

Pile de combustie

Pilele de combustie sunt generatoare electrochimice capabile să convertească continuu energia chimică a unui combustibil în energie electrică și termică în absența unei reacții de combustie directă. Conversia energiei chimice în energie electrică se realizează pe baza unor reacții electrochimice de oxidare care au loc în prezența unui combustibil gazos la anod și de reducere în prezența unui oxidant (oxigenul din aer) la catod [151,152]. Uzual se utilizează drept combustibil hidrogenul, dar se mai pot folosi gaze naturale, oxid de carbon și metanol.

Randamentul pilelor de combustie, teoretic apropiat de unitate, este de 2-3 ori mai mare decât cel corespunzător motoarelor termice clasice; mai mult, funcționarea lor este silențioasă și foarte puțin poluantă. Dacă se folosește hidrogenul drept combustibil, apa constituie singura emisie care rezultă la exploatarea pilei.

Deși prima pilă de combustie a fost inventată în 1839 de W. R. Grove, evoluția acestor dispozitive a luat amploare în cursul anilor 60 ca urmare a dezvoltării programelor spațiale și mai ales după 1980 când s-au impus programe de realizare a tehnologiilor "curate" în fabricarea energiei sau utilizarea autovehiculelor.

Principiul de funcționare

O pilă de combustie constă dintr-un anod alimentat cu combustibil (H_2) și un catod alimentat cu oxigen din aer, separați între ei printr-un electrolit care permite transferul de ioni între cei doi electrozi (fig. 6. 10). Electronii formați prin disocierea hidrogenului la anod se deplasează spre catod printr-un circuit extern pentru a participa la reducerea oxigenului cu formare de apă.

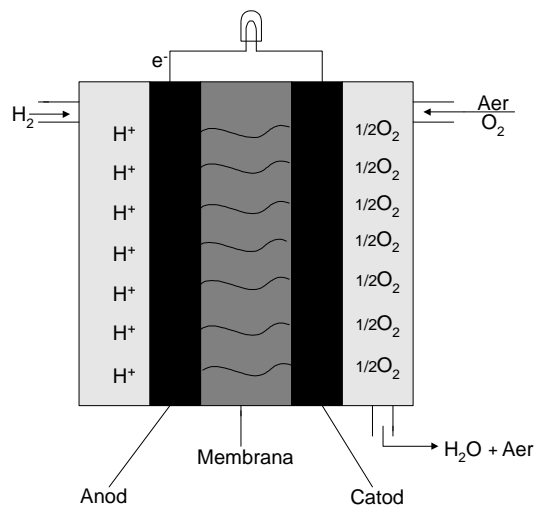


Figura 6. 10. Element de pilă de combustie

Reacțiile electrochimice care au loc sunt constituite din două reacții distincte [152,]:

- a) Oxidarea hidrogenului la anod;



b) Reducerea oxigenului la catod



Reacția globală care are loc în pilă este:



La temperaturi mici reacțiile menționate sunt foarte lente, mai ales cea de reducere a oxigenului. Pentru intensificarea reacțiilor, în componența celor doi electrozi trebuie să intre și un catalizator, uzual pe bază de platină. Teoretic, pila de combustie continuă să producă curent atât timp cât combustibilul și oxidantul alimentează cei doi electrozi. În realitate, degradarea elementelor pilei (electrolit, electrozi, catalizator și altele) limitează durata de funcționare a pilei.

Spre exemplu, electroliții de tip polimeri solizi sau soluții apoase pot fi utilizați numai pentru pile care funcționează la temperaturi sub 200 °C, deoarece la temperaturi mai mari se degradează rapid. Electrozii sunt, de asemenea, supuși degradării și otrăvirii. Degradarea anodului constă în reducerea sprafetei poroase și a gradului de dispersie a catalizatorului, asociate cu diminuarea gradului de ionizare a hidrogenului. Oxizii de carbon (CO și CO₂) prezenți în combustibil sunt agenți otrăvitori pentru catalizatorul anodic, deoarece se adsorb competitiv cu H₂ diminuând gradul de ionizare al acestuia.

Tipuri de pile de combustie

Electrolitul este elementul definitiv care determină proprietățile principale, performanțele și temperatura de operare a pilei de combustie.

În funcție de tipul de electrolit se disting următoarele tipuri de pile de combustie [152,154]:

- Pile cu electrolit alcalin-**AFC** (Alkaline Fuel Cells) ;
- Pile cu electrolit acid fosforic – **PFAC** (Phosphorus Acid Fuel Cells) ;
- Pile cu electrolit de tip polimeri solizi –**PEMFC** (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) ;
- Pile cu electrolit carbonați topiți-**MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cells) ;
- Pile cu electroliți oxizi solizi –**SOFC** (Solid Oxides Fuel Cells).

Caracteristicile celor 5 tipuri de pile sunt prezentate în tabelul 6. 3.

a) *Pilele de combustie AFC*. Utilizează ca electrolit KOH impregnat într-o matrice de azbest sau oxizi metalici. Drept electrocatalizatori se folosesc Ni, Ag, oxizi metalici și metale nobile, spre deosebire de electrozii de platină folosiți la majoritatea celorlalte tipuri de pile. Folosirea electrozilor nonplatinici este posibilă datorită vitezei mari a reacției de reducere a oxigenului în pilele cu electroliți alcalini față de cele cu electroliți acizi. Prezența CO₂ în fluxul de combustibil diminuează performanțele pilelor alcaline deoarece formează cu electrolitul carbonați care blochează porii electrodului împiedicând deplasarea ionilor.

