

Metody efektywnego i bezpiecznego magazynowania wodoru jako warunek powszechnego jego wykorzystania w transporcie i energetyce

Methods of effective and safe hydrogen storage as a condition of its widespread use in transportation and energetics

Maciej Siekierski¹, Karolina Majewska¹, Maja Mroczkowska-Szerszeń²

¹ Politechnika Warszawska

² Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Uwarunkowania ekologiczne, ale także polityczne, a w ostatnim czasie również ekonomiczne związane z galopującym wzrostem cen surowców energetycznych, jak i samej energii, stały się powodem silnie rosnącego zainteresowania zarówno wydajnymi źródłami energii, jak też „czystymi” paliwami, w tym wodorem. Wprowadzenie wodoru do powszechnego użytku w transporcie i energetyce wiąże się jednak z szeregiem problemów natury technicznej, często rozwiązanych w skali laboratoryjnej, jednak ciągle oczekujących na wdrożenia. Katalog zagadnień związanych z wykorzystaniem wodoru jako paliwa do powszechnego użytku jest bardzo długi, jednak w niniejszej pracy skupiamy się na przybliżeniu problematyki dotyczącej przechowywania wodoru. Jako istotne omówione są kwestie metod sprężania, skraplania i lokalnego wytwarzania wodoru, a także przechowywania go i transportu w postaci związków chemicznych o różnej budowie. Pośród omówionych związków znalazły się między innymi wodorki metali o wysokiej aktywności chemicznej, borowodorek sodowy, amidoborany. Jako osobna grupa organicznych nośników wodoru mogą być rozpatrywane związki takie jak kwas mrówkowy, toluen, naftalen, a także inne mogące ulegać odwracalnemu uwodornieniu, jak pary aren–cykloalkan. Naświetlone zostały także problemy technologiczne związane z wykorzystaniem wspomnianych związków w przechowywaniu i transporcie wodoru. Istotną kwestię stanowią także metody wielkoskalowego magazynowania tego gazu, dlatego też w artykule zasygnalizowane zostały zagadnienia dotyczące problematyki podziemnych magazynów gazu (PMG) wykorzystywanych do magazynowania wodoru czy wreszcie – magazynowania go w istniejącej infrastrukturze przesyłowej. Ponadto przybliżony został zarys najistotniejszych uwarunkowań prawnych oraz strategii dotyczących wodoru, zarówno w skali kraju, jak i wspólnoty europejskiej.

Słowa kluczowe: przechowywanie wodoru, sprężanie wodoru, skraplanie wodoru, wytwarzanie wodoru, związki wodoru jako metoda przechowywania i transportu wodoru, magazynowanie wielkoskalowe wodoru, podziemne magazyny wodoru.

ABSTRACT: Environmental, political, and currently also economic factors related to the galloping increase in prices of raw materials and energy have become the reason for the growing interest in both efficient energy sources and so-called “clean” fuels, including hydrogen. However, the introduction of hydrogen for widespread use in transport and energy sectors is associated with several technical difficulties and challenges, often solved at the laboratory scale but still awaiting industrial implementation. The catalogue of issues related to the introduction of hydrogen as a fuel of general use is quite extensive. However, this paper focuses on explaining the problems associated with hydrogen storage. These include methods of hydrogen compression, liquefaction and in situ production as well as its storage and transportation in the form of various chemical compounds. The compounds discussed include metal hydrides of high chemical activity, sodium borohydride, and amidoboranes. As a separate group of organic hydrogen carriers compounds such as formic acid, toluene, and naphthalene as well as other capable of reversible hydrogenation such as arene-cycloalkane pairs, can also be considered. The paper also discusses technological issues related to the use of these compounds. The issue of customization and development of underground gas storage (UGS) towards hydrogen storage and storing it in the existing transmission infrastructure and the methods critical for a large-scale storage of this gas are also covered. Furthermore, an overview of the most critical legal regulations and strategies for hydrogen on the national and European Community level is provided.

Key words: hydrogen storage, hydrogen compression, hydrogen liquefaction, hydrogen production, hydrogen compounds as a method of hydrogen storage and transport, large-scale hydrogen storage, underground hydrogen storage.

Autor do korespondencji: M. Mroczkowska-Szerszeń, e-mail: mroczkowska-szerszen@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 08.11.2022 r. Zatwierdzono do druku: 17.02.2023 r.

Wprowadzenie

Cechy wodoru

Wodór, najlżejszy pierwiastek we wszechświecie, występuje na Ziemi głównie w postaci wody, a także związków organicznych i nieorganicznych, co utrudnia jego pozyskiwanie jako paliwa. W stanie pierwiastkowym wodór jest także najlżejszym ze wszystkich gazów, a jego gęstość w każdym ze stanów skupienia jest najmniejsza w porównaniu z innymi pierwiastkami w tych samych stanach skupienia. Również prędkość molekuł gazowego wodoru jest najwyższa w każdej temperaturze względem innych gazów, co z kolei przekłada się na dużą wartość współczynnika dyfuzji, a także najwyższą przewodność cieplną i najniższą lepkość. Biorąc jednak pod uwagę jego wykorzystanie, wodór cząsteczkowy ma najwyższe ciepło spalania ze wszystkich dotychczas znanych paliw. Ponadto w porównaniu z innymi paliwami przy spalaniu wodoru nie dochodzi do bezpośredniej emisji dwutlenku węgla, co stanowi w obecnych czasach bardzo ważny aspekt środowiskowy (Lewandowski, 2012).

Rys historyczny

Początki wykorzystania wodoru jako paliwa sięgają XIX w., kiedy to szwajcarski wynalazca François Isaac de Rivaz zbudował pierwszy pojazd kołowy napędzany silnikiem wodorowym, będąc przy tym twórcą pierwszego silnika spalinowego dwusuwowego. Silnik ten zasilany był mieszanką wodoru i tlenu, co stanowiło niezwykle nowoczesne rozwiązanie, jednak ze względu na brak odpowiedniego materiału do przeprowadzania reakcji spalania konstrukcja była nietrwała. W 1813 r. Rivaz zakończył budowę konstrukcji o długości 6 m i masie około tony.

Rivaz zaczerpnął inspirację od dwóch badaczy: Huygensa oraz Lebona, wykorzystując ideę silnika zaproponowanego przez pierwszego z nich oraz pochodzący od drugiego pomysł opracowania tłoka poruszanego przez energię spalanego gazu. W rezultacie Rivaz osiągnął efekt, w którym każdy pojedynczy ruch tłoka w cylindrze przesunął pojazd aż o około 5 m (Nguyen et al., 2020). Przez ponad półtora wieku silniki zasilane wodorem gościły jedynie na kartach powieści fantastyczno-naukowych, pojawiając się w dziełach takich jak "Tajemnicza wyspa" Juliusza Verne'a, czy też "Żelazny pirat" Maxa Pemberton, w których to wizjonerskich powieściach można doszukać się zapowiedzi zarówno elektrochemicznego, jak i karbochemicznego otrzymywania wodoru do celów napędowych.

Na tym jednak historia się nie kończy i pod koniec XX w. można było realnie ujrzeć konstrukcje, takie jak Toyota Mirai, napędzane ogniwem paliwowym, czy też luksusowe BMW Hydrogen 7. Ten ostatni pojazd był rozwiązaniem interesującym

z konstruktorskiego punktu widzenia, gdyż zamiast budować jego układ napędowy od początku, zastosowano w nim zasilany wodorem dwunastocylindrowy silnik tłokowy, stanowiący niewielką przeróbkę konstrukcyjną standardowej dla tej serii pojazdów pięciolitrowej jednostki benzynowej o zapłonie iskrowym. Takie pojazdy miały jednak swoje wady, jak np. relatywnie niewielki zasięg, który do dzisiaj można uznać za jeden z najważniejszych mankamentów tego typu samochodów. W konsekwencji niskiej gęstości zasilającego silnik wodoru jego zużycie wynosiło 50 dm³/100 km przejechanej trasy.

Problematyka przechowywania wodoru – główne zagadnienia

Na przykładzie uwarunkowań konstrukcyjnych tego właśnie ostatniego pojazdu można łatwo zauważyć, że niska gęstość skroplonego gazu pozwala na przechowanie niecałych 10 kg skroplonego wodoru (w zbiorniku o pojemności około 150 dm³), a co za tym idzie – występuje ograniczenie zasięgu pojazdu o mniej więcej połowę, czyli do 300 km, pomimo prawie dwukrotnie większej pojemności zbiornika, niż ma to miejsce w oryginalnej konstrukcji zasilanej paliwem płynnym. Problem ten wiąże się bezpośrednio z bardzo małą gęstością wodoru, która powoduje równie małą objętościowo gęstość uzyskanej energii w procesie spalania. Co więcej, oczywiste jest, że objętość zbiornika, w którym pod ciśnieniem atmosferycznym można by przechować użyteczne ilości gazowego wodoru, byłaby zdecydowanie zbyt duża do praktycznego zastosowania, co znacznie ogranicza wykorzystanie takiego rozwiązania.

Dzieje się tak pomimo tego, że wodór jest najlżejszym pierwiastkiem, a po przeliczeniu ciepła spalania wodoru na jednostkę masy paliwa otrzymujemy bardzo wysoką jego wartość, równą 120 MJ/kg (Ahmed i Krumpelt, 2001), czyli ponad dwukrotnie więcej niż w przypadku głównego składnika gazu ziemnego – metanu. Dla porównania wyposażony w ogniwo paliwowe typu PEMFC samochód osobowy zużywa około 1 kg wodoru na 100 km. Oznaczałoby to dla tej ilości wodoru przechowywanego w warunkach „pokojowych” ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $p = 0,1 \text{ MPa}$) (College of the Desert i SunLine Transit Agency, 2001) objętość równą około 11 m³.

W konsekwencji przechowywanie wodoru wymaga zastosowania bardziej skomplikowanych metod, pozwalających na relatywnie efektywną aplikację wodoru w systemach energetycznych. Poszukiwane są metody przechowywania wodoru w celu jego efektywnego wykorzystania jako paliwa. Oprócz przechowywania wodoru w stanie gazowym pod wysokim ciśnieniem oraz w stanie ciekłym poniżej jego temperatury krytycznej (-240°C) (Surygała, 2008) poszukiwane są także coraz nowsze technologie. Przykładem mogą być tutaj różnego rodzaju zbiorniki zawierające wiążące wodór wypełnienie

wykonane np. z nanowłókien węglowych, nanorurek, wodoroków metali, a także „zwykłe” (ciśnieniowe) zbiorniki aluminiowe, polimerowe i warstwowe o specjalnej konstrukcji wzmocnionej zbrojeniem z włókien aramidowych, szklanych bądź polimerowych (Folentarska et al., 2016).

Sprężanie wodoru

Sprężanie wodoru, jak i innych gazów technicznych odbywa się najczęściej dzięki sprężarkom tłokowym. Moc sprężarek stosowanych powszechnie w przypadku magazynowania wodoru w zbiornikach metalowych waha się od 0,75 kW do 425 kW (Surygała, 2008), co pozwala na otrzymanie ciśnienia od 0,15 MPa do 41,5 MPa (Li et al., 2019). Cena jednostkowa i koszt eksploatacji sprężarki, tak samo jak i nakłady energetyczne potrzebne do sprężania, wzrastają ze zwiększaniem uzyskanego ciśnienia.

Mała gęstość wodoru sprawia, że nawet pod dużymi ciśnieniami zgromadzona jest mała ilość energii użytecznej (rysunek 1). Przechowywanie wodoru w postaci gazowej z wykorzystaniem technologii zbiorników metalowych, uważanej obecnie za coraz bardziej przestarzałą, pozwala na sprężenie gazu do ciśnienia od 12 MPa do 35 MPa (Li et al., 2019).

