

Jerzy Polaczek*

Green hydrogen. An outlook. Part 2**. Uses Zielony wodór. Krótka monografia. Cz. II**. Kierunki stosowania

DOI: 10.15199/62.2023.6.1

A review, with 59 refs., of trends in industrial use of H₂ in energetics, transportation, chem. industry and metallurgy. In particular, industrial processes for prodn. of electric energy in H₂ power stations, for powering the transport facilities (cars, trains), for prodn. of green MeOH and NH₃ as well as for prodn. of metals (Fe, non-ferrous metals) were presented. Storage and transportation of H₂ were also taken into consideration.

Keywords: green hydrogen, fuel cell, transportation, power station, methanol, ammonia, metallurgy

Dokonano przeglądu metod wykorzystania zielonego wodoru w energetyce, transporcie, przemyśle chemicznym oraz w metalurgii. W szczególności przedstawiono przemysłowe procesy produkcji energii elektrycznej w elektrowniach wodorowych oraz wykorzystanie wodoru do napędu pojazdów, do wytwarzania zielonego metanolu i amoniaku, a także do wytwarzania metali (żelazo, metale kolorowe). Omówiono również problemy magazynowania i transportu wodoru.

Słowa kluczowe: zielony wodór, ogniwo paliwowe, transport, elektrownia, metanol, amoniak, hutnictwo

Wodór to ważny surowiec energetyczny i chemiczny. Charakteryzuje się on bardzo dużą reaktywnością chemiczną. Jego przemysłowe wykorzystanie w przemyśle chemicznym rozpoczęło się po opanowaniu produkcji amoniaku metodą Habera w 1909 r. i obecnie największa część wytwarzanego wodoru (ponad 60%) służy do produkcji amoniaku, przeznaczonego głównie do otrzymywania azotowych nawozów mineralnych. Wodór wykorzystywany jest też w przemyśle rafinerijnym do hydrokrakingu i reformingu, do otrzymywania benzyny syntetycznej oraz w przemyśle syntezy organicznej do

uwodorniania związków organicznych zawierających wiązania wielokrotne (alkeny, alkiny i areny), do redukcji związków nitrowych, a także do hydroformylowania i do utwardzania olejów. Ponadto ciekły wodór jest wykorzystywany w produkcji półprzewodników, do napędu rakiet kosmicznych, w produkcji szkła oraz do chłodzenia generatorów elektrycznych. Dzięki działaniu antyoksydacyjnemu, przeciwzapalnemu i antyapoptotycznemu wodór może być też stosowany w leczeniu, gdzie pacjentom z martwicą podaje się powietrze zawierające 1–3% wodoru, wodę nasyconą wodorem lub kroplówkę z soli fizjologicznej nasyconej wodorem. Wodór efektywnie redukuje szkodliwe rodniki hydroksylowe, przy czym nie wchodzi w reakcję z tlenkiem azotu(II).

Deloitte w swoim ostatnio opublikowanym raporcie²⁾ podał, że w 2021 r. światowa podaż wodoru wynosiła ok. 90 Tg/r. Większość (ok. 55%) produkowanego wodoru wykorzystywano do produkcji amoniaku (produkcja nawozów azotowych), 25% wykorzystywano w procesach rafinerijnych, a 10% do produkcji metanolu. Na inne cele przeznaczano 10% wielkości produkcji. Według opublikowanych prognoz takie proporcje zużycia wodoru utrzymają się do 2025 r. Aż 99% stanowił jednak wodór szary, wytwarzany z surowców kopalnych.

Stosowanie zielonego wodoru w praktyce wiąże się często ze stosowaniem produktów chemicznych i urządzeń, do wytwarzania których wykorzystywano paliwa kopalne. W opracowaniu nie przedstawiono ani skutków środowiskowych wykorzystywania omawianych technologii i sposobów wykorzystywania wodoru, ani możliwych emisji związanych z procesami przetwarzania energii. Nie analizowano także bezpośredniego wpływu na środowisko możliwych emisji zielonego wodoru.

Jakość zielonego wodoru do różnych zastosowań

Zielony wodór stwarza nowe możliwości wykorzystania go w różnych dziedzinach techniki i przemysłu. W szczególności będzie on wykorzystywany w energetyce (elektrownie wodorowe), w transporcie (napęd pojazdów), w syntezie chemicznej (wytwarzanie zielonego metanolu i zielonego amoniaku) oraz w metalurgii (produkcja stali i metali kolorowych)^{3, 4)}

Wymagania co do jakości wodoru różnią się znacznie w zależności od kierunku jego zastosowania. W przypadku płomieniowego spalania wodoru w celach energetycznych wymagania te nie są wygórowane i liczy się tylko jego wartość opałowa, czyli nie powinien on zawierać zbyt wielu składników niepalnych (azot, ditlenek węgla), ale może zawierać inne składniki palne (tlenek węgla, węglowodory). Również w przypadku stosowania wodoru w procesach metalurgicznych (redukcja tlenków metali) wymagania jakościowe nie są wysokie. Bardzo wysokie wymagania musi spełniać wodór wykorzystywany w ogniwach paliwowych. Jego czystość powinna przekraczać 99,99% i nie może on zawierać nawet śladowych ilości tlenu węgla (CO), który powoduje nieodwracalną dezaktywację tych ogniw. Podobnie sprawa wygląda w przypadku procesów katalitycznych stosowanych w syntezie organicznej (wytwarzanie amoniaku i metanolu), gdzie wodór nie może zawierać substancji zatrzymujących katalizatory.

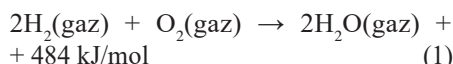
Wodór jako paliwo Elektrownie wodorowe

Wodór to nadzwyczaj wydajne medium pozwalające na magazynowanie energii pozyskiwanej okresowo, np. ze źródeł

* Adres do korespondencji:
e-mail: polaczekjerzy@o2.pl

** Part 1/Cz. I¹⁾

odnawialnych. Energię tę można odzyskać w najprostszy sposób w reakcji spalania wodoru⁵⁾ (1):



Właściwości energetyczne wodoru zostały zestawione w tabeli 1. Ma on bardzo duże ciepło spalania i największą z paliw wartość opałową (w przeliczeniu na masę), ale prezentuje się niekorzystnie w porównaniu z innymi paliwami ze względu na małą gęstość. Ponadto spala się z kontrakcją objętości (równanie 1), co ogranicza jego stosowanie w silnikach spalinowych, choć niektórzy naukowcy⁸⁾ uważają, że możliwe jest stosowanie go również w niektórych silnikach z wewnętrznym spalaniem (silniki Wankla). Można go oczywiście spalać w turbinach gazowych z wytworzeniem energii elektrycznej i ciepła. Jego granice palności i wybuchowości są szerokie, a szybkość przemieszczania płomienia w powietrzu jest bardzo duża.

Idea elektrowni wodorowej nie jest nowa. Początkowo miała ona stanowić alternatywę dla elektrowni jądrowej, gdzie wodór był traktowany jako bezpieczne i bezemisyjne paliwo. Firma General Electric zdobyła duże doświadczenie w zakresie stosowania turbin gazowych zasilanych gazem zawierającym wodór^{9,10)}. Już w 2010 r. firma ta uruchomiła w miejscowości Fusina (Włochy) turbinę GE-10 o mocy 11,4 MW, zasilaną gazem o zawartości powyżej 80% obj. wodoru.

