

Hidrogenul – combustibilul viitorului? Argumente pro și contra.

Șef lucrări drd. ing. Robert PÉCSI, UTCB, Facultatea de Instalații, e-mail: Robert.Pecsi@gmail.com

Abstract:

THE HYDROGEN – THE FUTURE’S FUEL – PRO AND CONTRA ARGUMENTS

Hidrogenul este elementul cel mai prezent în Univers și este, de asemenea și elementul ce are cea mai mare energie pe unitatea de greutate. Celula de combustie transformă hidrogenul sau combustibilii pe bază de hidrogen direct în energie electrică și în căldură prin reacția electrochimică a hidrogenului cu oxigenul. Articolul prezintă după un scurt istoric și o descriere a principiilor generale ce stau la baza celulei de combustie un bilanț energetic al fenomenelor implicate, urmând ca mai apoi să propună soluții de utilizare eficientă și direcții de cercetare ulterioară.

Hydrogen is the most present element in the Universe, and, at the same time, it is the element having the biggest energy per mass unit. A fuel cell converts hydrogen, or hydrogen-containing fuels, directly into electrical energy plus heat through the electrochemical reaction of hydrogen and oxygen into water. This paper presents. After a brief description of the main principles at the base of the fuel cells and a brief history of their development, some considerations on the estimation of such a system’s efficiency, followed by some proposals regarding the efficient use of hydrogen as a fuel and regarding of possible future research development.

1. INTRODUCERE

Dacă secolul 19 a fost secolul motorului cu aburi, secolul 20 a fost secolul motorului cu ardere internă, multe voci afirmă că este foarte probabil ca secolul 21 să fie secolul celulei de combustie. Celulele de combustie sunt în prezent din ce în ce mai cercetate, considerându-se că acestea revoluționează modalitățile de producere a energiei. Ele folosesc drept combustibil hidrogenul, asigurând totodată posibilitatea de generare a unei energii electrice „curate”, cu protecția și chiar îmbunătățirea parametrilor mediului înconjurător.

Prin definiție, celula de combustie este o celulă electrică, care, spre deosebire de celulele acumulatorilor, poate fi alimentată în mod continuu cu combustibil, astfel încât puterea electrică de la ieșirea acestei pile, celule electrice se poate menține pe un timp nedefinit (Connihan, 1981). Celula de combustie transformă hidrogenul sau combustibilii pe bază de hidrogen direct în energie electrică și în căldură prin reacția electrochimică a hidrogenului cu oxigenul. Procesul este inversul electrolizei:



Datorită faptului că în cazul celulei de combustie gazele de hidrogen și de oxigen sunt transformate printr-o reacție electrochimică în apă, aceasta are considerabile avantaje față de motoarele termice: randament mai ridicat, funcționare practic silențioasă, lipsa emisiilor poluante în cazul în care combustibilul este chiar hidrogenul. Iar în cazul în care hidrogenul este produs din surse de energie regenerabile, puterea electrică astfel obținută este într-adevăr sustenabilă.

Hidrogenul este elementul cel mai prezent în Univers și este, de asemenea și elementul ce are cea mai mare energie pe unitatea de greutate. Totuși gazul de hidrogen nu există în stare liberă în mod natural pe Pământ. El se găsește numai în compuși, cum ar fi apa.

Hidrogenul este, așadar un combustibil sintetic – este necesară sinteza, obținerea acestuia, pentru a putea apoi să-l utilizăm ca un combustibil. Sinteza hidrogenului prin electroliză implică investirea unei cantități de energie cel puțin egală cu căldura (entalpia) de formare:

$$\Delta_f H^0 = 286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2)$$

Această valoare corespunde Capacității Calorice Superioare (HVV) a hidrogenului. Capacitatea Calorică Superioară (referită în cele ce urmează HVV) a unui combustibil este definită ca fiind cantitatea de căldură eliberată de unitatea de cantitate aflată la temperatura inițială de 25 °C, atunci când acel combustibil este ars și apoi produșii de ardere revin la temperatura de 25 °C. HVV se determină experimental într-un calorimetru în care se pune într-un rezervor de oțel la temperatura de 25 °C un amestec stoichiometric de combustibil și oxidant (de exemplu doi moli de hidrogen și un mol de oxigen). Se pornește reacția exotermă iar apoi, produsul reacției – apa -, precum și vasul de reacție sunt aduse la temperatura de 25 °C, determinându-se HVV ca fiind cantitatea de căldură degajată. Același procedeu permite și determinarea Capacității Calorice Inferioare (referită în cele ce urmează ca LHV), dacă procesul de răcire se întrerupe la temperatura de 150 °C (valoare arbitrară a temperaturii), recuperându-se numai parțial energia de reacție.

