

Mogućnosti iskorištavanja vodika kao goriva

Šarčević, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:832283>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij naftnog rudarstva

MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA VODIKA KAO GORIVA

Diplomski rad

Filip Šarčević
N335

Zagreb, 2020.

MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA VODIKA KAO GORIVA

FILIP ŠARČEVIĆ

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Vodik se s razlogom naziva „gorivo budućnosti” zbog njegovog velikog potencijala u smanjenju emisija stakleničkih plinova. Preduvjet korištenju vodika kao goriva je razvoj tehnologije elektrolizatora i gorivnih članaka. U ovom radu predstavljeno je trenutno stanje u proizvodnji i potrošnji vodika u svijetu. Također, analiziraju se mogućnosti korištenja postojeće infrastrukture za transport i distribuciju fosilnih goriva za integraciju vodika u globalne energetske sustave.

Ključne riječi: vodik, elektrolizator, gorivni članak
Završni rad sadrži: 57 stranica, 26 slika, 8 tablica, 43 referenci
Jezik izvornika: Hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb
Mentor: Daria Karasalihović Sedlar, prof.dr.sc.
Ocjenjivači: 1. Daria Karasalihović Sedlar, prof.dr.sc.
2. Luka Perković, doc.dr.sc.
3. Katarina Simon, prof.dr.sc.

Datum obrane: 22.09.2020., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

POTENTIALS OF HYDROGEN AS A FUEL

FILIP ŠARČEVIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy
Pierottijeva 6, Zagreb 10 000

Summary

Hydrogen is symbolically called fuel of the future due to its great potential of greenhouse gas emissions reduction. Fuel cell and electrolyzer research and development is a prerequisite to widespread use of hydrogen as a fuel. Current status in production and demand of hydrogen is presented in this thesis. In addition, possibilities of using existent fossil fuel transportation infrastructure for implementation of hydrogen into global energy systems are also discussed.

Key words: hydrogen, electrolyzer, fuel cell
Master's thesis contains: 57 pages, 26 pictures, 8 tables, 43 references
Original in: Croatian
Master's thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb 10 000
Supervisor: Full Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD

Reviewers:
1. Full Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD
2. Full Professor Luka Perković, PhD
3. Full Professor Katarina Simon, PhD

Date of defense: September 22, 2020, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Želio bih se zahvaliti svojoj mentorici prof.dr.sc. Darii Karasalihović Sedlar na stručnoj pomoći prilikom izrade ovog rada. Zahvalu upućujem i ostalim profesorima RGN fakulteta koji su mi pružili savjete i pomoć prilikom izrade diplomskog rada, ali i tijekom studija.

Najviše bih se želio zahvaliti majci Katici, ocu Željku, sestri Tanji, baki Mari, baki Mandici i dida Dragi te cijeloj obitelji na svesrdnoj pomoći tijekom mog visokog obrazovanja. Veliko hvala i mojoj Lauri koja mi je bila moralna podrška, kao i mojim dragim prijateljima.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. SVOJSTVA VODIKA	2
3. PROIZVODNJA I POTROŠNJA VODIKA U SVIJETU	3
3.1. Sivi vodik	4
3.2. Plavi vodik	5
3.3. Zeleni vodik	7
3.3.1. <i>Mogućnost proizvodnje zelenog vodika korištenjem postojeće plinske infrastrukture u sjevernom Jadranu</i>	8
3.4. Ekonomski parametri proizvodnje plavog i zelenog vodika.....	11
3.4.1. <i>Mogućnosti transporta vodika</i>	16
4. ELEKTROLIZATORI	17
4.1. Alkalni elektrolizatori	17
4.2. PEM elektrolizatori.....	18
4.3. SOEC elektrolizatori.....	20
5. VRSTE GORIVNIH ČLANAKA.....	21
5.1. Gorivni članak s krutim oksidom	22
5.2. Gorivni članak s protonski propusnom membranom	23
5.3. Alkalni gorivni članak	23
5.4. Metanolski gorivni članak.....	24
5.5. Gorivni članak s fosfornom kiselinom.....	25
6. DODAVANJE VODIKA U PRIRODNI PLIN.....	26
6.1. Energetski parametri	28
6.2. Materijalna ograničenja	29
6.3. Utjecaj dodavanja vodika na Wobbe indeks	30
6.4. Vodikova krhkost	32
6.5. Sigurnost upotrebe plinovoda za dodavanje vodika i mogućnost propuštanja	35

7. IZDVAJANJE VODIKA IZ PLINOVODA	36
7.1. Membranska separacija.....	36
7.2. PSA proces	37
7.3. Elektrokemijsko izdvajanje vodika	38
7.4. Analiza cijene izdvajanja vodika iz plinovoda.....	38
8. SKLADIŠTENJE VODIKA.....	41
8.1. Podzemno skladište čistog vodika.....	41
8.2. Podzemno skladište vodika u smjesi plinova.....	41
8.3. Podzemni reaktor za proces metanacije.....	42
9. MOGUĆNOSTI INTEGRACIJE VODIKA U ENERGETSKE SUSTAVE	42
9.1. P2G2P sustavi	43
9.2. Primjena vodika u transportu	45
10. ZAKLJUČAK.....	50
11. LITERATURA	52

POPIS SLIKA

Slika 3-1. Globalna potražnja za vodikom od 1980. godine	3
Slika 3-2. Udio svjetske proizvodnje vodika obzirom na izvor	4
Slika 3-3. Predviđanje proizvodnje prirodnog plina iz eksploatacijskih polja u sjevernom Jadranu	9
Slika 3-4. Ovisnost cijene proizvodnje vodika u alkalnom elektrolizatoru o faktoru opterećenja	12
Slika 3-5. Usporedba cijene proizvodnje vodika ovisno o obliku proizvodnje i vrsti korištenog goriva	13
Slika 3-6. Usporedba LCOH vrijednosti (<i>engl. levelized cost of hydrogen</i>) između vodika iz fosilnih goriva i obnovljivih izvora energije	14
Slika 3-7. Predviđeno kretanje cijena proizvodnje vodika (IRENA, 2019)	16
Slika 4-1. Shema monopolarnog i bipolarnog alkalnog elektrolizatora	18
Slika 4-2. Shema rada PEM elektrolizatora	19
Slika 4-3. Shema rada SOEC elektrolizatora	21
Slika 5-1. SOFC gorivni članak	22
Slika 5-2. PEMFC elektrolizator	23
Slika 5-3. AFC gorivni članak	24
Slika 5-4. DMFC gorivni članak	25
Slika 5-5. PAFC gorivni članak	25
Slika 6-1. Potrebe za modifikacijom različitih uređaja obzirom na povećanu koncentraciju vodika u smjesi prirodnog plina	27
Slika 6-2. Odnos relativnog sadržaja energije obzirom na stopostoni udio prirodnog plina i udjela dodanog vodika	28
Slika 6-3. Ovisnost Wobbe indexa o miješanju vodika i prirodnog plina	31
Slika 7-1. Prosječna cijena izdvajanja vodika PSA procesom iz plinovoda pod tlakom 20 bar i uz učinkovitost procesa od 80%	39
Slika 7-2. Analiza troškova izdvajanja vodika iz plinovoda PSA procesom	39
Slika 7-3. Analiza kapitalnog troška PSA jedinice	40

Slika 7-4. Prosječna cijena izdvajanja vodika PSA procesom iz plinovoda pod tlakom 20 bar bez rekompresije	40
Slika 9-1. Jednostavna shema P2G2P sustava	43
Slika 9-2. Prikaz učinkovitosti procesa baziranih na elektrolizi vodika	44
Slika 9-3. WTW (<i>engl. Well-to-wheel</i>) emisije različitih pogona vozila u odnosu na domet ...	46
Slika 9-4. Punionica vodika u Parizu, Francuska	49

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Usporedba zamjenjivosti proizvodnje prirodnog plina i obnovljivih izvora energije u sjevernom Jadranu	10
Tablica 3-2. Podaci cijena i faktora opterećenja korišteni na slici 3-6.	14
Tablica 6-1. Ispitni i projektni uvjeti cjevovoda	33
Tablica 6-2. Radni uvjeti cjevovoda	33
Tablica 6-3. Komponentni sastav plinovitog medija u cjevovodu	34
Tablica 9-1. Modeli vozila pogonjenih gorivnim člankom u trenutnoj prodaji	47
Tablica 9-2. Učinkovitost vozila pogonjenih vodikom obzirom na izvor vodika	48
Tablica 9-3. Analiza metoda transporta vodika do punionica	50

1. UVOD

Energetska tranzicija predstavlja transformaciju globalnog energetskog sektora s energije na bazi fosilnih goriva prema niskougljičnoj energiji. Ključna potreba tranzicije je smanjenje emisija stakleničkih plinova iz energetskog sektora i sektora transporta kako bi se usporile klimatske promjene. No, iako je globalna tranzicija već u tijeku, potrebni su dodatni koraci kako bi se efekti izazvani klimatskim promjenama ublažili. Mnoge države, kao i neke političke organizacije uvele su zakonodavne okvire i razvojne strategije, kako bi se dodatno potaknula energetska tranzicija. Jedna od takvih strategija koju je Europska komisija predstavila 2019. godine je i Europski zeleni plan (*engl. European Green Deal*), okvirni plan koji sadrži mjere za unaprjeđenje učinkovitijeg iskorištavanja resursa prelaskom na čisto „kružno“ gospodarstvo te za zaustavljanje klimatskih promjena i smanjenje onečišćenja. Osim toga, Odbor za okoliš, javno zdravstvo i sigurnost hrane Europskog parlamenta u rujnu 2020. godine usvojilo je izvješće u kojem se zahtjeva povećanje cilja smanjenja emisija stakleničkih plinova s dosadašnjih 50 do 55% na 60% do 2030. godine u odnosu na 1990. godinu (European Parliament, 2020). Ovaj zahtjevniji cilj bi mogao implicirati ozbiljniju namjeru dekarbonizacije teškog transporta i učinkovito zbrinjavanje viška proizvodnje iz nestalnih obnovljivih izvora energije.

Vodik je najlakši element u periodnom sustavu elemenata i najprisutniji kemijski element u svemiru (Royal Society of Chemistry, 2020). U znanstvenim i političkim krugovima naziva se gorivom budućnosti zbog činjenice da korištenjem u gorivnom članku proizvodi jedino vodu kao produkt reakcije, uz oslobađanje energije. U svijetu se velika većina vodika proizvodi parnim reformiranjem, parcijalnom oksidacijom te autotermalnim reformiranjem prirodnog plina te različitim postupcima rasplinjavanja ugljena, dok se samo manji dio proizvodi plinifikacijom biomase i elektrolizom vode (U.S. Department of Energy, 2020a). Jedan od potencijalnih pokretača energetske tranzicije i globalne dekarbonizacije svakako predstavlja zeleni vodik, odnosno vodik proizveden iz obnovljivih izvora energije. Pridobivanje zelenog vodika je danas tehnički izvedivo te se približava ekonomskoj konkurentnosti. Povećan interes za opskrbu zelenim vodikom primarno proizlazi iz snižavanja cijena proizvodnje obnovljivih izvora energije i izazova koji proizlaze iz mrežne integracije sve većeg udjela varijabilne

energije iz takvih izvora. Politika i društvena svijest čine veliki poticaj potrebnim promjenama. Ako nacionalne i korporativne strategije usvoje zeleni vodik kao dio strategije za dekarbonizaciju, tada bi mogao imati ubrzanu primjenu uz spuštanje praga ekonomičnosti. To će omogućiti ulaganje u istraživanje i razvoj, tehnološka poboljšanja te pokretanje pilot projekata. Ono što je također bitno u perspektivi razvoja i primjene zelenog vodika je cijena naknada za emisije ugljikovog dioksida na tržištu.

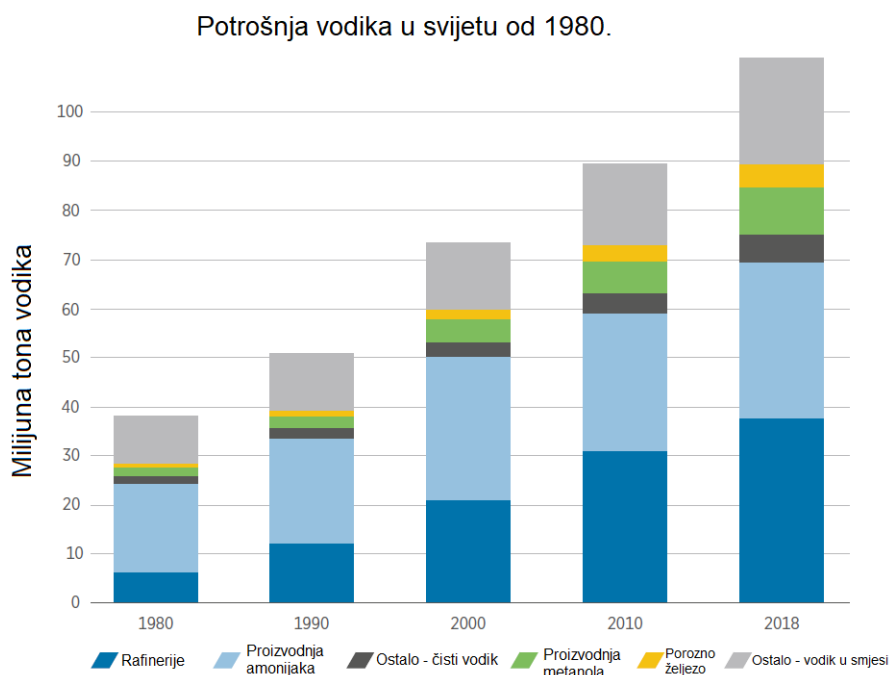
U ovom radu analizirani su načini proizvodnje vodika u svijetu te trenutno globalno stanje u proizvodnji i potrošnji vodika. Također su analizirane vrste elektrolizatora i gorivnih članaka. Proizvodnja plavog i zelenog vodika prikazani su kroz ekonomski osvrt usporedbom s trenutnim cijenama proizvodnje vodika te njihovim budućim projekcijama. U raspravi je također analizirano dodavanje vodika u postojeću plinovodnu mrežu, potencijal koji ono predstavlja te moguće probleme u implementaciji, zatim mogućnost izdvajanja vodika iz plinovodne mreže te načini skladištenja vodika. Također, ukratko su opisani i načini integracije vodika u energetska mrežu, primarno kroz P2P (*engl. Power-to-power*) sustave, transport te iskorištavanje postojeće infrastrukture za eksploataciju ugljikovodika na primjeru Sjevernog Jadrana.

2. SVOJSTVA VODIKA

Vodik je bezbojan, bez mirisa, neotrovan te visoko zapaljiv plin pri standardnom tlaku i temperaturi te je najmanje gustoće od svih plinova. Upravo zbog toga što je lakši od zraka, vodik se podiže iz atmosfere te se vrlo rijetko pronalazi u čistom molekularnom obliku (Royal Society of Chemistry, 2020). Vodik korišten kao gorivo izgaranjem s kisikom predstavlja gorivo bez štetnih emisija. Energija koja se oslobađa pri izgaranju vodika u zraku, odnosno pri reakciji s kisikom, omogućava vodik da se koristi kao gorivo. Može se koristiti u gorivnim člancima te motorima s unutrašnjim izgaranjem. U novije vrijeme, koristi se u komercijalnim električnim vozilima s gorivnim člankom (automobilima i autobusima). Vodik se najčešće smatra prijenosnikom energije, zbog toga što se mora proizvesti iz primarnog izvora energije kao što je prirodni plin, ugljen ili uz pomoć obnovljivih izvora energije (Florida Solar Energy Center, 2014).

3. PROIZVODNJA I POTROŠNJA VODIKA U SVIJETU

Danas se proizvodi oko 120 milijuna tona vodika godišnje, od čega dvije trećine čini čisti vodik, a ostalu trećinu čini mješavina s drugim plinovima. Većina vodika se proizvodi i koristi u industriji na mjestu proizvodnje. Dvije trećine potrošnje vodika čine proizvodnja amonijaka i primjena u naftnim rafinerijama. Prilikom proizvodnje amonijaka, dušik se spaja s vodikom preko Haber-Bosch procesa (IRENA, 2019). Očekuje se porast potražnje za vodikom u narednim godinama kao rezultat strože zakonske regulative u zaštiti okoliša. Na porast potražnje vodika utjecala je i rafinerijska prerada (slika 3-1.) u kojoj se sve više iskorištavaju rezidualne sirovine i povećana potražnja dizelskog goriva. Sve značajniji procesi u rafinerijama su hidrodesulfurizacija, u kojoj se odsumporavanjem ulazne sirovine stvara sumporovodik, koji se koristi u Clausovom procesu ili za dobivanje sumporne kiseline, hidroizomerizacija za poboljšanje svojstava proizvedenog goriva (oktanskog broja) te procesi dearomatizacije i hidrokrekiranja koji također koriste vodik u svojim procesima. Vodik se također intenzivno primjenjuje u industriji željeza i čelika te za hidrogenaciju masti, proizvodnju stakla, pogonsko gorivo i hlađenje generatora (IRENA, 2018).



Slika 3-1. Globalna potražnja za vodikom od 1980. godine (IRENA, 2019)

3.1. Sivi vodik

Najveći dio vodika na svijetu se proizvodi iz prirodnog plina (slika 3-2.). Taj način proizvodnje vodika simbolično se naziva sivi vodik zbog emisije stakleničkih plinova u atmosferu tijekom procesa proizvodnje. Prirodni plin sadrži metan koji se koristi za proizvodnju vodika termalnim procesima, kao što su parno reformiranje metana i parcijalna oksidacija.



Slika 3-2. Udio svjetske proizvodnje vodika obzirom na izvor (Greenbiz, 2019)

Parno reformiranje metana je proces u kojem se koristi visokotemperaturna para (700°C – 1000°C) za reakciju s metanom pod tlakom između 3 i 25 bara u prisutnosti katalizatora. Pri tom nastaje sintetski plin koji predstavlja mješavinu vodika, ugljikovog monoksida i manje količine ugljikovog dioksida. Parna reformacija prirodnog plina je endotermna reakcija, što znači da je za reakciju potrebno dovodenje topline (U.S. Department of Energy, 2020).



Zatim u reakciji dodatno reagiraju ugljikov monoksid i vodena para (uz prisutnost katalizatora) kako bi se proizveo ugljikov dioksid i dodatna količina vodika (*engl. water-gas shift reaction - WGSR*) (U.S. Department of Energy, 2020).



Posljednji dio procesa podrazumijeva uklanjanje preostalog ugljikovog dioksida i drugih nečistoća iz struje plina, gdje preostaje čisti vodik. Čistoća vodika ovisi o konačnoj namjeni. Iz struje se uklanjaju sumpor, klor i ugljikov dioksid. Novija postrojenja, u kojima se iz vodika izdvajaju nečistoće pod tlakom na temelju molekularnih karakteristika i afiniteta prema adsorpcijskom materijalu (*engl. pressure swing absorption - PSA*), proizvode vodik čistoće do 99.99% (NYSERDA, 2006).

