

Łukasiewicz

Przemysłowy

Instytut

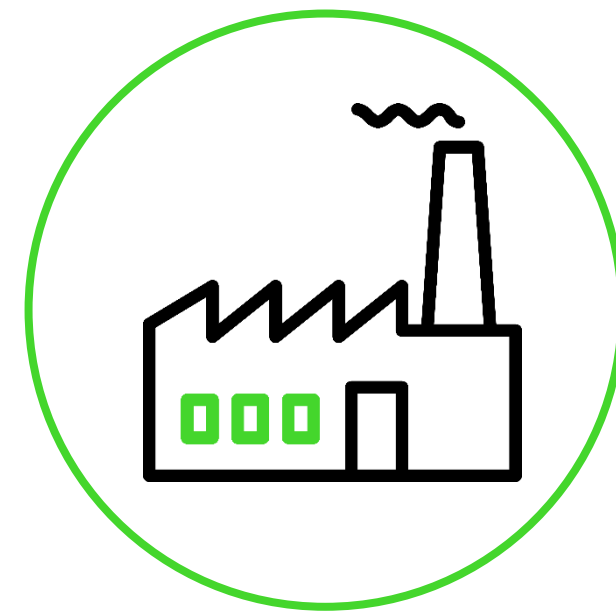
Motoryzacji

PALIWA GAZOWE W ZASILANIU ŚRODKÓW TRANSPORTU. PODSTAWOWE PROBLEMY.

prof. PIMOT, dr inż. Krzysztof BIERNAT

Warszawa, 27 października 2022

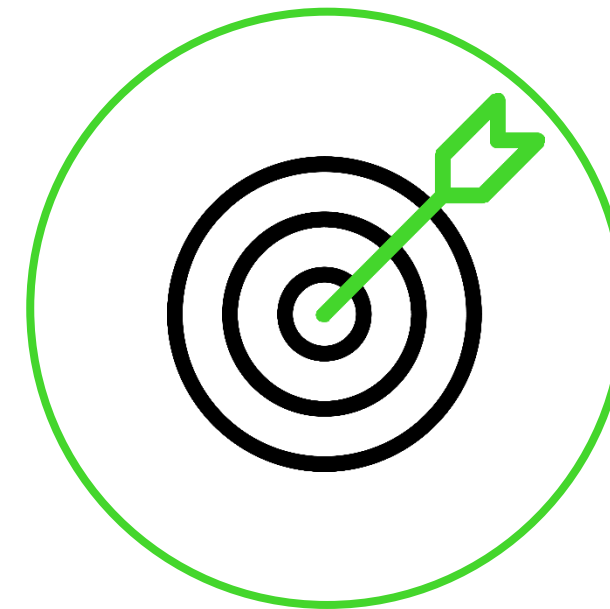
Wyzwania Łukasiewicza



Analizujemy Twoje potrzeby

W sekcji „Dla biznesu”
znajdziesz formularz:
www.lukasiewicz.gov.pl/biznes/

do 5 dni



Kaskadujemy Twoje Wyzwanie

Eksperti naszych Instytutów
rozpoczynają pracę nad rozwiązaniem
dla Ciebie

do 10 dni



Budujemy bazę rekomendowanych rozwiązań

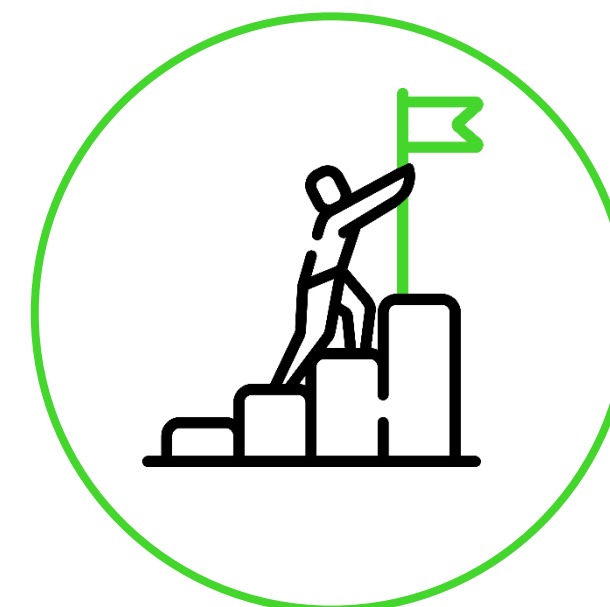
Mapujemy niezbędne
zasoby B+R całego Łukasiewicza



Podpisujemy umowę

Przechodzimy do realizacji
projektu na wspólnie
uzgodnionych warunkach

Sukces!



Spotkanie z Klientem

Prezentujemy
nasze najlepsze
rozwiązania

termin uzgodniony
z przedsiębiorcą

(do 2-3 tygodni)



Wewnętrzny panel projektów

Eksperti opracowujący
rozwiązania wybierają
najlepsze pomysły

Wyzwania Łukasiewicza



W 15 dni
bezpłatnie
przedstawiamy pomysł
badawczo-rozwojowy
i zespół ekspertów

413

rozwiązania
zaproponowane
przedsiębiorcom
od 15 listopada 2019 roku
do 30 marca 2021 roku

ENERGIA (1)

Brak ścisłej definicji energii – „sposobność do wykonania pracy i/lub przekazania ciepła”

Łączna ilość energii w dowolnym układzie zamkniętym jest stała;

Istnieją tylko dwie postacie energii: potencjalna i kinetyczna (potocznie: energia elektryczna to energia potencjalna jaką ma elektron w obecności ładunków dodatnich; energia chemiczna to suma energii potencjalnej elektronów w cząsteczkach oraz energii kinetycznej ruchu tych elektronów; energia jądrowa, analogicznie ale obejmuje potencjał i ruch cząstek elementarnych w jadrach atomowych)

Energii nie można wytwarzać, możliwe jest jedynie jej przetwarzanie. Każdy proces przetwarzania energii podwyższa entropię układu, to jest nieodwracalną formę energii wyrażaną w $[J/mol \times K]$. Przetworzenie całej energii Wszechświata w formę entropową prowadzi do „śmierci cieplnej Wszechświata”

Nie istnieje energia odnawialna.

ENERGIA (2)

Materia zawiera wyłącznie energię potencjalną i kinetyczną. Masa materii jest tożsama z energią (prawo zachowania materii)

Praca jest efektem wektorowego przekazywania energii, a ciepło przekazem tej energii w sposób nieukierunkowany.

Temperatura nie jest miarą ciepła, a jedynie miarą zmian energii wewnętrznej układu w odniesieniu do wzorca. Nie istnieje energia cieplna.

GOSPODARKA O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

„Circular Economy”

Gospodarka o obiegu zamkniętym zakończyła się od momentu, gdy człowiek pierwotny zaczął obrabiać drewno i kamienie do swoich celów bytowych. Powstały wówczas pierwsze odpady z działalności człowieka.

Nie istnieje technologia przyjazna środowisku. Są tylko technologie mniej szkodliwe dla środowiska od innych.

Każdy proces technologiczny generuje odpady i powoduje wzrost entropii

Ekonomika procesów przekształcania energii (EROEI-stosunek energii uzyskanej do energii włożonej), korzystny >1

- ❖ ropa: pierwotnie ~ 100 , obecnie: 3 (USA); 10 (Arabia Saud.); średnio: ~ 5 ;
- ❖ węgiel: lata 40.: 80-100; lata 70.: 30;
- ❖ piaski i łupki roponośne: 1,5;
- ❖ energia jądrowa: 4;
- ❖ biopaliwa: $1,5 \div 2$;
- ❖ wiatraki: $0,03 \div 2$;
- ❖ ogniwa słoneczne: $0,8 \div 1,7$ (przy obecnej technologii bliżej 0,8);
- ❖ wodór: 0,8 (nie jest źródłem energii, a jedynie nośnikiem energii);
- ❖ fuzja jądrowa: 0,65;
- ❖ hydraty metanu: dotychczas nieokreślona.

Początki prac nad paliwami alternatywnymi (kilka cytatów)

„...Produkcja tej ostatniej (ropy naftowej) wzrasta w ostatnich latach znacznie wolniej niż ilość czynnych silników. Rezultatem tego coraz bardziej wzrastający głód ropy, a szczególnie lekkich produktów jej destylacji, t.j. wszelkiego rodzaju benzyn...”