Japończycy jako pierwsi na świecie uwierzyli, że wodór to paliwo przyszłości i podjęli inwestycyjną decyzję o budowie demonstracyjnej elektrowni wodorowej^{11,12)}, uruchomionej w 2022 r. w nowo utworzonej firmie Fujiyoshida Hydrogen Power Plant w miejscowości Araya, prefektura Yamanaki (rys. 1). Turbiny elektrowni napędzane są wodorem zawartym w gazie syntezowym, wytwarzanym w procesie firmy Hydrogen Technology, Inc. (HT). Inwestorem jest japoński producent energii eRes (Tokio), który zaopatruje głównie gospodarstwa domowe. Moc tej demonstracyjnej elektrowni wynosi 360 kW (zużycie wodoru 270 m³/h). Jej celem jest sprawdzenie zastosowanej technologii (również pod względem ekonomicznej opłacalności) i zebranie doświadczeń eksploatacyjnych przed podjęciem decyzji o budowie komercyjnej elektrowni wodorowej o mocy 50–100 MW, której



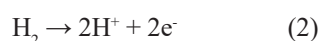
Fig. 1. Hydrogen power station in Japan¹¹⁾
Rys. 1. Elektrownia wodorowa w Japonii¹¹⁾

uruchomienie zaplanowano na 2024 r. Można się też spodziewać, że Japończycy wyprzedzą Norwegów i Brytyjczyków, którzy również mają ambitne plany co do budowy elektrowni wodorowych.

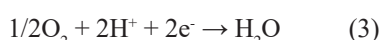
Ogniwa paliwowe

Reakcję spalania wodoru można z powodzeniem wykorzystać do zasilania ogniw paliwowych. Zasady działania ogniw paliwowych przedstawione są na rys. 2 i 3. Zbudowane są one z katody i anody, rozdzielonych elektrolitem lub membraną elektrolityczną umożliwiającą przepływ protonów i blokującą przepływ elektronów. Wodór dopływający do anody ulega rozbięciu na protony i elektrony. Protony mogą swobodnie przedostawać się przez elektrolit do katody, do której doprowadzane jest powietrze, a przepływ elektronów do katody odbywa się zewnętrznym obwodem, powodując wytworzenie prądu elektrycznego.

W pewnym sensie proces jest odwrotnością procesu elektrolizy wody. Na anodzie zachodzi reakcja (2):



a na katodzie reakcja (3):



Sumarycznie można to zapisać w postaci reakcji (1), której efekt energetyczny przekształcany jest bezpośrednio w ener-

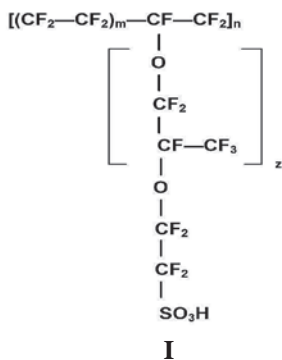
gię elektryczną. W powszechnie używanych wersjach ogniwa paliwowe pracują w temp. 65–220°C, ale zazwyczaj do napędu samochodów stosowane są ogniwa niskotemperaturowe, do których zasilania konieczny jest, niestety, bardzo czysty wodór. Niepotrzebne jest za to stosowanie termoodpornych materiałów, co przekłada się na bezpieczeństwo użytkowania samochodów. W Hondzie FCX Concept zastosowano ogniwo z membraną elektrolityczną PEM, które (dzięki wprowadzeniu przez Hondę odpowiednich dodatków) może pracować w zakresie temp. od -20°C do 95°C. Zalety takiego ogniwa to szybki rozruch, brak korozji powodowanej przez elektrolit, duża wydajność, kompaktowa konstrukcja oraz trwałe materiały użyte do budowy membrany. Proces jego wytwarzania jest jednak bardzo drogi ze względu na konieczność stosowania platyny.

W praktyce stosowane są odmiany ogniw paliwowych różniące się rodzajem elektrolitu i rodzajem paliwa, którym mogą być zasilane^{13,15)}. Najprostsze jest ogniwo alkaliczne, w którym jako elektrolit stosowany jest roztwór wodorotlenku sodu lub potasu. Jako paliwo jest stosowany wodór, a jako utleniacz tlen lub powietrze. Materiałem anodowym jest cynk lub aluminium, wprowadzane w postaci taśmy lub proszku. Materiałem katodowym jest węgiel elementarny lub nikiel. Ogniwo pracuje w temp. powyżej 100°C ze względu na

konieczność odparowywania tworzącej się wody. Środowisko alkaliczne jest wysoce korozyjne, co stwarza problemy ruchowe. Ogniwa takie stosowane są jednak w amerykańskich promach kosmicznych.

W ogniwach paliwowych z elektrolitem opartym na kwasie ortofosforowym, pracujących w temp. powyżej 200°C, można jako paliwo stosować wodór zanieczyszczony ditlenkiem węgla i powietrze jako utleniacz. Ich obudowa wykonana jest z odpornego na korozję grafitu, a elektrody z materiałów węglowych. Ogniwa te są czasem stosowane jako lokalne (przenośne) źródła energii elektrycznej.

Ogniwa paliwowe ze stałym elektrolitem polimerowym wykorzystują jonomerową membranę z kopolimeru o wzorze I i nazwie handlowej Nafion (DuPont). Ich elektrody wykonane są z materiałów węglowych¹⁶⁾. Ogniwa te są dość drogie, ale są sprawne i sprawdziły się w pojazdach kosmicznych.



Ogniwa paliwowe ze stopionymi węglanami potasu lub litu jako elektrolitem różnią się nieco zasadą działania od innych typów ogniwo paliwowych. Można w nich stosować bezpośrednio gaz syntezowy (mieszanina wodoru i tlenku węgla), uzyskiwany przez zgazowanie odpadów organicznych, bez konieczności usuwania (konwersji) zawartego w nim tlenku węgla. Ich temperatura pracy to 650°C. Konieczność wstępnego ogrzewania przed rozpoczęciem pracy czyni je nieprzydatnymi do stosowania w pojazdach samochodowych. Elektrody w tych ogniwach wykonane są z metali. Produktami procesu chemicznego zachodzącego w ogniwie są ditlenek węgla i para wodna. Toksyczność gazu syntezowego oraz wysokie temperatury pracy ogniwa wymagają szczególnej uwagi ze względu na bezpieczeństwo pracy. Można je stosować w dużych przemysłowych elektrowniach.

Na podobnej zasadzie działają ogniwa stałotlenkowe, w których elektrolitem jest

Table 1. Comparison of thermal properties of hydrogen and other fuels^{6,7)}

Tabela 1. Porównanie termicznych właściwości wodoru z innymi paliwami^{6,7)}

Właściwość	Metan	Wodór
Ciepło parowania, kJ/kg	577	444
Wartość opałowa, MJ/kg	50,0	120,0
Ciepło spalania, MJ/kg	55,5	141,9
Granica palności, % obj.	5	4
	15	75
Granica wybuchowości, % obj.	-	18,3
	-	59
Temperatura samozapłonu, °C	534	585
Energia zapłonu, mJ	0,30	0,02
Prędkość propagacji płomienia, cm/s	34	270

przewodzący jony tlenek cyrkonu (cyrkonium) modyfikowany tlenkiem itru. Jako paliwo można tu również stosować gaz syntezowy. Ogniwa te pracują w bardzo wysokich temperaturach (900–1000°C), w związku z czym znaczna część energii spalania wodoru przeznaczana jest na wytworzenie ciepła, co czyni je mniej opłacalnymi niż np. ogniwa alkaliczne. Ogniwa te nie weszły jeszcze do seryjnej produkcji. Porównania różnych rodzajów ogniwo paliwowych dokonano w tabeli 2.