Uwzględniając całościową ocenę, obejmującą oprócz kosztów jednostkowych budowy takich instalacji i nakładów energetycznych potrzebnych do sprężenia gazu także ich wynikową pojemność jednostkową, to właśnie druga z tych wartości

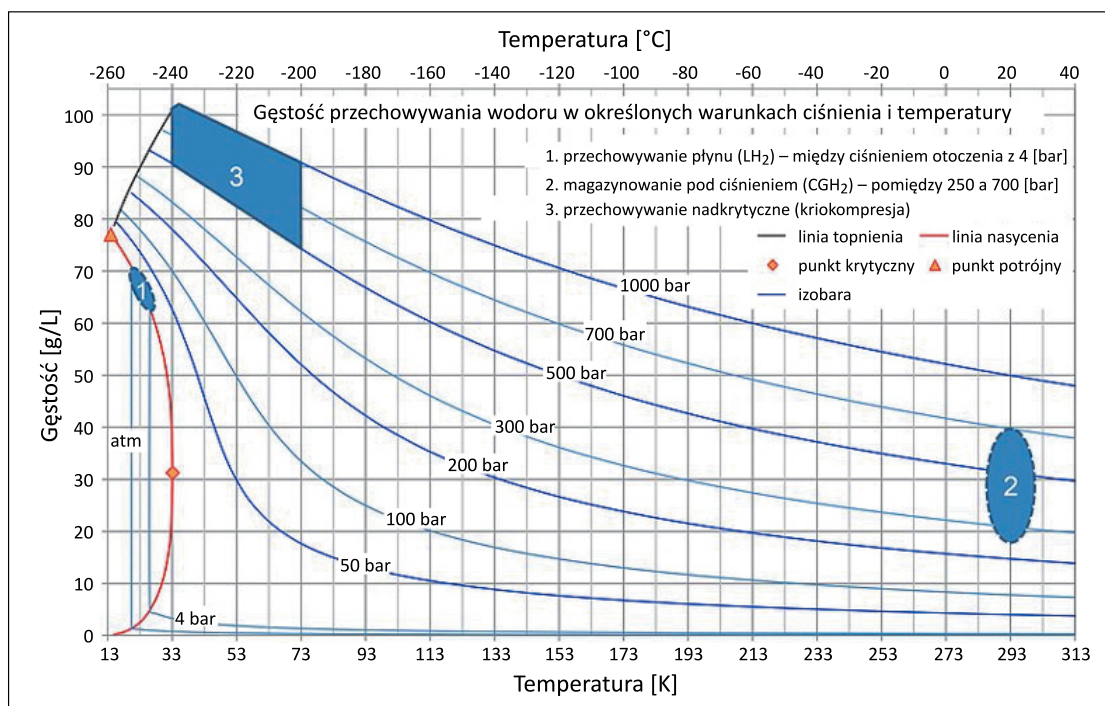
wydaje się optymalnym ciśnieniem magazynowania dla małych instalacji stacjonarnych. Z kolei duże zbiorniki przemysłowe eksploatowane są zazwyczaj przy dużo niższych ciśnieniach (~4 MPa). Prowadzi to nie tylko do zmniejszenia nakładów na sprężanie gazu, ale też do zdecydowanego uproszczenia konstrukcji zarówno samego zbiornika, jak i towarzyszącej mu armatury. Warto tu nadmienić, że niektóre współczesne rozwiązania elektrolizerów są, bez dodatkowego sprężania, zdolne do dostarczania wodoru pod ciśnieniem sięgającym 3,5 MPa, co zdecydowanie upraszcza konstrukcję towarzyszących im stacji magazynowania wodoru.

Przechowywanie wodoru w zbiornikach

Wyróżniamy kilka rodzajów zbiorników do przechowywania wodoru:

- stacjonarne;
- mobilne;
- wysokociśnieniowe;
- kompozytowe.

W przypadku zastosowań mobilnych, czyli przede wszystkim pojazdów samochodowych zasilanych wodorowym ogniwem paliwowym, ale także i małych jednostek pływających i latających, standardem są zbiorniki kompozytowe polimerowo-metalowe, często wzmocniane za pomocą nawoju z wstępnie naprężonego drutu stalowego (Takeichi et al., 2003), zapewniającego występowanie w ich ścianach, podobnie jak ma to miejsce w tzw. strunobetonie, stałych naprężeń ściskających. Do bardzo wysokich ciśnień stosowane są zbiorniki ze



Rysunek 1. Gęstość wodoru przechowywanego w określonych warunkach ciśnienia i temperatury (na podstawie ILK Dresden)

Figure 1. Density of hydrogen storage under specific pressure and temperature conditions (ILK Dresden)

wzmocnieniem w postaci włókien węglowych. W tym wypadku rynkowym standardem technologicznym jest ciśnienie robocze na poziomie 70 MPa (Doppler, 2005).

Warto również zaznaczyć, że w zbiornikach ciśnieniowych o tym właśnie typowym dla rozwiązań komercyjnych ciśnieniu roboczym wodór stanowi zaledwie 6% masy całego układu. Dla temperatury otoczenia równej 0°C gęstość wodoru pod takim właśnie ciśnieniem wynosi około 42 kg/m³ w porównaniu z 0,09 kg/m³ pod ciśnieniem atmosferycznym (Demirbas, 2002). Dalsze sprężanie wodoru nie jest już zbytnio uzasadnione ekonomicznie. Co prawda w ostatnim czasie udało się osiągnąć ciśnienia robocze zbiorników równe 80 MPa, a nawet 100 MPa w temperaturze otoczenia (Sørensen i Spazzafumo, 2018), ale uzyskany przyrost ilości wodoru gromadzonego w jednostce objętości zbiornika nie tylko nie uzasadnia ekonomicznie zastosowania tego typu konstrukcji, ale jest też technicznie dużo mniejszy, niż wynikałoby to z prostego „arytmetycznego” porównania ciśnień. Przykładowo dla ciśnienia 100 MPa uzyskana gęstość gazowego wodoru wynosi około 53 kg/m³, co oznacza – w porównaniu z wcześniej omówionym standardem 70 MPa – 26-procentowy wzrost pojemności zbiornika związany z 43-procentowym wzrostem jego ciśnienia roboczego (Deming i Shupe, 1932). Wynika to z faktu, że w przedmiotowym obszarze ciśnień mamy już do czynienia z bardzo dużymi odstępstwami gazów (nawet takich jak wodór) od zachowania przewidzianego przez prawa opisujące zachowania gazu doskonałego.

Ze względu na mały rozmiar cząsteczek wodoru i relatywnie wysoką reaktywność chemiczną dodatkowymi utrudnieniami dla jego wysokociśnieniowego przechowywania są: wysoki współczynnik dyfuzji, zdolność do chemicznej degradacji niektórych materiałów polimerowych oraz rozpuszczalność w metalach. W konsekwencji do produkcji zbiorników ciśnieniowych stosuje się jedynie odpowiednio dobrane i wcześniej przetestowane materiały. Powyższe problemy narastają wraz ze wzrostem ciśnienia roboczego zbiorników, co dodatkowo ogranicza opłacalność konstrukcji wychodzących poza typową wartość 70 MPa.

Skraplanie wodoru

Przechowywanie wodoru w postaci ciekłej pozwala na uzyskanie większej objętościowo gęstości energii przy zdecydowanie niższym ciśnieniu roboczym zbiornika. Wiąże się to jednak zarówno z koniecznością zastosowania odpowiednio grubej osłony kriogenicznej, jak i z nieuniknionymi stratami wodoru wynikającymi z jego parowania wskutek jej niedoskonałości. W jednym metrze sześciennym roboczej objętości zbiornika kriogenicznego można zgromadzić 70,8 kg skroplonego gazu

(Verhelst i Sierens, 2001). W metodzie przechowywania opartej na zbiornikach kriogenicznych możliwe jest tankowanie ciekłego lub schłodzonego sprężonego wodoru, co zwiększa pojemność zbiornika, a równocześnie jego zdolność do przetrzymywania gazu pod wysokim ciśnieniem (choć wyraźnie niższym niż w typowych ciśnieniowych magazynach H₂). Możliwe jest więc także przechowywanie skroplonego wodoru pod zwiększonym ciśnieniem. Nie prowadzi to jednak ani do znaczącej poprawy pojemności zbiornika, ani też do istotnego zmniejszenia strat cieplnych. Wynika to z tego, że przy relatywnie niskim ciśnieniu krytycznym, wynoszącym dla wodoru około 1,3 MPa, jego temperatura wrzenia wzrasta w stosunku do ciśnienia atmosferycznego jedynie o około 10°C (Züttel, 2004). Wskutek nieco wyższej temperatury roboczej zbiornika zmniejsza to także ubytek wodoru związany z parowaniem oraz zabezpiecza przed całkowitą utratą paliwa, gdyż nawet po jego całkowitym odparowaniu w zbiorniku wciąż pozostaje pewna ilość użytecznego gazu wynikająca z jego ciśnienia roboczego. Jednakże związane z koniecznością izolacji termicznej duże objętości martwe zbiorników wykonanych w tej technologii (zastosowana izolacja próżniowa odpowiada swymi parametrami izolacyjnymi warstwie styropianu o grubości około 15 m) (Bajdor, 2005) prowadzą finalnie do tego, że uzyskuje się efektywną pojemność zbiornika jedynie niewiele większą w porównaniu z nowoczesnym kompozytowym zbiornikiem ciśnieniowym. Dodatkową wadą zbiornika kriogenicznego są jego, wspomniane wcześniej, straty własne, wynikające z wnikania ciepła z otoczenia do przechowywanego w temperaturze około -250°C (Surygała, 2008) skroplonego wodoru. W przypadku zbiornika o pojemności 150 dm³ zastosowanego w opisanym wcześniej samochodzie BMW 7h prowadzą one do całkowitej samoistnej utraty paliwa w ciągu około dwóch tygodni od jego zatankowania (Edwards et al., 2008). Wydaje się zatem, że wartości te zdecydowanie przekraczają teoretycznie zdefiniowany poziom stratności zbiornika kriogenicznego przedstawiony w tabeli 1. Warto jednak również zauważyć, że zarówno względny udział objętości martwej, jak też odniesiony do całkowitej ilości przechowywanego wodoru poziom strat są tym mniejsze, im większa jest pojemność całkowita zbiornika. Zbiorniki kriogeniczne mogą być także preferowane, gdy istnieje możliwość uniknięcia strat poprzez ciągłe wykorzystanie parującego ze zbiorników w sposób spontaniczny wodoru.

Po raz pierwszy technikę skraplania wodoru udało się skutecznie opanować dopiero dzięki misjom kosmicznym (Granath, 2017), w których ciekły wodór wykorzystuje się jako paliwo. Stosowane w raketach zbiorniki wodoru mają jednak (ze względu na krótki czas przechowywania paliwa) zupełnie inną konstrukcję niż typowe zbiorniki kriogeniczne. Przykładowo wykorzystywany przez francuską raketę Ariane zbiornik wodoru o pojemności 28 ton ma ścianki o grubości

Tabela 1. Charakterystyka zbiorników samochodowych w zależności od rodzaju gromadzonego paliwa (Romański, 2007)

Table 1. Characteristics of car tanks depending on the type of fuel stored (Romański, 2007)

Waga zbiornika [kg]	Wodór sprężony	Wodór ciekły	Benzyna
Waga zbiornika na jednostkę objętości paliwa [kg/100 dm ³]	600–800	86	3
Objętość zbiornika na jednostkę masy paliwa [dm ³ /6,4 kg]	500	110	7
Względny zasięg [% · 100 dm ³ paliwa]	22	100	350
Straty paliwa w czasie magazynowania [%/24 h]	1–2,5	0,5–1,5	0,01

jedynie 1,3 mm, dzięki czemu jego masa wynosi jedynie 5,5 tony, czyli około 20% zawartego w nim paliwa (Sirosh i Niedzwiecki, 2008). Z drugiej jednak strony zbiorniki o takiej konstrukcji są utrzymywane w swoim roboczym kształcie wyłącznie przez ciśnienie znajdującego się w nich skroplonego gazu (Zhou, 2005).

Dodatkowym problemem prowadzącym do wzrostu ceny ciekłego wodoru jest to, że przed skropleniem gaz ten należy oczyścić z wszelkich zanieczyszczeń – poza helem, który jako jedyny nie jest stały w temperaturze ciekłego wodoru, a zatem nie grozi zablokowaniem rurociągów i armatur transportujących skroplony wodór. Co więcej, ciekły wodór nie może mieć również kontaktu z powietrzem ani tlenem, które zestalają się w temperaturze poniżej –215°C, tworząc przy tym z ciekłym wodorem mieszaninę wybuchową. Proces skraplania wodoru jest – w porównaniu z innymi gazami – relatywnie kosztowny, ponieważ temperatura jego inwersji (temperatura, poniżej której dławiony gaz w procesie Joule’a–Thomsona obniża swoją temperaturę) jest znacznie niższa od temperatury otoczenia. Oznacza to, że przed prowadzącym do finalnego schłodzenia i skroplenia gazu procesem Joule’a–Thomsona (czyli gwałtownym ochładzaniem gazu dzięki jego szybkiemu rozprężaniu) wodór musi być ochłodzony na odpowiednich wymiennikach (Schlapbach i Züttel, 2001). Wraz z innymi wcześniej zasygnalizowanymi niedogodnościami

oraz rozwojem technologii wysokociśnieniowych zbiorników kompozytowych przechowujących wodór gazowy ogranicza to w sposób zdecydowany praktyczne zastosowania przechowywania skroplonego wodoru.

