Механика Транспорт Комуникации

ISSN 1312-3823 (print)
ISSN 2367-6620 (online)
том 23, брой 3, 2025 г.
Научно списание **http://www.mtc-aj.com** **статия № 2744**

ПРЕДИМСТВА НА АМОНЯКА ПРЕД ВОДОРОДА КАТО ГОРИВО ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ

Миглена Славова[1, 2], Илиян Славов[1]
mslavova@vtu.bg, mslavova@iees.bas.bg, islavov@vtu.bg
ORCID iD: 0000-0003-0536-1852, 0009-0003-1817-7365

[1] Висше транспортно училище „Тодор Каблешков“, София, ул. „Гео Милев“ № 158,
[2] Институтът по електрохимия и енергийни системи „Акад. Евгени Будевски“, Българска академия на науките, ул. Георги Бончев, 1113, бл. 10, София,
БЪЛГАРИЯ

Резюме*: Амонякът е газ, по-лек от въздуха, с характерна остра миризма. Втечнява се при 10 бара налягане и -33°C температура. Съдържанието на водород в него е 17,65 тегл.%. Всичко това го определя като обещаващ носител на водород за горивни клетки. Водородът може да бъде отделен от амонячната молекула чрез каталитично разлагане. Това дава възможност за директна употреба на амоняк в горивна клетка с протоннообменна мембрана. Амонякът има тесен диапазон на запалимост, а силната му миризма е полезна за идентифициране на течове. Други негови предимства са и внедрените технологии за производство, както и добре разработената дистрибуторска мрежа.*

Ключови думи: *амоняк, горивни клетки, водородни технологии, гориво*

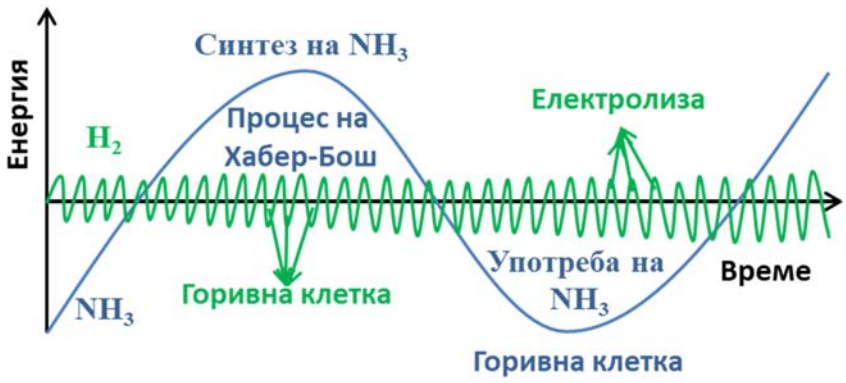
1. ВЪВЕДЕНИЕ

Поради високата ефективност и екологичност на водородните технологии, те се приемат като нов енергиен ресурс с все повече практически приложения, но недостатъците на водорода забавят масовото им използване [1]. Обогатените на водород съединения, които са течни при меки условия, като амоняк, метан и метанол, напоследък привличат внимание като възможност за съхранение и улесняване на транспорта на водород. В таблица 1 са представени характеристиките на някои от възможните горива за горивни клетки [2].

Таблица 1. Характеристики на различни горива, използвани в горивни клетки

Гориво	H_2 плътност (kg H_2/m^3)	Обемна плътност (kg/L)	Максимална топлина на изгаряне (MJ/kg)	Базова енергийна плътност (MJ/L)	Реформирана енергийна плътност (MJ/L)	Максимален коефициент на компресия
Водород	70	0.07	141.9	9.9	9.9	–
Амоняк	136	0.76	22.5	15.3	13.6	50:1
Метанол	98	0.79	22.7	17.9	10.2	19:1
Етанол	102	0.78	29.7	23.4	9.1	19:1

Потенциалните енергийни приложения на водорода и амоняка могат да бъдат разделени на следните времеви рамки и размери: краткосрочно съхранение на енергия; дългосрочно съхранение на енергия; транспорт/търговия с енергия на дълги разстояния; и захранване на транспортния сектор. Въпреки че е вероятно всяка категория да включва комбинирано решение, има аспекти, при които водородът или амонякът са по същество по-подходящи, както е показано на фигура 1.