Elektrownię z tysiącem ogniwo paliwowych firma General Electric zamierzała wybudować w 2006 r. w miejscowości Peterhead w Szkocji. Na Morzu Północnym znajduje się ogromne pole gazu ziemnego przez norweską firmę StatoilHydro i może być przetwarzany na wodór przez reforming parowy, przy czym ok. 80% energii zawartej w gazie ziemnym przechodzi wówczas do wodoru. Taki wodór nie jest

jednak zielony, a koszty inwestycyjne i operacyjne okazały się bardzo wysokie, w związku z czym firma ostatecznie odstąpiła od realizacji tego projektu. Ogniwa paliwowe okazały się zatem mało przydatne do wytwarzania prądu elektrycznego w elektrowniach stacjonarnych.

Głównym kierunkiem zastosowania wodorowych ogniwo paliwowych stało się zasilanie w prąd elektryczny pojazdów samochodowych i innych środków transportu. Wykorzystanie ogniwo paliwowych w tym obszarze ma dobre perspektywy, gdyż sprawność przemiany energii chemicznej w energię elektryczną jest w nich bardzo wysoka, a schemat działania pojazdu napędzanego energią elektryczną z ogniwa paliwowego jest stosunkowo prosty. W pierwszym etapie wodór zostaje doprowadzony ze zbiornika do ogniwa, gdzie dostarczane jest także powietrze (najczęściej z wykorzystaniem turbosprężarki) i zachodzi elektrochemiczne bezpłomienne utlenianie wodoru przy nieznacznych stratach energii w postaci ciepła. Następnie odbywa się transmisja prądu stałego z ogniwa do przetwornicy trakcyjnej, gdzie zamieniany jest on na prąd zmienny i przekazywany dalej do silnika indukcyjnego. Ostatnim etapem jest przekazanie momentu obrotowego na koła samochodu.

Schemat budowy samochodu elektrycznego z napędem wodorowym FCEV (*fuel cell electric vehicle*) został pokazany na rys. 4. Różni się on od schematu budowy samochodu elektrycznego BEV (*battery electric vehicle*) obecnością zbiornika na wodór, wlewu wodoru oraz ogniwa paliwowego. W obu tych samochodach występują baterie (akumulatory) i silniki elektryczne, ale w samochodzie FCEV energia elektryczna jest wytwarzana *in situ* i nie ma konieczności długotrwałego ładowania akumulatora z zewnętrznego źródła prądu.

Prąd elektryczny wytwarzany w ogniwie paliwowym jest albo bezpośrednio wykorzystywany do napędu silnika, albo magazynowany w akumulatorze, określanym jako PPK (*peak power battery*). Akumulator ten służy również do magazynowania energii elektrycznej wytwarzanej w trakcie hamowania pojazdu, ale jest znacznie mniejszy niż w samochodach elektrycznych BEV.

Zdaniem specjalistów z Grupy BMW¹⁹⁾ samochód FCEV ma liczne przewagi nad samochodem BEV. Jego silnik pracuje równie cicho, a ma większy zasięg (do 500 km)

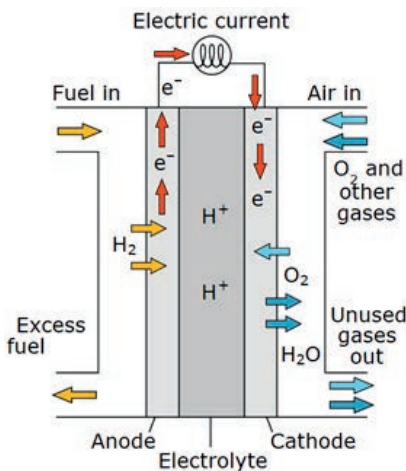


Fig. 2. Alkaline fuel cell¹³⁾

Rys. 2. Alkaliczne ogniwo paliwowe¹³⁾

i krótki czas tankowania paliwa (samochód BEV wymaga często ładowania przez kilka godzin), może pracować w niskich temperaturach otoczenia i nie zanieczyszcza środowiska. Obawy związane z wybuchowością wodoru w mieszaninie z powietrzem jak dotąd nie potwierdziły się w żadnym przypadku (krakusy). Samochód BMW model BMW iX5 stanowi doskonały przykład samochodu z napędem wodorowym²⁰. Model ten znajduje się w ścisłej czołówce na sporządzonej przez miesięcznik *Auto Journalism* światowej liście samochodów wodorowych²¹.

Do pionierów w zakresie produkcji samochodów z napędem wodorowym należy firma Toyota Motor Corporation (TMC), która już w 2008 r. skonstruowała taki pojazd samochodowy wyposażony w wysokowydajny zespół ogniw paliwowych²². To model Toyota FCHV-adv. Konstrukcji dokonano w ramach japońskiego programu wykorzystania wodoru i ogniw paliwowych (Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project), finansowanego przez japońskie Ministerstwo Gospodarki, Handlu i Przemysłu. Test pojazdu przeprowadzono w California Fuel Cell Partnership (USA) i Timmins (Kanada). Samochód posiadał system uruchamiania silnika w niskich temperaturach (nawet do -30°C) oraz zasięg zwiększony do ok. 830 km (po jednym tankowaniu), dzięki zmniejszonemu o 25% zużyciu paliwa oraz zastosowaniu wysokociśnieniowych (70 MPa) zbiorników wodoru.

Tegoroczną listę najlepszych samochodów napędzanych wodorem otwiera Hyundai N Vision 74 (rys. 5). Ten wprowadzony na rynek w 2022 r. południowokoreański samochód zaprojektował Giorgetto Giugiaro. Wyposażony jest on w baterię o pojemności 62,4 kWh (napięcie 800 V), 2 zbiorniki wodoru o pojemności 2,1 kg każdy, zasilane wodorem ogniwo

paliwowe o mocy 85 kW oraz 2 silniki elektryczne o mocy 500 kW. Samochód dysponuje znacznym przyspieszeniem (osiąga prędkość 100 km/h po upływie 4 s), może poruszać się z prędkością do 250 km/h i ma zasięg ponad 600 km. Na liście tej znajdują się 2 modele samochodów produkowanych przez TMC. To Toyota GR Yaris H2 i Toyota Mirai Hydrogen car.

Podstawowymi barierami rozwoju napędu wodorowego były względy bezpieczeństwa oraz koszty organizacji całego łańcucha dystrybucji wodoru, od miejsca jego wyprodukowania do miejsca jego zużycia w samochodzie. W miarę doskonalenia konstrukcji samochodów elektrycznych zasilanych wodorem cena zakupu samochodu elektrycznego z napędem wodorowym uległa obniżeniu, ale jednak nadal jest wysoka.

