

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246374 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434074**

(22) Data zgłoszenia: **2020.05.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.11.29 BUP 35/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.13 WUP 02/2025**

(51) MKP:

C01B 3/14 (2006.01)

C25B 1/04 (2021.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**NEW ENERGY TRANSFER SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Warszawa, PL
King Abdulaziz City for Science and
Technology, Riyadh, SA**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**WOJCIECH NOWAK, Częstochowa, PL
ALEKSANDER WIDUCH, Warszawa, PL
YUSEF AL YUSEF, Riyadh, SA
AHMED AL. HARBI, Riyadh, SA**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Rafał Parczewski, Piaseczno, PL

(54) Tytuł:

Urządzenie do produkcji wodoru

PL 246374 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do produkcji wodoru.

Wynalazek należy do dziedziny techniki urządzeń do produkcji wodoru.

W ostatnich latach widoczny jest intensywny wzrost liczby rozwiązań wykorzystujących czysty wodór jako paliwo, bądź medium pośrednie do magazynowania energii. Należy spodziewać się, że trend ten będzie kontynuowany zarówno ze względu na rozwój produkcji energii ze źródeł odnawialnych, charakteryzujących się przerywanym charakterem pracy, jak i czystych technologii transportu opartych właśnie na wodorze jako paliwie. Niestety, znane metody produkcji wodoru nie osiągnęły jeszcze połączenia maksymalnej efektywności wraz z niskimi nakładami inwestycyjnymi, w szczególności w wypadku bezpośredniej konwersji paliw kopalnych na wodór, a metody wykorzystujące elektrolizę wody, wymagają wody o wysokiej czystości, niejednokrotnie budząc obawy o wykorzystanie tego cennego zasobu. Z tego właśnie powodu wielu badaczy koncentruje się na metodach produkcji wodoru z wody morskiej, której dostępność wielokrotnie przewyższa zasoby wody pitnej. Niestety, ze względu na dużą zawartość zawiesin oraz koncentrację soli, na chwilę obecną nie znaleziono rozwiązania opartego o reakcję elektrolizy, które mogłoby być zasilane wodą morską, bez wymogu jej odsalania i oczyszczania, oraz w sposób efektywny produkowało czysty wodór. Prowadzi to do przymusu budowy jednocześnie dwóch instalacji – jednej odsalającej wodę morską i produkującą destylat oraz drugiej przeprowadzającej proces elektrolizy wody.

Najpopularniejszą metodą produkcji wodoru z paliw kopalnych jest wysokotemperaturowy reforming z parą wodną. Technologia ta osiąga sprawność dochodzącą do 85%, wymaga jednak wysokich temperatur (na poziomie 700°C – 1200°C) oraz zawansowanych technologicznie instalacji osiągając opłacalność ekonomiczną tylko w wypadku wielkoskalowej produkcji wodoru. Ze względu na wysokie ciśnienia i temperatury znajduje swoje zastosowanie tylko w rafineriach bądź dużych fabrykach. Także jakość substratu do produkcji wodoru jest w tym wypadku ważna – przed wykorzystaniem paliw zasiarzonych prowadzona jest procedura „odsiarczana” zużywająca energię, a więc także generująca dodatkowe koszty.

Na mniejszą skalę doskonałym rozwiązaniem do produkcji wodoru jest wykorzystanie elektrolizy wody z wykorzystaniem energii elektrycznej. Elektroliza to proces towarzyszący przepływowi prądu elektrycznego przez elektrolit, najczęściej pomiędzy przewodnikami metalicznymi. W takim wypadku reakcje elektrochemiczne zachodzą na granicy faz przewodnika metalicznego i elektrolitycznego. Aby przeprowadzić proces elektrolizy niezbędne są dwie elektrody – jedna podłączona do ładunku dodatniego a druga ujemnego, zapewniające przepływ kationów (jonów dodatnich) oraz anionów (jonów ujemnych) między elektrodami. Procesy chemiczne zachodzą na powierzchni elektrod – redukcji na powierzchni katody i utleniania na powierzchni anody. Elektrody najczęściej wykonane są z niklu bądź jego pochodnych dla anody oraz stali dla katody. Proces elektrolizy wody jest stosunkowo prosty, jednak wyjątkowo energochłonny, ponieważ ilość wyprodukowanego tlenu i wodoru jest wprost proporcjonalna do ilości energii elektrycznej zużytej do zasilania układu. Elektroliza wody posiada wiele zalet, wśród których należy wymienić szeroki zakres wielkości instalacji (od kilku kW do kilkunastu MW), możliwość pracy przy temperaturze i ciśnieniu otoczenia, wysoka żywotność instalacji oraz czystość produkowanego wodoru dochodząca do 99,9%. Aktualnie stosowane są trzy główne rodzaje elektrolizerów:

- Elektrolizery parowe, wymagające wysokich temperatur (800°C – 1200°C) , a co za tym idzie drogich materiałów. Sprawność tych urządzeń wynosi ok 80%.
- Elektrolizery alkaliczne, pracujące przy niższych temperaturach (do 100°C) , jednak charakteryzujące się niską sprawnością nie przekraczającą ok. 70%.
- Elektrolizery membranowe, w których elektrody oddzielone są membraną, najczęściej ceramiczną, umożliwiając produkcję bardzo wysokiej jakości wodoru, przy sprawności na poziomie 80% przy temperaturach na poziomie 80°C.

To właśnie elektrolizer membranowy jest aktualnie najbardziej obiecującym typem urządzenia do produkcji wodoru. Ma on jednak, tak jak inne typy elektrolizerów, bardzo wysokie wymagania w zakresie czystości substratu (zawartość zawiesin (TDS) nie może być wyższa niż 0.5), niemożliwe jest więc jego bezpośrednie zasilanie wodą morską ponieważ doprowadziłoby to do szybkiego zniszczenia elektrolizera poprzedzonego nieodwracalnym spadkiem jego wydajności. Rozwiązanie według wynalazku rozwiązuje tą wadę.

W znanym stanie techniki występują głównie rozwiązania wykorzystujące czysty wodór jako paliwo do zasilania procesu odsalania, bądź rozwiązania do produkcji czystego wodoru z destylatu w formie ciekłej, pochodzącego z procesu odsalania bądź innego procesu produkcji destylatu. Znane są także rozwiązania wysokotemperaturowe, oparte na reformingu substratu, którego jednym z produktów jest wodór.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia US2015336807A1 „Hydrogen-Powered Desalination” zaprezentowany został układ termicznego odsalania wody morskiej, w którym układ przygotowania wodoru produkuje paliwo do zasilania układu podgrzewu solanki do odsalania. W rozwiązaniu wg wynalazku nie ma potrzeby podgrzewania solanki do procesu produkcji wodoru, więc cała ilość wyprodukowanego wodoru jest traktowana jako produkt.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia CN103011343A „Novel Energy saving environment-friendly sea water desalination system” zaprezentowany został układ odsalania, wyposażony w układ produkcji oraz magazynowania wodoru zasilany nadmiarową energią elektryczną oraz destylatem w formie ciekłej. W rozwiązaniu wg wynalazku wodór jest produktem końcowym i jest produkowany z niskoprężnej pary wodnej ograniczając energochłonność procesu.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia W002088022A1 „Hydrogen Generation” zaprezentowano urządzenie do produkcji wodoru z wody w stanie ciekłym. W rozwiązaniu wg wynalazku substratem jest woda morska a produktem wodór, bez udziału stanu przejściowego jakim jest destylat.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia JP2005330170A „Hydrogen production system and hydrogen production method” zaprezentowano układ i sposób do przeprowadzania procesu reformingu estru dimetylowego, którego jednym z produktów jest wodór. W rozwiązaniu wg wynalazku substratem jest woda morska a jej elektroliza zachodzi w temperaturach znacząco poniżej 100°C.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia CN102586797A „Water electrolysis hydrogen production method” zaprezentowano metodę wykorzystania elektrolizerów zasilanych wodą do produkcji wodoru. W rozwiązaniu wg wynalazku elektrolizer typu PEM zasilany jest niskoprężną parą wodną.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia JP2017048076A „Hydrogen production facility and hydrogen production method” wykorzystana została para wysokotemperaturowa pochodząca z układu turbiny parowej wraz z energią elektryczną z zewnętrznego źródła do procesu elektrolizy wody. W rozwiązaniu wg wynalazku wykorzystywana jest para niskoprężna pochodząca z procesu adsorpcyjnego odsalania wody morskiej a energia elektryczna pochodzi ze źródła energii odnawialnej.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia CN211848150 „Seawater electrolysis hydrogen production system based on offshore wind power” przedstawiono układ oparty na wysokotemperaturowym ogniwie ze stałym elektrolitem (SOEC), produkującym wysokotemperaturowe spaliny używane w klasycznym systemie wielostopniowej destylacji, do produkcji pary wodnej pod wysokim ciśnieniem. W rozwiązaniu wg wynalazku wykorzystywane jest ogniwo niskotemperaturowe oparte na membranie wymiany protonów (PEM) nie wymagające odzysku ciepła oraz sorpcyjny układ destylacji produkujący parę wodną niskoprężną o ciśnieniu znacząco poniżej ciśnienia atmosferycznego. Powyższe umożliwia osiągnięcie nieoczywistego efektu w postaci znacząco wyższej efektywności produkcji wodoru, nie wymaga stosowania trzech osobnych elementów a jednego zintegrowanego oraz nie wymaga zastosowania wymiennika odzysku ciepła.

