

# Vodik kao gorivo za pogon plovnog objekta

---

**Giljanović, Tanja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:571514>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

**TEHNIČKI FAKULTET**

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**VODIK KAO GORIVO ZA POGON PLOVNOG OBJEKTA**

Rijeka, srpanj 2022.

Tanja Giljanović

0009052874

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
**TEHNIČKI FAKULTET**

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**VODIK KAO GORIVO ZA POGON PLOVNOG OBJEKTA**

Mentor: prof. dr. sc. Tomislav Mrakovčić

Komentor: izv. prof. dr. sc. Igor Wolf

Rijeka, srpanj 2022.

Tanja Giljanović

0009052874

Rijeka, 12. ožujka 2021.

Zavod: **Zavod za termodinamiku i energetiku**  
Predmet: **Brodski sustavi**  
Grana: **2.11.04 brodsko strojarstvo**

## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Tanja Giljanović (0009052874)**  
Studij: **Diplomski sveučilišni studij strojarstva**  
Modul: **Brodostrojarstvo**

Zadatak: **Vodik kao gorivo za pogon plovnog objekta / Hydrogen as fuel for vessel propulsion**

### Opis zadatka:

Vodik je izuzetno pogodno gorivo, kako zbog sadržaja energije po jedinici mase, tako i zbog produkata koji nastaju njegovim izgaranjem u toplinskim strojevima. U novije se vrijeme provode intenzivna istraživanja o mogućnostima primjene vodika kao goriva za pogon plovnih objekata.

U radu je potrebno:

1. Prikazati prednosti i nedostatke primjene vodika kao goriva za pogon plovnih objekata,
2. Predložiti optimalnu konfiguraciju porivnog postrojenja plovnog objekta koje bi koristilo vodik kao gorivo,
3. Predložiti sustav skladištenja vodika na proizvoljno izabranom plovnom objektu te sustav dopreme vodika do glavnih pogonskih motora,
4. Usporediti sastave i količine dimnih plinova pri pogonu vodikom i fosilnim gorivima.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.



Zadatak uručen pristupniku: 15. ožujka 2021.

Mentor:



Prof. dr. sc. Tomislav Mrakovčić



Izv. prof. dr. sc. Igor Wolf (komentor)

Predsjednik povjerenstva za  
diplomski ispit:



Prof. dr. sc. Kristian Lenić

## IZJAVA

Ovom izjavom potvrđujem da sam samostalno izvršila diplomski rad uz pomoć i korekciju mentora prof. dr. sc. Tomislava Mrakovčića i komentora izv. prof. dr. sc. Igora Wolfa.

Rijeka, srpanj 2022.

---

Tanja Giljanović



## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. IMO PROPISI.....	3
3. ALTERNATIVNA GORIVA U POMORSTVU.....	12
3.1. Vodik.....	14
3.2. Amonijak.....	17
3.3. Sintetički prirodni plin.....	18
3.4. Metanol iz obnovljivih izvora.....	19
4. SKLADIŠTENJE VODIKA.....	21
4.1. Načini skladištenja vodika.....	24
4.1.1. Sustav skladištenja vodika u plinovitom stanju.....	25
4.1.2. Sustav skladištenja vodika u tekućem stanju.....	28
4.1.3. Sustav skladištenja vodika u krutom stanju.....	32
4.1.4. Drugi načini skladištenja vodika.....	34
4.2. Skladištenje tekućeg vodika na brodu.....	35
4.3. Transport vodika.....	39
5. BRODSKI ENERGETSKI SUSTAVI POGONJENI VODIKOM I GORIVNIM ČLANCIMA.....	42
5.1. Gorivni članci.....	45
5.2. Prerada goriva.....	52
5.3. Električne komponente.....	57
5.3.1. Baterije.....	58
5.3.2. Elektromotor.....	62
6. BRODSKI ENERGETSKI SUSTAVI POGONJENI VODIKOM I MOTORIMA S UNUTARNJIM IZGARANJEM.....	66
7. PRIMJER BRODSKOG ENERGETSKOG SUSTAVA NA VODIK.....	79
8. ZAKLJUČAK.....	87
9. LITERATURA.....	88
10. POPIS OZNAKA I KRATICA.....	100
SAŽETAK.....	102
SUMMARY.....	102

## 1. UVOD

Tematika koja se obrađuje u radu je korištenje vodika kao goriva za pogon plovnog objekta. U nastavku će se ukratko pojasniti sadržaj o kojem se raspravlja unutar rada.

Na početku rada navedeni su propisi kojima se nastoji ograničiti emisije s plovnih objekata. Regulatorna agencija IMO uvodi sve strože propise koji se odnose na dozvoljene emisije plinova nastalih izgaranjem, stroži su zahtjevi u odnosu na čistoću takvih plinova i vidljiva je tendencija da će propisi o dozvoljenim emisija u budućnosti postaviti sve veća ograničenja. Nepovoljni utjecaj koji fosilna goriva izgaranjem ostavljaju na okoliš, njihovo iscrpljivanje i oscilacije u cijeni čine ih neprikladnim kada je u pitanju zaštita okoliša.

S obzirom na navedeno sve je veći naglasak na pronalasku alternativnih načina pogona brodskih energetske sustava i na pronalasku alternativnih goriva koja nemaju ili imaju manje štetan utjecaj na atmosferu. U radu će se spomenuti neka od tih goriva, kao što su vodik, amonijak, sintetički prirodni plin i metanol. Zbog svojih karakteristika i dostupnosti te povoljan utjecaj koje ostavlja na okoliš u radu je najveći naglasak stavljen na vodik. Međutim da bi široka primjena alternativnog goriva bila moguća nužno je usavršiti načine proizvodnje, skladištenja i transporta tih goriva tako da su tržišno konkurentni.

Postoji više sustava skladištenja vodika u ovisnosti o promjeni agregatnog stanja vodika pri različitim temperaturama i tlakovima. U radu će se navesti tri kategorije skladištenja vodika, a tu su visokotlačno skladištenje vodika u plinovitom stanju, skladištenje vodika u tekućem stanju i skladištenje u metalnim hidridima. Nastojati će se opisati prednosti i mane različitih načina skladištenja vodika. Razni su čimbenici koji su bitni pri odabiru načina skladištenja vodika, među kojima su potrebna gustoća energije na plovidu, količina koju treba pohraniti i željeno razdoblje skladištenja koje ovise o dužini rute plovidla i ekonomski trošak skladištenja.

U radu će se navesti dva tipa energetske sustava pogonjenih vodikom, a to su gorivni članci i motori na unutarnje izgaranje.

Osnovne komponente broskog energetske sustava pogonjenog gorivnim člancima sastoje se od skladišta goriva, jedinice gorivnih članaka s upravljačkom jedinicom, DC/DC pretvarača, baterije i punjača, DC/AC invertera, DC/AC invertera i elektromotora.

Gorivni članci su statički uređaji koji putem elektrokemijskih reakcija pretvaraju kemijsku energiju goriva u istosmjernu električnu struju, kategoriziraju se prema vrsti elektrolita,



radnoj temperaturi i prema vrsti goriva koje koriste. Najčešća klasifikacija je prema vrsti elektrolita te se razlikuju AFC (engl. *Alkaline fuel cell*), PEMFC (engl. *Proton-exchange membrane fuel cell*), HT-PEMFC (engl. *High Temperature Proton-exchange membrane fuel cell*), PAFC (engl. *Phosphoric acid fuel cell*), DMFC (engl. *Direct methanol fuel cell*), MCFC (engl. *Molten carbonate fuel cell*) i SOFC (engl. *Solid oxide fuel cell*). U radu će se nastojati opisati navedeni gorivni članci te će se navesti njihove prednosti i mane.

Zatim će se raspraviti o elektroničnim komponentama, kao što su baterije i elektromotor, koje su nužne komponente u brodskom energetsom sustavu koji koristi gorivne članke kao izvor energije.

Većina plovila danas koristi motore s unutarnjim izgaranjem, te se u radu razmatra uporaba vodika kao alternativnog brodskog goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem. To je tehnologija koja je relativno nova i nužno je provoditi dodatna istraživanja. Razmatraju se motori s unutarnjim izgaranjem kod kojih se vodik ubrizgava direktno u cilindar i motori s kompresijskim samozapaljenjem gdje se dovodi smjesa vodika u kombinaciji s nekim fosilnim gorivom. Nastoje se prezentirati mane i prednosti takvog energetsog sustava.

Na kraju je prezentirano idejno rješenje brodskog energetsog sustava koji generira potrebnu energiju uporabom gorivnih članka.

## 2. IMO PROPISI

IMO (engl. *International Maritime Organization*) je regulatorna agencija koja se bavi očuvanjem okoliša i pomorske sigurnosti. Odbor za zaštitu pomorskog okoliša (engl. *Marine Environment Protection Committee*, MEPC) bavi se uspostavljanjem standarda koji određuje dozvoljene količine štetnih tvari u dimnim plinovima koje se ispuštaju u atmosferu izgaranjem goriva. Za brodove u izgradnji, dopuštena količina CO<sub>2</sub> koju brod smije ispuštati u okoliš definirana je indeksom energetske učinkovitosti (engl. *Energy Efficiency Design Index*, EEDI). Konvencija MARPOL 73/78 odnosi se na dozvoljene količine onečišćenja koje brodovi smiju ispuštati u atmosferu. Ovo je bio prvi pravno obavezujući sporazum o klimatskim promjenama koji je usvojen nakon Protokola iz Kyota [1].

Uspostavljanje pravila konvencije MARPOL započelo je 1973. godine, a pravila su na snagu stupila 1983. godine. Do danas, Konvenciju je potpisalo 167 država što čini 98,52% broderske industrije. Svi brodovi koji plovo pod zastavom neke zemlje članice MARPOL-a moraju poštovati njezine propise bez obzira gdje isti plovili. Konvencija se sastoji od šest Aneksa koji se odnose na različite aspekte zagađenja mora ili atmosfere. Većina Aneksa napravljena je za specifična područja (npr. područje Baltičkog mora, područje Mediteranskog mora, područje Perzijskog zaljeva, područje Antartika) gdje se propisi prilagođavaju tehničkim i ekološkim aspektima specifičnih karakteristika pomorskog prometa.

Aneks I odnosi se na sprječavanje onečišćenja mora izlivanjem ulja s brodova. Odnosi se na sve tankere od 150 BRT i više i sve druge brodove od 400 BRT i više. Aneks I Marpol konvencije sadrži više pravila koja propisuju postupke pri manipulaciji naftom i uljima na brodovima, potrebnu dokumentaciju koju posada broda mora voditi te postupke u slučaju izvanrednih okolnosti ili havarija.

Aneks II sadrži pravila za kontrolu onečišćenja štetnim tekućim tvarima (engl. *Noxious liquid substances*, NLS) koje se prevoze brodovima. Ovim pravilima su definirane četiri vrste štetnih tekućih tvari čije je ispuštanje u more zabranjeno, te se iste moraju skladištiti i predati agenciji koja zbrinjava takvu vrstu otpada.

Aneks III propisuje onečišćenje štetnim tvarima koje se prenose morskim putevima u pakiranom obliku. Sastoji se od regulativa koje se odnose na opće zahtjeve i standarde koji određuju načine pakiranja, markiranja i označavanja te tipova dokumentacije, načina odlaganja i limitiranja količine robe.

Aneks IV sadrži pravila o sprječavanju onečišćenja fekalijama s brodova. Brodovima od 200 BRT i brodovima koji su manji od 200 BRT, ali prevoze više od 10 putnika, zabranjuje se izbacivanje fekalnih voda u more ukoliko brod ne posjeduje sustava pročišćavanja istih.

Aneks V se odnosi na prevenciju onečišćenja otpacima s broda. Zabranjuje kontaminaciju mora svim plastičnim materijalima, te donosi odredbe o dopuštenom ispuštanju otpadaka u ovisnosti o tome u kojem se području plovidbe brod nalazi.

Aneks VI odnosi se na onečišćenje zraka ispušnim plinovima s broda. Donosi odredbe koje se odnose na emisije spojeva koji utječu na oštećenje ozonskog omotača, dušikovih oksida, sumpornih oksida te propise koji se odnose na kvalitetu goriva kojim je brod pogonjen i načinu izgaranja istog [2].

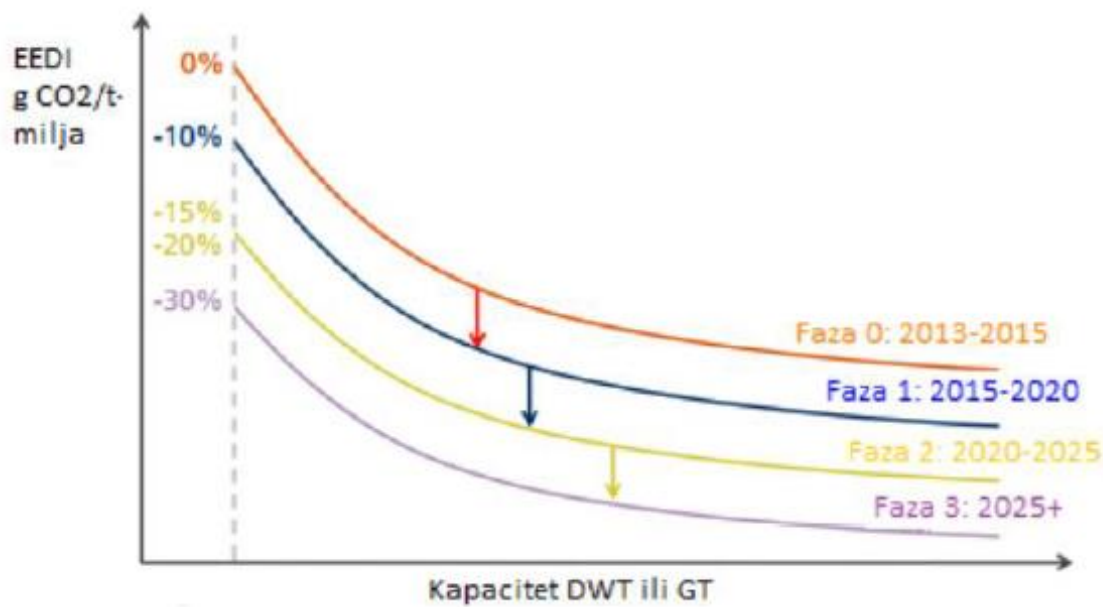
Okvir EEDI-a postavljen je u Poglavlju 4 MARPOL-ovog Aneksa VI Rezolucije MEPC.203(62): „Propisi o energetske učinkovitosti na brodovima“. Aneks VI MARPOL-a se odnosi na onečišćenje zraka ispušnim dimnim plinovima te zahtijeva da od 1. siječnja 2013. svaki brod posjeduje Međunarodni certifikat energetske učinkovitosti (engl. *International Energy Efficiency Certificate*, IEEC) [3]. Uvjeti za dobivanje IEEC-a su:

- Brod mora udovoljavati EEDI-u,
- Brod mora imati Brodski plan upravljanja energetske učinkovitošću (engl. *Ship Energy Efficiency Management Plan*, SEEMP)

Dok je EEDI skup tehničkih mjera koje ocjenjuju učinkovitost broda u odnosu na propulzijsku snagu i transportne poslove, SEEMP se odnosi na operativne mjere za poboljšanje energetske učinkovitosti plovila i primjenjuje se na brodove koji imaju kapacitet veći od 400 GT te sudjeluju u međunarodnoj plovidbi.

Omjer emisije CO<sub>2</sub> prilikom prijevoza jedne tone tereta za jednu nautičku milju definira se kao EEDI. Potrebno ga je izračunati za svaki brod u međunarodnoj plovidbi kapaciteta 400 GT. Glavni cilj uvođenja EEDI-a je optimizacija potrošnje goriva pomoću projektnih i operativnih mjera koje bi rezultirale smanjenjem emisija čestica nastalih iz goriva procesom izgaranja. Provjereni EEDI potvrđuje učinkovitost dizajna broda koja uključuje provjeru projektne emisije CO<sub>2</sub>, kapaciteta i odgovarajuće referentne brzine prema IMO Rezoluciji MEPC.212(63), Rezoluciji MEPC.214(63), Rezoluciji MEPC.224(64), Rezoluciji MEPC.23(65) i Rezoluciji MEPC.233(65) [4]. Potreban EEDI se računa ovisno o vrijednosti EEDI referentne krivulje (slika 2.1.) i faktoru smanjenja X. Parametri za proračun EEDI-a u ovisnosti o vrsti i veličini

plovila te vremenskom intervalu dani su Rezolucijom MEPC.203(62). Od 1. siječnja 2013. nakon početka dvogodišnje nulte faze razine će se postupno pooštavati svakih pet godina, te se očekuje da će EEDI stimulirati kontinuirane inovacije i tehnički razvoj svih komponenti koje utječu na učinkovitost potrošnje goriva broda od njegove projektne faze [5].



Slika 2.1. Krivulja za pojedinu fazu EEDI-a [6]

SEEMP pruža mogući pristup za praćenje učinkovitosti i performanse broda tijekom vremena i nudi opcije koje mogu poslužiti za optimizaciju performansi broda prema Rezoluciji MEPC.213(63). Nudi odredbe koje brodograđevnim tvrtkama omogućuju lakšu kontrolu potrošnje goriva. Smjernice za razvoj SEEMP-a uključuju upute za učinkovitu potrošnju goriva i upute za dobrovoljno korištenje EEOI-a (engl. *Energy Efficiency Operational Indicator*). EEOI pruža korisnicima mjerenje učinka svih promjena u radu, kao što je poboljšano planiranje putovanja, češće čišćenje brodskog vijka te uvođenje tehničkih mjera kao što su sustavi za povrat otpadne topline ili novi brodski vijak [7].

Prema Rezoluciji MEPC.203(62) [8]:

1. Usvajaju se izmjene Aneksa VI,

2. Naznačuje se da će izmjene biti prihvaćene 1. srpnja 2012. ukoliko se do tada ne podnese prigovor od ne manje od jedne trećine stranke ili stranaka čija ukupna trgovačka flota čini najmanje 50 posto bruto tonaže svjetske trgovačke flote,
3. Pozivaju se sve relevantne administracije da izmjene stupaju na snagu 1. siječnja 2013. po prihvaćanju,
4. Od tajnika se zahtijeva distribucija rezolucije svim zemljama članicama,
5. Od tajnika se zahtijeva distribucija rezolucije svim zemljama koje nisu članice,
6. IMO poziva sve članice da obavijeste brodovlasnike, kapetane, brodogradilišta, projektne urede, proizvođače brodskih motora, proizvođače brodske opreme, kao i sve druge zainteresirane o promjenama MARPOL-ovog Aneksa VI.

Ostale relevantne rezolucije Odbora za zaštitu pomorskog okoliša su:

- MEPC.212(63): Daje smjernice za proračun EEDI-a za nove brodove. Unutar ove rezolucije opisani je postupak proračuna EEDI-a za sve tipove plovila i navedeni su izrazi kojima se računaju svi relevantni proračunski parametri [9].
- MEPC.213(63): Daje smjernice za razvijanje SEEMP-a. Pravilno provođenje plana upravljanja energetsom učinkovitošću plovila može značajno utjecati na energetska učinkovitost, a unutar ove rezolucije su dane smjernice prema kojima se plan može razvijati [10].
- MEPC.214(63): Daje smjernice za nadzor i certificiranje EEDI-a. Opisan je postupak verifikacije EEDI-a u svrhu dobivanja IEE certifikata [11].
- MEPC.215(63): Smjernice za izračun referentne krivulje indeksa energetske učinkovitosti (EEDI) [12].
- MEPC.224(64): Donosi izmjene i dopune za metodu proračuna EEDI-a za nove brodove [13].
- MEPC.233(65): Daje smjernice za izračun EEDI-a za putničke brodove koji nemaju konvencionalni tip propulzije [14].
- MEPC.245(66): Daje smjernice za metodu proučavanja postignutog projektnog indeksa EEDI-a za nove brodove [15].
- MEPC.251(66): Izmjene i dopune Aneksa VI i tehničkog koda NO<sub>x</sub> iz 2008 [16].

U Aneksu VI definirane su dvije skupine za kvalitetu goriva na brodu:

- Globalni zahtjevi,
- Zahtjevi unutar područja kontrole emisija (engl. *Emission Control Area*, ECA).

Područje kontrole emisija (slika 2.2.) određuju dozvoljenu emisiju SO<sub>x</sub>, PM ili NO<sub>x</sub>, ili za sve tri vrste emisija s broda, a ta područja uključuju [17, 18]:

- Baltičko more (SO<sub>x</sub>: usvojen 1997., a stupio je na snagu 2005.; NO<sub>x</sub>: usvojen 2016., a stupio je na snagu 2021.),
- Sjeverno more (SO<sub>x</sub>: usvojen 2005., a stupio je na snagu 2006.; NO<sub>x</sub>: usvojen 2006., a stupio je na snagu 2021.),
- Sjevernoameričko područje, uključujući većinu američke i kanadske obale (NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub>: usvojeno 2010., a stupilo na snagu 2012.),
- Američko područje s Karibima, uključujući Portoriko i Američke Djevičanske otoke (NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub>: usvojeno 2011., a stupilo na snagu 2014.).

Zatim, izmjene i dopune MARPOL-ovog Aneksa VI iz 2011. uvele su obavezne mjere za smanjenje emisija stakleničkih plinova (engl. *Greenhouse Gas Emissions*, GHG) [19].



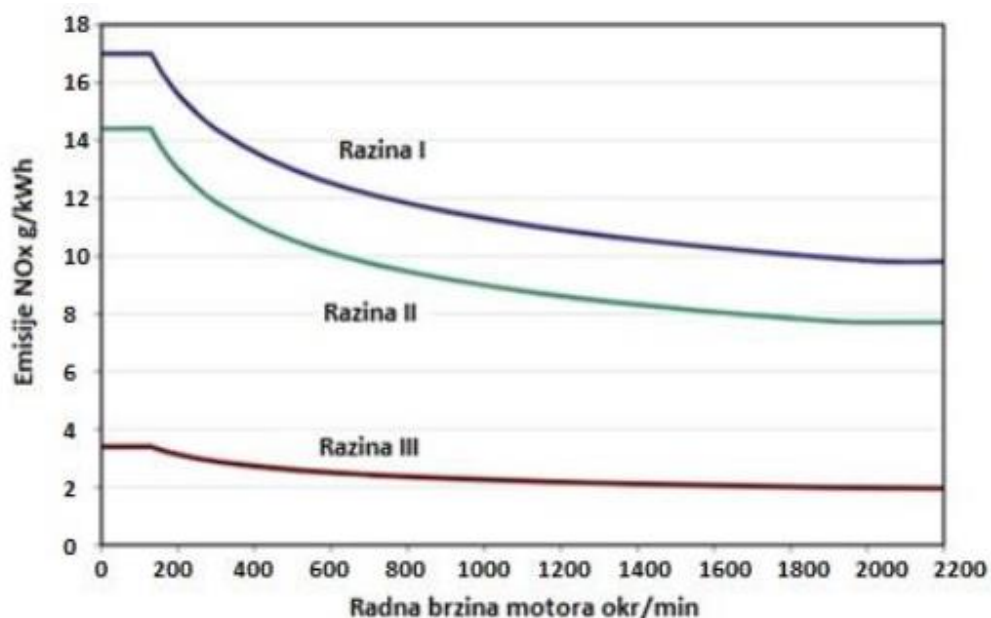
Slika 2.2. Područja kontrolirane emisije [20]

Emisije NO<sub>x</sub> su ograničene pravilom 13 MARPOL-ovog Aneksa VI. Ograničenja emisija NO<sub>x</sub> odnose se na sve instalirane dizelske motore čija je snaga veća od 130 kW koji su ugrađeni na plovila izgrađena 1. siječnja 2000. ili nakon toga te na motore koji su bili povrgnuti značajnim prenamjeni nakon tog datuma, isključeni su samo motori koji se koriste za

nužne potrebe. Granice dozvoljenih emisija NO<sub>x</sub>-a za brodske dizelske motore ovise o maksimalnoj radnoj brzini motora kao što je prikazano u tablici 2.1. i na slici 2.3. Ograničenja Razine I (Tier I) i Razine II (Tier II) su globalna, a ograničenja Razine III (Tier III) vrijede samo u područjima kontrole emisije NO<sub>x</sub>-a.

Tablica 2.1. Ograničene vrijednosti NO<sub>x</sub> emisija [21]

Skupina	Godina	NO <sub>x</sub> ograničenja, g/kWh		
		n < 130	130 ≤ n < 2000	n ≥ 2000
Razina I	2000.	17,0	$45 \cdot n^{-0,2}$	9,8
Razina II	2011.	14,4	$44 \cdot n^{-0,23}$	7,7
Razina III	2016.	3,4	$9 \cdot n^{-0,2}$	2,96



Slika 2.3. Grafički prikaz razina NO<sub>x</sub> emisija [22]

Smanjenje emisija NO<sub>x</sub>-a na Razinu II može se postići optimizacijom procesa izgaranja u motoru, a za Razinu III je nužno koristiti posebne metode pročišćavanja dimnih plinova kao

što su selektivno odvajanje plinova ili recirkulacija plinova. Motori Razine I certificirani su za raniju verziju Tehničke dokumentacije NO<sub>x</sub>-a iz 1997, dok se vrijednosti emisija za motore Razine II i III odnose na Tehničku dokumentaciju u skladu NO<sub>x</sub>-a iz 2008. U novije vrijeme se emisijske vrijednosti motora certificiraju u tvornici gdje se motor proizvodi, motor zatim dobiva EIAPP certifikat (engl. *Engine International Air Pollution Prevention Certificate*). Prema Rezoluciji MEPC.177(58) svaki brodski dizelski motor ugrađen na brod mora posjedovati tehničku dokumentaciju koja mora sadržavati [23]:

1. Identifikaciju komponenta, postavki i radnih vrijednosti motora koje utječu na stvaranje NO<sub>x</sub> emisija, uključujući bilo koji uređaj ili sustav za smanjenje NO<sub>x</sub> emisija.
2. Identificiranje cijelog raspona dopuštenih prilagodbi ili alternativnih dijelova za komponente motora.
3. Potpuni zapis o relativnim performansama motora, uključujući ocjenu nazivne brzine i nazivne snage motora.
4. Sustav procedura provjere NO<sub>x</sub>-a na brodu za provjeru usklađenosti s ograničenjem emisija NO<sub>x</sub>-a tijekom verifikacijskih pregleda na brodu.
5. Kopiju relevantnih podataka o ispitivanju matičnog motora.
6. Ako je primjenjivo, oznaku i ograničenje za motor koji pripada obitelji ili grupi motora.
7. Specifikacije za one rezervne dijelove/komponente koji će rezultirati kontinuiranom usklađenošću motora s ograničenjem emisije NO<sub>x</sub>-a.
8. EIAPP certifikat, prema potrebi.

Od listopada 2010. svi motori se ispituju metodama koje su navedene u Rezoluciji MEPC.177(58). Ključni dokument prilikom izvršavanja provjere je evidencija zapisa parametara motora koja uključuje sve promjene koje utječu na određene parametre motora kao što su podešavanja, zamjena dijelova ili preinake dijelova motora. Ovi se opisi dopunjuju svim ostalim primjenjivim podacima koji se koriste za procjenu emisija NO. Za motore koji su na brod ugrađeni 1. siječnja 2000. ili nakon mjerodavna su pravila Razine II i III, dok je za motore ugrađene prije tog datuma mjerodavno pravilo Rezolucije I.

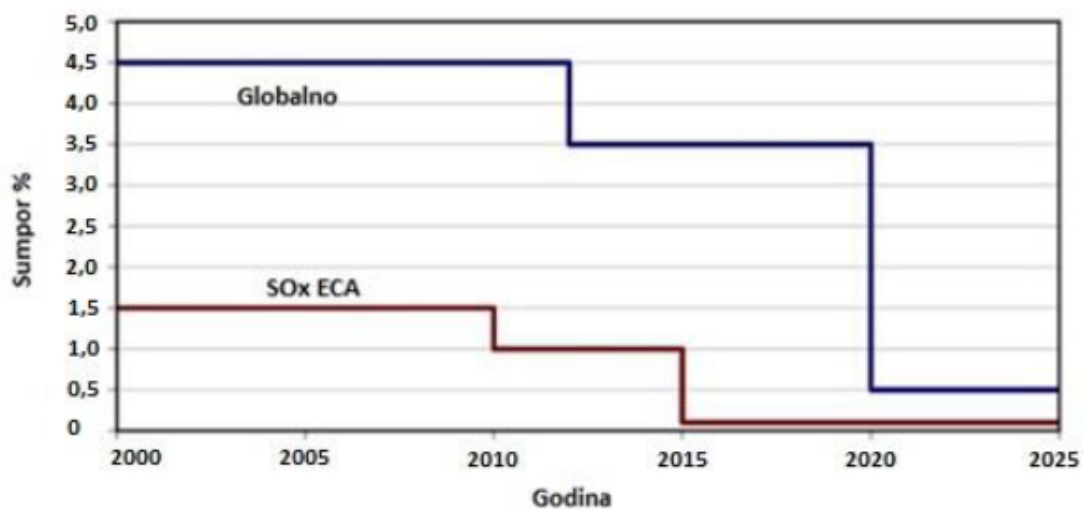
Popisi iz Aneksa VI uključuju ograničenja sadržaja sumpora u gorivu kao mjera za kontrolu SO<sub>x</sub>-a, te neizravno i za kontrolu PM-a (nema eksplicitnih ograničenja emisije PM). Mjere prevencije SO<sub>x</sub> emisija regulirane su prema Regulativi MEPC.176(58) [24]. Emisije SO<sub>x</sub> se kontroliraju u dva područja: unutar i izvan ECA. Unutar ECA su strože granice te se moraju



primjenjivati goriva specijalne kvalitete i količine sumpora kako bi se smanjilo zagađenje SO<sub>x</sub> česticama. Dozvoljene količine sumpora i datumi primjene dani su u tablici 2.2. i na slici 2.4.

Tablica 2.2. Ograničenje sumpora u gorivu [25]

Godina	Ograničenje sumpora u gorivu	
	SO <sub>x</sub> ECA	Globalno
2000.	1,5%	4,5%
2010.	1,0%	
2012.		0,1%
2015.	0,5%	
2020.		



Slika 2.4. Grafički prikaz ograničenja sumpora u gorivu [26]

Brodovi koji plove unutar i izvan ECA zone koristiti će različita goriva kako bi udovoljili važećim standardima. Zato, prije ulaza u ECA zonu potrebno je promijeniti korišteno gorivo koje zadovoljava standarde ECA zone i to treba evidentirati. Prilikom skladištenja goriva na brodu moraju se znati stvarne količine sumpora koje su sadržane u gorivu. Te količine navodi

dobavljač. Dopusnene su i alternativne mjere za smanjenje emisija sumpora, a to je korištene metoda za naknadno pročišćavanje dimnih plinova.