Magazynowanie i transport wodoru

Mała gęstość i skłonność do tworzenia mieszanin wybuchowych z powietrzem stwarzają poważne problemy logistyczne w gospodarce wodorowej. Przechowywanie i transport wodoru w stanie gazowym pod normalnym ciśnieniem są całkowicie nieopłacalne ekonomicznie ze względu na jego bardzo małą gęstość. Wodór absorbuje się (rozpuszcza) w niektórych metalach oraz w nanorurkach i w tej postaci można go magazynować, a nawet transportować. Inną formą magazynowania i transportu wodoru są wodorki metali. Wodór może być przechowywany również w postaci skroplonej w zbiorniku kriogenicznych, jednakże skraplanie wodoru jest procesem

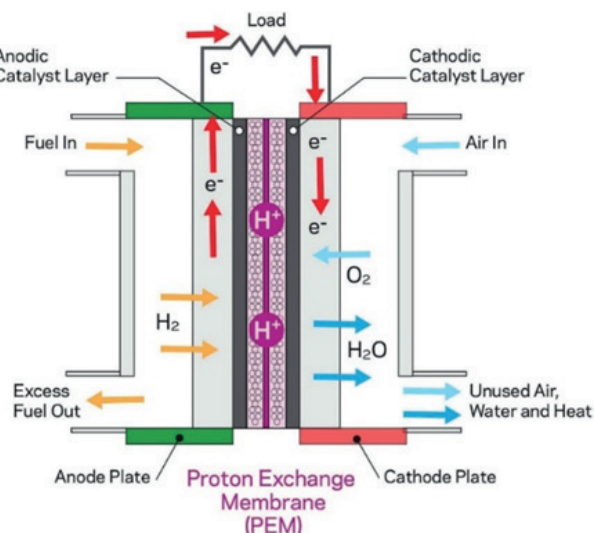


Fig. 3. PEM fuel cell working principle¹⁴⁾

Rys. 3. Zasada działania ogniwa paliwowego PEM¹⁴⁾

bardzo energochłonnym, utrudnionym dodatkowo przez jego niską temperaturę krytyczną (-240°C) i duże ciepło parowania ($0,449 \text{ kJ/mol}$)²⁴.

Najlepszym rozwiązaniem z punktu widzenia praktyki okazało się stosowanie sprężonego wodoru i w takie zbiorniki wyposażone są samochody wykorzystujące wodór do zasilania ogniw paliwowych. Wodór sprężony jest magazynowany w zbiornikach, w których ciśnienie dochodzi do 70 MPa, co zapewnia mu gęstość energii ok. 4,7 MJ/L, czyli mniej więcej 50% wartości gęstości energii wodoru skroplonego. Dla porównania, gęstość energii benzyny wynosi 34,2 MJ/L, a gazowego wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym jedynie 0,011 kJ/L. Pod takim samym ciśnieniem (70 MPa) pracują też zbiorniki wodoru w samochodach osobowych. W autobusach i pociągach stosowane jest ciśnienie 35 MPa.

Problemem jest tu jednak wytrzymałość i szczelność zbiorników, gdyż wodór ze względu na małą średnicę atomu łatwo wnika w struktury krystaliczne meta-

Table 2. Comparison of fuel cells^{15, 17)}

Tabela 2. Porównanie ogniw paliwowych^{15, 17)}

Typ (elektrolit)	Membrana protonowymienna PEM	Stopione węglany MCFC	Roztwór KOH AFC	Roztwór H_3PO_4 PAFC	Modyfikowany tlenek cyrkonu SOFC
Anoda	Pt	stal/Ni	Pt lub C	Pt	ceramika
Paliwo	wodór	metanol, etanol, biogaz	wodór, amoniak	wodór, metanol	metanol, etanol, biogaz
Temperatura pracy, $^{\circ}\text{C}$	80–200	600–700	60–70	150–200	500–1000
Sprawność, %	30–40	50 (80)	70 (80)	40–50	60
Moc, kW	0,12–5	10–2000	0,5–200	100–400	0,01–2000
Rozruch, min	<1	10	<1	b.d.	60

b.d. – brak danych

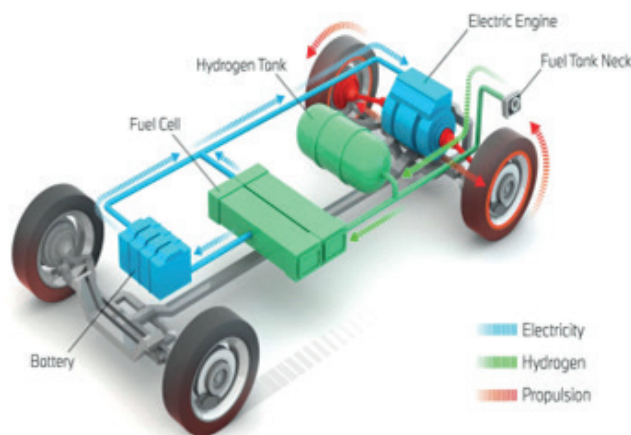


Fig. 4. Scheme of construction of electric vehicle powered with hydrogen¹⁸⁾

Rys. 4. Schemat konstrukcji samochodu elektrycznego zasilanego wodorem¹⁸⁾

li, nawet w temperaturze pokojowej²⁵⁾. Oddziałuje on z defektami struktury, takimi jak wtrącenia niemetaliczne, powodując kruchość wodorową metali (zwłaszcza stali), a także przenika przez granice ziaren i faz, ułatwiając się z metalowych zbiorników. W stalach o strukturze ferrytyczno-perlitycznej dominującymi wtrąceniami są siarczki, węgliki i azotki metali, które mogą ulegać nieodwracalnym reakcjom z wodorem z wytworzeniem gazowych produktów. Kruchość wodorowa stali węglowych i podatność na korozję wodorową stali stopowych stanowi poważne ograniczenie w magazynowaniu i przesyłaniu wodoru ze względu na zagrożenie dla bezpieczeństwa użytkowania zbiorników na wodór oraz rurowciągów przesyłowych²⁶⁾.

Ostatnio do budowy zbiorników przeznaczonych do magazynowania wysokospężonego wodoru wykorzystuje się kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami węglowymi, przez co znacznie obniżona zostaje masa samych zbiorników. Ściany takich zbiorników składają się z 3 warstw: warstwę wewnętrzną stanowi nieprzepuszczalna dla wodoru wykładzina polimerowa, warstwę środkową stanowi kompozyt polimerowy wzmocniany włóknami węglowymi (odpowiada on za wytrzymałość mechaniczną zbiornika), a warstwę zewnętrzną stanowi powłoka aramidowa, odporna na uszkodzenia mechaniczne i korozję. Oferowany przemysłowy duży zbiornik magazynowy może pomieścić 110 kg wodoru pod ciśnieniem 70 MPa (gęstość wodoru 30 kg/m³). Na rys. 6 przedstawiono opracowany przez Toyotę modułowy zestaw wysoko-

ciśnieniowych kompozytowych zbiorników wodoru, przeznaczony dla dużych pojazdów, a także dla stacjonarnych generatorów prądu.

Małe zbiorniki wodoru stosowane jako zbiorniki paliwa w wodorowych pojazdach samochodowych mieszczą zazwyczaj 5–6 kg wodoru pod ciśnieniem 70 MPa. W Polsce samochodowe zbiorniki na sprężony wodór produkowane są przez firmę Worthington Industries w Słupsku. Duże stalowe zbiorniki na wodór (10 m³, ciśnienie 3 MPa) są produkowane przez firmę CGH Polska, sp. z o.o. w Bydgoszczy.

