

134/2001 A08/4

Raport Badawczy

RB/87/2001

Research Report

**Ogniwa paliwowe – paliwa
alternatywne - metanol**

W. Ciechanowicz, Z. Uhrynowski

**Instytut Badań Systemowych
Polska Akademia Nauk**

**Systems Research Institute
Polish Academy of Sciences**



POLSKA AKADEMIA NAUK

Instytut Badań Systemowych

ul. Newelska 6

01-447 Warszawa

tel.: (+48) (22) 8373578

fax: (+48) (22) 8372772

Pracę zgłosił: dr inż. Piotr Holnicki

Warszawa 2001

Ogniwa paliwowe - paliwa alternatywne – metanol

W. Ciechanowicz

Z. Uhrynowski

Streszczenie

Wśród celów stawianych sobie przez autorów przy realizacji zadania planowego „Analiza systemowa problemów związanych z zastosowaniem w warunkach polskich biomasy jako źródła alternatywnego wobec paliw kopalnych” za szczególnie ważne uważa się określenie, czy i w jakim stopniu źródła energii przyszłości i technologie ich przemiany będą w stanie spełniać niezwykle istotne uwarunkowania, takie jak:

- neutralność wobec środowiska lub „czystość ekologiczna” ze względu na emisję gazów cieplarnianych do atmosfery,
- ciągłość dostawy i wielkość požądanej mocy wymaganej przez użytkownika w każdym miejscu kuli ziemskiej,
- zrównoważony rozwój ekonomiczny i społeczny w skali poszczególnych krajów, regionów i w skali globalnej, w długim horyzoncie czasowym,
- zapewnienie wysokiej sprawności przemiany surowców energetycznych,
- dążenie do tego, aby energia nie była dobrem ogólnie dostępnym.

Te trzy wymienione wymagania może w przyszłości spełnić:

- bioenergia, której surowcem wejściowym byłaby biomasa przetwarzana m. in. na metanol,
- technologie użycia metanolu, neutralne wobec efektu cieplarnianego.

Bioenergia w postaci metanolu jest jedynym nośnikiem energii, który może stać się paliwem czystych ekologicznie technologii napędu środków transportu. Są to ogniwa paliwowe bezpośrednio zasilane metanolem.

Metanol można produkować stosując gaz naturalny lub gaz powstały w wyniku gazyfikacji biomasy. Tylko to drugie rozwiązanie może stanowić paliwo neutralne wobec efektu cieplarnianego.

Za przyszłościową należy więc uznać strategię rozwoju sektora paliwowo energetycznego, której ogniwami będą: biomasa, metanol, ogniwa paliwowe.

Wstęp

Według prognoz energetycznych opracowanych w Stanach Zjednoczonych, istnieje groźba deficytu ropy na rynku światowym już w 2010 roku w ilości około 1.4 miliarda ton rocznie, co jest równoważne połowie wydobycia ropy w 1997 roku. W skali świata popyt na ropę wzrośnie do 2020 roku o 60 %. Wynika to z faktu, że wydobycie ropy zacznie maleć od 2010 roku, szczególnie z pól naftowych nie objętych stowarzyszeniem OPEC. To mogłoby powodować szok cenowy, ekonomiczną recesję w skali świata, a nawet groźbę wojny.

Według Amerykańskiego Instytutu Metanolu, a także firmy Daimler Chrysler oznacza to, że silniki zasilane benzyną muszą odejść w niepamięć. Mają wkrótce je zastępować, zanim mógłby nastąpić szok cenowy, układy napędowe metanol - ogniwa paliwowe.

Wśród wielu możliwych rozwiązań i pomysłów, ludzkość staje więc przed wyborem źródła energii przyszłości i technologii ich wykorzystywania, charakteryzujących się wysoką sprawnością i jakością przemiany surowców energetycznych.

Wydaje się, że najmniejsze ryzyko podejmowanych docelowych decyzji, dotyczących wyboru źródła energii i technologii wykorzystywania tego źródła, mogłoby zaistnieć, gdyby człowiek naśladował mechanizmy stworzone przez naturę. Chodzi tu o naśladowanie cyklu węgłowego, poprzez wykorzystywanie jako źródła energii podstawowego elementu tego cyklu, jakim jest biomasa, będąca produktem fotosyntezy. Biomasa, jako pierwotny nośnik energii, odpowiednio przemieniana może stanowić bioenergie, manifestującą się w postaci energii elektrycznej, paliw gazowych lub ciekłych.