„... I dlatego musimy już dziś myśleć o zastąpieniu benzyny przez inne paliwo, ażeby nie nadszedł moment, kiedy *miljard* koni mechanicznych, pędzących z szybkością 40-100 km na godzinę, mógłby zamrzeć w bezruchu, a olbrzymie bogactwa, nagromadzone w *miljonach* silników, nie stały się bezwartościowym szmelcem...”

„Nieograniczonym źródłem energii na ziemi jest *energja* słoneczna i świat roślinny, za pomocą którego człowiek tę *energję* czerpie. Dlatego też technika dla zastąpienia paliwa mineralnego, jakim jest benzyna, musiała się zwrócić ku produktom pochodzenia roślinnego, które stanowią źródło *energji*, wyczerpalne jedynie z zamarciem słońca...”

Pierwsze wyniki

„...Najlepsze rezultaty pod względem nagromadzenia energii otrzymujemy przy uprawie buraków cukrowych i kartofli...

...Obliczono, że zbiór ziemniaków z 1 ha wystarczy do mechanicznej uprawy tegoż ha przez lat 100, czyli *innemi* słowy, zaledwie 1 % zbiorów idzie na uprawę mechaniczną, gdy tymczasem te same cyfry, przy użyciu siły pociągowej konia lub wołu, wynoszą 20 %...”

ŹRÓDŁO: K. Taylor, W. Iwanowski; „Spirytusowe mieszanki napędowe”, „Przemysł Chemiczny” nr 11-12, Lwów, listopad-grudzień 1926r.

(równolegle wydano w „Przemysł Rolniczy”)

PALIWA ALTERNATYWNE

Ciekłe paliwa alternatywne:

- ❖ BTL („biomass to liquid”)
- ❖ GTL („gas to liquid”)
- ❖ CTL („coal to liquid”)
- ❖ WTL (xTL), („wastes to liquid) **z odpadów biodegradowalnych**
- ❖ Dimetylofuran (2.5 DMF)
- ❖ Paliwa solarne (synteza CO₂ + H₂O, w tym z procesów petrosyntezy)
- ❖ Kompozycje węglowodorów syntetycznych („drop-in-fuels”)

Gazowe paliwa alternatywne:

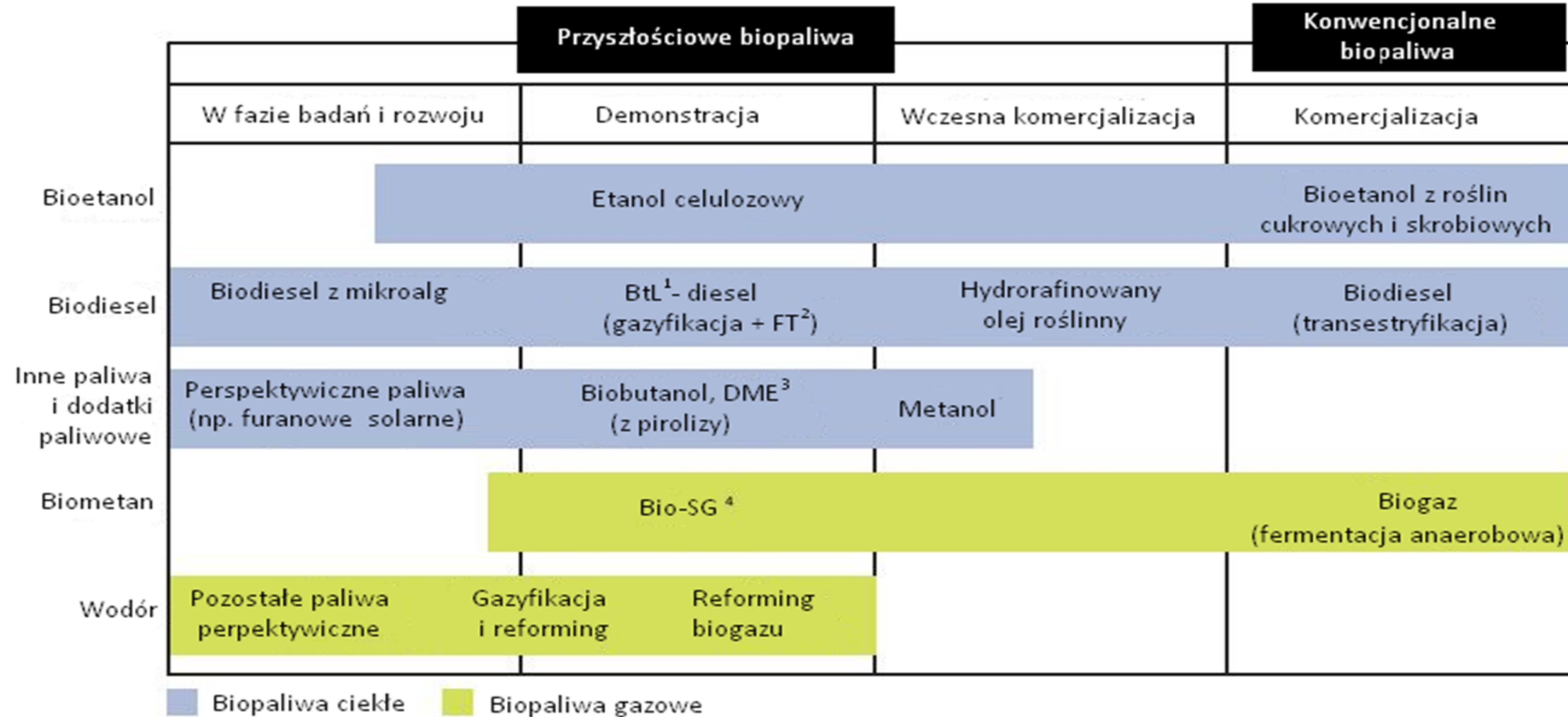
- ❖ LPG („liquefied petroleum gas”)
- ❖ CNG („compressed natural gas), LNG („liquefied natural gas”)
- ❖ DME („dimethylether”) (**bioDME**)
- ❖ SNG („synthetic natural gas”) – gaz zsyntezowany, **w tym biometan z biogazu o jakości gazu ziemnego**
- ❖ **Wodór (biowodór)**



Łukasiewicz
PIMOT

STAN ZAAWANSOWANIA BIOPALIW WG. IEA

Dane aktualne



1. Uplynnianie biomasy (Biomass-to-liquids); 2. Synteza Fischera-Tropscha; 3. Dimetyloeter; 4. Gaz syntezowy z bioprocessów

Źródło: Modified from Bauen *et al.*, 2009.

SAN ZAAWANSOWANIA BIOPALIW WG. IRENA

Dane aktualne

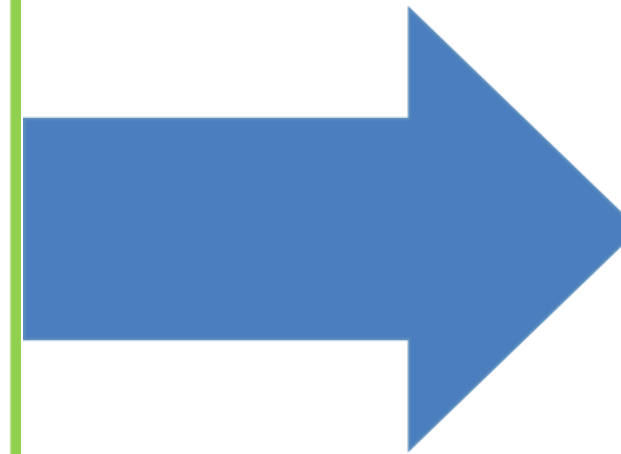
Poziom gotowości technologicznej (TRL)						
1-3	4	5	6	7	8	9
Badania	Prototypowa		Demonstracyjna		Do komercjalizacji	
		Butanol z lignocelulozy				
Fermentacja tlenowa			Etanol z lignocelulozy			
	Reforming w fazie wodnej					
	Olej pirolityczny + uzdatnianie					
Hydrotermiczne uzdatnianie			Fermentacja gazu syntezowego			
Cukry do węglowodorów			Zgazowanie + Fischer Tropsch			
		Zgazowanie + mieszanina alkoholi				
	Alkohole do węglowodorów		Zgazowanie + metanol			

PROCESY BIORAFINERYJNE (1)

Kompleksowe przetwarzanie odpadowej biomasy:

Biomasa i odpady organiczne

- Boczne strumienie przemysłowe :
 - Pozostałości z przemysłu drzewnego/tartaków i innych bioprocessów
 - Strumienie poboczne z biorafinerii
 - Boczne strumienie z rolnictwa, częściowo wykorzystywane jako pasza dla zwierząt, inne strumienie boczne i strumienie odpadów
- Drewno, przetworzony papier i strumienie boczne z przemysłu drzewnego, parków
- Pozostałości z rolnictwa obecnie częściowo pozostawiane w miejscach wytworzenia lub spalane
- Biomasa z upraw rolnych
- Biomasa z dedykowanych lignocelulozowych/włóknistych upraw rolnych
- Nowe obiecujące źródła biomasy (np. biomasa z akwakultury, taka jak algi)
- Woda procesowa i odpadowa
- Komunalne odpady
- Naddatki z produkcji rolnej z krajów europejskich
- Obornik zwierzęcy



Bioprodukty i rynki

- Biochemikalia
- Bio tworzywa sztuczne/biomateriały/opakowania
- Zaawansowane biopaliwa (łącznie z paliwami lotniczymi)
- Produkty specjalne (np. biosurfaktanty, smary, farmaceutyki)
- Składniki żywności i pasze dla zwierząt
- Bioenergia

PROCESY BIORAFINERYJNE (2)

Elektropaliwa, znane również jako e-paliwa lub paliwa syntetyczne, są rodzajem paliwa zastępczego typu „drop-in”. Produkowane są przy użyciu wychwyconego ditlenku węgla lub tlenku węgla, wraz z wodorem pozyskiwanym ze odnawialnych źródeł energii elektrycznej, takich jak energia wiatrowa, słoneczna i jądrowa.

Petrosynteza to procesy wytwarzania związków organicznych (syntetyczna ropa naftowa/petrochemikalia) i tlen z prekursorów nieorganicznych (głównie wody i ditlenku węgla) przy wykorzystaniu energii niebiologicznego pochodzenia (np. wodnej, wiatrowej, słonecznej, pływowej, jądrowej, geotermalnej);

Elektrofermentacja, proces otrzymywania biopaliw, chemikaliów, wodoru z przetworzonej, odpadowej biomasy bezpośrednio lub z po zgazowaniu przy pomocy szczepów bakteryjnych stymulowanych prądem elektrycznym.

Fermentacja enzymatyczna gazu syntezowego do etanolu i wyższych alkoholi, chemikaliów i struktur izoprenowych

KRYTERIUM EUROPEJSKIE DLA ZEV („Zero Emission Vehicles”) - zerowa emisja ditlenku węgla od 2040r. – deklaracja producentów

Kryteria, dla pojazdów użytkowych pozwalające na zakwalifikowanie ich do ZEV, określono w rozporządzeniach UE 2019/1242 oraz w 2017/2400.

Dla samochodów ciężarowych o dużej ładowności jest to pojazd napędzany silnikiem innym niż spalinowy lub silnikiem spalinowym, który emituje mniej niż 1gCO₂, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 595/2009 i jego zaleceniami wykonawczymi, lub zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady Europy.

ELEKTROMOBILNOŚĆ – PROBLEMY TECHNICZNE

- ❖ budowa sieci stacji ładowania i ich zasilania, w tym wariantu z generatorami w punktach ładowania;
- ❖ optymalizacja systemów zasilania samochodów; **smog elektromagnetyczny;**
- ❖ problem pojemności baterii i akumulatorów;
- ❖ system wymiany baterii w punktach ładowania;
- ❖ optymalizacja systemów napędu (centralny i „w kołach”)
- ❖ masa i bezpieczeństwo bierne;
- ❖ korelacja zmienności zapotrzebowania z podażą energii elektrycznej;
- ❖ budowa i modernizacja sieci przesyłu prądu;
- ❖ **źródła wytwarzania prądu elektrycznego;**
- ❖ sprawność przesyłu prądu elektrycznego;
- ❖ technologie unieszkodliwiania lub powtórnego wykorzystywania zużytych baterii i akumulatorów

ELEKTROMOBILNOŚĆ – EKONOMIKA

- ❖ **cena samochodów elektrycznych;**
- ❖ **koszty energii ładowania wraz z kosztami amortyzacji wydatków na budowę i utrzymanie sieci punktów ładowania i dystrybucji energii;**
- ❖ **polityka cenowa koncernów paliwowych;**
- ❖ **polityka cenowa producentów silników spalinowych i samochodów zasilanych tymi silnikami – produkcja w krajach poza europejskich;**
- ❖ **społeczne koszty przebranżowienia w produkcji środków transportu i systemów zasilania wraz z ograniczeniem pracy sektora wydobywania i przeróbki ropy naftowej.**

ELEKTROMOBILNOŚĆ – ŚRODOWISKO (1)

- ❖ **pochozenie energii elektrycznej (węgiel to bardzo wysokie WTT- „well to tank”;**
- ❖ **europaeska polityka wspierania e-mobilności przy zasilaniu prądem pochodzącym z OZE;**
- ❖ **LCA baterii i akumulatorów w technice motoryzacyjnej;**
- ❖ **obserwowany rozwój technologii wytwarzania paliw alternatywnych, w tym biopaliw i biopłynów, w kierunku obniżenia jednostkowych kosztów oraz uniwersalizacji surowców (procesy xTL i paliwa „drop-in” –węglowodory syntetyczne);**
- ❖ **smog elektromagnetyczny;**

ELEKTROMOBILNOŚĆ – ŚRODOWISKO (2)

Paliwo/źródło pochodzenia	Zakres wydajności (%) ⁴	Zakres emisji gazów cieplarnianych (g CO ₂ eq./MJ paliwa)
Benzyna	80...87	15...26
Olej napędowy	83...90	12...18
CNG	83...91	10...27
Etanol (z kukurydzy) – całkowita energia ¹	45...67	-19...+90
Etanol (z lignocelulozy) – całkowita energia	26...56	-85...+14
Wodór (różne źródła ²)	23...76	76...332
Energia elektryczna (różne źródła ³)	29...48	127...198

¹ całkowita energia – oznacza wydajność obliczoną jako suma energii konwencjonalnej i pochodzącej ze źródeł odnawialnych (biorąc pod uwagę zużycie „całkowitej energii”, paliwa kopalniane, benzyna, olej napędowy i CNG charakteryzują się najwyższymi wydajnościami (80-90%), natomiast produkcja etanolu, wodoru i energii elektrycznej wykazuje niższą wydajność biorąc pod uwagę „całkowitą energię”.

² Różne źródła pochodzenia wodoru obejmują produkcję tego paliwa (w formie gazowej i ciekłej) z konwencjonalnych źródeł (z gazu ziemnego i elektrolizy). Nie brana jest pod uwagę produkcja wodoru z biomasy. Jedyna opcja brana pod uwagę w tej tabeli pochodząca z odnawialnych źródeł energii to produkcja wodoru z wykorzystaniem energii elektrycznej pochodzącej z energii wodnej.

³ Różne źródła pochodzenia energii elektrycznej obejmują źródła konwencjonalne (z gazu ziemnego), nie są brane pod uwagę odnawialne źródła energii.

⁴ Wydajność (%) = [(energia zawarta w paliwie dostarczanym konsumentom)/(energia włożona do produkcji i dostarczenia paliwa konsumentom) * 100], np. 100 MJ nakładów energetycznych skutkuje 80-87 MJ zawartymi w benzynie dostarczanej konsumentom.