Este interesant de urmărit în tabelul 1 diferența dintre cele două capacități calorice pentru diferiții combustibili.

Combustibil	HHV(MJ/kg)	LHV(MJ/kg)	HHV/LHV	LHV/HHV
Cărbune	34.1	33.3	1.024	0.977
Oxid de carbon	10.9	10.9	1.000	1.000
Metan	55.5	50.1	1.108	0.903
Gaz natural	42.5	38.1	1.115	0.896
Propan	48.9	45.8	1.068	0.937
Benzină	46.7	42.5	1.099	0.910
Combustibil Diesel	45.9	43.0	1.067	0.937
Hidrogen	141.9	120.1	1.182	0.846

Tabelul 1.: Valorile capacităților calorice pentru diferiții combustibili

2. SCURT ISTORIC AL CELULELOR DE COMBUSTIE

Prima celulă de combustie a fost realizată în anul 1839 de avocatul și omul de știință amator Sir William Groove, care a descoperit accidental principiul celulei de combustie în timpul unei experiențe de electroliză, atunci când a decuplat bateria de la dispozitivul de electroliză și a atins cei doi electrozi. El a denumit „bateria cu gaz” această celulă, care consta din electrozi de platină amplasați în tuburi ce conțineau gaz de hidrogen și, respectiv de oxigen tuburi scufundate în acid sulfuric diluat. Tensiunea generată era în jurul valorii de 1 V. Ceva mai târziu, Groove a legat în serie mai multe asemenea baterii cu gaz și a folosit această sursă de tensiune astfel obținută pentru alimentarea electrolizorului care separa hidrogenul de oxigen (Figura 1). Datorită problemelor de coroziune a electrozilor și a instabilității materialelor utilizate, celula de combustie a lui Groove nu a dat rezultate practice. Tocmai din acest motiv, cercetările în domeniu s-au lăsat mulți ani așteptate.

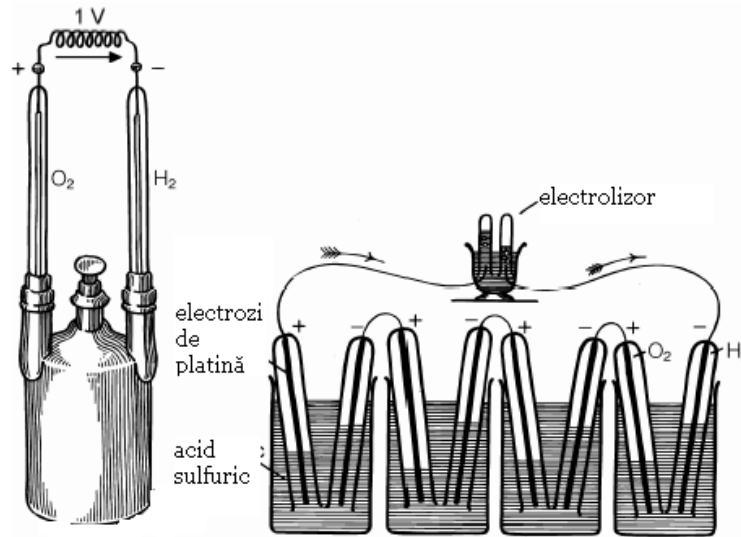


Figura 1.: Bateria cu gaz a lui Sir William Groove, prima celulă de combustie.

Studiul mai serios al celulelor de combustie a continuat în anii 1930, care după lungi ani de cercetare a produs prima celulă de combustie practică, ce folosea un electrolit alcalin (KOH) în locul acidului sulfuric diluat și electrozi din nichel poros sinterizat, ce permiteau difuzarea gazului. Ulterior cercetările au fost aprofundate, iar în anii 1960 au fost dezvoltate primele celule de combustie pentru navele spațiale. Celulele de combustie alcaline prezintă avantajul unui raport putere/greutate mai bun, dar prezintă dezavantajul faptului că dioxidul de carbon otrăvește electrolitul. Dioxidul de carbon reacționează cu ionii de hidroxid din electrolit și formează un carbonat, proces prin care se reduce concentrația de ioni de hidroxid din electrolit și se pierde din randamentul celulei de combustie:



Având în vedere complexitatea procesului de izolare a dioxidului de carbon din electrolitul alcalin, în cadrul celulelor de combustie pentru aplicațiile terestre sunt utilizați electroliti care nu sunt alcalini: celule de combustie cu oxizi solizi (SOFC), celule de combustie cu acid fosforic (PAFC), celule de combustie cu carbonat topit (MCFC) și celule de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEM).