Vidljiva je tendencija ka sve strožim kontrolama emisija iz dimnih plinova. Zato će se unutar rada nastojati sagledati alternativna goriva i pogoni kojima bi se lakše moglo udovoljiti zahtjevima dozvoljenih štetnih emisija.

### 3. ALTERNATIVNA GORIVA U POMORSTVU

U pomorstvu i industriji danas su fosilna goriva u kombinaciji s dizelskim motorima najzastupljeniji energent. Međutim, problematično je njihovo korištenje jer njihovim izgaranjem se u atmosferu ispuštaju spojevi koji zagađuju okoliš. U dimnim plinovima, koji su produkt izgaranja fosilnih goriva, nalaze se spojevi stakleničkih plinova ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ), metan ( $\text{CH}_4$ ) i didušikov oksid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) te štetni plinovi poput dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ) i sumporovih oksida ( $\text{SO}_x$ ). Štetni plinovi narušavaju kvalitetu zraka te utječu na zagrijavanje atmosfere, stvaranje troposferskog ozona i nastajanje kiselih kiša, dok staklenički plinovi utječu na izmjenu klime i potiču globalno zatopljenje [27].

Zato je, danas, naglasak na pronalasku alternativnih goriva koja nemaju ili imaju manje štetan utjecaj na atmosferu, a neka od goriva zanimljivih u tom smislu su vodik, amonijak, sintetički prirodni plin i metanol.

Vodik se može proizvesti iz raznih izvora, kako obnovljivih tako i neobnovljivih, različitim procesima. Danas se vodik kao gorivo može koristiti izravno izgaranjem plinovitog vodika u motoru s unutarnjim izgaranjem ili u gorivnim člancima. Obje metode imaju veću učinkovitost od tradicionalnog dizelskog motora s fosilnim gorivom: učinkovitost motora s vodikom je približno 25%, a gorivnih članaka je 60%, dok je učinkovitost Ottovog motora oko 18-20% (maksimalno 40%) [28].

Opasnosti i rizici pri korištenju vodika kao goriva su sljedeći:

- Sklonost curenju:
  - Niska viskoznost
  - Izuzetno visoka difuznost
  - Visoki uzgon
  - Mala molekula, lako može pobjeći iz spremnika
- Sklonost paljenju
  - Širok raspon zapaljivosti u zraku (4-75%)
  - Niska minimalna energija paljenja (0,02mJ), visoka vjerojatnost paljenja
  - Spontano paljenje
- U slučaju curenja:
  - Brzo razvijanje plamena
  - Niska stopa zračenja topline

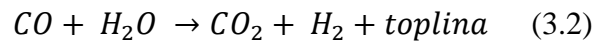
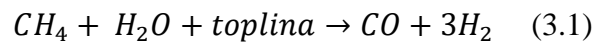
- Visoka sklonost detonaciji i deflagraciji
- Bez mirisa i boje, otežano uočavanje

Vodik nije ni puno opasniji, a ni puno sigurniji od postojećih fosilnih goriva. Usporedba rizika i opasnosti između vodika, metana i benzina dana je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Usporedba rizika i opasnosti između vodika, metana i benzina [29]

Svojstva	Vodik	Metan	Benzin
Veličina molekule	Najmanja veličina molekule što rezultira najvišom stopom propuštanja	Mala molekula što rezultira visokom stopom curenja	Velika molekula, niska stopa propuštanja
Opasnost od požara zbog izlivanja goriva	Brzi razvoj	Srednji razvoj	Spori razvoj
Trajanje požara	Najkraće	Srednje	Najduže
Temperatura plamena	Podjednako	Podjednako	Podjednako
Odorizacija za otkrivanje curenja	Nije dopušteno ako se koristi kao gorivo za gorivne ćelije	Umjetna odorizacija s merkaptanom	Normalna odorizacija
Energija od eksplozije	Najniže po volumenu	Srednje po volumenu	Najviše po volumenu
Zapaljivost i granica detonacije	Najšira granica	Srednja granica	Najuža granica
Energija paljenja	1/14 metana i 1/12 benzina	14 puta veća od vodika	12 puta veća od vodika
Temperatura samopaljenja	Najviša temperatura samozapaljenja (585 °C)	Visoka temperatura samozapaljenja (540 °C)	Najniža temperatura samozapaljenja (227-477 °C)
Deflagracija	Ograničena: porast tlaka omjer <8:1 Neograničeno: obično <7 kPa	Ograničena: porast tlaka omjer <8:1 Neograničeno: obično <7 kPa	Ograničeno: porast tlaka omjer 70-80% vodika Neograničeno: obično <7kPa
Detonacija	Omjer porasta tlaka 15:1 Vrijeme do vršnog tlaka: 10 puta kraće od metana	Omjer porasta tlaka 15:1 Vrijeme do vršnog tlaka: 10 puta više od vodika	Omjer porasta tlaka 12:1 Vrijeme do vršnog tlaka: 10 puta više od vodika
Toplina zračenja	Najniža	Srednja	Najviša
Štetni dimni plinovi	Najmanje opasni	Srednje opasni	Najopasniji
Vidljivost plamena	Najniža	Srednja	Najviša
Gašenje požara	Teško	Teško	Najlakše

Najrazvijenija tehnologija proizvodnje vodika je iz metana. Ovom metodom vodik se može proizvesti kroz tri osnovne tehnologije: djelomična oksidacija, automatsko toplinsko reformiranje i reformiranje parom. Glavni nedostatak ovih tehnologija je što proizvode veliku količinu ugljikovog monoksida (CO), te ih je potrebno kombinirati s CCS (engl. *Carbon capture and storage*) tehnologijom što povećava troškove. Proces proizvodnje prati sljedeće jednadžbe (3.1, 3.2) [30]:



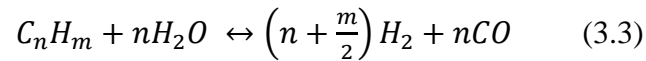
Tehnologija koja koristi gorivne članke ima veći stupanj energetske učinkovitosti od tradicionalnih brodskih dizelskih motora, ali kada se uzme u obzir da je ta tehnologija u razvoju te je iz ekonomske perspektive nepogodnija, navedena prednost nije značajna u usporedbi s nedostacima. Međutim, ako se uzima u obzir zahtjev za niskom razinom emisije ugljika ili nulta emisija ugljika u budućnosti pomorstva fosilna goriva ne ispunjavaju taj uvjet. Gorivni članci mogu biti rješenje za budućnost pomorstva u tom scenariju, uz pretpostavku da za pogon koriste goriva koja ne sadrže ugljik ili su ugljično neutralna kao što su vodik, amonijak, sintetički prirodni plin (SPP, uglavnom metan) i metanol proizveden iz obnovljivih izvora. U prijelaznom razdoblju vodik, amonijak, SPP i metanol dobivali bi se pretvorbom iz fosilnih goriva. U nastavku je dan detaljniji pregled navedenih goriva s naglaskom na vodik.

### 3.1. Vodik

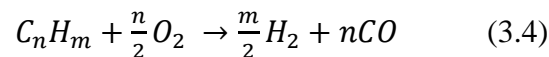
Atom vodika sačinjen je od jednog protona i jednog elektrona te je najrasprostranjeniji element na zemlji i nalazi se u raznim kemijskim spojevima. Da bi dobili vodik u čistom obliku mora se napraviti ekstrakcija istog uz ulaganje energije. Može se proizvoditi raznim reakcijama i postupcima u ovisnosti o potrebnoj količini vodika, traženoj čistoći, dostupnim sirovinama i energiji. Vodik se, između ostalog, nalazi u sirovinama kao što su fosilna goriva, biomasa i voda. Tipični proizvodni procesi za dobivanje vodika su termokemijska konverzija i elektroliza, a obećavajući procesi u budućnosti su fotoelektrokemijska i biološka konverzija. Termokemijskom pretvorbom vodik se proizvodi iz fosilnih goriva i biomase, može se klasificirati na parnu

reformaciju, djelomičnu oksidaciju, autotermalno reformiranje i rasplinjavanje ugljena/biomase. Produkt termokemijske pretvorbe ugljikovodičnih goriva naziva se sintetski plin, a to je mješavina  $H_2$  i  $CO$ .

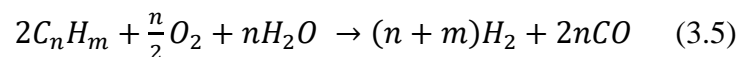
Endotermna reakcija parnog reformiranja može se izraziti jednačbom (3.3) [31]:



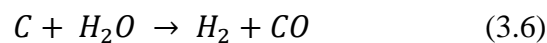
Egzotermna reakcija djelomične oksidacija izražava se izrazom (3.4) [32]:



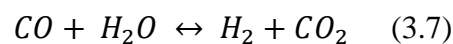
Autotermalno reformiranje kombinacija je parnog reformiranja i djelomične oksidacije te je kemijska reakcija dana izrazom (3.5) [33]:



Endotermna reakcija plinifikacije ugljena/biomase može se izraziti na sljedeći način (3.6) [34]:



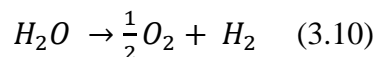
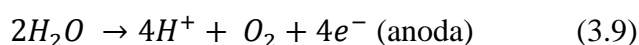
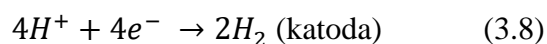
Pročišćavanje vodika iz sintetskog plina postiže se preinakom vodenog plina. Proizvedeni  $CO$  dovodi se u reakciju s parom, a to rezultira proizvodnjom vodika i  $CO_2$  (3.7) [35]:



Kombiniranjem tehnologije odvajanja CO<sub>2</sub> sa CCS može se dobiti vodik visoke čvrstoće bez emisija CO<sub>2</sub>.

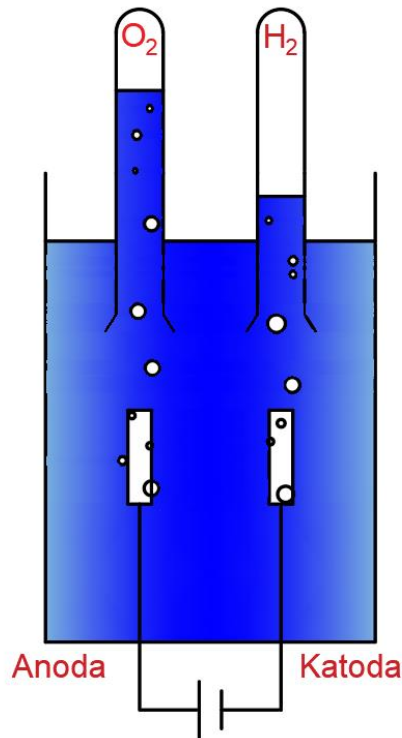
Postoje različiti tipovi elektrolize, uključujući elektrolizu vode, elektrolizu na visokim temperaturama i membrane za izmjenu protona (PEM, eng. *Proton exchange membrane*). Elektroliza zahtijeva unos električne energije koja se može generirati korištenjem fosilnih goriva ili iz obnovljivih izvora energije.

Procesom elektrolize voda se razdvaja na vodik i kisik, te se ne proizvode spojevi koji zagađuju okoliš. Osnovni dijelovi elektrolizatora su anoda i katoda koje su uronjene u elektrolit te izvor napajanja, kako je prikazano na slici 3.1. Vodik se stvara na strani katode, a kisik na strani anode prema formulama (3.8 i 3.9) [36], dok je konačna reakcija dana formulom (3.10) [37]:



Za izradu elektrode se najčešće koriste kobalt, nikl ili poniklani čelik na kojima je, s iznimkom plemenitih kovina, najmanji aktivacijski prenapon vodika i kisika [38].

Alkalni elektrolizatori su tehnički najrazvijeniji, a elektrolizatori s polimernom elektrolitskom membranom i one s čvrstim oksidom imaju dobar potencijal za budućnost zato što mogu postići veću učinkovitost. Tijekom procesa elektrolize troši se električna energija i dobiva se čisti vodik koji je idealan za gorivne članke koje rade pri niskim radnim temperaturama, kao što su PEM gorivni članci. Elektrolizom vode se ne oslobađaju spojevi štetni za okoliš, međutim procjenjuje se da je trenutno proizvodnja vodika elektrolizom vode oko tri puta veći trošak nego proizvodnja parnim reformiranjem prirodnog plina.

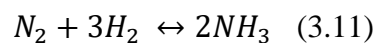


Slika 3.1. Elektroliza vode

Fotoelektrokemijska pretvorba dijeli vodu na vodik i kisik korištenjem solarne energije, te je moguće putem bioloških procesa pretvoriti biomasu u vodik. Ovi načini pretvorbe imaju velik potencijal u budućnosti.

### 3.2. Amonijak

Amonijak je među najzastupljenijim sintetičkim kemikalijama na svijetu. Najčešći način proizvodnje amonijaka je Haber-Boschov proces. Na 300-500 °C i 200-350 bar preko Fe-, Ni- ili Ru-baziranog katalizatora, kemijska reakcija može se izraziti kao (3.11) [39]:



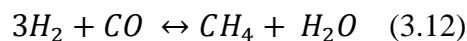
Skladišti se na sobnoj temperaturi pri tlaku od 8 bar ili u tekućem stanju na -33 °C pri tlaku okoliša [40, 41]. Zbog visoke toksičnosti tekućeg amonijaka, poželjno je i skladištenje u



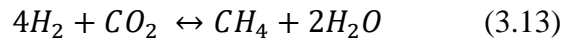
čvrstom stanju u metalnim solnim aminima, amonijevim karbonatima ili urei. Međutim, tada se povećava masa i skladišni prostor te je nužno uložiti dodatnu energiju za oslobađanje amonijaka što povećava troškove. Unatoč tome, lakši je i jeftiniji za transport i skladištenje od vodika, te se amonijak može koristiti kao nosač vodika. Tada se isti može razgraditi ili kreirati te se tako oslobađaju vodik i dušik. Kako ne sadrži ugljik i sumpor, ne postoji rizik od trovanja ugljikovim monoksidom ili sumporovim spojevima. Može se koristiti kao izravno gorivo za gorivne članke, primjer su SOFC s izravnim dovodom amonijaka gdje se isti može razgraditi preko katalizatora pri visokim radnim temperaturama.

### 3.3. Sintetički prirodni plin (SPP)

Prirodni plin (PP) se već koristi kao alternativno brodsko gorivo u svrhu smanjenja emisija  $SO_x$  i  $NO_x$ , te ima potencijal za smanjenje emisija  $CO_2$  zahvaljujući minimalnoj emisiji ugljika po jedinici oslobođene energije. PP je, trenutno, važan izvor vodika i metanola. Može se pohraniti u kriogenim uvjetima pri temperaturi od  $-162\text{ }^\circ\text{C}$  pri tlaku okoline i tada se naziva ukapljeni prirodni plin (UPP). Prerada goriva je relativno jednostavna, a sumpor se lako uklanja adsorbentima [42, 43]. PP se može sintetizirati iz sintetskog plina pomoću termokemijske konverzije fosilnih sirovina. Egzotermna reakcija se može izraziti jednadžbom (3.12) [44]:



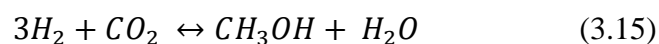
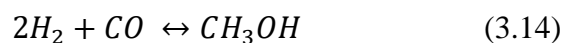
Osim PP dobivenog iz fosilnih goriva, SPP se može dobiti iz obnovljivih izvora energije koji imaju povoljniji utjecaj na okoliš. Ugljično neutralni SPP može se sintetizirati iz biomase ili energije iz termalne plinifikacije. Pri dobivanju SPP-a iz biomase proizvodni proces se temelji na anaerobnoj digestiji, te isti prevladava u usporedbi s toplinskim rasplinjavanjem organske biomase ili Sabatierovom reakcijom. Sustavom termalne plinifikacije proizvodi se SPP katalitičkom ili biološkom reakcijom metanacije, gdje se kombiniraju vodik proizveden elektrolizom vode i  $CO_2$  zarobljen iz industrijskih procesa. SPP proizveden takvim sustavom može se izraziti (3.13) [45]:



SPP se skladišti na  $-163\text{ }^\circ\text{C}$  u ukapljenom stanju ili pod tlakom iznad 200 bara u komprimiranom stanju. Zato je transport i skladištenje SPP-a u kriogenom ili stlačenom stanju skupo i zahtjevno te je to glavno ograničenje za raširenu primjenu SPP-a. Volumetrijska gustoća SPP-a je dvostruko veća od vodika, ali proces sinteze SPP-a na kopnu te zatim njegovo prerađivanje na brodu zahtjeva veća kapitalna ulaganja u opremu kao i veću potrošnju energije. Zato, osim što je pogodno gorivo za gorivne članke koje rade pri većim radnim temperaturama, SPP nema neke znatne prednosti u odnosu na vodik.

### 3.4. Metanol iz obnovljivih izvora

Metanol je još jedan važan spoj koji sadrži vodik, u tekućem je agregatnom stanju pri sobnim temperaturama i stoga se može koristiti u infrastrukturi konvencionalnih tekućih goriva uz minimalne prilagodbe, te ga je zato lakše transportirati i skladištiti od PP, vodika i amonijaka. Međutim, energetska gustoća mu je znatno niža od dizelskog goriva i korozivan je prema nekim metalima koji se koriste u postojećim infrastrukturama [46, 47]. Tradicionalno se proizvodi iz PP i ugljena, ali se može proizvesti i iz nafte, biomase, otpada te se i  $CO_2$  može koristiti kao sirovina. Kemijska reakcija sinteze metanola iz sintetičkog plina može se izraziti na sljedeći način (3.14, 3.15) [48]:

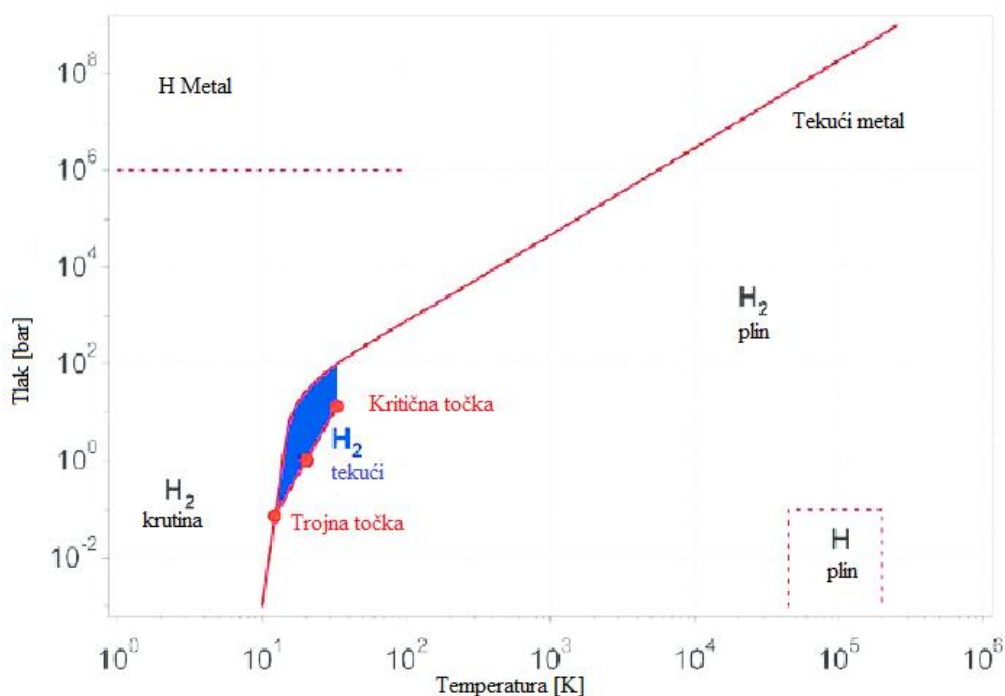


Metanol dobiven iz obnovljivih izvora energije uglavnom se proizvodi iz ostataka biomase iz poljoprivredne djelatnosti i gospodarenja šumama, iz komunalnog čvrstog otpada ili iz tekućih ostataka iz celulozne i papirne industrije. Proces proizvodnje isti je kao kod proizvodnje metanola iz fosilnih goriva, preklapaju se proizvodnja sintetičkog plina, sinteza metanola i prerađa sirovog metanola. Metanol dobiven iz obnovljivih izvora energije može se smatrati ugljično neutralnim ukoliko se je koristila energija iz obnovljivih izvora za proizvodne procese.

Metanol se može proizvesti katalitičkom sintezom CO<sub>2</sub> koji je izdvojen iz industrijskih procesa i vodikovom elektrolizom iz obnovljive energije. Industrija metanola je globalno razvijena te bi isti kao gorivo mogao biti dostupan u većini luka bez velikih izmjena postojeće infrastrukture. Može se koristiti u izravnom metanolnom gorivnom članku (eng. *direct methanol fuel cell*, DMFC), ali on ima lošiju učinkovitost. Metanol dobiven iz obnovljivih izvora energije se uspješno može integrirati u sustave s visokotemperaturnim gorivnim člancima (HT-PEMFC). Visokotemperaturni gorivni članci su obično konfigurirane za korištenje PP, iako je u tim gorivnim člancima moguća i uporaba metanola.

## 4. SKLADIŠTENJE VODIKA

Postoji više sustava za skladištenje u ovisnosti o promjenama agregatnog stanja vodika pri različitim temperaturama i tlakovima Na slici 4.1. prikazan je fazni dijagram za vodik.



Slika 4.1. Fazni dijagram za vodik [49]

U normalnim uvjetima vodik se nalazi u plinovitom stanju. Pri atmosferskom tlaku se ukapljuje na temperaturi od  $-252,87\text{ }^{\circ}\text{C}$  te ima najnižu točku vrelišta među svim elementima nakon helija, ukrućuje se na  $-259,34\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Točka vrelišta povećava se pod utjecajem tlaka do kritične točke od  $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$  na 12,94 bar. Primjenom višeg tlaka nema daljnjeg utjecaja na točku vrelišta. Ima vrlo malu gustoću u plinovitom i tekućem stanju. Gustoća mu je  $0,08988\text{ g/dm}^3$  u plinovitom stanju što je 7% gustoće zraka i  $70,8\text{ g/dm}^3$  u kapljevitom stanju (na  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) što je 7% gustoće vode, dok mu je gustoća u krutom stanju  $70,6\text{ g/dm}^3$  (na  $-262\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). U normalnim uvjetima, gustoća plinovitog vodika je 8 puta manja od gustoće metana dok mu je u tekućem stanju gustoća 6 puta manja od gustoće tekućeg metana i 55 puta manja od gustoće benzina. Volumni omjer između plinovitog i tekućeg vodika pri okolnom tlaku za danu masu je 848, omjer volumena vodika na 1 bar i komprimiranog vodika na 700 bar je 440. Komprimirani

vodik ne može doseći gustoću tekućeg vodika ni pod kojim praktički ostvarivim uvjetima tlaka [50].

Molekula vodika je visoko polarizirana što uzrokuje visoku privlačnost molekula kada se malo promjeni tlak plina, a ta se promjena izražava u obliku kompresije. Takvo ponašanje vodika pri povišenom tlaku prikladnije će se opisati jednadžbom stanja nego jednadžbom modela idealnog plina. Jednadžba stanja Van der Waalsovog modela ima oblik (4.1) [51]:

$$\left(p + n^2 \frac{a}{v^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \quad (4.1)$$

gdje je:

$p$  tlak

$V$  volumen

$T$  temperatura

$n$  broj molova plina

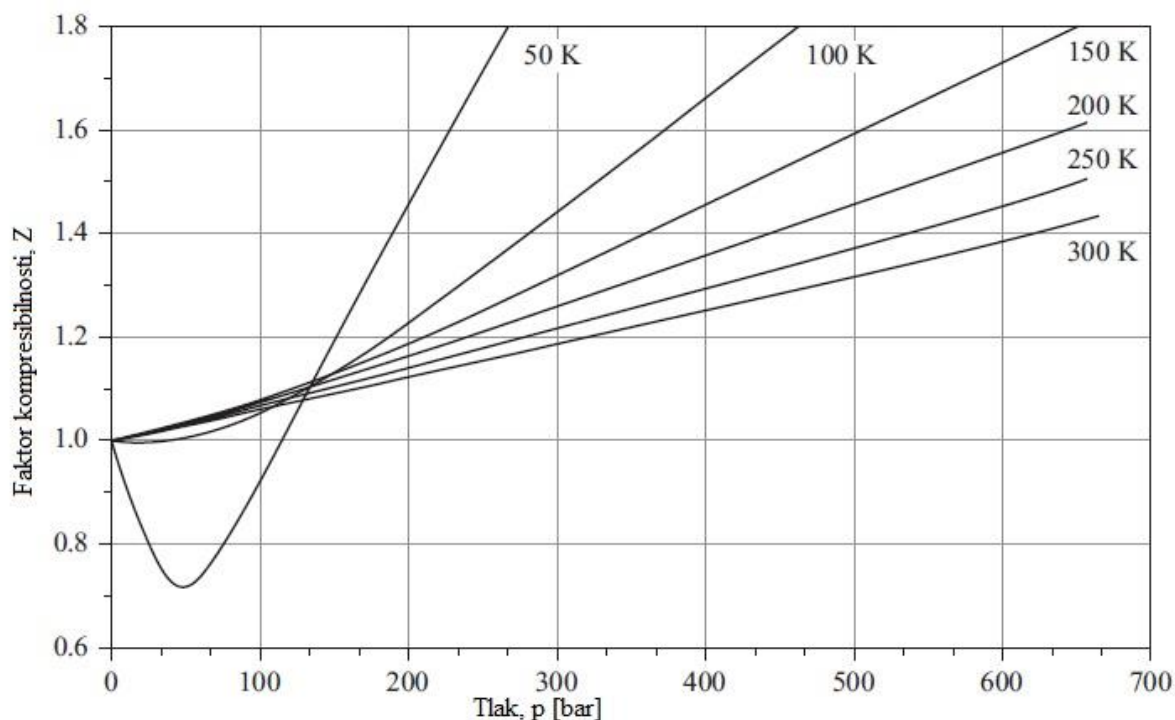
$R$  univerzalna plinska konstanta

$a, b$  konstante dobivene eksperimentalno

Za vodik se za konstantu  $a$  uzima vrijednost  $0,0244 \text{ Pa(m}^3)^2\text{mol}^{-2}$ , a za konstantu  $b$   $0,0266 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Faktor kompresibilnosti uvodi varijablu  $Z$  koja predstavlja odstupanje stvarnog plina naspram idealnog plina. Odgovarajuća jednadžba stanja je (4.2) [52]:

$$pV = nZRT \quad (4.2)$$

Faktor kompresibilnosti ovisi o temperaturi, tlaku i tvari, na slici 4.2. i tablici 4.1. prikazan je faktor kompresibilnosti za vodik:



Slika 4.2: Faktor kompresibilnosti za vodik [53]

Tablica 4.1. Faktor kompresibilnosti za vodik (273,15 K) [54]:

Tlak [bar]	1,013	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Z	1	1,065	1,132	1,201	1,272	1,344	1,416	1,416	1,560	1,631	1,702

Vodik se skladišti u niskotlačnim ili visokotlačnim čeličnim spremnicima u prirodnim podzemnim ili umjetnim skladištima. Smjesa vodika i zraka je zapaljiva ako je volumni udio vodika od 4 do 74%, a eksplozivna ako je volumni udio vodika od 18 do 59% [55]. To znači da vodik nije zapaljiv kada se skladišti zato što nije u doticaju sa zrakom. Postaje zapaljiv samo u rubnim područjima curenja gdje se miješa sa zrakom u omjerima zapaljivosti. Uzimajući u obzir da se vodik vrlo brzo difundira, povećane su šanse požara i eksplozije ukoliko dođe do curenja u zatvorenom prostoru.

Bitno je razmotriti i temperaturu samozapaljenja vodika. Za vodik ona iznosi 585 °C, u usporedbi s drugim konvencionalnim gorivima temperatura samozapaljenja za metan iznosi 540 °C dok je kod benzina u rasponu od 230-480 °C. Međutim, minimalna energija potrebna za

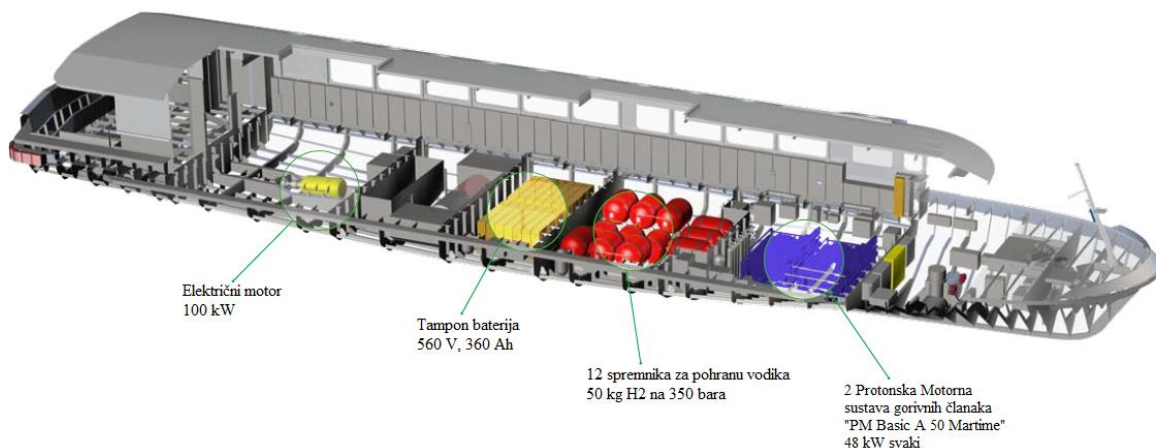
pokretanje izgaranja za vodik iznosi 0,03 mJ. To znači da je vodik lakše zapaljiv od drugih goriva [56].