Jak wynika z powyżej przedstawionych uwag, pierwszym warunkiem wyboru źródła energii przyszłości jest jego neutralność wobec środowiska lub „czystość ekologiczna” ze względu na emisję gazów cieplarnianych do atmosfery.

Jednakże istotny jest także warunek, aby źródło energii mogło zapewniać ciągłość dostawy i wielkość pożądaną przez użytkownika w każdym miejscu kuli ziemskiej.

Obecnie, te dwa warunki spełnia energia jądrowa i ma w przyszłości spełniać bioenergia, będąca produktem odpowiedniej przemiany biomasy uprawianej do celów energetycznych w skali globalnej. Rodzą się pytania, w jakim stopniu te źródła energii, a więc energia jądrowa i bioenergia oraz technologie ich przemiany mogą spełniać wymienione już wyżej i inne, równie istotne uwarunkowania, a więc:

- sprzyjanie zrównoważonemu rozwojowi zachowanie klimatu ze względu na efekt cieplarniany: warunku tego nie mogą spełniać paliwa kopalne,
- zrównoważony rozwój ekonomiczny i społeczny w skali poszczególnych krajów czy regionów oraz w skali globalnej, w długim horyzoncie czasowym, w tym zachowanie środowiska litosfery dla przyszłych pokoleń: warunku tego nie może spełniać energia jądrowa ze względu na wysoko radioaktywne długo żyjące odpady reaktorowe, które nie mogą być gromadzone w litosferze,
- zapewnienie wysokiej efektywności przemiany surowców energetycznych,
- dążenie do tego, aby energia nie była luksusem; warunku tego nie zapewni ropa z pól naftowych objętych stowarzyszeniem OPEC.

Te trzy wymienione wymagania może w przyszłości spełnić:

- bioenergia, której surowcem wejściowym byłaby biomasa, jako globalny system bioenergetyczny, manifestująca się między innymi w postaci metanolu, i
- technologie wykorzystywania metanolu, neutralne wobec efektu cieplarnianego.

Bioenergia w postaci metanolu jest jedynym nośnikiem energii, który może stać się paliwem czystych ekologicznie technologii napędu środków transportu. Są to ogniwa paliwowe bezpośrednio zasilane metanolem.

Metanol można produkować stosując gaz naturalny lub gaz powstały w wyniku gazyfikacji biomasy. Tylko to drugie rozwiązanie może stanowić paliwo neutralne wobec efektu cieplarnianego.

Za przyszłościową należy więc uznać strategię rozwoju sektora paliwowo-energetycznego, której ogniwami będą:

- biomasa,
- metanol,
- ogniwa paliwowe.

Wprowadzenie

Sprawność turbin gazowych ogranicza sprawność teoretyczna obiegu termodynamicznego Brytona, która wynosi 45 %. Przekroczenie tej granicy jest możliwe w przypadku przemiany energii biomasy w energię elektryczną na zasadzie reakcji chemicznej a nie na zasadzie obiegu termodynamicznego. Taką możliwość stwarzają ogniwa paliwowe.

Podobnie jak baterie, przewodzą one elektrony reakcji utleniająco-redukującej poprzez zewnętrzny obwód do katody. Jednakże, odmiennie niż baterie, ogniwa paliwowe są zasilane w sposób ciągły substancją reagującą, stanowiącą „paliwo”, które dostarczane do anody reaguje z tlenem na katodzie, w wyniku czego powstaje woda jako produkt utleniania. Ogniwa paliwowe działają jak generatory, ale z tą różnicą, że nie są silnikami cieplnymi. Wobec tego ich sprawność nie jest uwarunkowana ograniczeniem wynikającym z obiegu termodynamicznego, dotyczącego przemiany ciepła w pracę. Ogniwo paliwowe przemienia bezpośrednio energię swobodną reakcji chemicznej w pracę pożyteczną w postaci prądu stałego. Stwarza to szansę lepszego wykorzystania paliwa w porównaniu z dowolnym silnikiem cieplnym.