3. UTILIZAREA CELULELOR DE COMBUSTIE

Având în vedere faptul că celula de combustie convertește combustibilul direct în electricitate, ea este, prin definiție, o tehnologie pentru vehiculele hibrid-electrice. Se așteaptă ca randamentul conversiei combustibil – energie să fie de circa 50% în domeniul motoarelor pentru autovehicule. În mod curent, însă, celulele de combustie sunt foarte scumpe deoarece ele nu se realizează în producție de masă, iar infrastructura pentru realimentarea autovehiculelor cu hidrogen nu este încă larg răspândită. Un autovehicul cu celule de combustie poate să transporte propria rezervă de hidrogen într-un rezervor sub presiune, sau să genereze hidrogenul pe măsura necesarului, într-un reactor chimic - reformator. Motorul cu hidrogen este echipat cu baterii cu nichel-cadmium care oferă cele mai bune performanțe în ceea ce privește protecția mediului și capacitatea de stocare a energiei pe unitatea de volum. Bateria cu nichel-cadmium este formată din trei celule separate bine protejate, iar vehiculul va putea să continue să funcționeze dacă una din cele trei celule se defectează. O caracteristică constructivă a autovehiculului cu motor cu hidrogen este integrarea celulei de combustie cu tehnologia de electronizare sistemică a funcționării autovehiculului și motorului, care va înlocui sistemele anterioare predominant mecanice de control al direcției, frânării, accelerării etc., rezultând câștig de spațiu în compartimentul motor, performanțe sporite, ce pot fi programate prin software. Firma General Motors, identificând aceste noi oportunități, a expus în septembrie 2002, la Expoziția Auto de la Paris, un autovehicul care reprezintă noul concept denumit de ei Autonomy. În Europa, Mercedes a anunțat că a cheltuit peste 20 milioane € pentru dezvoltarea tehnologiei de automobile bazate pe celule de combustie cu hidrogen, depunând nu mai puțin de 200 de brevete.

O celulă de combustie convertește aproximativ 50-60% din energia hidrogenului în energie electrică, producând ca produs secundar numai apă fierbinte, la o temperatură de circa 250-300 °C, considerată ca o temperatură ideală pentru încălzirea clădirilor. Fiecare vehicul dotat cu celule de combustie ar putea deveni o centrală electrică mobilă de circa 30-40 kW. Întrucât vehiculul este parcat aproximativ 90-95% din timp în spații locuite, el ar putea fi racordat la rețeaua clădirii, pentru a furniza energie electrică în rețea. Producerea energiei electrice prin celule de combustie și folosirea apei pentru încălzirea clădirilor ar putea deveni atât de ieftine încât ar putea concura cu energia produsă în termocentrale sau în centrale nucleare. Firma europeană Vaillant – lider în tehnica încălzirii – împreună cu firma americană Plug Power (specializată în producția de celule de combustie) a obținut în 2001 certificarea construirii de centrale de încălzire bazate pe celule de combustie. Mini-centrala termică de dimensiunile unui frigider produce 4 kWh electrici și 9 kWh echivalenți de energie termică.

Desigur aplicațiile sunt multiple și – fără pretenția exhaustivității sau a detalierii, enumerăm doar câteva dintre ele: programul spațial, domeniul militar, sisteme de stocare a energiei, generarea de energie electrică și de căldură în sisteme energetice staționare decentralizate, surse de energie portabile etc.