Tabelul 6. 3. Comparație între pilele de combustie[152]

Pila de combustie	Electrolitul	Temperatura de operare, °C	Reactiile electrochimice
PEMFC	Polimer organic solid;	60-100	Anod: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Pila: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
AFC	Solutii apoase de KOH impregnate in matrice	90-100	Anod: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ Pila: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
PAFC	Acid fosforic lichid impregnate in matrice	175-200	Anod: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Pila: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
MCFC	Topituri de carbonați de Li, Ca, si K impregnate în matrice	600-1000	Anod: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Pila: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$
SOFC	Oxid de zirconiu cu adaos de oxid de ytriu	600-1000	Anod: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Pila: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

b) *Pile cu electroliti pe bază de polimeri solizi (PEMFC)*. Electrolitul este o substanță capabilă să disocieze în ioni în prezența apei, astfel încât soluția apoasă să conducă curentul electric. În pilele de tip PEMFC, electrolitul este un polimer solid, uzual denumit membrană, asemănător foliilor folosite pentru protecția alimentelor. Grosimea membranei este cuprinsă între 50-175 micrometri, aproximativ de 2-7 ori mai mare decât grosimea unei foi de hârtie. Pe durata operării membrana trebuie să fie hidratată. În prezența apei, membrana adsorbe ioni negativi care rămân legați în structura acesteia, în timp ce ionii pozitivi se pot deplasa între anod și catod. Pentru membranele pe bază de polimeri, ionii pozitivi sunt ionii de hidrogen sau protonii, din care cauză pila este cunoscută și sub denumirea de PEM (Proton Exchange Membrane). Deplasarea ionilor H^+ prin membrană numai de la anod la catod este esențială pentru închiderea circuitului electric.

Membrana trebuie să fie un foarte bun separator între combustibil și aer, evitând amestecarea lor, urmată de combustie și, de asemenea, trebuie să fie un bun izolator electric, pentru a împiedica deplasarea electronilor prin electrolit. Electronii formați la

unul din electrozi se deplasează spre celălalt electrod printr-un circuit extern realizând curentul electric.

Polimerul acid perfluorosulfonic [151](denumire industrială NAFION) este membrana electrolit cea mai utilizată în pilele de combustie PEMFC). Structura sa apropiată de cea a teflonului (fig.6.11) îi conferă rezistență mecanică și chimică mare. Anionii SO_3^- sunt imobili rămânând permanent atașați de lanțurile laterale ale polimerului. Când membrana este saturată cu apă, ionii H^+ devin mobili, se leagă de molecula de apă și se deplasează de la un anion SO_3^- la altul.

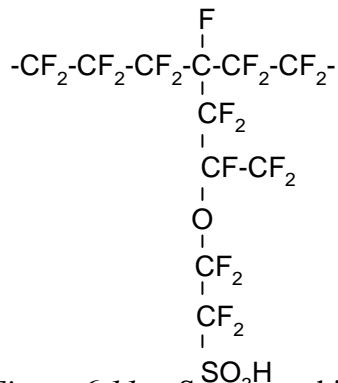
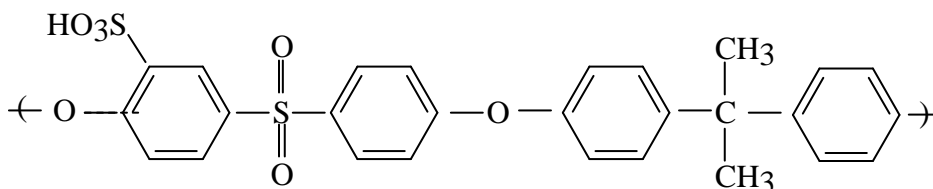


Figura 6.11. Structura chimică a membranei NAFION 117

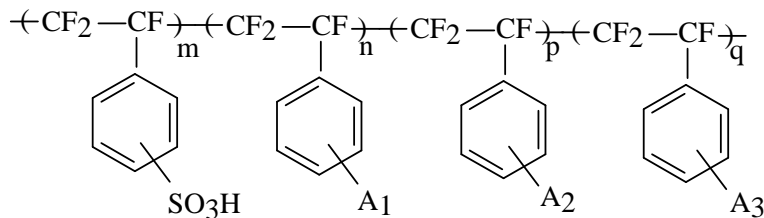
Costul unei membrane tip NAFION este de cca 100\$/ft².

Sunt cunoscute și alte tipuri de membrane realizate prin introducerea unor grupe ionice (de regulă sulfonice) în structura unui polimer organic stabil (teflon sau poliamide) prin reacții de copolimerizare sau policondensare [151].

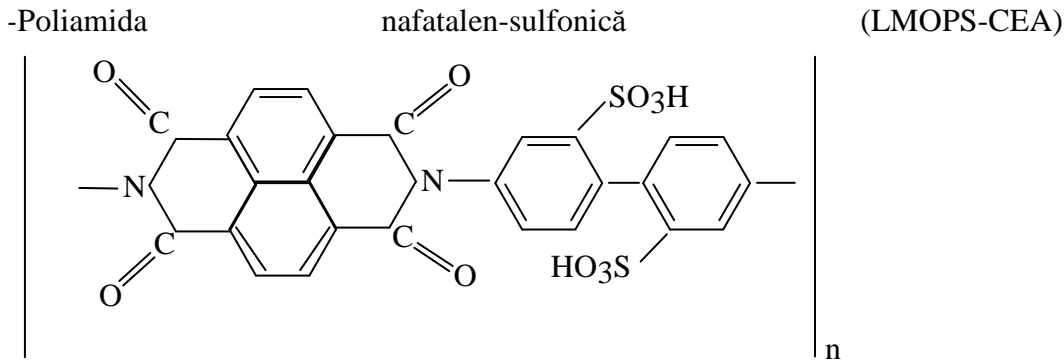
-Membrane polisulfonice



- Poliflorostiren sulfonat (membrane Ballard)



A_1, A_2, A_3 - alchilperfluorohalogeni



Electrozii sunt conductori electrici ai căror electroni sunt schimbați cu reactanții chimici în reacția electrochimică care are loc în pilă. La interfața electrozi-membrană (electrolit) au loc cele două reacții: oxidarea anodică a hidrogenului și reducerea catodică a oxigenului. Deoarece cele două reacții sunt lente la temperatura de 80°C, specifică electrolitelor tip polimeri organici, este necesară folosirea catalizatorilor atât la anod cât și la catod. Pentru pilele PEMFC catalizatorul cel mai bun este platina.

La anod hidrogenul se adsoarbe disociativ pe catalizatorul de Pt formând inițial legături de chemosorbție:



În continuare, legătura de chemosorbție se rupe, iar centrul metalic platinic eliberează atomul de H disociat sub formă de proton (H^+) și electron (e^-):



Ionii H^+ sunt transportați spre catod prin membrana electrolit, iar electronii printr-un circuit exterior.

Pentru reacția de reducere a oxigenului, Pt este cel mai bun catalizator, la temperaturi mici (80°C), dar chiar în aceste condiții reducerea O_2 este de cca 100 ori mai lentă decât oxidarea H_2 .