#### **4.1. Načini skladištenja vodika**

U radu će biti navedene tri kategorije skladištenja vodika: visokotlačno skladištenje vodika u plinovitom stanju, skladištenje vodika u tekućem stanju i skladištenje u metalnim hidridima. Svaka od navedenih kategorija sastoji se od raznih sustava za pohranu koji se mogu razlikovati po vrsti korištenog materijala za izradu spremnika. Na brodovima, gdje je bitniji prostor koji će skladišteno gorivo zauzimati od same težine spremnika, od velike je važnosti volumetrijska gustoća sustava za skladištenje vodika. Volumetrijska i gravimetrijska gustoća vodika u sustavima za skladištenje mogu značajno varirati. Sustav za skladištenje metalnih hidrida nudi najveću volumetrijsku gustoću, zatim slijede tekuće i plinovito skladištenje. U usporedbi s drugim konvencionalnim gorivima vodik ima najveću gustoću energije po masi te se izgaranjem oslobađa 2,5 puta više energije nego pri izgaranju ugljikovodika. Međutim, vodik ima najmanju volumnu gustoću u usporedbi s konvencionalnim gorivima [57]. Više je čimbenika koji su bitni pri odabiru načina skladištenja vodika, među kojima su: potrebna gustoća energije, količina koju treba pohraniti, željeno razdoblje skladištenja i ekonomski trošak skladištenja. Analizom spomenutih načina skladištenja prednost vodika u tekućem stanju je da se mogu skladištiti velike količine te je moguće dugotrajno skladištenje ukoliko se primjenjuje trajno hlađenje i ukoliko se vodik može ukapljiti primjenom jeftinih izvora električne energije, dok će skladištenje vodika u komprimiranom stanju biti pogodnije ukoliko nije potrebno skladištiti velike količine vodika te je kratko vrijeme skladištenja. To znači da bi za manje brodove koji plovo kraćim rutama bilo prikladnije skladištiti vodik u plinovitom komprimiranom stanju, dok bi za srednje i veće brodove koji putuju dužim rutama bilo pogodnije skladištenje u tekućem stanju. Skladištenje vodika u metalnim hibridima je tehnika koja je još u razvoju, međutim ukoliko bi se koristila, ista bi zahtijevala ugradnju pogona za izvlačenje vodika iz metalnih hidrida na plovnom objektu.

#### 4.1.1. Sustav skladištenja vodika u plinovitom stanju

Sustav za skladištenje vodika u visokotlačnim plinskim bocama je najrazvijeniji sustav i koristi se na brodovima kao što je putnički brod „FCS Alsterwasser“ koji plovi od 2008. godine u njemačkom gradu Hamburgu na jezeru Alster. Ima pogon na dva paketa gorivnih članka, te 7 olovnih gel baterija od 560 V (7x80V). Oba gorivna članka razvio je Proton Motor i svaki ima vršnu snagu od 48 kW. Više od 50 kg vodika pohranjen je u 12 plinskih boca što brodu omogućuje trodnevni kontinuirani rad. Propulzija se ostvaruje preko pogonskog motora od 100 kW i pramčanog potisnika od 20 kW [58]. Ovaj brod umanjuje do 1000 kg emisija NO<sub>x</sub>-a te 40 g čestica i 70 tona CO<sub>2</sub> zahvaljujući uporabi pogona temeljenog na vodiku u usporedbi s konvencionalnim dizel motorom [59]. Na slici 4.3. je prikazan porivni sustav „FCS Alsterwasser“.



Slika 4.3. Prikaz sustava propulzije „FCS Alsterwasser“ broda [60]

Visokotlačni plinski sustav za pohranu vodika je, u usporedbi s drugim sustavima, komercijalno dostupniji i razvijeniji. Međutim, primjena takvog sustava na srednjim ili većim brodovima, te na brodovima koji plovo na dužim rutama je izazovna kada se uzme u obzir potreban volumen za smještaj plinskih boca. Vodik u plinovitom stanju se u spremnicima komprimira na tlak od 350 do 700 bar. To je najjednostavniji način skladištenja, potrebni su samo kompresor i tlačni spremnik. Nedostatak ove metode je niska gustoća skladištenja koja ovisi o skladišnom tlaku.



Međutim, uzimajući u obzir vodikovu volumnu gustoću, iz 50 l spremnika benzina može se dobiti energija koja odgovara spremniku vodika od 460 l stlačenog na 350 bar, odnosno 185 l na 700 bar [61]. Također, vodik ima nižu gustoću u usporedbi s drugim plinovitim gorivima te je potrebno više energije za komprimiranje vodika. Volumnu gustoću skladištenog vodika ( $\text{kg/m}^3$ ) na 25 °C može se izračunati kao  $0,0807p$ , gdje je  $p$  tlak u spremniku u barima. To znači da ako je  $p=350$  bar, volumna gustoća vodika će biti  $28 \text{ kg/m}^3$ . Učinkovitost skladištenja energije komprimiranjem vodika je oko 94% [62].

Spremnici pod visokim tlakom mogu se podijeliti u sljedeća četiri tipa [63]:

- Tip I: spremnik pod tlakom od metala
- Tip II: spremnik pod tlakom izrađen od debelog metalnog obruča omotan smolom od kompozitnih vlakna
- Tip III: spremnik pod tlakom izrađen od metalne obloge koja je potpuno omotana kompozitom od vlakana i smole.
- Tip IV: spremnik pod tlakom izrađen od polimerne obloge u potpunosti omotana kompozitom od vlakna i smole. Ručka je metalna i integrirana u strukturu.

Spremnici su uobičajeno cilindričnog oblika, ali kompozitni spremnici također mogu biti toroidni. Na slici 4.4. prikazana su 4 tipa prethodno navedenih spremnika.



*Slika 4.4. Visokotlačni spremnici [64]*

Izbor metode skladištenja temelji se na konačnoj primjeni koja zahtjeva kompromis između tehničkih značajki i cijene. Industrijski plin skladišti se u spremnicima tipa I pod tlakom od 150 do 300 bar (obično 200 bar). To su najrasprostraniji i najjeftiniji tlačni spremnici. Kada je nužno skladištenje pod većim tlakom preferira se korištenje spremnika tipa II. Spremnici tipa III i IV namijenjeni su za prijenosne primjene kada je bitna ušteda na težini, međutim oni su znatno skuplji.

Čelični spremnici se obično koriste za skladištenje plina na radnom tlaku od 700 bar. To nije poželjan materijal zato što difuzija vodika u čeliku uzrokuje krtost, osobito kada se u spremnicima često izmjenjuje radni medij. Za izradu spremnika prikladniji su materijali koji se sastoje od polietilena, ili od karbonskih vlakna i epoksidne smole s tankom aluminijskom oblogom.

Prilikom projektiranja tlačnih spremnika moraju se uzeti u obzir radni i ispitni tlak, vanjska naprezanja koja su specifična za upotrebu (primjerice udarci, agresivni mediji, vibracije, radna temperatura, masa armature itd.), stvarni vijek trajanja i sigurnosni koeficijent definiran za statičke i dinamičke uvjete. Zatim, treba uzeti u obzir tipične degradacije kao što su plastične deformacije, izvijanje, puzanje, zamor i slično. Bitno je i uzeti u obzir raslojavanje materijala, pukotine, starenje i slično. Svi navedeni parametri, uz kompatibilnost materijala s plinom, određuju mehaničku konstrukciju i izbor materijala. Materijali metalnih i kompozitnih spremnika razlikuju se u sljedećim svojstvima [65]:

- metal je izotropan, dok je kompozit anizotropan: mehanička svojstva su koncentrirana u smjeru vlakana kompozita,
- različiti su tipovi oštećenja,
- starenje je drugačije.

S gledišta kompatibilnosti materijala kod visokotlačnih spremnika za vodik bitno je sljedeće [66]:

- Rizik od krtosti čelika zbog difuzije vodika, ova pojava može dovesti do preranog pucanja čelika zbog otapanja atoma vodika i zarobljavanja atoma vodika unutar strukture materijala. To može dovesti do puknuća spremnika.
- Prožimanje vodika kroz polimernu oblogu. Specifično je za spremnike tipa IV i inherentan je fenomen za sve plinove u dodiru s polimerima. Kako je molekularna masa vodika mala, unutar materijala polimerne obloge dolazi do difuzije, vodik se počinje prožimati unutar polimerne obloge spremnika. Zbog

sigurnosnih razloga propusnost polimerne obloge na difuziju vodika unutar nje-gove strukture mora biti što manja te se razvijaju specijalni polimeri koji su prikladni za oblaganje spremnika u kojem se skladišti vodik. Najčešće korišteni materijali za oblaganje su polietilen i poliamid (specifične polukristalne vrste). Drugi fenomen koji se treba izbjegavati je stvaranje mjehura ili urušavanja obloge kao posljedica zarobljavanja vodika između obloge i kompozita.

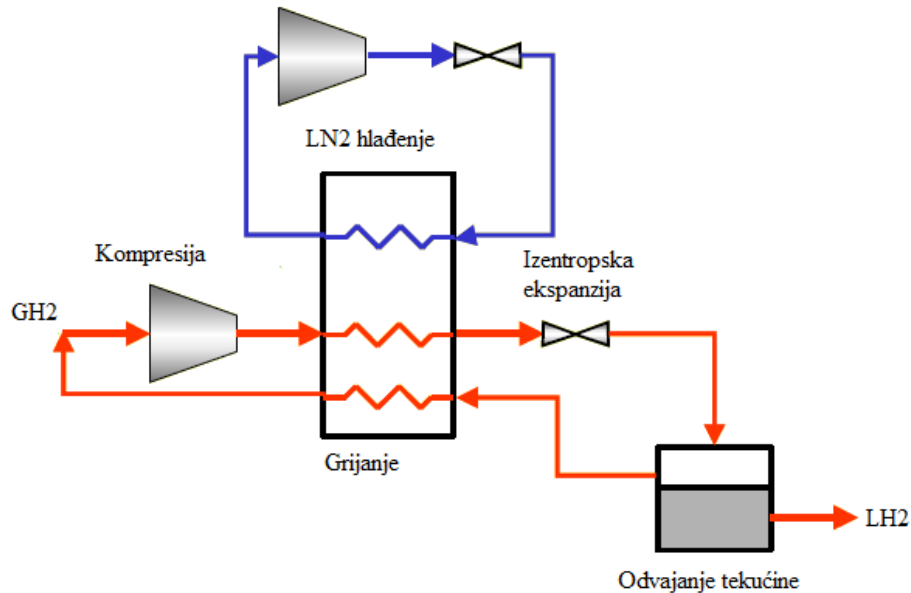
Kod korištenja aluminijskih legura kao materijala za visokotlačne spremnike vodika ne pojavljuju se neki posebni problemi, problematično može biti jedino ako postoji prisutnost žive u leguri. Za omatanje kompozitnih spremnika mogu se koristiti staklena, aramidna ili ugljična vlakna (čijoj upotrebi se daje prednost zbog visokih tlakova). Također, mogu se koristiti i razne smole (poliester, epoksid, fenol itd.) ali zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava i dobre stabilnosti preferira se epoksilna smola. Na tržištu su dostupni spremnici već omotani impreg-niranim vlaknima, ali zbog visoke cijene istih spremnici se uobičajeno izoliraju naknadno.

#### 4.1.2. Sustav skladištenja vodika u tekućem stanju

Ukapljivanje vodika postiže se hlađenjem plinovitog vodika na temperaturu od  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tako niska temperatura može se postići na razne načine, primjerice prijenosom topline primje-nom izmjenjivača topline, izentropskim širenjem nakon kompresije u klipnim toplinskim stro-jevima i kriogenim turbinama ili J-T prigušnim ventilima koji koriste Joule-Thomsonov efekt. Početno hlađenje vodika se obično izvodi pomoću hladnog ili tekućeg dušika, zatim se vodik dodatno hladi u jednoj ili više faza pomoću neona, helija ili vodika ovisno o procesu ukapljiva-nja. U konačnici, plin ekspanrira pomoću JT ventila (u manjim postrojenjima) ili u kriogenim turbinama (u većim postrojenjima) kako bi dosegao temperaturu ukapljivanja. Najčešće koriš-teni procesi ukapljivanja su Lindeov ciklus i Claudeov ciklus [67].

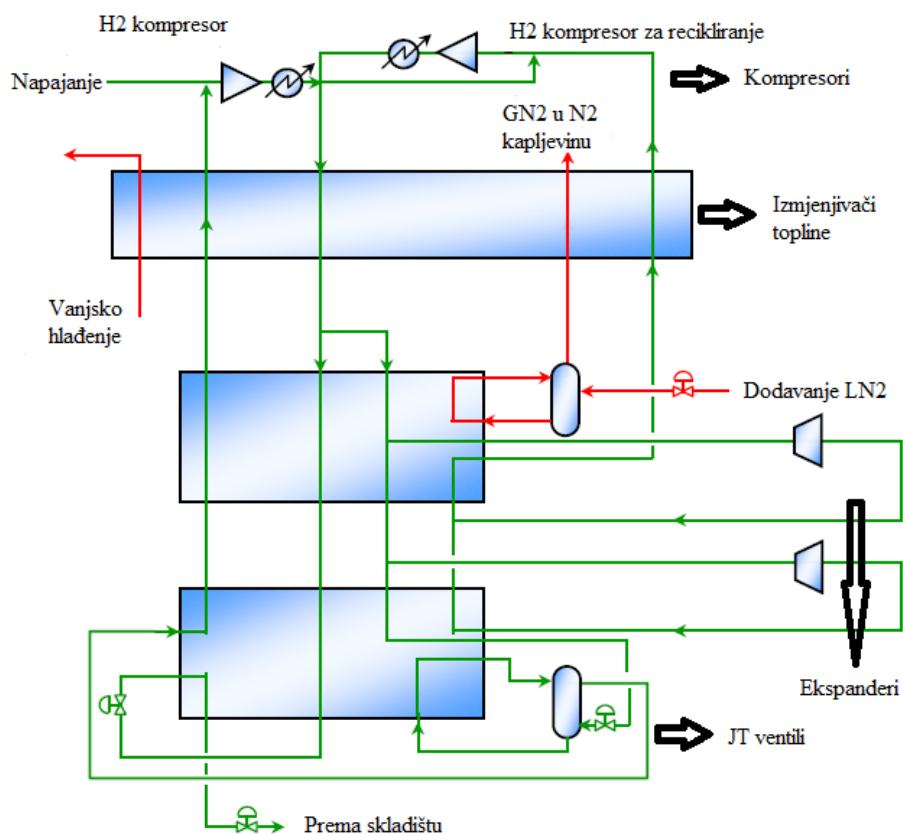
Najjednostavniji proces ukapljivanja je prethodno ohlađeni Lindeov ciklus ili Joule-Thomsonov ciklus. Plin se prvo komprimira pri okolnom tlaku, te se onda ohladi na  $80\text{ K}$  u protočnom izmjenjivaču topline koristeći tekući dušik kao radni medij. Temperatura se dodatno snižava izmjenjivačem topline do ispod inverzijske temperature prijenosom topline iz struje vodika u povratni ohlađeni vodik. Zatim ohlađen i komprimiran plin prisilno prolazi kroz pri-gušni ventil ili mehanički ekspander gdje se događa izentropska ekspanzija na tlak okoliša te

tako plin počinje kondenzirati.. Tekućina se izdvaja, a ohlađeni plin se vraća u kompresor preko izmjenjivača topline. Proces je prikazan na slici 4.5.



Slika 4.5. Shema prethodno ohlađeni Lindeov ciklus [68]

Claudeov ciklus se koristi kada je potrebno ostvariti ukapljivanje većih količina vodika. Koriste se izmjenjivači topline i mehanički ekspanderi kojima se komprimirani i ohlađeni vodik pothlađuje ispod temperature kondenzacije. Glavni problem povezan s procesom ukapljivanja je transformacija vodika iz orto- u para-stanje tijekom hlađenja s istovremenim oslobađanjem energije. Ukoliko ostane orto-vodika u koncentracijama iznad ravnotežne koncentracije na kraju se pretvara u para-vodik čime se povećava temperatura tekućem vodikom što rezultira gubitcima zbog isparivanja. Da bi se to izbjeglo u procesu ukapljivanja se koriste katalizatori (obično su ugrađeni u izmjenjivače topline) kao što su željezni oksidi, rijetki zemljani metali i oksidi i slično. Povećana oslobođena toplina koja nastaje tijekom transformacije se obično apsorбира tekućim dušikom. Na slici 4.6. je prikazana shema Claudeovog ciklusa.



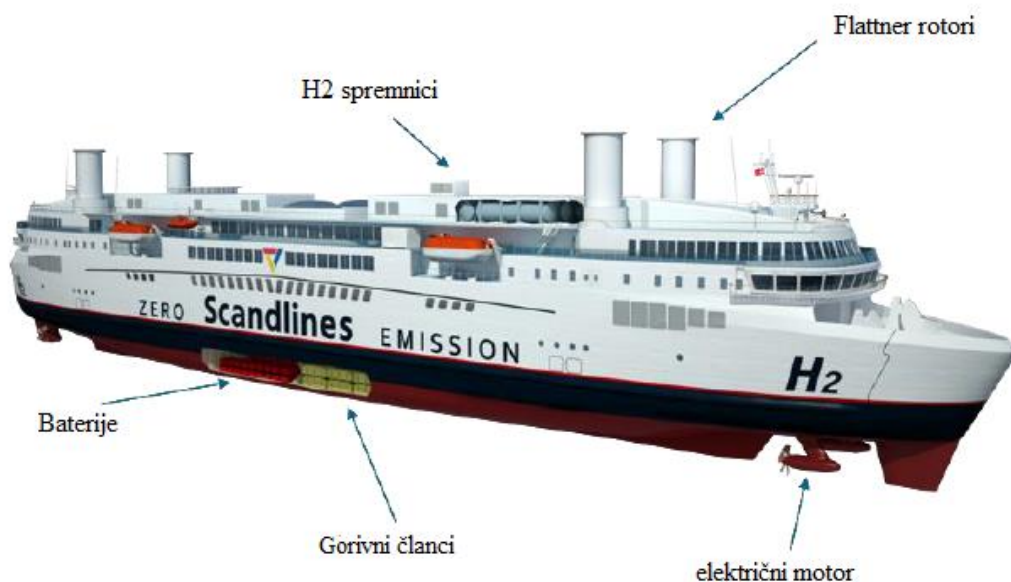
Slika 4.6. Shema Claudeovog ciklusa [69]

Vodik u tekućem agregatnom stanju ima znatno veću energetska gustoću nego u plinovitom agregatnom stanju što znači da se može pohraniti više energije po jedinici volumena [70]. Nedostatak ove metode pohranjivanja je potreba za velikom energijom za ukapljivanje plina i potreba za strogom kontrolom stabilnosti temperature u spremniku kako bi se izbjegao rizik od povećanja tlaka. Vodik treba biti pohranjen u kriogenim spremnicima te je problematičan gubitak vodika isparavanjem iz spremnika. Kontinuirano ispareni vodik može biti katalitički izgaran sa zrakom u sigurnosnom sustavu na višem tlaku ili ga se može sakupiti u metalnim hidridima [71]. Veliki omjer između volumena i površine može minimalizirati prijenos topline koji je odgovoran za efekt isparivanja. Geometrijski oblik koji pruža najbolji omjer volumena i površine je sfera [72]. Kriogeni spremnici u koje se pohranjuje tekući vodik su metalne posude s dvostrukim stijenkama i s izolacijom utisnutom između stijenki. Unutarnji spremnik u kojem je smješten tekući vodik je izoliran višeslojnim materijalom s razmacima između svakog sloja koji djeluju kao toplinska barijera. Unutarnji spremnik okružen je vanjskim spremnikom. Oprema za punjenje goriva i prijenosni cjevovodi za punjenje spremnika s tekućim vodikom

moraju biti pravilno izolirani kako bi se izbjegli gubici. Najproblematičniji dio spremnika je takozvana „kriogena spojka“ koja spaja područje dvaju kriogenih prijenosnih linija [73].

Vodik se, također, može pohraniti kao sastojak u drugim tekućinama kao što su otopine  $\text{NaBH}_4$ , organske tekućine koje se mogu puniti ili bezvodni amonijak  $\text{NH}_3$  [74].

Tvrtke Future design i Scandlines su napravili idejni projekt za trajekt koji bi imao nultu emisiju i plovio bi na ruti između Puttgardena (Njemačka) i Rødbya (Danska). Vodik bi se skladištio u tekućem stanju. Spremište vodika bilo bi smješteno na palubi u spremnicima tipa C koji bi trebali biti sposobni primiti  $140 \text{ m}^3$  goriva što bi trebalo biti dovoljno za 48 sati plovidbe. Tekući vodik bi se proizvodio pomoću vjetroelektrana smještenih u blizini terminala. Za proizvodnju električne energije koristile bi se visokotemperaturni gorivni članci (8300 kW) koji su veoma učinkoviti, ali sporo reagiraju na promjenu opterećenja. Gorivni članci bi zato bili nadopunjeni baterijskim sustavom (2400 kWh) koji bi spremao višak energije iz gorivnih članka i isporučivao dodatnu snagu kada bi to bilo potrebno. Otpadna toplina iz gorivnih članka bi se koristila za grijanje na brodu. Brodska propulzija temelji se na četiri upravljiva POD propulzora koji osiguravaju visok stupanj upravljivosti. Zatim, solarni paneli postavljeni na krovu dovode dodatnu električnu energiju sustavu i četiri Flettner rotora koriste snagu vjetra za pogon kada je to moguće [75]. Na slici 4.7. prikazan je koncept dizajn za navedeni trajekt.



Slika 4.7. Koncept dizajn za trajekt bez emisija [76]

#### 4.1.3. Sustav skladištenja vodika u krutom stanju

Metalni hidridi bi se mogli koristiti za skladištenje vodika na brodovima. Takav način skladištenja se već koristi na podmornicama, a temelje se na sustavima gorivnih članka s metalnim hidridnim cilindrima u kojima se pohranjuje vodik.

U metalnim hidridima vodik se pohranjuje kemijski vezana na metalne ili metaloidne elemente i legure. Neki hidridi mogu adsorbirati vodik na tlaku koji je ispod atmosferskog, a zatim ga ispustiti na većem tlaku uz zagrijavanje. Postoji širok raspon radnih temperatura i tlakova ovisno o odabranoj leguri koji se razlikuju po radnim karakteristikama. Metalni hidridi nude prednosti skladištenja pri nižem tlaku, usklađenih su oblika i prihvatljive volumetrijske učinkovitosti, ali imaju veću težinu te je nužan dodatan sistem zagrijavanja.

Čvrsti spojevi metala i vodika nastaju putem kemijske reakcije metala i vodika pod tlakom pri čemu se oslobađa toplina. Molekule vodika se prvo apsorbiraju na površini, a zatim se dislociraju kao snažno vezani pojedinačni atomi vodika. Vodik se oslobađa kada je materijal izložen izvoru topline, primjerice zagrijavanjem spremnika i smanjenjem tlaka. Pitanje rješavanja kinetike i izvedbe kada su hidridi u pitanju je izazovno.

Metalne hidride možemo podijeliti u [77]:

- Intersticijski metalni hidridi: nudi kapacitet skladištenja od 1,8 wt% (postotak vodika po masi) na 60-70 °C, te čak 3 wt% za kvazi-kristalne Zr-Ti-Ni legure. Ponovno izvlačenje vodika iz spoja je otežano.
- Aktivni prašak bogat magnezijem: u laboratorijskim uvjetima kapacitet skladištenja je 5-6 wt% na 260-280 °C (pri tlaku od 1 bar), međutim treba poboljšati isplativost postupka i kinetiku ispuštanja vodika.
- Složeni hidridi od lakih metala (alanati i njihovi izostrukturalni dvojnici): upijaju 5-8 wt%, ali sporo otpuštaju vodik. Kompleksni hidridi s katalizatorom (Ti ili Zr katalizator) se smatraju najperspektivnijim iz ove kategorije. Alanati u laboratorijskim uvjetima nude dobru pohranu vodika, do 5 wt% na 180 °C (na tlaku od 1 bar), ali još ima mjesta za poboljšanje kinetike apsorpcije/otpuštanja vodika preko distorzije rešetke.

Međunarodna energetska agencija izradila je bazu podataka o hidridima u okviru projekta „Task 17“. Uključuje više od 2400 hidrida koje tvore metali i legure. Iz tih podataka može se zaključiti da sustavi bazirani na reverzibilnim srednje- ili niskotemperaturnim kompleksnim

hidridima, kao što su Na, Li i Al, se mogu smatrati obećavajućim medijem za pohranu vodika. Ipak, nedostaci su zadovoljavajuća stopa hidrogenacije/dehidrogenacije, ciklička nestabilnost i visoke potrebne radne temperature iznad 150 °C pri tlakovima od 60 do 150 bar [78].

Materijali na bazi ugljika/poroznih struktura, također, mogu pohraniti značajne količine vodika na sobnoj temperaturi. To su nanomaterijali kao što su jednoslojne nanocijevi i grafitna nanovlakna gdje se može koristiti ugljik kao adsorbent. Prednost im je sigurnost, no ipak još treba istražiti adsorpcijske/desorpcijske mehanizme i volumetrijski kapacitet poroznih struktura. Materijali koji su uključeni u ovu kategoriju su [79]:

- Materijali na bazi ugljika, nanocijevi, nanovlakna, aktivna vlakna, ugljik iz šablona, prahova, dopiranih ugljika i kubičnih legura borovog nitrida.
- Organske tvari, polimeri, zeoliti, silicijevi dioksidi (aerogelovi), porozni silicij.

Vodik se, u ovisnosti o tlaku i temperaturi, može adsorbirati i reverzibilno pohraniti na čvrstim površinama kao rezultat fizisorpcije (Van der Waalove sile) ili kemisorpcije (kod metalnih hidrida). Prikladni supstrati za fizikalnu adsorpciju su materijali s velikom specifičnom površinom kao što su nanostrukturirani ugljik i ugljične nanocijevi. Ugljične nanocijevi su prikladnije za pohranu s molekulama vodika zbog većih privlačnih sila koje djeluju na njih u usporedbi sa strukturama koje imaju ravne površine, takav učinak se smanjuje s povećanjem temperature.

Skladištenje u drugim poroznim neugljičnim materijalima dijeli se na [80]:

- Samostalni nanokompozitni/aerogelovi: to su nanostrukturirane veoma porozne čvrste tvari malene gustoće. Oni su posebna klasa pjena s otvorenim ćelijama ultrafine veličine ćelija/pora (<50 nm), velike površine (400-1100 m<sup>2</sup>/g) i čvrste matrice sastavljane od međusobno povezanih koloidnih čestica ili vlakana karakterističnog promjera od 10 nm. Sorpcija vodika se događa fizikalnom adsorpcijom i kroz kiselinsko-baznu reakciju. Silikatni aerogelovi (proizvode se sušenjem mokrog silikatgela tekućinom u plin (engl. *Liquid-to-gas drying*)) najviše obećavaju, međutim potrebno je daljnje istraživanje o mogućim modifikacijama njihove kemijske strukture radi optimizacije sorpcijskih svojstva vodika.
- Zeoliti: to su kristalni nanoporozni materijali te su obećavajuća metoda skladištenja vodika s kapacitetom od 2,5 wt% (5 kg/m<sup>3</sup>). Dostupni su po niskoj cijeni, kemijski i toplinski su robusni, dobra im je strukturalna povodljivost, ekološki su prihvatljivi i smatraju se sigurnim. Daljnja istraživanja i razvoj se koncentriraju na optimizaciji njihove



strukture (male naspram velikih pora) i poboljšanja njihove adsorpcije vodika putem kemijskih modifikacija njihove površine.

- Metalni organski materijali: to su zeolitski materijali koji koriste ugljik kao podlogu, ili materijal od ugljika i metala, ili organski mikroporozni ili polimerni materijal za sintezu. Imaju fleksibilan sastav s velikom strukturom pora što ih čini potencijalno dobrim materijalom za skladištenje velikog volumena vodika, ali je nužno dodatno istraživanje modifikacije kemijskog sastava materijala.

#### 4.1.4. Drugi načini skladištenja vodika

U nastavku je prikazan kratki sadržaj dodatnih načina skladištenja vodika [81]:

- Staklene mikrosfere: male šuplje staklene kuglice se mogu koristiti za pohranjivanje vodika. Kada se kuglice zagrijavaju njihovim se stijenkama povećava propusnost, zatim se pune uranjanjem u plinoviti vodik pod visokim tlakom. Nakon toga se kuglice ohlade na sobnoj temperaturi gdje se vodik zarobi unutar stijenki, a naknadnim povećavanjem temperature vodik se oslobađa. Nužno je dodatno proučavanje kako aktivirati/deaktivirati cijeli proces.
- Hidridne kaše: to su mješavine finih, čvrstih metalnih hidridnih čestica i tekućina (obično mineralna ulja). Vodik se pohranjuje u metalnom hidridu (kalcijevi ili litijevi hidridi) u kaši s organskim nosačem visoke čistoće. Vodik se oslobađa iz metalnog kompleksa preko kemijske reakcije, a organski nosač se reciklira. Nužno je dodatno istraživanje načina proizvodnje kaše, pumpanja i skladištenja vodika te načina recikliranja i odvajanja organskog nosača, dodatno se treba istražiti i stupanj održivosti ove tehnologije.
- Nanocijevi borovog nitrida: slične su ugljičnim cijevima u smislu prednosti, ali se temelje na borovom nitridu a ne na ugljiku. Još se istražuje njihov kapacitet skladištenja vodika te mehanizmi adsorpcije/desorpcije.
- Rasuti amorfni materijali (engl. Bulk amorphous materials, BAMs): materijali koji se sastoje od višekomponentnih sustava legura, npr. BAM na bazi Ti-Al-Fe (maksimalno 6 wt%). Unutar materijala su formirani porozni defekti (rupe) kontrolirane veličine i raspodjele za skladištenje vodika. Pokazuju dobra svojstva sorpcije i nisu kruti, ali nužna su dodatna istraživanja njihovog kapaciteta skladištenja i oslobađanja vodika.

- Hidrogenirani amorfni ugljik: sastoji se od grafitnih „kaveza“/ spužva za nanocijevi koje su sposobne pohraniti 6-7 wt% vodika, stabilne su na 300 °C s potencijalom za visoki sadržaj pohranjena i brzog oslobađanja vodika pri temperaturama između 200-300 °C. Potrebno je dodatno istražiti reverzibilnost, strukture materijala i razumijevanje sorpcijskog procesa.
- Kemijski mediji za pohranu (metanol, amonijak i dr.): vodik je prisutan u stabilnim kemijskim spojevima i može se osloboditi reakcijama koje ovise o vrsti skladišnog materijala, primjerice krekiranje amonijaka, parcijalna oksidacija, krekiranje metanola i dr.
- Hibridi: istražuju se kombinirani sustavi za pohranu vodika, primjerice hibridni sustav hidrida uz primjenu visokog tlaka, porozni i hidridni hibridni sustav i sl. Cilj bi bio iskoristiti prednosti koje nude razne opcije, te olakšati nedostatke.