Odwracalne wiązanie chemiczne – wodorki metali przejściowych

Wodorki metali charakteryzują się wyższą gęstością objętościową energii niż wodór przechowywany w ciekłej formie cząsteczkowej (tabela 2). Gazowy wodór natomiast może być odwracalnie zaabsorbowany na powierzchni i związany w objętości metali, głównie stopów niklu z domieszką lantanu LaNi₅ oraz chromu z cyrkonem ZrCr₂, a także tytanu z żelazem TiFe (Sakintuna et al., 2007). Najbardziej znany ze swoich zdolności do sorpcji wodoru metal, jakim jest pallad (Tarasov et al., 2021) (jego unikalne pod tym względem cechy miały być „promotorem” dla opisywanego w literaturze naukowej mocno kontrowersyjnego pomysłu zimnej fuzji jądrowej), ze względów cenowych nie stanowi rozwiązania akceptowalnego dla technologii przemysłowych. Pomimo dość korzystnych składów stechiometrycznych powstających wodorków (np. LaNi₅H₆ czy też TiFeH₂) (Rifkin, 2002) i tego, że przy odpowiednim rozwinięciu powierzchni metali zwiększa się dodatkowo użyteczna pojemność wykorzystujących tę technologię zbiorników gazu, ich szersze zastosowanie jest ograniczone zarówno ze względów ekonomicznych, jak też z powodu ograniczonych zasobów metali, z jakich mogą być w praktyce wykonane efektywne złoża wodorochłonne.

Główną wadą tej metody jest niewielka w stosunku do masy sorbentu ilość przechowywanego wodoru. Przy obecnym stanie technologii tego typu układy zdolne są do zmagazynowania wodoru w ilości nie większej niż 5% pierwotnej masy zbiornika. W praktyce oznacza to, że w przypadku samochodu, który tak jak Toyota Mirai zużywa około 1 kg wodoru na 100 km, masa zbiornika zapewniającego zasięg porównywalny z samochodem napędzanym silnikiem Diesla wynosiłaby około 150 kg (Sakintuna et al., 2007).

Tabela 2. Sposoby magazynowania wodoru – porównanie

Table 2. Hydrogen storage methods

Związek	Parametry techniczne	Objętość z uwzględnieniem zbiornika [dm ³]	Masa z uwzględnieniem zbiornika [kg]	Zalety zbiornika	Wady zbiornika
Wodór skroplony	20 K	150	36	duża gęstość magazynowanego gazu	konieczna termiczna izolacja
Wodór sprężony	30–70 MPa	180–310	38–55	prosty, ekonomiczny	zajmuje dużo miejsca = niebezpieczeństwo
Wodorki metali	2–3% wag.	85–128	189–284	zwarta budowa	konieczność izolacji

Dodatkowo podczas adsorpcji wodoru wydziela się ciepło, natomiast w celu odzyskania zaadsorbowanego gazu należy dostarczyć odpowiednią ilość ciepła. Komplikuje to układ pod względem konstrukcyjnym, ponieważ wymaga stosowania odpowiednich wymienników ciepłych. Układy są także wrażliwe na zanieczyszczenia przechowywanego gazu. Zbiorniki takie pracują pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego, co zapewnia ich bezpieczeństwo eksploatacyjne w razie ich awaryjnej dehermetyzacji. W takim przypadku nie dochodzi do gwałtownego uwolnienia całości zawartego w nich wodoru, gdyż proces ten jest po pierwsze powolny, a po drugie – wymaga systematycznego dostarczania ciepła do materiału czynnego zawartego w zbiorniku. W związku z powyższym zbiorniki sorpcyjne zyskały akceptację wielu zorientowanych na bezpieczeństwo potencjalnych użytkowników. Jednym z nich jest np. US Navy, dopuszczająca je jako jedyne do potencjalnego instalowania na pokładach okrętów podwodnych wykorzystujących ogniwo paliwowe jako alternatywne źródło energii elektrycznej.

Nieodwracalne reakcje rozkładu hydrolitycznego – wodorki metali o wysokiej aktywności chemicznej

Przy zastosowaniu wodorków metali takich jak lit, glin czy magnez (Graetz et al., 2006) przechowywanie wodoru wiąże się z zupełnie innym mechanizmem funkcjonowania takiego złoża, niż miało to miejsce w przypadku opisanych powyżej wodorków metali przejściowych. Związki te można otrzymać jedynie w odpowiednich procesach przemysłowych, a przebiegająca z udziałem wody nieodwracalna reakcja ich rozkładu może jednorazowo dostarczyć, znacznych w stosunku do ich masy, ilości wodoru (Züttel, 2004). Rozwiązania takie wykorzystywane są jedynie w nielicznych zastosowaniach specjalnych. Nieakceptowalnie wysoki koszt produkcji wyjściowych wodorków oraz komplikacje technologiczne związane z koniecznością wymiany złoża materiału wodoronośnego w generatorze wodoru (Holladay et al., 2009) eliminują jednakże tego typu rozwiązania z masowego użycia i każą je traktować jako czysto marginalne. Innym przykładem tego typu zdolnych do reaktywnego wytwarzania wodoru związków chemicznych mogą być glinowodorki metali alkalicznych.

Glinowodorki uwalniające wodór na dwa sposoby, poprzez hydrolizę lub rozkład termiczny, znajdują potencjalne zastosowanie w magazynowaniu wodoru. Przykładem takich związków są: LiAlH_4 , NaAlH_4 czy $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. Glinowodorki sodu oraz litu rozkładają się dwuetapowo w temperaturze 160–270°C, lecz do całkowitego rozkładu potrzebna jest temperatura 400°C. Glinowodorek magnezu natomiast rozkłada się w temperaturze powyżej 300°C. Związki te, pomimo wciąż niskiej efektyw-

ności ekonomicznej i technicznej procesu magazynowania, są w fazie badań mających na celu jej poprawę, a spośród licznych przebadanych tego typu układów glinowoderek sodu domieszkowany tytanem jest jak na razie najlepszym kandydatem na magazyn wodoru z całej grupy związków (Jensen et al., 1999).

Borowodorek sodowy

Borowodorek sodowy (NaBH_4) wyróżnia się, z punktu widzenia jego zdolności do magazynowania wodoru (tabela 3), cechami wyjątkowymi, stawiającymi go na pograniczu pomiędzy zdolnymi do odwracalnej reakcji wiązania wodoru wodorkami metali przejściowych i silnie reagującymi z wodą wodorkami metali takich jak lit, magnez czy glin (Schlesinger et al., 1953). Przykładowym parametrem porównawczym może być temperatura rozkładu wodoru w różnych borowodorkach.

Na podstawie wartości zaprezentowanych w tabeli 4 można stwierdzić, że temperatura rozkładu porównywanych borowodorków jest najwyższa w przypadku borowodorku sodu, o najniższej zawartości wodoru, co świadczy właśnie o jego unikalnych właściwościach. Użytkowanie i przechowywanie tego związku jest dobrze opanowane, jako że jego roczna produkcja, mierzona w tysiącach ton, znajduje wykorzystanie

Tabela 3. Porównanie zawartości wagowej wodoru w wodorkach złożonych (Züttel, 2004; Holladay et al., 2009)

Table 3. Comparison of the hydrogen content by weight in composite hydrides (Züttel, 2004; Holladay et al., 2009)

Metal	MH_x	$\text{M}(\text{BH}_4)_x$	$\text{M}(\text{ALH}_4)_x$	$\text{M}(\text{NH}_2)_x$
	[%]	[%]	[%]	[%]
Li	12,70	18,5	10,60	13,70
Na	4,20	10,7	7,47	9,54
Mg	7,66	14,9	9,34	12,00
Ca	4,79	11,6	7,90	10,10
Al	10,10	16,9	10,10	13,00

Tabela 4. Porównanie temperatury borowodorków metali o zbliżonej zawartości wodoru (Züttel, 2004; Holladay et al., 2009)

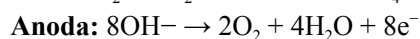
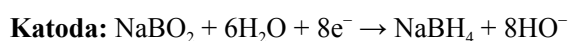
Table 4. Temperature comparison of metal borohydrides of a similar hydrogen content (Züttel, 2004; Holladay et al., 2009)

Metal	Udział masowy wodoru [%]	Związek kompleksowy $\text{M}(\text{BH}_4)_n$	T_{rozkladu} [°C]
Na	10,7	NaBH_4	480
Mg	14,9	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	przewidywana 320
Al	13,5	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	170
Li	18,5	LiBH_4	przewidywana 400
Ca	11,6	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	320

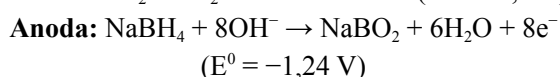
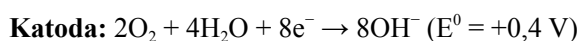
między innymi w przemysłowych procesach syntezy organicznej. Borowoderek sodowy był w aspekcie przechowywania wodoru badany jako związek zdolny do odwracalnego termicznego rozkładu z wydzielaniem wodoru (Kong et al., 2009). Regeneracja wyjściowego materiału wodoronośnego – borowodorku miałyby w tym procesie odbywać się w atmosferze gazowego wodoru pod wysokim ciśnieniem. W celu poprawy odwracalności i kinetyki takiej reakcji wytworzone zostały cienkowarstwowe struktury sferyczne NaBH_4 na podłożu mikrosfer z metalicznego niklu (Chih-Ting et al., 2007). Co więcej, jest on także zdolny do analogicznej jak w przypadku opisanych wcześniej wodorków metali alkalicznych, przebiegającej z wydzielaniem wodoru reakcji z wodą. Jej kinetyka jest jednakże o wiele wolniejsza, co zapewnia zdecydowanie wygodniejsze i bezpieczniejsze funkcjonowanie wykorzystującego NaBH_4 generatora wodoru. W praktyce dla kontroli szybkości reakcji w tym przypadku wykorzystuje się odpowiednie materiały katalityczne. Produktem reakcji borowodorku sodowego z wodą jest metaboran sodowy NaBO_2 (Park et al., 2007).

W literaturze proponuje się, by regenerację zużytego materiału wodoronośnego prowadzić na drodze reakcji chemicznej – na przykład z wykorzystaniem jako reduktora wodoru magnezu MgH_2 (Ouyang et al., 2018).

Możliwe jest także – co wydaje się dużo bardziej atrakcyjne ekonomicznie i technologicznie – aby dążyć do odwracalnego magazynowania wodoru, regenerując materiał czynny poprzez jego redukcję w procesie elektrochemicznym przebiegającym według schematu:



Warto tu zaznaczyć, choć wykracza to poza podstawową tematykę prezentowanego materiału, że proces ten może być wykorzystany zarówno do regeneracji złoża w osobnym generatorze wodoru współpracującym z klasycznym wodorowym ogniwnem paliwowym, jak też w ogniwach bezpośrednio wykorzystujących NaBH_4 lub KBH_4 jako reagenty elektrodowe (Amendola et al., 1999). Ogniwa takie mogą albo korzystać z utleniacza w formie gazowej, jakim jest tlen atmosferyczny, albo wykorzystywać w tym celu wodne roztwory nadtlenu wodoru (H_2O_2) (Choudhury et al., 2005). Przebiegające w tego typu układzie elektrochemicznym (w wariacie wykorzystującym tlen gazowy) reakcje elektrodowe są odwrotnością procesów opisanych powyżej:



Szczególną zaletą ogniw tego typu jest ich wysokie napięcie pracy (napięcie nominalne wynosi 1,64 V, czyli o około 0,45 V

więcej niż w przypadku typowego ogniwa wodorowego) (Wang et al., 2019), zmniejszające konieczną liczbę ogniw w stosie, oraz brak konieczności zastosowania katalizatora platynowego.