Pentru creșterea eficienței catalizatorului și implicit a pilei de combustie este necesară folosirea unor electrozi cu suprafață specifică cât mai mare pe care Pt să fie dispersată în clustere cu diametrul cât mai mic. Fiecare electrod constă din cărbune poros (C) pe care se dispersează particule fine de Pt de cca 2 nm (fig.6.12) . Atât Pt cât și cărbunele prezintă o conductivitate electrică ridicată care permite circulația rapidă a electronilor prin electrod. Cărbunele poros este permeabil, astfel încât combustibilul și aerul pot difuza cu ușurință spre centri activi catalitici. Creșterea suprafeței specifice a electrodului (C) și a gradului de dispersie a Pt reprezintă una din căile principale pentru creșterea fluxului de electroni (curent electric) în pilă.

O altă cale este controlul cantității de apă adăugată electrolitului. Apa este, de fapt, unul și în multe cazuri singurul produs rezultat din reacția electro-chimică care este eliminat continuu de la catod o dată cu aerul în exces. Totuși, se adaugă apă pentru a asigura hidratarea membranei astfel ca ea să asigure circulația rapidă a ionilor de H^+ de la anod la catod.

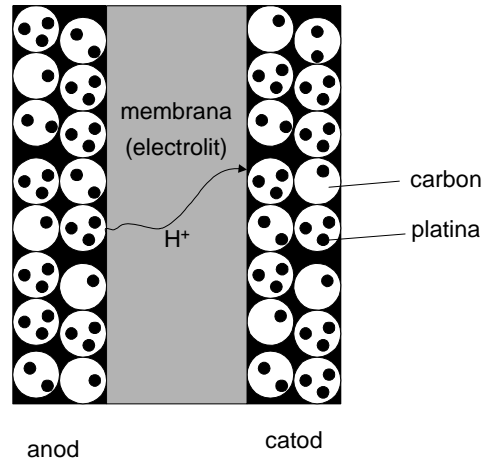


Figura 6. 12. Pila de combustie cu electrozi din platină suportată pe cărbune poros.

Prea puțină apă reduce viteza de transfer a H^+ , iar prea multă apă la catod împiedică difuzia O_2 spre centri activi ai catalizatorului.

Impuritățile din gazul combustibil se adsorb pe Pt și diminuează reacția de oxidare a hidrogenului. Pentru viitor se caută catalizatori capabili să reziste la impurități (CO , CO_2 , ș.a.), să intensifice mai mult reacția de reducere a oxigenului și să coste mai puțin.

Elementul de pilă, ansamblul electrozi–electrolit se poate realiza în diferite variante. Cea mai des folosită metodă constă în următoarele etape:

- materialul catalitic este realizat în forma unei suspensii coloidale asemănătoare cernelii tipografice. Inițial Pt este dispersată pe pulbere de carbon poros prin impregnare din precursori astfel încât să se realizeze gradul de încărcare dorit. Conținutul de Pt a scăzut de la 4mg/cm^2 membrană în pilele folosite pentru programul spațial Gemini la $0,5\text{mg/cm}^2$ în prezent, cu perspective de reducere la $0,15\text{ mg/cm}^2$ în viitor [153]. Această scădere este însoțită de o creștere a intensității curentului produs de la $0,5$ amperi/mg Pt la 15 amperi/mg Pt.

- electrolitul solid se solubilizează în alcool și se aplică pe o suprafață plană la grosimea corespunzătoare, după care se usucă. Suspensia de catalizator și carbon se aplică asemănător vopselei pe una din suprafețele membranei solide, după care se usucă prin încălzire. Se întoarce membrana și se aplica și al doilea strat de catalizator în același mod. După uscare ansamblul electrozi-electrolit se imersează din nou în apa pentru hidratarea membranei. Grosimea stratului de electrod depinde de încărcarea cu Pt a acestuia. Pentru o încărcare de $0,15\text{ mg/cm}^2$ grosimea electrozilor este de 10 micrometri. Un astfel de element de pilă de combustie cu o grosime de cca $0,2\text{ mm}$ generează un curent electric de cca $0,5\text{A/cm}^2$ membrană, la o diferență de tensiune între electrozi de $0,7$ volți.

Elementul de pilă (electrozi-electrolit) este introdus între două plăci metalice sau din grafit care au ca scop dirijarea fluxurilor de combustibil și aer și colectarea curentului electric. În partea interioară a plăcilor sunt practicate canale pentru dirijarea gazelor spre electrozi. Adâncimea canalelor și orientarea lor determină eficiența distribuției combustibilului, a aerului și evacuarea apei.

Între plăci și electrozi se introduce un strat de difuzie format din umplutură poroasă din carbon sau hârtie carbonică poroasă cu grosimea de 100-300 micrometri (fig.6.13). Natura poroasă a umpluturii permite difuzia reactanților gazoși spre și dinspre electrozi astfel încât aceștia să fie în contact cu toată suprafața electrozilor (catalizatori). De asemenea, umplutura trebuie să asigure circulația apei pentru hidratarea membranei și eliminarea apei formate la catod în urma reacției electrochimice.

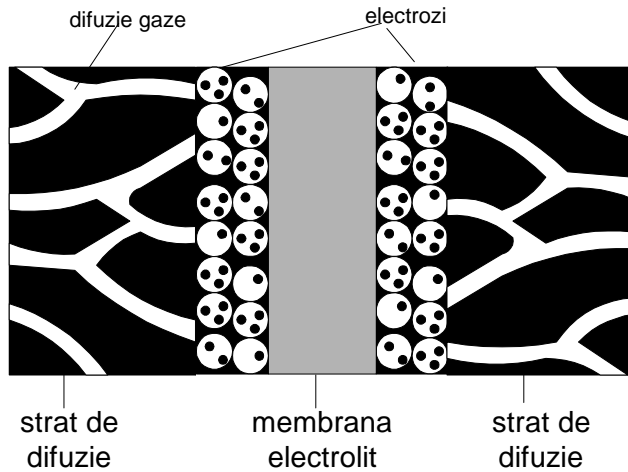


Figura 6.13. Secțiune printr-un element de pilă de combustie.