TRANSPORT NISKOEMISYJNY

- ❖ **e-mobilność możliwa do wdrożenia w dającym się określić czasie dla transportu publicznego, głównie ze względu na uwarunkowania społeczne;**
- ❖ **e-mobilność dla pozostałego rodzaju transportu zalecana, ale możliwa po rozwiązaniu problemów technicznych i środowiskowych;**
- ❖ **konieczny okres przejściowy przy wykorzystaniu zasilania silników paliwami alternatywnymi w tym gazowymi (dostępność i cena)**

LPG – paliwo odpadowe z procesów rafineryjnych

ZALETY:

- ❖ **cena LPG jako paliwa silnikowego jest jego cena wynosząca w Polsce ok. 45% ceny benzyny bezołowiowej**
- ❖ **instalacja LPG jest niskociśnieniowa, a więc zbiornik jest lekki**
- ❖ **silnik iskrowy, czterosuwowy nie wymaga specjalnych zabiegów aby przystosować się do pracy na LPG**
- ❖ **wykorzystanie LPG jako paliwa ma znaczący wpływ na ochronę środowiska. LPG zawierając węglowodory o krótszym łańcuchu, których spalanie powoduje wydzielenie się mniejszej ilości gazów cieplarnianych niż w przypadku benzyny (24% tlenku azotu i 60% mniej ditlenku węgla)**
- ❖ **istnieje w Polsce możliwość produkcji biopropanu i biobutanu, według polskiej oryginalnej technologii**
- ❖ **możliwość wzbogacania LPG poprzez DME**



Lukaszewicz
PIMOT

LPG (2)

WADY:

- ❖ **zalecane jest (szczególnie zimą) uruchomienie silnika na benzynie z uwagi na konieczność ogrzewania parownika płynem chłodniczym**
- ❖ **butla z gazem ogranicza funkcjonalność samochodu**
- ❖ **większe koszty przeglądów i serwisowania**
- ❖ **zbyt rzadkie korzystanie z układu zasilania benzyną albo jego poziom poniżej rezerwy może spowodować zepsucie się pompy paliwa**
- ❖ **w instalacjach gazowych starszych (podciśnieniowych – I i II generacji) istniało ryzyko fali wstecznej (eksplozji gazu) w kanale ssącym, stąd konieczny metalowy kolektor dolotowy i układ zapobiegający uszkodzeniu obudowy filtra powietrza („kominek”)**
- ❖ **źle skonfigurowana instalacja gazowa może powodować uszkodzenia rury wydechowej albo katalizatora (zakaz parkowania w garażach podziemnych)**
- ❖ **spadek na mocy silnika po przejściu na zasilanie gazem (zależnie od rodzaju instalacji gazowej)**

CNG (SNG; LNG) (1)

SWOT:

ZALETY (predyspozycje)

1. Przyjazny dla środowiska: mniejsza emisja CO₂ przy spalaniu, mniejsza zawartość HC, CO, NO_x i PM w spalinach, nietoksyczny dla organizmów żywych, Nie zaruwa wód i gleb w przypadku przedostania się z układu transportowo-magazynowego, Brak emisji związków siarki w spalinach, Mniejsza emisja aldehydów.

WADY (ograniczenia)

1. Wyższy koszt silnika i pojazdu niż przy zasilaniu paliwem ciekłym.
2. Gorsze osiągi pojazdu (o ok.10%) i mniejszy zasięg przy takiej samej objętości zbiornika paliwa pojazdu.
3. Konieczność sprężania, co wymaga dodatkowego zużycia energii (0,16kWh/m³).
4. Skomplikowany sposób napełniania i magazynowania w zbiorniku pojazdu (większe i bardziej wytrzymałe zbiorniki niż do paliw ciekłych).

CNG (SNG, LNG) (2)

SWOT:

ZALETY (predyspozycje)

2. Dobre parametry funkcjonalne: bardzo dobra odporność na spalanie stukowe (duża wartość LO),
 - dobre właściwości rozruchowe w niskiej temperaturze,
 - pełne spalanie.
 - nie splukiwanie oleju smarnego z powierzchni tulei cylindrów i brak rozcieńczania oleju,
 - większa wartość opałowa z jednostki masy niż paliw ciekłych,
 - zmniejszona emisja hałasu podczas pracy silnika.

WADY (ograniczenia)

5. Utrudnione dopalanie katalityczne metanu, wymagające specjalnych katalizatorów.
6. Dłuższy czas napełniania zbiorników pojazdu (tankowania) niż paliw ciekłych.
7. Rzadka sieć stacji napełniania (tankowania).
8. Wzrost masy pojazdu spowodowany przez duże i wytrzymałe zbiorniki paliwa, co pogarsza ekonomikę zużycia paliwa.

CNG (SNG,LNG) (3)

SWOT:

ZALETY (predyspozycje)

3. Bezpieczny w czasie użytkowania:
 - wysoka temperatura zapłonu,
 - palny przy stężeniu w powietrzu 5 ... 15%,
 - lżejszy od powietrza, szybko unosi się i rozprzestrzenia nad miejscem wycieku.
4. Możliwość pozyskiwania z różnych źródeł, w tym z odnawialnych. Nie wymaga skomplikowanego procesu przeróbki surowca (ropy naftowej) jak paliwa ciekłe.

WADY (ograniczenia)

9. Prędkość spalania jest mniejsza niż benzyny.
10. CNG absorbuje parę wodną, która przy odpowiednich warunkach przechodzi w ciecz i może krzepnąć.
11. Ulatniający się do atmosfery metan powoduje wzrost intensywności niszczenia warstwy ozonowej i efektu cieplarnianego (i to intensywniej niż CO₂).

BIOGAZ, BIOMETAN

Skład biogazu:

Metan – średnio 65%; Dytlenek węgla – średnio 34,8%; Siarkowodór – średnio 0,2%; śladowe ilości wodoru, azotu tlenu, związków fosforu i krzemu.

Rodzaje biogazowni: rolnicze; wysypiskowe; z osadów ściekowych.

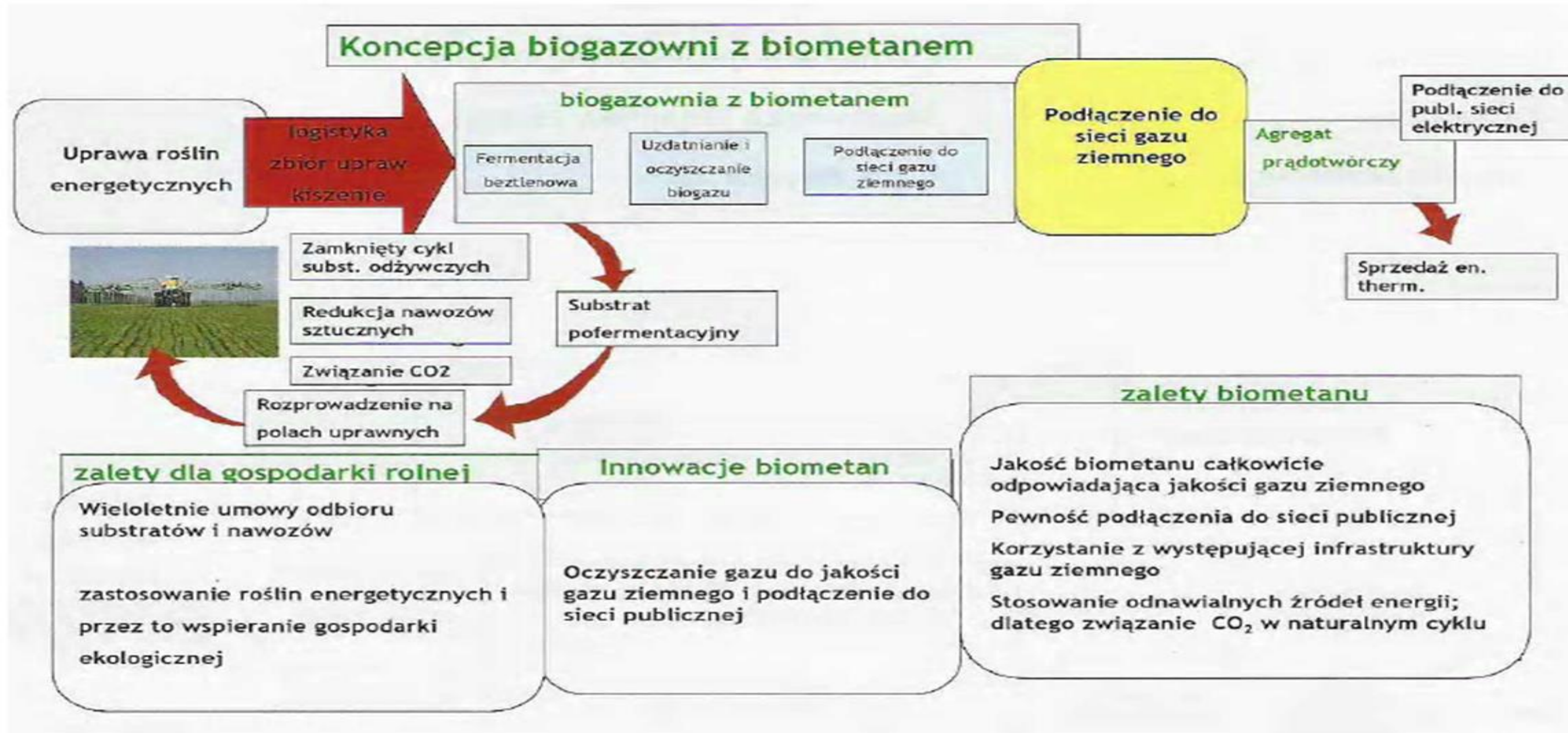
Wykorzystanie biogazu: źródło energii do celów grzewczych, głównie przemysłowych; nośnik energii do agregatów prądotwórczych; źródło biometanu.