Фиг. 1. Схематично представяне на периодичността на синтез на NH_3 и H_2

2. НЕДОСТАТЪЦИ НА ВОДОРОДА КАТО ГОРИВО ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ

Водородът притежава 3 пъти по-висока калоричност в сравнение с бензина, но също като него е запалим и взривоопасен, при определени условия. H_2 е мощен енергоносител. Високата му енергийна ефективност се използва, не само при изгарянето му в кислородна среда, но и в способността му при свързване с кислород да произвежда електрическа енергия в горивните елементи. H_2 е с ниска обемна енергийна плътност както в газообразна, така и в течна форма (плътността на водорода при атмосферно налягане е само 0,08209 kg/m^3), т.е. съхранението на газообразен водород изисква съдове, издържащи налягане до 700 Atm, докато съхранението на H_2 в течно състояние изисква криогенни резервоари, поддържащи -253°C. Дори при тези условия, част от H_2 неизбежно ще "избяга" от всеки известен контейнер, тъй като молекулата му е молекулата с най-малки размери.

3. АМОНЯКЪТ КАТО ГОРИВО ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ

Амонякът (NH_3) е безцветен, по-лек от въздуха и добре разтворим във вода газ. Той е с тесен диапазон на запалимост и слаба токсичност. Характерната му остра миризма е полезна за идентифициране на течове. За да се преодолее проблемът с токсичността му, амонякът може да се съхранява в метални соли и да се освобождава обратимо при ≈250°C [3].За промишленото получаване на амоняк основно се прилага процеса на Хабер-Бош: синтез на NH_3 от азот (N_2) и водород (H_2) в присъствие на катализатор желязо, при високи температура (400-500°C) и налягане (150-200 atm).

Амонякът има много висока H_2-плътност на единица обем - 136 kgH_2/m^3, по-висока дори от тази на чистия водород - 70 kgH_2/m^3. Освен това, амонякът лесно се втечнява при атмосферно налягане и температура -33,4°C или при стайна температура и налягане от 10 atm. При стайна температура водородът има значително по-ниско енергийно съдържание на единица обем, в сравнение с NH_3. Благодарение на тези си характеристики, амонякът се счита за обещаващо алтернативно гориво, с енергийна плътност от 4kWh/kg, осигуряваща значително предимство за използването му като гориво за производство на електроенергия, включително за транспорт.

Както се вижда от таблица 2, тъй като е с относително високо съдържание на водород - 17,7т.%, амонякът може да осигури решения на проблемите, свързани с водорода, възпрепятстващи развитието на водородната икономика.

Таблица 2. Физикохимични свойства на NH_3 и H_2

	Енергийна плътност (MJ/L)	Тегловен % H_2	Налягане (MPa)	Температура (°C)	H_2-плътност (kgH_2/m^3)
H_2 газ	0.9	100	10	25	70
H_2 течен	8.6	100	0.1	-253	-
NH_3 течен	12.9	17.7	1	25	136

Амонякът има значително по-високи обемна и енергийна плътност в сравнение както с газообразния, така и с течния водород. Тъй като се свързва с желани характеристики като ниска запалимост, безвъглеродна природа, рентабилност и т.н., амонякът се счита за едно от най-

обещаващите чисти горива за горивните клетки. Амонякът може да се разложи каталитично и освободеният водород да захрани горивна клетка с протоннообменна мембрана [4].

Ключов, за утвърждаването на NH_3 като водороден носител, е фактът, че NH_3 е и един от най-мащабно произвежданите химикали в световен мащаб. Производството на амоняк включва добре установена индустриална инфраструктура и утвърдени дистрибуторски мрежи, осигуряващи стабилно снабдяване [5].

4. ВОДОРОД ИЛИ АМОНЯК?

4.1. Краткосрочно съхранение на енергия

Процесът на Хабер-Бош отнема часове, което го прави напълно неподходящ за краткосрочно съхранение на енергия. Алтернативните технологии за синтез на амоняк, като електрохимични или плазмени, макар и по-обещаващи за бърз NH_3-синтез, са с ниски енергийна ефективност и реакционна скорост. Следователно, за краткосрочно съхранение на енергия (в рамките на няколко часа) водородът е по-подходящ от амоняка.