Prilikom parcijalne oksidacije, metan i drugi ugljikovodici u prirodnom plinu reagiraju s ograničenom količinom kisika (obično iz zraka) koja nije dovoljna da se ugljikovodici potpuno oksidiraju u ugljikov dioksid i vodu. Uz količinu kisika manjom od stehiometrijske, produkti reakcije sadrže većinom vodik, ugljikov monoksid i manju količinu ugljikovog dioksida (i dušik, ako je reakcija u prisutnosti zraka, a ne čistog kisika). Nakon te reakcije nastupa WGSR reakcija, u kojoj se stvara ugljikov dioksid i dodatni vodik. Parcijalna oksidacija je egzoterman proces, što znači da predaje toplinu. Proces je najčešće mnogo brži od parnog reformiranja i zahtijeva manji prostor reaktora, ali ovaj proces proizvodi manje vodika po jedinici goriva nego proces parne reformacije (U.S. Department of Energy, 2020).



3.2. Plavi vodik

Danas se većina vodika proizvodi iz fosilnih goriva bez izdvajanja ugljikovog dioksida (CO₂). Vodik proizveden parnim reformiranjem metana ima emisijski faktor od 285 g CO₂/kWh, odnosno 9,5 kg CO₂/kg vodika., dok vodik proizveden rasplinjavanjem ugljena emitira 675 g CO₂/kWh, uzimajući u obzir samo korištenje energije i procesne emisije (IRENA, 2019). Ova metoda trenutno predstavlja najekonomičniju opciju, no sukladno energetskej tranziciji, potreban je drukčiji i čišći način proizvodnje vodika.

Jedna od opcija je proizvodnja vodika iz fosilnih goriva s izdvajanjem i skladištenjem CO₂ (engl. *carbon capture and storage* - CCS), tzv. plavi vodik. Plavi vodik predstavlja prijelazno rješenje prema vodiku iz obnovljivih izvora čija cijena proizvodnje opada. Ono nudi mogućnost daljnje proizvodnje proizvođačima fosilnih goriva te s druge strane pomaže zadovoljavanju klimatskih obveza po prihvatljivoj cijeni. Proizvodnja velikih količina plavog vodika može pokriti povećanu potražnju te pokrenuti aktivnosti na tržištu vodika na regionalnoj i globalnoj razini. Pod pojmom plavi vodik podrazumijeva se i proizvodnja vodika elektrolizom korištenjem neobnovljivih izvora energije.

Proizvodnja plavog vodika ne znači nužno eliminiranje emisija ugljikovog dioksida. Očekuje se da će izdvajanje CO₂ dosegnuti maksimalnu učinkovitost od oko 85 do 95% (IRENA, 2019). Međutim, trenutni vodeći CCS projekti imaju znatno manju učinkovitost. Primjerice, Petra Nova projekt u SAD-u izdvaja samo oko trećinu dimnih plinova iz jedne od četiri jedinice pogonjene ugljenom, dok Boundary Dam projekt u Kanadi ima ukupnu učinkovitost izdvajanja CO₂ od 31% (IRENA, 2019). Uz svaki CCS sustav, potrebno je imati sustave za praćenje, izvještavanje i provjeru kako bi se osigurala maksimalna moguća učinkovitost izdvajanja i skladištenja. Konačno, investicije u CCS projekte vezane za fosilna goriva preusmjerila bi dostupni kapital od razvoja obnovljivih izvora energije natrag na fosilna goriva, što bi zbog očekivanog porasta cijene emisija CO₂ bilo neizbježno. Uzimajući u obzir povećane zahtjeve za uvođenjem obnovljivih izvora energije do 2030. godine, moguće je da ova opcija ne predstavlja najučinkovitije korištenje ograničenih financijskih sredstava (IRENA, 2019).

U 2019. godini u svijetu su postojala dva funkcionalna CCS projekta koja su povezana s proizvodnjom vodika. Oba projekta su vezana uz rafinerije, gdje se vodik proizvodi parnim reformiranjem metana te se koristi u procesima unutar rafinerije. Jedno od njih je postrojenje Quest u Kanadi, koje godišnje utisne oko 1 MT CO₂, uz početnu učinkovitost izdvajanja CO₂ od 80%, no ta se učinkovitost značajno smanjila kroz vrijeme. Cijena ovog projekta iznosila je 657 milijuna američkih dolara (IRENA, 2019). Drugi projekt je u vlasništvu kompanije Air Products u Port Arthur, Texasu, koji koristi izdvojeni CO₂ za EOR projekte, koji je ujedno bio i prvi takav projekt na svijetu. Izdvajanje CO₂ iz ovog postrojenja značajno je zbog činjenice da

proizvodni kapacitet iznosi 5% od ukupnog kapaciteta parnog reformiranja metana u SAD-u koji iznosi 9 MT godišnje, dok globalni kapacitet iznosi 65 MT vodika godišnje (Preston, 2014).

3.3. Zeleni vodik

Zeleni vodik predstavlja vodik proizveden na održiv način, odnosno korištenjem obnovljivih izvora energije. To se postiže u elektrolizatorima, uređajima koji razdvajaju vodu na vodik i kisik korištenjem električne energije. Kada se ta struja proizvede iz obnovljivih izvora energije, vodik postaje prijenosnik obnovljive energije. Elektrolizatori mogu pomoći u integraciji varijabilnih obnovljivih izvora energije u energetska mrežu balansiranjem sustava tijekom niske proizvodnje (IRENA 2018).

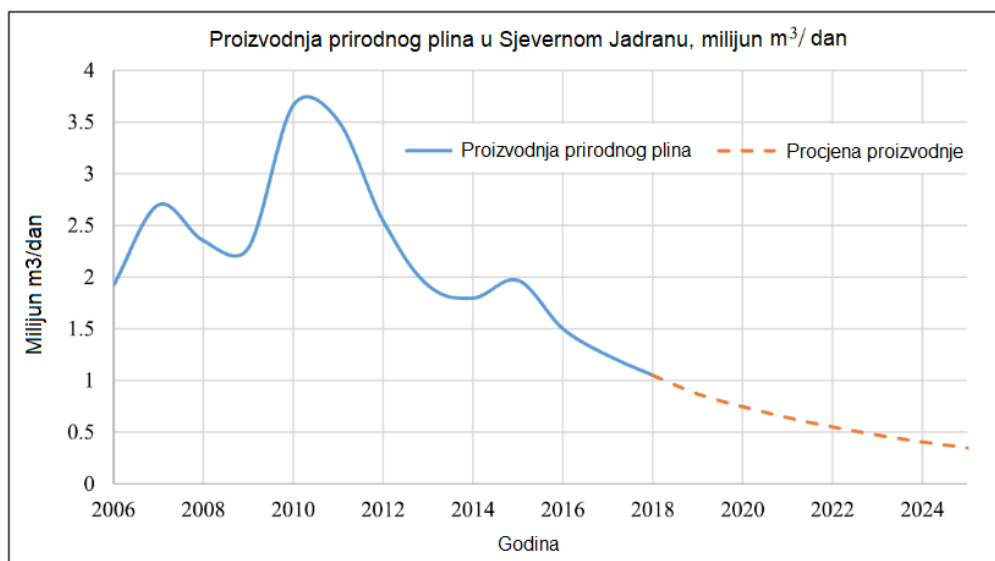
Ključne tehnologije proizvodnje zelenog vodika su u stalnom razvoju. Dodatnim ulaganjem u njihov razvoj cijena proizvodnje će se spuštati i eventualno u budućnosti biti konkurentna na tržištu. Konkretno, elektrolizator s protonski propusnom membranom te gorivni članci se približavaju tehnološkoj zrelosti i cjenovnoj konkurentnosti. U pojedinim regijama (Kalifornija, Japan, zapadna Europa) već je započelo planiranje i izvođenje komercijalnih projekata (IRENA, 2018). U fokusu su regije u kojima je potrebna minimalna nova infrastruktura, odnosno iskorištenje postojeće te one u kojima se vodik pokazuje kao najbolja opcija za zadovoljavanje kriterija zadanih klimatskim ciljevima. Inicijalni projekti se fokusiraju na primjene na široj razini, odnosno industriju (petrokemijska, čelična) i teški transport (autobusi, kamioni, morski transport, avijacija). Također, elektrogoriva (*e-fuels*), odnosno tekuća goriva proizvedena iz obnovljive energije imaju mogućnost zamijeniti fosilna goriva bez potrebe za promjenom tehnologije konačnih oblika trošila (IRENA, 2018). To su sintetska goriva bazirana na zelenom vodiku koji se u reaktoru miješa s ugljikovim dioksidom stvarajući sintetski plin koji prelazi u tekuće stanje te se dalje rafinira stvarajući primjerice e-dizel ili e-kerozin. Takva goriva se u određenoj mjeri mogu miješati s postojećim gorivima u motorima s unutarnjim izgaranjem (IRENA, 2018).

Potrebni preduvjet svemu navedenom je razvojna politika i zakonska regulativa kako bi se potaknule privatne investicije u istraživanje, razvoj i izgradnju projekata. Zakonski okvir treba potaknuti potražnju za vodikom mjerama kao što su primjerice ograničenje emisija i cijena njihovih naknada te zakonske odredbe za uvođenje dijela obnovljivih izvora energije u potrošnji industrije, kako bi se opravдалo ulaganje u zeleni vodik. Također, potrebna je financijska potpora (sufinanciranje, smanjenje poreza) kako bi se pokrila početna razlika između cijene novog proizvoda koja će biti viša nego cijena energenata na tržištu (IRENA, 2018).

3.3.1. Mogućnost proizvodnje zelenog vodika korištenjem postojeće plinske infrastrukture u sjevernom Jadranu

Prestankom eksploatacije ugljikovodika na odobalnim postrojenjima, potrebno je započeti proces dekomisije postojeće infrastrukture. Uklanjanje te infrastrukture može biti ekonomski i tehnički zahtijevno, energetske intenzivno te opasno po okoliš i morska staništa. Jedna od mogućnosti je prenamjena takve infrastrukture u odobalne vjetroelektrane i postavljanje infrastrukture za kemijsku konverziju električne energije. Ako se ekonomski dvojbeni projekti proizvodnje „plave energije“ promatraju kroz aspekt izbjegavanja troškova dekomisije postrojenja, takvi projekti mogu postati komercijalno isplativi (Klabučar et al., 2019).

Proizvodnja prirodnog plina u Jadranu započela je 1998. godine te se eksploatacija trenutno odvija na tri eksploatacijska polja iz 51 bušotine spojene na 19 proizvodnih platformi te jednu kompresorsku platformu. Proizvodnja je dosegla svoj vrhunac 2010. godine s $1,3 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{god}$, dok su najveće rezerve (1P) od $13,21 \times 10^9 \text{ m}^3$ zabilježene 2007. godine (Klabučar et al., 2019). Od tada, rezerve i proizvodnja prirodnog plina (slika 3-3.) su u značajnom padu zbog pada ležišnog tlaka, porastu udjela vode u ležištu i općenitoj iscrpljenosti plinskih rezervi. Ukoliko u bližoj budućnosti ne dođe do značajnog otkrića novih rezervi, vrlo brzo se može očekivati dosezanje granice ekonomske isplativosti eksploatacije (Klabučar et al., 2019).



Slika 3-3. Predviđanje proizvodnje prirodnog plina iz eksploatacijskih polja u sjevernom Jadranu (Klabučar et al., 2019).

Proračunima koji su izrađeni od strane kompanija INAgip i Edina izračunato je da bi ukupan trošak dekomisije i uklanjanja svih 20 platformi iz sjevernog Jadrana iznosilo 93,5 milijuna eura, pri čemu se najveći dio (25 milijuna eura) odnosi na trošak uklanjanja pet proizvodnih platformi i jedne kompresorske platforme s polja „Ivana“ (Zelenko, 2020). Sam proces od prestanka proizvodnje do čišćenja i pregleda terena trajao bi oko 6 godina. Također, proces dekomisije tijekom izvođenja može predstavljati veliki ekološki rizik, osobito u slučaju akcidenta (Karasalihović Sedlar et al., 2019). Iz tog razloga, analizirano je nekoliko opcija prenamjene postojeće infrastrukture nakon kraja ekonomske opravdanosti eksploatacije ugljikovodika na tom području. Neke od opcija za realizaciju proizvodnje „plave“ energije su:

- proizvodnja električne energije i transmisija visokonaponskom elektroenergetskom mrežom na kopno,
- proizvodnja električne energije za korištenje u procesu elektrolize,
- proizvodnja električne energije za korištenje u procesu metanacije,
- proizvodnja biogoriva pomoću algi te
- stvaranje umjenih grebena za uzgoj riba i školjki (Karasalihović Sedlar et al., 2019).

Provedena je analiza i izračun proizvodnje električne energije iz vjetroelektrane instalirane snage 5 MW na temelju prosječnih dnevnih i mjesečnih brzina vjetra s plinske proizvodne platforme *Annamaria A*. Izračunom je utvrđeno da bi prosječna godišnja proizvodnja električne energije iznosila 4362 MWh_e, što se može konvertirati u energiju vodika pri donjoj ogrjevnoj vrijednosti (119.96 MJ/kg) u iznosu od 2835 MWh_t, odnosno oko 85 tona vodika godišnje, uz pretpostavljenu učinkovitost PEM elektrolizatora od 65% (Klabučar et al., 2019). Transformacijom svog proizvedenog vodika u električnu energiju primjenom tehnologije gorivnih članaka moguće je proizvesti 1701 MWh_e, uz pretpostavku učinkovitosti gorivnog članka od 60%, odnosno ukupnu učinkovitost P2G2P sustava od 39% (Klabučar et al., 2019). Tablica 3-1. prikazuje trenutnu i predviđenu proizvodnju prirodnog plina, proizvodnju električne energije iz proizvedenog plina uz učinkovitost postrojenja od 60% te broj potrebnih vjetroturbina instalirane snage 5 MW.

Tablica 3-1. Usporedba zamjenjivosti proizvodnje prirodnog plina i obnovljivih izvora energije u sjevernom Jadranu (Klabučar et al., 2019)

	2018	2020	2022	2024	2026
Proizvodnja prirodnog plina (x10 ⁶ m ³)	383,1	272,4	200,8	148,0	109,1
Proizvodnja električne energije iz prirodnog plina (x10 ⁶ MWh _e) uz η=60%	2,094	1,489	1,098	0,809	0,596
Broj vjetroelektrana (5 MW) potrebnih za istu količinu proizvedene energije	480	341	252	185	137

Iz prikazanog se može zaključiti kako proizvodnja „plave“ energije u bliskoj budućnosti ne može parirati proizvodnji energije iz ugljikovodika. Naime, trenutno je potrebno nekoliko stotina vjetroelektrana kako bi proizvodnja iz obnovljivih izvora bila ekvivalentna proizvodnji energije iz fosilnih goriva. Ta činjenica potencijalno može odvratiti kompanije da odgode odluku o dekomisiji odobalnih konstrukcija (Klabučar et al., 2019). Također, analiza je pokazala da je najadekvatnija prenamjena proizvodne infrastrukture na sjevernom Jadranu proizvodnja električne energije iz odobalnih vjetroelektrana kada obnovljivi izvori energije ne predstavljaju značajan udio u proizvodnji električne energije. Međutim, kada obnovljivi izvori energije

dosegnu značajan porast tog udjela, najadekvatnija opcija bi u tom slučaju bila proizvodnja električne struje i proizvodnja vodika kako bi se eliminirala potreba za odbacivanjem dijela proizvedene energije zbog ograničenog kapaciteta elektroenergetskog sustava (Klabučar et al., 2019).

3.4. Ekonomski parametri proizvodnje plavog i zelenog vodika

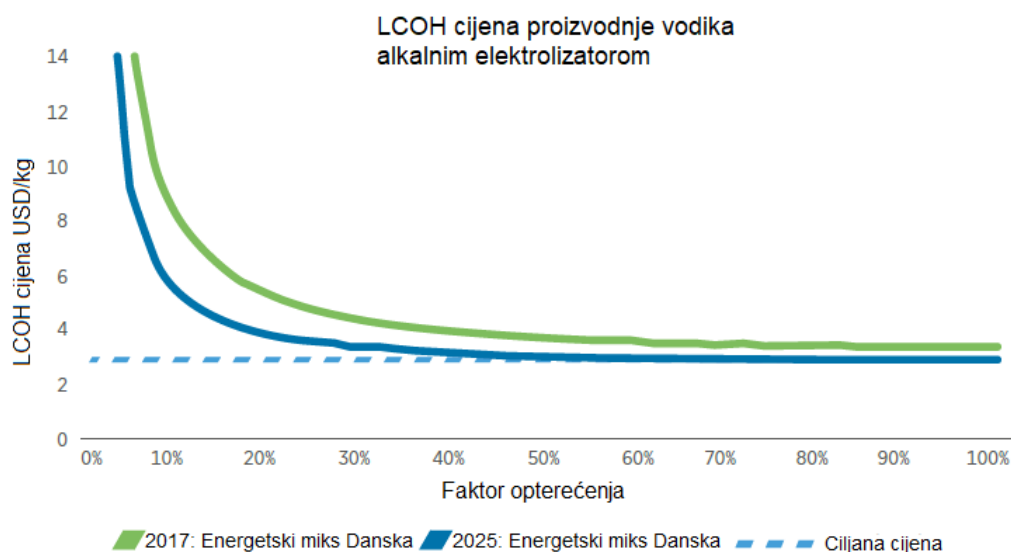
Postoje tri ključna parametra za ekonomsku opravdanost proizvodnje vodika iz obnovljivih izvora (IRENA, 2019):

- kapitalna investicija elektrolizatora,
- cijena obnovljivog izvora energije koji se koristi iskazan kao LCOE (*engl. levelized cost of energy*) te
- broj operativnih sati u jednoj godini (faktor opterećenja).

LCOE vrijednosti se regionalno značajno razlikuju, od cijena na lokalnom tržištu rada do dostupnosti energetskog resursa. Primjerice, LCOE za vjetroelektrane na kopnu kreće se od 28,72 USD/MWh u regijama s najvećom kvalitetom vjetra kao resursa do 62,72 USD/MWh u regijama s slabom kvalitetom resursa i visokim kapitalnim troškovima izgradnje (EIA, 2020). Obzirom da će se vjetroelektrane vrlo vjerojatno izgraditi na mjestima koje nude niske troškove i visoke vrijednosti, ponderirana aritmetička sredina je bliža donjoj margini troškova i iznosi 34,10 USD/MWh te 30,39 USD/MWh za fotonaponske ćelije za postrojenja koja s radom kreću 2025. godine (EIA, 2020).

Povećanjem radnih sati elektrolizatora u jednoj godini, odnosno faktora opterećenja, smanjuje se cijena proizvodnje jedinice vodika. Općenito bi s današnjim cijenama investicija faktor opterećenja trebao prelaziti 50%, no gotovo optimalni rezultati postižu se već i iznad 35% (IRENA, 2019). Također, hibridni sustavi (kombinacija solarne i vjetroelektrane) doimaju se kao obećavajuće rješenje te im faktor opterećenja može i značajno prelaziti 50% na mjestima kao što su pustinja Atacama u Čileu gdje su oba energetska resursa naizmjenično dostupna. Na slici 3-4. prikazana je ovisnost cijene proizvodnje vodika u Danskoj (*engl. levelized cost of*

hydrogen - LCOH) u alkalnom elektrolizatoru spojenom na električni mrežni sustav, o faktoru opterećenja. Cijene su iskazane obzirom na energetski miks za proizvodnju električne energije iz 2017. godine (zelena linija) te predviđene cijene 2025. godine (plava linija). Isprekidana linija predstavlja ciljanu cijenu proizvodnje. Danska je 2017. godine zadovoljila gotovo polovicu svojih potreba za električnom energijom iz vjetroelektrana, a do 2027. godine planirano je zadovoljiti iznad 90% (Energinet DK, 2018).