Niezależnie od sposobu wykorzystania otrzymywanego w takim procesie elektrochemicznym NaBH_4 nierozwiązany na tym etapie rozwoju tej obiecującej technologii problemem jest stosunkowo niska wydajność elektrochemicznego procesu regeneracji borowodorku sodowego. Jako główne utrudnienie tak prowadzonej regeneracji literatura przedmiotu podaje w tym przypadku dominację procesu ubocznego, jakim jest proces redukcji wody, prowadzący do powstawania zamiast oczekiwanego NaBH_4 – gazowego wodoru. Taką, a nie inną współzależność kinetyk tych dwóch procesów łatwo jest z kolei wyjaśnić stosunkowo niską wartością potencjału formalnego opisanej reakcji redukcji metaboranu sodowego.

Ze względu na ich wysoki, choć na razie jedynie przewidywany potencjał aplikacyjny warte wspomnienia są także związki pochodne borowodorków z metalem skandu bądź itru, odmiany polimorficzne $\text{LiSc}(\text{BH}_4)_4$, jak też różne inne odmiany związków, także krystalicznych, które mają potencjał w magazynowaniu wodoru, jednak cały czas są w fazie badań (Starobrat, 2020).

Chemiczne nośniki wodoru

Amoniak (nazwa systematyczna: azan) to jeden z podstawowych półproduktów wielkoskalowego przemysłu chemicznego. Jest on produkowany z azotu atmosferycznego oraz wodoru (wytwarzanego zazwyczaj z gazu ziemnego, ale także metodami karbochemicznymi). Proces przemysłowej syntezy amoniaku z pierwiastków (proces Habera–Boscha) jest prowadzony w obecności katalizatora żelazowego pod wysokim (20–40 MPa) ciśnieniem roboczym i w temperaturze 400–650°C. Biorąc pod uwagę termodynamikę procesu, dalsze podniesienie temperatury i obniżenie ciśnienia prowadzą do łatwego i spontanicznego odwrócenia kierunku biegu reakcji. W konsekwencji w temperaturach powyżej 700°C gazowy amoniak wskutek pojawiania się w nim coraz większych ilości wodoru staje się silnym reduktorem (Wang et al., 2020). Oprócz powszechnie znanych zastosowań ciekłego amoniaku w przemyśle chłodniczym rozpatrywane jest także jego wykorzystanie jako medium transportowego dla wodoru. Z punktu widzenia stechiometrii amoniak zawiera około 17,5% wagowych wodoru, co w połączeniu z jego łatwym skraplaniem ($t_w = -33^\circ\text{C}$ przy 0,1 MPa), relatywnie wysoką gęstością w stanie ciekłym (0,602 kg/dm³ w +25°C w stosunku do 0,0708 kg/dm³ dla ciekłego H_2 w -250°C) (Wan et al., 2019) oraz niskimi wartościami ciśnienia potrzebnymi do przechowywania ciekłego amoniaku w temperaturze otoczenia (1 MPa przy +25°C

i 2,3 MPa przy +50°C), czyni go z technicznego punktu widzenia nie tylko bardzo wygodnym nośnikiem tego paliwa, ale też materiałem pozwalającym na zmagazynowanie w jednostce objętości większej ilości nośnika energii (0,106 kg/dm³) niż w przypadku czystego ciekłego gazu (0,0708 kg/dm³) (Wan et al., 2019). Pomijając rozwiązania zakładające bezpośrednie spalanie lub współspalanie amoniaku jako paliwa w silnikach (Lhuillier et al., 2020; Xiao et al., 2020), warto jest zwrócić uwagę na możliwość wytwarzania wodoru poprzez rozkład termiczny amoniaku bezpośrednio w miejscu wykorzystania. Oczywiście, choć relatywnie niewysokim kosztem dodatkowym jest sama synteza amoniaku oraz konieczność instalacji w miejscu jego wykorzystania jako materiału wodoronośnego systemu pozwalającego na jego katalityczny rozkład termiczny (najwydajniejszym katalizatorem jest ruten (Pinzón et al., 2021), ale możliwe jest także zastosowanie innych, tańszych metali przejściowych). Dodatkową zaletą tego rozwiązania jest czystość uzyskiwanego w ten sposób wodoru, odpowiadająca w zasadzie wymaganiom typowego ogniwa paliwowego. Niewątpliwą wadę stanowi relatywnie wysoka toksyczność amoniaku oraz jego wybuchowość (zdecydowanie jednak niższa niż w przypadku wodoru i metanu w postaci ich mieszanek z powietrzem). Dolna i górna granica wybuchowości amoniaku dla mieszaniny z powietrzem wynoszą odpowiednio 16% i 27% obj. NH₃ (Lhuillier et al., 2020). Warto jednak zauważyć, że ze względu na intensywny i charakterystyczny zapach amoniak jest (w odróżnieniu od wielu innych gazów toksycznych i wybuchowych) wykrywalny powonieniem jeszcze przy stężeniach w zasadzie nieszkodliwych, bo stanowiących ujęte w przepisach BHP najwyższe stężenie dopuszczalne dla zawodowego narażenia 8-godzinnego (35 ppm) (Pinzón et al., 2021). Stężenia te są o kilka rzędów wielkości niższe niż podane powyżej progi wybuchowości. Warto jest tu zauważyć, że proces masowego wytwarzania amoniaku jest już od wielu lat jednym z najpopularniejszych ciągów technologicznych wielkotonażowego przemysłu chemicznego. Światowa produkcja amoniaku wynosi około 120 mln ton rocznie. Największymi producentami są Chiny (48 mln ton) i Rosja (12 mln ton). Polska produkcja amoniaku wynosi około 2,1 mln ton rocznie i jest niewiele mniejsza od zdolności wytwórczych takich krajów jak Francja (2,6 mln ton), Niemcy (2,8 mln ton) czy Arabia Saudyjska (4,2 mln ton) (Milewski, 2017). Inne nieorganiczne związki azotu, jakie rozpatruje się jako potencjalne nośniki wodoru, to hydrazyna (NH₂NH₂) czy też stanowiący kompleks amoniaku i borowodoru borazan (NH₃BH₃) (Castilla-Martinez et al., 2020). Wykorzystujące je rozwiązania magazynowania wodoru są jednak zarówno z technicznego, jak i ekonomicznego punktu widzenia dużo mniej interesujące.

Amidoborany są pochodnymi borazanu, będącego podstawowym związkiem tej grupy. Choć optymalny z punktu

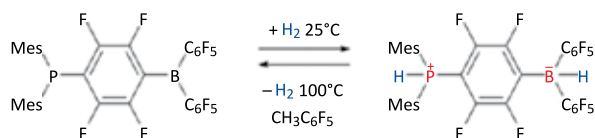
widzenia samej stechiometrii (udział wodoru to 19,6% wag.), nie jest jednak optymalnym jego magazynem ze względu na silnie egzotermiczny i trudny do kontrolowania rozkład potrzebny do odzyskania czystej postaci przechowywanego w nim paliwa. Z tego powodu cały czas podejmowane są próby funkcjonalnego ulepszenia struktury związków z tej grupy poprzez wytworzenie połączeń z takimi metalami jak lit czy magnez przy jednoczesnym zachowaniu dużej zawartości wodoru. Związki te, czyli amidoborany, ulegają zazwyczaj kilkustopniowemu rozkładowi, z wydzieleniem jednego mola H₂ na mol substancji w temperaturze poniżej 110°C oraz kolejnego mola przy około 250°C, a końcowym produktem ich rozkładu w temperaturze powyżej 400°C jest azotek boru (Castilla-Martinez et al., 2020).

Kwas mrówkowy (kwas metanowy, HCOOH) to najprostszy z kwasów karboksylowych. W warunkach standardowych stanowi on mieszaną z wodą ciecz o ostrym zapachu. Związek ten charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia +8,4°C i temperaturą wrzenia 100,8°C. W warunkach przemysłowych wytwarzany jest on z metanolu i tlenku węgla w ilości około 720 tys. ton rocznie w skali całego świata. Oprócz standardowej metody przemysłowej kwas mrówkowy może być otrzymywany poprzez katalityczną redukcję dwutlenku węgla wodorem (Jessop et al., 2004) w środowisku trietyloaminy lub też poprzez redukcję elektrochemiczną tego związku w postaci dwuwęglanu sodowego (Innocent et al., 2009). Ostatnio została zaproponowana nowatorska metoda otrzymywania kwasu mrówkowego z dwutlenku węgla i wody oparta na procesie chemicznej fotosyntezy zachodzącej pod wpływem energii światła słonecznego. Rozkład termiczny kwasu mrówkowego prowadzi w zależności od zastosowanych warunków albo do powstawania tlenku węgla i wody, albo do powstawania mieszaniny dwutlenku węgla i wodoru. W tym ostatnim przypadku w celu odpowiedniego ukierunkowania procesu wymagane jest wykorzystanie katalizatora platynowego lub rutenowego (Fellay et al., 2008). W tym drugim przypadku możliwe jest otrzymywanie wodoru wolnego od zanieczyszczenia tlenkiem węgla, a więc zdatnego do wykorzystania jako paliwa w typowym niskotemperaturowym ogniwie paliwowym. Stąd też kwas mrówkowy jest uznawany za jeden ze związków stanowiących nośnik transportowy dla wodoru energetycznego (Joó, 2008). Co więcej, zgodnie z założeniami przedstawionymi w cytowanej publikacji proces jego rozkładu lub bezpośredniego spalania może być realizowany cyklicznie z powtórным wykorzystaniem dwutlenku węgla do powtórnego wytwarzania kwasu mrówkowego metodą katalityczną lub elektrochemiczną. Z punktu widzenia stechiometrii w litrze bezwodnego kwasu mrówkowego daje się przechować około 53 g wodoru, co odpowiada mniej więcej zbiornikowi ciśnieniowemu pracującemu przy ekstremalnie wysokim ciśnieniu

roboczym równym 100 MPa. Kwas mrówkowy charakteryzuje się relatywnie niską toksycznością (około 1,8 g/kg masy ciała), ale zarówno związek w postaci czystej, jak i jego stężone roztwory wodne są na tyle żrące, by uszkadzać skórę oraz drażnić płuca. Są one też uznawane za substancje zdolne do wywołania reakcji alergicznych skóry oraz za potencjalne mutageny. Z drugiej jednak strony rozcieńczone roztwory kwasu mrówkowego są dopuszczone do stosowania jako dodatki do żywności o kodzie E236.

Związki o charakterze „sfrustrowanych” par Lewisa, czyli par Lewisa o odpowiednio dużej zawadzie sterycznej (ang. *frustrated Lewis pair*) (Welch et al., 2006), są znanymi w chemii organicznej katalizatorami zdolnymi (podobnie jak w przypadku „klasycznych” katalizatorów metalicznych takich jak platyna czy nikiel) do aktywacji cząsteczek wodoru (H_2) tak, że stają się one zdolne do reakcji chemicznych. Do reakcji tego typu zdolne są jedynie takie układy kwasowo-zasadowe, w których wynikające z wielkości podstawników zawady steryczne są na tyle duże, że uniemożliwia to powstawanie klasycznych adduktów kwasowo-zasadowych. Część kwasowa i zasadowa mogą występować jako dwie osobne molekuly lub też mogą być połączone odpowiednio dobranym łącznikiem kowalencyjnym, tworząc w ten sposób molekulę obojnaczą. Niektóre z takich cząsteczek zdolne są do odwracalnego wiązania gazowego wodoru. Przykładem może tu być podstawiona cząsteczka, w której część kwasowa i zasadowa połączone są łącznikiem w postaci rdzenia tetrafluorobenzenowego (rysunek 2).

Pomimo dość korzystnych warunków odwracalnego wiązania wodoru i relatywnie szybkiej kinetyki obu procesów składowych praktyczne zastosowanie tego typu związków jest jednak mocno ograniczone zarówno przez relatywnie wysokie koszty ich syntezy, jak też przez stosunkowo niską pojemność bazującego na nich złoża, wynoszącą nie więcej niż 0,25% wagowych wodoru.