Proces ten może stanowić źródło energii w samochodach, autobusach, stacjonarnych źródłach energii i w urządzeniach przenośnych (telefonach komórkowych, notebokach). Istnieje pogląd, że ogniwa paliwowe mają możliwości takiego wpływu na rozwój przemysłu, jak to miało miejsce w przypadku mikroprocesorów, które przyczyniły się do rozwoju przemysłu informatycznego.

Jedną z motywacji rozwoju ogniw jest bardzo szybki spadek ich kosztów produkcji. Ponadto, w wielu miastach świata istnieje konieczność wprowadzania surowych norm ograniczających emisje zanieczyszczeń. W tym samym czasie w wielu krajach zachodzi proces unowocześniania systemów energetycznych poprzez wprowadzanie technologii o większej sprawności, niezawodności i malejącym oddziaływaniu na środowisko.

1. Ogniwa paliwowe

1.1 Elektroliza

Zjawisko przepływu prądu elektrycznego przez roztwory wodne kwasów, zasad i soli, wraz z towarzyszącymi im procesami chemicznymi, nosi nazwę elektrolizy. Ciecze, w których może się odbywać elektroliza, nazywamy elektrolitami.

Elektrolitami są także roztopione sole bezwodne, a więc ogrzane do temperatury wyższej od punktu topnienia.

Z roztworów kwasów, zasad lub soli wydzielają się: na katodzie - wodor lub metale, na anodzie - reszty kwasowe (Cl, SO₄, NO₃ itp.) lub grupa wodorotlenowa (OH). Dzieje się to pod wpływem pola elektrycznego, jakie wytwarzamy w elektrolicie między elektrodami, przykładając do nich napięcie.

Według hipotezy Arrheniusa (1887), kwasy, zasady i sole rozpadają się w roztworach wodnych nie na obojętne cząsteczki (np. NaCl, KNO₃) lecz na ich części składowe: na atomy wodoru, ewentualnie metali i na reszty kwasowe lub grupy OH; rozpad ten dokonuje się bez udziału pola elektrycznego. Rola pola elektrycznego sprowadza się tylko do przesuwania części składowych ku elektrodom. Dlatego musimy przyjąć, że części te posiadają ładunek elektryczny: atomy wodoru i metali - dodatni, gdyż chwytane są przez katodę, reszty kwasowe i OH - ujemny, gdyż chwytane są przez anodę. Owe naładowane elektrycznie atomy czy grupy atomów nazywamy jonami.

Wiadomo, że zjawisko elektrolizy występuje w czasie pracy akumulatora lub ogniwa galwanicznego, pierwszego ogniwa poznanego i używanego przez ludzi. Zasada działania pierwszego ogniwa galwanicznego Volty nasunęła Williamowi Grove pomysł budowy ogniwa paliwowego.

1.2 Rys historyczny rozwoju ogniw paliwowych

Jak wspomniano pierwszym ogniwem było ogniwo galwaniczne wynalezione przez Alessandro Voltę w 1800 roku. Było to ogniwo cynk - kwas siarkowy jako elektrolit - miedź. W wyniku podłączenia elektrod do źródła prądu elektroda miedziana pokrywała się wodorem.

William R. Grove, prawnik, a równocześnie fizyk amator, zademonstrował w roku 1839 nowe ogniwo, w którym, zamiast dostarczać energię elektryczną do elektrod, jak to czynił Alessandro Volta, zasilął elektrody wykonane z platyny wodorem i tlenem, w wyniku czego w obwodzie zewnętrznym ogniwa zaczął płynąć prąd. Tak powstało pierwsze ogniwo paliwowe.

W 1894 roku Wilhelm Ostwald, fizyko-chemik i filozof, laureat nagrody Nobla w 1909 roku, zorientował się jako pierwszy co do możliwości uzyskiwania wysokich sprawności ogniw paliwowych w wyniku bezpośredniej przemiany energii swobodnej reakcji chemicznych - energii chemicznej zawartej w paliwie - w energię elektryczną. Około 1900 roku oczekiwano, że ogniwa paliwowe staną się w ciągu kilku lat urządzeniami wytwarzającymi energię elektryczną i będą wykorzystywane do napędu pojazdów mechanicznych. Było to sto lat temu. Jednak w tym samym czasie Nikolaus Otto, konstruktor i przemysłowiec, osiągnął sukces opracowując i wdrażając do produkcji przemysłowej czterotaktowy silnik benzynowy o spalaniu wewnętrznym.