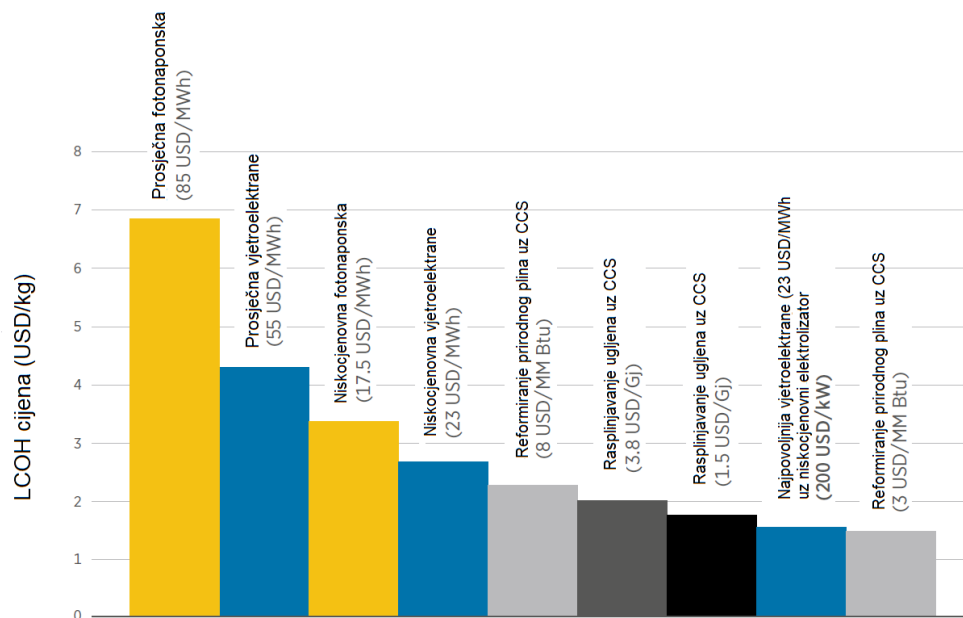


Slika 3-4. Ovisnost cijene proizvodnje vodika u alkalnom elektrolizatoru o faktoru opterećenja (IRENA, 2019)

Cijena proizvodnje vodika s fosilnim gorivima kao izvorom uz primjenu CCS tehnologije kreće se između 1,25 dolara do 2,50 dolara po kilogramu proizvedenog vodika, pri čemu se u obzir uzima cijena ulaznog goriva od 1,90 do 5,70 USD/GJ (IRENA, 2019). Kako bi proizvodnja zelenog vodika bila konkurentna na tržištu, cijena proizvodnje bi morala biti niža od 2,50 dolara po kilogramu vodika, no ova brojka također ovisi je li proizvodnja centralizirana ili decentralizirana, tržišnom segmentu i ostalim faktorima (IRENA, 2019).

Na slici 3-5. prikazana je usporedba cijene proizvodnje vodika ovisno o obliku proizvodnje i vrsti korištenog goriva. Za prva četiri stupca pretpostavljena je cijena kapitalne investicije elektrolizatora od 840 USD po kilovatu instalirane snage, uz učinkovitost od 65%.

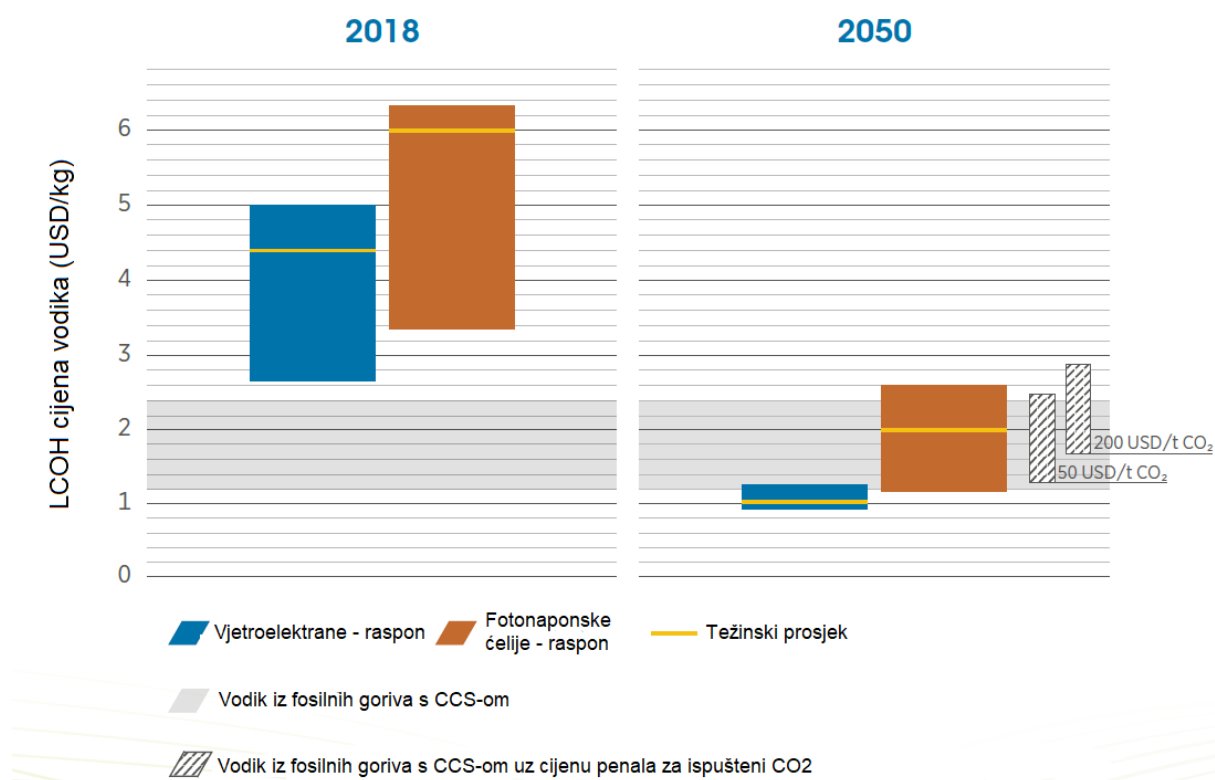
Faktor opterećenja generaliziran je na 48% za vjetroelektrane te 26% za fotonaponske ćelije (IRENA, 2019).



Slika 3-5. Usporedba cijene proizvodnje vodika ovisno o obliku proizvodnje i vrsti korištenog goriva (IRENA, 2019)

Slika pokazuje da bi proizvodnja vodika iz obnovljivih izvora energije bila tržišno kompetentna s konvencionalnom proizvodnjom iz fosilnih goriva, ali u vrlo ograničenim okviru. Takva mogućnost podrazumijeva cijenu proizvodnje električne energije iz vjetroelektrana od 23 USD/MWh, što je najbolji zabilježeni slučaj u projektima u Brazilu i Saudijskoj Arabiji. Također, pri tome je u obzir uzeta vrlo niska cijena elektrolizatora od 200 USD po instaliranom kilovatu snage, što se procjenjuje da će biti moguće tek 2040. godine (IRENA, 2019).

Osim niske cijene struje iz obnovljivih izvora energije, važno je osigurati i visoki faktor opterećenja elektrolizatora. Na slici 3-6. prikazana je usporedba LCOH vrijednosti (*engl. levelized cost of hydrogen*) između vodika iz fosilnih goriva i obnovljivih izvora energije. Vjetar kao resurs koji bi bio dostupan 4161 sat godišnje i solarna energija s 2356 sati rezultiraju boljom ekonomičnosti, no i dalje nisu dovoljni za tržišnu kompetentnost (IRENA, 2019). Vrijednosti koje su korištene za 2018. godinu i one koje su pretpostavljene za 2050. godinu prikazane su u tablici 3-2.



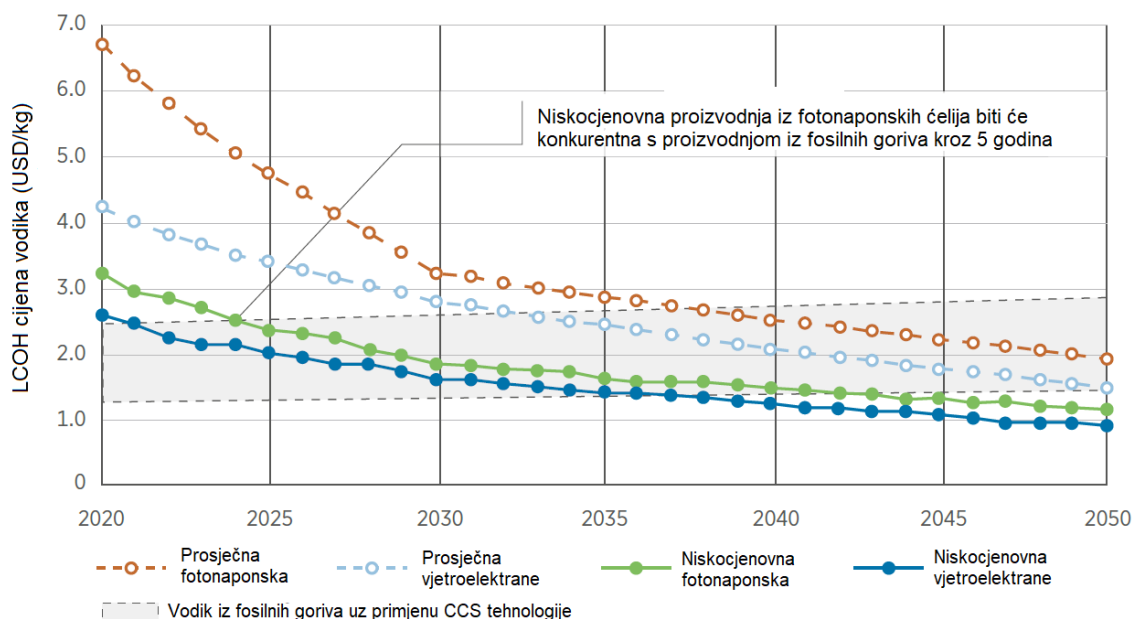
Slika 3-6. Usporedba LCOH vrijednosti (*engl. levelized cost of hydrogen*) između vodika iz fosilnih goriva i obnovljivih izvora energije (IRENA, 2019)

Tablica 3-2. Podaci cijena i faktora opterećenja korišteni na slici 3-6. (modificirano iz izvora IRENA, 2019)

	cijena elektrolizatora	Vjetar - prosjek		Vjetar - najbolji slučaj		Fotonaponske ćelije - prosjek		Fotonaponske ćelije - najbolji slučaj	
		faktor opterećenja	LCOE	faktor opterećenja	LCOE	faktor opterećenja	LCOE	faktor opterećenja	LCOE
2018	840 USD/kW	34%	55 USD/MWh	47%	23 USD/MWh	18%	85 USD/MWh	27%	18 USD/MWh
2050	200 USD/kW	45%	23 USD/MWh	63%	11 USD/MWh	18%	22 USD/MWh	27%	4,50 USD/MWh

Vodik se može proizvoditi u velikim, specijalno namjenjenim, postrojenjima za proizvodnju energije te se transportirati prema središtima potražnje. Ovaj model bi omogućio razvoj velikih vjetroelektrana te solarnih elektrana, kao i drugih vrsta obnovljivih izvora energije kao što su hidroenergija te geotermalna, ovisno o potencijalu resursa na određenom prostoru. Također, na ovaj način se može iskoristiti neiskorišteni kapacitet prijenosne mreže. Ako je elektrolizator spojen na mrežni sustav, vodik se može proizvoditi u razdobljima niske cijene energije u dnevnim fluktuacijama na tržištu ili konstantno uz postojanje ugovora o otkupu električne energije. U prvom slučaju proizvodnja se odvija tijekom niskih i srednjih cijena energije. Određeni dio sati proizvodnje odvijat će se i tijekom visokih cijena energije, što će utjecati na povećanje cijene proizvodnje vodika. U slučaju konstantne proizvodnje pod PPA (*engl. Power Purchase Agreement*) ugovorima, povećava se ukupna učinkovitost procesa te se smanjuje cijena proizvodnje vodika, no takav način proizvodnje smanjuje fleksibilnost energetskeg sustava (IRENA, 2019).

Slika 3-7. predstavlja predviđeno kretanje cijena proizvodnje vodika. Pretpostavlja se da će do 2050. godine ukupna instalirana snaga elektrolizatora u svijetu biti oko 1700 GW. Uz taj razvoj te uz dosadašnji tijek razvoja usmjeren na smanjenje cijena, cijena elektrolizatora trebala bi se spustiti na 375 USD po instaliranom kilovatu, u odnosu na današnjih 840 USD/kW (IRENA, 2019). Na grafu je pretpostavljeno linearno smanjenje cijena elektrolizatora, u navedenim okvirima, do 2050. godine. Također, pretpostavljeno je i poskupljenje cijena naknada za emisije CO₂ na 200 USD/t do 2050. godine. Cijena proizvodnje obnovljivih izvora energije preuzeta je iz tablice 3-2. Uz takav razvoj događaja, do 2040. godine svi oblici proizvodnje vodika iz obnovljivih izvora energije trebali bi dostići cjenovnu kompetentnost s proizvodnjom vodika iz fosilnih goriva (IRENA, 2019).



Slika 3-7. Predviđeno kretanje cijena proizvodnje vodika (IRENA, 2019)

3.4.1. Mogućnosti transporta vodika

Međunarodno tržište i transport vodika može se smatrati slično prirodnom plinu te će vrlo vjerojatno postojati potreba za transportom vodika na velike udaljenosti. Kao i prirodni plin, vodik je zbog fizičkih svojstava potrebno komprimirati ili ukapljiti za potrebe transporta, ili kemijskom pretvorbom stvoriti amonijak, metanol ili neki drugi organski tekući prijenosnik vodika, što bi uzrokovalo određeni gubitak energije. Najperspektivniji oblici transporta trenutno predstavljaju ukapljeni vodik te sinteza u amonijak uz krekiranje u vodik na mjestu destinacije. Također, transport u obliku metilcikloheksana predstavlja potencijalnu opciju no trenutno je cjenovno nekompetentan s prethodno navedenim alternativama (IRENA, 2019).

Najveći trenutni nedostatak ukapljivanja vodika je visoka energetska intenzivnost procesa pri kojem se gubi oko 45% energije sadržane u vodik u zbog vrlo niskog vrelišta vodika od oko - 250°C (IRENA, 2019). Transport u obliku amonijaka također zahtijeva značajnu količinu energije u procesima sinteze i krekiranja. Očekuje se tehnološki razvoj u ovom smjeru te značajno snižavnje troškova, osobito na lokacijama gdje nema potrebe za krekiranjem, odnosno ondje gdje se amonijak može koristiti kao ulazna sirovina. No, u slučajevima kada je

potreban vodik u čistom obliku (primjerice u gorivnim člancima) tada ukapljivanje predstavlja najučinkovitiji oblik transporta. Spomenuto je da se vodik može pohraniti i transportirati i u drugim tekućim organskim prijenosnicima, koji su potencijalno ekonomični, sigurni i jednostavni za upotrebu (metanol, metilcikloheksan, fenazin). Pri tome se vodik zasićuje s drugim komponentama u egzotermnom procesu na visokom tlaku i temperaturi te se vraća u čisti oblik endotermnim procesom dehidrogenacije na visokoj temperaturi i pri atmosferskom tlaku (IRENA, 2019).

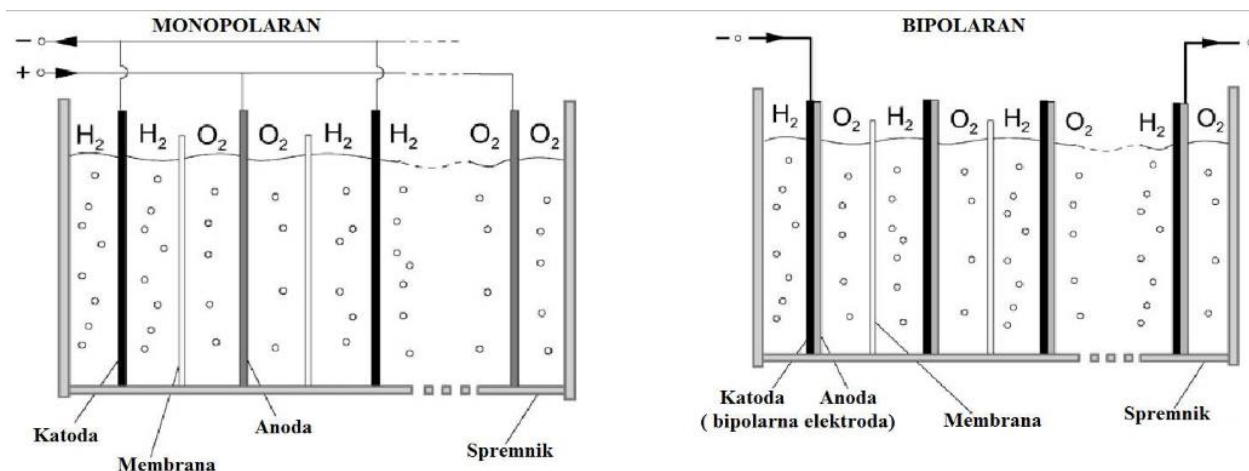
4. ELEKTROLIZATORI

Elektrolizatori su jedinice u kojima se odvija proces elektrolize vode. Kada izvor električne energije za proces dolazi iz obnovljivog izvora energije, vodik proizveden u elektrolizatorima nema ugljični otisak (<https://covertelpower.com.au>, 2016). Trenutno su u primjeni ili razvoju tri oblika elektrolizatora. To su alkalni, PEM i SOEC elektrolizatori.

4.1. Alkalni elektrolizatori

Alkalni elektrolizatori predstavljaju zrelu tehnologiju koja je u kemijskoj industriji u upotrebi još od 1920-ih godina, primjerice u proizvodnji klora. Kao elektrolit koristi se otopina kalijevog hidroksida, odnosno natrijevog hidroksida u vodi. Alkalni elektrolizatori postižu najvišu iskoristivost pri temperaturama između 60 °C i 90 °C. Konvencionalni alkalni elektrolizatori rade na naponima između 1,8 V i 2,2 V te imaju gustoću električne struje ispod 0,4 A/cm² (Vedrina, 2014). Napredni alkalni elektrolizatori imaju nešto niži radni napon te gustoću električne struje i do 2 A/cm². Raspon proizvodnje vodika iz takvih jedinica je vrlo širok obzirom na primjenu, a doseže i do 100 m³/h (Vedrina, 2014).

U smislu načina spajanja na strujni krug, postoje bipolarni i monopolarni elektrolizatori. Kod bipolarnog elektrolizatora članci su povezani serijski, odnosno ista elektroda ima ulogu i anode i katode. Kod monopolarnog elektrolizatora članci su povezani paralelno; jedna elektroda predstavlja anodu, a druga katodu (slika 4-1.).