Rysunek 2. Odwracalne wiązanie cząsteczki wodoru przez wewnątrzcząsteczkową parę Lewisa. Mes – oznaczenie podstawnika mezytylenowego (1,3,5-trimetylofenylowego)

Figure 2. Reversible bonding of a hydrogen molecule by intramolecular Lewis pair. Mes – designation of the mesityl substituent (1,3,5-trimethylphenyl)

Ciekle organiczne nośniki wodoru lub inaczej – ciekłe wodorki organiczne to związki, w których wiązanie wodoru polega najczęściej na jego odwracalnym przyłączeniu do podwójnego wiązania węgiel-węgiel w alkenowej lub aromatycznej części molekuly. Do związków tego typu zaliczamy

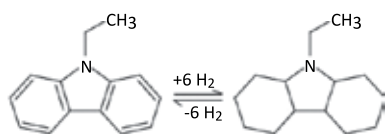
przykładowo toluen (Taube i Taube, 1979), naftalen (Kariya et al., 2003), czy też 2,3-dibenzylotoluen (Brückner et al., 2014). W kontekście magazynowania energii rozważane są także pary aren-cykloalkan, jak np. układ benzen-cykloheksan, które mogą ulegać odwracalnemu uwodornieniu. W związku z tym głównym przedmiotem badań tych związków jest przeprowadzenie reakcji uwalniania wodoru w taki sposób, aby utworzyć pochodne węglowodorów aromatycznych z jednoczesnym odtworzeniem dużej części pierwotnie przyłączonego do nich wodoru. W odróżnieniu od omówionych powyżej układów kwasowo-zasadowych charakteryzują się one znacznie korzystniejszą wartością ułamka masowego odwracalnie wiązanej wodoru, sięgającą od 6% do 8%. Warto tu zauważyć, że w tym przypadku ilość związanego pod ciśnieniem atmosferycznym wodoru odpowiada mniej więcej wartości ułamka, jaką stanowi masa wodoru w stosunku do całkowitej masy zbiornika wysokociśnieniowego. Co więcej, wiązanie wodoru przez takie układy wydaje się energetycznie i ekonomicznie korzystniejsze w porównaniu z typowymi przemysłowymi procesami metanizacji opartymi na reakcji Sabatiera (Müller et al., 2011; Rönsch et al., 2016). Przebieg reakcji w obie strony oparty jest na procesach katalitycznych (He et al., 2015). Do typowych katalizatorów (Binwale et al., 2008) należy tu platyna osadzona na nośniku tlenkowym (Al_2O_3) lub z węgla aktywowanego (Wang et al., 2008).

Pojawiają się także doniesienia o możliwości wykorzystania w tej samej reakcji dużo tańszych katalizatorów niklowych (Yolcular i Olgun, 2008). We wszystkich tych procesach głównym wyzwaniem stojącym na przeszkodzie ich szerszej komercjalizacji są: wysoka temperatura konieczna do uzyskania odpowiednio wydajnej kinetyki procesu (150–200°C dla reakcji uwodornienia i 250–320°C dla procesu odzyskiwania związanego wodoru), endotermiczny charakter procesu odwodornienia (Wijayanta et al., 2019) oraz ograniczona trwałość stosowanych katalizatorów. Z kolei egzotermiczny charakter procesu uwodornienia jest podstawą do poszukiwania rozwiązań poprawiających bilans energetyczny całości procesu poprzez wykorzystanie wydzielonego ciepła jako ciepła procesowego dla innych prowadzonych reakcji chemicznych bądź celów infrastrukturalnych (Teichmann et al., 2012).

W 2020 roku z zastosowaniem opisanej technologii (wykorzystującą najtańszy, choć nie najwydajniejszy z wymienionych powyżej nośników – toluen) zrealizowano pierwszy projekt przemysłowego transportu wodoru pomiędzy Brunei i Japonią (Collins, 2020). Plany podobnej inwestycji ogłosiła również koreańska firma Hyundai (Bioenergy International, 2020). Niezależnie od realizowanych w tej technologii inwestycji, ze względu na przedstawione niedogodności, rozpatrywane są także warianty alternatywne, polegające na katalitycznym uwodornieniu acetonu i wykorzystaniu powstającego w ten

sposób izopropanolu jako paliwa w specjalnie skonstruowanym ogniwie paliwowym (Hauenstein et al., 2020). Poprawa technologicznych parametrów procesu prowadząca między innymi do obniżenia wymaganych temperatur roboczych może zostać uzyskana również poprzez zastąpienie prostych struktur węglowodorowych ich analogami heterocyklicznymi (Clot et al., 2007). Przykładem takiej struktury może być na przykład N-etylo karbazol, którego cząsteczka zdolna jest do odwracalnego przyłączenia aż sześciu cząsteczek wodoru (Morawa-Eblagon et al., 2012). W tym przypadku prowadzenie procesu możliwe jest już w temperaturze 130–150°C przy wymaganym ciśnieniu wodoru na poziomie 7 MPa z wykorzystaniem katalizatora rodowego lub rutenowego. W takich warunkach N-etylokarbazol może związać około 5,8% wodoru w stosunku do masy stanowiącego nośnik związku, a wydajność całościowo (czyli cyklicznie) postrzeganego procesu ocenia się na 97%.

Schemat reakcji przebiegającej przy uwodornieniu związku bazowego, jak i prowadzącej do uwolnienia wodoru reakcji odwrotnej jest w zasadzie identyczny – przedstawiony został na rysunku 3.



Rysunek 3. Odwracalne wiązanie cząsteczki wodoru przez cząsteczkę N-etylokarbazolu

Figure 3. Reversible bonding of the hydrogen molecule by the N-ethylcarbazole molecule

Niestety N-etylokarbazol i podobne do niego związki heterocykliczne oprócz niewątpliwych zalet, do jakich zaliczyć należy przede wszystkim możliwość przełamania niekorzystnych uwarunkowań termodynamicznych, pojawiających się w przypadku analogicznych procesów wykorzystujących alkeny i węglowodory aromatyczne, charakteryzują się również zestawem niekorzystnych cech, zdecydowanie ograniczających ich masowe zastosowanie w wielkoskalowych procesach przemysłowych. Należą do nich: wysoka cena wytworzenia nośnika, jego relatywnie wysoka toksyczność, konieczność zastosowania drogich i deficytowych metali katalitycznych, a także – a może przede wszystkim – relatywnie wolna kinetyka przebiegających procesów.

Zupełnie inne podejście do wykorzystania związków heterocyklicznych w reakcjach wiązania wodoru oparte jest na użyciu do tego celu imidazolowych cieczy jonowych (Stracke et al., 2007). Ciecze takie (typowa temperatura topnienia takich układów mieści się w zakresie 80–100°C, a gęstość wynosi około 1,5 g/cm³), wykorzystujące kation imidazolowy połączony ze zdolną do (analogicznego jak w przypadku opisanych

wcześniej związków aromatycznych) wiązania wodoru grupą aromatyczną, są w stanie w zależności od rodzaju użytego anionu (CH₃SO₃⁻, BF₄⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻) do odwracalnego wiązania około 30 g wodoru w litrze cieczy. Proces uwodornienia prowadzony jest w temperaturze 70–90°C przy ciśnieniu wodoru 3–5 MPa i z wykorzystaniem katalizatora rodowego lub palladowego. Z kolei proces odwodornienia prowadzony jest przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze od 230°C do 300°C. Dla tej wyższej wartości uzyskiwany jest maksymalny stopień konwersji zwrotnej wynoszący około 60% całkowitej ilości związanego wodoru. W tym przypadku najefektywniejszy okazał się katalizator palladowy osadzony na węglu aktywowanym. Możliwe jest także zastosowanie katalizatora rodowego lub platynowego osadzonego na nośniku tlenkowym. Niewątpliwą wadą opisywanego rozwiązania jest nie tylko wysoka cena wykorzystywanego nośnika, ale przede wszystkim niezwykle wolna kinetyka procesu uwodornienia, którego pełne przeprowadzenie wymaga – pomimo użycia katalizatora – około 100 h (czas odwodornienia jest zdecydowanie krótszy i wynosi około 50 min), oraz dość wysoka temperatura procesu odwodornienia. Z drugiej jednak strony proces odwodornienia imidazolowych cieczy jonowych jest bardziej korzystny termodynamicznie w porównaniu z opisanymi wyżej procesami odwodornienia alkanów. Nie na tyle jednak, by decydować o jego ekonomicznej i technicznej atrakcyjności.

Wiązanie fizyczne w przechowywaniu wodoru

Przechowywanie wodoru z wykorzystaniem jego fizycznego wiązania w strukturach substancji stałych wykorzystuje szereg materiałów o strukturze porowatej, a zwłaszcza nanoporowatej (Boateng i Chen, 2020). Podstawowe typy opisano w kolejnych podrozdziałach.

Szkielety metaloorganiczne (ang. *metaloorganic frameworks*, MOF) to grupa syntetycznych materiałów porowatych zdolnych do magazynowania wodoru na poziomie molekularnym. Materiały te tworzą hybrydowe organiczno-nieorganiczne struktury krystaliczne składające się z klastrów (niewielkich, kilkudziesięcioatomowych agregatów) metalicznych (lub jonów metali) stanowiących węzły trójwymiarowej sieci oraz ugrupowań organicznych tworzących łączące je mostki. Materiały te są otrzymywane najczęściej poprzez krystalizację w warunkach solwotermalnych (20–200°C), a rozpuszczalnikami mogą być woda, związki organiczne lub też roztwory zawierające w swoim składzie dodatkowe związki determinujące krystalizację pożądaną z punktu finalnych właściwości sorpcyjnych struktur przestrzennych. Stabilność termiczna takich związków jest niższa niż w przypadku związków nieorganicznych, jednak mimo to są one bardzo atrakcyjne dla wielu zastosowań.

Struktury te są pierwotnie wytwarzane w formie solwatowanej, to znaczy takiej, w której ich pory są wypełnione cząsteczkami odpowiednio dobranego rozpuszczalnika. Zastosowanie procesów wymiany ciec–ciecz i suszenia próżniowego pozwala na równoczesne zachowanie pierwotnej struktury trójwymiarowej oraz opróżnienie jej porów. Staje się ona w ten sposób zdolna do fizycznej sorpcji cząsteczek wodoru zachodzącej, makroskopowo rzecz ujmując, w całej objętości materiału, a patrząc z perspektywy mikroskopowej – na powierzchni wewnętrznej wypełniającej materiał przestrzeni porów. Warto tu jednak nadmienić, że dla skutecznego wiązania wodoru materiały te muszą być schłodzone do temperatury ciekłego azotu (77 K, czyli -196°C) (García-Holley et al., 2018). W temperaturze tej sorpcję wodoru prowadzi się przy ciśnieniach sięgających 100 atm. Natomiast typowe warunki dla desorpcji (uwalniania) wodoru z tych samych materiałów związane są z temperaturą na poziomie 160 K i ciśnieniem około 5 atm (Suh et al., 2011). W ciągu kilkunastu lat rozwoju tej grupy struktur udało się zwiększyć ich zdolność sorpcyjną z około 7,5% (w 2006 roku) do 14% (w 2020 roku) masy sorbentu (Wong-Foy et al., 2006). Wykorzystywane są także coraz to nowsze formy tych materiałów, jak np. materiały hybrydowe nieorganiczno-organiczne, dające dużo większe możliwości w zastosowaniu. Przykładem ciekawych materiałów tego typu są ZIF-y (ang. *zeolitic imidazolate framework*) (Assfour et al., 2010) zawierające ligandy imidazolowe, które odpowiadają zeolitom. Wykazują one szczególną odporność chemiczną i termiczną (do 400°C) w porównaniu z resztą znanych MOF-ów.

Materiały COF (ang. *covalent organic frameworks*) są to związki typu organicznego, które nieco przypominają wspomniane wcześniej MOF-y, jednak różnią się od nich brakiem atomów metali ciężkich, a składają się jedynie z pierwiastków takich jak: C, H, B, O, N. Dzięki temu mają znacznie mniejszą gęstość. Ich struktura opiera się na węglowodorach aromatycznych i pochodnych boroksyny, tworząc przy tym porowate szkielety (Han et al., 2008). W tych samych co wspomniane wcześniej MOF-y i ZIF-y warunkach są one zdolne do wiązania wodoru w ilościach od 3% do 4% wagowo (Han et al., 2008).