Celulele de combustie sunt clasificate de obicei după tipul electrolitului folosit. O excepție este celula de combustie directă cu metanol DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) care este o celulă de combustie în care metanolul este introdus direct în anod. Electrolitul acestei celule de combustie nu determină clasa din care face parte aceasta. O altă clasificare poate fi făcută în funcție de temperatura de funcționare. Există astfel celule de combustie de joasă temperatură și de înaltă temperatură. Celulele de combustie de joasă temperatură sunt celulele de combustie alcaline AFC (Alkaline Fuel Cell), celulele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni PEMFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell), celulele de combustie directe cu metanol DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) și celulele de combustie cu acid fosforic PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Celulele de combustie de înaltă temperatură funcționează la 600-1000°C. Aceste sunt de două tipuri: celule de combustie cu

carbonat topit MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) și celule de combustie cu oxizi solizi SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

5. CONSIDERENTE CU PRIVIRE LA RANDAMENTUL UTILIZĂRII HIDROGENULUI DREPT COMBUSTIBIL

În conformitate cu Legea lui Faraday, $\Delta_f H^0$ se poate exprima și ca o diferență de potențial electrochimic (tensiune standard):

$$U_{00} = -\Delta_f H^0 / n_e \cdot F = 1,48V, \quad (4)$$

unde $n_e = 2$ este numărul de electroni ce participă la conversie, iar $F = 96,485 \text{ Coulomb/mol}$ este constanta lui Faraday.

Numai o fracțiune din entalpia de formare $\Delta_f H^0$ este disponibilă pentru conversia reversibilă a energiei în celulele de combustie. Această fracțiune este dată de energie liberă a lui Gibbs, care pentru apa aflată la 25 °C este de:

$$\Delta_f G^0 = 237 \text{ kJ/mol}. \quad (5)$$

Dacă transformarea energiei chimice în energie electrică s-ar derula în condiții perfecte, teoretice tensiunea ideală dezvoltată de celula de combustie pe bază de hidrogen ar fi așadar la temperatura de 25 °C și la presiunea de 1 atmosferă de 1,23 V. Având, însă în vedere faptul că în timpul funcționării sale, celula de combustie se încălzește la o temperatură de circa 80 °C, tensiunea aceasta scade la circa 1,18 V. Există și alți factori care conduc la reducerea, diminuarea în continuare a acestei tensiuni furnizate de celula de combustie. Tensiunea de la ieșirea celulei este o foarte bună măsură a randamentului electric al respectivei celule de combustie. Principalele pierderi ce conduc la diminuarea tensiunii electrice de la ieșirea celulei de combustie sunt următoarele:

- Pierderile de activare ce se datorează energiei necesare pentru inițierea reacției. Aceste pierderi depind de catalizatorul utilizat. Cu cât mai bun este catalizatorul, cu atât mai mică este energia de activare necesară. Platina este un catalizator excelent, dar există cercetări pentru a descoperi și materiale și mai bune în acest sens. Un factor limitator este și viteza cu care poate să se deruleze reacția. Reacția catodică (reducerea oxigenului) este de circa 100 de ori mai lentă decât reacția anodică, astfel că reacția catodică este cea care limitează drastic densitatea de putere.
- Curenții interni ai combustibilului din interiorul electrolitului dinspre anod către catod duc la scăderea randamentului celulei de combustie.
- Pierderile Ohmice datorate rezistenței totale a diferitelor componente ale celulei de combustie, care include rezistența materialului electrozilor, a membranei de electrolit și a diferitelor contacte.
- Pierderile de concentrație (transportul de masă) ce rezultă din diminuarea concentrației gazelor de hidrogen și de oxigen de la electrozi.

Datorită acestor pierderi, tensiunea de la bornele celulei de combustie cu electrolit de polimer ajunge la circa 0,7 V, valoare care poate însă să se modifice în intervalul: $[0,6 \text{ } 0,8] \text{ V}$ în funcție de curentul debitat de reacția electro-chimică. Tensiunea medie se consideră a fi de 0,75 V.