4.2. Дългосрочно съхранение на енергия

Амонякът играе важна роля в дългосрочното съхранение на енергия поради високата си обемна енергийна плътност. Когато е необходимо да се съхранява голямо количество енергия за дълъг период от време (седмици, месеци), течният амоняк става много по-конкурентоспособен поради по-малкия обем, в сравнение с необходимия за съхранение на газообразен водород и високите енергийните загуби при съхранение на течен водород. Смята се, че производството и съхранението на течен водород е над десет пъти по-скъпо от производството и съхранението на течен амоняк поради ниската температура на втечняване на H_2. Неизползваемите солните мини обаче, въпреки географските ограничения, предоставят възможност за съхранение на голямо количество газообразен водород при 10% по-ниска цена от тази на течния амоняк. Проучват се и възможностите за съхранение на водород под форма на твърди хидриди и задържането му в адсорбенти, с цел увеличаване на обемната плътност на съхранение. Въпреки това амонякът все още е много конкурентен по отношение на разходите за съхранение.

4.3. Транспорт на дълги разстояния и търговия с енергоносители

С мащабното навлизане на възобновяемата енергия, стана ясно, че потенциалът за производство на възобновяема енергия зависи от географското местоположение. За съжаление, транспортирането на възобновяема енергия, под формата на електричество, на големи разстояния е трудно. Превръщането на възобновяемата енергия в плътен вектор, като например течен амоняк, е осъществимо безвъглеродно решение. Транспортирането на течен амоняк има допълнително предимство поради присъствието си в световната търговия. Синтетичният амоняк се използва от над 100 години, като настоящото му производство надхвърля 170 милиона тона годишно. Разпределението му от производствените инсталации до потребителите се осъществява чрез кораби, железопътни вагони и/или тръбопроводи. Транспортирането на амоняк, като енергоносител, изразходва по-малко енергия от електропроводите при транспортиране на електричество на големи разстояния [6]. Това прави амоняка обещаващ енергоносител за международна търговия с възобновяема енергия.

4.4. Захранване на транспортния сектор

Захранването на транспортните средства с горива е основен сегмент от потреблението на енергия. Поради изчерпването на изкопаемите горива, както и високият им въглероден отпечатък, те трябва да бъде заменени от възобновяеми енергоизточници. Ограниченията на пространството, теглото и разходите, свързани с транспорта, високата обемна енергийна плътност на течния амоняк го правят особено привлекателен енергоносител. Технологичните проблеми, свързани с оползотворяването на енергията на амоняка, обсъдени по-надолу, обаче понастоящем възпрепятстват използването му за гориво за транспортния сектор. Следователно, водородът в момента е по-подходящо възобновяемо гориво, по отношение на големите превозни средства. Малките превозни средства, поне засега, е по-лесно да се захранват с батерии.

5. СИНТЕЗ НА „ЗЕЛЕН“ АМОНЯК

За разлика от другите водородни носители, амонякът е единственият безвъглероден. Той може да се синтезира чрез комбиниране на азот от въздуха с водород, получен от електролиза на вода. Необходимата енергия, може да бъде получена от възобновяеми източници [7]. За съхранение на възобновяема („зелена“) енергия в амоняк може да се използва азот получи от въздуха, а водородът може да бъде получен чрез електролиза на вода, за която се използва „зелена“ енергия. Захранването на Хербер-Бош процеса може да е със „зелена“ електроенергия, а не с пара. Това увеличава ефективността от ~45% до ~95% [8]. Ефективността на производството на водород от възобновяема енергия чрез разделяне на водата обаче е значително по-ниска, отколкото от изкопаеми горива (т.е. реформация на метан), което подчертава ключовото значение за бъдещото разработване на ефективни електролизатори за производство на зелен водород и следователно на зелен амоняк.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

При бъдещото внедряване на амоняк в търговията и съхранението на енергия, ключов аспект е двупосочната енергийна ефективност, като се вземат предвид енергията, необходима за синтез на амоняк от възобновяема енергия и тази, получена при употребата му. Понастоящем двупосочният коефициент на полезно действие на течния амоняк е 11÷19%, т.е. подобен на този на течния водород, съответно 9÷22% [9]. Технологичният напредък в електролизата и горивни клетки ще окаже влияние както върху употребата на водород, така и на амоняк като „зелени“ енергоносители. Директното използване на амоняк като транспортно гориво, вместо водород, би било значително по-евтино при използване на директна амонячна горивна клетка, но тази технология е в ранен етап на развитие.