Biometan jako substytut gazu ziemnego, możliwy do transportu przy pomocy sieci gazu ziemnego; źródło wodoru; nośnik energii w ogniach paliwowych.

Wykorzystanie biometanu w procesach silnikowych i przemysłowych obniża ODP (potencjał niszczenia warstwy ozonowej – biometan ma około 38x większy ODP od ditlenku węgla)

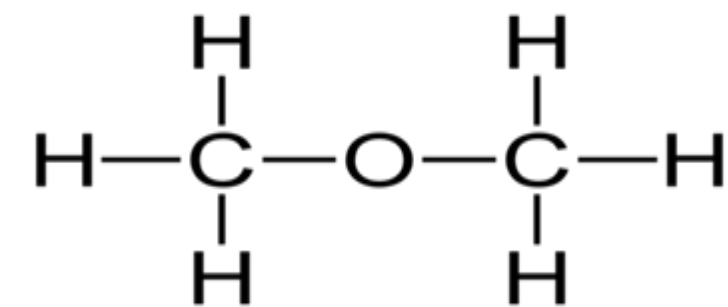
BIOGAZ, BIOMETAN

Oczyszczanie biogazu do biometanu („upgrading”)



DIMETYLOETER (DME, BioDME)

DME (eter dimetylowy) – najprostszy eter o wzorze sumarycznym C₂H₆O;



- ❖ biopaliwo drugiej generacji, przeznaczone do stosowania w silnikach o zapłonie samoczynnym (ZS), w mieszaninie z LPG do 30% (opt.17%) do silników o zapłonie iskrowym (ZI);
- ❖ nietoksyczny i bezbarwny gaz, łatwo ulegający skropleniu (w warunkach normalnych).

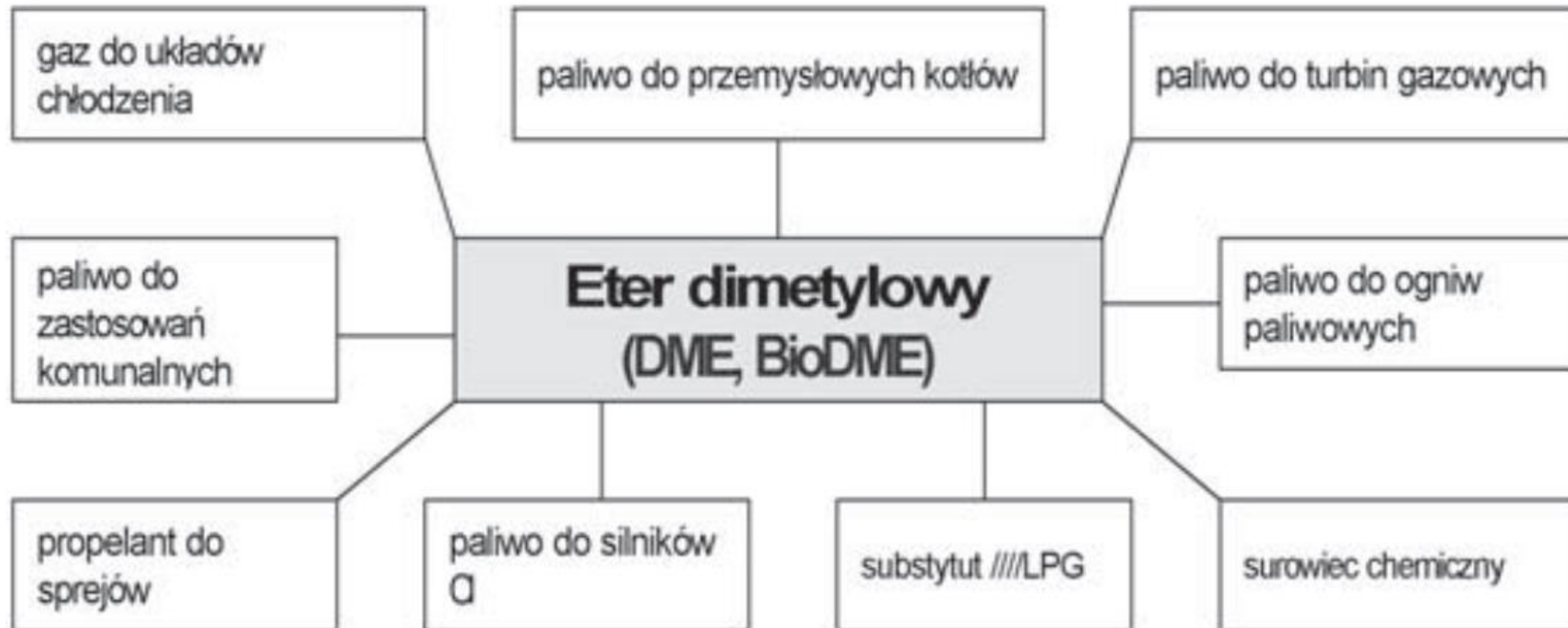
DME - surowce

Surowce:

- ✓ węgiel kamienny;
- ✓ węgiel brunatny;
- ✓ gaz ziemny z „mega-źródeł”;
- ✓ gaz rafineryjny;
- ✓ biogaz;
- ✓ biomasa (lignoceluloza);
- ✓ tworzywa sztuczne;
- ✓ metanol.