Energia electrică maximă produsă de un element de pilă de combustie în urma reacției electrochimice ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$) se calculează cu relația [154]:

$$\Delta E = -\Delta G/nF \quad (6.9)$$

unde: $-\Delta G$ -energia liberă Gibbs pentru reacția electrochimică (j/mol);
 $-n$ -numărul de electroni schimbați în reacție pe mol de H_2 ;
 $-F=96487$ culombi (jouli/volt)- *constanta lui Faraday*.

La presiune atmosferică și temperatura de $80^\circ C$, specifică funcționării pilei, energia liberă Gibbs este:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -285800 \text{ j/mol} - (353 \text{ K}) * (-163,2 \text{ j/mol K}) = -228200 \text{ j/mol}$$

Maximul de energie electrică realizat de elementul de pilă la această temperatură este:

$$\Delta E = -(-228200 \text{ j} / (2 \times 96487 \text{ j/V})) = 1,18 \text{ V}$$

Eficiența conversiei în energie electrică variază funcție de densitatea curentului realizat pe unitatea de suprafață de membrană conform graficului din figura 6.14.

Pe lângă energia electrică, pila de combustie elibe-rează și energie termică conform ecuației de conservare:

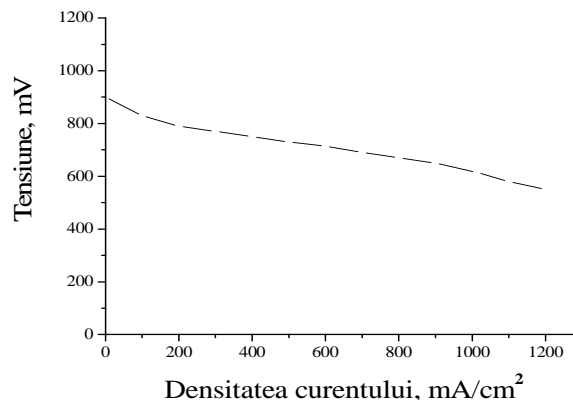


Figura 6. 14. Dependența tensiune-densitate curent pentru o pilă cu hidrogen tip PEMFC [154].

$$E_{\text{chimică}} = E_{\text{electrică}} + E_{\text{termică}}$$

Pentru un element de pilă cu suprafața de 100 cm², operat la 80°C și o tensiune de 0,7V, care generează un curent de 0,6A/cm² (60A/element pilă) caldura dezvoltată este:

$$\Delta Q = P_{\text{total}} - P_{\text{electric}} = (V_{\text{total}} - V_{\text{pila}}) \times I_{\text{pila}} = (1,18V - 0,7V) \times 60A = 0,48V \times 60 \text{ culombi/sec} \times 60\text{sec} = 1650 \text{ j/min}$$

Acest tip de pilă generează la fiecare minut cca 1,6 Kj energie termică și cca 2,5 Kj energie electrică (0,7V x 60 culombi/sec x 60 sec = 2520 J/min).

Majoritatea aplicațiilor necesită tensiuni mai mari de 0,7V astfel încât elementele de pilă trebuie să fie legate în serie formând un modul. Pentru a reduce volumul modului în locul a două placi colectoare succesive (anod-catod) se folosește una singură, numită *placă bipolară*, care asigură circulația hidrogenului pe o parte și a aerului pe cealaltă parte. Placa bipolară trebuie să fie impermeabilă pentru cele două gaze și, bineînțeles, conductoare de electricitate pentru a permite trecerea electronilor de la anod la catod.

c) *Pile cu electrolit acid fosforic (PAFC)*. Aceste pile care folosesc acidul fosforic ca electrolit sunt operate la temperaturi de 150-220°C, deasupra temperaturii de fierbere a apei. La aceste temperaturi, chiar în absența apei, acidul fosforic prezintă o bună conductivitate electrică.

Ca electrozi se folosesc cărbunele poros, hârtie carbonică sau carbură de siliciu, iar catalizatorul este pe bază de platină. Hidrogenul, care constituie combustibilul trebuie să nu conțină CO deoarece acesta otrăvește catalizatorul de Pt.

Pilele de tip PAFC sunt deja utilizate în centralele electrice de mare putere de 5 la 20MW. Temperatura mare de utilizare permite și generarea de energie termică în paralel cu cea electrică la valori între 50-1000KW. În ultimii ani se testează astfel de pile și în propulsarea autovehiculelor. Randamentul global este de cca 80%, din care cca 37-42 % corespunde conversiei în energie electrică.

d) *Pile cu electroliți tip carbonați topiți (MCFC)*. Astfel de pile sunt operate la temperaturi mari cuprinse între 600 și 1000°C. Electrolitul utilizat este un amestec de carbonați alcalini într-o matrice ceramică de LiAlO₂ care, la temperatura de operare, se

topesc devenind conductori de ioni. Electrozii, care sunt în același timp și catalizatori, sunt pe bază de oxid de Ni promotat cu Cr la anod și NiO la catod. Catalizatorii sunt otrăviți prin depuneri de metale alcaline, care blochează centrele de reacție sau prin acțiunea directă a unor agenți otrăvitori din gazul combustibil.

Randamentul în energie electrică pentru pilele MCFC este de cca 60%, dar adaugând și energia termică recuperată se ajunge la un randament global de cca 85%, cu mult mai mare decât la celelalte pile care operează la temperaturi mai mici.

Convențional pilele MCFC folosesc drept combustibil hidrogenul obținut prin reformare externă din fracții petroliere. Datorită temperaturii mari de operare, este posibilă dezvoltarea de tehnologii care să folosească ca sursă de H₂ reformarea internă (în cadrul pilei) a hidrocarburilor.

Reformarea cu apă a CH₄ se realizează la temperaturi între 750 și 900°C și necesită un catalizator cu activitate mare de tipul Ni pe suport de MgO sau LiAlO₂. Catalizatorul menționat catalizează atât reacția de reformare ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) cât și reacția de oxidare a hidrogenului la anodul pilei (v. tabelul 6.3). Energia necesară reacției endoterme de reformare este asigurată de energia termică dezvoltată în pilă. Pilele MCFC se utilizează pentru producerea energiei electrice în centrale de 5 până la 50 MW.

e) *Pile cu electroliți tip oxizi solizi (SOFC)*. Pilele de tip SOFC sunt operate la temperaturi mari, uzual în jur de 1000° C. Atât electrozii cât și electrolitul sunt solizi, eliminând în totalitate posibilitatea pătrunderii electro-litului în structura poroasă a electrozilor. Temperatura mare de operare limitează mult materialele utilizate pentru elementele pilei. Cercetările au fost focalizate în realizarea unei pile de formă tubulară, constând dintr-un suport ceramic poros tubular, înconjurat de anod, electrolit și catod. Forma tubulară asigură o mai bună etanșare pentru circuitul de gaze decât formele plane.