Napełnianie wodorem zbiorników paliwowych w pojazdach samochodowych wymaga odpowiedniej infrastruktury stacji tankowania pojazdów wodorem HRS (*hydrogen-refueling stations*). W 2015 r. na świecie funkcjonowały 184 stacje tankowania wodoru (w tym 82 w Europie, 63 w Ameryce Północnej i 38 w Azji). Potwierdzoną lokalizację miało wówczas kolejnych 129 stacji, z tego 53 w Europie, w tym 24 w Niemczech. Optymistycznie zakładano, że wkrótce ich liczba przekroczy 1000. W końcu 2022 r. liczba działających na świecie stacji tankowania wodoru wyniosła 814, a 315 stacji znajdowało się w budowie. Stacje takie działają już w 37 krajach, a ostatnio dołączyły do nich Kolumbia, Cypr i Izrael. W 2022 r. otwarto na świecie 130 nowych stacji tankowania wodoru (73 w Azji, 11 w Ameryce Północnej i 45 w Europie). W Europie działają 254 stacje tankowania wodoru, najczęściej

w Niemczech (105 stacji), potem idą Francja (44 stacje), Wielka Brytania i Holandia (po 17 stacji) oraz Szwajcaria (14 stacji). Na koniec 2022 r. w Azji działało 455 stacji tankowania wodoru, z czego 165 w Japonii, 149 w Korei Południowej i 138 w Chinach. Najwięcej stacji przybyło w ostatnim roku w Korei Południowej (45 stacji). W USA działało 89 stacji tankowania wodoru, z czego 70 w Kalifornii (wzrost liczby stacji o 11 w 2022 r.)²⁸⁾.

Dzięki uprzejmości firmy Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH, Ottobrunn (Niemcy), która od 2005 r. monitoruje rozwój sieci stacji tankowania wodoru na całym świecie, rozmieszczenie stacji tankowania wodoru w Ameryce Północnej, w Azji i w Europie zostało przedstawione na rys. 7–9. Kolorem zielonym zostały oznaczone stacje działające, żółtym stacje znajdujące się w budowie, a szarym stacje zlikwidowane.

Polska stawia dopiero pierwsze kroki na drodze do wykorzystania wodoru jako paliwa do napędu pojazdów mechanicznych. Nie są tu wprawdzie produkowane samochody wodorowe, ale podejmowane są już inwestycje w stacje do tankowania wodoru. Pierwsza taka stacja w Polsce powstaje w Warszawie. Zamontowano już zbiorniki i dystrybutor, szykowany jest podjazd dla aut. Inwestorem jest spółka PAK-PCE Stacje H2, której właścicielem jest Zygmunt Solorz. Spółka ta wybuduje 5 następnych stacji we Wrocławiu, Rybniku, Lublinie, Gdańsku i Gdyni²⁹⁾. Również PKN Orlen chce wybudować 3 ogólnodostępne stacje tankowania wodoru w Wałbrzychu, Poznaniu i Katowicach. Uruchomienie stacji w Katowicach i Poznaniu planowane jest na II połowę 2023 r., a w Wałbrzychu na początek 2025 r.³⁰⁾

Stacje tankowania mogą być też wyposażone w urządzenia do elektrolizy wody, w wyniku której powstaje wodór i tlen.



Fig. 5. Hyundai N Vision 74 model car²³⁾

Rys. 5. Samochód model Hyundai N Vision 74²³⁾

Większość urządzeń tego typu osiąga sprawność nawet do 85%. Stacja taka składałaby się ze zbiornika wody, dejonizatora, elektrolizera, układu oczyszczania, sprężarek, osuszaczy, filtrów i układu napełniania. Produkcja wodoru na takiej stacji typowo musiałaby zawierać się w granicach 30–100 kg dziennie. Jednak wg ocen amerykańskich, scentralizowana dostawa wodoru (rurociągami lub w pojemnikach) będzie w przyszłości stanowiła ponad 90% tego rynku.

Istnieje kilka opcji dostarczania wodoru do stacji tankowania pojazdów wodorem (HRS). Każda z nich ma wpływ na budowę i działanie HRS, ale wszystkie stacje umożliwiają dostarczanie do pojazdów samochodowych wodoru o ciśnieniu 35 MPa (autobusy) lub 70 MPa (samochody osobowe). Rozpatrywana jest zatem scentralizowana produkcja i dystrybucja sprężonego wodoru w postaci gazowej (CGH₂) do HRS w zasobnikach (20 MPa, 300 kg) lub przy wykorzystaniu wysokociśnieniowych zbiorników (aż do 50 MPa i 1 Mg), przy wykorzystaniu samochodów ciężarowych, dystrybucja wodoru w postaci gazowej (CGH₂) do HRS rurociągami przy wartości ciśnienia zależnej od lokalizacji (0,8–6 MPa), lub wreszcie dystrybucja ciekłego wodoru (LH₂) w zbiornikach (o masie do 4 Mg) przy wykorzystaniu samochodów ciężarowych.

W samochodach do transportu sprężonego wodoru wykorzystywane są zbiorniki, w których warstwa wewnętrzna wykonana jest z aluminium lub stali (ok. 20% masy całkowitej), a z zewnątrz całość przykryta jest materiałem kompozytowym. Dzięki temu zbiorniki te mają dużą odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz niewielką masę. Na przykład w samochodzie Honda FCX Concept stosowany jest taki zbiornik o pojemności 171 L, w którym wodór jest przechowywany pod ciśnieniem 35 MPa. Na pełnym zbiorniku samochód jest w stanie przejechać 570 km.

Na temat przyszłości napędu elektrycznego pojazdów samochodowych toczy się bardzo ożywiona debata. Napęd ten ma wielu zwolenników, ale większość ekspertów uważa, że przyszłość należy tu do samochodów elektrycznych BEV, zasilanych z baterii litowo-jonowych (lub podobnych), a stosowanie wodoru i ogniw paliwowych w pojazdach FCEV nie sprawdzi się w przyszłości. Zalety ogniw paliwowych eksponuje brytyjska firma TWI z Cambridge³¹, która zwraca

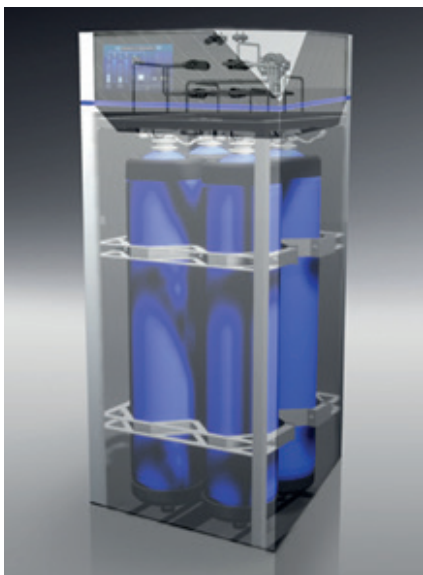


Fig. 6. Toyota module high-pressure hydrogen tank²⁷

Rys. 6. Modułowy zestaw zbiorników na wodór firmy Toyota²⁷

jednak uwagę na konieczność opanowania produkcji taniego zielonego wodoru oraz produkcji trwałych ogniw paliwowych, a także uregulowania prawnych aspektów stosowania wodoru w środkach transportu.