Slika 4-1. Shema monopolarnog i bipolarnog alkalnog elektrolizatora (Vedrina, 2014)

Danas se većinom komercijalno primjenjuju bipolarni elektrilizatori. Njihova prednost nad monopolarnim je kompaktnost, odnosno struja treba preći manji put kroz ožičenje i elektrode koje su vrlo blizu, dok je membrana vrlo tanka. To smanjuje gubitke koji se javljaju uslijed električnih otpora, što povećava iskoristivost elektrolizatora. Nedostatak im je što zahtijevaju kompleksnu konstrukciju zbog kompaktnosti i visokih tlakova unutar elektrolizatora. Za razliku od bipolarnih, monopolarni elektrolizatori su jednostavni za izgradnju, no velike jakosti električne struje uz male iznose napona uzrokuju velike električne gubitke (Vedrina, 2014).

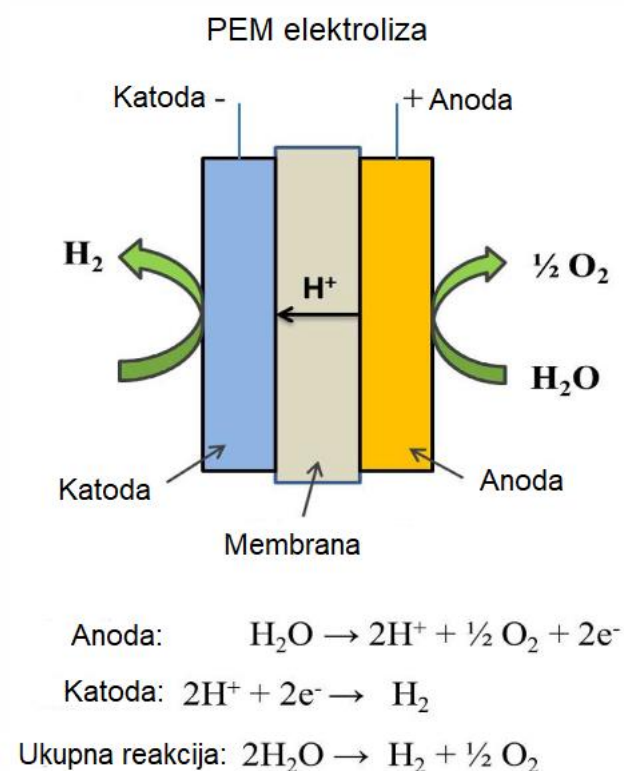
Alkalni elektrolizatori imaju niže kapitalne troškove od PEM elektrolizatora, no ta razlika se značajno smanjuje posljednjih godina. Životni vijek alkalnih elektrolizatora dva puta je veći od PEM elektrolizatora te se očekuje da će se taj trend nastaviti i u budućnosti. No, tehnologija alkalnih elektrolizatora nije namijenjena fleksibilnosti, nego se razvoj bazirao na konstantnoj razini proizvodnje vodika kako bi se zadovoljile industrijske potrebe (IRENA, 2018).

4.2. PEM elektrolizatori

PEM elektrolizator, odnosno elektrolizator s protonski propusnom membranom (*engl. Proton Exchange Membrane*) je brzo rastuća tehnologija te u novije vrijeme ulazi u komercijalnu primjenu. PEM elektrolizatori imaju određene prednosti kao što su kompaktan

dizajn, visoka gustoća struje (preko 2 A/cm²), visoka učinkovitost, brzi odaziv, nizak ugljični otisak, rad na niskim temperaturama (20 °C do 80 °C) te visoko čisti vodik kao proizvod (Kumar i Himabindu, 2019). Održavanje PEM elektrolizatora je također vrlo jednostavno. Ono što ih čini skupljima od alkalnih elektrolizatora su plemeniti metali; platina u katodi te iridij i rubidij u anodi (IRENA, 2018).

PEM elektroliza se postiže upumpavanjem vode na strani anode, gdje se odvaja na kisik, protone i elektrone. Protoni se zatim gibaju kroz protonski propusnu membranu prema katodi. Elektroni izlaze iz anode kroz vanjski strujni krug, koji pokreće reakciju (napon članka). U katodi, protoni i elektroni se ponovno spajaju i tvore čisti vodik, kao što je prikazano na slici 4-2. (IRENA, 2018).



Slika 4-2. Shema rada PEM elektrolizatora (Kumar i Himabindu, 2019)

Elektrolizatori s protonski propusnom membranom imaju veću fleksibilnost i brži odaziv nego trenutna alkalna tehnologija. To im omogućuje značajnu prednost zbog mogućnosti iskorištavanja potencijala proizvodnje vodika iz nestalnih obnovljivih izvora energije. Također, PEM elektrolizatori proizvode vodik na većem tlaku od alkalnih elektrolizatora, čime se smanjuje potreba kompresije u transportnom sustavu te tako opravdavaju veću cijenu u slučaju kada se proizvedeni vodik transportira cjevovodom (IRENA, 2018).

4.3. SOEC elektrolizatori

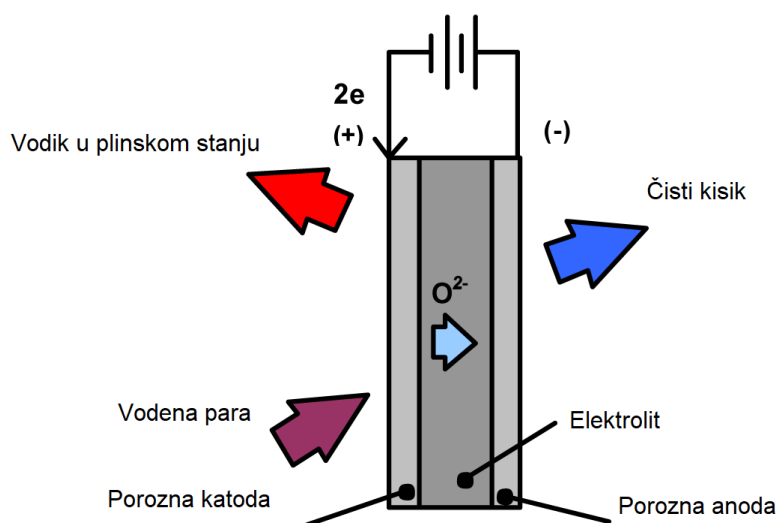
Elektrolizator s krutim oksidom (*engl. Solid Oxide Electrolysis Cell – SOEC*) radi na vrlo visokim temperaturama (700 °C do 1000 °C) zbog čega imaju visoku efikasnost. Visokotemperaturna elektroliza je ekonomičnija od niskotemperaturne zbog toga što je proces elektrolize učinkovitiji s porastom temperature. Teoretski, pri temperaturi od 2500 °C električna energija je nepotrebna jer se voda razlaže kroz proces termolize, no zbog nepraktičnosti taj se proces ne razmatra (DTU Energy, 2019).

U ovoj vrsti elektrolizatora, vodena para se dovodi na katodu, gdje se događa odvajanje na vodik i kisikove ione. Kisikovi ioni se zatim prenose elektrolitom na stranu anode gdje ponovno reagiraju i tvore molekularni kisik (slika 4-3.). Za razliku od PEM elektrolizatora, potrebno je pročišćavanje izlaznog plina koji se sastoji od mješavine vodika i visokotemperaturne vodene pare. Nositelj naboja su kisikovi ioni, najčešći elektrolit je keramička membrana te tipične gustoće struje variraju između 0,5 i 1 A/cm² (VTT Technical Research Centre of Finland, 2018).

SOEC se također može koristiti za elektrolizu ugljikovog dioksida u ugljikov monoksid. Ako se istodobno elektrolizira i voda, stvara se mješavina vodika i ugljikovog monoksida. Ova mješavina naziva se sintetski plin (*eng. syngas*). Na ovaj način, tekuća transportna goriva mogu se proizvesti sintetski (DTU Energy, 2019).

Ključna odlika SOEC elektrolizatora je životni vijek sustava. 2017. godine najmoderniji sustavi imali su životni vijek od 10 000 radnih sati, dok se razvojne projekcije za 2020. godinu

kreću između 40 000 i 50 000 radnih sati (VTT Technical Research Centre of Finland, 2018). SOEC elektrolizatori bi trebali imati veću učinkovitost od PEM i alkalnih elektrolizatora. Međutim, SOEC je najnovija tehnologija, bez komercijalne primjene, osim probne u laboratorijima i manjim demonstracijskim razinama. Njihov kapitalni trošak je za sada veći, no njihova proizvodnja zahtijeva pretežno keramiku i, u manjim količinama, rijetke metale u membrani, odnosno relativno jeftine materijale, osobito u usporedbi s PEM elektrolizatorima. No, oni zahtijevaju visoku radnu temperaturu, za čiju se dobavu iz čistog izvora za sada jedino razmatraju geotermalna i koncentrirajuća solarna energija (IRENA, 2018).



Slika 4-3. Shema rada SOEC elektrolizatora (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:High-temperature_electrolysis.png, 2020)

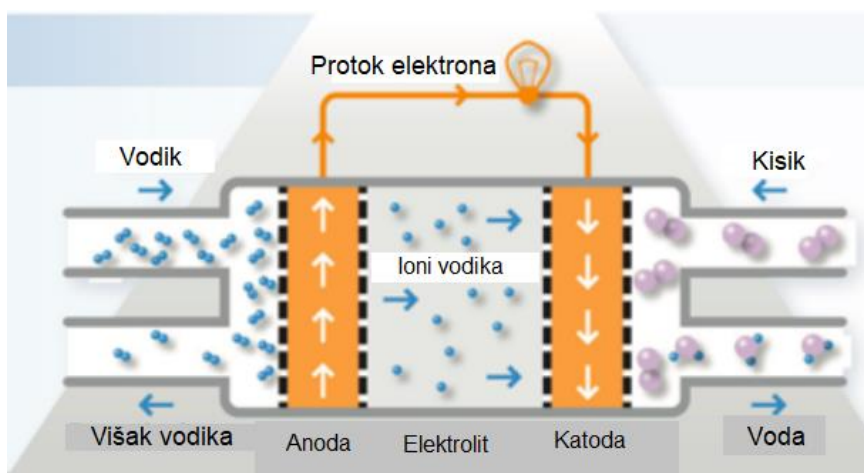
5. VRSTE GORIVNIH ČLANAKA

Gorivni članak je elektrokemijski uređaj koji pomoću reaktanata, odnosno vodika i kisika, na elektrodama konvertira kemijsku energiju goriva u električnu energiju i toplinu (Sundén, 2019). Iako u samom procesu nema izgaranja, vodik se naziva gorivom, no ono oksidira elektrokemijski. Tijekom oksidacije, atomi vodika reagiraju s atomima kisika i tvore vodu. U tom procesu se otpuštaju elektroni koji prolaze kroz vanjski strujni krug kao električna struja. Ovaj proces je obrnut od onog koji se odvija u elektrolizatoru. Svi gorivni članci se

temelje na dvije elektrode između kojih se nalazi čvrsti ili tekući elektrolit koji prenosi električno nabijene čestice između njih. Često se koristi i katalizator kako bi se ubrzala reakcija na elektrodama. Vrste gorivnih članaka najčešće se razlikuju po vrsti elektrolita koji se u njima koristi (Hydrogen Europe, 2017).

5.1. Gorivni članak s krutim oksidom

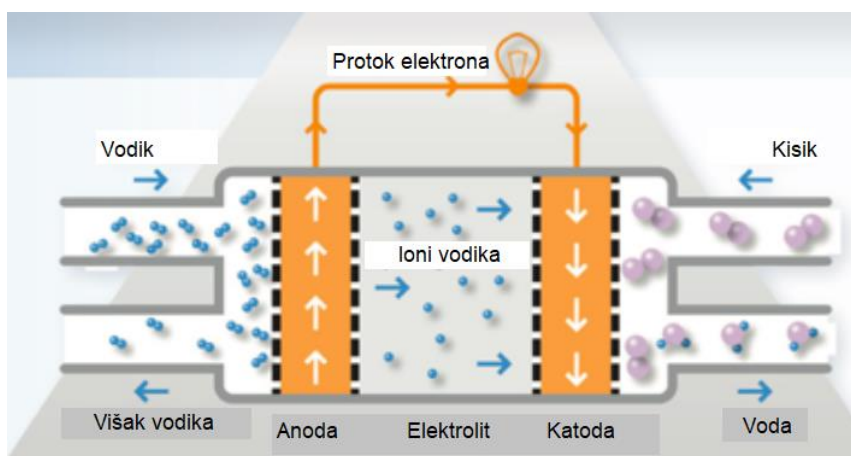
Gorivni članak s krutim oksidom (*engl. Solid Oxide Fuel Cells – SOFC*) koristi čvrsti, neporozni keramički element (cirkonijev oksid) kao elektrolizator (slika 5-1.). Zbog korištenja čvrstog elektrolita, članci se ne moraju izraditi u tanjurastoj izvedbi karakterističnoj ostalim vrstama gorivnih članaka. Ove vrste gorivnih članaka imaju učinkovitost od oko 50% do 60% (Hydrogen Europe, 2017). Radna temperatura im je vrlo visoka, između 500°C i 1000°C te zbog tako visoke temperature ne zahtijevaju vrlo skupi platinasti katalizator (kao primjerice PEM gorivni članak). Također, nisu podložni zagađenju katalizatora ugljikovim monoksidom. Međutim, potrebno je izdvojiti sumpor prije ulaska u ćeliju korištenjem adsorbenata. Gorivni članak s krutim oksidom ima brojne primjene, s izlaznom snagom od 100 W do 2 MW (Hydrogen Europe, 2017).



Slika 5-1. SOFC gorivni članak (Hydrogen Europe, 2017)

5.2. Gorivni članak s protonski propusnom membranom

Gorivni članci s protonski propusnom membranom (*engl. Proton Exchange Membrane Fuel Cells – PEMFC ili Polymer Electrolyte Fuel Cells*) koriste polimernu membranu kao elektrolit te porozne ugljične elektrode koje sadrže platinasti katalizator (slika 5-2.). Ova vrsta gorivnih članaka za rad zahtijeva čisti vodik, koji se doprema iz spremnika čistog vodika te kisik iz zraka. Imaju nisku radnu temperaturu (oko 80°C) te su prikladni za mobilnu primjenu (Hydrogen Europe, 2017). Njihova glavna prednost je što mogu relativno brzo dosegnuti radnu temperaturu. Glavni nedostatak je taj što koriste vrlo skupi katalizator od platine. Također, platinasti katalizator je vrlo osjetljiv na zagađenje ugljikovim monoksidom, što može zahtijevati dodatan reaktor za pročišćavanje goriva ako vodik dolazi iz izvora kao što su ugljikovodici ili alkohol. Sve navedeno čini ovu vrstu gorivnih članaka skupima za primjenu te se provode istraživanja u cilju smanjenja ili eliminacije uporabe platine. Između ostalog, katalizator od platine se može reciklirati (Hydrogen Europe, 2017).

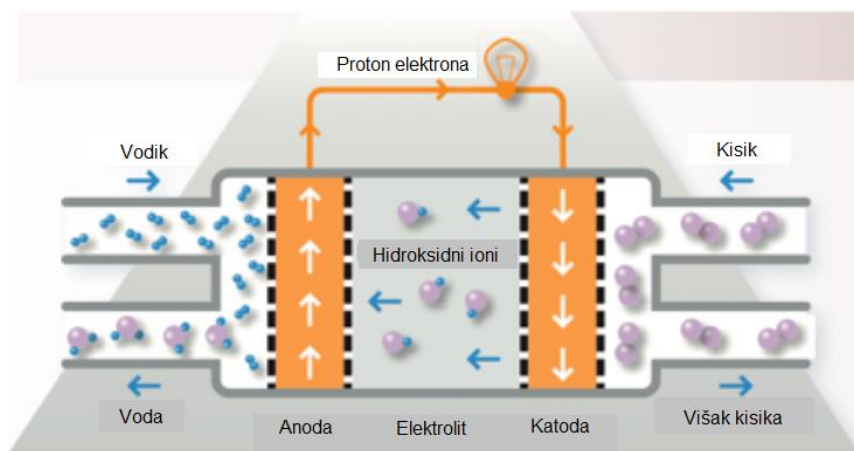


Slika 5-2. PEMFC elektrolizator (Hydrogen Europe, 2017)

5.3. Alkalni gorivni članak

Alkalni gorivni članci (*engl. Alkaline Fuel Cells – AFC*) (slika 5-3.) su prvi razvijeni gorivni članci u svrhu korištenja u američkom svemirskom programu. Ova vrsta gorivnih članaka koristi otopinu kalijeva hidroksida kao elektrolit te širok raspon neplemenitih metala

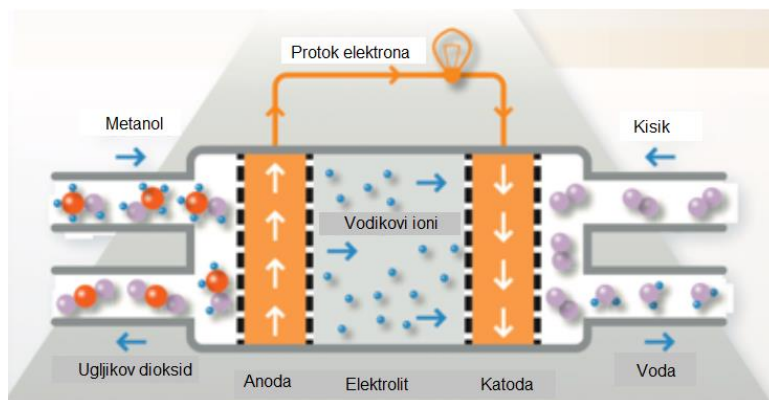
kao katalizatora. Njihova radna temperatura je između 100°C i 250°C, dok novije izvedbe imaju i nižu radnu temperaturu (23°C do 70°C). Učinkovitost alkalnog gorivnog članka s čistim vodikom kao gorivom iznosi oko 60% (Hydrogen Europe, 2017). Jedna od njihovih prednosti je da su trenutno najjeftiniji oblik gorivnih članaka na tržištu, što je posljedica korištenja jeftinih katalizatora te da se voda koja izlazi iz procesa može koristiti za piće. Ograničenje predstavlja osjetljivost na ugljikov dioksid koji može biti prisutan u gorivu ili u zraku (Hydrogen Europe, 2017).



Slika 5-3. AFC gorivni članak (Hydrogen Europe, 2017)

5.4. Metanolski gorivni članak

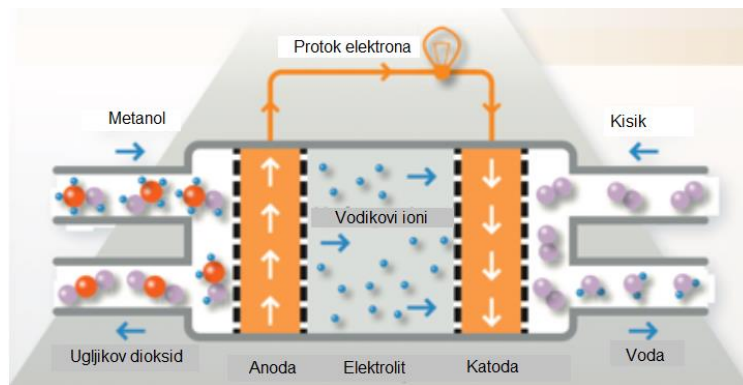
Metanolski gorivni članci (*engl. Direct Methanol Fuel Cells - DMFC*) (slika 5-4.) su pogonjeni metanolom koji se miješa s vodenom parom te ulazi u gorivni članak direktno na anodu. Kao i PEM gorivni članci, ovi članci koriste polimernu membranu kao elektrolit te imaju niskotemperaturne radne uvjete (60°C - 130°C). Ovi gorivni članci smatraju se naprednima zbog toga što kao gorivo mogu koristiti čisti metanol, iz kojeg se vodik izdvaja pomoću platinasto-rutenijskog katalizatora na anodi, što otklanja potrebu reformacije goriva. Metanolski gorivni članci se koriste u srednje zahtjevnim primjenama snage, kao što su mobilni elektronski uređaji i punjači te prijenosne baterije te predstavljaju alternativu PEM gorivnim člancima kod primjene u transportu (Hydrogen Europe, 2017).