W rozwiązaniu wg zgłoszenia CN113060883 „Wind, light, heat and hydrogen storage integrated renewable energy source seawater desalination system” przedstawiono zestaw połączonych ze sobą, dostępnych standardowo na rynku, technologii produkcji magazynowania różnych mediów m.in. wytwarzania wodoru w elektrolizerze zasilanym energią elektryczną wytwarzaną poprzez przetworzenie energii słonecznej, magazynowania wodoru, w celu jego późniejszego spalania i wykorzystania ciepła do procesu klasycznego odsalania. W rozwiązaniu wg wynalazku wykorzystywana jest para niskoprężna jako substrat do procesu, bez systemu magazynowania, a system jest w pełni zintegrowany. Pełni on więc funkcję systemu skojarzonego a nie wielu systemów rozdzielonych.

Żadne z rozwiązań jednak nie łączy procesu niskotemperaturowego odsalania wody morskiej z niskotemperaturowym generowaniem niskoprężnych par destylatu zasilających anodę elektrolizera typu PEM w substrat do produkcji wodoru o czystości 99.99% w niskiej temperaturze. Wykorzystanie elektrolizerów typu Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC/PEM) w zastosowaniu zgodnie z wynalazkiem jest bardzo istotne, ponieważ w elektrolizerze typu PEM membrana jest wykonana z ciała stałego znacząco poprawiając jego własności eksploatacyjne oraz gwarantując niskie nakłady inwestycyjne. Elektrolizery typu PEM mają szereg dodatkowych zalet w stosunku do elektrolizerów alkalicznych np. nie potrzebują korozyjnych katalizatorów, mają większą gęstość prądu, są stabilne mecha-

nicznie i chemicznie, produkują wodór o czystości 99.999%, mogą działać przy wysokiej różnicy ciśnień pomiędzy anodą a katodą dochodzącą nawet to 70 bar, nie wymagają recyrkulacji gazów. Niestety mimo szeregu zalet elektrolizery typu PEM mają także wady, z których największa, poza wymaganiem wysokiej czystości wody zasilającej dotyczącym wszystkich typów urządzeń, to ograniczenie stosowania membran do temperatur nie wyższych niż 100°C, ponieważ w wyższych temperaturach dochodzi do drastycznego spadku przewodności protonów przez membranę oraz szybkiej degradacji urządzenia. Z drugiej strony zostało potwierdzone, że dzięki zmianie stanu skupienia wody z ciekłego na gazowy, o $\sim 40 \text{ kJmol}^{-1}$ ograniczeniu ulega ilość energii niezbędnej do podziału wody na tlen i wodór ograniczając więc zużycie energii elektrycznej procesu o $\sim 600 \text{ Wh/kg}$ wody.

Rozwiązanie wg wynalazku umożliwia wysoce efektywną pracę elektrolizera typu PEM dzięki zmianie stanu skupienia wody na gazowy przy temperaturze znacząco niższej od 100°C co w połączeniu z efektywnym układem produkcji par destylatu prowadzi do osiągnięcia bardzo wysokiej opłacalności eksploatacji takiej instalacji.

Celem wynalazku jest wysoce efektywne energetycznie oraz ekonomicznie urządzenie do produkcji wodoru z wykorzystaniem wody morskiej.