Ostatniej zimy firma Volvo Trucks przetestowała swoje nowe samochody ciężarowe z napędem wodorowym w warunkach polarnych na drogach publicznych w północnej Szwecji³². Siedmiodniowy test zakończył się pełnym sukcesem, co skłoniło firmę do podjęcia decyzji o przemysłowej produkcji takich samochodów z ogniwami paliwowymi o mocy 300 kW. W tej chwili firma oferuje 6 typów samochodów elektrycznych zasilanych z baterii elektrycznych.

W debacie o wyższości ogniw paliwowych w elektrycznym napędzie transportu głos zabrała także firma konsultingowa McKinsey Co., której dział badawczy (Center for Future Mobility) opublikował również porównanie zalet i ograniczeń silników elektrycznych zasilanych z ogniw paliwowych i z baterii³³. Autorzy powołali się tu na doświadczenie w zakresie stosowania ogniw paliwowych w transporcie samochodowym zdobyte w Kalifornii, w Niemczech, w Japonii i w Korei Południowej, ale zastrzegli się, że o ich przyszłości zadecyduje ekonomia. Debatę tę trudno będzie rozstrzygnąć i chyba trzeba będzie zgodzić się na kompromis³⁴, że w najbliższej przyszłości obydwa typy samochodów elektrycznych będą współistniały.

Bezpieczeństwo pracy z wodorem

Wodór tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe o szerokim zakresie składu (tabela 1) i praca z wodorem stwarza zagrożenia wybuchowe. Do takiej sytuacji doszło w 2019 r. na stacji tankowania wodoru w miejscowości Sandvika k. Oslo w Norwegii³⁵. Wyciek wodoru spowodowany był drobną usterką techniczną (nieszczelność zaworu). Eksplozja nie spowodowała większych strat, nastąpiło jedynie uruchomienie poduszek bezpieczeństwa w samochodach znajdujących się na stacji. Dzięki małej gęstości wodoru nie kumulował się on w obrębie stacji, lecz szybko unosił się do góry. Usterkę usunięto, ale producent i dostawca zielonego wodoru (firma Nel) został ukarany grzywną w wysokości ok. 3 mln USD³⁶.

Eksplozje wodorowe są groźne jedynie w pomieszczeniach zamkniętych. Przykładem takiego wypadku była eksplozja wodoru w hali amerykańskiej elektrowni węglowej (585 MW) Muskingum River Power Plant (Beverly, Ohio), w której wodór stosowany był jako czynnik chłodzący generatory. Wskutek pęknięcia płytki bezpieczeństwa w styczniu 2007 r. do atmosfery uwolniono się tam ok. 35 kg sprężonego wodoru (17,2 MPa), który zgromadził się pod dachem hali i eksplodował. Hala uległa zniszczeniu, jedna osoba zginęła, a 10 osób odniosło obrażenia³⁷.

Syntezy chemiczne

Ze względu na swoje właściwości chemiczne, wodór należy do najcenniejszych przemysłowych środków redukujących, m.in. dlatego że produkty otrzymywane przy jego udziale charakteryzują się wysoką czystością. W technologii chemicznej zielony wodór będzie wykorzystywany przede wszystkim do produkcji zielonego metanolu i zielonego amoniaku. W procesach tych zwykle nieodzowna jest obecność katalizatora.

Zielony metanol

Metanol nie jest wprawdzie wytwarzany w Polsce, ale należy do kluczowych produktów przemysłu chemicznego. Jest on nie tylko surowcem do produkcji formaldehydu, etanolu, etylenu, kwasu octowego, eterów metylowych i polimerów, ale również do produkcji paliw motorowych. Jego świa-

towa produkcja z gazu ziemnego i z węgla w 2022 r. przekroczyła 111 Tg (wobec 88,5 Tg w 2017 r. i 98 Tg w 2021 r.)^{38, 39}. Szacuje się, że jego produkcja wzrośnie do 120 Tg w 2025 r. i do 500 Tg w 2050 r. Liderem w światowej produkcji metanolu jest kanadyjska firma Methanex z Vancouver, wytwarzająca rocznie 6,5 Tg (dane za 2021 r.). Ważnymi światowymi producentami metanolu są firmy Proman, Sabic, Yankuang i Zagros.

Do 1923 r. metanol był wytwarzany wyłącznie przez rozkładową destylację drewna. Obecnie w skali przemysłowej produkuje się go z gazu syntezowego w egzotermicznej reakcji (4):



przebiegającej w temp. 200–260°C i pod ciśnieniem 5–10 MPa. Katalizatorem tej reakcji jest układ CuO-ZnO-Al₂O₃, opracowany przez Błasiaka i Kotowskiego⁴⁰ i po raz pierwszy zastosowany w 1951 r. w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu⁴¹. Katalizator ten jest dziś szeroko stosowany (w różnych modyfikacjach) na całym świecie.

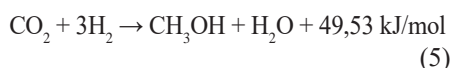
Zielony metanol może być wytwarzany z surowców odnawialnych (biomasa) lub z odpadów, przy wykorzystaniu zielonego wodoru i energii ze źródeł odnawialnych. Obecna światowa produkcja zielonego metanolu (który nie różni się pod względem chemicznym od metanolu konwencjonalnego) jest znikoma i nie przekracza 200 Gg/r.

Wykorzystanie odpadów komunalnych do produkcji zielonego metanolu, określane jako proces WtM (*waste-to-methanol*), wzbudziło ostatnio zainteresowanie przemysłu rafineryjnego. I tak włoski koncern Eni SpA⁴² podał w 2021 r., że w swojej biorafinerii w Livorno buduje wytwórnię metanolu o zdolności produkcyjnej 100 Gg/r, w której będzie przerabiany wodór z gazu syntezowego otrzymywanego z rafinerii w Porta Marghera k. Wenecji, gdzie będą zgazowywane stałe odpady komunalne (głównie zmieszane odpady tworzyw sztucznych) w ilości ok. 193 Gg/r. Proces ten został opracowany przez koncern Eni wspólnie z firmą NextChem, należąca do Maire Tecnimont. Do oczyszczania gazu syntezowego zastosowano złoża adsorbentów, a do syntezy metanolu złoża katalizatorów. Wytwarzany metanol będzie

przerabiany na eter metylo-*t*-butylowy, wykorzystywany jako paliwo motorowe. Niezależnie od tego koncern rozpatruje możliwość wytwarzania metanolu z wodoru i ditlenku węgla przy wykorzystaniu procesu opracowanego wspólnie z firmą Synhelion (*spin-off* z ETH Zurich University).

Jeszcze większa wytwórnia metanolu na bazie stałych odpadów komunalnych, o zdolności produkcyjnej 220 Gg/r, powstaje w El Morell (Tarragona, Hiszpania), gdzie koncern Repsol^{43, 44} będzie przerabiał odpady komunalne w ilości 400 Gg/r. Wytwórnia ta ma zostać oddana do użytku w 2026 r. Powstaje ona na licencji kanadyjskiej firmy Enerkem (Montreal), która od lat specjalizuje się w utylizacji odpadów i dysponuje instalacją demonstracyjną w Edmonton uruchomioną w 2016 r. Firma Enerkem buduje również komercyjną wytwórnię metanolu z odpadów komunalnych w Varennes (Kanada). W inwestycji w Tarragonie uczestniczy też hiszpańska firma Agbar, specjalizująca się w gospodarce wodą i odpadami. Bliższych szczegółów na temat procesu proponowanego przez firmę Enerkem (katalizatory, warunki procesu) nie podano.