Slika 5-4. DMFC gorivni članak (Hydrogen Europe, 2017)

5.5. Gorivni članak s fosforom kiselinom

Gorivni članci s fosforom kiselinom (*engl. Phosphoric Acid Fuel Cells - PAFC*) (slika 5-5.) koriste fosforu kiselinu smještenu unutar matrice od silicij karbida kao elektrolit te platinasti katalizator. Ova vrsta gorivnih članaka je prikladna za stacionarnu primjenu te postižu radnu temperaturu od 150°C do 200°C. Voda koja izlazi iz procesa može se pretvoriti u paru za grijanje, što podiže ukupnu učinkovitost ovakvih sustava i do 70%. Također, ova vrsta gorivnih članaka je manje podložna zagađenju ugljikovim monoksidom nego PEM i alkalni gorivni članci (tolerancija CO do 1.5%). Međutim, na nižim temperaturama fosforna kiselina je relativno loš ionski vodič te se ugljikovim monoksidom može postići zagađenje platinastog katalizatora (Hydrogen Europe, 2017).



Slika 5-5. PAFC gorivni članak (Hydrogen Europe, 2017)

6. DODAVANJE VODIKA U PRIRODNI PLIN

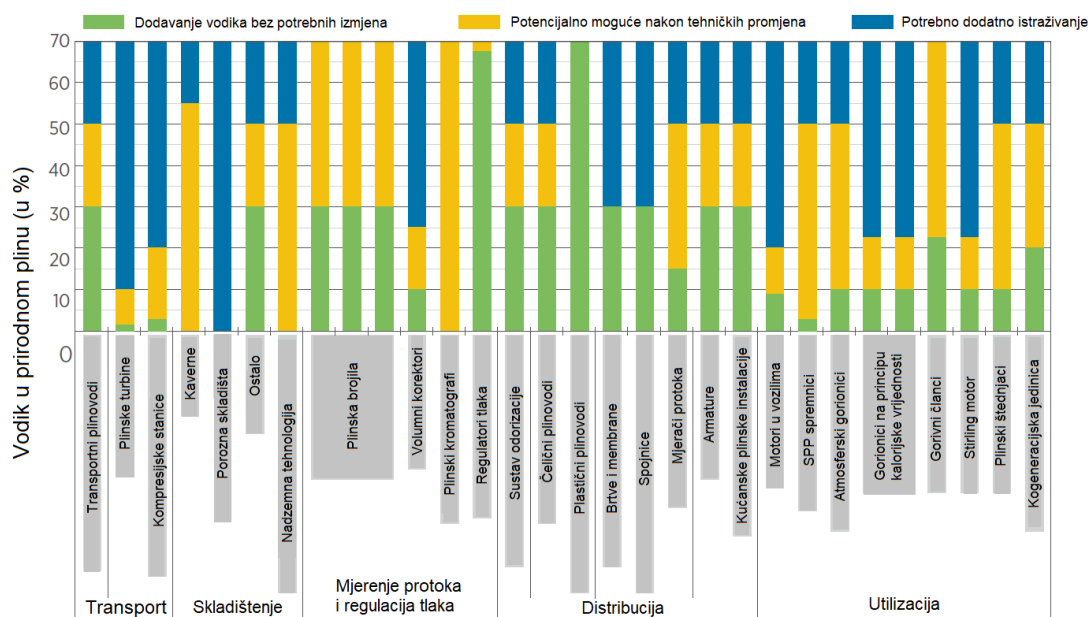
Miješanje vodika s prirodnim plinom može značajno doprinjeti globalnom smanjenju emisija stakleničkih plinova ako se vodik proizvodi korištenjem niskougljičnih izvora energije kao što su solarna energija, energija vjetra, energija biomase itd. Pozitivni učinci koji proizlaze iz dodavanja zelenog vodika u mrežu prirodnog plina su (Melaina et al., 2013):

- značajno smanjenje emisija stakleničkih plinova ako se vodik proizvodi iz obnovljivih izvora energije
- vodik u automobilske industriji - potencijalni pozitivni učinci iz smanjenja potrošnje fosilnih goriva i poboljšanja kvalitete zraka smanjenjem udjela sumpornog oksida, dušikovih oksida i emisija čestica
- korištenje mješavine prirodnog plina i vodika u postojećim uređajima za proizvodnju struje i topline. Ovaj pozitivni učinak sličan je povećanju udjela obnovljivih izvora energije u proizvodnji struje (Melaina et al., 2013).

Kratkoročno gledano, utiskivanje vodika iz obnovljivih izvora energije u mrežu plinovoda predstavlja potencijalno poboljšanje ekonomičnosti *power-to-gas* (P2G) sustava. U dugoročnom smislu, to može predstavljati način skladištenja obnovljive energije te istovjetno dekarbonizirati plinsku industriju. Ključna prednost P2G sustava nad električnom strujom je činjenica da se vodik može dugoročno skladištiti u značajnim količinama. To bi omogućilo balansiranje sustava tijekom promjene potražnje (primjerice, grijanje tijekom zime). Obzirom na vrlo velike kapacitete plinske mreže u Europi, čak i niski udjeli miješanja vodika značili bi apsorpciju značajne količine varijabilne obnovljive energije. Samo u Europskoj uniji količina energije pohranjena u metanu koji se nalazi u mreži plinovoda (stalni plin) iznosi oko 1200 TWh, što je otprilike jednako petini ukupne potražnje prirodnog plina u Europi (IRENA, 2018).

Optimalne koncentracije umješavanja vodika značajno ovise o karakteristikama postojeće plinske mreže, sastavu prirodnog plina i načinu krajnje primjene (IRENA, 2018). Većina postojećih studija pokazuje da mješanje vodika s prirodnim plinom u koncentracijama do 10-20% ne zahtijeva velike investicije ili modifikaciju infrastrukture te se može izvesti na siguran

način (IRENA, 2018). Najkritičniji tip infrastrukture predstavljaju plinske turbine, podzemna skladišta, kompresorske stanice te spremnici SPP-a (slika 6-1.). Primjerice, 5%-tna koncentracija vodika u smjesi stlačenog prirodnog plina smanjuje minimalnu energiju paljenja smjese za 28% te se brzina plamena u atmosferskim uvjetima povećava za 2,5 puta (Yadav i Sircar, 2017). Također, mjerači protoka plina i plinska brojila u kućanstvu u tom slučaju zahtijevaju prilagodbu i modificiranje. Umješavanje koncentracija vodika većih od 20% bi zahtijevalo značajne promjene infrastrukture i krajnjih uređaja. U pojedinim slučajevima, ekonomičniji scenarij bio bi transformacija kompletne infrastrukture i uređaja za rad s čistim vodikom na lokalnoj ili regionalnoj razini (IRENA, 2018).



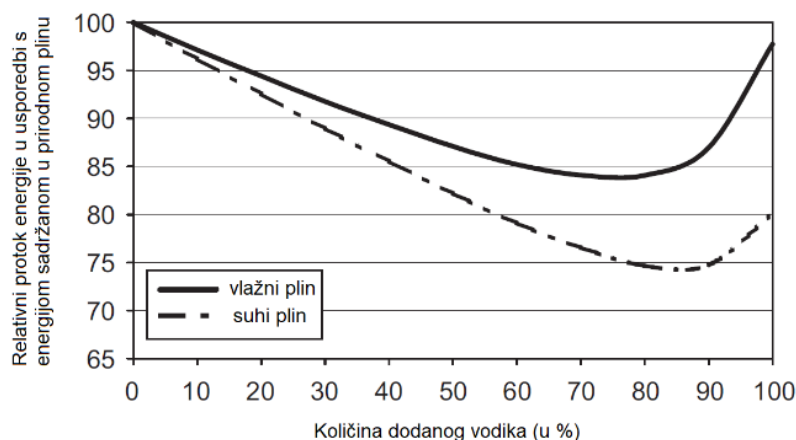
Slika 6-1. Potrebe za modifikacijom različitih uređaja obzirom na povećanu koncentraciju vodika u smjesi prirodnog plina (IRENA, 2018)

Kako bi se u potpunosti shvatio tehnički utjecaj različitih količina vodika u smjesi prirodnog plina te izmjene infrastrukture koje je potrebno poduzeti, potrebno je dodatno istraživanje i razvoj. Vrlo je važno odrađivati analize za svaki pojedini slučaj zbog različitih lokalnih karakteristika plinovoda. Također, potrebna je i izmjena postojećih zakonskih okvira jer je u nekim državama propisana gornja razina vodika dopuštena u sastavu plina, ogrjevna vrijednost, Wobbe indeks te metanski broj (IRENA, 2018). Dodavanje vodika u prirodni plin može značajno utjecati na ove vrijednosti.

6.1. Energetski parametri

Postojeća plinska mreža sastoji se od magistralnih i distribucijskih plinovoda, kompresorskih stanica, primopredajnih mjerno-redukcijskih stanica i ostale infrastrukture. Svrha plinovoda je prenositi plin, odnosno određenu količinu energije do svakog korisnika. Stalni plin u plinovodu (*engl. linepack*) omogućava održavanje tlaka i osiguravanje kontinuiranog strujanja plina prema potrošačima na točkama preuzimanja. Kako bi se zadovoljila potreba za energijom, protok plina mora biti dovoljno visok, što se kontrolira padom tlaka u cjevovodu (Haeseldonckx i D'haeseleer, 2006).

Gornja ogrjevna vrijednost vodika iznosi oko 12 MJ/m^3 , dok gornja ogrjevna vrijednost prirodnog plina iznosi oko 39 MJ/m^3 (ENTSOG, 2017). Kako bi se zadovoljio jednaki zahtjev za energijom, mora se povećati volumen transportiranog vodika. No, gustoća vodika je devet puta manja od gustoće prirodnog plina. Prema tome, tri puta veći protok vodika od protoka prirodnog plina rezultira otprilike jednakim padom tlaka, što predstavlja najbitniji parametar u plinskoj mreži. Detaljne kalkulacije pokazuju da vodik može prenijeti 98% energije sadržane u suhom prirodnom plinu ($>0,13 \text{ mol\% N}_2$ ili $>0,08 \text{ mol\% CO}_2$) te 80% energije u vlažnom prirodnom plinu (Haeseldonckx i D'haeseleer, 2006). Pregled tih kalkulacija prikazan je na slici 6-2. kao odnos relativnog sadržaja energije obzirom na stopostoni udio prirodnog plina i udjela dodanog vodika, pri jednakom padu tlaka.



Slika 6-2. Odnos relativnog sadržaja energije obzirom na stopostoni udio prirodnog plina i udjela dodanog vodika (Haeseldonckx i D'haeseleer, 2006)

6.2. Materijalna ograničenja

Osim razmatranja s energetskog aspekta, važno je razmotriti određena materijalna ograničenja, primjerice korištenje postojećih kompresorskih i mjerno-redukcijskih stanica, propuštanja plinovoda te krtosti plinovoda u prisutnosti vodika.

Postoje dvije vrste kompresora koje se koriste u plinskoj mreži, a to su klipni i centrifugalni. Radni plin koji se koristi u klipnom kompresoru nema nikakav utjecaj na njegove performanse. Međutim, korištenje vodika u centrifugalnim kompresorima zahtijeva tri puta veći komprimirani volumen od prirodnog plina. Također, kako bi ostvarili isti tlak potrebno je imati 1,74 puta veću rotacijsku brzinu, no ona je ograničena otpornošću materijala (Haeseldonckx i D'haeseleer, 2006).

Zbog Joule-Thomson efekta, smanjenje tlaka prirodnog plina uzrokuje pad temperature od oko 0,5°C/bar, dok se kod vodika temperatura povećava za 0,035°C/bar pri padu tlaka. Primjerice, pad tlaka vodika s 80 bar na 15 bar rezultira povećanjem temperature od 2°C, što neće uzrokovati tehničke poteškoće (Haeseldonckx i D'haeseleer, 2006). Količina gubitaka vodika zbog propuštanja snažno ovisi o vrsti korištenog plinovoda. Na distribucijskoj razini plinovoda koriste se većinom polietilenske cijevi. Difuzija vodika kroz polietilenske cijevi je pet puta veća od difuzije prirodnog plina, no i dalje zanemariva jer se godišnje ispusti 0,0005 – 0,001% ukupnog volumena transportiranog vodika (Haeseldonckx i D'haeseleer, 2006).

Najvažniji efekt korištenja vodika u plinskim gorionicima je povećanje brzine plamena, što sa sobom nosi rizik povratnog udara plamena (Haeseldonckx i D'haeseleer, 2006). U jednoj studiji (Zhao et al., 2019), napravljena je analiza zamjenjivosti prirodnog plina i mješavine prirodnog plina s vodikom te je analiziran učinak izgaranja (granice povratnog udara plamena, vrijeme paljenja, temperatura izgaranja, emisije itd.). Ustanovljeno je:

- da je granica povratnog udara plamena 25% dodanog vodika u prirodni plin,

- da se dodavanjem 10% vodika temperatura plamena povećava za 63%, što povećava rizik od degradacije materijala plamenika te povećani rizik od povratnog udara plamena te
- da dodavanje vodika ne uzrokuje primjetne promjene emisija dušikovih spojeva, dok se značano smanjuju emisije ugljikovog monoksida (Zhao et al., 2019).

6.3. Utjecaj dodavanja vodika na Wobbe indeks

Također je potrebno razmotriti utjecaj dodavanja vodika u prirodni plin na Wobbe indeks. Wobbe indeks predstavlja indikator zamjenjivosti plinova temeljem njihovih fizikalnih parametara. Prema Wobbe indeksu se može zaključiti hoće li uređaj kod kojeg prirodni plin izgara kontinuirano u plinskim gorionicima (plinski kotlovi, plinske turbine, plinska kuhala itd.) pouzdano raditi na alternativnom gorivu bez modifikacija. Formula gornjeg Wobbe indeksa je sljedeća:

$$W_g = \frac{H_g}{\sqrt{d}} \quad (6-1)$$

gdje su:

W_g – gornji Wobbe indeks, MJ/m³

H_g – gornja ogrjevnost, MJ/m³

d – relativna gustoća, -

Ako se radi o donjem Wobbe indeksu, tada je:

$$W_d = \frac{H_d}{\sqrt{d}} \quad (6-2)$$

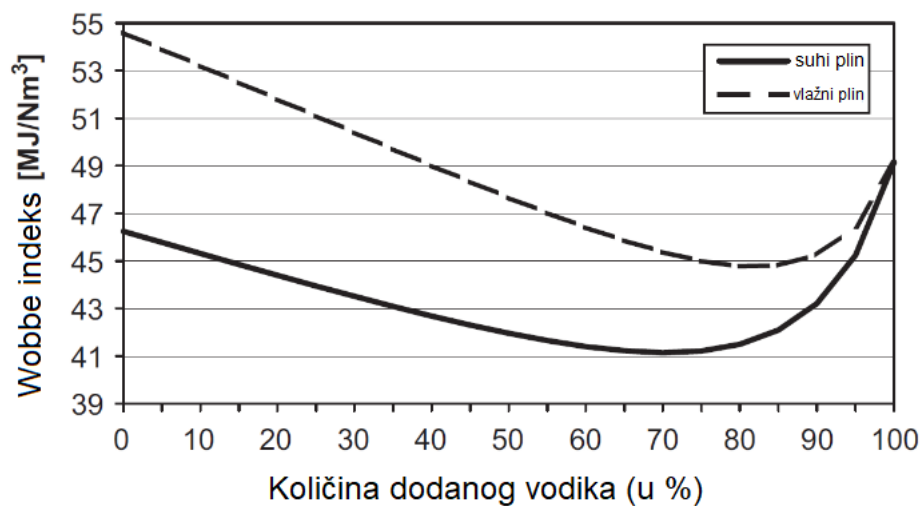
gdje su:

W_d – donji Wobbe indeks, MJ/m³

H_d – donja ogrjevnost, MJ/m³

Ovisnost Wobbe indeksa o miješanju vodika i prirodnog plina prikazan je na slici 6-3. obzirom na suhi i vlažni plin. Za plinske gorionike na kojima se spaljuje mokri plin, granice u kojima se Wobbe indeks obično kreće su između 48 i 58 MJ/m³ (13,33 – 16,11 kWh/m³), dok je za one koji koriste suhi plin između 41 i 47 MJ/m³ (11,39 – 13,05 kWh/m³) (Haeseldonckx i D’haeseleer, 2006). Iz slike 6-3. može se vidjeti da bi se teoretski u gorionicima na suhi plin moglo dodati i do 98% volumnog udjela vodika te 45% u gorionike na vlažni plin. No, puni raspon navedenog dodavanja vodika se ne bi mogao primjeniti jer ograničavajući faktor predstavljaju brtvljenje i detektori plamena (Haeseldonckx i D’haeseleer, 2006).

Smjesa koja sadrži 10% koncentracije vodika i 90% koncentracije metana ima 6,9 % manju prosječnu ogrjevnu vrijednost (33,42 MJ/m³) od čistog metana (37,78 MJ/m³), dok je taj postotak kod 20%-tne smjese vodika s metanom oko 13,7% (30,96 MJ/m³). Također, Wobbe indeks smjese koja sadrži 10% koncentracije vodika i 90% koncentracije metana ima 2,45% manju vrijednost nego Wobbe indeks čistog metana, odnosno za 4,81% kod 20%-tne smjese vodika s metanom (ISO, 2016).



Slika 6-3. Ovisnost Wobbe indexa o miješanju vodika i prirodnog plina (Haeseldonckx i D’haeseleer, 2006)

6.4. Vodikova krhkost

Vodikova krhkost je izraz koji opisuje stanje uzrokovano djelovanjem vodika i njegovih spojeva u plinskom stanju, a stvara se kao posljedica difuzije molekula vodika u unutrašnjost materijala i nesavršenosti unutar mikrostruktura materijala koji je podvrgnut plastičnim deformacijama. Vodikova krhkost uzrokuje smanjenje mehaničkih svojstava (tvrdoće, vlačne i tlačne čvrstoće, žilavosti i dr.) i oštećenja (zamora, poroznosti, deformacije, loma) materijala (Pokupčić, 2012).

Rizik povezan s vodikovom krhkosti (*engl. hydrogen embrittlement*) plinovoda je složen za predviđanje. On ne ovisi samo o materijalu od kojeg je plinovod izrađen, nego i uvjetima u kojima je plinovod radio tijekom prošlosti. Općenito se može navesti da se povećanjem fluktuacija tlakova u plinovodu tijekom njegovog radnog vijeka povećava i rizik od vodikove krhkosti i zamora materijala. Prema tome, jedino detaljno ispitivanje cjevovoda, vrste i kvalitete materijala od kojih su izrađeni i radnih uvjeta te analiziranje na pojedinačnoj razini može dovesti do definitivnog odgovora na ovaj potencijalni problem (Haeseldonckx, D'haeseleer, 2006).