#### 4.2. Skladištenje tekućeg vodika na brodu

U prethodnom dijelu poglavlja se je raspravljalo o mogućim načinima skladištenja vodika na brodu. Iznoseni su razlozi zašto je skladištenje vodika u tekućem stanju problematično, međutim za plovidbu većih brodova koji plove dužim rutama gdje je potrebna veća količina goriva skladištenje vodika u tekućem stanju bi omogućilo skladištenje potrebne količine goriva. Zato će se u nastavku teksta procijeniti parametri uronjenosti (engl. *displacement*) broda ukoliko se vodik skladišti u tekućem obliku u odnosu na neko konvencionalno gorivo. Parametri kojima će se procijeniti tehnologija skladištenja tekućeg vodika na brodu su:

- *sfc*: specifična potrošnja goriva (engl. *specific fuel consumption*),
- *dwt\_loss*: gubitak tone mrtve težine (engl. *dead weight tonnes loss*).

Specifična potrošnja goriva definira se formulom (4.3) [82]:

$$sfc = \frac{1}{\eta\delta} \quad (4.3)$$

gdje je:

$\eta$       efikasnost glavnog motora,

$\delta$       energetska gustoća goriva.

U tablici 4.2. dane su vrijednosti za parametre  $sfc$ ,  $\eta$  i  $\delta$  za različita goriva i tipove pogona.

*Tablica 4.2. specifična potrošnja goriva [83]*

Sustav glavnog motora	$\eta$ , %	Tip goriva	$\delta$ , kWh/kg	$sfc$ , g/kWh
2-taktni dizel	52	HFO	11,25	171
Dizel električni	47	HFO	11,25	189
2-taktni dizel	52	MDO	11,84	162
4-taktni dizel	47	MDO	11,84	180
Dizel električni	47	MDO	11,84	180
4-taktni paljen iskrom	48	UPP	13,89	150
Reformator + FC + električni motor	37	UPP	13,89	197
FC + električni motor	52	H <sub>2</sub>	33,33	57

Estimacija za efikasnost gorivnog članka je 55%, međutim kada se na brodu koriste gorivni članci mora se uzeti u obzir i korištenje električnog motora pomoću kojeg se pretvara električna energija u mehanički rad koji stvara okretni moment propulzije. Pretpostavilo se je da je efikasnost električnog motora 95%. Zato je estimacija efikasnosti gorivnog članka i električnog motora 52%.

Kada se gorivni članak koristi s nekim gorivom koji nije vodik (primjerice ukapljeni prirodni plin, UPP) potrebno je u stupanj korisnosti uračunati i reformaciju goriva, tada će stupanj korisnosti biti niži zbog gubitaka (npr. toplinski gubitci). Pretpostavljena efikasnost za gorivni članak s reformacijom goriva je 70%.

$dwt\_loss$  je parametar za procjenu učinka alternativnih sustava skladištenja goriva u ovisnosti o gubitku nosivosti tereta zbog manje gustoće energije goriva (vodika) u odnosu na tradicionalna goriva. Ne uzimaju se u obzir tehnički problemi vezani uz idejno rješenje i projektiranje broda na kojem se skladišni vodik u tekućem stanju, već je analiza usredotočena na

prostorni zahtjev koji bi mogao biti potreban za skladištenje u usporedbi s konvencionalnim spremnikom za tradicionalna goriva. Formula prema kojoj se računa  $dwt\_loss$  je (4.4) [84]:

$$dwt\_loss = \frac{(V_{H_2} - V_{ref}) 0,8}{E_{st}} \quad (4.4)$$

gdje je:

$V_{H_2}$  volumen koji okupira vodik,

$V_{ref}$  volumen koji okupira HFO (engl. *heavy fuel oil*),

$E_{st}$  energija pohranjena na brodu.

Putem  $dwt\_loss$  izračunava se količina potrebnog dodatnog volumena za pohranu vodika iz  $m^3/kWh$  u  $t/kWh$ , s pretpostavkom da je svaki  $m^3$  na brodu jednak 0,8 t kapaciteta tereta. Energija pohranjena na brodu se mjeri u kWh.

Volumen koji zauzima sustav za skladištenje goriva može se izraziti kao funkcija količine goriva potrebnog na brodu i volumetrijske gustoće sustava za skladištenje goriva (4.5) [85]:

$$dwt\_loss = \frac{(S_{H_2}/\gamma_{H_2}) 0,8 - (S_{ref}/\gamma_{ref}) 0,8}{E_{st}} \quad (4.5)$$

gdje je:

$S_x$  kilogram x goriva pohranjenog na brodu,

$\gamma_{H_2}$  volumetrijska gustoća vodika pohranjenog na brodu ( $\gamma_{H_2} = 40 \text{ kg/m}^3$ ),

$\gamma_{ref}$  volumetrijska gustoća referentnog goriva (za HFO:  $\gamma_{ref} = 930 \text{ kg/m}^3$ ).

Pretpostavka o količini vodika koji bi se trebao pohraniti na brodu ovisi o raznim faktorima, kao što su vrsta broda, veličina i specifičan dizajn, ali i o potražnji za energijom proizvedenoj na brodu koja ovisi o željenom dometu broda (sati i brzina kojima bi brod plovio),

instaliranoj snazi i uvjetima putovanja. Navedeni parametri se mogu grubo procijeniti idućim formulama (4.6, 4.7) [86]:

$$S_x = E^{out} sfc_{min} \quad (4.6)$$

gdje je:

$E^{out}$  potrebna energija na brodu,

$sfc_{min}$  specifična potrošnja goriva za glavni motor.

$$E^{out} = \sum_{i=1}^n (RT_i)(PL_i) \quad (4.7)$$

gdje je:

$R$  domet broda u satima,

$T_i$  vrijeme u % od  $R$  u kojima brod plovi u različitim modusima  $i$ ,

$P$  inducirana snaga,

$L_i$  opterećenje motora u % od  $P$  u kojima motor radi za svaki modus  $i$ .

Energija pohranjena na brodu koji koristi vodik i gorivne članke može se izraziti u obliku (4.8) [88]:

$$E_{st} = \frac{E^{H2}}{\eta_{FC}} \quad (4.8)$$

gdje je:

$E^{H2}$  energija proizvedena na brodu korištenjem vodika i gorivnih članka

$\eta_{FC}$  pretpostavljena korisnost gorivnog članka

Formula za  $dwt\_loss$  se, zato, može izraziti kao (4.9 – 4.12) [89]:

$$dwt\_loss = \left[ \frac{E^{H2} scf_{H2FC} 0,8}{\gamma_{H2}} - \frac{E^{ref} scf_{ref} 0,8}{\gamma_{ref}} \right] \frac{\eta_{FC}}{E^{H2}} \quad (4.9)$$

$$dwt_{loss} = \frac{(\sum_{i=1}^n R_{H2} T_i P_{H2} L_i) scf_{H2FC} 0,8}{\gamma_{H2}} - \frac{(\sum_{i=1}^n R_{ref} T_i P_{ref} L_i) scf_{ref} 0,8}{\gamma_{ref}} \frac{\eta_{FC}}{\sum_{i=1}^n R_{H2} T_i P_{H2} L_i} \quad (4.10)$$

$$dwt\_loss = \left[ \frac{R_{H2} P_{H2} 0,8}{\eta_{FC} \beta_{H2} \gamma_{H2}} - \frac{R_{ref} P_{ref} scf_{ref} 0,8}{\gamma_{ref}} \right] \frac{\eta_{FC}}{R_{H2} P_{H2}} \quad (4.11)$$

$$dwt\_loss = \left[ \frac{0,8}{\beta_{H2} \gamma_{H2}} - \frac{R_{ref} P_{ref} scf_{ref} \eta_{FC} 0,8}{R_{H2} P_{H2} \gamma_{ref}} \right] \quad (4.12)$$

gdje je:

$\beta_x$  energetska gustoća x goriva, kWh/kg [90].

Moguće je  $R_{H2}$  i  $P_{H2}$  zapisati kao omjere  $R_{ref}$  i  $P_{ref}$  koristeći faktore  $f_1$  ( $f_1 = R_{H2}/R_{ref}$ ) i  $f_2$  ( $f_2 = P_{H2}/P_{ref}$ ). Efikasnost gorive ćelije se može izraziti kao  $\eta_{ref} + f_3$ , gdje je  $f_3$  postotak poboljšanja učinkovitosti od učinkovitosti referentnog broda. Tada jednadžbu za  $dwt\_loss$  možemo zapisati kao (4.13) [91]:

$$dwt\_loss = \left[ \frac{0,8}{\beta_{H2} \gamma_{H2}} - \frac{scf_{ref} (\eta_{ref} + f_3) 0,8}{f_1 f_2 \gamma_{ref}} \right] \quad (4.13)$$

Promjenom faktora  $f_1$ ,  $f_2$  i  $f_3$  može se dobiti gruba procjena gubitka kapaciteta tereta ako koristimo vodik skladišten u tekućem stanju u odnosu na referentno gorivo.

### 4.3. Transport vodika

Sustav za opskrbu vodikom treba isporučiti vodik na zahtijevanoj temperaturi i tlaku do potrošača. Upotreba goriva i plinova s niskom točkom plamišta dodatno otežava konstrukciju sustava za opskrbu vodikom i izgradnju potrošačkih sustava, te stvara veću međuovisnosti između navedenih sustava od konvencionalnih sustava goriva.

Za izgradnju infrastrukture postaja za punjenje već spomenutog „FCS Alsterwassera“ korištena je inovativna tehnologija. Linde Grupa, koja je odgovorna za inženjering, montažu i puštanje u rad pumpne stanice za gorivo s vodikom, razvila je novi proces poznat kao ionska kompresija. Plinoviti vodik se komprimira do 450 bara bez upotreba klipnih kompresora. Kada kamion s cisternom isporučuje vodik on je još uvijek u tekućem stanju. Pohranjen je na  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  u izoliranom spremniku. Pri ukrcaju tekućeg vodika na brod „FSC Alsterwasser“, vodik isparava i prelazi u plinovito agregatno stanje. Zatim se plin komprimira na početni tlak od 25 bara rotacijskim vijčanim kompresorom. Lindeov patentirani ionski kompresor se koristi tijekom druge faze ukrcaja vodika. Tada se korištenjem ionske tekućine vodik komprimira na 290 bar, odnosno 450 bar u pojačanom načinu rada. Korištenjem ionske kompresije moguće je pohraniti i puniti plinoviti vodik velike čistoće. Nadalje, razina buke je niska (ispod 65 db(A)) te je stanica za gorivo jednostavna i brza. Za ukrcaj 50 kg komprimiranog vodika na brod „FCS Alsterwasser“ potrebno je samo 12 minuta [92]. Na slici 4.8. prikazana je navedena pumpna stanica za vodik.



*Slika 4.8. Pumpna stanica za vodik [93]*

Još jedan način kojim bi se vodik mogao skladištiti u pumpnim stanicama je vodik u tekućem agregatnom stanju na kriogenim temperaturama. Ako bi se na brodu vodik pohranjivao

u plinskim bocama pod tlakom bilo bi nužno vodik iz pumpne stanice ispariti i komprimirati na tlak koji se koristi u plinskim bocama na brodu. Pumpna stanica bi trebala biti opremljena posebnim krio-spremnima u kojima je moguće skladištiti ukapljeni vodik na  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zatim, morala bi biti opremljena odgovarajućim sustavom cijevi, pumpi i kompresora za rukovanje plinom i trebala bi imati pristanište za privez plovila [94].

Udruga za opskrbu vodikom HySRTA (engl. *Hydrogen Energy Supply-chain Technology Research Association*) osmislila je nosač tekućeg vodika „Suiso Frontier“ koji je lansiran 2021. godine. Na temelju iskustva iz skladištenja i prevoženja ukapljenog prirodnog plina napravili su kriogeni spremnik pod tlakom s ukupnim kapacitetom skladištenja  $1,250\text{ m}^3$  ukapljenog vodika koji se pohranjuje u spremnik koji ima vakuumsku izolaciju. Vodik se pohranjuje pri visokim tlakovima, tlak u unutarnjoj ljusci nosača je projektiran na  $0,4\text{ MPa}$  ( $3,95\text{ atm}$ ). Ovo plovilo je namijenjeno samo za prijevoz vodika i nije pogonjeno vodikom [95]. Brod „Suiso Frontier“ je prikazan na slici 4.9.



*Slika 4.9. Brod za prijevoz tekućeg vodika „Suiso Frontier“ [96]*

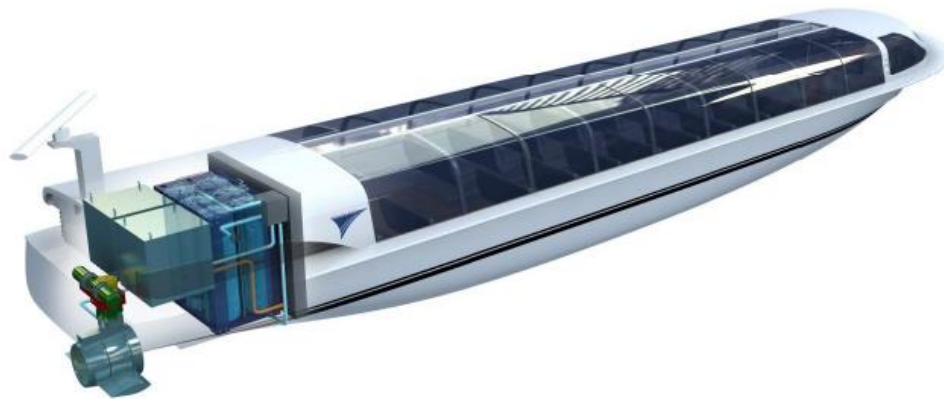


## 5. BRODSKI ENERGETSKI SUSTAVI POGONJENI VODIKOM I GORIVNIM ČLANCIMA

Osnovne komponente broskog energetskog sustava pogonjenog gorivnim člancima sastoje se od skladišta goriva, jedinice gorivnih članaka s upravljačkom jedinicom, DC/DC pretvarača, baterije i punjača, DC/AC invertera, DC/AC invertera i elektromotora. Ovisno o radnoj temperaturi gorivnih članaka, otpadne topline različitih temperaturnih razina mogu se povratiti za grijanje, hlađenje, kogeneracijske ili trigeneracijske svrhe. Ukoliko se koristi čisti vodik kao gorivo, tijekom rada pogonskog postrojenja plovila nema emisije štetnih tvari te je dopušten rad u zaštićenim i osjetljivim područjima. Zbog nedostatka izgaranja i pomičnih dijelova, razina buke i vibracije su svedeni na minimum.

Jedna od prvih primjena gorivnih članaka na plovnim objektima bila je na jahti pod nazivom „Yacht No1.“, duljine 12 m, s maksimalnim dometom od 225 km pri brzini od 8 čvorova. Sustav za skladištenje vodika može pohraniti 6 kg vodika u tri spremnika pod tlakom od 300 bar. Na jahti su instalirana četiri PEMFC modula od 1,2 kW svaki, a povezani su s devet olovnih-gel baterija koje mogu isporučiti ukupnu izlaznu snagu od 20 kW [97]. Napravljen je i brod za plovidbu kanalom koje je nazvan „Ross Barlow“, brod koristi pet metalno-hidridnih cilindara kao sustav za pohranu, pokreće ga PEMFC od 5 kW u kombinaciji s olovnom baterijom od 25 kWh [98, 99].

Još jedan primjer plovila pogonjenog vodikom je i brod „Nemo H2“. Pokreće ga PEMFC sustav napajanja, dug je oko 22 m i ima smještajni kapacitet za 88 putnika pri maksimalnoj brzini od 8,6 čvorova. Energetski sustav čine 6 spremnika koji pohranjuju 24 kg vodika pod tlakom od 350 bar, dva PEMFC modula od 30 kW, 55 olovnih baterija ukupnog kapaciteta 70 kWh, propulzija se ostvaruje preko elektromotora od 75 kW i pramčanog potisnika od 11 kW. Gorivni članci izravno napajaju pogonski motor i pune olovne baterije. Baterije se koriste kao rezervna opcija te za poboljšanje performansi gorivnih članaka. Spremnici se napajaju gorivom jednom dnevno [100, 101]. Na slici 5.1. je vidljiv 3D prikaz broda „Nemo H2“.



*Slika 5.1. 3D prikaz broda „Nemo H2“ [102]*

Temeljen na projektu E4Ships PA-X-ell, razvijen je modularni energetska sustav za pomoćno napajanje za brod „MS Mariella“. Energetska sustav uključuje dvije jedinice HT-PEMFC od 30 kW pogonjene metanolom (ukupno 60 kW), svaki se sastoji od šest modula od 5 kW. Osim gorivnih članaka, sustav uključuje reformator za gorivo, spremnik za metanol, izmjenjivače topline, DC/DC pretvarače, upravljačke jedinice i jedno modularno kućište s ispušnim cijevima te cijevima za dovod goriva i rashladne vode [103, 104].

„Viking Lady“, brod za opskrbu platformi sagrađen 2009. godine, je također jedan od interesantnih primjera uporabe gorivnih članaka za propulziju broda. Pogonsko postrojenje sastoji se od četiri Wärtsilä 32 DF dvogorivna motora koji proizvode električnu energiju i propulzora pogonjenih elektromotorima. To je prvi brod koji je koristio MCFC sustav za napajanje. Naknadno ugrađeni MCFC i glavni pogonski motor koriste isto UPP gorivo i zajednički sustav za dobavu. MCFC modul je sastavljen od 500 snopova gorivnih članaka, unutarnje jedinice za reformaciju i sustava za utilizaciju otpadne topline. Modul isporučuje istosmjerni napon koji varira između 380-520 V u ovisnosti o opterećenju i starosti sustava (očekivani radni vijek je 24000 h). Električni sustav je dizajniran kako bi kompenzirao spor odaziv gorivnih članaka kako bi se održala stabilnost pri promjenjivom dinamičkom opterećenju. U trećoj fazi projekta u brodski energetska sustav su integrirane litij-ionske baterije [105]. U projektu je i nadogradnja broda s gorivnim člancima snage 2 MW koje će koristiti amonijak kao gorivo, to će omogućiti da Viking Lady plovi isključivo na čisto gorivo do 3000 sati godišnje. Značajni dio projekta biti će povećanje snage SOFC od 100 kW na 2 MW do 2023. godine. Norveška tvrtka Yara ugovorila je isporuku zelenog amonijaka koji će se proizvoditi elektrolizom [106]. Na slici 5.2. je prikazan brod „Viking Lady“.



*Slika 5.2. Brod „Viking Lady“ [107]*

U Koreji je napravljena studija tehničke primjenjivosti MCFC za srednje i velike brodove koja je objavljena 2019. godine i u kojoj je testiran sustav propulzije snage 180 kW (slika 5.3). Sastoji se od MCFC od 100 kW, baterije od 30 kW i dizel generatora od 50 kW. Provedena je također i analiza uporabe gorivnih članaka na kontejnerskom brodu kapaciteta 5500 TEU. Tijekom plovidbe, prikupljeni su i analizirani podaci o ponašanju sustava pri različitim opterećenjima te je ocijenjena kvaliteta snage napona i frekvencije u procesima sinkronizacije i desinkronizacije između izvora napajanja. Pri eksploataciji sustava gorivnih članaka korištena su sljedeća tri režima rada: „zagrijavanje sustava“ gdje se povećava početna temperatura modula gorivnih članaka, „povećanje opterećenja“ gdje se povećava snaga sustava, te „rad pri odabranom radnom opterećenju“ za kontinuiran način rada. U scenariju „zagrijavanja“, gorivni članci primaju električnu energiju iz sustava, u scenariju „pojačanja“ i „kontinuiranog rada“ gorivni članci predaje snagu sustavu, a sustav upravljanja energijom po potrebi uključuje/isključuje druge sustave [108].

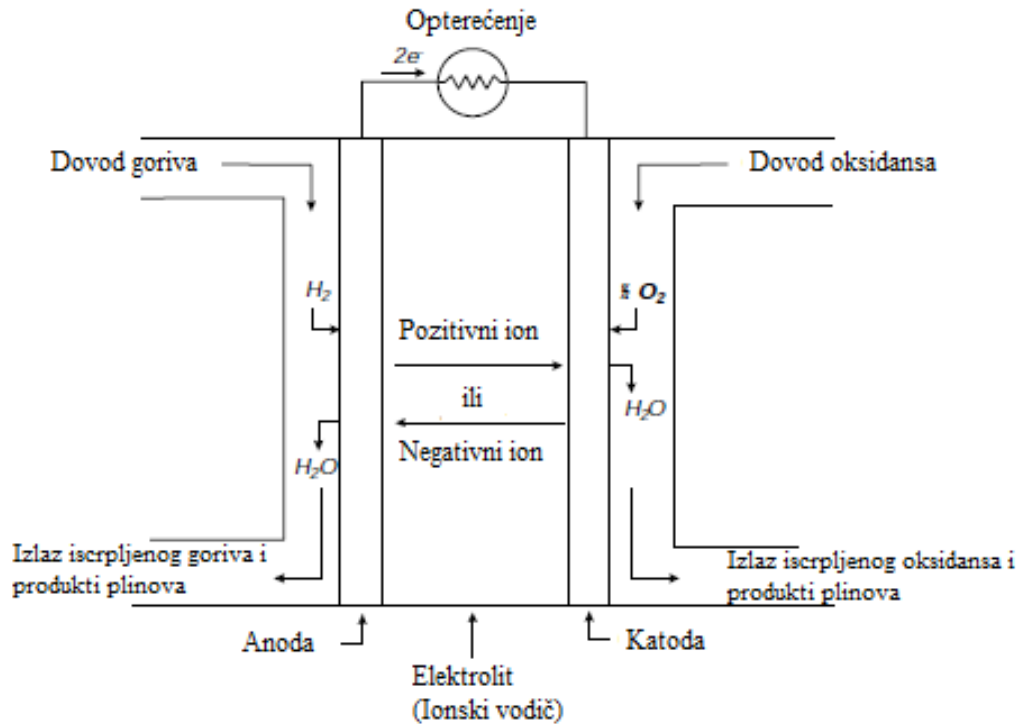


*Slika 5.3. Testno hibridno postrojenje [109]*

## 5.1. Gorivni članci

Gorivni članci su statički uređaji koji se temelje na elektrokemijskim reakcijama koje pretvaraju kemijsku energiju u istosmjernu električnu struju (slika 5.4.). Po principu rada slične su bateriji, ali imaju drugačiji sastav anode i katode. U usporedbi s motorom s unutarnjim izgaranjem koji proizvodi mehaničku energiju, gorivni članci direktno proizvode električnu energiju. Reakcijom goriva i kisika proizvodi se struja i voda. Glavni elementi gorivnih članka su anoda, katoda i elektrolit. Gorivo se dovodi na anodu (pozitivni terminal), a oksidans se dovodi na katodu (negativni terminal) te oba sudjeluju u kemijskim reakcijama. Čisti vodik ili plinovi koji ga sadrže, u ovisnosti o tipu gorivnog članka, se mogu koristiti kao gorivo dok se čisti kisik ili plinovi koji ga sadrže (zrak) koriste kao oksidans. Ako porozna elektroda sadrži prekomjernu količinu elektrolita, može doći do „poplave“ što može ograničiti transport plina u fazi elektrolita do reakcijskih mjesta. Posljedica je redukcija elektrokemijskih svojstva porozne elektrode. Osim što prenosi otopljene reaktante do elektrode, elektrolit također provodi ionski naboj između elektroda i time dovršava električni krug članka. Zatim, pruža fizičku barijeru koja sprečava izravno miješanje goriva i oksidansa. Gorivni članci su učinkovit način za smanjenje emisija štetnih plinova, ali zahtijevaju čista goriva koji ne sadrže sumpor. Osim vodika kao

idealno gorivo za gorivne članke prikladna su i druga goriva poput metana, metanola, etanol i dizelsko gorivo bez sumpora.



Slika 5.4. Shematski prikaz jednog gorivnog članka [110]

Gorivni članci se najčešće kategoriziraju prema vrsti elektrolita, radnoj temperaturi te prema vrsti goriva koji koriste. Najčešća klasifikacija je prema vrsti elektrolita, tako razlikujemo AFC (engl. *Alkaline fuel cell*), PEMFC (engl. *Proton-exchange membrane fuel cell*), HT-PEMFC (engl. *High Temperature Proton-exchange membrane fuel cell*), PAFC (engl. *Phosphoric acid fuel cell*), DMFC (engl. *Direct methanol fuel cell*), MCFC (engl. *Molten carbonate fuel cell*) i SOFC (engl. *Solid oxide fuel cell*) [111, 112]. U tablici 5.1. i 5.2. prikazane su karakteristike različitih gorivnih članka.

Tablica 5.1. Svojstva gorivnih članka u ovisnosti o temperaturi, snazi, gorivu i elektrolitu

[113]

Tip	Radna temperatura, °C	Snaga	Tipična goriva	Elektrolit
AFC	60-200	≤500 kW	H <sub>2</sub>	Kalijev hidroksid
PEMFC	65-85	≤120 kW	H <sub>2</sub>	Polimerna membrana na bazi vode
HT-PEMFC	160-220	-	H <sub>2</sub>	Polimerna membrana na bazi mineralnih kiselina
PAFC	140-200	100-400 kW	H <sub>2</sub> , LNG i metanol	Fosforna kiselina
DMFC	75-120	≤5 kW	Metanol	Polimerna membrana na bazi vode
MCFC	650-700	120 kW-10 MW	H <sub>2</sub> , metanol i ugljikovodici	Rastaljene karbonatne soli
SOFC	500-1000	≤10 MW	H <sub>2</sub> , metanol i ugljikovodici	Porozni keramički materijali

Tablica 5.2. Svojstva gorivnih članaka u ovisnosti o elektrodi [114, 115]

Tip	Tipičan materijal elektode		Elektrokemijska reakcija	
	Anoda	Katoda	Anoda	Katoda
AFC	Nikal	Srebro	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
PEMFC	Platina	Platina	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
HT-PEMFC	Platina	Platina	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
PAFC	Platina-ugljik	Platina-ugljik	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
DMFC	Platina-rutenij	Platina-rutenij	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^-$	$3\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
MCFC	Legura nikla	Nikal oksid-litij	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
SOFC	Legura nikla	Lantan stroncij mangan	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $2\text{CO} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$ $2\text{CH}_4 + 8\text{O}^{2-} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 16\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

Idealne izvedbe gorivnih članaka ovise o kemijskim reakcijama koje se događaju s različitim gorivima i kisikom kao što je prikazano u tablici 5.2. Niskotemperaturni gorivni članci zahtijevaju elektrolizatore na bazi plemenitih metala za postizanje brzih reakcija na anodi i katodi, a vodik je jedino prihvatljivo gorivo. S gorivnim člancima visokih temperatura zahtjevi za katalizatorom nisu strogi, a izbor potencijalnih goriva se širi. Ugljikov monoksid „truje“ anodni katalizator plemenitog metala kao što je platina (Pt), dok isti ne smeta ukoliko se kao katalizator koriste neplemeniti metali kao što je nikal (Ni).

U tablici 5.2.  $H_2$ , CO i  $CH_4$  su prikazani u kemijskim reakcijama oksidacije na anodi. U stvarnosti može doći do neznatne izravne oksidacije CO i  $CH_4$ . Uobičajeno je da se pretpostavi da se  $H_2$ , gorivo koje lakše oksidira, proizvodi s CO i  $CH_4$  reakcijama, u ravnoteži, s  $H_2O$  kroz reakcije pretvorba vodene pare i parnog reformiranja. Izračunati  $H_2$  proizveden iz CO i  $CH_4$ , zajedno s bilo kojim  $H_2$  koji je doveden s gorivom, označava se kao ekvivalent  $H_2$ . Temperature i katalizatori prisutni u MCFC osiguravaju odgovarajuće okruženje za reakciju pretvorbe vodene pare za proizvodnju  $H_2$  i  $CO_2$  iz CO i  $H_2O$ . MCFC s vanjskim reformiranjem reagira samo s  $H_2$  i CO (proces reformacije goriva se ne događa unutar gorivnog članka). MCFC s unutarnjim reformiranjem reakcije reformacije kojima se proizvode  $H_2$  i  $CO_2$  iz  $CH_4$  i  $H_2O$  mogu se odvijati ako se katalizator reformiranja postavi u blizini anode kako bi se potaknula reakcija. Izravna oksidacija CO i  $CH_4$  u SOFC izvediva je bez katalizatora, ali je izravna oksidacija ovih goriva manje pogodna od pretvorbe vodene pare CO u  $H_2$  i reformiranja  $CH_4$  u  $H_2$ . Ovo su ključni argumenti za određivanje jednadžbi koje su potrebne za opisivanje električnih karakteristika i energetske ravnoteže različitih tipova članka. Pretvaranje CO i  $CH_4$  u ekvivalentni  $H_2$ , te zatim proračunavanje reakcija unutar članka pojednostavljuje analizu uz precizno predviđanje elektrokemijskog ponašanja gorivnog članka [116].

AFC ima relativno nisku cijenu. Jedini nusproizvod reakcije je voda te nema drugih emisija. Međutim, može doći do oštećenja gorivnog članka s  $CO_2$  jer isti može reagirati s alkalnim elektrolitom. Čak i jako mala količina  $CO_2$  u okolnom zraku je problematična. Kao gorivo i oksidans su potrebni čisti vodik i čisti kisik.

PEMFC radi pri niskim radnim temperaturama što omogućuje fleksibilnost i siguran rad, jeftinije materijale izrade i brzo pokretanje. Niska radna temperatura, također, onemogućuje iskorištenje otpadne topline. Elektrolit u ovom gorivnom članku je membrana koja je izvrstan vodič protona. Kao i kod SOFC gorivnih članaka, elektrolit je u čvrstom stanju te zato pokazuje izvrsnu otpornost na prolaz plina. Jedina tekućina u ovom gorivnom članku je voda, stoga su problemi s korozijom minimalni. Upravljanje vodom u membrani je ključno za

učinkoviti rad i gorivni članak mora raditi u uvjetima u kojima nusprodukt voda ne isparava brže nego što nastaje jer membrana mora biti hidratizirana. Problematično je i uklanjanje vode s katalizatora i ovlaživanja koje donosi zrak. Platinasti katalizatori povećavaju troškove te može doći do njihovog onečišćenja ugljikovim monoksidom i sumporom, te zato ukoliko se kao gorivo ne koristi čisti vodik potrebna je i jedinica za reformiranje goriva.

Kod HT-PEMFC elektrolit je na bazi mineralne kiseline, a ne na bazi vode kao kod PEMFC, te zato može funkcionirati i na temperaturama do 200 °C. Zbog toga je manje osjetljiva na onečišćenje s CO i S, nema potrebe za nadzorom stvaranja i odvođenja vode te se sustav za iskorištavanje otpadne topline može koristiti za poboljšanje učinkovitosti ukupnog sustava.