Anodul este realizat din Ni metalic cu oxid de ytriu (Y₂O₃) stabilizat cu ZrO₂, iar catodul este pe bază de perovskiți de tipul La_{1-x}Sr_xMnO₃ (manganit de lantan dopat cu Sr) [153]. Anodul și catodul au structuri poroase pentru a permite difuzia combustibilului (hidrogenul) și a produselor de reacție.

Oxidul de zirconiu (ZrO₂) stabilizat cu ytriu este folosit ca electrolit datorită conductivității anionice mari în domeniul presiunilor parțiale de oxigen reduse. Reacțiile electrochimice sunt prezentate în tabelul.6.3. Prezența monoxidului de carbon în combustibil nu este limitată, deoarece la rândul lui CO poate da o reacție electrochimică de oxidare la anod de tipul:



Elementele de pilă se leagă între ele prin cromit de lantan dopat cu Mg (La Cr_{1-x}Mg_xO₃), care este impenetrabil pentru gaze dar în același timp un foarte bun conductor de electricitate.

Temperatura mare de operare permite obținerea hidrogenului prin “reformare internă” din metan sau alte hidrocarburi. Adaosul de ceriu în componența anodului permite reformarea CH₄ la H₂ cu conversii mari, la temperaturi mai mici, fără depuneri de cocs (carbon) la anod [153]. În 1999/2000 cercetători de la University of Pennsylvania au dezvoltat catalizatori pe bază de oxizi de Cu și Ce capabili să oxideze direct hidrocarburile la anod fără reacție intermediară de reformare [154]. Deoarece CH₄ este mai dificil de activat decât H₂, energia electrică produsă în pilele cu metan este mai mică.

Randamentul în energie electrică pentru o pilă SOFC este de cca. 50%, iar împreună cu recuperarea de energie termică poate ajunge la cca 80-85 %.

În anii 2002-2004, compania Wetinghause va lansa pe piață primele pile SOFC pentru producerea energiei electrice în centrale cu puteri de 250kW până la 1 MW.

Combustibilul utilizat în pilele de combustie

Hidrogenul este combustibilul preferat pentru pilele de combustie deoarece asigură cel mai bun randament în energie electrică și nu produce emisii poluante. Hidrogenul se poate obține din următoarele surse[155]:

- Din hidrocarburi
 - Reformarea metanului cu vapori de apă
 - Oxidarea parțială a compușilor cu conținut mare de carbon (fracții petroliere reziduale, cocs, etc)
 - Din rafinării (flexicoking, reformare, dehidrogenare)
 - Piroliză
- Din apă
 - Electroliza apei
 - Fotoelectroliza
 - Descompunerea termică
 - Fermentarea și fotosinteza biologică
- Alte surse
 - Gazeificarea cărbunilor sau a deșeurilor solide
 - Gazeificarea biomasei
 - Descompunerea metanolului, a amoniacului sau a apei
 - Pile de combustie regenerabile

În prezent fabricarea hidrogenului în cantități mari se realizează pornind de la combustibilii fosili după o schemă prezentată în figura 6.15. Folosirea surselor bazate pe combustibili fosili generează CO₂ care trebuie reținut fie prin diverse utilizari, fie prin sechestrare în caverne. Varianta folosirii electrolizei pentru obținerea H₂ devine atractivă în măsura în care energia electrică provine din surse economice (energie nucleară, energie solară sau eoliană) sau în momentele de exces de energie în rețelele de distribuție. Dacă energia electrică folosită la electroliză provine din surse de energie regenerabilă, (solară, geotermală, vânt, valuri) hidrogenul se obține fără emisii poluante.

O comparație între cele două surse de fabricare a hidrogenului este prezentată în tabelul 6.4.

Utilizarea hidrogenului în pilele de combustie presupune fie transportul și stocarea acestuia la locul pilei, fie producerea acestuia în zona de utilizare.

Principalele metode de stocare a hidrogenului sunt[155]:

În stare gazoasă sub presiune : în caverne subterane, butelii de 50 l la presiune de 200 bar sau în rezervoare sferice de mare presiune, rezervoare cilindrice din materiale compozite și cilindri de Al înfășurați în fibre de sticlă sau carbon la presiune >350 bar (700). Costurile de depozitare sunt mai mari datorită compresiei, iar viteza de umplere este mică.

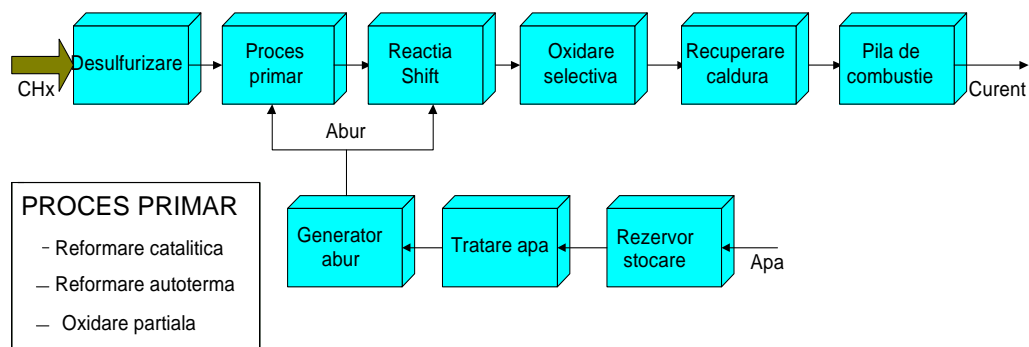


Figura 6.15. Schema de proces pentru obținerea hidrogenului din combustibili fosili

Tabel 6.4. Reformare, Electroliza-avantaje-dezavantaje

	Avantaje	Dezavantaje
Reformare combustibili fosili	Costuri relativ mici Tehnologie bine pusă la punct	Sursa neregenerativă Poluare semnificativă Mai scumpă și mai puțin eficientă decât utilizarea directă a combustibililor
Electroliză	Tehnologie bine pusă la punct Se poate realiza cu surse regenerabile de energie Produce hidrogen curat	Proces scump Mai puțin eficient decât reformarea

În stare lichidă la temperatură de 20K (-253°C) cu consum mare de energie (8,5 kWh/kg până la 13.0 kWh/kg). Răcirea magnetocalorică reduce consumul la 5,0 kWh/kg. Ambele variante necesită izolarea rezervorului prin sisteme tip Dewar. Pierderile prin evaporare ~ 3% devin neesențiale dacă utilizarea este intensivă. Comparativ cu stocarea sub presiune, lichefierea H₂ este o tehnologie scumpă.