U rafineriji nafte Sisak kompanije INA d.d. provedeno je ispitivanje cjevovoda vodika koji povezuje postrojenja katalitičkog reformiranja i izomerizacije. U katalogu mehaničkih svojstava za cjevovod navedena je oznaka standarda za čelik A106 Gr. B po ASTM normi (Pokupčić, 2012). ASTM A106 bešavna cijev se uobičajeno koristi u naftnim rafinerijama, energetskim i petrokemijskim postrojenjima, bojlerima te velikim plovilima gdje cjevovodi transportiraju fluide i plinove povećane temperature i tlaka (American Piping Products Inc., 2020). Cijevi su izvedene bešavno i zavarivane su poprečno elektrolučno. Cjevovod koji je testiran smješten je nadzemno na nosaču cjevovoda, nije izoliran te je izložen promjenama vlage, vjetra i temperature (Pokupčić, 2012).

Obzirom na kemijski sastav navedeni čelik pripada skupini ugljičnih niskolegiranih čelika. Niskim sadržajem ugljika smanjena je žilavost i zavarljivost cjevovoda, dok je povećana tvrdoća čelika, vlačna čvrstoća i granica razvlačenja. U tablici 6-1. prikazan je podatak za ispitni tlak, odnosno koji može izdržati cjevovod da ne dođe do njegova oštećenja, a koje može imati za posljedicu propuštanje medija u atmosferu. Pod tim se tlakom tlak cjevovodu ispituju mehanička

svojstva. Također, navedeni su projektni tlak i projektna temperatura cjevovoda. Navedene vrijednosti tlaka i temperature predstavljaju najviše vrijednosti koje se smiju pojaviti tijekom upotrebe cjevovoda (Pokupčić, 2012).

Tablica 6-1. Ispitni i projektni uvjeti cjevovoda (Pokupčić, 2012)

Oznaka cjevovoda	6"-H-0602-8-201-NI
Ispitni tlak, bar	73,3
Projektni tlak, bar	48,3
Projektna temperatura, °C	121

Tablica 6-2. prikazuje radne uvjete plinovitog medija koji se transportira kroz cjevovod u svakodnevnom radu, kao i ostale fizikalne podatke koji su bitni za transport medija cjevovodom. Maseni protok se odnosi na maksimalni očekivani protok plina koji će se transportirati cjevovodom.

Tablica 6-2. Radni uvjeti cjevovoda (Pokupčić, 2012)

Temperatura, °C	38
Tlak, bar	37,2
Maseni protok, kg/h	1 100
Gustoća, kg/m ³	8,77
Molarna masa, kg/kmol	9,38
Dinamička viskoznost, mPas	0,011

U tablici 6-3. prikazan je sastav plinovitog medija koji mora biti ispunjen u procesu izomerizacije. Plinoviti medij čini smjesa plinova pretežno sastavljena od vodika te plinovitih ugljikovodika kao što su metan, etan, propan i butan (Pokupčić, 2012). Sastav plinovitog medija je relevantan za analizu i u slučaju transporta mješavine prirodnog plina i vodika postojećim plinovodima jer se u obzir uzima visok postotak sadržaja vodika.

Tablica 6-3. Komponentni sastav plinovitog medija u cjevovodu

Komponenta	% Volumni
Vodik	67,27
Metan	19,48
Etan	7,63
Propan	4,15
izo-butan	0,62
n-butan	0,53
izo-pentan	0,19
n-pentan	0,1
Kisik	0
Dušik	0
Ugljikov (II) oksid	0
Ugljikov (IV) oksid	0
Sumporovodik	0
Ukupno	100,0

Iz cjevovoda vodika izrezan je uzorak na kojemu je provedeno:

- tlačno ispitivanje; radi provjere mogućnosti propuštanja medija zbog eventualnog oštećenja i ispitivanja mehaničkih karakteristika materijala cjevovoda,
- metalografsko ispitivanje; koje daje informacije o stanju mikrostrukture, to jest o veličini i vrsti mogućeg oštećenja uzorka,
- ispitivanje žilavosti, odnosno svojstva koje pokazuje kolika je otpornost materijala na krhki lom te
- ispitivanje tvrdoće (Pokupčić, 2012).

Sukladno zaključcima koji su proizašli iz rezultata navedenih ispitivanja utvrđeno je da postoji opravdana mogućnost korištenja cjevovoda za transport plinovitog vodika zbog toga jer je cjevovod prošao tlačno ispitivanje i metalografsko ispitivanje kojim je dokazano da se u mikrostrukтури materijala nisu pojavile pukotina, mikro šupljine i lomovi. Međutim, smanjene vrijednosti rezultata ispitivanja žilavosti i tvrdoće opovrgavaju sigurnu upotrebu cjevovoda. Nadalje, uzorkovanje nije provedeno na više raznih mjesta kako bi uzorak imao sva obilježja

kompletnog cjevovoda. Kako bi cjevovod bio siguran za upotrebu prilikom transporta vodika potrebno je provesti: metalografska ispitivanja, ispitivanja tvrdoće, ispitivanja žilavosti i ostala potrebna ispitivanja na reprezentativnim uzorcima cjevovoda (Pokupčić, 2012).

6.5. Sigurnost upotrebe plinovoda za dodavanje vodika i mogućnost propuštanja

Sigurnost upotrebe plinovoda za transport vodika je povezan s rizikom od zapaljenja i eksplozije smjese metana i vodika. Utvrđeno je da dodavanjem niskih koncentracija vodika (do 20%) u postojeće plinovode dolazi do relativno malog povećanja rizika od zapaljenja (Panfilov, 2016). Trajnost materijala nekih čeličnih cijevi se može skratiti izlaganjem vodikom tijekom dužih perioda, osobito pri visokim koncentracijama vodika i pri visokom tlaku. Gotovo sve cijevi za transport prirodnog plina (odobalne i kopnene) su izrađene od ugljičnog čelika na kojima je primjenjena katodna zaštita protiv korozije.

Utjecaj vodika na svojstva čeličnih legura uključuje bubrenje, pucanje te krhkost. Vodik može difundirati u mikrostrukturu čelika, koje uzrokuje porast lokalnog mehaničkog naprezanja te dovodi do prehodno navedenih pojava. Prilikom transporta vodika plinovodima, čelične cijevi ne bi trebale biti podložne vodikovoj krhkosti prilikom normalnih radnih uvjeta, što je slučaj u čeličnim cijevima niske čvrstoće (API 5L A, B, X42 i X46) koje se primjenjuju u plinskom sustavu SAD-a (Panfilov, 2016). Još manji rizik od negativnog utjecaja vodika prisutan je kod distribucijskih polietilenskih i polivinilkloridskih cijevi. Većina elastomera korištenih u plinskom distribucijskom sustavu je kompatibilna s vodikom. Međutim, mješavina prirodnog plina i vodika može dovesti do ostalih problema (primjerice, utjecaj na točnost plinskih brojlara) (Panfilov, 2016).

Dodatan problem koji može uzrokovati poteškoće je povezan s propuštanjem vodika kroz stijenke plinovoda. Propusnost vodika je oko 4 do 5 puta veća nego za metan u tipičnim polimernim cijevima plinskog distribucijskog sustava (Panfilov, 2016). Propuštanje u čeličnim sustavima plinovoda najčešće se događa u navojima i spojnica cijevi te je propusnost za vodik veća za oko 3 puta od prirodnog plina. Prema autorima (Melaina et al., 2013), za 20%-tnu koncentraciju vodika u prirodnom plinu duž dionice od 670 km polietilenskih cijevi u SAD-u,

gubitak plina iznosio bi oko 13 milijuna m³/god, od čega je 60% vodik, a 40% prirodni plin. Taj volumen plina jednak je 0,0002% ukupne potrošnje u SAD-u u 2010. godini. Prema tome, propuštanje tih razmjera smatra se ekonomski beznačajnim (Panfilov, 2016).

7. IZDVAJANJE VODIKA IZ PLINOVODA

Vodik se nakon miješanja s prirodnim plinom može ponovno izdvojiti u čistom obliku za potrebe industrije ili transporta. Postoji nekoliko tehnologija za izdvajanje vodika iz plinovoda (Melaina et al., 2013):

- membranska separacija,
- PSA proces (*engl. Pressure Swing Adsorption*) te
- elektrokemijska separacija vodika.

7.1. Membranska separacija

Membranska separacija je tehnologija koja se bazira na selektivnoj propusnosti, pri kojoj se molekule sa svake strane membrane dovode u ekvilibrijum i stanje izjednačenog parcijalnog tlaka. Primjerice, ako s jedne strane membrane postoji 50%-tna koncentracija vodika u smjesi prirodnog plina pri atmosferskom tlaku, a druga strana sadrži 100%-tnu koncentraciju vodika, tlak s druge strane membrane bit će, u idealnom slučaju, jednak polovici atmosferskog tlaka. U takvom slučaju, tok između membrana ne postoji jer su strane u ekvilibrijumu. Zbog toga se parcijalni tlakovi vodika moraju razlikovati kako bi došlo do protoka (Melaina et al., 2013).

Tehnologija membranske separacije je vrlo učinkovita pri visokim koncentracijama vodika u ulaznoj smjesi plina. Većina sadašnjih primjenjenih tehnologija izdvaja vodik učinkovitošću između 95% i 99%. Osobito visoki učinak imaju paladijske (Pd) membrane koje disociraju molekule vodika pri dodiru, pri čemu se protoni otapaju u metalu. Održavanjem diferencijala parcijalnog tlaka u membrani, protoni se kreću prema niskotlačnoj strani gdje se ponovno reformiraju u molekule vodika (Melaina et al., 2013).

Vodik u niskim koncentracijama može biti značajni izazov za ovu vrstu tehnologije. Primjerice, za 10%-tnu koncentraciju vodika u smjesi prirodnog plina koja ulazni u membranski separator, uz učinak od 70%, omjer ulaznog i izlaznog tlaka u proces mora biti 33:1, dakle ako se čisti vodik izdvaja pri atmosferskom tlaku, u idealnom scenariju tlak ulazne struje plina mora biti minimalno 34,5 bar. No, i pri tome ova vrsta tehnologije može biti učinkovita ako se postavlja između trasa regionalnih i distribucijskih plinovoda (Melaina et al., 2013).

7.2. PSA proces

PSA proces (*engl. Pressure Swing Adsorption*) je tehnologija izdvajanja plinova iz smjese na temelju molekularnih karakteristika određenog plina i afiniteta prema korištenom adsorbirajućem materijalu. Svaki materijal ima karakterističan odnos površinske adsorpcije plinova i parcijalnog tlaka plina. Porastom tlaka, povećava se i koncentracija adsorbiranih plinova na visokoporoznom materijalu. Koristi se nekoliko slojeva i više različitih materijala, ovisno o plinovovima koji ulaze u proces. Ulaskom plina u adsorpcijski filter pod tlakom, metan, ugljikov dioksid, ugljikov monoksid i ostale primjese zadržavaju se na materijalu, dok vodik prolazi kroz filter. Zasićenjem filterske jedinice, struja smjese plina se preusmjerava na regenerirani filter, dok se u zasićenom filteru tlak spušta kako bi se zadržani plinovi otpustili s filtera te vratili u plinsko stanje (Melaina et al., 2013).

PSA tehnologija predstavlja industrijski standard u postrojenjima za parno reformiranje metana gdje u ulaznoj struji postrojenja vodik ima udio i do 75% u smjesi plina. Međutim, vodik bi u smjesi s prirodnim plinom u plinovodima imao udio ispod 20%. Time se značajno povećava količina korištenih filtera u procesu te kompresija smjese. No, u postrojenjima za parno reformiranje metana, prirodni plin zajedno s vodom ulazi u PSA proces pod visokim tlakom (do 70 bar) kako bi se izdvojio vodik, dok se filteri obogaćeni metanom i drugim primjesama regeneriraju pod niskim tlakom, što je analogno uvjetima koji se nalaze na redukcijskim stanicama plinskih mreža (Melaina et al., 2013).

7.3. Elektrokemijsko izdvajanje vodika

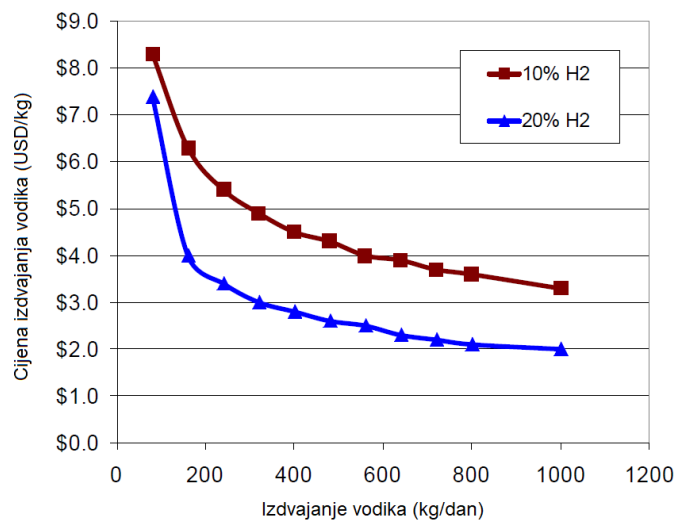
Elektrokemijsko izdvajanje vodika je složenija metoda za izdvajanje čistog vodika. Zasniva se na principu rada gorivnih ćelija. Primjenom struje preko snopa gorivnih ćelija, vodik se disocira iz struje plina te se ponovno spaja na drugoj strani snopa. Ovaj proces se odvija pri vrlo malom diferencijalnom tlaku (Melaina et al., 2013). U svrhu elektrokemijske separacije koriste se dvije tehnologije:

- Nafion-bazirana tehnologija – Nafion predstavlja komercijalno ime za fluoropolimer-kopolimer baziran na sulfonatnom tetrafluoroetilenu koji se koristi kao elektrolit u PEM elektrolizatorima te
- tehnologija na bazi PBI (polibenzimidazola), koji se koristi kao membrana u gorivnim ćelijama, koja je ujedno i atraktivnija zbog prisutnosti fosforne kiseline koja sprječava kontaminaciju sumporom (Melaina et al., 2013).

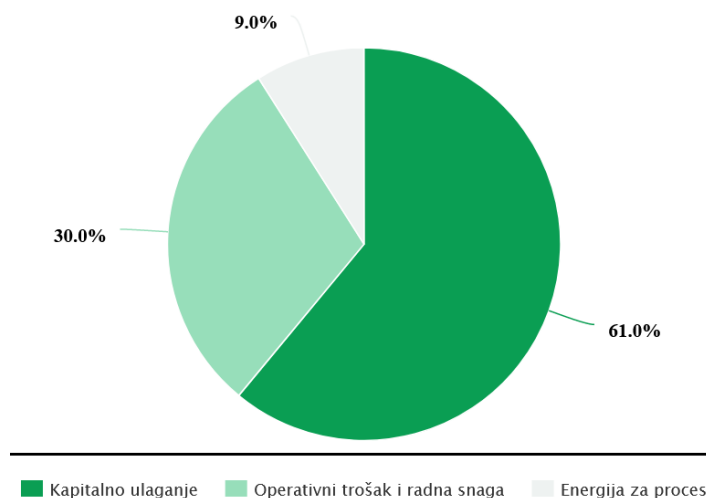
U svim gore navedenim tehnologijama, potrebno je izdvojiti sumpor i odorante prije ulaza smjese u postrojenje za izdvajanje vodika. Hidrodesulfurizacija predstavlja potencijalno rješenje zbog visoke učinkovitosti te zbog toga jer se vodik već nalazi u ulaznoj struji, no temperatura pri kojoj se proces odvija (316°C) predstavlja značajno ograničenje zbog visoke potrebe za energijom. Druga potencijalna rješenja su metalizirani ugljik, vlažni željezni oksidi i metil-dietanolamin (MDEA) za postrojenja većih razmjera (Melaina et al., 2013).

7.4. Analiza cijene izdvajanja vodika iz plinovoda

Prosječna cijena izdvajanja vodika PSA procesom iz plinovoda pod tlakom 20 bar i učinkovitosti procesa od 80% prikazana je na slici 7-1.. Za 10%-tne koncentracije vodika, cijena izdvajanja kreće se između 3,30 USD/kg vodika do 8,30 USD/kg vodika, ovisno o razmjeru izdvajanja. Za 20%-tne koncentracije, cijena se kreće od 2,00 USD/kg vodika do 7,40 USD/kg vodika. Kapitalna investicija predstavlja najveći trošak pri izdvajanju vodika iz prirodnog plina (slika 7-2.) (Melaina et al., 2013).

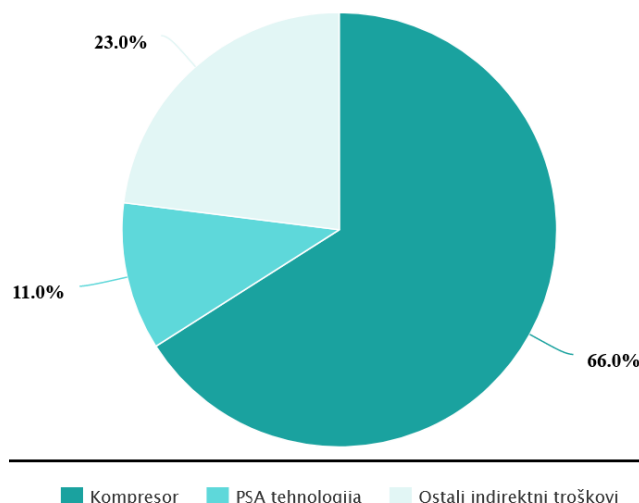


Slika 7-1. Prosječna cijena izdvajanja vodika PSA procesom iz plinovoda pod tlakom 20 bar i uz učinkovitost procesa od 80% (Melaina et al., 2013)



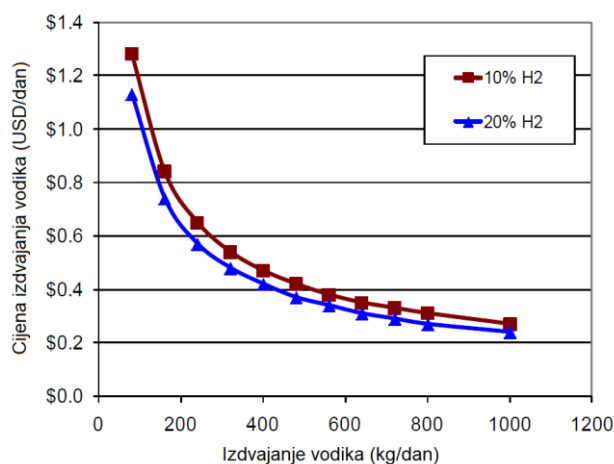
Slika 7-2. Analiza troškova izdvajanja vodika iz plinovoda PSA procesom (Melaina et al., 2013)

Pri odvijanju procesa na 20 bara, izlazna struja primjesa (metan i ostali izdvojeni plinovi) ima tlak od 2 bara. Taj prirodni plin bi se trebao komprimirati natrag u plinovod. Zbog toga, najveći dio kapitalne investicije odnosi se na kompresor (slika 7-3.). Analiza troškova reprezentirana je na distribucijskom plinovodu radnog tlaka 20 bar s 10% dodanog vodika, izdvajanju vodika količinom od 100 kg/dan te faktorom učinkovitosti od 80 % (Melaina et al., 2013).