În consecință, energia medie eliberată prin reacția unei singure molecule de hidrogen este echivalentă cu producerea unei tensiuni la bornele celulei de 0,75 V, comparativ cu cei 1,48 V ce corespund conținutului real al moleculei de hidrogen. Aceasta înseamnă un randament mediu de:

$$\frac{0,75 \text{ V}}{1,48 \text{ V}} = 0,50 = 50\% . \quad (6)$$

Este, însă necesar să fie luate în considerare și alte pierderi. Combustibilul nu poate fi utilizat în integralitate. Sistemele pe bază de celule de combustie consumă o parte (circa 10%) din electricitatea generată. Toate aceste pierderi din sistem se pot considera că dau un randament de 90%, în ceea ce privește energia electrică de la ieșirea din sistem raportată la energia electrică de la ieșirea celulei de combustie. Randamentul ce rezultă este, astfel:

$$\eta = 0,50 \cdot 0,90 = 0,45 = 40\% . \quad (7)$$

6. OBȚINEREA HIDROGENULUI PENTRU CELULELE DE COMBUSTIE

Hidrogenul se obține prin reacția de electroliză. Se observă însă că bilanțul energetic nu este pozitiv – este necesar să se investească mai multă energie în procesul de sinteză a hidrogenului decât energia ce se obține din utilizarea hidrogenului în celula de combustie. Totuși, de ce merită atunci studiată dezvoltarea celulelor de combustie și a hidrogenului ca un combustibil al viitorului? Care ar fi metodele prin care utilizarea hidrogenului ar putea deveni eficientă și care ar fi avantajele acestei utilizări?

Una dintre posibilități, pe care autorul o recomandă a fi cercetată și pusă în practică este obținerea hidrogenului pe baza energiilor neconvenționale, de exemplu prin alimentarea procesului de electroliză, de sinteză a hidrogenului de la celule solare, de la sisteme de generare a electricității pe baza energiei eoliene. Astfel investiția este doar cea inițială, în infrastructura de generare și în cea de transport a hidrogenului sintetizat. Avantajul pe care îl constituie în acest caz utilizarea hidrogenului, inserarea în proces a celor două reacții – a celeia de electroliză pentru sinteza hidrogenului și a celeia din celula de combustie de ardere a hidrogenului provine numai din faptul că hidrogenul poate fi transportat. Dacă celulele solare și sistemele eoliene sunt fixe și nu permit în sine stocarea energiei produse, introducerea în proces a hidrogenului face posibilă producerea și folosirea energiilor neconvenționale tot timpul cât acestea sunt disponibile, îmbutelierea hidrogenului sintetizat prin electroliză și apoi folosirea sa în alte părți, de ce nu chiar în vehicule, utilaje mobile. Dacă luăm exemplul unui vehicul și presupunem că instalația de stocare a hidrogenului mai introduce o reducere a randamentului cu 10%, ajungându-se la 30%, totuși putem concluziona că din 12 ore de generare se obține energie necesară pentru 4 ore de ardere a hidrogenului în celule de combustie. Desigur acesta este un calcul aproximativ care presupune că instalația de generare a hidrogenului și cea de ardere, de utilizare a energiei electrice produse de celula de combustie au aceeași capacitate. Dar, evident că în cazul utilizării energiilor neconvenționale pentru sinteza hidrogenului prin electroliză, numai prețul echipamentelor ne limitează în dimensionarea acestui sistem de fabricație a hidrogenului.

În ceea ce privește obținerea hidrogenului folosind sursele de energii neconvenționale, trebuie amintit faptul că un grup de cercetători americani de la Pennsylvania State University a creat un prototip de celule solare capabile să separe hidrogenul din apă, într-un proces ce îl imita pe cel de fotosinteză. Fotosinteza este procesul natural fundamental de capturare a energiei solare și folosirea acesteia pentru a separa oxigenul din apă și din dioxidul de carbon din aer. Pe lângă oxigen, în urma fotosintezei rezultă și hidrogen, care apoi este combinat pentru obținerea glucozei, esențială în hrana plantelor. Acest prototip funcționează ca un tip de celulă solară Grätzel sau celulă pe bază de pigmenți, ce folosește pigmenți în loc de semiconductori pentru transformarea energiei solare în energie electrică. Diferența constă în faptul că în noul tip de celulă solară nu se generează o diferență de potențial electric ci electronii sunt îndepărtați de pigment și introduși într-un catalizator, unde sunt folosiți pentru a descompune moleculele de apă în ioni de oxigen și hidrogen, într-o reacție similară cu cea a fotosintezei. Soluția cercetătorilor conduși de Thomas Mallouk și W. Justin Youngblood a fost crearea unui complex de molecule realizat din molecule de oxid de iridiu pe post de catalizator central, înconjurate de molecule de pigment portocaliu-roșu, culoare aleasă datorită capacității de a absorbi lumina cu lungimea de undă ce corespunde culorii albastre, care are cea mai mare cantitate de energie. Un astfel de complex de molecule, cu diametru de 2 nm, are un raport de aproximativ jumătate molecule de catalizator și jumătate molecule de pigment. Moleculele de apă învelesc acest complex de molecule, iar atunci când acesta absoarbe lumina solară, energia excită electronii din pigment, care, datorită prezenței catalizatorului, sunt îndepărtați de pigment, evitând recombinarea și ducând, cu ajutorul catalizatorului, la descompunerea apei în hidrogen și oxigen. Procesul este unul foarte rapid, fiecare atom de iridiu de suprafață trecând prin reacția de oxidare a apei de aproximativ 50 de ori pe secundă, adică de aproape 1000 de ori mai rapid decât cei mai buni catalizatori sintetici existenți și foarte aproape de rata obținută în procesul natural de fotosinteză. Cercetătorii au impregnat un electrod din oxid de titan cu complexul catalitic descris mai sus, acesta fiind folosit pe post de anod și au folosit un catod de platină. Electrozii sunt scufundați într-o soluție sărată, dar separați unul de celălalt pentru a evita problema recombinației dintre oxigen și hidrogen. Pentru ca sistemul astfel rezultat să funcționeze, lumina solară trebuie să ajungă doar la anod. Eficiența acestui tip de celulă este deocamdată scăzută, de aproape 0,3%, dar ea va putea fi îmbunătățită peste cea a procesului natural, ajungând până la 10% sau, chiar la 15%, comparabilă cu cea a celulelor solare de electricitate.