Sub forma de hidruri metalice reversibile: hidrogenul se adsorbe, pe metale convenționale, formând hidruri (FeTi, LaNi₅), la sau sub presiunea atmosferică, la temperatura mediului înconjurător, sau pe (Mg₂Ni) la temperatura mare. Capacitatea de stocare este de 2-7 %. Pentru a intensifica adsorbția s-au realizat hidruri de mare capacitate (NaAlH₄, Na₃AlH₆) cu catalizator de Zr, care asigură o capacitate de stocare de 5%. O altă hidruură specială (LiBe) are o capacitate de stocare de 9%, dar necesită încălzirea la temperatură mare (250°C) pentru eliberarea H₂. Din hidruri, hidrogenul se elimină la presiune mare prin încălzire.

Hidrogenul poate fi produs în unități cu capacități mari și distribuit către utilizatori punctiformi (fig. 6.16) sau poate fi obținut direct în zonele de utilizare (fig.6.17).

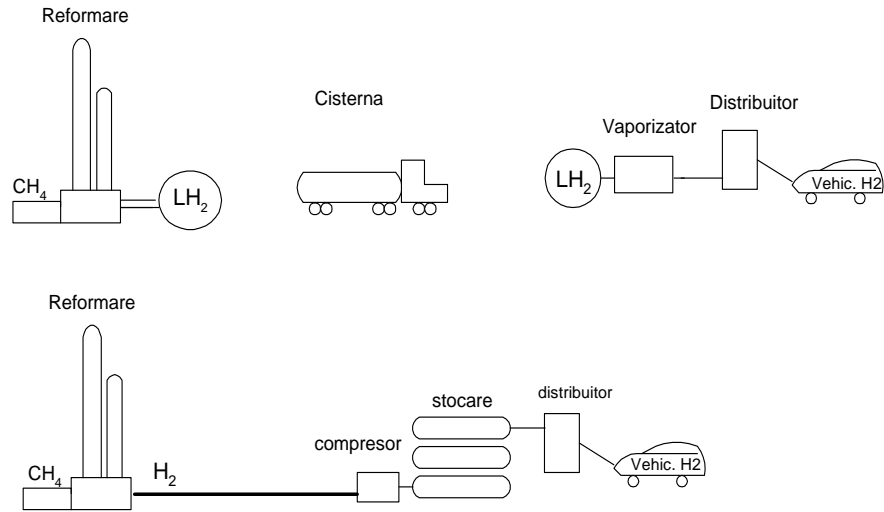


Figura 6. 16 . Sistem centralizat de distribuție a hidrogenului

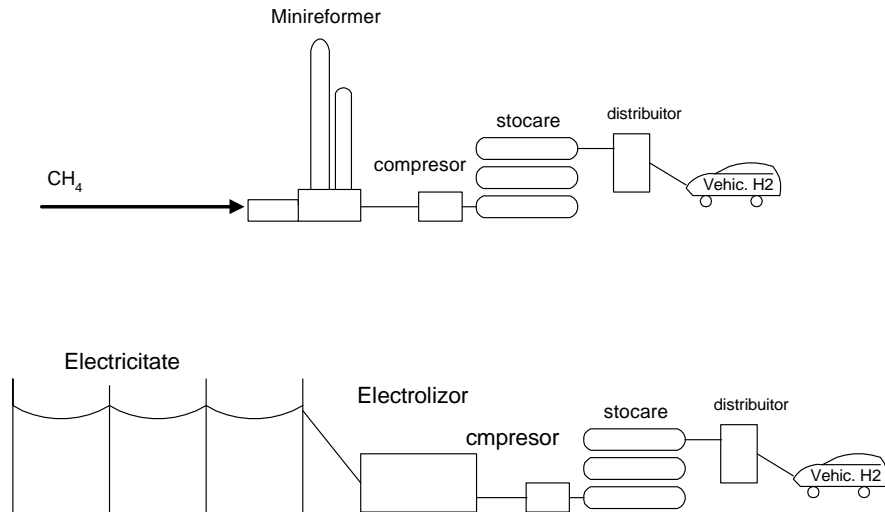


Figura 6. 17. Sistem local de obținere a hidrogenului

Dificultățile de depozitare, mai ales în cazul utilizării pilelor de combustie în propulsarea autovehiculelor, impun producerea acestuia prin tehnologii de reformare cu vapori de apă sau oxidare parțială a hidrocarburilor și alcoolilor inferiori. Procesul de reformare poate avea loc ‘ex situ’ cu stocare sau ‘in situ’ cu alimentare directă a pilei

Pentru vehiculele electrice, uzual se folosește reformarea cu vapori de apă a alcoolilor inferiori (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sau oxidarea parțială a benzinei în scopul utilizării infrastructurii existente pentru combustibilii clasici (volum de stocare minim și rețea de alimentare).

Reformarea metanolului cu abur are la bază reacția între abur și metanol la 200°C din care se produce H_2 , CO_2 , CO și exces de abur. Amestecul de reacție de la reformare este trecut în alt sistem de reacție pentru conversia catalitică a CO cu apă la CO_2 și H_2 , și

în continuare prin al treilea reactor pentru oxidarea selectivă, pe catalizatori de Pt, a CO la CO₂.

Amestecul final de gaze conține 70% H₂, 24 % CO₂, 6% N₂ și urme de CO.