ЛИТЕРАТУРА:

[1] Евтимова, М., Тодорова, Д., Кръстанов, К., Бурдин, Б.*, Славова, М.*, Найденов, В., Европейски зелен пакт и водородна икономика, Механика Транспорт Комуникации, 23/3, 2024, 2585, https://mtc-aj.com/article.2585.htm, ISSN 1312-3823 (print) и 2367-6620 (online).
[2] Славов, И., Петкова, Г., Славова, М., Горива за горивни клетки, Механика Транспорт Комуникации, 22/2, 2024, 2635, https://mtc-aj.com/article.2635.htm, ISSN 1312-3823 (print) и 2367-6620 (online).
[3] KLERKE, A, CHRISTENSEN, C. H., NØRSKOVB, J. K., VEGGE, T., Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities, Journal of Materials Chemistry, 18, 2008, 2304-2310, DOI:10.1039/B720020J, https://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/jm#!issueid=jm022048&type=archive&issnprint=0959-9428, ISSN 0959-9428 (print) и 1364-5501 (online).
[4] HILL, AK, TORRENTE-MURCIANO, L, Low temperature H_2 production from ammonia using ruthenium-based catalysts: Synergetic effect of promoter and support, Applied Catalysis B: Environmental, 172-173, 2015, 129-135, DOI:10.1016/j.apcatb.2015.02.011, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315000624, ISSN: 0926-3373.
[5] DINCER, I., Siddiqui, O., Chapter 3 - Types of fuels, Editor(s): Ibrahim Dincer, Osamah Siddiqui, Ammonia fuel cells, Elsevier, 2020, 33-76, DOI:10.1016/B978-0-12-822825-8.00003-7, ISBN 9780128228258.
[6] Boero, A., Mercier, A., Mounaïm-Rousselle, C., Valera-Medina, A., Ramirez, A. D., Environmental assessment of road transport fueled by ammonia from a life cycle perspective, Journal of Cleaner Production, 390, 2023, 136150, DOI:10.1016/j.jclepro.2023.136150, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652623003086, ISSN 0959-6526.
[7] Wu, S., Salmon, N., Meng-Jung Li M.,, Bañares-Alcántara, R., Tsang, S. C. E., Energy decarbonization via green H_2 or NH_3?, ACS Energy Letters, 7/3, 2022, 1021-1033, DOI: 10.1021/acsenergylett.1c02816, https://ureaknowhow.com/wp-content/uploads/2022/02/2022-Wu-ACS-Energy-Decarbonization-via-Green-H2-or-NH3.pdf, ISSN 2380-8195.
[8] Smith, C. J., Hill, A.K., Torrente-Murciano, L., Current and future role of Haber Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape, Energy & Environmental Science, 13, 2020, p331-344, . DOI:10.1039/C9EE02873K, https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ee/c9ee02873k, ISSN: 1754-5706.
[9] Giddey, S et al, “Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media”, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5/11, 2017, 10231-10239, DOI:10.1021/acssuschemeng.7b02219, https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.7b02219, ISSN 2168-0485.

ADVANTAGES OF AMMONIA OVER HYDROGEN AS A FUEL FOR FUEL CELLS

Miglena Slavova [1, 2], Iliyan Slavov1
mslavova@vtu.bg, mslavova@iees.bas.bg, slavov@vtu.bg
ORCID iD: 0000-0003-0536-1852, 0009-0003-1817-7365

[1] Todor Kableshkov University of Transport,
Sofia, Geo Milev Str. 158,
[2] Institute of Electrochemistry and Energy Systems "Acad. Evgeni Budevski", Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Georgi Bonchev Str., bl. 10, Sofia,
BULGARIA

Abstract: *Ammonia is a gas, lighter than air, with a characteristic pungent odor. It liquefies at 10 bar pressure and -33°C temperature. Its hydrogen content is 17.65 wt%. All this defines it as a promising hydrogen carrier for fuel cells. Hydrogen can be separated from the ammonia molecule by catalytic decomposition. This allows for direct use of ammonia in a proton exchange membrane fuel cell. Ammonia has a narrow flammability range, and its strong odor is useful for identifying leaks. Other advantages include the implemented production technologies, as well as a well-developed distribution network.*

Key words: *ammonia, fuel cells, hydrogen technologies, fuel*