W dwudziestym stuleciu orędownikiem rozwoju ogniw paliwowych był Francis T. Bacon. Rozpoczął on badania nad ogniwem paliwowym w 1932 roku. Jego doświadczenie stało się podstawą dla opracowania ogniw paliwowych zastosowanych na statku kosmicznym Apollo, a następnie na statku Gemini.

W latach 50-tych, w USA i niektórych krajach Europy Zachodniej zaczęto podejmować wysiłki w celu zastosowania w ogniwach paliwowych takich paliw organicznych, jak: gaz ziemny, metanol i etanol, bezpośrednio jako paliwa. Kryzys energetyczny w 1974 roku stał się impulsem do rozpoczęcia wielu programów badawczych dotyczących technologii ogniw paliwowych, mogących mieć zastosowanie w energetyce i transporcie. Opracowano szereg odmian, jak: ogniwo zasadowe, fosforowe, wykorzystujące tlenki metali jako elektrolit, polimerowe i węglanowe.

Przez wiele lat badano możliwość zasilania ogniw paliwowych pośrednio paliwem węglowodorowym, w wyniku stosowania tak zwanych reformatorów. W systemach tych, w wyniku odpowiednich reakcji, produktem rozkładu węglowodorów był wodór, stanowiący „paliwo” w procesie elektrolizy zachodzącym w ogniwie.

W sierpniu 1999 roku firma amerykańsko-kanadyjska Ballard oznajmiła o opracowaniu ogniwa paliwowego zasilanego bezpośrednio metanolem pod nazwą Makr 900, oznaczonego symbolem FC5, w którym proces reformowania metanolu w wodór zachodzi wewnątrz ogniwa. Dwa dni po tym ogłoszeniu Ford Motor Co. zawiadomił o rozpoczęciu budowy prototypu samochodu osobowego na bazie samochodu Focus, napędzanego ogniwem paliwowym. Samochód ten oznaczono symbolem FC5.

Drugim wydarzeniem 1999 roku była informacja o opracowaniu przez wspólną niemiecko-amerykańską firmę Siemens-Westinghouse ogniwa ceramicznego (Solid Oxide Fuel Cell) zasilanego bezpośrednio paliwem węglowodorowym, zawierającym wodór i tlenek węgla. W zaproponowanym rozwiązaniu proces reformowania zachodzi wewnątrz ogniwa. Ogniwo pracuje w zakresie 800 - 1000 °C i może przyczynić się do znacznego zwiększenia sprawności układów wytwarzania energii elektrycznej.

1.3 Zasada działania i klasyfikacja ogniw paliwowych

Rozważmy przykład ogniwa zasilanego wodorem, jako paliwem, przedstawionym na rys. 5 [57]. Na anodzie wodór rozpada się na protony, dodatnie jony wodoru i elektrony według reakcji anodowej:

- reakcja anodowa



Protony przesuwały się do katody, podobnie jak elektrony poprzez obwód zewnętrzny łączący anodę z katodą. W rezultacie protony i elektrony uczestniczą na katodzie w reakcji z tlenem, określonej poniżej:

- reakcja katodowa

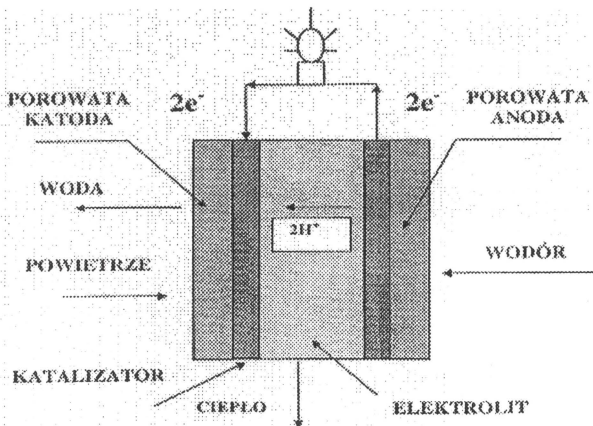


gdzie: e^- - elektron; H^+ - dodatni jon wodoru.

Dotychczas opracowywane ogniwa paliwowe można klasyfikować ze względu na:

- stosowane paliwo,
- zastosowany elektrolit,
- temperaturę pracy,
- materiał elektrody.