Istotą wynalazku jest urządzenie do produkcji wodoru składające się z rurociągu poboru wody morskiej, wyposażonego w zawór wodny poboru wody morskiej, który to rurociąg doprowadzony jest od źródła wody do parownika. Z parownika wyprowadzony jest rurociąg zrzutu solanki wyposażony w zestaw pompowy. Parownik poprzez kanał parowy z zaworem odcinającym parownika połączony jest ze złożem sorbentu, w którym znajduje się wymiennik ciepła, do którego ze źródła wody chłodzącej doprowadzony jest rurociąg doprowadzania wody chłodzącej wyposażony w zestaw pompowy. Z wymiennika ciepła wyprowadzony jest rurociąg odprowadzania wody chłodzącej. Wymiennik ciepła połączony jest ze źródłem ciepła za pomocą rurociągu grzewczego doprowadzania wody gorącej oraz rurociągiem grzewczym odprowadzania wody gorącej wyposażonym w zestaw pompowy. Złoże sorbentu za pomocą kanału parowego wyposażonego w zawór odcinający elektrolizera połączony jest z anodą elektrolizera PEM, z którego katody wyprowadzony jest rurociąg odprowadzania wodoru oraz z którego anody wyprowadzony jest rurociąg odprowadzenia tlenu. Elektrolizer PEM za pomocą połączenia podłączony jest do źródła energii elektrycznej.

Korzystnie, gdy parownik jest ostatnim stopniem produkcji destylatu układu wyparnego odsalania wody morskiej.

Korzystnie, gdy złoże sorbentu jest zestawem trzech złożów sorbentu.

Korzystnie, gdy źródło ciepła to kolektory słoneczne.

Korzystnie, gdy źródło energii elektrycznej to pole ogniw PV.

Produkcja wodoru z wykorzystaniem wody morskiej według zgłaszanego wynalazku polega na wykorzystaniu specyfiki złoża sorpcyjnego do odsalania wody morskiej przy ciśnieniu niższym od atmosferycznego, nie wymagając więc wstępnego podgrzewu solanki oraz produkcji pary wodnej o ciśnieniu znacząco niższym od atmosferycznego, a więc też stosunkowo niskiej temperaturze, do zasilania w parę wodną elektrolizera typu PEM prowadząc do zmniejszenia energochłonności procesu elektrolizy wody a więc produkcji wodoru. Nieoczywiste jest zastosowanie złoża sorpcyjnego które zapewni korzystną synergię dwóch efektów: odsalania niskotemperaturowego i niskotemperaturowej produkcji pary wodnej, umożliwiając zasilanie taniego elektrolizera typu PEM przy jednoczesnej wysokiej sprawności produkcji wodoru u której podstaw leży zmiana stanu skupienia wody bez przekraczania temperatury 100°C. Rozwiązanie, w stosunku do znanego stanu techniki, posiada wiele nieoczywistych przewag opartych na specyfice zastosowanych urządzeń. Zastosowanie złoża sorpcyjnego – zbiornika wypełnionego sorbentem i wyposażonego w rurociąg grzewczo-chłodzący – umożliwia zapewnienie ciśnienia bliskiego próżni a więc stworzenie warunków do wrzenia wody w temperaturze otoczenia co nie wymaga dodatkowego zużycia energii do jej podgrzewania, oraz wyprodukowanie pary wodnej (par destylatu o wzorcowej czystości) przy ciśnieniu niższym od atmosferycznego a więc także temperaturze niższej niż 100°C na potrzeby zasilania anody elektrolizera typu PEM. Zasilanie elektrolizera typu PEM parą destylatu o temperaturze niższej niż 100°C umożliwi bezawaryjną i wieloletnią pracę układu przy sprawności znacząco wyższej od rozwiązania konwencjonalnego, które musi wykorzystywać wodę. Dodatkowo, występujące zapotrzebowanie na ciepło i chłód do zapewnienia procesu desorpcji i adsorpcji może zostać pokryte z wykorzystaniem dostępnych z kolektorów słonecznych oraz dużych zbiorników morskich temperatur umożliwiając znaczące ograniczenie kosztów eksploatacyjnych i czyniąc ten sposób bardzo taną metodą produkcji zielonego wodoru.