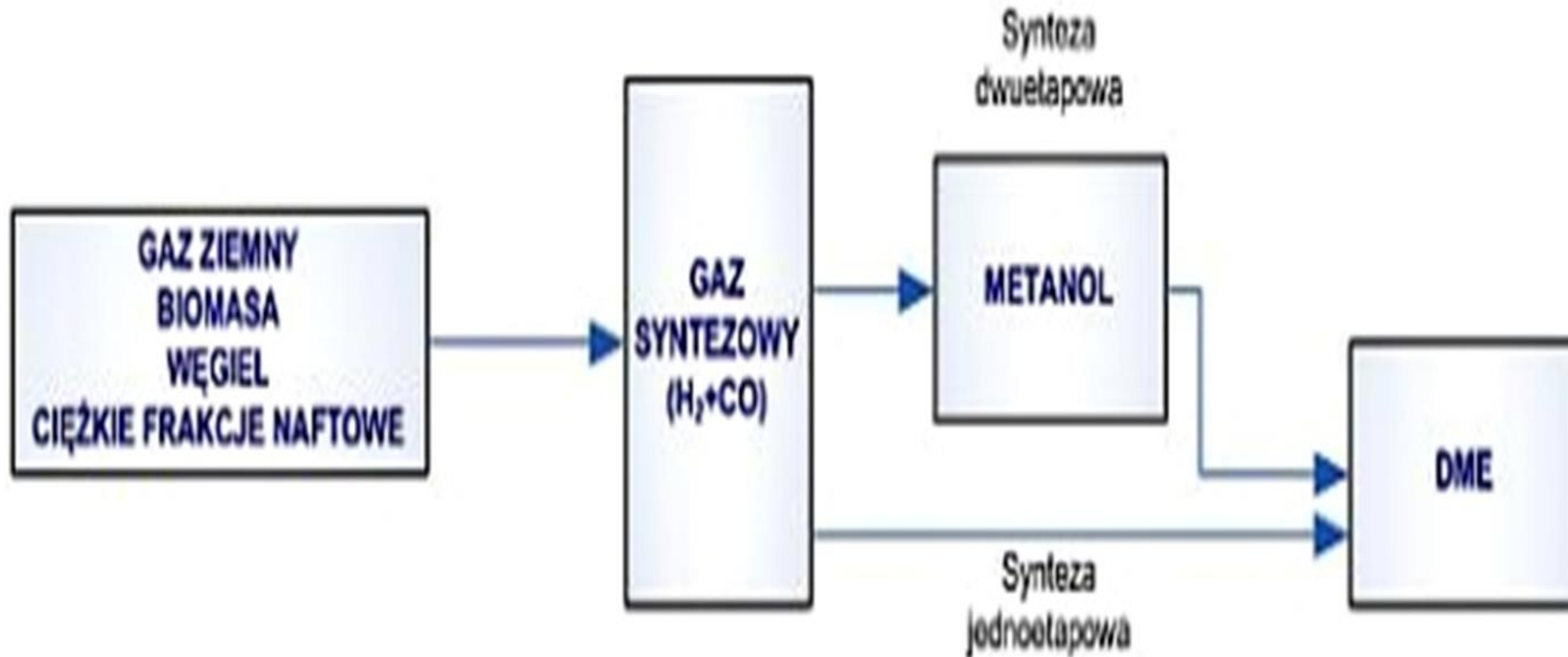
DME - wykorzystanie jako nośnik energii

Zastosowania



DME - Otrzymywanie

Synteza DME





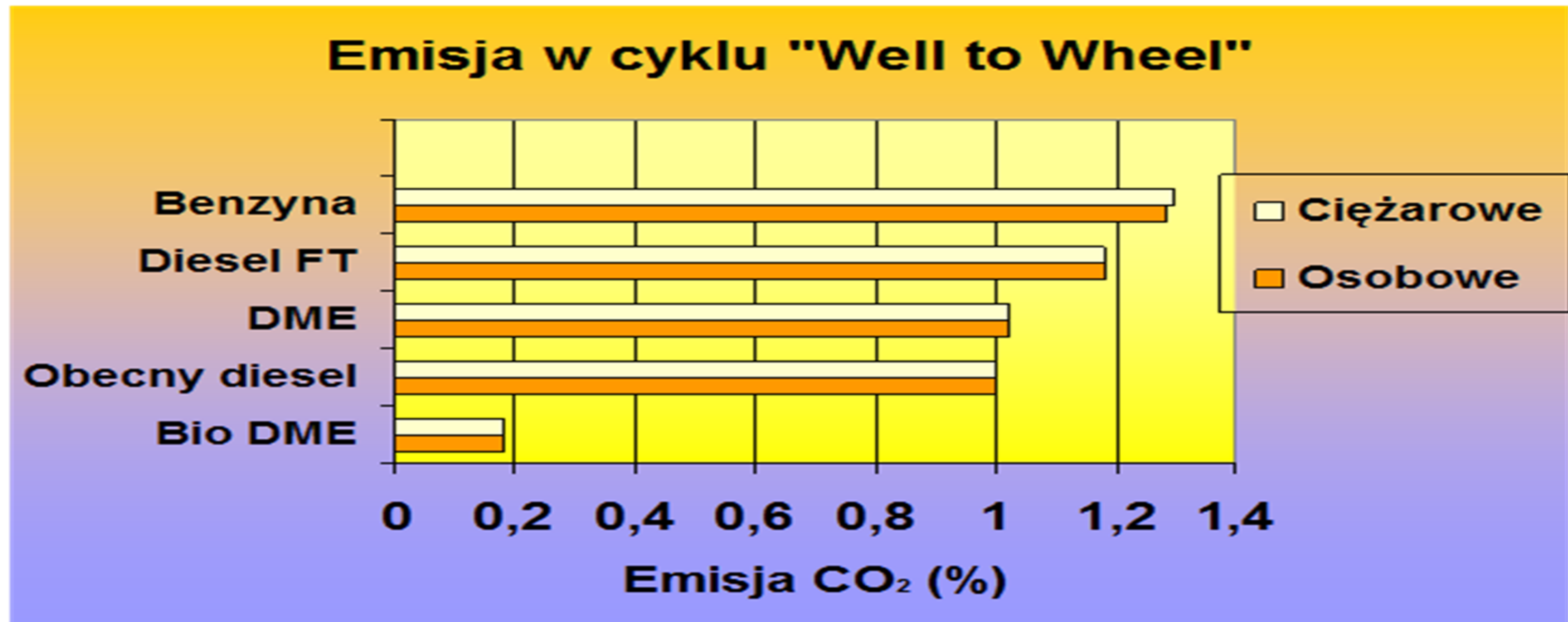
DME - Właściwości

Parametry:

Właściwości	Jednostki	Wartość
Stan skupienia w warunkach normalnych	-	Gaz
Rozpuszczalność w wodzie, w temperaturze 20 °C	g·(100ml) ⁻¹	328
Rozpuszczalność w metanolu, etanolu, LPG	-	Rozpuszczalny
Masa cząsteczkowa	kg·kmol ⁻¹	46,1
Zawartość węgla	% (m/m)	52,2
Zawartość wodoru	% (m/m)	13,0
Zawartość tlenu	% (m/m)	34,8
Stosunek stechiometryczny powietrze/paliwo (masowy)	-	9,0
Zawartość siarki	mg·kg ⁻¹	0
Gęstość (ciecz), w temperaturze 20 °C	kg·m ⁻³	668
Gęstość (ciecz) względna (15 °C·bar ⁻¹)	-	0,66

DME - Emisyjność

Porównanie:





DME – Uwarunkowania eksploatacyjne

Zalety:

- istnieje norma ISO 16861 na DME jako paliwo silnikowe;
- brak wpływu na warstwę ozonową;
- łatwo degradowalny w troposferze do CO₂ i H₂O;
- nietoksyczny dla człowieka (nie zawiera żadnych związków toksycznych), nie działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe;
- nie jest kancerogenny, mutagenny i nie powoduje korozji;
- DME można produkować z dostępnych paliw kopalnych, a także z surowców odnawialnych, takich jak odpady i drewno, poprzez biogaz i metanol;
- bioDME (DME z biomasy) można dodawać do DME, produkowanego z surowców kopalnych, także jako dodatek do LPG;
- ma wysoką liczbę cetanową oraz wysoką prężność par w temperaturze otoczenia;
- charakteryzuje się dużą zawartością tlenu, małym stosunkiem węgla do wodoru oraz brakiem wiązań węgiel-węgiel;
- pozwala na jednoczesną redukcję NO_x oraz PM do poziomów spełniających wymagania aktualnych i przyszłych przepisów;
- może być używany jako dodatek do paliw alternatywnych i biopaliw, zawierających metanol;
- może być rozważany jako źródło wodoru do ogniw paliwowych;

DME – Uwarunkowania eksploatacyjne

Wady:

- wymaga modyfikacji układu zasilania i wtrysku paliwa w silnikach ZS;
- wymaga filtrowania przed wtryskiem do komory spalania;
- ma znacznie mniejszą lepkość niż ON, w związku z tym wymaga stosowania dodatku przeciwzuzyciowego;
- ma tendencję do wywoływania kawitacji w systemie wtrysku paliwa;
- działa chemicznie na niektóre, powszechnie stosowane uszczelnienia i materiały (jest bardziej reaktywny niż LPG);
- ma znacznie większą ściśliwość niż ON;
- w jednostce objętości zawiera mniej energii (ok. 1,8 razy) niż ON;
- wymaga budowy specjalnej sieci dystrybucji – **możliwość wykorzystania stacji LPG;**

WODÓR

Dlaczego wodór:

- największy stopień rozpowszechnienia we wszechświecie (92,7%),
- spalanie wodoru w tlenie emituje tylko parę wodną
- wartość opałowa wodoru jest wysoka i wynosi ok. 120 MJ/kg (węgiel 25MJ/kg, benzyna 47MJ/kg),
- stanowić może paliwo alternatywne dla węgla i ropy naftowej.

Wodór

Właściwości wodoru jako paliwa:

- ❖ wartość opałowa górna 141,86 kJ/g, dolna 119,93 kJ/g,
- ❖ szerokie granice palności: 4 – 75 % (v/v),
- ❖ mała energia zapłonu: 0,02 mJ,
- ❖ wysoka temperatura samozapłonu: 585°C (benzyna: 230-480°C),
- ❖ duża prędkość spalania: 2,65-3,25 m/s,
- ❖ bardzo niska gęstość gaz: 0,0837 kg/m³ w 20°C,
- ❖ duża objętość gazowego wodoru w mieszance stechiometrycznej,
- ❖ duży współczynnik dyfuzji H₂ w powietrzu, dzięki czemu łatwo można tworzyć jednorodną mieszaninę.