Porowate materiały węglowe to „rozwojowe wersje” powszechnie znanego ze swych właściwości sorpcyjnych węgla aktywowanego (pochłaniacze w maskach przeciwgazowych, medycyna, przemysł spożywczy). Do tej grupy można także zaliczyć węglowe sita cząsteczkowe, aktywne włókna węglowe czy membrany. Związki te charakteryzują się rozwinięciem porowatości wewnętrznej, dużą powierzchnią właściwą, a także mają możliwość oczyszczania i rozdzielania fazy zarówno gazowej, jak i ciekłej (Blankenship et al., 2017). Uważa się, że optymalne własności sorpcyjne wobec wodoru daje się uzyskać dla tych materiałów w przypadku,

gdy wielkość ich najmniejszych porów wynosi około 0,7 nm (Czepirski, 2007; Niemann et al., 2008). Materiały te, pomimo ich niezbyt dobrych w porównaniu z innymi sorbentami wodoru parametrów operacyjnych, są postrzegane jako atrakcyjne, gdyż mogą zostać wyprodukowane z wielu zawierających celulozę materiałów odpadowych, takich jak na przykład niedopałki papierosów. Do bardziej zaawansowanych materiałów węglowych zdolnych do sorpcji wodoru zalicza się grafen, nanorurki węglowe (w tym modyfikowane powierzchniowo na przykład wodorkiem magnezu o zdolności sorpcyjnej na poziomie 7,5% – czyli odpowiadającej co najmniej najlepszym materiałom typu MOF) czy też struktury fullerenowe. Z wyjątkiem wspomnianej tu struktury domieszkowanej materiały węglowe charakteryzują się niższą niż oczekiwana na podstawie ich struktury i powierzchni właściwej przestrzeni porowej zdolnością sorpcyjną oraz połączeniem niskiej temperatury sorpcji (najczęściej 77 K) i bardzo wysokiej temperatury desorpcji (723–873 K) (Shindo et al., 2003). Wspomniane nanorurki węglowe, zbudowane z cylindrycznie ułożonych warstw grafenowych, są szczególnie ciekawym przykładem przechowywania wodoru. Mogą one przyjmować wielościenne formy, a magazynowanie wodoru może odbywać się zarówno na wewnętrznej, jak i zewnętrznej powierzchni nanorurki na drodze reakcji elektrochemicznej bądź sorpcji. Parametrami, które odpowiadają za efektywność magazynowania nanorurek, są: ciśnienie, temperatura, a także ich średnica oraz odległość między nimi. Pojemność sorpcyjna wodoru osiągnięta przez nanorurki węglowe o średnicy 2,2 nm w temperaturze 77 K i pod ciśnieniem 10 MPa wynosi 11,24% wagowo (Dillon et al., 1997).

Porowate nanostruktury szklane, takie jak nanokapilary (Zhevago et al., 2013) i nanosfery (Wicks et al., 2004), są zdolne do wiązania wodoru według podobnych mechanizmów fizykochemicznych jak materiały węglowe. Ich efektywne wykorzystanie wymaga prowadzenia procesu sorpcji w warunkach kriogenicznych i z zastosowaniem podwyższonego ciśnienia. W takich warunkach są one zdolne do magazynowania co najmniej 6% wagowych wodoru w stosunku do masy użytego nośnika krzemianowego.

Klatraty wodoru to podobnie jak w przypadku występujących w złożach naturalnych klatratów metanu krystaliczne formy hydratów tych gazów, w których ich cząsteczki zamknięte są w przypominającej lód krystalicznej strukturze zestalonej wody. Otrzymanie tych struktur dla wodoru było początkowo uznawane za mało interesujące, jako że są one stabilne jedynie pod bardzo wysokimi ciśnieniami. Na późniejszym etapie badań udowodniono, że poprzez zastosowanie dodatku organicznego, jakim jest tetrahydrofuran (popularny rozpuszczalnik organiczny używany na przykład w klejach do twardego PVC), udaje się zmagazynować do około 5%

masowych wodoru (40 kg/m^3 złoża) już przy ciśnieniu 10 atm (Florusse et al., 2004).

Magazynowanie wielkoskalowe wodoru

Magazynowanie w infrastrukturze gazowniczej

Rozważa się szereg różnych koncepcji w kontekście wielkoskalowego magazynowania wodoru. Jedną z nich jest pomysł magazynowania wodoru w istniejącej sieci przesyłowej (Jaworski et al., 2019). Zarówno w Polsce, jak i na świecie prowadzone są badania w związku z odpornością istniejącej infrastruktury gazowniczej pod kątem tolerancji wodoru w różnych stężeniach względem gazu ziemnego. Wstępne prace w tej dziedzinie, prowadzone między innymi w pionie gazownictwa INiG – PIB, wskazują na dopuszczalne zakresy stężeń wodoru w kontekście bezpieczeństwa użytkowania poszczególnych elementów infrastruktury. W przypadku wartości maksymalnych ilości wodoru, jakie można dodać do gazu ziemnego wysokometanowego, aby powstała mieszanina bezpiecznie spalać w domowych i komercyjnych urządzeniach gazowych bez jakichkolwiek zmian w konstrukcji tych urządzeń, a także aby z rozsądną niepewnością pomiarową mierzyć ilość gazu i go rozliczać, możliwe są następujące warianty:

- do 36% – ze względu na wymagania dotyczące parametrów energetycznych gazu (jakość gazu) zawarte w dokumentach odniesienia;
- do 23% – ze względu na bezpieczeństwo spalania w urządzeniach końcowych;
- do 15% – ze względu na bezpieczne i efektywne spalanie w urządzeniach końcowych;
- do 10% – ze względu na dopuszczalną metodę przeliczania współczynnika ściśliwości;
- do 8% – ze względu na bezpieczeństwo przeciwwybuchowe urządzeń przeznaczonych do stosowania w strefie zagrożenia wybuchem (Jaworski et al., 2019).

W tym kontekście potrzebne są pogłębione badania związane z oddziaływaniem wodoru przy różnych stężeniach jego mieszanek z metanem, jak również wodoru czystego z elementami infrastruktury przesyłowej i magazynowej. Jak wiadomo, paliwo to może mieć znaczący wpływ zarówno na trwałość elementów tego systemu (własności korozyjne), jak też na wydajność procesów energetycznych, w tym spalania mieszanek wodorowo-metanowych. Istotny jest tu fakt, że wodór charakteryzuje się znacznym współczynnikiem dyfuzji w metalach, co może skutkować przyspieszonymi procesami korozyjnymi. Priorytetem jest bezpieczne i obciążone jak najmniejszymi stratami przechowywanie wodoru w perspektywie czasowej – rzędu przynajmniej miesięcy czy nawet lat.

W aspekcie analiz wytrzymałości samych urządzeń infrastruktury przesyłowej badania trwałości materiałowej oraz procesów spalania różnych mieszanek prowadzone są już od pewnego czasu także w INiG – PIB, a syntetyczne ich podsumowanie zawarto w opracowaniu Jaworskiego et al. (2019).

Podziemne magazyny gazu

Osobnym zagadnieniem jest koncepcja przechowywania wodoru w podziemnych magazynach gazu (PMG). Pośród istotnych problemów związanych z magazynowaniem wodoru jednym z ważniejszych zagadnień jest jego potencjalna interakcja ze skałą zbiornikową, uszczelniającą i podścielającą oraz wpływ takiego oddziaływania na własności petrofizyczne skał. Kolejne wyzwanie to odporność korozyjna względem wodoru elementów uzbrojenia i orurowania potencjalnych magazynów PMG.

Pośród różnych możliwości poważnie brana pod uwagę jest idea przechowywania wodoru w strukturach solnych (Takach et al., 2022), jak się wydaje, jest ona najprostszą technologicznie w warunkach polskich. W ramach polskiego projektu HESTOR „Magazynowanie energii w postaci wodoru w kawernach solnych” zostały przeanalizowane różne lokalizacje, dla wytworzenia kawern solnych dla celów przechowywania wodoru (Projekt HESTOR).

Sprawa wygląda nieco bardziej skomplikowanie w przypadku próby wykorzystania na podziemne magazyny gazu częściowo szcerpanych złóż gazu lub ropy, w których zakończono eksploatację. Analizując tego rodzaju lokalizacje z całą pewnością warto byłoby odnieść się do konkretnych litologii w obrębie złóż rozważanych jako potencjalne magazyny gazu typu PMG.

Idea przechowywania wodoru w naturalnych zbiornikach, jakimi są skały zbiornikowe zaopatrzone w dostosowaną do tych celów infrastrukturę, wymaga jednak szczegółowego rozważenia możliwości interakcji tego paliwa z minerałami zbiornika.

Ze względu na wartości potencjałów redoks najważniejszych pierwiastków chemicznych budujących minerały skał zbiornikowych oraz znaczną zdolność wodoru do wchodzenia w reakcje z niemetalami, wodór odgrywa istotną rolę w reakcjach kwasowo-zasadowych, które trzeba brać pod uwagę, gdy rozpatruje się naturalne wielkoskalowe magazyny podziemne w formie ośrodków porowatych jako magazyny z przeznaczeniem dla wodoru.

Procesy takie jak reakcje wodór–skała bierze się pod uwagę w symulacjach w skali złożowej dla konkretnych częściowo szcerpanych złóż. Przeprowadzenie takich symulacji umożliwia ocenę przydatności, bezpieczeństwa oraz ekonomicznej opłacalności wykorzystania wytypowanych częściowo szcerpanych złóż na PMG dla wodoru.

Jednym z przykładów stosowanego w tym celu oprogramowania symulacyjnego są zaimplementowane w języku C algorytmy obliczeniowe o nazwie PHREEQC – od skrótów pH-REdox-EQuilibrium (Parkhurst i Appelo, 2013). Tego rodzaju modelowania i związane z nimi zagadnienia są obszernie analizowane w literaturze (Feist-Burkhardt et al., 2008; Dersch-Hansmann et al., 2010; Soyk, 2015; Hemme i Van Berk, 2018), jednak ich opis nie mieści się w ramach niniejszego opracowania.

Systematyczny przegląd możliwych nowych lokalizacji magazynowych w Polsce przedstawił w swoich opracowaniach Tarkowski (2017a, 2017b).

W literaturze światowej wymienia się jako wielkoskalowe magazyny dla wodoru w obrębie struktur geologicznych:

- wspomniane wcześniej kawerny solne;
- częściowo szczerpane złoża gazu lub ropy;
- głębokie warstwy wodonośne.

Przy czym pierwsze pilotażowe projekty dla powyższych koncepcji są w trakcie realizacji.

Najważniejsze narodowe i europejskie strategie energetyczne i klimatyczne a energetyka wodorowa

Cele klimatyczne uwzględniające energetykę wodorową dotyczą już roku 2030.

W roku 2014 Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2014/94/UE z dnia 22 października 2014 r. w sprawie rozwoju infrastruktury paliw alternatywnych w art. 2 w sposób bezpośredni uwzględniała wodór jako paliwo alternatywne, wskazując konieczność wybudowania nowych sieci infrastruktury paliwowej.

Także w ramach Europejskiego Zielonego Ładu (Zielony Ład, 2020) w celu poprawy dostaw energii wskazywano na konieczność stworzenia w pełni zintegrowanego systemu energetycznego (Strategia w zakresie wodoru...), w którym uwzględnione byłyby działania wynikające ze *Strategii w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu* (Strategia w zakresie wodoru...). W strategii tej mowa jest między innymi o wielkoskalowym długoterminowym magazynowaniu wodoru, co ma być narzędziem „u elastycznizującym” systemy energetyczne. Realizacja zadań umożliwiających stworzenie takiej infrastruktury przewidziana jest wstępnie na lata 2025–2030.

W marcu 2020 roku KE zaproponowała europejskie prawo o klimacie, czyli ramy prawne dla osiągnięcia celu neutralności klimatycznej do 2050 roku. Parlament i Rada osiągnęły wstępne porozumienie w sprawie zwiększenia unijnego celu redukcji emisji do 2030 roku z 40% do co najmniej 55%, tzw. *Fit for 55*. Parlament Europejski dąży do wdrożenia celów klimatycznych

na 2030 rok, a także celu neutralności klimatycznej do 2050 roku. W czerwcu 2021 roku PE przyjął europejskie prawo o klimacie (Zielony Ład, 2020; Rogala, 2022) precyzujące powyższe cele klimatyczne. Trwają procesy negocjacji pakietu legislacyjnego mającego na celu dostosowanie unijnej polityki klimatycznej, energetycznej, użytkowania gruntów, transportu i podatków do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych przez poszczególne państwa UE oraz Parlament Europejski. Szacuje się, że regulacje mogą obowiązywać najwcześniej od 2024 roku (Rogala, 2022).