Wynalazek został przedstawiony na rysunku Fig. 1 przedstawiającym układ urządzenia do produkcji wodoru według wynalazku.

Wynalazek będący urządzeniem do produkcji wodoru w korzystnym przykładzie wykonania składa się z rurociągu 10 poboru wody morskiej wykonanego z PVC o średnicy DN25, wyposażonego w zawór wodny poboru wody morskiej 20 typu motylkowego który doprowadzony jest od źródła wody do parownika 1 o pojemności 5 m³ wykonanego ze stali nierdzewnej 316 L w będącego ostatnim stopniem produkcji destylatu układu wyparnego odsalania wody morskiej typu Multi Effect Distillation. Z parownika 1 wyprowadzony jest rurociąg 11 zrzutu solanki o średnicy DN 20 wykonany z PVC wyposażony w zestaw pompowy 12 składający się w kierunku przepływu wody z zaworu odcinającego, filtra, pompy, zaworu zwrotnego oraz zaworu odcinającego. Parownik 1 poprzez kanał parowy 6 wykonany z PVC z zaworem odcinającym 7 parownika połączony jest ze złożem sorbentu 2 wypełnionym granulowanym silikażelem w którym znajduje się wymiennik ciepła 2a typu rurowego, wykonany z rurek ze stali nierdzewnej 316 L o średnicy 10 mm do którego ze źródła wody chłodzącej będącego zbiornikiem morskim doprowadzony jest rurociąg 13a o średnicy DN 25 doprowadzania wody chłodzącej wykonany z PVC wyposażony w zestaw pompowy 14 składający się w kierunku przepływu wody z zaworu odcinającego, filtra, pompy, zaworu zwrotnego oraz zaworu odcinającego oraz z wymiennika ciepła 2a wyprowadzony jest rurociąg 13b o średnicy DN 25 odprowadzania wody chłodzącej wykonany z PVC. Wymiennik ciepła 2a połączony jest ze źródłem ciepła 5, (które stanowią rurowe kolektory słoneczne typu próżniowego o mocy 25 kW i powierzchni 50 m² za pomocą rurociągu 15a grzewczego doprowadzania wody gorącej o średnicy DN 20 oraz rurociągiem 15b grzewczym o średnicy DN 20 odprowadzania wody gorącej wyposażonym w zestaw pompowy 16 składający się w kierunku przepływu wody z zaworu odcinającego, filtra, pompy, zaworu zwrotnego oraz zaworu odcinającego. Złoże sorbentu 2 za pomocą kanału 8 parowego wyposażonego w zawór odcinający 9 elektrolizera połączone jest z anodą 3a elektrolizera PEM 3 z którego katody 3b wyprowadzony jest rurociąg 19 odprowadzania wodoru oraz z którego anody 3a wyprowadzony jest rurociąg 18 odprowadzenia tlenu wyposażony w zestaw pompowy 21. Elektrolizer PEM 3 za pomocą połączenia 17 podłączony jest do źródła energii elektrycznej 4 będącego polem monokrystalicznych ogniw PV o mocy 100 kWp i powierzchni 500 m².

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do produkcji wodoru, **znamienne tym**, że składa się z rurociągu (10) poboru wody morskiej, wyposażonego w zawór wodny poboru wody morskiej (20) który doprowadzony jest od źródła wody do parownika (1), z którego wyprowadzony jest rurociąg (11) zrzutu solanki wyposażony w zestaw pompowy (12); parownik (1) poprzez kanał parowy (6) z zaworem odcinającym (7) parownika połączony jest ze złożem sorbentu (2) w którym znajduje się wymiennik ciepła (2a) do którego ze źródła wody chłodzącej doprowadzony jest rurociąg (13a) doprowadzania wody chłodzącej wyposażony w zestaw pompowy (14) oraz z wymiennika ciepła (2a) wyprowadzony jest rurociąg (13b) odprowadzania wody chłodzącej; ponadto wymiennik ciepła (2a) połączony jest ze źródłem ciepła (5) za pomocą rurociągu (15a) grzewczego doprowadzania wody gorącej oraz rurociągiem (15b) grzewczym odprowadzania wody gorącej wyposażonym w zestaw pompowy (16); ponadto złoże sorbentu (2) za pomocą kanału (8) parowego wyposażonego w zawór odcinający (9) elektrolizera połączone jest z anodą (3a) elektrolizera PEM (3) z którego katody (3b) wyprowadzony jest rurociąg (19) odprowadzania wodoru oraz z którego anody (3a) wyprowadzony jest rurociąg (18) odprowadzenia tlenu wyposażony w zestaw pompowy 21; elektrolizer PEM (3) za pomocą połączenia (17) podłączony jest do źródła energii elektrycznej (4).
2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że parownik (1) jest ostatnim stopniem produkcji destylatu układu wyparnego odsalania wody morskiej.
3. Urządzenie według dowolnego z powyższych zastrzeżeń, **znamienne tym**, że złoże sorbentu (2) jest zestawem 3 złożów sorbentu.
4. Urządzenie według dowolnego z powyższych zastrzeżeń, **znamienne tym**, że źródło ciepła (5) to kolektory słoneczne.
5. Urządzenie według dowolnego z powyższych, **znamienne tym**, że źródło energii elektrycznej ogniw PV.