Wodór

Uwarunkowania eksploatacyjne:

- ❖ 500 l zbiornik zawierający 400 kg ON jest równoważny energetycznie zbiornikowi 8000 l gazowego wodoru (150 kg H₂) pod ciśnieniem 250 atm. lub 2100 l ciekłego wodoru,
- ❖ 1kg ON jest równoważny energetycznie ok. 4,5 kg MeH, stąd masa zbiornika równoważnego 400 kg ON wynosi 1725 kg

Wodór

Kolory wodoru wg. IRENA:

szary – otrzymywany z paliw kopalnych

niebieski – otrzymywany głównie z gazu ziemnego z wychwytem ditlenku węgla

turkusowy – z procesu pirolizy metanu do wodoru i sadzy (brak emisji ditlenku węgla)

zielony – przy wykorzystaniu energii z OZE.

Inne kolory wodoru:

szary – z gazu ziemnego

czarny – z węgla kamiennego

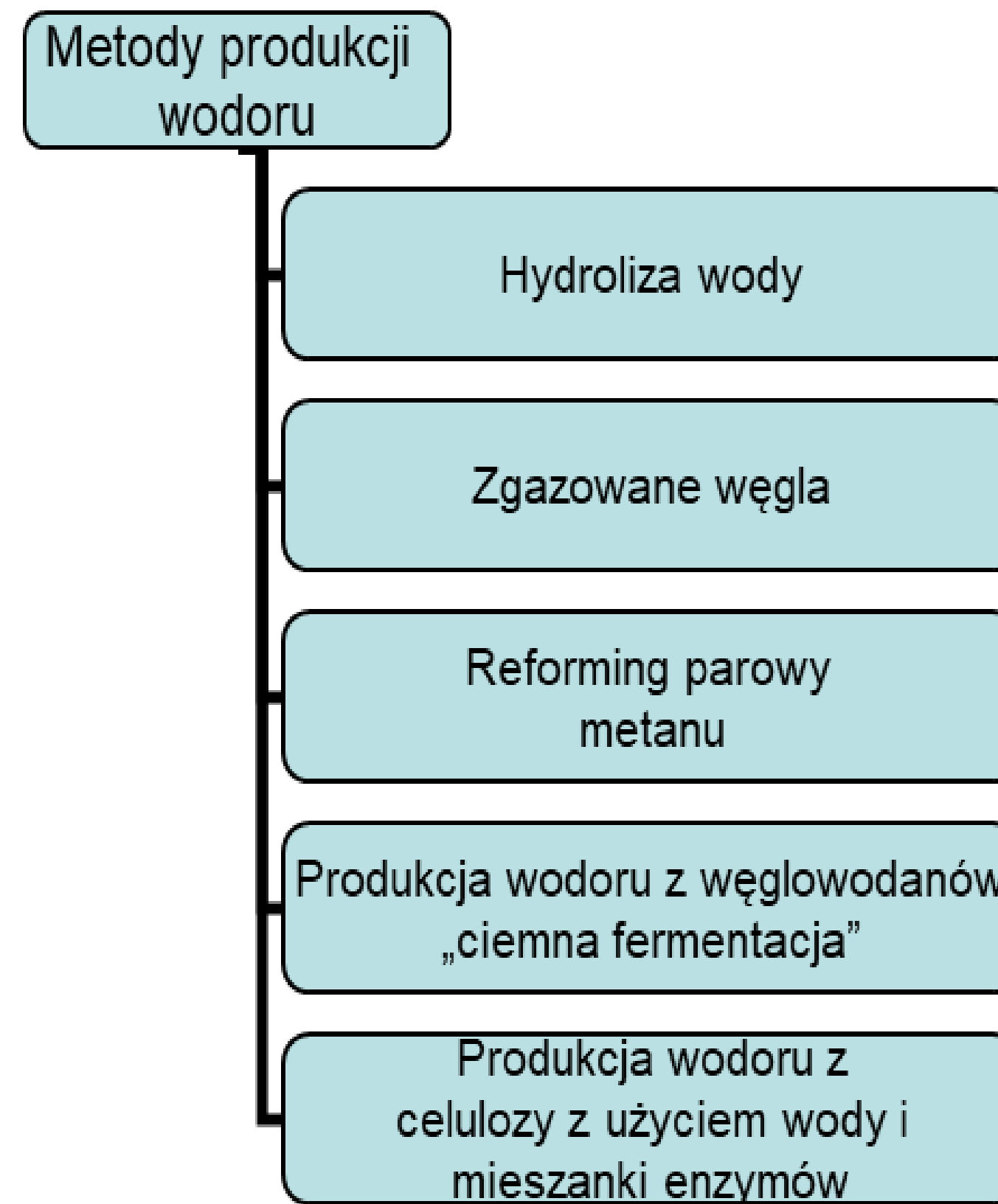
brązowy – z węgla brunatnego

żółty – elektroliza wody z wykorzystaniem energii solarnej

różowy, purpurowy, czerwony- przy wykorzystaniu energii jądrowej

Wodór

Metody otrzymywania wodoru:



Wodór

Inne metody otrzymywania:

- ❖ Częściowe utlenianie pozostałości rafineryjnych;
- ❖ Odzysk wodoru z gazów rafineryjnych procesami: adsorpcyjnym PSA, metodą niskotemperaturową, metodą dyfuzyjną;
- ❖ Elektroliza wody z wykorzystaniem energii ze źródeł konwencjonalnych i odnawialnych

Wodór

Metody perspektywiczne:

- Termoliza węglowodorów:
 - termokatalityczna dysocjacja metanu;
 - termiczna (szybka) dysocjacja metanu w reaktorze słonecznym
- Termochemiczny rozkład siarkowodoru,
- Cykl termochemiczny UT-3 i I-S
- Metody fermentacyjne z odpadów
- Fotoliza bezpośrednia
- Otrzymywanie wodoru z hydratów metanu

Wodór

Źródła wodoru:

- ❖ **Gaz ziemny 48 % udziału w produkcji;**
- ❖ **Biogaz (biometan) perspektywicznie do 60 %;**
- ❖ **Ropa naftowa 30 % udziału w produkcji;**
- ❖ **Węgiel 18 % udziału w produkcji;**
- ❖ **Woda 4 % udziału w produkcji.**

Wodór

Z procesów zgazowania węgla:

- ❖ Zgazowanie naziemne, wysoka emisyjność,
- ❖ Zgazowanie podziemne, możliwość sekwestracji ditlenku węgla,
- ❖ Emisja ditlenku węgla wmywanego wodą oraz roztworem NaOH.

Wodór

Procesy reformingu parowego metanu:

- ❖ Wytwarzanie gazu syntezy;
- ❖ Konwersja tlenku węgla;
- ❖ Usunięcie ditlenku węgla;
- ❖ Metanizacja resztkowych tlenków węgla;
- ❖ Alternatywnie, zastosowanie metody PSA (Pressure Swing Adsorption) – selektywnej adsorpcji zanieczyszczeń wodoru.
- ❖ Istnieje ponad 100 instalacji w świecie
- ❖ Wytworzenie 1 kg wodoru powoduje emisję 13,7 kg ditlenku węgla

Wodór: Z procesów zgazowania biomasy – procesy BTL:

Rodzaje biomasy służącej do produkcji wodoru:

biomasa zawierająca cukry proste i dicukry,

biomasa skrobiowa,

biomasa lignocelulozowa.

- ❖ **Tradycyjne zgazowanie biomasy przebiega w temperaturze 600 °C w obecności tlenu, powietrza lub pary wodnej.**
- ❖ **Wilgotność biomasy na poziomie 10-15%.**
- ❖ **W wyniku zgazowania powstaje surowy gaz syntezowy, który jest mieszaniną wodoru, tlenku węgla, ditlenku węgla, metanu i węglowodorów.**
- ❖ **Gaz syntezowy przetwarzany jest w syntezie Fischera-Tropscha**

Wodór

Piroliza biomasy:

- Proces pirolizy (konwersja termiczna) zachodzi w temperaturze 380–550°C pod ciśnieniem 0,1 – 0,5 MPa bez użycia zewnętrznego czynnika utleniającego.
- Biomasa ulega rozkładowi na trzy fazy:
 - stałą (karbonizat, węgiel drzewny),
 - ciekłą (smoła, olej pirolityczny będący mieszaniną związków polarnych)
 - gazowe produkty pirolizy, zawierające głównie H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, H₂O.
- Stosowanie katalizatora w procesie pirolizy znacznie zwiększa udział wodoru w produktach gazowych. Dla przykładu stosowanie katalizatora ZnCl₂ w procesie pirolizy biomasy oliwnej w temperaturze 750°C pozwala uzyskać 70% wodoru w produktach gazowych.