Obecnie wodór stanowi tylko 2% koszyka energetycznego UE. W tym momencie 95% wodoru pochodzi z paliw kopalnych, co każdego roku wiąże się z emisją 70–100 mln ton CO₂ (Strategia w zakresie wodoru...). Szacuje się, że do roku 2050 odnawialne źródła energii mogłyby stanowić znaczącą część europejskiego koszyka energetycznego, w którym udział wodoru mógłby wzrosnąć do 20%, w szczególności w zakresie jego wykorzystania w transporcie i przemyśle (Strategia w zakresie wodoru...). Jak donoszą źródła organów przy Parlamencie Europejskim (Dyrekcja Generalna ds. Komunikacji) (Strategia w zakresie wodoru...), Parlament Europejski obecnie oczekuje, oprócz „zachęty do pobudzania popytu i tworzenia europejskiego rynku wodoru oraz szybkiego wdrażania infrastruktury wodorowej”, także systemu certyfikacji całego importu wodoru, jak również „oceny możliwości zmiany przeznaczenia istniejących gazociągów do transportu i podziemnego magazynowania wodoru”.

W rozumieniu nowych i nowo powstających uwarunkowań prawnych istotne znaczenie ma uściślenie nomenklatury związanej z rozróżnieniem rodzajów wodoru ze względu na jego pochodzenie. Dąży się w związku z tym do wypracowania jednolitej terminologii w całej UE, aby rozróżnić przede wszystkim pomiędzy wodorem odnawialnym a niskoemisyjnym.

Wyróżnia się zatem kategorie według procesu produkcji i wiąże z wartościami emisji gazów cieplarnianych (Zielony Ład, 2020; Meyer, 2021):

- **zielony wodór** (wodór odnawialny lub **czysty wodór**) – wytwarzany w wyniku elektrolizy wody przy użyciu energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych bez emisji gazów cieplarnianych;
- **szary wodór** – wytwarzany z gazu ziemnego lub węgla, powstający przede wszystkim w procesie reformingu parowego metanu;
- **niebieski wodór** – powstający w tym samym procesie co wodór szary, jednak z wychwytem i składowaniem (lub ponownym wykorzystaniem) większości CO₂ powstającego w trakcie reformingu;
- **turkusowy wodór** – powstający na drodze pirolizy gazu ziemnego, przy czym produktem ubocznym jest czysty węgiel, który może być dalej wtórnie wykorzystywany.

Uważa się, że jedynie zielony wodór może w sposób zrównoważony przyczynić się do osiągnięcia neutralności klimatycznej w perspektywie długoterminowej.

Polska jako jeden z krajów UE jest sygnatariuszem porozumienia wodorowego – deklaracji z Linz „Hydrogen Initiative”, promującej współpracę w dziedzinie zrównoważonej technologii wodorowej.

Pojęcie wodoru oraz jego rola i sposób wykorzystania w energetyce krajowej pojawiają się również pośrednio i bezpośrednio w dokumentach narodowych takich jak polska *Strategia na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju do roku 2020* (z perspektywą do 2030 r.) (SOR). Definiuje się tam podstawowe pojęcia, cele i kierunki rozwoju kraju, także z uwzględnieniem zagospodarowania paliw w wymiarze społecznym, gospodarczym, regionalnym i przestrzennym. W strategii tej kładziony jest nacisk na rozwój technologii magazynowania energii w różnych postaciach, a także rozwój nowych technologii przyczyniających się do zmniejszenia emisji CO₂.

Innym, nowszym dokumentem bezpośrednio odnoszącym się do wykorzystania wodoru jest projekt *Polityki energetycznej Polski do 2040 r.* (PEP2040) (Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2019). Projekt ten nawiązuje do stanu i uwarunkowań sektora energetycznego, wyznacza główny cel polityki energetycznej i określa jej główne kierunki. Wodór wskazywany jest jako paliwo alternatywne (inne niż OZE), które może być wykorzystywane w transporcie.

W ostatnich latach rola wodoru w polityce energetycznej Polski wzrasta. Jako kraj odpowiadamy za produkcję około jednej megatony wodoru rocznie, co stanowi 14% zapotrzebowania na wodór w Europie (Dorociak i Tomecki, 2019).

Podsumowanie

Wodór jako nośnik energii wciąż pozostaje dla współczesnej techniki wyzwaniem. Pomijając zastosowania specjalne i niszowe, w których to względy ekonomiczne pozostają bez znaczenia, jeszcze niedawno transport wodorowy stanowił raczej unikat nie tylko względem silników o spalaniu wewnętrznym, ale także w porównaniu z pojazdami elektrycznymi wykorzystującymi baterie litowo-jonowe.

Obecnie rozwijane są jednak projekty transportu szynowego wykorzystujące ogniwa paliwowe typu PEM i ciśnieniowe kompozytowe zbiorniki wodoru. Pojawiają się również pierwsze praktyczne realizacje autobusowego transportu miejskiego wykorzystującego ogniwa PEM o mocach modułu przekraczających 100 kW i podwyższonych parametrach niezawodnościowych.

Należy jednak zdawać sobie sprawę, że szerokie, masowe wykorzystanie wodoru jako paliwa w motoryzacji wiąże się

z poważnymi problemami technicznymi i organizacyjno-logistycznymi związanymi zarówno z omówioną w pewnym zakresie w opracowaniu tematyką jego przechowywania, jak i z transportem, ale także z koniecznością utrzymania nadzwyczaj restrykcyjnych norm czystości paliwa, co jest tematem na tyle obszernym, że wymagającym oddzielnego opracowania.

Nie oznacza to jednak, że energetyczne wykorzystanie wodoru jest perspektywicznie nieopłacalne, szczególnie biorąc pod uwagę starania legislacyjne oraz zachęty w postaci finansowania dużych przedsięwzięć wdrożeniowych między innymi w ramach mechanizmów wsparcia Komisji Europejskiej.

Literatura

- Ahmed S., Krumpelt M., 2001. Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(4): 291–301. DOI: 10.1016/S0360-3199(00)00097-5.
- Amendola S.C., Onnerud P., Kelly M.T., Petillo P.J., Sharp-Goldman S.L., Binder M., 1999. A novel high power density borohydride-air cell. *Journal of Power Sources*, 84(1): 130–133. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00259-1.
- Assfour B., Leoni S., Seifert G., 2010. Hydrogen Adsorption Sites in Zeolite Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-11. *J. Phys. Chem. C*, 114(31): 13381–13384. DOI: 10.1021/jp101958p.
- Bajdor K., 2005. Polska Platforma Technologiczna Wodoru i Ogniwa Paliwowych. *Przemysł Chemiczny*, 84(11): 791–793.
- Binwale R.B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M., 2008. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1): 360–365. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.028.
- Bioenergy International, 2020. Hyundai Motor Invests in Hydrogenious LOHC Technologies. <<https://bioenergyinternational.com/hyundai-motor-invests-in-hydrogenious-lohc-technologies/>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Blankenship T.S., Balahmar N., Mokaya R., 2017. Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity. *Nature Communications*, 8, 1545. DOI: 10.1038/s41467-017-01633-x.
- Boateng E., Chen A., 2020. Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. *Materials Today Advances*, 6: 100022. DOI: 10.1016/j.mtadv.2019.100022.
- Brückner N., Obesser K., Bösmann A., Teichmann D., Arlt W., Dungs J., Wasserscheid P., 2014. Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems. *ChemSusChem*, 7(1): 229–235. DOI: 10.1002/cssc.201300426.
- Castilla-Martinez C.A., Moury R., Demirci U.B., 2020. Amidoboranes and hydrazinidoboranes: State of the art, potential for hydrogen storage, and other prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55): 30731. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.035.
- Chih-Ting F.L., Karan K., Davis B.R., 2007. Kinetic Studies of Reaction between Sodium Borohydride and Methanol, Water, and Their Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(17): 5478–5484. DOI: 10.1021/ie0608861.
- Choudhury N.A., Raman K.S., Sampath S., Shukla A.K., 2005. An alkaline direct borohydride fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant. *Journal of Power Sources*, 143 (1–2): 1–8. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.059.
- Clot E., Eisenstein O., Crabtree R.H., 2007. Computational structure–activity relationships in H₂ storage: how placement of N atoms

- affects release temperatures in organic liquid storage materials. *Chemical Communications*, 22: 2231–2233. DOI: 10.1039/B705037B.
- College of the Desert, SunLine Transit Agency, 2001. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. <https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm01r0.pdf> (dostęp: czerwiec 2022).
- Collins L., 2020. 'World's First International Hydrogen Supply Chain' Realised between Brunei and Japan. <<https://www.rechargenews.com/transition/-world-s-first-international-hydrogen-supply-chain-realised-between-brunei-and-japan/2-1-798398>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Czepirski L., 2007. Porowate materiały węglowe w układach magazynowania energii. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23(3): 75–84.
- Deming W.E., Shupe L.E., 1932. Some Physical Properties of Compressed Gases, III. Hydrogen. *Physical Review*, 40(5): 848. DOI: 10.1103/PhysRev.40.848.
- Demirbas A., 2002. Fuel Properties of Hydrogen, Liquefied Petroleum Gas (LPG), and Compressed Natural Gas (CNG) for Transportation. *Energy Sources*, 24(7), 601–610. DOI: 10.1080/00908312.2002.11877434.
- Dersch-Hansmann M., Hug-Diegel N., Wonik T., 2010. Ein vollständiges Röt-Profil (Oberer Buntsandstein) in Nordhessen – Lithostratigraphie, Sedimentfazies, Geochemie und Geophysik der Kernborhung Fürstenwald. *Geol. Jahrb. Hessen*, 136: 65–107.
- Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J., 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623): 377–379. DOI: 10.1038/386377a0.
- Doppler M., 2005. Rozwój i przyszłość napędu hybrydowo-wodorowego dla samochodów. *Praca magisterska. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*.
- Dorociak M., Tomecki M., 2019. Wodorowa alternatywa. Raport 2019. *3000Gospodarka, Warszawa*. <https://static.300gospodarka.pl/media/2019/04/alternatywa_wodorowa_raport.pdf> (dostęp: czerwiec 2022).
- Edwards P.P., Kuznetsov V.L., David W.I.F., Brandon N.P., 2008. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy*, 36(12): 4356–4362. DOI: 10.1016/j.enpol.2008.09.036.
- Feist-Burkhardt S., Götz A.E., Szulc J., Borkhataria R., Geluk M., Haas J., Hornung J., Jordan P., Kempf O., Michalik J., Nawrocki J., Reinhardt L., Ricken W., Röhlting H.-G., Ruffer T., Török Á., Zühlke R., 2008. Triassic. [W:] McCann T. (ed.). *The Geology of Central Europe. Geological Society of London*, 2: 749–821. ISBN 9781862393899.
- Fellay C., Dyson P.J., Laurency G., 2008. A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst. *Angewandte*, 47(21): 3966–3968. DOI: 10.1002/anie.200800320.
- Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., Hester K.C., Koh C.A., Dec S.F., Marsh K.N., Sloan E.D., 2004. Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate. *Science*, 306(5695): 469–471. DOI: 10.1126/science.1102076.
- Folentarska A., Kulawik D., Ciesielski W., Pavlyuk V., 2016. Nowoczesne materiały do przechowywania wodoru jako paliwa przyszłości. *Chemistry Environment Biotechnology*, 19: 125–129. DOI: 10.16926/cebj.2016.19.17.
- García-Holley P., Schweitzer B., Islamoglu T., Liu Y., Lin L., Rodriguez S., Weston M.H., Hupp J.T., Gómez-Gualdrón D.A., Yildirim T., Farha O.K., 2018. Benchmark Study of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks under Temperature and Pressure Swing Conditions. *ACS Energy Lett.*, 3(3): 748–754. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00154.
- Graetz J., Reilly J., Sandrock G., Johnson J., Zhou W.M., Wegrzyn J., 2006. Aluminum Hydride, AlH₃, As a Hydrogen Storage Compound. *Brookhaven National Laboratory*, Upton.
- Granath B., 2017. Liquid Hydrogen – the Fuel of Choice for Space Exploration. <<https://www.nasa.gov/content/liquid-hydrogen-the-fuel-of-choice-for-space-exploration>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Han S.S., Furukawa H., Yaghi O.M., Goddard W.A., 2008. Covalent Organic Frameworks as Exceptional Hydrogen Storage Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 130(35): 11580–11581. DOI: 10.1021/ja803247y.
- Hauenstein P., Seeberger D., Wasserscheid P., Thiele S., 2020. High performance direct organic fuel cell using the acetone/isopropanol liquid organic hydrogen carrier system. *Electrochemistry Communications*, 118. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106786.
- He T., Pei Q., Chen P., 2015. Liquid organic hydrogen carriers. *Journal of Energy Chemistry*, 24(5): 587–594. DOI: 10.1016/j.jechem.2015.08.007.
- Hemme C., Van Berk W., 2018. Hydrogeochemical Modeling to Identify Potential Risks of Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Fields. *Applied Sciences*, 8(11): 1–19. DOI: 10.3390/app8112282.
- Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., 2009. An Overview of Hydrogen Production Technologies. *Catalysis Today*, 13(4): 244–260. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- ILK Dresden. Hydrogen and methane testing field at the ILK. <<https://www.ilkdresden.de/leistungen/forschung-und-entwicklung/projekt/wasserstoff-und-methan-versuchsfeld-am-ilk>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Innocent B., Liaigre D., Pasquier D., Ropital F., Léger J.-M., Kokoh K.B., 2009. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39: 227–232. DOI: 10.1007/s10800-008-9658-4.
- Jaworski J., Kukulska-Zajac E., Kułaga P., 2019. Wybrane zagadnienia dotyczące wpływu dodatku wodoru do gazu ziemnego na elementy systemu gazowniczego. *Nafta-Gaz*, 75(10): 625–632. DOI: 10.18668/ng.2019.10.04.
- Jensen C.M., Zidan R., Mariels N., Hee A., Hagen C., 1999. Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride: segue to a practical hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(5): 461–465.
- Jessop P.G., Ferenc J., Chih-Cheng T., 2004. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Coordination Chemistry Reviews*, 248: 2425–2442. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.05.019.
- Joó F., 2008. Breakthroughs in Hydrogen Storage – Formic Acid as a Sustainable Storage Material for Hydrogen. *ChemSusChem*, 1(10): 789–866. DOI: 10.1002/cssc.200800133.
- Kariya N., Fukuoka A., Utagawa T., Sakuramoto M., Goto Y., Ichikawa M., 2003. Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 247(2): 247–259. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00104-2.
- Kong L., Cui X., Jin H., Wu J., Du H., Xiong T., 2009. Mechanochemical Synthesis of Sodium Borohydride by Recycling Sodium Metaborate. *Energy Fuels*, 23(10): 5049–5054. DOI: 10.1021/ef900619y.
- Lewandowski W.M., 2012. Proekologiczne odnawialne źródła energii. Wyd. 4. *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa*.
- Lhuillier C., Brequigny P., Contino F., Mounaïm-Rousselle C., Mounaïm-Rousselle C., 2020. Experimental study on ammonia/