Zgodnie z tą klasyfikacją podaje się poniżej opracowywane rodzaje ogniw; przyjęto nazewnictwo i oznaczenia stosowane w literaturze anglosaskiej.



Rys. 5. Schemat ogniwa paliwowego wodorowo-tlenowego

1. OGNIWO PALIWOWE ZASADOWE - AFC (Alkaline Fuel Cell)

Ogniwo zasadowe zasilane wodorem o elektrolicie zasadowym, roztwór wodny KOH. Przy koncentracji 85 % KOH temperatura pracy wynosi około 250 °C, przy koncentracji 35 - 50 % KOH temperatura pracy nie przekracza 120 °C. Elektrody są wykonane z metalu lub węgla.

Reakcje zachodzące w ogniwie są następujące:



2. OGNIWO PALIWOWE FOSFOROWE - PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

Kwas fosforowy, jako elektrolit w ogniwie paliwowym, był zastosowany po raz pierwszy przez firmę Pratt and Whitney w końcu lat 60-tych do zastosowań niekosmicznych. Ten typ elektrolitu umożliwia pracę ogniwa paliwowego z paliwem typu gaz ziemny lub paliwo węglowodorowe.

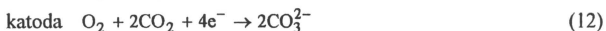
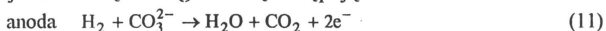
Reakcje zachodzące w ogniwie są następujące:



3. OGNIWO PALIWOWE WĘGLANOWE - MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

Ogniwo zasilane mieszaniną wodoru i tlenku węgla, elektrolit w postaci węglanów w stanie ciekłym, KLiCO_3 , temperatura pracy około 650°C , elektrody metalowe.

Reakcje zachodzące w ogniwie są następujące:



4. OGNIWO WYKORZYSTUJĄCE TLENKI METALI, CERAMICZNE - SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

Ogniwo zasilane mieszaniną wodoru i tlenku węgla, o elektrolicie stanowiącym tlenki metalu (cyrkonu i itru), ZrO_2 i Y_2O_3 , posiadające zdolność przewodzenia jonów, temperatura pracy w zakresie $800 - 1000^\circ\text{C}$, elektrody ceramiczne.

Reakcje zachodzące w ogniwie są następujące:



5. OGNIWO PALIWOWE POLIMEROWE - PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)

Ogniwo zasilane wodorem, elektrolit w postaci polimeru, temperatura pracy nie przekraczająca 100°C , elektroda węglowa.

Reakcje zachodzące w ogniwie są następujące:



1.4 Sprawność ogniwa paliwowego

Wodór jako paliwo i tlen jako utleniacz mogą zachowywać swój stan w temperaturze pokojowej, ale gwałtownie eksplodują po podgrzaniu do temperatury 580°C . Reakcja spalania w gazach poniżej temperatury 580°C może być wywołana iskrą, co zachodzi w silniku cieplnym. Elektrolit w obecności odpowiedniego katalizatora w ogniwie paliwowym może powodować wzrost szybkości zachodzenia reakcji wodoru i tlenu w temperaturze poniżej 580°C . Należy zauważyć, że reakcja wodoru z tlenem, nie prowadząca do zapłonu, może zachodzić w ogniwie paliwowym także powyżej temperatury 580°C , ponieważ występuje w ogniwie kontrolowana separacja wodoru od tlenu. Proces zachodzący w ogniwie jest procesem elektrochemicznym, a w silniku cieplnym - procesem termicznym. Różnica tych dwóch metod przemiany energii w pracę poży-

teczną jest istotną przyczyną powodującą, że sprawność ogniwa paliwowego różni się od sprawności silnika cieplnego.

Sprawność termiczną przemiennika energii określa się jako stosunek pracy pozytywnej, którą uzyskuje się w wyniku reakcji paliwa z tlenem, do zmiany energii chemicznej nagromadzonej w paliwie, ogólnie nazywanej energią cieplną, a mianowicie

$$\eta = \text{praca pozytyczna} / \Delta H \quad (17)$$

gdzie ΔH - stanowi przyrost entalpii H , wyrażający całkowitą wartość kaloryczną reakcji spalania, (nazywanej także pracą nieobjętościową, w przeciwieństwie do pracy objętościowej jako pracy absolutnej).