Sistemul integrat pila de combustie- generator de H₂ prin reformarea metanolului este prezentat în figura 6.18

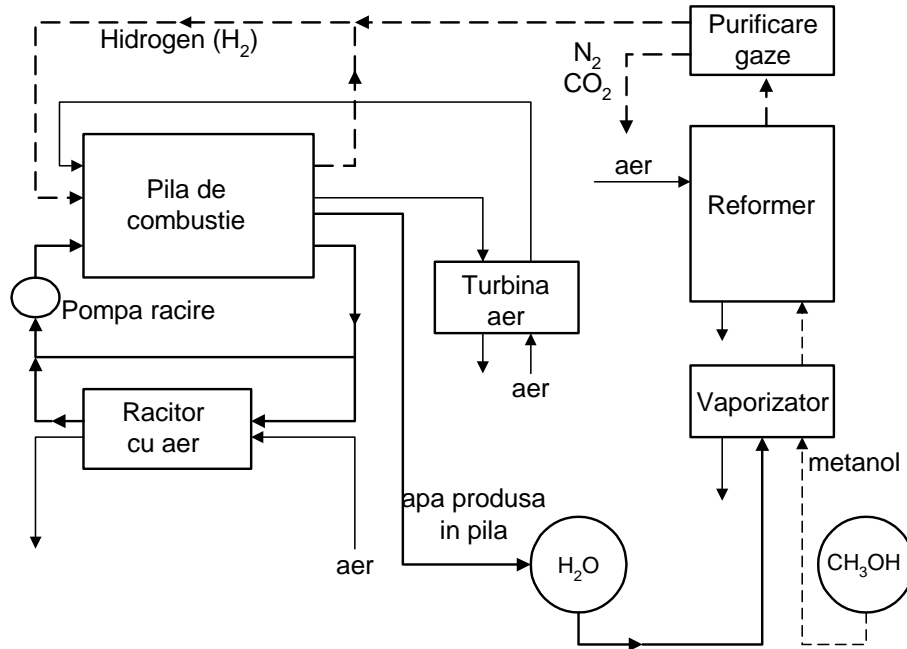


Figura 6.18. Pilă de combustie cu hidrogen generat prin reformarea metanolului

Pentru oxidare parțială, lichidul (benzina) este mai întâi vaporizat, după care este aprins și oxidat cu aer insuficient la cca 1000°C, producând H₂, CO, CO₂. Amestecul rezultat după oxidarea parțială este trecut prin reactorul de conversie catalitică cu apă a CO la CO₂ și prin cel de oxidare selectivă a CO la CO₂. Gazul final care rezultă conține 42% N₂, 38 %H₂, 18 % CO₂, 2% CH₄, și urme de CO. Sulfurul prezent în combustibilul inițial (metanol, benzină) trebuie eliminat pentru a evita otrăvirea catalizatorilor folosiți la electrozii pilei de combustie.

Hidrogenul obținut ca produs secundar în procesele din rafinării (reformare catalitică, piroliză) sau la fabricile de amoniac poate constitui de asemenea un combustibil atractiv pentru pilele de combustie utilizate în producția de energie electrică.

Pentru pilele care operează la temperatură ridicată (MCFC și SOFC) hidrogenul se poate obține și prin reformare internă folosind catalizatorul de la anod drept catalizator în reacția dintre combustibilul clasic (hidrocarburi) și apă.

Au fost dezvoltate și pile care utilizează drept combustibil hidrocarburi sau metanol fără convertirea lor intermediară în H₂. Schema unei pile care utilizează direct metanolul drept combustibil este prezentată în figura 6.19.

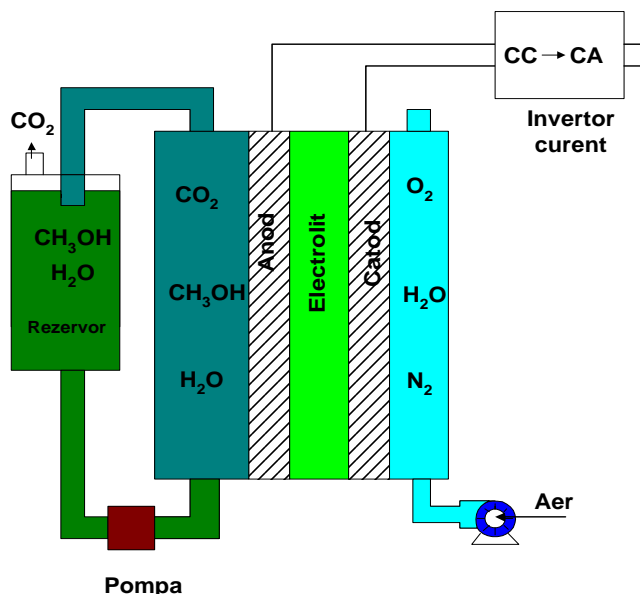
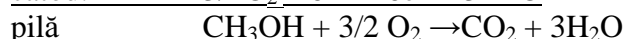
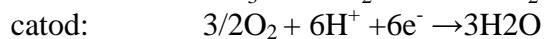
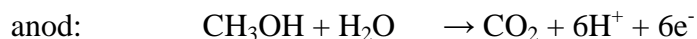


Figura 6.19. Pila de combustie cu metanol

Metanolul este oxidat la anod iar oxigenul din aer este redus la catod după următoarele reacții electrochimice:



Eficiența pilelor cu conversia directă a metanolului este mai mică decât cea a pilelor cu H_2 . Pentru a mări randamentul acestor pile este necesar să crească cantitatea de Pt depusă pe anod. Emisiile de CO_2 constituie, de asemenea, un dezavantaj pentru acest tip de pile. Eliminarea rezervorului de H_2 și (sau) a sistemului costisitor de reformare constituie premise atractive pentru utilizarea pilelor cu combustia directă a metanolului.

Aplicații industriale ale pilelor de combustie

Pilele de combustie au fost dezvoltate și utilizate mult timp în programele spațiale ca surse de energie și apă potabilă pentru astronauți. În ultimul deceniu aplicațiile pilelor de combustie s-au extins și la nivel terestru în domeniul propulsării automobilelor și al producerii de energie electrică în centrale staționare sau portabile. Randamentul mare în producția de energie electrică (fig. 6.20) și nivelul foarte redus al emisiilor poluante în comparație cu sistemele clasice bazate pe arderea combustibililor fosili, fac din pilele de combustie una din soluțiile alternative, fezabile, pentru producția de energie “curată” în viitor. La aceste avantaje se adaugă timpul mare de exploatare și întreținerea cu costuri reduse deoarece nu există dispozitive în mișcare.