Wodór

„Ciemna” fermentacja:



- Konwersja cukrów prostych do wodoru, ditlenku węgla i etanolu lub kwasów organicznych. Najczęściej są to kwasy etanowy (octowy), hydroksypropanowy (mlekowy), butanowy (masłowy):
- Mikroorganizmy wykorzystywane w procesie ciemnej fermentacji wodorowej to ściśle lub fakultatywne beztlenowce (najczęściej z rodzaju *Enterobacteriaceae* i *Clostridium*).

Wodór

Produkcja ze skrobi i wody z udziałem kompleksu enzymów:

Proces produkcji wodoru ze skrobi z użyciem enzymów składa się z szeregu enzymatycznych, odwracalnych reakcji:

- reakcja fosforylacji katalizowana przez fosforylazę skrobiową dając gluko-1-fosforan – G-1-P (reakcja 2),
- reakcji konwersji gluko-1-fosforanu do gluko-6-fosforanu – G-6-P katalizowanej przez fosfodysmutazę (reakcja 3),
- reakcji G-6-P z wykorzystaniem enzymów (reakcja 4)
- oraz reakcji wytwarzania wodoru z NADPH katalizowanej przez hydrogenazę.

NADPH (*Nicotamide Adenine Dinucleotide PHosphat*) – zredukowana forma fosforanu dinukleotydu nikotamidoadeninowego NADP+

Akceptora protonów i elektronów w procesach oddychania komórkowego, koenzym

Wodór

Charakterystyka procesu enzymatycznego otrzymywania wodoru:

- Ogólna reakcja jest reakcją spontaniczną ($\Delta G^\circ = -48.9 \text{ kJ/mol}$),
- Reakcja endotermiczna ($\Delta H^\circ = 595.6 \text{ kJ/mol}$),
- Proces niskotemperaturowy,
- Temperatura - 30°C ,
- Ciśnienie atmosferyczne,
- Entalpia swobodna ($\Delta G = -48.9 \text{ kJ/mol}$),

Wodór

Częściowe utlenianie pozostałości rafineryjnych:

- Reakcje ciężkich węglowodorów z niewystarczającym do spalania tlenem, w obecności pary wodnej:
$$2\text{CH}_n + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + n\text{H}_2$$
- Produkty uboczne: metan, cięższe węglowodory, siarkowodór, tlenek siarczek węgla (COS), argon i azot
- Dytlenku węgla powstaje dwukrotnie mniej niż w parowym reformingu metanu

Wodór

Proces PSA (oczyszczanie adsorpcyjne):

- ❖ **Proces adsorpcyjny (Pressure Swing Adsorption) opracowany przez Union Carbide,**
- ❖ **Przepuszczanie strumienia wodoru (70-90%v/v) pod ciśnieniem 10-40 atm w temp. 20-40°C porzez zeolitowy, granulowany adsorber.**
- ❖ **Czystość wodoru poprocesowa 97-99,9 % v/v**
- ❖ **Pozostałość, po procesie desorpcji stanowi frakcje paliwowe, bądź jest zawracana.**

Wodór

Metody niskotemperaturowe:

- ❖ **Ochładzanie temperatury mieszaniny gazów do temperatury wykroplenia składników węglowodorowych**
- ❖ **Optymalna temperatura od -153 do -173°C dla uzyskania wodoru o czystości powyżej $95\ \text{\%v/v}$.**

Wodór

Metody dyfuzyjne:

- ❖ **Otrzymywanie wodoru z mieszanin gazowych w procesie przepuszczania gazów przez membrany palladowe (Pd- Ag-Ir-Pt lub Pd-Ag-Ni) w temp. (300...700)°C**
- ❖ **Przenika tylko wodór po zjonizowaniu w proton na jednej powierzchni i dejonizacji na drugiej**

Wodór

Termoliza węglowodorów

- ❖ Wysoko endotermiczna termokatalityczna dysocjacja metanu do wodoru i sadzy: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 + \Delta H$ (zmiana entalpii)
- ❖ Temp. 1000°C , proces może być katalizowany sadzą, konwersja wodoru do 50%v/v
- ❖ Wymagane procesy rafinacji PSA lub membranowe
- ❖ Dysocjacja metanu w reaktorze słonecznym
- ❖ Skupiona energia słoneczna do 10 kW, grafitowy reaktor, w atmosferze Ar, temp. 2000°C , konwersja do 75%v/v
- ❖ **Nowa polska metoda termolizy wody i cieczy zawierających wodór w strukturze cząsteczkowej z wykorzystaniem grafenu i promieniowania laserowego. Regulowana wydajność wydzielenia wodoru.**

Wodór

Termochemiczny rozkład siarkowodoru (sulfanu)

- ❖ Endotermiczny proces rozkładu siarkowodoru w temp. 1375°C z wykorzystaniem ciepła spalania nadmiarowego H_2S , konwersja około 50% v/v: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{S}_2$
- ❖ Recyrkulacja surowca 4-5 razy konwertuje całkowicie surowiec
- ❖ Koszt 1160 USD/Mg H_2
- ❖ Proces opracowany przez Gas Technology Institute, Chicago

Cykl termochemiczny UT3

- Proces chemicznego otrzymywania wodoru z wody w temp. 760°C, w 4 reaktorach, z wykorzystaniem konwencjonalnych reagentów:
$$\text{CaBr(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CaO(s)} + 2\text{HBr(g)}$$
$$\text{CaO(s)} + \text{Br}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CaBr(s)} + \mathbf{1/2\text{O}_2\text{(g)}}$$
$$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 8\text{HBr(g)} \rightarrow 3\text{FeBr}_2\text{(s)} + 4\text{H}_2\text{O(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}$$
$$3\text{FeBr}_2\text{(s)} + 4\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 6\text{HBr(g)} + \mathbf{H_2(g)}$$
- Oddzielanie wodoru i tlenu w membranowych separatorach (Zr-Si)
- Proces opracowany w Uniwersytecie Tokijskim
- Wada- możliwość tworzenia eutektyków lub mieszanin azeotropowych

Wodór

Cykl termochemiczny I-S

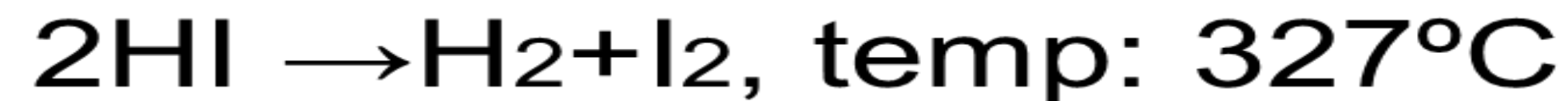
- Proces polegający na otrzymaniu i wydzieleniu wodoru i tlenu w siedmiu reakcjach procesowych w temperaturach od 120 do 870°C rozpoczęty reakcją:



- Reakcja otrzymywania tlenu:



- Reakcja otrzymywania wodoru:



Wodór jako paliwo w silnikach o spalaniu wewnętrznym – porównanie (źródło: prof.Z.Stępień, INiG-PIB)

Parametry	Silnik elektryczny (baterijny)	Silnik elektryczny (ogniwo paliwowe)	Silnik spalinowy (wodorowy)
Koszty produkcji + infrastruktury + eksploatacji	↓	↓	↑
Przydatność w codziennym użytkowaniu	→	→	↑
Zasięg	↓	↑	↑
Czas tankowania	↓	↑	↑
Sprawność energetyczna	↑	↑	→
Trwałość	→	↓	↑

Problemy związane z zasilaniem tłokowych silników spalinowych wodorem

(źródło: prof. Z.Stępień INiG PIB)

- ❖ równoczesna optymalizacja procesów zasilania, zapłonu i strategii procesów spalania w celu uniknięcia procesów nienormalnego spalania;
- ❖ rozwiązywanie problemów materiałowych związanych ze szkodliwym oddziaływaniem wodoru na materiały;
- ❖ dostosowanie konstrukcji silników i współpracujących z nimi systemów do eksploatacji na paliwie wodorowym;
- ❖ dalsza poprawa sprawności i parametrów użytkowo-eksploatacyjnych silników zasilanych wodorem.

Dziękuję Państwu za uwagę

Prof. PIMOT dr inż. Krzysztof Biernat
Lider Obszaru Paliw i Biogospodarki
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Przemysłowy Instytut
Motoryzacji
Email: krzysztof.biernat@pimot.lukasiewicz.gov.pl;