PAFC ima umjerenu cijenu i može se koristiti pri temperaturama do 200 °C. Zbog viših temperatura, osim čistog vodika, kao gorivo se mogu koristiti i ugljikovodici kao što su metan i metanol. U sustav se mogu uključiti jedinice za reformiranje goriva i sustav za iskorištavanje otpadne topline. Proizvod elektrokemijske reakcije je voda, dok se kod procesa reformiranja stvara CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> u struji reformiranog gorivog plina i zraka ne reagira s elektrolitom, ali djeluje kao razrjeđivač. Više radne temperature čine platinasti katalizator manje osjetljivim na onečišćenje s CO i drugim zagađivačima. Na nižim temperaturama fosforna kiselina je loš ionski provodnik, te dolazi do onečišćenja platinastog elektrolizatora ugljikovim monoksidom. Postiže električnu učinkovitost od 37 do 42% što predstavlja niže vrijednosti učinkovitosti postrojenja na gorivne članke. PAFC zahtjeva skupe katalizatore od plemenitih metala kao što su platina. Gorivo se mora reformirati izvan članka i CO se mora pročistiti s vodenom parom na koncentraciju ispod 3 do 5 vol% na anodi na ulazu u gorivni članak ili će doći do onečišćenja katalizatora.

U usporedbi s PEMFC, DMFC je skuplji tip gorivnog članka i ima nižu učinkovitost, ali je prednost to što se kao gorivo koristi tekući metanol koji je znatno lakši za rukovanje od vodika. Međutim, korištenje metanola kao goriva dovodi do stvaranja emisija CO<sub>2</sub>, ali se ne proizvode emisije NO<sub>x</sub>-a. Niža učinkovitost proizlazi zato što metanol prolazi kroz membrane do katode i izravno reagira s kisikom. Preduvjet za primjenu DMFC je poboljšanje performansi membrane da bi se dobila veća učinkovitost i snaga.

U klasama gorivnih članaka za visoke temperature (MCFC i SOFC), platinu se može zamijeniti jeftinijim katalizatorima (poput nikla). U tom slučaju CO postaje gorivo, a ne zagađivač za gorivni članak. Još jedna prednost je i mogućnost korištenja otpadne topline.



Gorivni članci tipa MCFC su relativno skupi i radne na visokim radnim temperaturama (600-700 °C). Zbog više temperature pri radu je moguće kao gorivo koristiti metan, metanol, ugljikovodike i vodik. Ukoliko se koristi vodik kao gorivo, nema emisija CO<sub>2</sub> te on samo cirkulira u gorivnim člancima kako bi reagirao s karbonatom u elektrolitu. Zbog visokih radnih temperatura pogodna je za spajanje sa sustavom za iskorištavanje otpadne topline. Ukoliko se kao gorivo koriste ugljikovodici, pojavite će se emisije CO<sub>2</sub>, ali se neće pojaviti emisije NO<sub>x</sub>-a zato što nema zraka prilikom odvijanja reformacije na anodi. MCFC je veoma učinkovit i ima nisku cijenu katalizatora (primjerice nikal) i elektrolita, te ima visoku fleksibilnost prema gorivima i kontaminaciji. Iako visoke radne temperature čine MCFC pogodnim za sustave rekupe-racije energije, također ga čine ranjivim na negativne učinke kao što su korozija i pucanje komponenti. Elektrolit je vrlo korozivan i nestabilan te je na katodi potreban izvor CO<sub>2</sub> (koji se obično reciklira iz ispušnih plinova anode) kako bi se formirao karbonatni ion. Nehrđajući čelik je nužan kao glavni radni materijal članka. Ima spor odaziv i manje je fleksibilan prema promjenjivim zahtjevima za snagu od niskotemperaturnih gorivnih članka. Zbog toga se kombinira s baterijama/superkondenzatorima ili elektrolizatorom kako bi se omogućio stabilniji rad gorivnog članka te da bi se smanjilo opterećenje uzrokovano toplinskim ciklusom. Prednost takvih kombinacija je i mogućnost fleksibilnijeg rada, brže pokretanje sustava i mogućnost prilagođavanja promjenjivim zahtjevima za snagu.

Kod gorivnih članaka tipa SOFC nije potrebna cirkulacija CO<sub>2</sub> do katode. Relativno su skupe i rade na radnim temperaturama između 500-1000 °C. Kao gorivo je moguće koristiti reformirane ugljikovodike (kao što su metan i metanol) ili izravno termički kreirani amonijak. Gorivo se može reformirati unutar gorivnog članka. Zbog visokih radnih temperatura prikladna je za rad sa sustavima za iskorištenje otpadne topline. Postoji neusklađenost toplinskog širenja među materijalima, te je brtvljenje između članaka teško izvedivo u konfiguraciji s ravnim pločama. Dio topline se koristi za zagrijavanje ulaznog procesnog zraka. Kombiniranje SOFC-a s baterijom smanjuje toplinsko opterećenje i osigurava fleksibilniji rad. Elektrolit je u čvrstom stanju te se članak može izraditi u raznim oblicima. Čvrsta keramička konstrukcija članka ublažava probleme vezane uz koroziju koji su karakteristični za gorivne članke s tekućim elektrolitom te je nepropusna na prijelaz plina s jedne elektrode na drugu. Odsutnost tekućine, također, eliminira probleme kretanja elektrolita ili prelijevanje vode u elektrodi. Međutim, SOFC pokazuje visoku električnu otpornost u elektrolitu što rezultira nižim performansama od MCFC-a za približno 100 mV, snižavanjem radne temperature električna otpornost čvrstog elektrolitnog

materijala se povećava. Kinetika članka je brza, te se CO može koristiti kao gorivo kao i u MCFC.

Iako je elektrolit postao dominantno sredstvo za određivanje gorivnog članka, važna je i razlika metode koja se koristi za proizvodnju vodika. Vodik se može reformirati iz prirodnog plina i pare uz prisutnost katalizatora pri temperaturi od otprilike 760 °C, a reakcija je endotermna. MCFC i SOFC imaju radne temperature dovoljno visoke da se proces reformiranja može dogoditi unutar gorivnog članka te se taj proces naziva unutarnje reformiranje. Reakcija reformiranja je potaknuta smanjenjem vodika dok ćelija proizvodi energiju. Interno reformiranje može povećati učinkovitost sustava jer postoji efektivni prijenos topline iz egzotermne reakcije kako bi se zadovoljila endotermna reakcija. U blizini plinske komore anode potreban je katalizator za reformiranje kako bi se reakcija odvijala. Trošak eksternog reformiranja je eliminiran te se poboljšava učinkovitost sustava, ali na račun složenije konfiguracije članka i povećanog održavanja.

Vodik se razlaže na ionski oblik na anodi prema jednadžbi u tablici 5.2. Ioni, privučeni kisikom, prolaze kroz elektrolit koji se nalazi između anode i katode. Elektroni ne mogu proći kroz elektrolit te su prisiljeni proći kroz vanjski krug te tako proizvode električnu energiju. Na katodi se vodik i kisik rekombiniraju prema formuli u tablici 5.2. te kao nusprodukt nastaje voda.

Pojedinačni gorivni članak proizvodi vrlo mali električni potencijal, oko 0,7 V. Zato se članci postavljaju u seriju kako bi se proizveo potreban napon [117]. Snop gorivnih članka definiše se kao jedinica koja se sastoji od nekoliko gorivnih članka koji su električno spojeni u seriju, te imaju interne interkonekcije za električnu energiju i gorivo/tekućinu. Snop gorivnih članaka uključuje i spojnice za cijevi kao i priključke potrebne za električnu energiju. Gorivni članci proizvode istosmjernu električnu energiju te se, prema potrebi, odgovarajući broj gorivnih članaka može povezati u seriju da bi se dobio potrebni električni napon.

Gorivni članci imaju mnogo karakteristika koje ih čine pogodnim uređajima za pretvorbu energije. Najbitniji su relativno visoka učinkovitost i vrlo niski negativni utjecaj na okoliš. Učinkovitost postojećih postrojenja na gorivne članka su u rasponu od 40 do 55% na temelju donje ogrjevne vrijednosti goriva. Hibridni procesi gorivnih članka/plinskih turbina nude učinkovitost i do 70% [118]. Količina nastale energije normalizirana s količinom vodika koji je reagirao predstavlja energetska gustoću vodika te se ona može prikazati s obzirom na donju ogrjevnu vrijednost ( $H_d$ ) ili gornju ogrjevnu vrijednost ( $H_g$ ). Način na koji se prikazuje

energetska gustoća vodika ovisi o agregatnom stanju vode koja nastaje kao produkt kemijskih reakcija u gorivnom članku. Ako je produkt kemijskih reakcija u gorivnom članku vodena para, oslobođena energija se prikazuje s obzirom na  $H_d$ . U slučaju kada kao produkt kemijskih reakcija nastaje voda, oslobođena se energija prikazuje s obzirom na  $H_g$ , koja je od  $H_d$  veća za oko 10% [119]. Gorivni članci rade s gotovo konstantnom učinkovitošću neovisno o veličini, tako da mala postrojenja s gorivnim člancima rade jednako učinkovito kao i velika. Zahvaljujući toj karakteristici, sustavi s gorivnim člancima mogu biti konfigurirani u širokom rasponu snaga, od nekoliko W pa do više MW. Međutim, u ovisnosti o tipu gorivnog članka osjetljivi su na određena onečišćenja goriva.

Zahtjevi za čistoćom goriva ovise o vrsti gorivnog članka. Potrebna oprema za preradu goriva, stoga, ovisi o vrsti gorivnog članka te ima značajan utjecaj na ukupne karakteristike sustava kao što su učinkovitost, težina, trošak i upravljanje sustavom. Uobičajeno primijenjena oprema za obradu može se podijeliti na [120]:

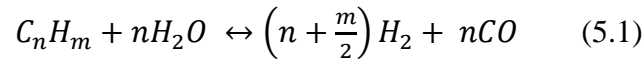
- Reformiranje: koristi se za pretvaranje ugljikohidrata u smjese bogate vodikom.
- CO pročišćavanje: za smanjenje sadržaja CO i maksimiziranje prinosa vodika.
- Pročišćavanje: potrebno ukoliko je potreban vodik visoke čistoće.
- Ostalo: uključuje opremu kao što su isparivači, plamenici i odsumporavanje.

U ovisnosti o vrsti broda razlikuje se tip gorivnog članka koji bi bio najprikladniji za primjenu. Za manje brodove pogodne su niskotemperaturni gorivni članci (npr. PEMFC), dok su za veće brodove prikladnije visokotemperaturni (npr. MCFC i SOFC).

## 5.2. Prerada goriva

Reformiranje je najraširenija metoda pretvorbe ugljikovodičnih goriva u smjesu vodika i CO, koja se uobičajeno naziva sinteznim plinom. Mnogi sustavi gorivnih članaka koji koriste gorivo na bazi ugljikovodika su opremljeni vanjskim reformatorima (engl. *external reforming*, ER). Laki ugljikovodici se mogu reformirati unutar gorivnog članka (engl. *internal reforming*, IR) ako je dostupna otpadna toplina visoke temperature. Kod gorivnih članaka s direktnom reformacijom (engl. *direct reforming*, DR) ugljikovodici se reformiraju izravno na anodi, koristeći toplinu i paru od elektrokemijske oksidacije vodika.

Reformiranje parom (engl. *steam reforming*, SR) na katalizatorima od nikal-aluminija je glavni proces za proizvodnju vodika ili sinteznog plina. To je postupak velikog razmjera koji se provodi u redovima cijevnih reaktora umetnutih u plinsku peć [121]. Endotermna reakcija između ugljikovodika i pare proizvodi sintetski plin s visokim udjelom vodika prema idućoj ravnotežnoj reakciji (5.1) [122]:

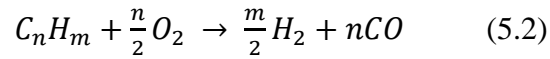


Postupak se odvija na temperaturama između 500 i 1000 °C u prisutnosti katalizatora (obično nikal). Postupak je za neka goriva gotovo u potpunosti moguće provesti i pri nižim temperaturama. Primjerice, metanol se može reformirati pri temperaturama od 200 °C [123, 124]. Sadržaj CO-a u reformiranom plinu na ovoj temperaturi je manji od 0,2 vol.%. Gorivni članci tipa HT-PEMFC, koji koriste polimerne membrane na bazi mineralne kiseline, mogu raditi pri toj temperaturi i toleriraju prisutnost nekoliko postotaka CO-a u pogonskom plinu. To omogućuje korištenje reformiranog plina izravno iz reformera bez daljnjeg uklanjanja CO-a. Toplinsko reformiranje metanola parom može se odvijati na temperaturama iznad 160 °C. Visoka konverzija metanola može se postići pri visokim temperaturama i sa višim molarnim omjerima vode i metanola [125].

Za održavanje reakcije SR nužno je dovesti toplinu i paru što smanjuje ukupnu učinkovitost sustava. Anodna recirkulacija, gdje se dio anodnog plina miješa sa svježim gorivom, može se koristiti kod gorivnih članka koje rade pri visokim radnim temperaturama za opskrbu toplinom i parom koja je nužna za proces reformacije, time se smanjuje iskorištavanje goriva koji prolazi anodom. Poboljšana integracija sustava poboljšava učinkovitost cjelokupnog sustava.

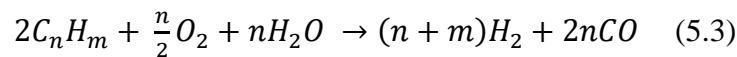
DR na anodi gorivnog članka rezultira optimiziranom integracijom topline zato što se otpadna toplina izravno koristi za reformiranje te je potrebno manje rashladnog zraka u procesu. Može se koristiti samo kod visokotemperaturnih gorivnih članka gdje se može postići dovoljno visoka temperatura i stvaranje pare na anodi za odvijanje SR reakcije. Međutim, mogu se pojaviti problemi s taloženjem ugljika, toplinski stres i nehomogena distribucija struje kod primjene DR u gorivnim člancima te se zato koristi i prethodno reformiranje u takvim sustavima.

Još jedna metoda reformiranja je egzotermna katalitička parcijalna oksidacija (engl. *catalytic partial oxidation*, CPOX). Oslanja se na oksidaciju ugljika, obično sa zrakom (5.2) [126]:



Prinos vodika je manji u usporedbi sa SR-om jer se ne proizvodi dodatni vodik iz pare te dio vodika oksidira. Kao oksidans se obično koristi zrak koji dodatno razrjeđuje plin budući da se dodaje dušik. Reakcija se tipično odvija na temperaturama između 700 i 900 °C gdje je prinos vodika najveći. Iako je učinkovitost niska u usporedbi sa SR-om, izvedba je jednostavnija i kompaktnija budući da je izbjegnuto korištenje parnih generatora, plamenika i izmjenjivača topline te je smanjeno vrijeme pokretanja.

Autotermalna reformacija (engl. *autothermal reforming*, ATR) je kombinacija SR-a i CPOX-a. Dio ugljika oksidira sa zrakom, te se toplina koja se oslobađa ovom reakcijom koristi za SR prema formuli (5.3) [127]:



Prednosti ATR metode su veći prinos vodika i širok temperaturni raspon između 600 i 1000 °C te ne zahtijeva dodatni plamenik za opskrbu topline, ali je generator pare potreban. Zatim, niža je osjetljivost na stvaranje ugljika te ima brzi odaziv.

Niskotemperaturni gorivni članci imaju nisku toleranciju na prisutnost CO-a u gorivu, te sadržaj CO mora biti smanjen na dopuštenu razinu. Prilikom procesa pročišćavanja CO se uklanja iz goriva, a količina vodika se povećava te se time postiže veća učinkovitost gorivnih članaka.

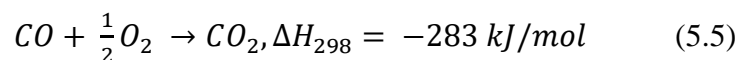
Reakcija pretvorbe vodene pare (engl. *water gas shift*, WGS) se uobičajeno izvodi nakon reakcije reformiranja. CO proizveden nakon reformiranja dalje reagira s parom i stvara vodik i CO<sub>2</sub> prema reakciji (5.4) [128]:



Kao samostalna reakcija koristi se u proizvodnji amonijaka, zatim kako bi se uravnotežio omjer  $H_2/CO$  i osigurao čisti  $H_2$  na račun  $CO$ . Također je bitna kao sporedna nuspojava koja se odvija paralelno s glavnim reakcijama sinteze kod parnog reformiranja metana (preko katalizatora na bazi nikla) i sintezom metanola iz  $CO/CO_2/H_2$  smjese (preko  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ). Bitna je kod smanjenja  $CO$ -a u struji plinova kod PEMFC-a gdje se koriste Pt elektrode koje su vrlo osjetljive na onečišćenje  $CO$ -om do razine čak od 1 ppm [129]. Blago egzotermnu reakciju pretvorbe vodene pare karakterizira relativno brza kinetika, a javlja se i u SR reaktoru. Ova ravnotežna reakcija se pri niskim temperaturama pomiče u područje gdje se dobiva najveći prinos vodika i najniže koncentracije  $CO$ . Često se dodaje i značajna količina pare kako bi se smanjila koncentracija  $CO$ -a u struji proizvoda.

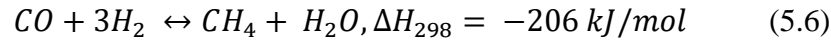
Sintetski plin se izravno koristi kao gorivo u gorivnim člancima koje rade pri visokim temperaturama, a reakcija pretvorbe vodene pare se tu odvija izravno na anodi. Za gorivne članke koje rade pri niskim temperaturama razina  $CO$ -a mora biti što manja te se zato uobičajeno primjenjuju dva WGS reaktora prilikom pročišćavanja goriva. Jedan radi na višoj temperaturi (HT-WGS) od oko 350 °C, dok drugi reaktor radi na nižoj temperaturi (LT-WGS) između 150 i 250 °C gdje je ravnotežna koncentracija  $CO$  niža [130].

Za smanjivanje koncentracije  $CO$ -a u gorivu za niskotemperaturne gorivne članke koristi se i reakcija parcijalne oksidacije (engl. *preferential oxidation*, PrOX). Može se koristiti kao završna metoda pročišćavanja gdje se dovodi zrak koji oksidira  $CO$  u  $CO_2$  prema formuli (5.5) [131]:



Prednosti ovog procesa jesu jednostavnost, primjena niskog tlaka u procesu i relativno niska cijena. Radna temperatura je u rasponu od 80 do 200 °C, reaktor procesa se uobičajeno postavlja između LT-WGS reaktora i PEMFC-a. Rekuperacija otpadne topline je ograničena zbog umjerenih temperatura procesa. Dio vodika neizbježno oksidira te se snižava koncentracija vodika u proizvedenom plinu.

Selektivna metanacija (engl. *selective methanation*, SMET) može se koristiti kao alternativni način smanjenja koncentracije CO-a u gorivu prema formuli (5.6) [132]:



SMET reaktor obično radi na niskim tlakovima i pri temperaturama u rasponu od 250 do 350 °C, gdje se ravnoteža od SR reakcije metana preokreće (zato što se isti, kao što je već rečeno, može reformirati pri temperaturama iznad 200 °C). Iako smanjuje sadržaj vodika u proizvodu, prednost SMET reakcije je smanjenje sadržaja CO u gorivu bez oksidacije dijela goriva. Poželjno je da katalizator bude selektivan prema reakciji CO-a, da bi se smanjila neželjena metanacija CO<sub>2</sub>.

U usporedbi s PROX-om dobiva se visokokalorični produkt plina što je veoma korisno ako se neiskorišteni plin koji je ostao nakon reakcije u gorivnom članku kasnije koristi, primjerice, u plamenicima ili toplinskim motorima. Zatim, dizajn i rad reaktora je relativno jednostavan zato što nije potrebno dobavljati zrak, te je SMET reaktor lakši za kontrolirati. Iskorištavanje otpadne topline je moguće budući da proizvedena toplina ima visoku temperaturu.

Membransko odvajanje je efektivan postupak koji se koristi za dobivanje plina relativno visoke čistoće. Za proizvodnju vodika postoje različite vrste membranskog odvajanja, gdje metalne i keramičke membrane imaju najveću selektivnost prema vodiku. Porozna keramika, ugljik i polimeri visoke gustoće se isto mogu koristiti kao materijali, ali je njihova selektivnost ograničena. U ovisnosti o vrsti membrane i uvjetima procesa, znatne količine vodika ostaju u plinu gdje je jedini način da se iskoriste tako da se ti plinovi spale pa se ta toplina dovede reaktoru za reformiranje.

Najsuvremenije membrane za odvajanja vodika izrađene su od paladija i srebra te su relativno skupe. Imaju visoku selektivnost za vodik na temperaturama iznad 250 °C. Zbog kemijske stabilnosti materijala membrane maksimalna radna temperatura je ograničena na 600 °C. Membrane na bazi silicija mogu raditi pri temperaturi od 900 °C ali su krhke i podložne degradaciji te imaju nižu selektivnost prema vodiku [133].

Membrane se mogu koristiti kao zaseban korak obrade goriva ili u takozvanim membranskim reaktorima, gdje se vodik odvaja u reformaciji ili WGS reaktoru. Uklanjanje vodika

iz reaktora pomiče ravnotežnu reakciju čime se maksimizira prinos vodika. KomPLICIRANI dizajn je karakterističan za ovaj tip reaktora.

Adsorpcijska promjena tlaka (engl. *pressure swing adsorption*, PSA) je još jedan često korišten proces za pročišćavanje vodika. U PSA se sintezni plin dovodi u tlačnu posudu koja sadrži kruti adsorbent. Jača adsorpcija težih molekula na adsorbentu rezultira protokom vodika visoke čvrstoće na reaktoru. Adsorbent se lako regenerira snižavanjem tlaka. Kao i kod membranskog odvajanja, neiskorišteni plin sadrži nešto vodika te se u procesu gubi 15-30% vodika ako se taj plin ne može koristiti u druge svrhe [134].

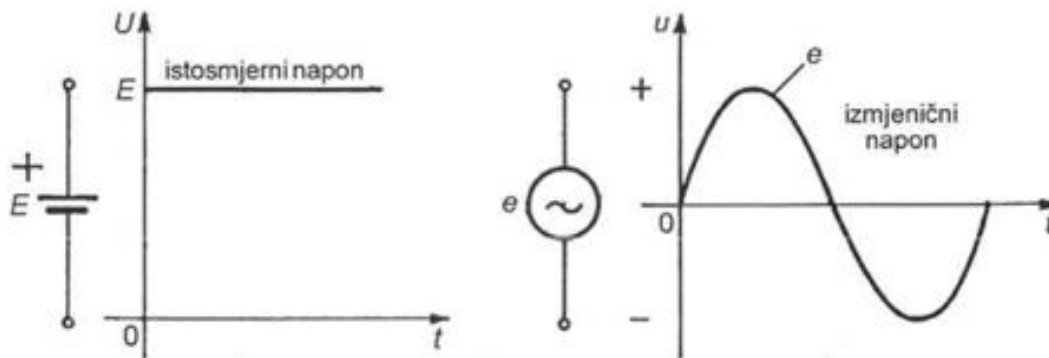
Kontinuirani protok vodika se proizvodi postavljanjem dvije PSA posude paralelno, gdje jedna adsorbira a druga regenerira. Obično se instalira niz PSA jedinica za dobivanje vodika potrebne čistoće. PSA proces je jednostavan, pouzdan i efektivan s obzirom na cijenu. Nedostatci su relativno velike dimenzije, povišeni tlak i velika potrošnja energije kompresora.

Fosilna goriva u određenoj mjeri sadrže sumpor. Kako sumpor deaktivira katalizatore koji se koriste u reformatorima, reaktorima i gorivnim člancima obično je potrebno u sustavima gorivnih članka koje koriste fosilna goriva napraviti odsumporavanje (engl. *desulphurisation*, DeS) goriva. Postoji više tehnika za odsumporavanje goriva, u rasponu od mokrog pročišćavanja do hidrodesulfurizacije gdje procesni uvjeti variraju od okolišnih do 1200 °C i 50 bara [135].

### 5.3. Električne komponente

Električna struja nastaje usmjerenim gibanjem nosioca električnog naboja pod utjecajem električnog polja, odnosno razlike potencijala. Vrste električne struje s obzirom na smjer i ovisnost o vremenu su istosmjerna (DC) i izmjenična (AC) električna struja. Istosmjerna električna struja karakterizirana je uvijek istim smjerom struje, ali može biti vremenski nepromjenjiva i vremenski promjenjiva. Izmjenična električna struja je vremenski promjenjiva struja kojoj se mijenja jakost i smjer protjecanja tijekom vremena, ona može biti periodički promjenjiva sinusna struja i periodički promjenjiva nesinusna struja. Perioda je najmanji dio periodičkog vala koji se ponavlja u vremenu, dok je frekvencija broj perioda koji se napravi u trajanju od 1 sekunde. Istosmjernim naponom se smatra napon čiji je valni oblik konstantna funkcija, a pod izmjeničnim naponom se smatra napon čiji je valni oblik sinusoida kao što je prikazano na slici 5.5.



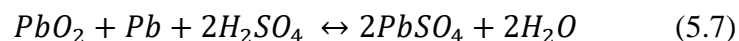


Slika 5.5. DC i AC napon [136j]

### 5.3.1. Baterije

Izvori električnog napona su električni uređaji na čijim priključcima postoji razlika potencijala, odnosno električni napon. Električni napon se ostvaruje razdvajanjem raznoimenih električnih naboja djelovanjem neelektričnih sila uslijed pretvorbe nekog drugog oblika energije u električnu energiju. Naponski izvori su električni uređaji kojima se postiže razdvajanje električnog naboja između dvije točke (pola). Zbog različitih koncentracija naboja na polovima izvora nastaje razlika potencijala koja se naziva električnim naponom. Naponski izvor ima pozitivan pol (+) s viškom pozitivnog naboja i negativan pol (-) gdje je višak negativnog naboja. Baterije su primjer naponskog izvora [137]. To su uređaji koji mogu pohranjivati kemijsku energiju i pretvarati ju u električnu i obrnuto te generira napon između terminala. Postoje različiti tipovi baterija, a to su olovno-kiselinske (engl. *lead-acid*) baterije, baterije na bazi nikla (engl. *nickel based*) i litij-ionske (engl. *lithium-ion*) baterije.

Olovno-kiselinske baterije se sastoje od spužvaste negativne olovne (Pb) elektrode (anoda) i olovno-dioksidne (PbO<sub>2</sub>) pozitivne elektrode (katoda) koje su uronjene u elektrolit na bazi razrijeđene otopine sumporne kiseline (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i vode s koncentracijom oko 40% prema reakciji (5.7) [138, 139, 140]:



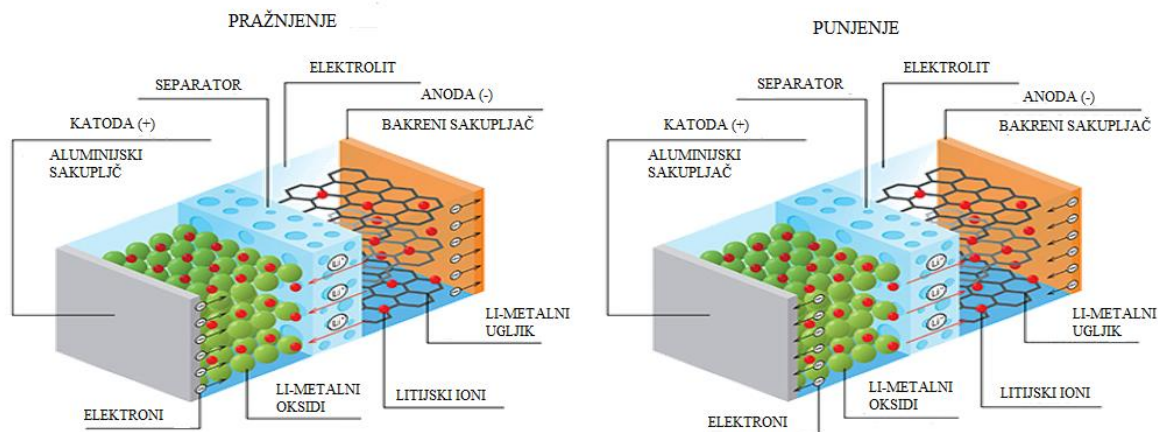
Kada se baterija isprazni pozitivna i negativna elektroda se pretvaraju u olovni sulfat, a sumporna kiselina u vodu. Prilikom punjenja reakcija je obrnuta. Koriste se u vozilima za napajanje elektropokretača, rasvjetnih tijela i sustava paljenja motornog vozila. Iako su ekonomski isplativa i već testirana tehnologija, imaju nisku gustoću energije. Energetska gustoća im je oko 49 Wh/kg i 90 Wh/l i imaju Coulombovu i energetska učinkovitost od 80%, odnosno 70% [141]. Baterije mogu dati relativno visok napon od oko 2 V i sposobne su davati struju u rasponu od desetaka do stotine ampera. Olovo kao materijal je jeftin i ima ga u izobilju, ima brzu kinetiku elektrokemijske reakcije te je pogodan za recikliranje. Međutim, teške metalne komponente predstavljaju negativnu stranu ovog tipa baterija čineći ih otrovnim i opasnim za okoliš. Imaju znatno manju gustoću energije od litij-ionskih baterija te se koriste u aplikacijama gdje gustoća energije nije primaran kriterij odabira zbog njihove ekonomske prednosti.

Kod baterija na bazi nikla najkorištenije su Ni-Cd (Nikal-kadmij) i Ni-MH (Nikal-metalni hidrid), gdje Ni-MH nadmašuje Ni-Cd u smislu snage, kapaciteta i ekološke prihvatljivosti [142]. Ni-MH može dobiti gustoću energije do 80 Wh/kg i 250 Wh/l s nazivnim naponom od 1,2 V. Dizajn im je veoma fleksibilan (između 30 mAh do 250 Ah) [143], ima niske zahtjeve za održavanje te sigurno pražnjenje i punjenje ciklusa na visokim naponima. Često se koristi u automobilske industriji. Međutim, učinkovitost im je relativno niska te se bolja energetska gustoća postiže litij-ionskim baterijama.