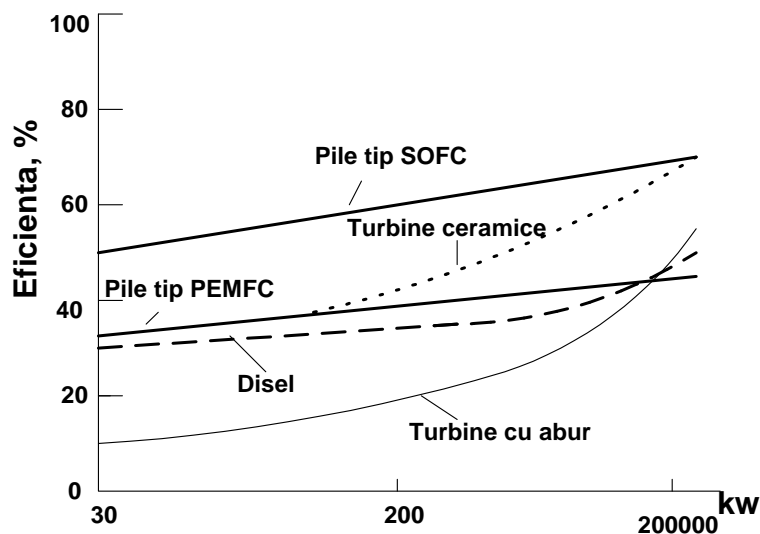


Figura 6.20. Eficiența unor sisteme de producție a energiei electrice

În domeniul producției de energie sunt deja în exploatare peste 200 pile cu electrolit acid fosforic (PAFC) cu o putere de 200KW fiecare, iar pentru următorii ani sunt deja lansate proiecte pentru centrale electrice cu puteri de 5-25MW. Pilele de combustie încep să devină o alternativă pentru consumul de energie electrică din zonele rurale, zonele izolate, eliminând rețelele de distribuție clasice. Combustibilul pentru pile poate fi metanul din rețelele de gaze naturale sau metanolul obținut prin fermentare din biomasa existentă în zona de utilizare. Pentru utilități casnice au fost dezvoltate pile cu electrolit pe bază de membrane de polimeri (PEMFC) de dimensiuni mici cu putere de până la 2,5 KW pentru care costul de fabricare este competitiv cu cel pentru alimentarea clasică cu energie electrică.

Un domeniu de utilizare promițător este realizarea autovehiculelor cu nivel de emisii “zero”. Folosirea pilelor de combustie alimentate cu combustibili (hidrogen, benzină sau metanol) pe infrastructura automobilelor clasice asigură un avantaj substanțial față de utilizarea bateriilor de acumulatori care necesită câteva ore pentru reîncărcare. Rezervorul de hidrogen lichid sau gaz, sau de carburant (benzină sau metanol) asigură o autonomie de rulare de cca 500km.

Pilele folosite în aceste aplicații sunt de tip PEMFC și PAFC.

Pilele PEMFC prezintă următoarele avantaje care le recomandă pentru astfel de utilizări[151]:

- densitate de putere mare ($0,5W/cm^2$ electrolit) ;
- randament termodinamic mare (cca 70%) ;
- electrolit solid compact și lipsit de acțiune corozivă ;
- demaraj rapid la temperaturi coborâte.

Inconvenientul major, pentru moment este costul relativ ridicat de cca 1750 \$/KW din care 50% revine plăcii bipolare, 35% electrolitului și 15% catalizatorului (Pt) [151]. O comparație între pilele PEMFC și PAFC este prezentată în tabelul 6.5.

În prezent firmele cele mai avansate în aplicarea pilelor de combustie PEMFC la autovehiculele electrice sunt: Ballard Power Systems Inc. din Canada și De Nora din Italia (tabelul.6.6.).

În anul 1993, Firma Ballard a pus în circulație un autobuz care folosește un sistem de pile format din 21 de module cu o putere de 5 kW, alimentate cu H₂ și aer, iar în anul 1995 un alt tip de autobuz alimentat cu o pilă de 250 kW. Performanțele autobuzelor cu pile sunt asemănătoare cu cele în varianta Diesel clasică. În Germania, Daimler Benz a prezentat în 1999 un autovehicul Mercedes A clase echipat cu o pilă alimentată cu H₂ obținut prin reformarea metanolului, cu o autonomie de 400 km la un consum de 38 l CH₃OH.

Tabelul 6.5. Caracteristicile unor pile de 20 KW pentru autovehicule electrice [151]

Tip de pilă	PEMFC	PAFC
Greutate pilă/greutate automobil (kg)	150/1250	250/1450
Volumul pilei (l)	120	200
Suprafața electrozilor (m ²)	5,6	8,3
Temperatura de funcționare (°C)	80-100	120-180
Cantitatea de platină (mg/cm ² electrod)	8	0,5
Tensiune elementului de pilă (V)	0,72	0,85
Densitatea de putere (mV/cm ²)	360	250
Randamentul energetic (CH ₃ OH)	0,51	0,57
Timp de punere în mișcare (min)	0	5

Tabelul 6. 6. Programe europene pentru automobile electrice echipate cu pile tip PEMFC

Producător pilă	De Nora	De Nora	Ballard
Programul	FEVER+ Renault	Hydrogen PSA	Nekar II DBenz
Costul programelor (MEURO)	5	7	30
Puterea pilelor (kW)	30	30	50
Tensiune (V)	90	60	180
Performanțe (kg/kW)	10	4	0,8
Conținut de Pt la electrozi(mg/cm ²)	1	0,8	
Prețul pilei (Euro/kW)	5000		3200
Hidrogen (condiții stocare)	Lichid 25K	Gaz 700 bar	Gaz 300 bar

În Franța, firma Fever împreună cu Renault și alți colaboratori au pus în circulație un Renault Laguna echipat cu o pilă de combustie de 30 kW alimentată cu H₂ stocat în

rezervoare criogenice. Autonomia de mers este de 500 km la o viteză de 120 km/h și un consum de 8 l de H₂ lichid.

În Japonia firmele Toyota și Mazda au realizat un automobil 4x4 care atinge o viteză de 125 km/h, echipat cu o pilă de 25 kW alimentată cu H₂ produs prin reformarea metanolului. USA are în dezvoltare un proiect original al firmei Khrysler care utilizează pentru obținerea hidrogenului un sistem de oxidare parțială a benzinei.