- hydrogen/air combustion in spark ignition engine conditions. *Fuel*, 269: 117448. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117448.
- Li M., Bai Y., Zhang C., Song Y., Jiang S., Grouset D., Zhang M., 2019. Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21): 10677–10693. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.208.
- Meyer D., 2021. Odnawialny wodór: jakie są korzyści dla UE? <<https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20210512STO04004/odnawialny-wodor-jakie-sa-korzysci-dla-ue>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Milewski O., 2017. Amoniak coraz tańszy. *Chemia i Biznes*, 6.
- Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2019. Polityka energetyczna Polski do 2040 r. <<https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Morawa-Eblagon K., Tam K., Tsang S.C.E., 2012. Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications. *Energy & Environmental Science*, 5: 8621–8630. DOI: 10.1039/c2ee22066k.
- Müller B., Müller K., Teichmann D., Arlt W., 2011. Energy Storage by CO₂ Methanization and Energy Carrying Compounds: A Thermodynamic Comparison. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(11): 1753–2063. DOI: 10.1002/cite.201100113.
- Nguyen D., Choi Y., Park C., Kim Y., Jee J., 2020. Effect of supercharger system on power enhancement of hydrogen-fueled spark-ignition engine under low-load condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(9): 6928–6936. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.144.
- Niemann M.U., Srinivasan S.S., Phani A.R., Kumar A., Goswami D.Y., Stefanakos E.K., 2008. Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review. *Journal of Nanomaterials*, 2008. DOI: 10.1155/2008/950967.
- Ouyang L., Zhong H., Li H.W., Zhu M., 2018. A Recycling Hydrogen Supply System of NaBH₄ Based on a Facile Regeneration Process: A Review. *Inorganics*, 6(1): 10. DOI: 10.3390/inorganics6010010.
- Park E.H., Jeong S.U., Jung U.H., Kim S.H., Lee J., Nam S.W., Lim T.H., Park Y.J., Yu Y.H., 2007. Recycling of sodium metaborate to borax. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14): 2982–2987. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.029.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, chap. A43: 497. <<http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>>.
- Pinzón M., Romero A., de Lucas Consuegra A., de la Osa A.R., Sánchez P., 2021. Hydrogen production by ammonia decomposition over ruthenium supported on SiC catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 94: 326–335. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.11.003.
- Projekt HESTOR. <https://www.lotos.pl/2491/poznaj_lotos/projekty_dofinansowane_przez_ue/hestor> (dostęp: czerwiec 2022).
- Rifkin J., 2002. The Hydrogen Economy: The Creation of the Worldwide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth. *Jeremy P. Tarcher, Blackwell Publishers, New York*.
- Rogala B., 2022. Fit for 55 – co to jest i co ten pakiet oznacza dla Polski? <<https://300gospodarka.pl/explainer/fit-for-55-co-to-jest>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Romański, L., 2007. Wodór nośnikiem energii. *Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław*.
- Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S., 2016. Review on methanation – from fundamentals to current projects. *Fuel*, 166: 276–296. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M., 2007. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal Hydrogen Energy*, 32(9): 1121–1140. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- Schlapbach L., Züttel A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353–358. DOI: 10.1038/35104634.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Abraham B., Bond A.C., Davidson N., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H., Horvitz L., Hyde E.K., Katz J.J., Knight J., Lad R.A., Mayfield D.L., Rapp L., Ritter D.M., Schwartz A.M., Sheft I., Tuck L.D., Waler A.O., 1953. New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides. I. General Summary. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1): 186–190. DOI: 10.1021/ja01097a049.
- Shindo K., Kondo T., Arakawa M., Sakurai Y., 2003. Hydrogen adsorption/desorption properties of mechanically milled activated carbon. *Journal of Alloys and Compounds*, 359(1–2): 267–271. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00201-9.
- Sirosh N., Niedzwiecki A., 2008. Development of Storage Tanks. *Hydrogen Technology*. ISBN: 978-3-540-79027-3.
- Sørensen B., Spazzafumo G., 2018. Hydrogen and Fuel Cells, Emerging Technologies and Applications. *Elsevier Science*.
- Soyk D., 2015. Diagenesis and reservoir quality of the Lower and Middle Buntsandstein (Lower Triassic), SW Germany. *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*. DOI: 10.11588/heidok.00018871.
- Starobrat A., 2020. Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne. *Praca doktorska. Uniwersytet Warszawski, Warszawa*.
- Stracke M.P., Ebeling G., Cataluña R., Dupont J., 2007. Hydrogen-Storage Materials Based on Imidazolium Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 21(3): 1695–1698. DOI: 10.1021/ef060481t.
- Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu, 2020. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.-W., 2011. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 782–835. DOI: 10.1021/cr200274s.
- Surygała J., 2008. Wodór jako paliwo. Wyd. 1. *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa*.
- Takach M., Sarajlić M., Peters D., Kroener M., Schuldt F., von Maydell K., 2022. Review of Hydrogen Production Techniques from Water Using Renewable Energy Sources and Its Storage in Salt Caverns. *Energies*, 15(4): 1415. DOI: 10.3390/en15041415.
- Takeichi N., Senoh H., Yokota T., Tsuruta H., Hamada K., Takeshita H.T., Tanaka H., Kiyobayashi T., Takano T., Kuriyama T., 2003. „Hybrid hydrogen storage vessel”, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1121–1129.
- Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V., 2021. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. *International Journal Hydrogen Energy*, 46(25): 13647–13657. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.
- Tarkowski R., 2017a. Perspectives of using the geological subsurface for hydrogen storage in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1): 347–355. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.136.
- Tarkowski R., 2017b. Wybrane aspekty podziemnego magazynowania wodoru. *Przegląd Geologiczny*, 65(5), 282–291.
- Taube M., Taube P., 1979. A liquid organic carrier of hydrogen as a fuel for automobiles (Nuclear power as a motive power for cars). *Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen, Schweiz*.

- Teichmann D., Stark K., Müller K., Zöttl G., Wasserscheid P., Arlta W., 2012. Energy storage in residential and commercial buildings via Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy & Environmental Science*, 5: 9044–9054. DOI: 10.1039/C2EE22070A.
- Verhelst S., Sierens R., 2001. Hydrogen engine-specific properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(9): 987–990. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00026-X.
- Wan Z., Tao Y., Shao J., Zhang Y., You H., 2019. Ammonia as an Effective Hydrogen Carrier and a Clean Fuel for Solid Oxide Fuel Cells. *Energy Conversion and Management*, 228: 113729. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.113729.
- Wang B., Goodman D.W., Froment G.F., 2008. Kinetic modeling of pure hydrogen production from decalin. *Journal of Catalysis*, 253(2): 229–238. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.11.012.
- Wang D., Ji Ch., Wang S., Wang Z., Yang J., Zhao Q., 2020. Numerical Study on the Premixed Oxygen-Enriched Ammonia Combustion. *Energy Fuels*, 34(12): 16903–16917. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02777.
- Wang Z., Parrondo J., He Ch., Sankarasubramanian S., Ramani V., 2019. Efficient pH-gradient-enabled microscale bipolar interfaces in direct borohydride fuel cells. *Nature Energy*, 4: 281–289. DOI: 10.1038/s41560-019-0330-5.
- Welch G.C., Juan R.R.S., Masuda J.D., Stephan D.W., 2006. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation. *Science*, 314(5802): 1124–1126. DOI: 10.1126/science.1134230.
- Wicks G.G., Heung L.K., Schumacher R.F., 2004. SRNL's porous, hollow glass balls open new opportunities for hydrogen storage, drug delivery and national defense. *American Ceramic Society Bulletin*, 87(6): 23.
- Wijayanta A.T., Oda T., Purnomo C.W., Kashiwagi T., Azizb M., 2019. Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29): 15026–15044. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.112.
- Wong-Foy A.G., Matzger A.J., Yaghi O.M., 2006. Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 128(1): 3494–3495. DOI: 10.1021/ja058213h.
- Xiao H., Lai S., Valera-Medina A., Li J., Liu J., Fu H., 2020. Experimental and modeling study on ignition delay of ammonia/methane fuels. *Energy Research*, 44: 6939–6949. DOI: 10.1002/er.5460.
- Yolcular S., Olgun Ö., 2008. Ni/Al₂O₃ catalysts and their activity in dehydrogenation of methylcyclohexane for hydrogen production. *Catalysis Today*, 138(3–4): 198–202. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.07.020.
- Zhevago N.K., Chabak A.F., Denisov E.I., Glebov V.I., Korobtsev S.V., 2013. Storage of cryo-compressed hydrogen in flexible glass capillaries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(16): 6694–6703. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.107.
- Zhou L., 2005. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4): 395–408. DOI: 10.1016/j.rser.2004.05.005.
- Zielony Ład: klucz do neutralnej klimacycznie i zrównoważonej UE, 2020. <<https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20200618STO81513/zielony-lad-klucz-do-neutralnej-klimacycznie-i-zrownowazonej-ue>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Züttel A., 2004. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91: 157–172. DOI: 10.1007/s00114-004-0516-x.

Akty prawne i dokumenty normatywne

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2014/94/UE z dnia 22 października 2014 r. w sprawie rozwoju infrastruktury paliw alternatywnych w art. 2 w sposób bezpośredni uwzględniała wodór jako paliwo alternatywne, wskazując konieczność wybudowania nowych sieci infrastruktury paliwowej.



Mgr inż. Karolina MAJEWSKA
Absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
ul. Stanisława Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
E-mail: karolinamajewska2@gmail.com



Dr hab. inż. Maciej Stanisław SIEKIERSKI
Adiunkt w Katedrze Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Stanisława Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
E-mail: maciej.siekierski@pw.edu.pl



Dr inż. Maja MROCZKOWSKA-SZERSZEŃ
Adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: mroczkowska-szerszen@inig.pl