Litij-ionske baterije (slika 5.10.) se temelje na elektrokemijskom potencijalu, mogu doseći energetska gustoću oko 130-140 Wh/kg s Columbovom i energetska učinkovitošću do 99% i 95% [144]. Temelje se na akumulaciji i oslobađanju kemijske energije litija. U svom čistom obliku litij je nestabilan i ima veliku sklonost ka gubitku elektrona te je visoko reaktivni metal, kada se kombinira s metalnim oksidom postaje stabilan. Primjenom električne energije litij dolazi u to nestabilno stanje gdje nakuplja kemijsku energiju. Ta kemijska energija se oslobađa tijekom procesa pražnjenja tako da predaje električno opterećenje potrošaču. Glavni elementi litij-ionske baterije su separator, elektrolit, anoda i katoda. Katoda sadrži litij u stabilnom stanju, dok on prelazi na anodu koja se sastoji od grafita kada je baterija napunjena. Separator i elektrolit, koji se nalaze između anode i katode, dopuštaju prolaz litijevim ionima te djeluju kao barijera koja ne dopušta prolaz elektronima, zato su elektroni prisiljeni ići vanjskim strujnim krugom na koji se spaja neki izvor napajanja. Separator služi i kao zaštita ukoliko zbog vanjskih uvjeta dođe do isparavanja elektrolita. Elektrolit se uglavnom sastoji od vode s nešto otopljenim soli, često se koristi litijev heksafluorofosfat jer osigurava dobru vodljivost iona.

Strana baterije na kojoj se nalazi katoda zatvorena je aluminijskim sakupljačem, dok se anodna strana zatvara bakrenim sakupljačem.

## LITIJ-IONSKA BATERIJA



Slika 5.10. Litij-ionska baterija [145]

Kada se primijeni napon litij na katodi gubi elektrone, ti elektroni prolaze do anode kroz vanjsko ožičenje. Litijeve ione, tada, privlači negativni naboj anode koji prolaze kroz separator koji se nalazi u elektrolitu. Na anodi se litijevi ioni rekombiniraju te ih zadržava grafit (grafit ne reagira s litijem) akumulirajući kemijsku energiju. Ako se izvor napona zamijeni električnim opterećenjem započeti će proces pražnjenja. Tada se litijevi ioni disociraju te se vraćaju na katodu. Pritom su prisiljeni proći kroz priključena trošila dajući energiju.

Grafit je najčešće korišten anodni materijal kod litij-ionskih baterija. To je zato što ima nižu cijenu, dobre elektrokemijske značajke, odgovarajuću energetska gustoću (375 mAh/g) i malu ekspanziju volumena tijekom punjenja i pražnjenja. Drugi često korišteni anodni materijali su metali legirani litijem pri čemu je najpopularniji  $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$  (LTO) (175 mAh/g). Zbog korištenja plemenitijih metala skuplji je od grafita, imaju manji energetska kapacitet i smanjeni napon članka u odnosu na grafit. Međutim ima iznimnu dobru stabilnost tijekom životnog vijeka što ga čini veoma dobri anodni materijalom u specifičnim slučajevima. U tablici 5.4. dane su karakteristike za anodu u ovisnosti o materijalu.

Tablica 5.4. Litij-ionska baterija: anodni materijal [146]

Anodni materijal	Energetska gustoća (mAh/g)	Cijena	Životni vijek
Grafit	375	Srednja	Srednji
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (LTO)	175	Visoka	Visoki

Odabir katodnog materijala ovisi o samoj primjeni. Potrebno je odabrati koje je najvažnije svojstvo za primjenu. Ključna svojstva baterije su: gustoća energije, gustoća snage, cijena i vijek trajanja. Najstarije komercijalno korištene elektrode su LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) zbog niske cijene, međutim imaju ograničeni životni vijek. Još jedna starija elektroda je LiCoO<sub>2</sub> (LCO) koju karakterizira srednja cijena i visoka energija te ima nekih sigurnosnih nedostataka. LiNiMnCoO<sub>2</sub> (NMC) je kombinacija LCO-a, LMO-a i nikla, ima dugi vijek trajanja i veliku gustoću energije. Točna mješavina Ni, Mn i Co definirati će svojstva katode, a postoji niz kombinacija (npr. NMC (1:1:1), NMC (5:3:2)). Trend je korištenje NMC-a bogatog s Ni jer to povećava energetska gustoću te se uglavnom koristi tamo gdje je trošak manje bitan. LiFePO<sub>4</sub> (LFP) ima izvrsna svojstva vijeka trajanja i često se koristi u kombinaciji s LTO anodom kako bi se dobio izvrstan vijek trajanja baterije. LiNiCoAlO<sub>2</sub> (NCA) je relativno nova katoda, ima vrlo veliku gustoću energije, međutim toplinski je potencijalno nestabilna te manje sigurna za uporabu. U tablici 5.5. dane su karakteristike za katodu u ovisnosti o materijalu.

Tablica 5.5. Litij-ionska baterija: katodni materijal [147]

Katodni materijal	Energetska gustoća (Wh/kg)	Cijena	Životni vijek
LiCoO <sub>2</sub> (LCO)	546	Srednja	Srednji
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (LMO)	410-492	Niska	Niski
LiNiMnCoO <sub>2</sub> (NMC)	610-650	Visoka	Visoki
LiFePO <sub>4</sub> (LFP)	518-587	Srednja	Visoki
LiNiCoAlO <sub>2</sub> (NCA)	680-760	Visoka	Srednji

### 5.3.2. Elektromotor

Jedan od najvažnijih elemenata pri projektiranju broda je glavni pogonski stroj kojim će se ostvarivati propulzija. Korištenjem elektromotora za pogon u brodogradnji eliminira se potreba za postavljanjem reduktora i osovinskog voda. Električni pogon smanjuje potrebu za zupčanicima i smanjuje duljinu osovine. Uklanjanje potrebe za zasebnim generatorima za proizvodnju električne energije dodatno oslobađa volumen na brodu. Korištenjem elektromotora omogućuje se dodatna fleksibilnost jer je postavljanje bakrenih kabela manje restriktivno u usporedbi s prostorom koji bi osovinski vod zauzeo na brodu. To projektantima omogućuje optimalno korištenje volumena broda pri postavljanju pogonskih motora. Postoji nekoliko različitih klasa motora koji bi se mogli uzeti u obzir za ostvarivanje električne brodske propulzije: od indukcijskih AC motora, sinkronih AC motora, visokotemperaturnih supravodljivih motora i supravodljivih DC homopolarnih motora. U nastavku će se opisati značajke nekih od glavnih klasa motora koji bi se mogli koristiti u brodskoj električnoj propulziji [148].

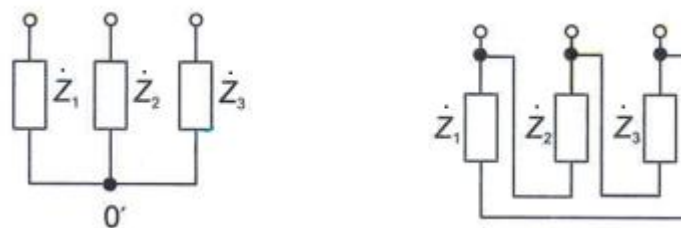
Da bi elektromotor mogao pretvarati električnu energiju iz mreže u mehaničku energiju potrebno je u njemu stvoriti magnetsko polje. Magnetsko polje u elektromotoru se stvara pomoću odgovarajućeg broj zavojnica. U samom elektromotoru se vrši pretvorba električne energije iz mreže u mehaničku energiju na vratilu elektromotora. Elektromotor iz električne mreže uzima djelatnu električnu snagu koja se pretvara u korisnu mehaničku snagu (vrtnja vratila), ali i jalovu električnu snagu bez koje rad motora nije moguć.

U većini električnih strojeva rotor i stator su izrađeni od visoko magnetski propusnih materijala kao što su čelik ili magnetsko željezo. Kod indukcijskog motora rotor i stator su sastavljeni od tankih limova čelika, a u tim listovima su urezani utori koji sadrže vodiče rotora i statora [149].

Rotacijski električni strojevi rade na principu interakcije magnetskih polja u stacionarnom dijelu i rotirajućem dijelu stroja. Okretni moment se proizvodi u stroju kada se magnetska polja pokušavaju uskladiti jedno s drugim. Uvjet za dobivanje okretnog magnetskog polja je da postoje barem dva prostorno pomaknuta namota kroz koje teku vremenski (fazno) pomaknute struje. Radi jednostavnosti pri opisivanju karakteristika raspravljati će se o trofaznim motorima, iako bi brodski propulzijski motor vjerojatno sadržavao više od tri faze.

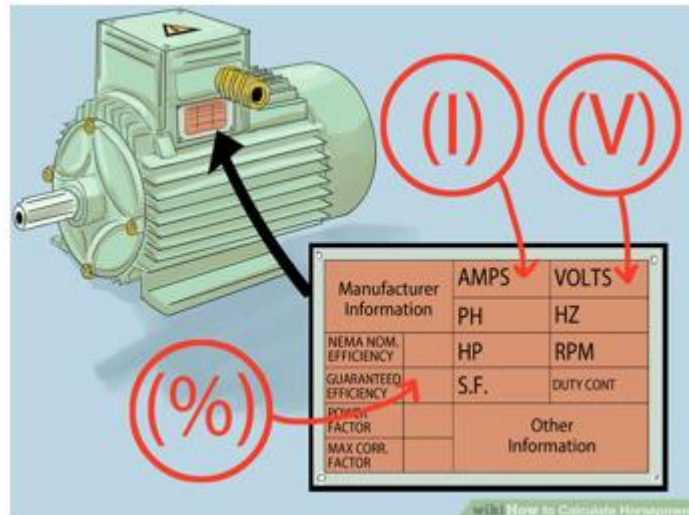
Trofazni sustav napajanja predstavlja sustav napajanja koji se sastoji od tri međusobno zavisna izvora izmjeničnog sinusoidalnog napona. Ti izvori napajanja daju napone koji imaju

međusobno jednake amplitude, jednake frekvencije (frekvencija svih sinusoida napona na brodu iznosi 60 Hz) i međusobno su fazno pomaknuti za jednu trećinu periode ( $120^\circ$ ). Svaki od napona se naziva fazom i te se faze u praksi označavaju kao R, S, T ili L1, L2, L3. Te tri faze mogu biti spojene u spoj zvijezda ili u spoj trokut. Spoj zvijezda se dobije tako da se krajevi svih faza (žica) zajedno povežu, točka u kojoj su spojena sva tri završetka faza zove se nul-točka ili zvjezditište i označava se sa 0 ili N. Na početku faza vežu se linije (vodovi) prijenosnog sustava prema kojima teče struja iz izvora. Spoj trokut dobije se tako da se kraj jedne faze spoji na početak druge, kraj druge na početak treće i kraj treće na početak prve. Trofazna trošila AC struje sastavljena su od tri jednofazna trošila koja, također, mogu biti spojena u spoj zvijezde ili trokuta [150]. Primjer trofaznog trošila je trofazni motor. Na slici 5.11. je prikazan spoj trofaznog trošila u zvijezdu i trokut.



*Slika 5.11. Trofazno trošilo spojeno u spoj zvijezde i spoj trokut [151]*

Osnovna struktura trofaznog sustava sastoji se od trofaznog naponskog izvora spojenog na trofazna i jednofazna trošila preko transformatora i trofaznih prijenosnih linija. Izvori koji daju trofazni sustav napona i struja zovu se trofazni (sinkroni) generatori. Ukupna snaga koja se troši na nekom trofaznom trošilu u trofaznom sustavu izmjenične struje jednaka je zbroju snage koje se troše na pojedinim fazama trošila. Natpisna pločica elektromotora sadrži podatke o motoru te se nalazi na kućištu motora kao što je prikazano na slici 5.12. Ako se za propulziju broda koriste elektromotori velikih snaga tada se za njihov pogon koriste naponi od 3,3 kV, 6,6 kV i 11 kV [152].



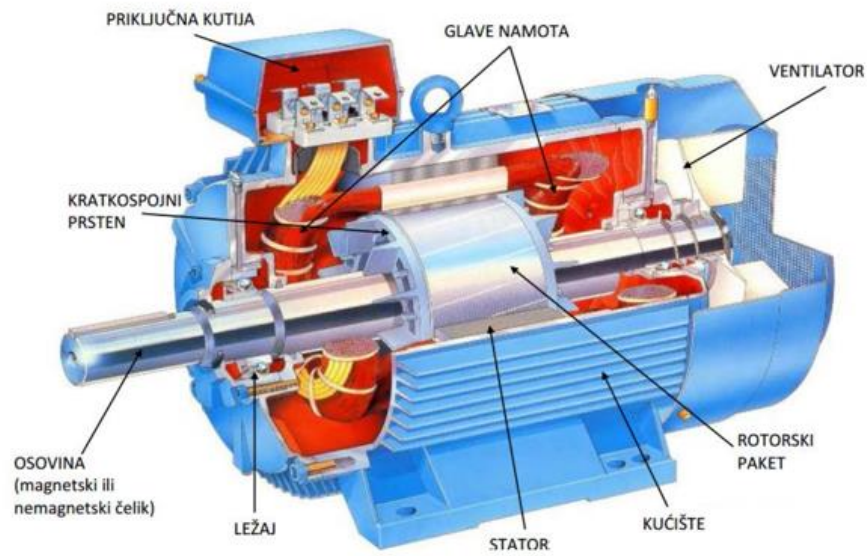
Slika 5.12. Natpisna pločica elektromotora [153]

Stator je stacionarni dio elektromotora. Sinkroni i induksijski statori motora su slični. Jednostavni trofazni stator konstruira se korištenjem tri odvojena svitka žice koji su međusobno postavljena pod kutom od 120°. Na statorskoj strani, kroz prostorno pomaknute statorske namotaje priključene na trofazni sustav napona teku struje, pa su ispunjeni uvjeti za nastanak okretnog magnetskog polja. Stator izmjeničnog elektromotora se sastoji od nekoliko zavojnica sastavljenih od bakrenih žica gdje je svaka u određenoj fazi, a raspoređene su u utorima koji se nalaze u unutarnjoj površini statora. Uzbudni namotaji su smješteni na rotoru i kroz njih teče istosmjerna struja koja stvara nepromjenjivo magnetsko polje koje čini rotor elektromagnetom.

Kod sinkronih motora rotor se, budući da je magnetiziran od istosmjerne uzbudne struje, postavlja u smjeru silnica okretnog magnetskog polja statora te se skupa s njime vrti sinkronom brzinom. Sinkroni se motor okreće sinkronom brzinom bez obzira na moment tereta, pa je njegova momentna karakteristika vertikalni pravac kod sinkrone brzine.

Električni induksijski motor je asinkroni motor čiji se princip rada zasniva na okretnom magnetskom polju te služi za pretvorbu električne energije u mehaničku energiju. Trofazni asinkroni motor ima tri prostorno pomaknuta namota (faze) koji se priključuju na trofazni sustav napajanja električnom energijom. U svakom trenutku sva tri namotaja zajednički stvaraju magnetsko polje koje je uvijek istog intenziteta, ali neprestano mijenja smjer pa ga nazivamo okretnim magnetskim poljem. Električni strojevi kod kojih se rotor vrti brzinom koja malo odstupa od brzine okretnog magnetskog polja statora nazivaju se asinkroni strojevi. Rotor

asinkronog motora može biti kavezni ili kolutni [154]. Na slici 5.13. prikazana je konstrukcija asinkronog motora.



*Slika 5.13. Asinkroni motor [155]*



## 6. BRODSKI ENERGETSKI SUSTAVI POGONJENI VODIKOM I MOTORIMA S UNUTARNJIM IZGARANJEM

Trajekt „Hydroville“ od CMB Tech-a porinut 2017. je prvo putničko plovilo kojeg pokreće motor sa mogućnošću rada na vodik i dizelsko gorivo koji je nazvan „Behydro“ motor koji je dostupan u rasporedu od 6 ili 8 (u liniji) i 12 ili 16 (V-izvedba) cilindara kako bi osigurao niz izlaznih snaga od 1,000 do 2,678 kW. Emisije NO<sub>x</sub>-a proizvedene ovim sustavom izgaranja smanjene su na potrebna ograničenja korištenjem tehnologije selektivne katalitičke redukcije. Kombinacija sustava za izgaranje vodika i tehnologija naknadne obrade omogućuje plovilu postizanje gotovo nulte emisije. Međutim, ograničavajući čimbenik za primjenu na brodu je potreban kapacitet spremnika goriva. CMB Tech radi na razvoju dodatnih H<sub>2</sub>/diesel plovila, uključujući trajekt za 80 osoba koji su nazvali „Hydro bingo“, servisni brod „Hydrocat“ i brod „Hydro tug“ za opskrbljivanje luke u Antwerpenu [156]. Na slici 6.1. je prikazan trajekt „Hydroville“, a na 6.2. je vidljiv „Behydro“ motor.



*Slika 6.1. Trajekt „Hydroville“ [157]*



Slika 6.2. „Behydro“ motor [158]

U ovom poglavlju će se razmatrati korištenje vodika kao alternativnog brodskog goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem koji predstavljaju većinu energetske brodskih sustava na brodu. Vodik se može ubrizgavati direktno u cilindar ili se dovoditi u motor s unutarnjim izgaranjem za naknadno paljenje preko kompresijskog omjera, u nastavku rada će se nastojati prikazati te dvije metode dovođenja vodika. Opasnosti povezane s nepravilnim izgaranjem vodika su pretpaljenje, kasno pretpaljenje, izgaranje kucanjem i povratno paljenje. U motorima s unutarnjim izgaranjem za postizanje pravilnog vremena paljenja i željene učinkovitosti iznimno je bitno upravljanje tlakom ubrizgavanja vodika, brzinama, koncentracijom i temperaturom. Zbog navedenih problema uloženi su napori u razvoj naprednih motora s unutarnjim izgaranjem na vodik (engl. *hydrogen internal combustion engine*, H<sub>2</sub>ICE) s poboljšanom gustoćom snage. Tehnologija H<sub>2</sub>ICE prošla je kroz nekoliko faza [159]:

- H<sub>2</sub>ICE s povišenim tlakom: Problemi s kontrolom pretpaljenja, detonacije i povećane koncentracije NO<sub>x</sub>-a tijekom pojačanog rada jer povećani tlak mijenja odnose tlaka i temperature.
- Druga faza razvoja je tekući H<sub>2</sub>ICE kod kojeg je primarna prednost veća gustoća pohranjene energije vodika zbog ukapljivanja. Međutim, nedostaci su potrošnja velike

količine energije za skladištenje vodika u tekućem stanju i isparivanje tijekom dugotrajnog skladištenja.

- Motor s unutarnjim izgaranjem na vodik s izravnim ubrizgavanjem (engl. *direct injection hydrogen internal combustion engine*, DI-H<sub>2</sub>ICE): Prednost DI-H<sub>2</sub>ICE temelji se na visokoj volumetrijskoj učinkovitosti te je izbjegnuta preranog paljenja gorive smjese, dok ubrizgavanje u cilindar zahtijeva miješanje vodika i zraka u vrlo kratkom vremenu.
- H<sub>2</sub>ICE-električni hibrid: Hibridno-električna verzija nudi potencijal za poboljšanje učinkovitosti i smanjenja emisija. U hibridno-električnom sustavu motor radi paralelno ili serijski s elektromotorom.

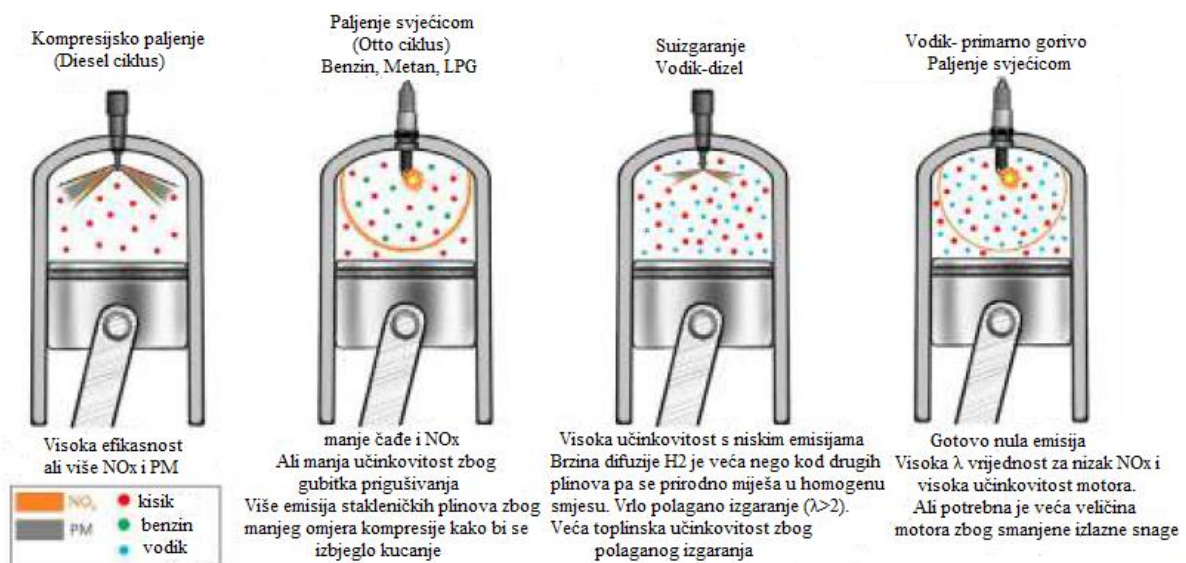
U motorima s unutarnjim izgaranjem vodik se može primijeniti kao mješavina dopunskog/mješovitog goriva kod konvencionalnih motora na plin i dvogorivih motora (engl. *dual fuel*). Vodik ima širok raspon zapaljivosti u usporedbi s ostalim gorivima te zato može izgarati u motorima s unutarnjim izgaranjem u širokom rasponu mješavina goriva i zraka. Ima vrlo nisku energiju paljenja, količina energije potrebna za paljenje vodika je za jedan red veličine manja od one potrebne za benzin. To omogućuje motorima na vodik paljenje sa siromašnijom smjesom uz osiguravanje brzog paljenja.

Zatim, vodikov plamen putovati će bliže stijenci cilindra od ostalih goriva prije nego što se ugasi. Visoka temperatura samozapaljenja vodika (858 K) otežava paljenje smjese vodika i zraka oslanjajući se samo na povećanje temperature tijekom kompresije. To utječe na određivanje omjera kompresije motora i utječe na izlaznu snagu, odnosno srednji efektivni tlak koji se može isporučiti. Ima veliku brzinu plamena pri stehiometrijskom omjeru, u tim uvjetima brzina vodikovog plamena je gotovo za red veća od brzine benzina. U komori izgaranja vodik ima i do šest puta veću brzinu izgaranja od benzina što povećava učinkovitost motora. Također ima vrlo visoku difuzivnost, a to je povoljno jer olakšava stvaranje jednolične smjese goriva i zraka, te ako dođe do curenja vodik se brzo raspršuje. Kod motora gdje se vodik ubrizgava u cilindar glavni ispušni plinovi su vodena para i NO<sub>x</sub>. Emisije kao što su HC, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> i dim nisu zabilježene ili su znatno niže nego kod dizelskih motora. Manja količina vodikovog peroksida može se pojaviti na ispuhu [160, 161].

Wartsila i MAN navode da je izgaranje vodika moguće u nekim tipovima motora kao dvogorivi motori (engl. *dual fuel*) s prirodnim plinom ili nekim drugim plinskim gorivima. Izgaranja vodika uz neko drugo plinsko gorivo može poboljšati učinkovitost motora i smanjiti

emisije ugljikovog-dioksida. Kada se koristi kao primarno gorivo motori na vodik zahtijevaju modifikacije radi optimizacije vremena izgaranja, smanjenja detonacijskog izgaranja, zahtijevaju veći cilindar i veću veličinu motora. Međutim, veliki naknadni tretmani za eliminaciju NO<sub>x</sub>-a i krutih čestica možda neće biti potrebni ovisno o omjeru zraka-goriva i emisijskih performansa motora.

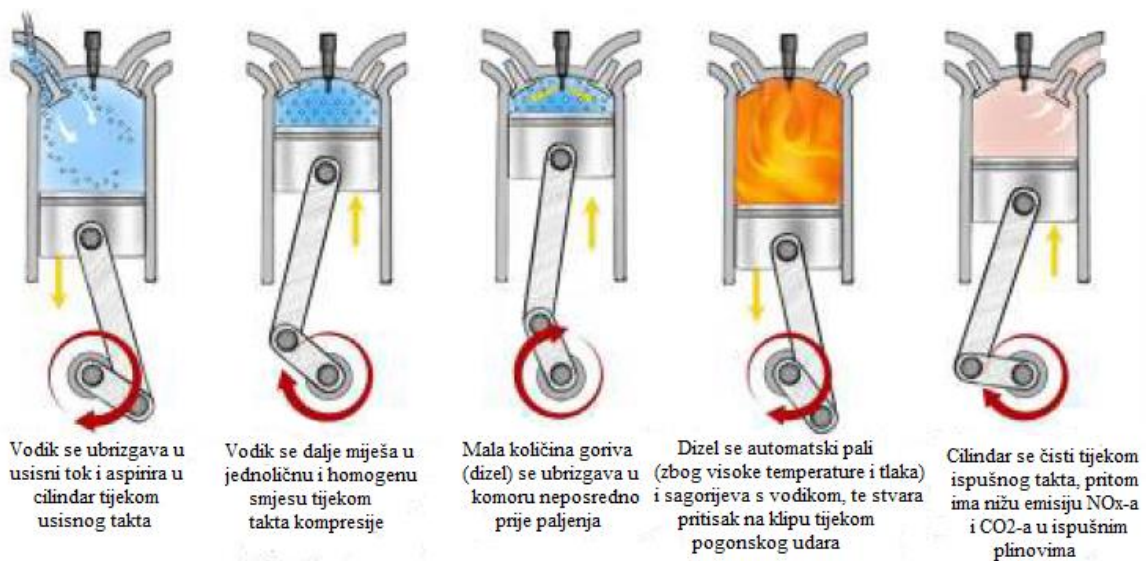
Osim izgaranja vodika kao primarnog goriva, vodik se može koristiti pri izgaranju s prirodnim plinom ili nekim drugim konvencionalnim gorivom kao što je dizelsko gorivo. U dvogorivim (engl. *dual fuel*) motorima vodik se ubrizgava u cilindre, komprimira i mala količina dizelskog goriva se ubrizgava za pokretanje izgaranja. Takav sustava izgaranja se koristi u „Behydro“ motoru koji koristi do 85% vodika u sadržaju goriva. Postotak volumena vodika u mješavini goriva izravno je povezana s profilom opterećenja i veličinom motora. Postoji nekoliko načina izgaranja vodika u motorima s unutarnjim izgaranjem s raznim prednostima i izazovima kao što je prikazana na slici 6.3.



Slika 6.3. Mogući načini izgaranja u motoru s unutarnjim izgaranjem [162]

Motori s vodikom kao primarno gorivo i dvogorivni motori (engl. *dual fuel*) mogu raditi sa siromašnom smjesom i niskim emisijama NO<sub>x</sub>-a. Međutim, u ovisnosti o omjerima zraka/goriva postoji mogućnost da će biti potrebno primijeniti tehnologije za smanjenje NO<sub>x</sub>-a, kao što su tehnologije selektivne katalitičke redukcije ili recirkulacije ispušnih plinova. Slika 6.4. prikazuje princip rada motora na vodik.





Slika 6.4. Princip rada motora na vodik [163]

Fizikalna i kemijska svojstva vodika značajno se razlikuju od svojstva koja imaju konvencionalna fosilna goriva koja se tradicionalno koriste u motorima s unutarnjim izgaranjem. Glavne karakteristike vodika kao goriva u usporedbi s drugim gorivima koja se koriste u motorima s unutarnjim izgaranjem dana su u tablici 6.1. Pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 273 K gustoća vodika je relativno niska, manja od gustoće prirodnog plina, a to je zbog njegove veoma niske molekularne težine. Vodik ima najveći omjer mase i energije među kemijskim gorivima te po tome nadmašuje benzinsko gorivo za otprilike 3 puta, alkohol za 5 do 6 puta, a metan i propan za 2,5 puta. Zato se, za povećanje učinkovitosti i smanjenja specifične potrošnje goriva, može koristiti primjesa vodika u ugljikovodičnom gorivu. Mala gustoća vodika rezultira smanjenom gustoćom energije smjese vodika i zraka unutar cilindra motora a to dovodi do niske izlazne snage motora. Vodik može raditi u širokom rasponu omjera goriva/zraka što omogućuje širok raspon snage motora mijenjanjem sastava smjese. Rad motora sa siromašnom smjesom rezultira niskom temperaturom plamena pri izgaranju što dovodi do manjeg prijenosa topline na stijenke cilindra motora i povećava termodinamički stupanj djelovanja motora. Minimalna energija potrebna za paljenje smjese vodik/zrak pri atmosferskim uvjetima je 0,017 mJ za koncentracije vodika 22-26%. Vodik ima malu udaljenost gašenja od samo 0,6 mm. Udaljenost gašenja je udaljenost od unutarnje stijenke cilindra kod koje se plamen izgaranja gasi. Za gotovo stehiometrijske smjese je minimalna i opada s povećanjem tlaka i temperature. U prosjeku, vodikov plamen je bliži stijenci cilindra u usporedbi s drugim gorivima. To utječe na

prijenos topline na stijenku cilindra motora. Nadalje, u usporedbi s drugim gorivima vodikov plamen je teže ugasiti [164].