Slika 7-3. Analiza kapitalnog troška PSA jedinice (Melaina et al., 2013)

Visoka cijena rekompresije može se izbjeći ako se vodik izdvaja na plinskim redukcijskim stanicama. Cijena izdvajanja 10%-tne koncentracije vodika iz smjese prirodnog plina pri tome može pasti između 6 do 11 puta, također ovisno o razmjeru izdvajanja (slika 7-4.). Prikazana cijena izdvajanja je modelirana za pad tlaka s 20 bar na 2 bar. Na osnovu ovog značajnog smanjenja potrebne kapitalne investicije, zaključuje se da bi ekonomično najatraktivnija opcija predstavljala izdvajanje vodika iz smjese prirodnog plina na redukcijskim stanicama zbog minimalne ili nikakve potrebe rekompresije izdvojenog prirodnog plina (Melaina et al., 2013).



Slika 7-4. Prosječna cijena izdvajanja vodika PSA procesom iz plinovoda pod tlakom 20 bar bez rekompresije (Melaina et al., 2013)

8. SKLADIŠTENJE VODIKA

Vodik se može skladištiti u podzemnim geološkim formacijama ako se osigura:

- nepropusnost,
- nezagađenost skladištenog vodika bakterijama, organskim i anorganskim materijalom te
- razvoj i mogućnost proširivanja skadišta po prihvatljivoj cijeni (IEA, 2015).

Način podzemnog skladištenja vodika uvelike ovisi o njegovoj konačnoj primjeni. Razlikuje se nekoliko vrsta podzemnih skladište vodika obzirom na oblik proizvedene energije, način konačne primjene te oblik energetske transformacije (Panfilov, 2016):

8.1. Podzemno skladište čistog vodika

Konačna primjena ove vrste vodika skladištenog u podzemnim skladištima čistog vodika je u gorivnim člancima gdje se vodik pretvara u električnu energiju te se koristi u, primjerice, vozilima. Najprikladnija mjesta skladištenja vodika visoke čistoće su solne kaverne, koje su gotovo potpuno hermetične te imaju vrlo nisku mogućnost onečišćenja skladištenog plina. Trenutno postoje 4 podzemna skladišta vodika u solnim kavernama, od kojih su 3 u SAD-u (Clemens Dome, Moss Bluff i Spindletop), dok je jedno u UK (Teeside) (Hévin, 2019). Stijenke kaverni soli su stabilne i nepropusne za plin tijekom cijelog radnog vijeka skladišta. Plastična svojstva soli štite kaverne od pojave i širenja pukotina i gubitka nepropusnosti. Volumen kaverni soli najčešće se kreće između $100\,000\text{ m}^3$ i $1\,000\,000\text{ m}^3$ (Panfilov, 2016).

8.2. Podzemno skladište vodika u smjesi plinova

Vodik se može skladištiti u smjesi s metanom, ugljikovim monoksidom i ugljikovim dioksidom. Smjesa vodika i ugljikovog monoksida naziva se sintetski plin (*eng. syngas*), dok se smjesa vodika, ugljikovog monoksida i metana naziva gradski plin. Ova vrsta smjese se proizvodi podzemnim uplinjavanjem ugljena, odnosno utiskivanjem vodene pare temperature od 800°C zajedno s kisikom. Skladišteni plin može se koristiti u posebno namjenjenim plinskim

turbinama za proizvodnju električne energije te kao gorivo koje predstavlja alternativu prirodnom plinu u mjestima s ograničenom plinskom infrastrukturom (primjerice Honolulu, Hawaii). Ovaj način skladišta je osim u kavernama soli izvediv i u akviferima te iscrpljenim ležištima prirodnog plina (Panfilov, 2016).

Vodik se može skladištiti i u podzemnom skladištu prirodnim plinom s kojim tvori smjesu. U ovom slučaju vodik se, u primjesama najčešće između 6% i 15% (Panfilov, 2016) zajedno s prirodnim plinom koristi kao gorivo. Vodik se također može ponovno izdvojiti iz smjese različitim prethodno navedenim metodama.

8.3. Podzemni reaktor za proces metanacije

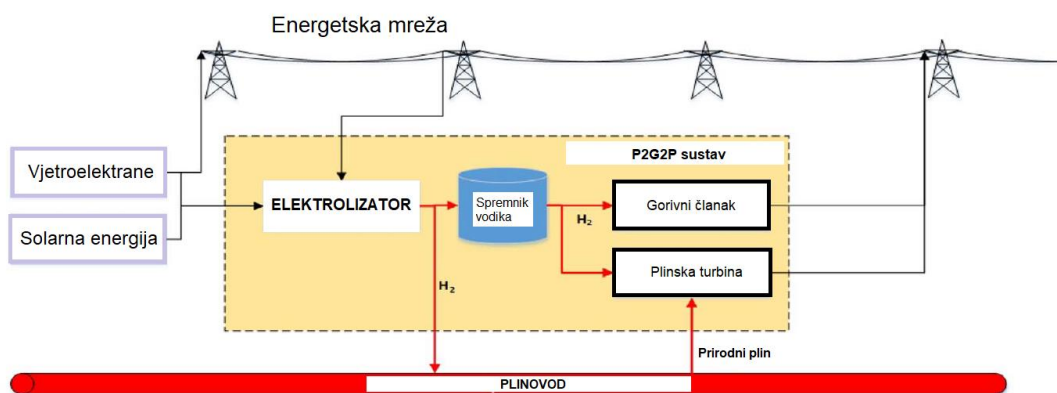
U ovoj vrsti podzemnog skladišta, vodik i ugljikov dioksid se skladište u akviferu ili iscrpljenom ležištu prirodnog plina gdje su podloženi metanogenim bakterijama koje svojim djelovanjem proizvode metan Sabatierovom reakcijom metanacije. Ovakav proces može se obavljati pri niskim temperaturama zbog djelovanja bakterija, što može biti ekonomski prihvatljivije nego visokotemperaturni proces s primjenom katalizatora (Panfilov, 2016).

9. MOGUĆNOSTI INTEGRACIJE VODIKA U ENERGETSKE SUSTAVE

Vodik predstavlja postepeno rastući čimbenik u globalnoj energetskej tranziciji, no u bližoj budućnosti očekuje se značajni porast primjene vodika zahvaljujući višestrukim mogućnostima iskorištavanja. Pored postojeće zrele tehnologije u kojima se primjenjuje vodik, kao što su proizvodnja amonijaka i metanola te u rafinerijama, vodik se može koristiti u transportu, odnosno u vozilima pogonjenim gorivnim člankom (osobnim vozilima, autobusima, teškom kamionskom prijevozu), vlakovima te radnim strojevima (Hydrogen Europe, 2017a). Također, gorivni članak se može primjeniti u avionskoj industriji kao sredstvo pogona avionskog elektroničkog sustava te u pomoćnim energetskej jedinicama. U stacionarnim sustavima gorivni članci se mogu koristiti kao decentralizirani izvor energije u područjima koja nisu spojena na elektroenergetsku mrežu te kao mikrokogeneracijska postrojenja s vrlo visokim korisnim učinkom (do 95%) (Hydrogen Europe, 2017a).

9.1. P2G2P sustavi

Vodik se kao prijenosnik energije može koristiti u sustavima za skladištenje energije. To se u prvom redu odnosi na P2G2P sustave (engl. Power-to-Gas-to-Power), također poznati i kao P2P sustavi (engl. Power-to-Power) koji koriste elektrolizatore i gorivne članke kao komponente za pretvorbu primarne energije, koji istovremeno omogućuju brzo odazivno balansiranje energije u sustavu. P2G2P sustavi smatraju se potencijalnim načinom skladištenja obnovljive energije (Kotowicz et al., 2018). Jednostavna shema P2G2P sustava prikazana je na slici 9-1..



Slika 9-1. Jednostavna shema P2G2P sustava (Kotowicz et al., 2018)

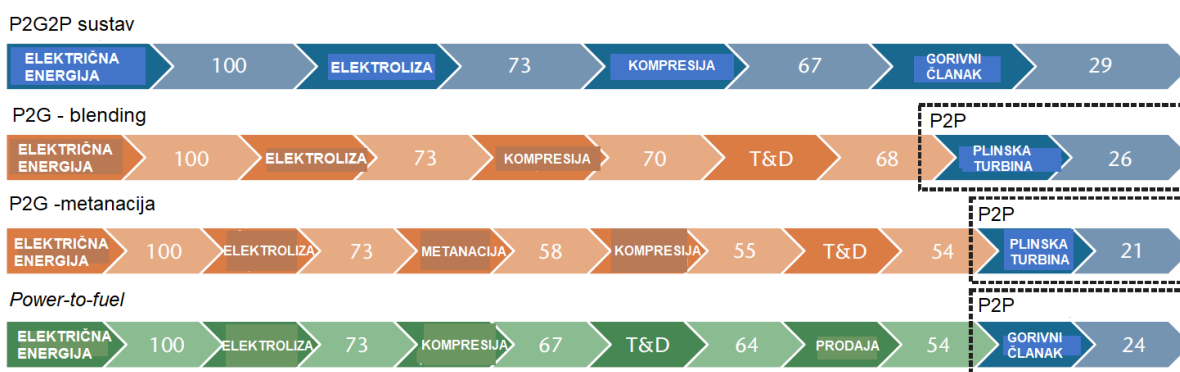
U *Power-to-Gas-to-Power* postrojenjima, električna energija se pretvara u plinovito gorivo, odnosno vodik, koji se zatim pohranjuje ili transportira za proizvodnju električne energije. Ova se tehnologija može koristiti za pohranu viškova proizvedene obnovljive energije (najčešće iz vjetroelektrana i fotonaponskih ćelija) koja bi se koristila u periodima visoke potražnje u elektroenergetskoj mreži. Takav sustav može se koristiti lokalno, ili pak biti spojen na glavnu distribucijsku mrežu (Kotowicz et al., 2018). Glavni elementi sustava su:

- elektrolizatori; najčešće korišteni su alkalni i PEM elektrolizatori
- objekt za skladištenje plina; spremnici plina pod tlakom te kriogeni spremnici
- generator električne struje, odnosno PEM gorivni članak ili plinska turbina (Kotowicz et al., 2018).

Udio vjetroelektrana i fotonaponskih ćelija u globalnoj proizvodnji električne energije 2018. godine iznosio je oko 10% (evwind.es, 2020), no njihov ukupni instalirani kapacitet iz godine u godinu raste. Zbog nestabilne proizvodnje električne energije iz takvih izvora koja najviše ovisi o vremenskim uvjetima, postoji sve veći interes za korištenje P2G2P sustava kao oblika skladištenja energije.

Trenutni demonstracijski projekti ove vrste, u usporedbi s ostalim načinima skladištenja energije, imaju relativno nizak korisni učinak, koji ne prelazi 40% (Kotowicz et al., 2018). Glavni razlog tomu je postojanje dva procesa energetske transformacije, mala učinkovitost gorivnih članaka te značajna pomoćna snaga korištena u P2G2P sustavima. Uređaje koji se koriste u P2G2P instalacijama karakteriziraju visoke cijene investicija te kratki vijek trajanja (osobito gorivnih članaka). Korištenje takvih sustava zahtijeva tehno-ekonomsku analizu za svaki zasebni slučaj te nastavak istraživanja i razvoja usmjerenog na povećanje učinkovitosti P2G2P sustava (Kotowicz et al., 2018).

Proizvedeni vodik se, osim za ponovnu elektrifikaciju, može miješati u postojeću plinsku mrežu, koristiti kao gorivo u vozilima s gorivnim člancima te kao ulazna sirovinama u pojedinim granama industrije. Kao i P2G2P sustav, i ostali potencijalni načini integracije obnovljivih izvora energije na bazi vodika se baziraju na nekoliko oblika transformacije energije, što dovodi do relativno niske učinkovitosti cjelokupnih procesa u rasponu od 20% do 30% (prikazano na slici 9-2.) (IEA, 2015).



Slika 9-2. Prikaz učinkovitosti procesa baziranih na elektrolizi vodika (IEA, 2015)

Jedan od demonstracijskih projekata ove vrste nazvan BIG HIT (*engl. Building Innovative Green Hydrogen Systems in an Isolated Territory*) izveden je na britanskom, odnosno škotskom otočju Orkney. Na prostoru tog otočja nalaze se vjetroelektrane te plimne elektrane zajedničkog nazivnog kapaciteta 50 MW, koje proizvode 46 GWh energije godišnje. Za projekt se koriste vjetroelektrane na otocima Shapinsay i Eday, koje godišnje gube oko 30% generirane električne energije zbog nedovoljnog transportnog kapaciteta lokalne elektroenergetske mreže. Ta energija se koristi za proizvodnju zelenog vodika koristeći PEM elektrolizator nazivnog kapaciteta 1 MW (FCH JU, 2018).

Koncept korištenja elektrolizatora kao načina skladištenja energije idealno je zamišljen kao sustav koji bi pohranjivao višak proizvedene obnovljive električne energije, odnosno električna energija proizvedena u trenucima kada proizvodnja premašuje potražnju bila bi korištena za proizvodnju vodika. Međutim, takav način integracije sustava predstavlja ekonomski izazov iz nekoliko razloga. Prvo, elektrolizatori trenutno imaju značajnu cijenu investicije, što znači da bi, ukoliko se žele cjenovno opravdati, moraju biti pogonjeni tijekom cijele godine. Kako se proizvodnja viška električne energije događa u znatno ograničenim vremenskim periodima, oslanjanje jedino na takvu energiju vrlo će vjerojatno biti nedovoljno kako bi se dostigli željeni faktori iskoristivosti postrojenja. Drugi ekonomski izazov predstavljaju već spomenuti gubici zbog višestrukih energetske transformacije. Također, za poboljšanje ekonomičnosti procesa potrebno je nuditi više izlaznih proizvoda (vodik, električna energija, otpadna procesna toplina) te balansirati njihovo korištenje ili prodaju ovisno o kontinuirano promjenjivim uvjetima na tržištu (IEA, 2015).

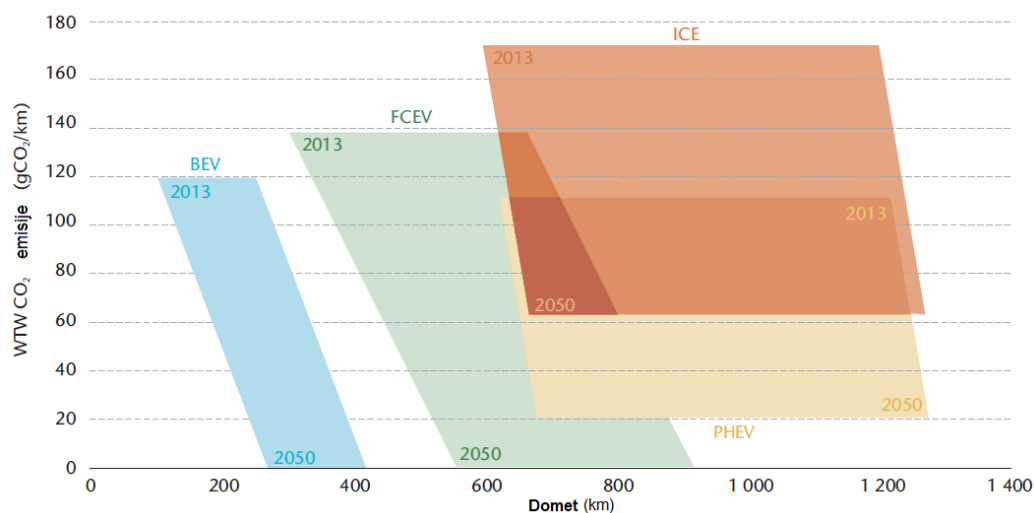
9.2. Primjena vodika u transportu

Globalna potražnja energije u sektoru transporta se više nego dvostuko povećala od 45 EJ u 1973. godini, do 110 EJ u 2014. godini, povećavši pri tome svoj udio u globalnoj potražnji energije s 23% na 28% (Hannula i Reiner, 2019). Kako bi se uskladili s ciljevima Pariškog sporazuma, IEA (*engl. International Energy Agency*) procjenjuje kako bi se očekivana potražnja 2050. godine od 160 EJ trebala spustiti na 102 EJ, odnosno da bi trebala ostati približna

današnjoj potražnji energije u transportu. Zbog toga, dekarbonizacija cestovnog transporta zahtijeva kombinaciju održivih goriva i novih vrsta pogona vozila (Hannula i Reiner, 2019).

Električna vozila pogonjena gorivnim člankom (*engl. Fuel Cell Electric Vehicles – FCEV*) su vozila koja koriste vodik pohranjen u tlačnom spremniku (35 MPa do 70 MPa) za generiranje pokretne snage. Energija kočenja se također rekuperira i pohranjuje u bateriji, iz koje se koristi električna struja za optimizaciju potrošnje energije i pokrivanje vršne potrošnje energije u vozilu (primjerice pri ubrzanju) (IEA, 2015).

Trenutna potrošnja goriva je oko 1 kg vodika na 100 prijeđenih kilometara. Trenutna demonstracijska vozila imaju domet između 500 i 650 kilometara. Zbog toga što su karakteristike ovakvih vozila u vožnji i vrijeme punjenja vozila slični konvencionalnim vozilima, FCEV vozila ih potencijalno mogu uspješno zamjeniti emitirajući pri tom značajno manje stakleničkih plinova, ovisno o načinu proizvodnje vodika (slika 9-3.).



Napomena: Gornja granica emisija za BEV (*engl. Battery Electric Vehicle*) vozila uzima u obzir današnji svjetski prosječni energetski miks, dok se donja granica bazira na 100% obnovljivim izvorima energije. Gornja granica emisija FCEV (*engl. Fuel Cell Electric Vehicle*) vozila uzima u obzir 90%-tnu proizvodnju vodika iz parnog reformiranja prirodnog plina, dok se donja granica bazira na 100% zelenom vodik. Donja granica emisija PHEV (*engl. Plug-In Hybrid Vehicle*) vozila uzima u obzir 65% zastupljenosti električnih vozila na cesti do 2050. godine, te 30% zastupljenosti biogoriva za ICE (*engl. Internal Combustion Engine*) i PHEV vozila.

Slika 9-3. WTW (*engl. Well-to-wheel*) emisije različitih pogona vozila u odnosu na domet (IEA, 2015)

Međutim, cijena ovakvih vozila i dalje je prilično visoka te je 2015. Toyotino demonstracijsko vozilo imalo cijenu od 60 000 USD (IEA, 2015). Ono što čini cijenu vozila visokim je cijena gorivnog članka, no ekonomije razmjera imaju velik potencijal smanjiti ovu cijenu u skorijoj budućnosti. Cijena visokotlačnih vodikovih spremnika će i dalje biti uvelike uvjetovana skupocjenim kompozitnim materijalima (IEA, 2015). Postoji samo nekoliko vozila pogonjena gorivnim člankom na komercijalnom tržištu (tablica 9-1.). Potrebno je spomenuti kako je gotovo svaki renomirani proizvođač osobnih vozila tijekom povijesti imao razvoj koncepta vozila pogonjenih vodikom, no zbog manjka infrastrukture i visoke cijene, njihov razvoj nije nastavljen. Dapače, čak i vozila koja su trenutno na tržištu nisu dostupna u svim zemljama (Turoń, 2020).