Rysunek

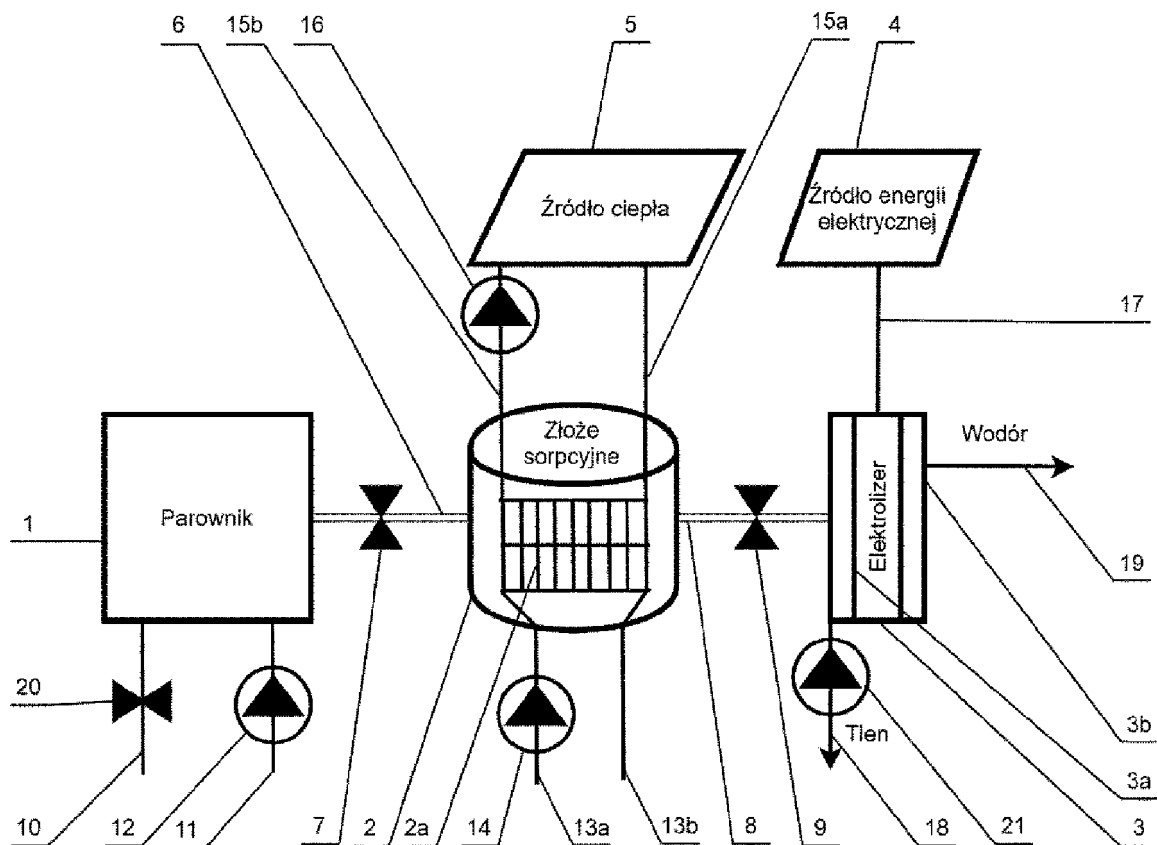


Fig. 1