Tablica 6.1 Svojstva goriva [165]

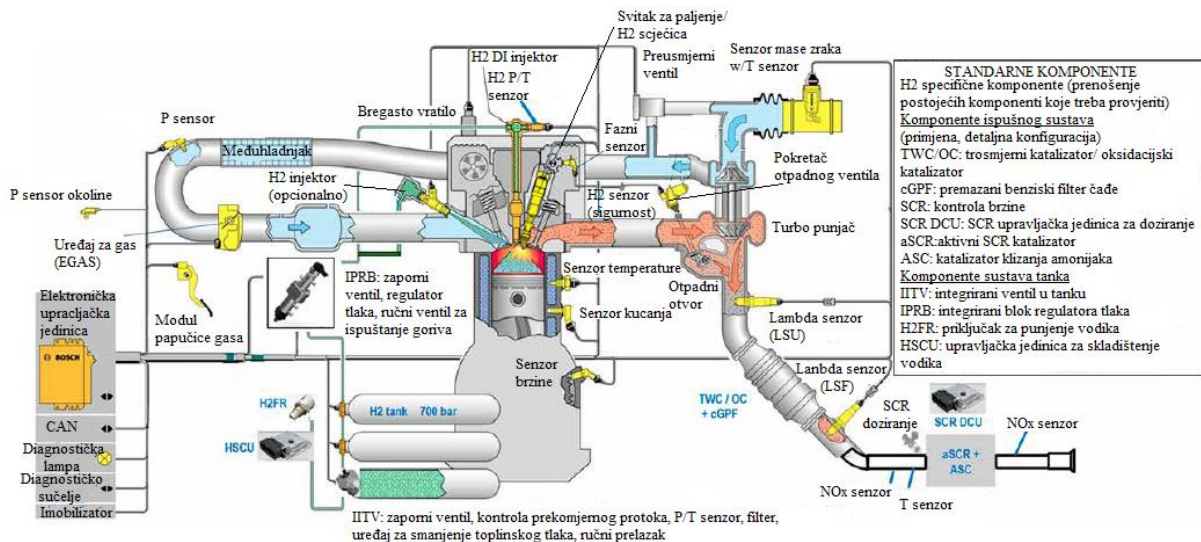
Svojstva	Vodik	Metan	Benzin	Dizelsko gorivo
Sadržaj ugljika (masa%)	0	75	84	86
Donja (neto) ogrjevna vrijednost	119,9	45,8	43,9	42,5
Gustoća (na 1 bar i 273 K, kg/m <sup>3</sup> )	0,089	0,72	730-780	830
Volumetrijski energetska sadržaj (na 1 bar i 273 K, MJ/m <sup>3</sup> )	10,7	33,0	33 x 10 <sup>3</sup>	35 x 10 <sup>3</sup>
Molekularna težina	2,016	16,043	~110	~170
Vrelište (K)	20	111	298-488	453-633
Temperatura samozapaljenja (K)	853	813	~623	~523
Minimalna energija paljenja u zraku (na 1 bar pri stehiometrijskom omjeru, mJ)	0,02	0,29	0,24	0,24
Stehiometrijski omjer mase zraka/goriva	34,4	17,2	14,7	14,5
Udaljenost gašenja (na 1 bar i 298 K pri stehiometrijskom omjeru, mm)	0,64	2,1	~2	-
Minimalna brzina plamena u zraku (na 1 bar i 298 K pri stehiometrijskom omjeru, m/s)	1,85	0,38	0,37-0,43	0,37-0,43
Koeficijent difuznosti u zraku (na 1 bar i 273 K, m <sup>2</sup> /s)	8,5 x 10 <sup>-6</sup>	1,9 x 10 <sup>-6</sup>	-	-
Granice zapaljivosti u zraku (vol%)	4-76	5,3-15	1-7,6	0,6-5,5
Adijabatska temperatura plamena (na 1 bar i 278 K pri stehiometrijskom omjeru, K)	2480	2214	2580	~2300
Oktanski broj	130+	120+	86-94	-
Cetanski broj	-	-	13-17	40-55

Vodik kao gorivo se može koristiti u motorima gdje se smjesa gorivo/zrak pali svjećicom i u motorima gdje se smjesa gorivo/zrak samozapali pilot gorivom i odgovarajućim kompresijskim omjerom.

Dobra svojstva vodika kao goriva kod motora koji se pale svjećicom su brzo širenje plamena, niska energija paljenja i širok raspon zapaljivosti što omogućuje optimizaciju i poboljšanje procesa izgaranja. Emisije  $\text{NO}_x$ -a kod motora koji koristi vodik će biti veće nego kod motora na benzin zbog visokih temperatura izgaranja. Smanjenje omjera zraka/goriva smanjuje temperaturu izgaranja i  $\text{NO}_x$  emisije. Kod motora koji koriste svjećicu, vodik se može dovoditi u motor na sljedeće načine [166, 167]:

- Putem usisnog kolektora (engl. *manifold induction*): vodik pri niskoj temperaturi se uvodi u motor putem kanala koji je upravljani ventilom.
- Izravno dovođenje: za pohranjivanje vodika se koristi kriogeni cilindar. Pumpa se koristi za cirkuliranje tekućeg vodika u izmjenjivaču topline koji isparuje vodik. Zatim, hladni vodik se ubrizgava u motor. Korištenjem hladnog vodika izbjegnuto je pretpaljenje i smanjuje se stvaranje  $\text{NO}_x$ -a u procesu izgaranja.
- Vodik kao dodatak u benzinu: u komoru za izgaranje uvodi se mješavina vodika i benzina te se komprimirana smjesa zapali pomoću iskre.

Na Tehničkom sveučilištu u Grazu 2021./2022. godine proveden je eksperiment (slika 6.5.) na motoru s prednabijanjem zapremine 2000  $\text{cm}^3$  koji se pali svjećicom i prilagođen je za rad s vodikom. Zaključak eksperimenta je da motor ima značajan potencijal (s obzirom na specifični okretni moment, snagu i niske emisije ispušnih plinova) [168].



Slika 6.5. Prikaz motora koji koristi vodik kao gorivo [169]

Kod motora s kompresijskim samozapaljenjem vodik se može koristiti kao dodatak dizel gorivu. Zbog visoke difuznosti vodika, dodavanjem male količine vodika u mlaz dizelskog goriva koje se unosi u cilindar zapaljiva smjesa će se kvalitetnije miješati sa zrakom što može dovesti do smanjenja stvaranja ugljičnih spojeva izgaranjem. Motori s kompresijskim samozapaljenjem ne mogu raditi s vodikom kao samostalnim gorivom zbog visoke temperature samozapaljenja vodika. Međutim, kod dvogorivnih motora vodik se može koristiti kao glavno gorivo gdje se on unosi kroz usisni kolektor. Zatim se dodaje manja količina dizelskog (pilot) goriva koje djeluje kao izvor samozapaljenja. Količina pilot goriva može varirati od 10% do 30% ukupnog goriva, a ostatak potrebne energije osigurava primarno gorivo. Kao i kod motora gdje se smjesa goriva/zraka pali svjećicom, emisije  $\text{NO}_x$  biti će problematične i kod motora s kompresijskim samozapaljenjem. Za smanjenje emisije  $\text{NO}_x$ -a može se koristiti recirkulacija ispušnih plinova (engl. *exhaust gas recirculation*, EGR) kojom se smanjuje koncentracija kisika u usisnom vodu, ali volumetrijska učinkovitost značajno opada kada se EGR povećava. Zatim, korištenje EGR-a kod dvogorivnih motora s vodikom povećava emisije krutih čestica (engl. *particulate matter*, PM), HC, CO i  $\text{CO}_2$ . Drugi način kojim se može smanjiti emisija  $\text{NO}_x$ -a je uvođenje vode u komoru za izgaranje, time se također može spriječiti detonacijsko izgaranje i prijevremeno paljenje vodika pri izgaranju. Međutim, ubrizgavanje vode kroz usisni kolektor rezultira smanjenjem volumetrijske učinkovitost motora.

Općenito, postoje tri režima nepravilnog izgaranja u motorima s vodikom koji se pale svjećicom. Prvi je detonacijsko izgaranje (engl. *knock combustion*), zatim prerano paljenje i



paljenje zaostalim produktima izgaranja. Detonacijsko izgaranje može oštetiti motor zato što se javljaju velike amplitude tlačnih valova koje uzrokuju velika mehanička i toplinska naprezanja. Glavni problem pri razvoju motora koji koriste vodik kao gorivo je prerano paljenje. Do preranog paljenja dolazi kada se smjesa goriva/zraka u komori za izgaranje zapali prije paljenja svjećice. To rezultira neučinkovitim i nepravilnim radom motora i gubitkom maksimalne snage. Ako dođe do preranog paljenja u blizini usisnog ventila, može doći do povratnog strujanja plamena natrag u usisni kolektor i povratnog paljenja. Kada je usisni ventil otvoren pri izmjeni radnog medija između ciklusa, a smjesa goriva/zraka struji u komoru za izgaranje moguća je pojava paljenja zaostalim produktima izgaranja koje je uzrokovano vrućim točkama u komori izgaranja i vrućim ispušnim plinovima iz prethodnog ciklusa. Paljenje zaostalim produktima izgaranja može pokrenuti proces izgaranja što može uzrokovati povećanje tlaka u usisnom kolektoru, a to može dovesti do oštećenja usisnog sustava. Izvori pretpaljenja mogu biti [170]:

- vruća svjećica,
- vruće površine ispušnih ventila,
- vrući plinovi izgaranja iz procesa izgaranja.

Metode kojima se može smanjiti mogućnost pojave pretpaljenja su [171]:

- prikladni dizajn svjećice,
- podešavanje sustava ventilacije kućišta motora,
- korištenje ispušnih ventila punjenih natrijem,
- ograničavanje pojava žarišta pomoću odgovarajućeg sustava kanala za hlađenje glave motora,
- korištenje sustava izravnog ubrizgavanja vodika,
- optimizacija vremena otvaranja/zatvaranja ventila,
- podešavanje vremena otvaranja/zatvaranja ventila za učinkovito iskorištavanje ostataka plina prije ispuha.

Neke od metoda koje se mogu koristiti da se izbjegne pojava paljenja zaostalim produktima izgaranja su [172]:

- Primjena strategije ubrizgavanja koja će omogućiti protok čistog zraka u komoru za izgaranje kako bi se ohladile potencijalne vruće točke prije unošenja smjese goriva/zraka.

- Optimizacija strategije ubrizgavanja goriva u kombinaciji s promjenjivim vremenskim fazama za usisne i ispušne ventile tako da se omogući ubrizgavanje vodika u motor sa stehiometrijskom smjesom u čitavom rasponu brzina vrtnje motora.

Primarni zadatci sustava za ubrizgavanje goriva su mjerenje i isporuka potrebne količine goriva. Plinovita goriva komprimiraju se izvan sustava za ubrizgavanja goriva. Količina vodika ubrizgana u komoru za izgaranje precizno se mjeri i aktivno se kontrolira promjena putanje mlaza goriva. Osnovni funkcionalni zahtjevi koje mora zadovoljiti injektor vodika su [173, 174]:

- Kratko vrijeme potpunog otvaranja mlaznice: vrijeme potrebno za pomicanje igle injektora iz jednog krajnjeg položaja u drugi. Preporuka je da vrijeme ubrizgavanja bude ograničeno i da se koriste niske brzine protoka prilikom otvaranja i zatvaranja ventila.
- Brza reakcija injektora na impuls koji ga aktivira: vrijeme od predaje impulsa koji kontrolira početno kretanje igle do trenutka kada se igla stvarno počinje pokretati. Gornja granica vremena odgovara približno vremenu jednog ciklusa motora. Pretjerano zakašnjenje reakcije igle injektora neće omogućiti prilagodbu rada mlaznice na visoke brzine motora.
- Trajanje ubrizgavanja goriva: treba se pažljivo kontrolirati da bi se postigla potrebna mješavina goriva/zraka. Pogodno je korištenje elektronički upravljano sustava.
- Minimalno curenje goriva: curenje može uzrokovati prepaljenje tijekom kompresije u fazi indukcije. Zatim, curenje kroz ventile može dovesti do gubitka vodika što može rezultirati smanjenjem volumetrijske učinkovitosti.
- Trajnost injektora: ovisno o brzini vrtnje motora, igla injektora može obaviti i do 50 ciklusa otvaranja i zatvaranja u sekundi. Visoka dinamika njenog kretanja uzrokuje velika udarna opterećenja na površinama te zato ventil injektora mora biti otporan na oštećenja i nepropustan.

Sustavi vodika s izravnim ubrizgavanjem mogu koristiti dva načina ubrizgavanja, a to su niskotlačno izravno ubrizgavanje i visokotlačno izravno ubrizgavanje. Niskotlačno ubrizgavanje je proces ubrizgavanja goriva kada je usisni ventil zatvoren, a tlak u cilindru je nizak. Visokotlačno ubrizgavanje je proces ubrizgavanja na kraju kompresije.

Motori s unutarnjim izgaranjem mogu se podijeliti u dvije skupine prema sustavu do-  
voda goriva, a to su direktno ubrizgavanje goriva i dovođenje goriva kroz dovodne ventile.

Izazovi koji se pojavljuju prilikom projektiranja sustava za izgaranje koji koriste vodik  
kao gorivo su [175]:

- Maseni protok ubrizganih plinova može biti ograničen maksimalno mogućom  
veličinom injektora za motore s malim provrtom i pri relativno niskim tlakovima  
ubrizgavanja.
- Vodikov mlaz se može razviti u nedovoljno ekspanziranim nadzvučnim uvje-  
tima, s formiranjem jednog ili više Machovih diskova neposredno nizvodno od  
izlaza injektora te se može pojaviti Coanda efekt u ovisnosti o geometriji stijenka  
komore. To može stvoriti poteškoći pri postizanju homogene mješavine unutar  
komore te je potrebno pronaći odgovarajući dizajn koji će omogućiti stvaranje  
potrebnog protoka.
- Velika difuzivnost vodika u usporedbi s benzinom je pogodna za stvaranje ho-  
mogene smjese. Međutim, nepogodna je za kontrolu slojevitosti smjese, širenje  
prema oblogama cilindra i curenju vodika ukoliko postoji neka pukotina.

Kako bi se konvencionalni motor s unutarnjim izgaranjem prilagodio radu na vodik po-  
trebne su izmjene u sustavu prednabijanja motora te u sustavu ubrizgavanja goriva i paljenja.  
Također su nužne izmjene sustava za naknadnu obradu ispušnih plinova. Zatim, modifikacija  
opsega promjera nekih komponenti i dodavanje ili uklanjanje komponenti iz motora ovisno o  
načinu paljenja motora i o tome da li je motor već prilagođen za rad na vodik. Najznačajnije  
promjene su navedene u nastavku [176, 177]:

- Prostor izgaranja: izmjene na glavi motora (cilindra), upravljački sustavi (sustav  
upravljanja motora (engl. *engine control unit*, ECU), sustav ventilacije kućišta i  
motora i ulja za podmazivanje motora).
- Sustav prednabijanja motora: da bi se omogućio postojan rad na visokim speci-  
fičnim opterećenjima i brzinama vrtnje motora potreban je sustav prednabijanja  
motora koji osigurava vrlo velike masene protoke zraka pri relativno niskim tem-  
peraturama ispušnih plinova (npr. dvostupanjsko prednabijanje s turbinom  
promjenjive geometrije).
- Sustav ubrizgavanja goriva: injektori vodika, sustav dovoda vodika u ovisnosti  
o tlaku, regulator tlaka plina.

- Sustav paljenja
- Sustav za naknadnu obradu ispušnih plinova

Nepravilno izgaranje uzrokuje povećanje temperature i tlaka na kritičnim mjestima kao što su ventili ili sjedišta ventila, to može dovesti do prijevremenog zamora što može rezultira visokim troškovima održavanja. Komponente koljenastog mehanizma također su podložne nepravilnim procesima izgaranja. Zbog navedenog, potrebne su preinake tradicionalnih motora s unutarnjim izgaranjem ukoliko se želi koristiti vodik kao gorivo. Zatim, problematičan je učinak vodika na mehanička svojstva željeza i čelika, od kojih su tradicionalni motori s unutarnjim izgaranjem uobičajeno rađeni. Sustav ventilacije kućišta motora je iznimno bitan za motore koji rade na vodik s obzirom da vodik ima nižu granicu energije paljenja od tradicionalnih goriva te kada uđe u kućište motora ima veću mogućnost zapaljenja. Zato bi nakupljanje vodika trebalo spriječiti odgovarajućim sustavom ventilacije kućišta motora. Ukoliko se vodik zapali u kućištu motora doći će do naglog povećanja tlaka, da bi se tlak u tom slučaju smanjio treba ugraditi sigurnosne ventile. Paljenje u kućištu motora, također, može dovesti do požara u motoru. Zbog procjepa na klipnim prstenovima preporuča se smanjenje promjera klipa da se minimizira pukotina kroz koje bi se smjesa vodika ili plamen vodika mogao širiti. Za kontrolu izgaranja, izbjegavanje pretpaljenja i detonacije preporučuje se redizajn komore za izgaranje i sustava hlađenja motora. Dodatna mjera za izbjegavanje pretpaljenja je korištenje dva mala ispušna ventila umjesto jednog velikog te razvoj učinkovitog sustava čišćenja istih, tj. razvoja sustava za propuhivanje ispušnih plinova iz komore za izgaranja svježim zrakom. Zatim, preporučuje se korištenje odgovarajućeg ulja za podmazivanje i dodatna optimizacija sustava hlađenja unutar motora, pogotovo oko ventila i drugih visoko toplinski opterećenih područja. Postoji povećani potencijal za stvaranje korozije zbog kondenzacije ispušne vodene pare. Motor na vodik mora biti 40-60% veći od benzinskog za istu izlaznu snagu [178]. Zbog niske mazivosti vodika, sjedišta ventila moraju biti napravljena od odgovarajućih materijala te je nužan redizajn injektora. Temperatura elektrode svjećice treba biti niža od temperature samozapaljenja vodika da se izbjegne prerano paljenje. Svjećice s platinastim elektrodama se ne preporučuju jer mogu biti katalizator za oksidaciju vodika.

Ako se vodik koristi kao dodatak nekom tradicionalnom gorivu može se poboljšati rad motora sa siromašnijom smjesom i mogu se smanjiti emisije štetnih tvari, zahvaljujući zapaljivosti vodika i mogućnosti rada u širokom rasponu zapaljivosti. Tada se koriste male količine vodika (oko 10%) u kombinaciji s primarnim gorivom, primjerice benzinom. Ovakav proces je jednostavno provesti zato što su količine vodika koji ulaze u motor s unutarnjim izgaranjem

male pa je smanjena mogućnost pojave nepravilnog izgaranja. U ovom slučaju, izmjene na motoru su minimalne te je jednostavnije opskrbiti motor sa spremnikom za vodik zbog male količine vodika koju motor zahtijeva [179].

## 7. PRIMJER BRODSKOG ENERGETSKOG SUSTAVA NA VODIK

Unutar rada nastojati će se prezentirati idejno rješenje broskog energetskog sustava koji proizvodi potrebnu energiju korištenjem gorivnih članka. Uzeti će se postojeći brod koji za pogon koristi dizelske motore te će se prvotno prezentirati trenutno stanje, a zatim će se prikazati alternativno idejno rješenje pogona datog broda. Kao praktični primjer odabran je RoPax brod čije su glavne izmjere dane u tablici 7.1. Projektiran je kao RO-RO putnički brod za plovidbu u oba smjera, a predviđen je za prijevoz putnika, automobila i teretnih vozila. Propulzija broda ostvarena je pomoću četiri okretna propulzora sa sapnicom za potrebe poriva i kormilarenja koji su izravno pogonjeni glavnim dizelskim motorima.

Tablica 7.1. Glavne izmjere

Duljina preko svega	$L_{PS}$	najviše	79,00	m
Duljina između okomica (duljina vodne linije)	$L_{IO}$		75,24	m
Širina	B		17,50	m
Visina do glavne palube	D		4,00	m
Gaz, lako stanje krcanja (Opcija 1)	T1	Približno	2,36	m
Gaz, max teret na palubi (Opcija 2)	T	Približno	2,55	m
Gaz najveći	Tmax		2,70	m

Na brodu se koriste četiri propulzijska motora koji su četverotaktni, šesterocilindrični dizel motori s prednabijanjem i IMO Tier II certifikatom. Snaga svakog je 447 kW, a brzina vrtnje  $1800 \text{ min}^{-1}$ . Ukupna instalirana snaga na brodu je 1788 kW. Četiri propulzijske jedinice sa sapnicom su tipa Veth Z-drive, te imaju mogućnost okretanja za  $360^\circ$  pri punom porivu. Propulzijske jedinice imaju raspon snage od 400-675 kW (kratkotrajne dozvoljene maksimalne snage), ulazna brzina vrtnje je  $1800 \text{ min}^{-1}$ , a promjer vijka je 1350 mm. Dva su skladišna tanka goriva, svaki veličine  $59 \text{ m}^3$ . Ukupni volumen tankova goriva je  $118 \text{ m}^3$ . Korišteno gorivo je lako dizelsko gorivo i ima gustoću od  $0,845 \text{ t/m}^3$ . Područje plovidbe broda je projektna kategorija D- Zaštićene vode (Područje plovidbe 6) i plavi pod zastavom Republike Hrvatske, a

putovanje traje do 2,5 sati (150 min). Pri pokusnoj plovidbi na 80% maksimalne snage motora brod treba postići brzinu od 12 čv.

Gorivo i zalihe trebaju dotrajati za putovanje od 1000 nm pri brzini od 10 čv. Kada brod plovi pri brzini od 10 čv motor radi na otprilike 67% maksimalne snage. Vremenski period u ovisnosti o duljini i brzini putovanja za koji bi pohranjeno gorivo na brodu trebalo biti dostatno računa se prema izrazu (7.1.):

$$T = \frac{D}{S} = \frac{1000}{10} = 100 \text{ h} \quad (7.1.)$$

gdje je:

$T$  vrijeme,

$D$  udaljenost,

$S$  brzina.

S obzirom na veličinu spremnika goriva i vremena plovidbe, potrošnja goriva iz spremnika se može izračunati prema izrazu (7.2.):

$$V_{1h} = \frac{V}{T} = \frac{118}{100} = 1,18 \frac{m^3}{h} = 1180 \text{ l/h} \quad (7.2.)$$

gdje je:

$V$  volumen spremnika,

$V_{1h}$  količina goriva koja se potroši iz spremnika tijekom 1 h.

Iz tablice 6.1. očitava se da je volumetrijski energetska sadržaj dizelskog goriva pri 273 K i 1 bar jednak  $35 \times 10^3 \text{ MJ/m}^3$ . Količina energije pohranjena u spremniku računa se prema izrazu (7.3.):

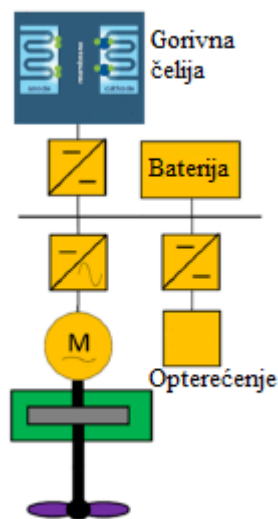
$$E_S = V v_D = 118 \cdot 35000 = 4\,130\,000 \text{ MJ} \quad (7.3.)$$

gdje je:

$E_S$  energetski sadržaj dizela,

$v_D$  volumetriji energetski sadržaj (273 K i 1 bar).

Unutar rada nastojati će se predstaviti idejno rješenje u kojem se predlaže korištenje gorivnih članka, baterija i elektromotora upravljano pomoću pretvarača frekvencije preko kojih bi se ostvarivala propulzija datog broda. Gorivni članci i baterije proizvode električnu energiju, zatim se ta električna energija u elektromotoru pretvara u mehaničku energiju koja pokreće propulzore. Gorivni članci i baterije proizvode istosmjernu struju gdje dc/dc pretvarač prilagođava napon gorivnog članka naponu baterije. Zatim se istosmjerna struja pretvara u izmjeničnu struju kojom je pogonjen elektromotor, shematski prikaz sustava dan je na slici 7.1.



Slika 7.1. Shematski prikaz sustava [180]

Za pogon broda nužno je proizvesti jednaku snagu kao i kod dizel motora, korištena su 4 dizelska motora gdje svaki ima snagu od 447 kW, odnosno ukupno 1788 kW. U proračunu je pretpostavljeno da električne komponente imaju ukupni stupanj djelovanja od 85%, iz čega slijedi potrebna snaga elektromotora (7.4.) [181]:



$$P_{elec} = \frac{P_m}{\eta_{elec}} = \frac{1788}{0,85} = 2104 \text{ kW} \quad (7.4.)$$

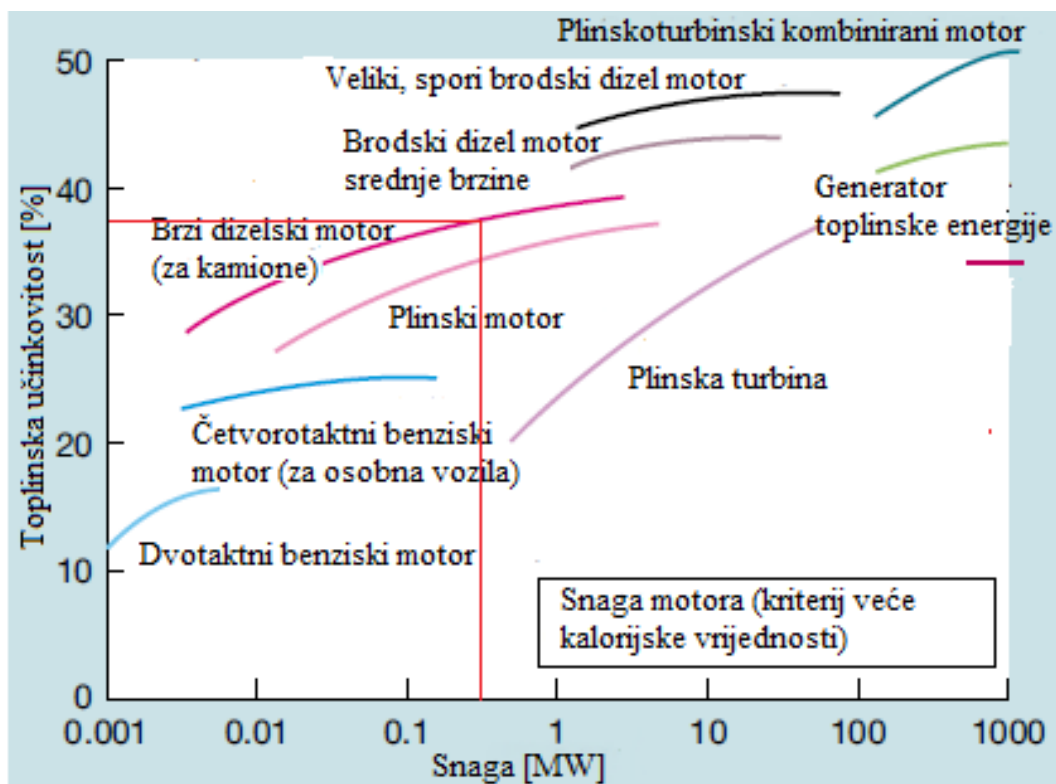
gdje je:

$P_{elec}$  električna snaga,

$P_m$  mehanička snaga,

$\eta_{elec}$  stupanj efikasnosti električnih komponenti.

Prethodno je izračunato (7.2.) da je potrošnja goriva kod konvencionalnog modela 1180 l/h sa brzinom od 10 čv pri standardnim klimatskim uvjetima za 100 h putovanja. Zatim, litra dizelskog goriva sadrži otprilike 10 kWh toplinske energije [182]. Stupanj djelovanja dizelskih motora može se očitati iz slike 7.2., te za snagu od 0,447 MW pri maksimalnom opterećenju iznosi 37%. Pri plovidbi brzinom od 10 čv stupanj djelovanja motora je približno 25%.



Slika 7.2. Stupanj djelovanja za male i srednje motore [183]

Potrebna mehanička energija može se izračunati iz jednadžbe (7.5.) [184]:

$$E_m = V_{1h} T E_t \eta_{dizel} = 1180 \cdot 100 \cdot 10 \cdot 0,25 = 295\,000 \text{ kWh} \quad (7.5.)$$

gdje je:

$E_m$  mehanička energija,

$E_t$  toplinska energija,

$\eta_{dizel}$  stupanj korisnosti dizelskog motora.

S obzirom da je pretpostavljeno da kod konvencionalnog pogona motor radi pri stupnju korisnosti od 25% većinu vremena onda će mehanička energija koju motor treba isporučiti za propulziju broda biti jednaka (7.6.):

$$E_{dizel} = E_s \eta_{dizel} = 4\,130\,000 \cdot 0,25 = 1\,032\,500 \text{ MJ} \quad (7.6.)$$

Uzet će se pretpostavka da se za propulziju koristi elektromotor upravljani pomoću pretvarača frekvencije čiji je pretpostavljeni stupanj iskoristivosti 80%, te će se potrebna električna energija izračunati prema izrazu (7.7.) [185]:

$$E_{elec} = \frac{E_m}{\eta_{elec}} = \frac{295\,000}{0,8} = 368\,750 \text{ kWh} = 1\,327\,500 \text{ MJ} \quad (7.7.)$$

gdje je:

$E_{elec}$  električna energija,

$\eta_{elec}$  stupanj iskoristivosti elektromotora i pretvarača frekvencije.

Električna energija na brodu proizvodi se korištenjem gorivnih članka i baterija. Odabrane su četiri litij-ionske baterije od proizvođača E22, gdje svaka ima kapacitet 1000 kWh,

odnosno 3600 MJ. Ukupno imaju kapacitet od 14 400 MJ [186]. Nakon odabira baterije, potrebna snaga koju gorivni članci moraju proizvesti dana je izrazom (7.8. i 7.9.) [187]:

$$P_{fc} = \frac{(E_{elec} - E_{bat})}{T} = \frac{(1\,327\,500 - 14\,400)}{100} = \frac{1\,313\,100\,MJ}{100\,h} = \frac{364\,750\,kWh}{100\,h} = 3648\,kW \quad (7.8.)$$

$$E_{fc} = P_{fc} T = 3648 \cdot 100 = 1\,313\,100\,MJ \quad (7.9.)$$

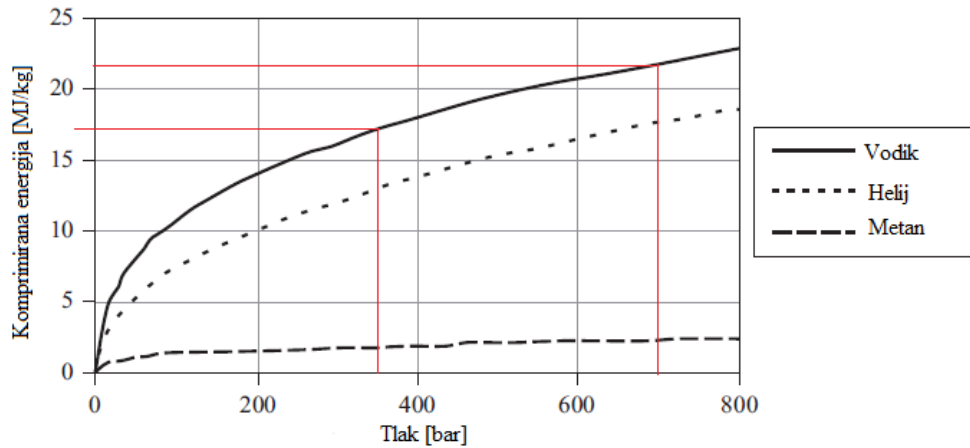
Da bi se dobila potrebna snaga odabrano je osam gorivnih članka MT-FCPI-500 od proizvođača Nedstack. To je niskotemperaturni PEMFC nominalne snage 500 kW, odnosno vršne snage 626 kW. Maksimalna potrošnja vodika iznosi 40 kg/h za svaki gorivni članak [188]. Na slici 7.2. prikazan je odabrani gorivni članak.