Krajem 2018. godine, u svijetu je postojalo 11 200 FCEV vozila, od čega je 4 000 vozila prodano iste te godine, odnosno 80% više nego u 2017. godini. Najviše prodanih vozila bilo je u Kaliforniji, zatim Japanu, Koreji i Njemačkoj (IEA, 2019a).

Tablica 9-1. Modeli vozila pogonjenih gorivnim člankom u trenutnoj prodaji (modificirano iz izvora Turoń, 2020)

Model	Vrijeme proizvodnje	Prosječni domet (km)	Klasa vozila	Prosječna cijena (USD)	Prosječna cijena konkurentnog vozila u klasi
Hyundai ix35fuel cell	2013 - do danas	594	SUV	68 309 - 70 000	33000
Hyundai Tucson FCEV	2014 - do danas	426	SUV	68 309 - 70 000	33000
Toyota Mirai	2014 - do danas	502	D vozilo	58 365 - 65 000	25000
Honda Clarity	2016 - do danas	480	D vozilo	59 385	25000
Hyundai Nexa	2018 - do danas	600	SUV	58 300 - 61 800	33000

Značajnu ulogu u ranoj tržišnoj fazi FCEV vozila mogu imati flote vozila, primjerice taksi prijevoznici. Punjenje vozila na baznoj lokaciji uvelike smanjuje potrebu za skupocjenom infrastrukturom punionica vodikom. Zbog toga bi se, kao rezultat bolje iskorištenosti punionica te veće godišnje kilometraže, ekonomska opravdanost ranije mogla postići kod flote vozila,

nego kod individualno posjedovanih vozila. Široko posjedovanje FCEV vozila također može biti ograničeno zabrinutošću potrošača u vezi sigurnosti putnika pri akcidentima, dostupnosti punionica te sigurnosti u tunelima i zatvorenim parkiralištima (IEA, 2015).

Teški cestovni prijevoz, odnosno kamionski promet, ima neizvjesnu budućnost, kao i osobna vozila. Naime, moderni dizelski motori u teškim vozilima imaju relativno visoku učinkovitost (i do 40%) pri konstantnoj brzini na autocestama. Učinkovitost gorivnih članaka se smanjuje porastom izlazne snage. Također, u usporedbi s konvencionalnim dizelskim vozilima, vodik u spremniku pod tlakom od 70 MPa zahtijeva četiri puta veći spremnik za istu udaljenost (IEA, 2015). Glavni problem manjka razvoja vozila s gorivnim člankom je njihova neučinkovitost u odnosu na električna vozila. Tablica 9-2. predstavlja učinkovitost vozila pogonjenih vodikom ovisno o vrsti goriva iz kojeg se proizvodi vodik potreban za pogon.

Tablica 9-2. Učinkovitost vozila pogonjenih vodikom obzirom na izvor vodika (Perković, 2020)

	učinkovitost (%)
Vozila pokretana vodikom kao nosiocem energije - vodik iz elektrolize i električna energija iz 100% obnovljivih izvora energije	22,7
Vozila pokretana vodikom kao nosiocem energije - vodik iz elektrolize i električna energija iz energetskog miksa Republike Hrvatske	17,4
Vozila pokretana vodikom kao nosiocem energije - vodik iz elektrolize i električna energija iz fosilnih izvora	9,0

Nasuprot navedenim vrijednostima, električna vozila mogu imati učinkovitost od 73% (InsideEVs, 2020).

9.2.1. Punionice vodika

Dostatna mreža punionica vodikom je ključna za privlačenje interesa potrošača za FCEV vozila. One mogu biti neovisne (slika 9-4.), ili uklopljene u postojeće benzinske crpke. Najvažniji faktor kod postavljanja punionice vodika je njezin kapacitet. I dok u početku stanice dnevnog kapaciteta od 50 do 100 kg vodika mogu biti dovoljne (što će omogućiti 10 do 20 punjenja dnevno), na razvijenom tržištu su potrebne stanice kapaciteta i do 2000 kg dnevno, pri

čemu je opskrba stanice jedino moguća vodikovim cjevovodima ili kamionima za prijevoz ukapljenog vodika (ako se radi o dopremi vodika iz centraliziranog postrojenja). Krajem 2019. godine, u svijetu je postojalo 432 punionice vodika, od čega je 330 javnih punionica. U Europi je postojalo 177 punionica vodika, od čega 87 u Njemačkoj te 26 u Francuskoj (FuelCellWorks, 2020).



Slika 9-4. Punionica vodika u Parizu, Francuska (Turoń, 2020)

Punionice vodikom mogu biti opskrbljene vodikom na dva načina – vodik se proizvodi na lokaciji punionice korištenjem manjih elektrolizatora ili parnih reformatora metana, ili se može prevesti iz proizvodnog postrojenja. Centralizirana proizvodnja može imati nižu cijenu proizvodnje od one na lokaciji, no zahtijeva veće troškove transporta i distribucije, dok obrnuto vrijedi za proizvodnju vodika na samoj lokaciji punionice. Optimalna konfiguracija punionice zahtijeva analizu mnoštva faktora kao što su geografska distribucija resursa za proizvodnju vodika, postojeća transportna i distribucijska infrastruktura te infrastruktura za proizvodnju vodika, udaljenost između mjesta proizvodnje i potražnje vodika te najvažnije, očekivana potražnja za vodikom na nekom području. No, općenito se može reći kako centralizirana proizvodnja vodika cjenovno opravdava veće troškove transporta i distribucije te je time ta opcija ekonomski više opravdana (IEA, 2015).

Postoji nekoliko opcija za transport vodika na lokaciju punionice. One uključuju:

- cijevne poluprikolice za transport vodika (*engl. Compressed Hydrogen Tube Trailers*),
- kamione za prijevoz ukapljenog vodika (*engl. Liquefied truck trailers*) te
- cjevovode za transport vodika.

Njihove karakteristike, prednosti i nedostaci navedeni su u tablici 9-3..

Tablica 9-3. Analiza metoda transporta vodika do punionica (IEA, 2015)

	Kapacitet	Transportni domet	Gubitak energije	Fiksni troškovi	Varijabilni troškovi	Očekivano vrijeme početka primjene
Cijevne poluprikolice	nizak	nizak	nizak	niski	visoki	bliža budućnost
Kamioni za prijevoz ukapljenog vodika	srednji	visok	visok	srednji	srednji	dalja budućnost
Cjevovodi	visok	visok	nizak	visoki	niski	dalja budućnost

10. ZAKLJUČAK

Vodik predstavlja veliki potencijal u smanjenju emisija stakleničkih plinova i usporavanju globalnog zatopljenja zbog činjenice da vodik kao gorivo izgara bez štetnih emisija. No, važno je naglasiti da se u tom kontekstu radi o zelenom vodik, odnosno o vodik proizvedenom korištenjem obnovljivih izvora energije. Plavi vodik također može imati značajnu ulogu u prijelazu na održivi oblik ekonomije, no potrebno je imati na umu da ograničena financijska sredstva mogu limitirati razvoj potpuno obnovljivih goriva i izvora energije. Ključ napretka tehnologije zelenog vodika je istraživanje i razvoj u smjeru elektrolizatora i gorivnih članaka. Elektrolizatori i gorivni članci su tehnologija od iznimne važnosti te ih je potrebno razvijati kako bi se poboljšala njihova ekonomičnost upotrebe. Izazovi pri tome su opravdati rad elektrolizatora tijekom cijele godine, obzirom na promjenjivu dostupnost obnovljivih izvora energije te jeftine električne energije iz elektroenergetskog sustava te problem neučinkovitosti zbog višestrukih energetske transformacije u P2G2P sustavima. Iz ekonomske analize

proizvodnje plavog i zelenog vodika, vidljivo je da bi se do 2040. godine mogla dostići cjenovna konkurentnost zelenog vodika s vodikom proizvedenim iz fosilnih goriva, no uz određene pretposavke razvoja događaja kao što su poskupljenje naknada za emisije.

U ovom radu naglasak se daje na korištenju postojeće infrastrukture za eksploataciju i transport ugljikovodika kako bi se obnovljivi izvori energije integrirali u globalne energetske sustave. Izrada potpuno novih sustava i postavljanje nove infrastrukture može naići na značajne prepreke u ekonomskom i praktičnom smislu. Transport vodika plinovodima u smjesi s prirodnim plinom predstavlja realnu mogućnost integracije obnovljivih izvora energije u globalni energetske sustav. Pri tome postoje izazovi kao što su zadovoljavanje potrebe energije na trošilima u kalorijskom smislu, kompatibilnost krajnjih trošila sa smjesom metana i vodika, degradacija otpornosti materijala od kojih su izrađeni postojeći plinovodi te općenito zadovoljavanje sigurnosnih kriterija korištenja plinovoda u tim uvjetima. Svaki od ovih izazova potrebno je detaljno analizirati na svakom pojedinačnom slučaju prenamjene postojećih plinovoda zbog različitih konstrukcijskih karakteristika. Postrojenja za izdvajanje vodika iz smjese imaju potencijal zamijeniti trenutne funkcije primopredajnih mjerno-redukcijskih stanica uz moguće iskorištavanje čistog izdvojenog vodika za industrijske ili energetske namjene.

Najveća trenutna barijera u primjeni vodika u transportu predstavlja manjak dostupnih punionica, prevelika cijena vozila te slaba ukupna učinkovitost vozila obzirom na ostale alternativne pogone vozila. Nezainteresiranošću kupaca usporava se razvoj punionica, dok se slabim razvojem punionica odvrćaju potencijalni kupci. Uz sve navedeno, najvažniji faktor u prelasku globalnih ekonomija na obnovljive izvore energije je ekonomska opravdanost. Fokusiranim razvojem u tom smjeru, uz financijske potpore razvojnim projektima, zasigurno se može postići postupna tranzicija prema održivim gospodarstvima u dugoročnom razdoblju, pri čemu tehnologija elektrolizatora i gorivnih članaka može pomoći u integraciji obnovljivih izvora energije, odnosno skladištenju takvog oblika energije. Također, iskorištavanjem postojeće energetske infrastrukture smanjuje se cjenovna intenzivnost takvih projekata.

11. LITERATURA

1. HAESELDONCKX, D., D'HAESELEER, W., 2006. *The use of natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure*. Elsevier. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.018> (20.4.2020.)
2. HANNULA, I., REINER, D., 2019. *Near-Term Potential of Biofuels, Electrofuels, and Battery Electric Vehicles in Decarbonizing Road Transport*. Elsevier. URL: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.013> (13.5.2020.)
3. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2015. *Technology Roadmap – Hydrogen and Fuel Cells*. IEA Publications. URL: [http://ieahydrogen.org/pdfs/TechnologyRoadmapHydrogenandFuelCells-\(1\).aspx](http://ieahydrogen.org/pdfs/TechnologyRoadmapHydrogenandFuelCells-(1).aspx) (27.3.2020.)
4. INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA), 2018. *Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition*. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency. URL: <https://www.irena.org/publications/2018/Sep/Hydrogen-from-renewable-power> (27.3.2020.)
5. INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA), 2019. *Hydrogen: A renewable energy perspective*. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency. URL: <https://www.irena.org/publications/2019/Sep/Hydrogen-A-renewable-energy-perspective> (1.4.2020.)
6. KARASALIHović SEDLAR, D., VULIN, D., KRAJAČIĆ, G., JUKIĆ, L., 2019. *Offshore gas production infrastructure reutilization for blue energy production*. Renewable & sustainable energy reviews, 108, 159-174. Elsevier. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.052> (2.7.2020.)
7. KLABUČAR, B., KARASALIHović SEDLAR, D., SMAJLA, I., 2020. *Analysis of blue energy production using natural gas infrastructure: Case study for the Northern Adriatic*. Elsevier. URL: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.082> (28.5.2020.)

8. KOTOWICZ, J., WECHEL, D., JURCZYK, M., 2018. *Analysis of component operation in power-to-gas-to-power installations*. Elsevier. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.050> (25.4.2020.)
9. KUMAR, S.S., HIMABINDU, V., 2019. *Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review*. KeAi Publishing. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002> (19.5.2020.)
10. MELAINA, M.W., ANTONIA, O., PENEV, M., 2013. *Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues*. National Renewable Energy Laboratory.
11. PANFILOV, M., 2016. *Compendium of Hydrogen Energy – Volume 2: Hydrogen Storage, Transportation and Infrastructure*. Woodhead Publishing Series in Energy. str. 91 – 115. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3> (14.4.2020.)
12. PERKOVIĆ, L., 2020. *Distribucija i korištenje energije – materijali s predavanja. Transport i energetika. Energetska i emisijska intenzivnost u sektoru prometa*. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet (neobjavljeno).
13. POKUPČIĆ, T., 2011. *Ispitivanje cjevovoda vodika u rafineriji nafte Sisak*. INA d.d.. URL: https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=118617 (17.5.2020.)
14. SUNDÉN, B., 2019. *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*. Elsevier. str 123 – 144 URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816950-6.00008-7> (3.5.2020.)
15. TUROŃ, K., 2019. *Hydrogen-powered vehicles in urban transport systems - current state and development*. Elsevier. URL: <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2020.02.086> (28.5.2020.)
16. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY – ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER, 2020a. *Hydrogen Production and Distribution*. URL: https://afdc.energy.gov/fuels/hydrogen_production.html (15.4.2020.)

17. VEDRINA, I., 2014. *Alkalni bipolarni elektrolizator*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.

18. YADAV, K., SIRCAR, A., 2017. *Hydrogen compressed natural gas and liquefied compressed natural gas: Fuels for future*. Gujarat: Pandit Deendayal Petroleum University. URL: <http://www.pdpu.ac.in/downloads/3%20Hydrogen-Compressed-Natural-Gas.pdf> (8.9.2020.)

19. ZELENKO, I., 2020. *Analiza uklanjanja odobalnih postrojenja na Jadranu u odnosu na prenamjenu u odobalnu vjetroelektranu*. Diplomski rad. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

20. ZHAO, Y., MCDONELL, V., SAMUELSEN, S., 2019. *Experimental assessment of the combustion performance of an oven burner operated on pipeline natural gas mixed with hydrogen*. Elsevier. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.011> (16.4.2020.)

Web izvori:

21. AMERICAN PIPING PRODUCTS, 2020. *A106 pipe specifications*. URL: <https://www.amerpipe.com/steel-pipe-products/carbon-pipe/a106/a106-specifications/> (29.4.2020.)

22. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:High-temperature_electrolysis.png (21.4.2020.)

23. COVERTEL POWER, 2016. *What is an electrolyser?* URL: <https://covertelpower.com.au/products-and-services/electrolysers/what-is-an-electrolysers/> (21.4.2020.)

24. DTU ENERGY – DEPARTMENT OF ENERGY CONVERSION AND STORAGE, 2019. *Solid oxide electrolysis cells*. URL: <https://www.energy.dtu.dk/english/Research/Electrolysis-Cells/Solid-Oxide-Electrolysis-Cells> (15.4.2020.)

25. ENERGINET DK, 2018. *Environmental Report 2018: Environmental report for Danish electricity and CHP for 2017 status year*. Energinet. URL: <https://en.energinet.dk/About-our-reports/Reports/Environmental-Report-2018> (2.5.2020.)
26. EUROPEAN PARLIAMENT, 2020. *EU climate law: MEPs want to increase emission reductions target to 60% by 2030*. URL: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20200907IPR86512/eu-climate-law-meps-want-to-increase-emission-reductions-target-to-60-by-2030> (13.9.2020.)
27. EVWIND.ES, 2020. *Wind energy and solar produced 10% of global electricity in H1 2020*. URL: shorturl.at/dorvF (13.9.2020.)
28. FLORIDA SOLAR ENERGY CENTER, 2014. *Hydrogen basics*. URL: <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/index.htm> (11.4.2020.)
29. FUEL CELLS AND HYDROGEN JOINT UNDERTAKING (FCH JU), 2018. *BIG HIT project creates exemplar „Hydrogen islands“ energy system for Orkney*. URL: <https://www.fch.europa.eu/news/big-hit-project-creates-exemplar-%E2%80%98hydrogen-islands%E2%80%99-energy-system-orkney> (3.5.2020.)
30. FUELCELLWORKS, 2020. *In 2019: 83 New Hydrogen Stations Worldwide*. URL: <https://fuelcellworks.com/news/in-2019-83-new-hydrogen-refuelling-stations-worldwide/> (25.5.2020.)
31. GREENBIZ, 2019. *The truth about hydrogen, the latest, trendiest low-carbon solution*. URL: <https://www.greenbiz.com/article/truth-about-hydrogen-latest-trendiest-low-carbon-solution> (21.4.2020.)

32. HÉVIN, G., 2019. *Underground storage of Hydrogen in salt caverns*. European Workshop on Underground Energy Storage November 7th – 8th 2019. Paris. URL: <http://www.energnet.eu/sites/default/files/3-Hevin-Underground%20Storage%20H2%20in%20Salt.pdf> (2.6.2020.)
33. HYDROGEN EUROPE, 2017. *Fuel cells*. URL: <https://hydrogeneurope.eu/fuel-cells> (14.5.2020.)
34. HYDROGEN EUROPE, 2017a. *Hydrogen Applications*. URL: <https://hydrogeneurope.eu/hydrogen-applications> (21.5.2020.)
35. IEA, 2019a. *Tracking Energy Integration, 2019*. URL: <https://www.iea.org/reports/tracking-energy-integration-2019/hydrogen> (20.5.2020.)
36. INSIDEEVS, 2017. *Efficiency Compared: Battery Electric 73%, Hydrogen 22%, ICE 13%*. URL: <https://insideevs.com/news/332584/efficiency-compared-battery-electric-73-hydrogen-22-ice-13/> (25.5.2020.)
37. ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016. *ISO 6971:2016 Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition*. URL: <https://www.iso.org/standard/55842.html> (13.9.2020.)
38. NEW YORK STATE ENERGY AND RESEARCH AND DEVELOPMENT AUTHORITY (NYSERDA), 2006. *Hydrogen Fact Sheet: Hydrogen production – Steam Methane Reforing (SMR)*. URL: <https://web.archive.org/web/20060204211916/http://www.getenergysmart.org/Files/HydrogenEducation/6HydrogenProductionSteamMethaneReforming.pdf> (25.4.2020.)
39. PRESTON, C., 2018. *The Carbon Capture Project at Air Products' Port Arthur Hydrogen Production Facility*. Melbourne: 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-14). URL: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3365795 (12.5.2020.)

40. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2020. *Hydrogen*. URL: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen> (11.4.2020.)
41. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY – OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY, 2020. *Hydrogen Production: Natural Gas Reforming*. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming> (11.4.2020.)
42. U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA), 2020. *Levelized Cost and Levelized Avoided Cost of New Generation Resources in the Annual Energy Outlook 2020*. U.S. Energy Information Administration. URL: https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/electricity_generation.pdf (28.4.2020.)
43. VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND, 2018. *Flexible combined production of power, heat and transport fuels from renewable energy sources*. URL: <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5bd5eb58c&appId=PPGMS> (2.6.2020.)

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.



Filip Šarčević



KLASA: 602-04/20-01/206
URBROJ: 251-70-03-20-2
U Zagrebu, 16.09.2020.

Filip Šarčević, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/206, UR. BROJ: 251-70-12-20-1 od 10.09.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA VODIKA KAO GORIVA

Za voditeljicu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

(potpis)

Prof. dr. sc. Daria Karasalihović
Sedlar

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite**

(potpis)

Doc. dr. sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i
studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)