În ceea ce privește problematica obținerii hidrogenului există unele voci care afirmă că ar fi posibilă sinteza hidrogenului prin instalații speciale de electroliză chiar în interiorul vehiculului care urmează apoi să îl consume sub formă de combustibil pentru motorul cu ardere internă. Se afirmă deseori în diferite articole – care nu sunt însă fundamentate științific, nu oferă nici un fel de baze teoretice serioase – faptul că s-a brevetat, sau s-a realizat vehiculul care funcționează cu combustibil apă. Prezentul articol nu își propune să studieze această problematică, dar amintește despre posibilitatea ca pe viitor să fie această problemă cercetată științific. Deși la prima vedere din punct de vedere teoretic se pare că bilanțul energetic al unei asemenea reacții nu poate fi pozitiv, este poate necesar să se considere și un calcul de bilanț energetic pentru diferitele soluții de acest tip (una dintre ele ar fi, de exemplu, utilizarea unui chopper electronic la frecvența corespunzătoare legăturii dintre hidrogenul și oxigenul din molecula de apă pentru a favoriza desfacerea apei în constituenții săi cu o investiție energetică minimă).

7. CONCLUZII

Prezentul articol își propune să deschidă calea către o cercetare în domeniul utilizării hidrogenului drept combustibil – pentru vehicule, utilaje dar și pentru alte aplicații energetice. Se prezintă bazele teoretice ale fenomenelor ce sunt necesare pentru sinteza hidrogenului din moleculele de apă și, apoi

pentru utilizarea sa în celulele de combustie. Se realizează un calcul, o evaluare a randamentului unor asemenea sisteme și sunt expuse principalele avantaje ale utilizării hidrogenului drept combustibil: lipsa poluării mediului, posibilitatea de conversie a energiilor neconvenționale, precum energia solară și cea eoliană și de stocare a acestora sub formă de hidrogen pentru o utilizare ulterioară, revoluționarea energiei actuale bazată pe combustibilii fosili – poluanți și pe cale de dispariție. Articolul menționează și posibile direcții de continuare a cercetărilor în domeniu, urmărind să pună bazele unor rezultate ulterioare concrete, practice și cu aplicabilitate tehnică directă.

Bibliografie

- [1] BOSSE Ulf - Efficiency of Hydrogen Fuel Cell, Diesel-SOFC-Hybrid and Battery Electric Vehicles, European Fuel Cell Forum, Morgenacherstrasse 2F, CH-5452 Oberrohrdorf, October 20, 2003
- [2] COOK Brian - An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology, Heliocentris, 3652 West 5th Avenue, Vancouver, BC V6R-1S2, Canada, December 2001
- [3] ROSE Robert - Questions and Answers about Hydrogen and Fuel Cells, Breakthrough Technologies Institute.
- [4] EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation - Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, P.O. Box 880, Morgantown, West Virginia 26507-0880