*Slika 7.2. Gorivni članak MT-FCPI-500 [189]*

Izračunato je da je energetska vrijednost gorivnog članka jednaka 1 313 100 MJ. Zato se može pretpostaviti da će se na brodu morati pohraniti količinu vodika koji ima ekvivalentnu energetska vrijednost. Vodik se na brodu može pohraniti u plinovitom stanju pri tlakovima

između 350 bar i 700 bar. Ovisno o tlaku pri kojemu se vodik pohranjuje, razlikovat će se količina energije koja je pohranjena u jednakom volumenu, kao što je prikazano na slici 7.3.



Slika 7.3. Količina energije pohranjene u plinovima u ovisnosti o tlaku [190]

Iz slike je vidljivo da se u vodiku može pohraniti 17 MJ/kg pri tlaku od 350 bar, dok se pri tlaku od 700 bar može pohraniti 22 MJ/kg. Gustoća vodika komprimiranog pri 350 bar iznosi  $23 \text{ kg/m}^3$ , dok pri 700 bar gustoća iznosi  $38 \text{ kg/m}^3$  [191]. Energetska vrijednost vodika se može izračunati prema formuli (7.10.):

$$E_v = h_v m_v \quad (7.10.)$$

gdje je:

$E_v$  energetska vrijednost vodika,

$h_v$  entalpija vodika,

$m_v$  masa vodika.

Masa vodika se može izračunati kao (7.11.):

$$m_v = \frac{E_v}{h_v} \quad (7.11.)$$

Za pohranu odgovarajuće količine energije potrebno je 77 241 kg vodika pri tlaku od 350 bar, odnosno 59 686 kg vodika pri tlaku od 700 bar. Zatim, volumen koji ta masa zauzima može se izračunati prema izrazu (7.12.):

$$V_v = \frac{m_v}{\rho_v} \quad (7.12.)$$

gdje je:

$V_v$       volumen vodika,

$\rho_v$       gustoća vodika.

Gore navedene količine vodika stlačenoga na 350 bar zauzimat će volumen od 3 358 m<sup>3</sup>, odnosno volumen od 2 595 m<sup>3</sup> pri tlaku od 700 bar. Volumen spremnika dizelskog goriva zauzima 115 m<sup>3</sup>, te bi se korištenjem vodika kao goriva volumen spremnika previše povećao na štetu korisnog prostora. Ukoliko se želi koristiti sustav koji koristi vodik kao gorivo predlaže se smanjenje vremenskog perioda plovidbe i češće nadopunjavanje spremnika goriva zato što količina goriva koju treba pohraniti i željeno razdoblje skladištenja ovise o dužini rute plovila.

## 8. ZAKLJUČAK

Međunarodna pomorska organizacija nastoji putem regulativa smanjiti emisije štetnih plinova u pomorskom prometu, te je vidljiva tendencija ka sve strožim regulatornim okvirima koji ograničavaju štetne emisije s brodova. Zbog tog razloga sve je veća tendencija ka istraživanju alternativnih goriva koja nemaju ili imaju manje štetan utjecaj na atmosferu. Unutar ovog rada nastojala su se sagledati razna goriva koja bi mogla ispuniti te stroge regulatorne okvire. Poseban naglasak je bio na vodikom kao gorivu. Vodik kao gorivo može se koristiti u energetske sustavima s gorivnim člancima i motorima s unutarnjim izgaranjem.

Takvi sustavi su tehnički izvedivi te se u radu prezentira idejno rješenje za energetske sustav pogonjen vodikom i gorivnim člancima, koji se sastoji od gorivnih članka, baterija i elektromotora. Takav sustav je pogodniji za očuvanje okoliša od tradicionalnog energetske sustava.

Međutim, skladištenje vodika je problematično zato što ima vrlo malu gustoću u plinovitom i tekućem stanju, te zauzima puno veći volumen od konvencionalnih goriva kao što je dizelsko gorivo. Postoje razni načini skladištenja vodika, međutim najrazvijeniji su sustavi skladištenja vodika u plinovitom i tekućem agregatnom stanju. Prednost skladištenja vodika u tekućem stanju je ta što se mogu skladištiti velike količine, međutim potreban je trajni rashladni sustav koji će hladiti vodik te se tim sustavom troši velika količina energije. Skladištenje vodika u komprimiranom stanju biti će pogodno ukoliko nije potrebno skladištiti velike količine vodika. Zato je vodik kao gorivo nepogodan za brodove koji nemaju mogućnost češćeg nadopunjavanja spremnika goriva.

Nadalje, ukoliko se koriste gorivni članci koji se mogu napajati gorivima kao što su metan ili amonijak koji imaju veću gustoću od vodika moguće je dodatno smanjenje spremnika goriva u odnosu na gorivne članke koji se mogu napajati samo vodikom. Zato što takvi gorivni članci imaju veću fleksibilnost u odnosu na korišteno gorivo iste je moguće ukomponirati unutar raznih energetske sustava.

## 9. LITERATURA

- [1] S interneta, <https://www.marpol-annex-vi.com/eedi-seemp/>, 30. svibanj 2022.
- [2] Djardjev, I.: „Complying with MARPOL 73/78“, s Interneta, MARPOL\_73.78\_i.djardjev.pdf (rug.nl), 22. svibnja 2021.
- [3, 4] Germanischer Lloyd SE: „Rules for Classification and Construction“, s Interneta, [https://rules.dnv.com/docs/pdf/gl/marimerrules/gl\\_vi-13-1\\_e.pdf](https://rules.dnv.com/docs/pdf/gl/marimerrules/gl_vi-13-1_e.pdf), 28. svibanj 2022.
- [5] S interneta, <https://www.marpol-annex-vi.com/eedi-seemp/>, 30. svibanj 2022.
- [6] Bertrand, R., A.: „Energy Efficiency Design Index and Shipbuilding“, s Interneta, <https://www.samsa.org.za/Other%20Forms/Workshop%20Presentations/Marpol%20Sulphur%20Cap%202019%20Presentations/Energy%20Efficiency%20Design%20Index%20and%20Shipbuilding.pdf>, 29. svibanj 2022.
- [7] S interneta, <https://www.marpol-annex-vi.com/eedi-seemp/>, 30. svibanj 2022.
- [8] Resolution MEPC.203(62): „Amendments to the annex of the protocol of 1997 to amend the international convention for prevention of pollution from ships, 1973, as modified by the protocol of 1978 relating thereto“, s Interneta, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.203\(62\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.203(62).pdf), 28. svibanj 2022.
- [9] Resolution MEPC.212(63): „2012 guidelines on the methods of calculation of the attained energy efficiency design index (EEDI) for new ships“, s Interneta, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.212\(63\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.212(63).pdf), 31. svibanj 2022.
- [10] Resolution MEPC.213(63): „2012 guidelines for the development of a ship energy efficiency management plan (SEEMP)“, s Interneta, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.213\(63\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.213(63).pdf), 28. svibanj 2022.
- [11] Resolution MEPC.214(63): „2012 guidelines on survey and certification of the energy efficiency design index (EEDI)“, s Interneta, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.214\(63\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.214(63).pdf), 31. svibanj 2022.

- [12] Resolution MEPC.215(63): „guidelines for calculation of reference lines for use with the energy efficiency design index (EEDI)“, s Interneta, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.215\(63\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.215(63).pdf), 31. svibanj 2022.
- [13] Resolution MEPC.224(64): „Amendments to the 2012 guidelines on the method of calculation of the attained energy efficiency design index (EEDI) for new ships“, s Interneta, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.224\(64\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.224(64).pdf), 31. svibanj 2022.
- [14] Resolution MEPC.233(65): „2013 guidelines for calculation of reference lines for use with the energy efficiency design index (EEDI) for cruise passenger ship having non-conventional propulsion“, s Interneta, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/233\(65\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/233(65).pdf), 31. svibanj 2022.
- [15] Resolution MEPC.245(66): „2014 guidelines on the method of calculating of the attained efficiency design index (EEDI) for new ships“, [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/245\(66\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/245(66).pdf), 31. svibanj 2022.
- [16] Resolution MEPC.251(66): „Amendments to the annex of the protocol of 1997 to amend the international convention for the prevention of pollution from ships, 1973, as modified by the protocol of 1978 relating thereto“, s Interneta, <https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/MEPC-1-Circ-251.pdf>, 31. svibanj 2022.
- [17] KPMG: „IMO 2020- value proposition“, s Interneta, <https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/xx/pdf/2019/08/thought-leadership-shipping.pdf>, 30. svibanj 2022.
- [18, 19] S interneta, <https://dieselnet.com/standards/inter/imo.php#nox>, 30. svibanj 2022.
- [20] KPMG: „IMO 2020- value proposition“, s Interneta, <https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/xx/pdf/2019/08/thought-leadership-shipping.pdf>, 30. svibanj 2022.
- [21, 22] S interneta, <https://dieselnet.com/standards/inter/imo.php#nox>, 30. svibanj 2022.
- [23] Resolution MEPC.177(58): „Amendments to the technical code on control of emission of nitrogen oxides from marine diesel engines“, s Interneta, <https://www.mpa.gov.sg/web/wcm/connect/www/cdb493bb-9b83-473e-9d6e-44069604fac8/sc09-02b.pdf?MOD=AJPERES>, 31. svibanj 2022.



- [24] Resolution MEPC.176(58): „Amendments to the annex of the protocol of 1997 to amend the international convention for the prevention of pollution from ships, 1973, as modified by the protocol of 1978 relating thereto“, s Interneta, <https://www.mpa.gov.sg/web/wcm/connect/www/4fe7b6b0-65a3-4acf-ad3e-2ac759fc4953/sc09-02a.pdf?MOD=AJPERES>, 31. svibanj 2022.
- [25, 26] S interneta, <https://dieselnet.com/standards/inter/imo.php#nox>, 30. svibanj 2022.
- [27] Kontovas, CA.: „Integration of air quality and climate change policies in shipping: The case of sulphur emissions regulation“, *Marine Policy*, 112.ISSN 0308-597X, 2020.
- [28,29] Chakraborty, S.; i dr.: „Evaluation of smart eco-friendly public transport options in coastal cities: Towards a green future for the city of Southampton“, University of Southampton, Southampton 2013.
- [30] Seddiek, I. S.; Mohamed, M. E.; Ammar, N. R.: „The hydrogen-fuelled internal combustion for marine applications with a case study“, s Interneta, <https://hrcak.srce.hr/file/201747>, 22. ožujak 2022.
- [31, 32, 33, 34, 35, 36] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [37] Chakraborty, S.; i dr.: „Evaluation of smart eco-friendly public transport options in coastal cities: Towards a green future for the city of Southampton“, University of Southampton, Southampton 2013.
- [38] „Tehnička enciklopedija“, s Interneta, <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/vodik.pdf>, 22. svibnja 2021.
- [39] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [40] Van Blert, L.; i dr.: „A review of fuel cell systems for maritime applications“, s Interneta, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A4f930f13-1d30-402b-9d61-9956cac25ac9>, 18. ožujak 2022.

- [41] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [42] Van Blert, L.; i dr.: „A review of fuel cell systems for maritime applications“, s Interneta, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A4f930f13-1d30-402b-9d61-9956cac25ac9>, 18. ožujak 2022.
- [43, 44, 45] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [46] Van Blert, L.; i dr.: „A review of fuel cell systems for maritime applications“, s Interneta, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A4f930f13-1d30-402b-9d61-9956cac25ac9>, 18. ožujak 2022.
- [47, 48] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [49, 50, 51, 52] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.
- [53] Makridis, S., S.: „Hydrogen storage and compression“, s Interneta, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1702/1702.06015.pdf>, 14. lipanj 2022.
- [54] L-B-Systemtechnik Hydrogeb Data, s Interneta, <http://www.h2data.de/>, 24. ožujak 2022.
- [55] „Tehnička enciklopedija“, s Interneta, <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/vodik.pdf>, 22. svibnja 2021.
- [56, 57] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.
- [58] Zemship: „One hundred passengers and zero emissions. The first ever passenger vessel to sail propelled by fuel cells“, Zemships, 2008.

- [59] Chakraborty, S.; i dr.: „Evaluation of smart eco-friendly public transport options in coastal cities: Towards a green future for the city of Southampton“, University of Southampton, Southampton 2013.
- [60] Zemship: „One hundred passengers and zero emissions. The first ever passenger vessel to sail propelled by fuel cells“, Zemships, 2008.
- [61] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.
- [62] Meng, N.: „An Overview of Hydrogen Storage Technologies“, s Interneta, <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/014459806779367455>, 28. veljača 2022.
- [63, 64] Barthelemy, H.: „Hydrogen Storage- industrial peospectives“, s Interneta, [https://h2tools.org/sites/default/files/2019-08/paper\\_114.pdf](https://h2tools.org/sites/default/files/2019-08/paper_114.pdf), 24. ožujak 2022.
- [65, 66] Meng, N.: „An Overview of Hydrogen Storage Technologies“, s Interneta, <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/014459806779367455>, 28. veljača 2022.
- [67, 68, 69] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.
- [70] Zhang, F, i dr.: „The Survey of Key Technologies in Hydrogen Energy Storage“, s Interneta, [https://pure.southwales.ac.uk/ws/portalfiles/portal/143256/Key\\_Tech\\_H2.pdf](https://pure.southwales.ac.uk/ws/portalfiles/portal/143256/Key_Tech_H2.pdf), 24. ožujak 2022.
- [71] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.
- [72] Rivard, E.; Trudeau, M.; Zaghbi, K.: „Hydrogen Storage for Mobility: A Review“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/333885192\\_Hydrogen\\_Storage\\_for\\_Mobility\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/333885192_Hydrogen_Storage_for_Mobility_A_Review), 24. ožujak 2022.
- [73] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.
- [74] Seddiek, I. S.; Mohamed, M. E.; Ammar, N. R.: „The hydrogen-fuelled internal combustion for marine applications with a case study“, s Interneta, <https://hrcak.srce.hr/file/201747>, 22. ožujak 2022.

- [75, 76] Fridtjof, R.; Björn, P.: „Zero-Emission Ferry Concept for Scandlines“, s Interneta, <https://www.stg-online.org/onTEAM/shipefficiency/programm/07-Fridtjof-Rohde.pdf>, 29. ožujak 2022.
- [77, 78, 79, 80, 81] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.
- [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89] Raucci, C.: „The potential of hydrogen to fuel international shipping“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/81675594.pdf>, 3. ožujak 2021.
- [90, 91] Raucci, C.; i dr.: „Hydrogen on board ship: A first analysis of key parameters and implications“, s Intereneta, <https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/10056053/>, 9. svibanj 2021.
- [92, 93] Zemship: „One handred passengers and zero emissions. The first ever passenger vessel to sail propelled by fuel cells“, Zemships, 2008.
- [94] Chakraborty, S.; i dr.: „Evaluation of smart eco-friendly public transport options in coastel cities: Towards a green future for the city of Southampton“, University of Southampton, Southampton 2013.
- [95, 96] ABS: „Hydrogen as marine fuel“, s Interneta, <https://maritimecyprus.com/wp-content/uploads/2021/06/ABS-hydrogen-as-marine-fuel.pdf>, 22. ožujak 2022.
- [97, 98] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [99] Nilar AB: „The Ross Barlow Hybrid Canal Boat“, s Interneta, <https://mb.cision.com/Public/13450/2146826/be2378cdda22271a.pdf>, 2. travanj 2022.
- [100] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [101, 102] Chakraborty, S.; i dr.: „Evaluation of smart eco-friendly public transport options in coastel cities: Towards a green future for the city of Southampton“, University of Southampton, Southampton 2013.

- [103] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [104] e4ships: „Fuel cells in marine applications“, s Interneta, <https://www.e4ships.de/english/news/>, 6. travanj 2022.
- [105] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [106] Ship FC: „Major project to convert offshore vessel to run on ammonia-powered fuel cell“, s Interneta, <https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/Press%20release%20ShipFC%20project%20%28004%29.pdf>, 7. travanj 2022.
- [107] Westcon: „Vessel information: MS Viking Lady“, s Interneta, [http://barselekt.com/public/documents/Viking\\_Lady.pdf](http://barselekt.com/public/documents/Viking_Lady.pdf), 7. travanj 2022.
- [108, 109] Hyeonmin, J.; Seongwan, K.; Kyoungkuk, Y: „Fuel Cell Application for Investigating the Quality of Electricity from Ship Hybrid Power Sources“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/334717002\\_Fuel\\_Cell\\_Application\\_for\\_Investigating\\_the\\_Quality\\_of\\_Electricity\\_from\\_Ship\\_Hybrid\\_Power\\_Sources](https://www.researchgate.net/publication/334717002_Fuel_Cell_Application_for_Investigating_the_Quality_of_Electricity_from_Ship_Hybrid_Power_Sources), 17. ožujak 2022.
- [110] Hirschenhofer, J. H.; i dr.: „Fuel Cell Handbook: Fourth Edition“, Parsons Corporation, Morgantown, 1998.
- [111] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.
- [112] Goswami, D. Y.; Kreith, F.: „Energy conversion“, CRC Press, Boca Raton, 2017.
- [113] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.

[114] Hirschenhofer, J. H.; i dr.: „Fuel Cell Handbook: Fourth Edition“, Parsons Corporation, Morgantown, 1998.

[115] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.

[116] Hirschenhofer, J. H.; i dr.: „Fuel Cell Handbook: Fourth Edition“, Parsons Corporation, Morgantown, 1998.

[117] Xing, H.; i dr.: „Fuel Cell Power Systems for Maritime Applications: Progress and Perspectives“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/348776154\\_Fuel\\_Cell\\_Power\\_Systems\\_for\\_Maritime\\_Applications\\_Progress\\_and\\_Perspectives](https://www.researchgate.net/publication/348776154_Fuel_Cell_Power_Systems_for_Maritime_Applications_Progress_and_Perspectives), 16. ožujak 2022.

[118] Hirschenhofer, J. H.; i dr.: „Fuel Cell Handbook: Fourth Edition“, Parsons Corporation, Morgantown, 1998.

[119] Tzimas, E.; i dr.: „Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/pdf/38614035.pdf>, 23. ožujak 2022.

[120] Van Blert, L.; i dr.: „A review of fuel cell systems for maritime applications“, s Interneta, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A4f930f13-1d30-402b-9d61-9956cac25ac9>, 18. ožujak 2022.

[121] Xu, J.; Froment, G. F.: „Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics“, s Interneta, <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/aic.690350109>, 25. travanj 2022.

[122, 123] Van Blert, L.; i dr.: „A review of fuel cell systems for maritime applications“, s Interneta, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A4f930f13-1d30-402b-9d61-9956cac25ac9>, 18. ožujak 2022.

[124, 125] Chao, P; i dr.: „Integration of high temperature PEM fuel cells with a methanol reformer“, s Interneta, <http://www.paper.edu.cn/scholar/showpdf/OUd2ENzINTj0ExeQh>, 2. svibanj 2022.

- [126, 127, 128] Van Blert, L.; i dr.: „A review of fuel cell systems for maritime applications“, s Interneta, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A4f930f13-1d30-402b-9d61-9956cac25ac9>, 18. ožujak 2022.
- [129] Gogate, M. S.: „Water-Gas Shift Reaction: Advances and Industrial Applications“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/349114012\\_Water-Gas\\_Shift\\_Reaction\\_Advances\\_and\\_Industrial\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/349114012_Water-Gas_Shift_Reaction_Advances_and_Industrial_Applications), 25. travanj 2022.
- [130, 131, 132, 133, 134, 135] Van Blert, L.; i dr.: „A review of fuel cell systems for maritime applications“, s Interneta, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A4f930f13-1d30-402b-9d61-9956cac25ac9>, 18. ožujak 2022.
- [136, 137] Predavanja iz kolegija: „Brodaska elektrotehnika“, Tehnički Fakultet u Rijeci
- [138] Martinez, C. F.: „Hybrid and Fuel Cell Povertrains: two projects for small vessels“, s Interneta, <https://webthesis.biblio.polito.it/12476/1/tesi.pdf>, 11. lipanj 2021.
- [139] Hioki: „User's Guide: Lead-acid Battery Handbook: Facilitating Accurate Measurement of Lead-acid batteries“, s Interneta, <https://idm-instrumentos.es/wp-content/uploads/2020/04/Bater%C3%ADas-de-plomo-%C3%A1cido-lead-acid-batteries.pdf>, 2. svibanj 2022.
- [140] Mahlia, T. M. I.; i dr.: „A review of available methods and development on energy storage; Technology update“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/260758799\\_A\\_review\\_of\\_available\\_methods\\_and\\_development\\_on\\_energy\\_storage\\_Technology\\_update](https://www.researchgate.net/publication/260758799_A_review_of_available_methods_and_development_on_energy_storage_Technology_update), 2. svibanj 2022.
- [141] Martinez, C. F.: „Hybrid and Fuel Cell Povertrains: two projects for small vessels“, s Interneta, <https://webthesis.biblio.polito.it/12476/1/tesi.pdf>, 11. lipanj 2021.
- [142] Mahlia, T. M. I.; i dr.: „A review of available methods and development on energy storage; Technology update“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/260758799\\_A\\_review\\_of\\_available\\_methods\\_and\\_development\\_on\\_energy\\_storage\\_Technology\\_update](https://www.researchgate.net/publication/260758799_A_review_of_available_methods_and_development_on_energy_storage_Technology_update), 2. svibanj 2022
- [143, 144] Martinez, C. F.: „Hybrid and Fuel Cell Povertrains: two projects for small vessels“, s Interneta, <https://webthesis.biblio.polito.it/12476/1/tesi.pdf>, 11. lipanj 2021.
- [145] S interneta, <https://www.futurebridge.com/industry/perspectives-mobility/supercapacitors-a-viable-alternative-to-lithium-ion-battery-technology/>, 18. svibanj 2022.

- [146, 147] Berckmans, G.; i dr.: „Cost Projecton of State of the Art Lithium-Ion Batteries foe Electric Vehicles Up to 2030“, s Interneta, <https://www.mdpi.com/1996-1073/10/9/1314>, 2. svibanj 2022.
- [148] Bassham, B. A.: „An evaluation of electric motors for ship propulsion“, s Interneta, <https://core.ac.uk/download/36694766.pdf>, 4. svibanj 2022.
- [149] Kirtley, J. L.; i dr.: „Motors for Ship Propulsion“, s Interneta, [https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/102381/Motors%20for%20Ship%20Propulsion\\_11\\_30\\_14.pdf;sequence=1](https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/102381/Motors%20for%20Ship%20Propulsion_11_30_14.pdf;sequence=1), 3. svibanj 2022.
- [150, 151, 152, 153, 154, 155] Predavanja iz kolegija: „Brodaska elektrotehnika“, Tehnički Fakultet u Rijeci
- [156, 157, 158] ABS: „Hydrogen as marine fuel“, s Interneta, <https://maritimecyprus.com/wp-content/uploads/2021/06/ABS-hydrogen-as-marine-fuel.pdf>, 22. ožujak 2022
- [159] Seddiek, I. S.; Mohamed, M. E.; Ammar, N. R.: „The hydrogen-fuelled internal cimbus-tion for marine applications with a case study“, s Interneta, <https://hrcak.srce.hr/file/201747>, 22. ožujak 2022.
- [160] ABS: „Hydrogen as marine fuel“, s Interneta, <https://maritimecyprus.com/wp-content/uploads/2021/06/ABS-hydrogen-as-marine-fuel.pdf>, 22. ožujak 2022
- [161] Kumar, V.; Gupta D.; Kumar, N.: „Hydrogen use in internal combustion engine: a review“, s Interneta, <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201502152089244.pdf>, 22. ožujak 2022.
- [162, 163] ABS: „Hydrogen as marine fuel“, s Interneta, <https://maritimecyprus.com/wp-content/uploads/2021/06/ABS-hydrogen-as-marine-fuel.pdf>, 22. ožujak 2022
- [164, 165, 166] Zbigniew, S: „A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges“, s Interneta, <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/20/6504>, 10. svibanj 2022.
- [167] Negurescu, N.; Pana, C.; Cernat, A.: „Aspects of using hydrogen in SI engine“, s Interneta, [https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev\\_docs\\_arhiva/rez2a3\\_552450.pdf](https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/rez2a3_552450.pdf), 28. svibanj 2022.



- [168, 169] Eichlseder, H.; Grabner, P.; Schaffer, K.: „Internal Combustion Engine- An Alternative Energy Converter for Hydrogen“, s Interneta, <https://diglib.tu-graz.at/download.php?id=5ee6fbcd599df&location=browse>, 27. svibanj 2022.
- [170, 171, 172, 173] Zbigniew, S: „A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges“, s Interneta, <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/20/6504>, 10. svibanj 2022.
- [174] Maccaoley, C. A.; Van Vorst, W. E.: „Electronic fuel injection techniques for hydrogen-powered I.C. engines“, s Interneta, [https://www.researchgate.net/publication/304160589\\_Electronic\\_Fuel\\_Injection\\_Techniques\\_for\\_Hydrogen\\_Fueled\\_Internal\\_Combustion\\_Engines](https://www.researchgate.net/publication/304160589_Electronic_Fuel_Injection_Techniques_for_Hydrogen_Fueled_Internal_Combustion_Engines), 28. svibanj 2022.
- [175, 176] Zbigniew, S: „A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges“, s Interneta, <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/20/6504>, 10. svibanj 2022.
- [177] Eichlseder, H.; Grabner, P.; Schaffer, K.: „Internal Combustion Engine- An Alternative Energy Converter for Hydrogen“, s Interneta, <https://diglib.tu-graz.at/download.php?id=5ee6fbcd599df&location=browse>, 27. svibanj 2022.
- [178] Suryawanshi, J., G.; Nitnaware, P.,T.: „An investigation on S.I. engine using hydrogen and CNG blends“, s Interneta, [https://www.arpapress.com/Volumes/Vol7Issue3/IJRRAS\\_7\\_3\\_09.pdf](https://www.arpapress.com/Volumes/Vol7Issue3/IJRRAS_7_3_09.pdf), 27. svibanj 2022.
- [179] Negurescu, N.; Pana, C.; Cernat, A.: „Aspects of using hydrogen in SI engine“, s Interneta, [https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev\\_docs\\_arhiva/rez2a3\\_552450.pdf](https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/rez2a3_552450.pdf), 28. svibanj 2022.
- [180, 181, 182] Martinez, C. F.: „Hybrid and Fuel Cell Powertrains: two projects for small vessels“, s Interneta, <https://webthesis.biblio.polito.it/12476/1/tesi.pdf>, 11. lipanj 2021.
- [183] Takaishi, T; i dr.: „Approach to High Efficiency Diesel and Gas Engines“, s Interneta, <https://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/e451/e451021.pdf>, 17. lipanj 2022.
- [184, 185] Martinez, C. F.: „Hybrid and Fuel Cell Powertrains: two projects for small vessels“, s Interneta, <https://webthesis.biblio.polito.it/12476/1/tesi.pdf>, 11. lipanj 2021.
- [186] S interneta, <https://energystoragesolutions.com/li-ion-batteries/>, 6. srpanj 2022.

[187] Martinez, C. F.: „Hybrid and Fuel Cell Powertrains: two projects for small vessels“, s Interneta, <https://webthesis.biblio.polito.it/12476/1/tesi.pdf>, 11. lipanj 2021.

[188, 189] S interneta, <https://nedstack.com/en/pemgen-solutions/maritime-power-installations/pemgen-mt-fcpi-500>, 6. srpanj 2022.

[190] Makridis, S., S.: „Hydrogen storage and compression“, s Interneta, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1702/1702.06015.pdf>, 14. lipanj 2022.

[191] Sheffield, J. W.; Martin, K., B.: „Electricity and hydrogen as energy vectors for transportation vehicles“, s Interneta, [https://www.academia.edu/23337162/Electricity\\_and\\_hydrogen\\_as\\_energy\\_vectors\\_for\\_transportation\\_vehicles](https://www.academia.edu/23337162/Electricity_and_hydrogen_as_energy_vectors_for_transportation_vehicles), 6. srpanj 2022.

## 10. POPIS OZNAKA I KRATICA

AFC	Alkalni gorivni članak
BRT	Bruto registarska tona
CCS	Sakupljanje i skladištenje ugljika
DMFC	Gorivni članak s s izravnom pretvorbom metanola
ECA	Područja kontroliranih emisija
EEDI	Projektni indeks energetske učinkovitosti
EEOI	Operativni indeks energetske učinkovitosti
EIAPP	Međunarodni certifikat o sprječavanju onečišćenja zraka motora
GHG	Emisije stakleničkih plinova
HT-PEMFC	Visokotemperaturni gorivni članak s protonskom membranom
IIEC	Međunarodni certifikat energetske učinkovitosti
IMO	Međunarodna pomorska organizacija
MARPOL	Međunarodna konvencija za sprječavanje onečišćenja s brodova
MCFC	Gorivni članak s otopljenim karbonatom
MEPC	Odbor za zaštitu pomorskog okoliša
NLS	Štetne tekuće tvari
PAFC	Gorivni članak s fosfornom kiselinom
PEM	Membrana za izmjenu protona
PEMFC	Gorivni članak s protonskom membranom
PP	Prirodni plin
SEMMP	Brodski plan upravljanja energetskom učinkovitošću
SOFC	Gorivni članak od čvrstog oksida
SPP	Sintetički prirodni plin

UPP

Ukapljeni prirodni plin

## SAŽETAK

Ovaj diplomski rad obrađuje tematiku korištenja vodika kao goriva za pogon plovnog objekta. U radu je dan pregled regulativa Međunarodne pomorske organizacije kojima se nastoje smanjiti emisije štetnih plinova. Prezentiraju se alternativna goriva, kao što su vodik, amonijak, sintetički prirodni plin i metanol, koja nisu štetna ili su manje štetna za okoliš od konvencionalnih goriva, s posebnim naglaskom na vodik. U radu su prikazani razni načini skladištenja vodika te se prezentiraju prednosti i mane istih te je dan pregled brodskih energetske sustava pogonjenih vodikom i gorivnim člancima. Takav sustav se sastoji od gorivnog članka, baterije i elektromotora. U radu je opisan i brodski energetski sustav pogonjen vodikom i motorom na unutarnje izgaranje.

**Ključne riječi:** vodik, gorivni članci, baterije, elektromotor, brod, motor na unutarnje izgaranje.

## SUMMARY

The diploma thesis discusses using hydrogen as a fuel for a vessel propulsion system. An overview of the International Maritime Organization regulations on reducing harmful emissions of gases is presented. Alternative fuels, such as hydrogen, ammonia, synthetic natural gas and methanol, which are not harmful or less harmful than conventional fuels are discussed. Various ways of storing hydrogen and their advantages and disadvantages are presented and a vessel energy system powered by hydrogen and fuel cell is explained. Such a system consists of a fuel cell, a battery and an electric motor. A vessel energy system powered by hydrogen and an internal combustion engine is described.

**Key words:** hydrogen, fuel cell, battery, electric motor, vessel, internal combustion engine.