Metanol może być również wytwarzany w egzotermicznej reakcji (5), w której wykorzystuje się odpadowy ditlenek węgla:



Wytwórnię zielonego metanolu opartą na tym surowcu, pochodzącym z wypalania wapna, uruchomiła w 2022 r. w Anyang chińska firma Henan Shuncheng Group⁴⁵. Wytwórnia ta ma zdolność produkcyjną równą 110 Gg/r i przerabia rocznie 160 Gg ditlenku węgla. W procesie tym wykorzystywana jest technologia ETL (*emissions-to-liquids*), opracowana przez firmę Carbon Recycling International (CRI) i sprawdzona w instalacji pilotowej na Islandii. Firma CRI zapowiada uruchomienie w Chinach pod koniec 2023 r. kolejnej wytwórni metanolu.

Zielony amoniak

Amoniak wytwarzany jest na świecie przemysłowo w ilości 170 Tg/r w procesie Habera i Boscha, opartym na reakcji (6):



i wykorzystywany w 85% do produkcji stosowanych w rolnictwie nawozów azotowych (azotany, mocznik), a także do produkcji amin (melamina) i materiałów wybuchowych (saletra amonowa). Amoniak może być traktowany również jako perspektywiczny nośnik energii oraz paliwo do ogniw paliwowych i do silników spalinowych. Może on być wykorzystywany jako paliwo w pojazdach samochodowych zaopatrzonych zarówno w silniki z zapłonem iskrowym, jak i w ogniwa paliwowe^{46, 47}.

Zielony amoniak wytwarzany jest w reakcji (6), w której zastosowano zielony wodór. Światowa produkcja zielonego

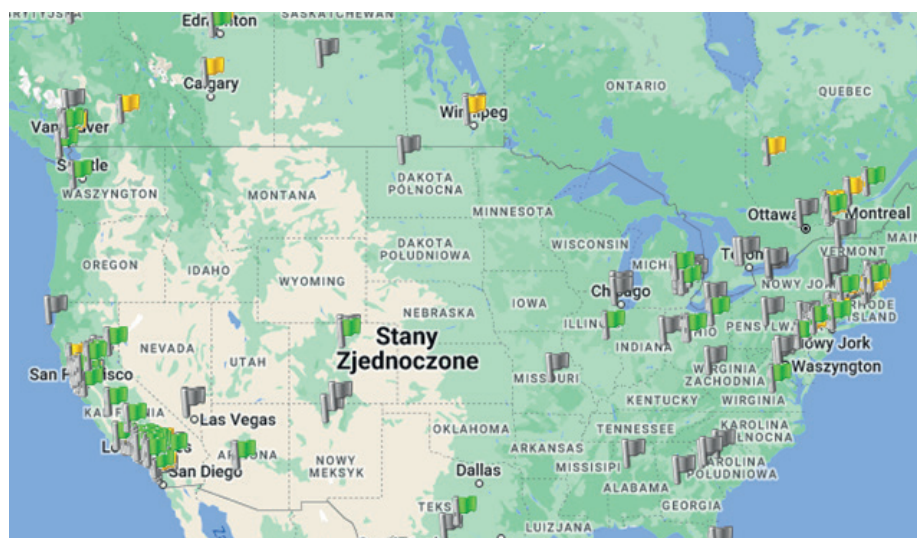


Fig. 7. Hydrogen refueling stations in North America²⁸⁾

Rys. 7. Stacje tankowania wodoru w Ameryce Północnej²⁸⁾

O postępie w zakresie metalurgii wodoro-
wej ukazuje się obecnie wiele doniesień
naukowych. Korzyści ze stosowania wodo-
ru w metalurgii żelaza przedstawili Patis-
son i Mirgaux⁵³ oraz Zhang i współpr.⁵⁴,
a Ershov i współpr.⁵⁵ omówili założenia
„wodorowej ery” we współczesnej meta-
lurgii żelaza. Tang i współpr.⁵⁶ scharak-
teryzowali działania podejmowane w tym
zakresie przez firmy japońskie, amerykań-
skie, austriackie i niemieckie.

Szwedzka firma H2 Green Steel budu-
je obecnie w Boden (region Luleå w pñ.
Szwecji) dużą stalownię^{57–59} o docelowej
(2030 r.) zdolności produkcyjnej 5 Tg/r,
która już w 2024 r. będzie wytwarzać stal
w ilości 2,5 Tg/r. Do stalowni tej wodór
będzie dostarczany z elektrolizera o mocy
produkcyjnej 800 MW, zasilanego z elek-
trowni wodnej. W Luleå już w 2020 r.
została uruchomiona przez firmę Hybrit
zasilana wodorem pilotowa instalacja do
produkcji stali⁵⁹.

Podsumowanie

Szeroka dostępność zielonego wodoru
stworzy wyjątkowe perspektywy zrówno-
ważonego rozwoju światowej gospodarki.
Rozwój ten obejmie uniezależnioną od
paliw kopalnych i bezemisijną energetykę,
a także transport, przemysł chemiczny
i metalurgię. W szczególności można
spodziewać się, że zielony metanol stanie
się podstawowym surowcem dla syntezy
organicznej i wytwarzane na jego plat-
formie chemikalia zastąpią półprodukty
rafineryjne, uzyskiwane obecnie w wyniku
przerobu ropy naftowej i gazu ziemnego.
Jedynym ograniczeniem tego rozwoju
mogą być wysokie koszty wytwarzania
zielonych produktów, spowodowane
przede wszystkim wysoką ceną zielone-
go wodoru. Zagadnienia ekonomiczne
związane z gospodarką wodorową będą
przedmiotem kolejnej części monografii.

*Za pomoc w opracowaniu materiałów
źródłowych autor dziękuje mgr Teresie
Kowalczyk z Warszawy.*

LITERATURA

[1] J. Polaczek, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 4, 312.
[2] Anonim, *Hydrogen. Making it happen*, <https://www.deloitte.com/global>, Jan 23, 2023.
[3] Anonim, *Hydrogen in industry*, <https://wha-international.com>, Sep 29, 2020.
[4] J. Williams, *The uses of hydrogen in industry*, <https://earthbound.report>, Oct 7, 2021.

[5] W.J. Jolly, *Hydrogen*, <https://www.britannica.com/science/hydrogen>, Feb 28, 2023.
[6] B. Rand, *Hydrogen energy. Challenges and prospects*, RSC Publishing, 2008, ISBN978-0-85404-597-6.
[7] Anonim, *Hydrogen. Thermophysical properties*, <https://www.engineeringtoolbox.com>, 2008.
[8] K. Wróbel, J. Wróbel, W. Tokarz, J. Lach, K. Podsadni, A. Czerwiński, *Energies* 2022, **15**, nr 23, 8937, <https://doi.org/10.3390/en15238937>.
[9] Anonim, *Power Eng.*, <https://www.power-eng.com/>, Jul 14, 2010.
[10] J. Benway, D. Jaqueway, P. Kulkarni, H. Karim, W. Lawson, G. Alteri, *Hydrogen for power generation. Experience, requirements, and implications for use in gas turbines*, www.ge.com/gas-power/future-of-energy, General Electric, 2022.
[11] <https://www.erec.co.jp/en/news/>, Apr 6, 2022.
[12] Anonim, *Nikkei Asia*, Apr 21, 2021.
[13] B. Schumm, *Fuel cell*, <https://www.britannica.com/technology/cell-electronics>, May 2, 2023.
[14] A.S. Menesy, H.M. Sultan, A. Selim, M.G. Ashmawy, S. Kamel, *IEEE Access* 2020, **8**, 1146.
[15] Anonim, *Efficiency of fuel cell: Calculation formula & equation*, <https://www.linquip.com/blog/wp-content/uploads/2021/>, Oct 5, 2021.
[16] C. Spiegel, *How to build a fuel cell*, <https://www.fuelcellstore.com>, Oct 5, 2021.
[17] Anonim, *US Department of Energy Hydrogen Program*, <https://www.californiahydrogen.org/>, Oct 2006.
[18] J. Bogna, *Hydrogen-powered cars. Fuel cell electric vehicles explained*, <https://www.pcmag.com>, Jun 22, 2022.
[19] N. Arnold, *How does a hydrogen engine work?*, <https://www.bmw.com>, Dec 5, 2019.
[20] Anonim, *Launch of the BMW iX5 Hydrogen pilot fleet*, <https://www.bmwgroup.com/en/news/>, Feb 27, 2023.
[21] Anonim, *Top 10 best hydrogen cars in the world 2023*, <https://autojournalism.com>, Nov 13, 2022.
[22] Anonim, *Toyota develops advanced fuel cell hybrid vehicle*, <https://global.toyota>, Jun 6, 2008.
[23] Anonim, *N Vision 74. Hyundai worldwide*, <https://www.hyundai.com>, Nov 17, 2022.
[24] A. Züttel, *Mater. Today* 2003, nr 9, 24.
[25] I. Pietkun-Greber, R.M. Janka, *Proc. ECOpole* 2010, **4**, nr 2, 471.
[26] K. Lublińska, A. Zagórski, W. Spychalski, K.J. Kurzydłowski, *Przem. Chem.* 2005, **84**, nr 11, 839.
[27] Anonim, *Toyota develops storage module utilizing resin high-pressure hydrogen tanks*, <https://global.toyota/en>, Mar 15, 2022.
[28] U. Albrecht, *Hydrogen refuelling stations worldwide*, <https://www.h2stations.org/stations-map>, Feb 1, 2023.
[29] T. Sewastianowicz, *Dziennik.pl*, 22 lutego 2023.
[30] Anonim, *Bankier.pl*, 25 października 2022.
[31] Anonim, *What are the pros and cons of hydrogen fuel cells?*, <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/>, May 12, 2023.
[32] H. Lind, *Premiere. Volvo Trucks tests hydrogen-powered electric trucks on public roads*, <https://www.volvotrucks.com/>, May 8, 2023.
[33] B. Heid, M. Linder, A. Orthofer, M. Wilthaner, *Hydrogen. The next wave for electric vehicles?*, <https://www.mckinsey.com>, McKinsey Co, Nov 2017.
[34] M. Shafi, *The battle over electric vehicles. Could hydrogen win?*, <https://www.brinknews.com>, Feb 27, 2022.
[35] Anonim, *Hydrogen refuelling plant explodes in Norway*, <https://www.ctif.org/news>, Jun 13, 2019.
[36] Anonim, *Norway fines Nel units \$3 million over 2019 blast at hydrogen fuel station*, <https://www.reuters.com>, Feb 16, 2021.
[37] Anonim, *Lessons learned from a hydrogen explosion*, <https://www.powermag.com>, May 1, 2009.
[38] D. Gielen, G. Dolan, S. Kang, F. Boshell, A. Goeppert, S.G. Prakash, I. Iandälv, P. Durrant, *Renewable methanol*, International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi 2021, ISBN 978-92-9260-320-5.
[39] Anonim, *Production of methanol worldwide from 2017 to 2022*, <https://www.statista.com/statistics>, Mar 24, 2023.
[40] W. Kotowski, *Badania nad aktywnością katalizatorów do syntezy metanolu* (praca doktorska, promotor E. Błasiak), Politechnika Śląska, Gliwice 1964.
[41] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, t. 2, WNT, Warszawa 2008, 59.
[42] A. Santalucia, L. Dovico, S. Giusti, G. Iaquaniello, A. Salladini, *Offshore Mediterranean Conf. Exhibition*, Ravenna, Italy, Sep 28–30, 2021, ISBN 978-88946678-0-6.
[43] Anonim, *Repsol to produce methanol from municipal waste in Tarragona*, <https://www.fuelsandlubes.com>, Apr 28, 2021.
[44] <https://enerkem.com/process-technology>, May, 2022.
[45] Anonim, *Hydrocarbon Proc.* 2022, <https://www.hydrocarbonprocessing.com>, Oct 28, 2022.
[46] Ch. Mounaïm-Rousselle, P. Brequigny, *Front. Mech. Eng.* 2020, **6**, 1, doi: 10.3389/fmech.2020.00070.
[47] G. Xin, C. Ji, S. Wang, C. Hong, H. Meng, J. Yang, F. Su, *Fuel* 2023, **347**, 128396, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128396.
[48] B. Lee, L.R. Winter, H. Lee, D. Lim, H. Lim, M. Elimelech, *ACS Energy Lett.* 2022, **7**, 3032, DOI: 10.1021/acsenergylett.2c01615.
[49] N. Bisseker, *Multi-billion dollar Green Ammonia Plant for Coega*, <https://www.algoafm.co.za>, Dec 17, 2021.
[50] J. Prisco, *\$4.6 billion plant in South Africa will make 'the fuel of the future'*, <https://edition.cnn.com>, Oct 18, 2022.
[51] W. Kotowski, *Energia Gigawat* 2003, <http://www.gigawat.net.pl>, 6 października 2003.
[52] K. Mamro, *Prace Inst. Metalurgii Żelaza* 2009, **61**, nr 4, 1.
[53] F. Patisson, O. Mirgaux, *Metals* 2020, **10**, nr 7, 922, doi: 10.3390/met10070922.
[54] J. Zhang, J. Schenk, Z. Liu, K. Li, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2022, **29**, nr 10, 1817; <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2535-z>.
[55] Yu.L. Ershov, A.G. Shakurov, V.M. Parshin, A.G. Kolesnikov, A.Yu. Shishov, *Steel Transl.* 2021, **51**, 839.
[56] J. Tang, M.-S. Chu, F. Li, C. Feng, Z.-B. Liu, Y.-S. Zhou, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2020, **27**, 713.
[57] J.D. Walter, *Sweden tackles hydrogen-powered steelmaking*, <https://www.dw.com>, Apr 20, 2021.
[58] L. Blain, *World's largest hydrogen "green steel" plant to open in Sweden by 2024*, <https://newatlas.com>, Feb 26, 2021.
[59] Anonim, *'Green steel': Swedish company ships first batch made without using coal*, <https://www.theguardian.com/science>, Aug 19, 2021.