Willard Gibbs opisał odwracalną reakcję chemiczną za pomocą entalpii swobodnej

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

gdzie: T - temperatura, S - entalpia, $T * \Delta S$ - charakteryzuje wymianę ciepła z otoczeniem.

W równaniu (18) zmiana entalpii swobodnej ΔG określa maksymalną pracę jaką może być odzyskana podczas przemiany chemicznej. Teoretyczna sprawność reakcji w idealnych warunkach, w jakich może zachodzić, określa zależność

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \quad (19)$$

Sprawność ogniwa paliwowego nie jest ograniczona sprawnością cyklu Carnota, która dotyczy przemiany ciepła w pracę. Przemiana ona bowiem bezpośrednio energię swobodną reakcji chemicznej w pracę pozytyczną prądu stałego. Podobnie jak w przypadku procesów termodynamicznych, tak i w przypadku reakcji chemicznych można rozważać pracę maksymalną reakcji izotermiczno-izobarycznej (zachodzącej przy stałej temperaturze i stałym ciśnieniu), L'_{\max} , którą określa zależność

$$L'_{\max} = G_1 - G_2 = nFE \quad (20)$$

gdzie: $G_1 - G_2$ - zmiana entalpii swobodnej, n - liczba elektronów przenoszonych w reakcji, E - siła elektromotoryczna ogniwa, F - stała Faradaya, określająca liczbę kulombów (jednostek ładunku elektrycznego) przypadających na 1 kmol reakcji.

Sprawność ogniwa paliwowego określa się na podstawie zmiany entalpii swobodnej reakcji zachodzącej w ogniwie, a mianowicie



gdzie produktem jest woda w postaci cieczy.

Przy temperaturze 25°C i ciśnieniu 1 atmosfery energia chemiczna reakcji wodoru - tlen wynosi 286 kJ/mol, a energia swobodna pracy osiągalna dla wykonania pracy pozytywnej jest równa 237.3 kJ/mol. Oznacza to, że sprawność termiczna idealnego ogniwa paliwowego działającego w przemianie odwracalnej w normalnych warunkach atmosferycznych byłaby równa 0.83.

W rzeczywistym ogniwie zachodzą jednak procesy termodynamiczne nieodwracalne w przeciwieństwie do ogniwa idealnego, które charakteryzuje się obecnością procesów termodynamicznych odwracalnych (patrz Uzupełnienie). Stąd wniosek, że występują wtedy nieodwracalne straty, obniżające sprawność termodynamiczną ogniwa [58, 59, 60]. Źródłem tych strat są:

1. polaryzacja aktywacji,
2. polaryzacja omowa,
3. polaryzacja koncentracji.

Polaryzacja aktywacji jest bezpośrednio uzależniona od szybkości reakcji elektrochemicznych. Istnieje podobieństwo pomiędzy reakcjami elektrochemicznymi i chemicznymi, ponieważ w obydwóch reakcjach występuje bariera aktywacji, którą muszą pokonać reagujące cząsteczki. Udział w powstawaniu polaryzacji aktywacji ma: proces absorpcji reaktantów, transfer elektronów i rodzaj powierzchni elektrod.

Straty omowe są powodowane oporem przepływu jonów przez elektrolit a także oporem przepływu elektronów przez materiał elektrod.

W przypadku rzeczywistych gęstości prądu, głównym zjawiskiem przyczyniającym się do polaryzacji koncentracji jest powolne zachodzenie reakcji elektrochemicznych. Wynikają one z warunków, w jakich zachodzi dyfuzja reaktantów poprzez elektrolit. Polaryzację koncentracji stanowi różnica potencjałów wynikająca ze zmiany koncentracji na elektrodzie.

Sprawność rzeczywistego ogniwa paliwowego można wyrazić jako stosunek napięcia ogniwa rzeczywistego do napięcia ogniwa idealnego, w którym brak jest jakichkolwiek strat. Jak wiadomo, napięcie rzeczywiste w stosunku do napięcia w stanie idealnym jest pomniejszone o straty powodowane polaryzacją i oporem omowym ogniwa. Mając to na uwadze, sprawność termodynamiczna wyrażona jako stosunek napięć przyjmuje następującą postać:

$$\eta = \frac{\text{praca pożyteczna}}{\Delta H} = \frac{\text{moc pożyteczna}}{(\Delta G/0.83)} = \frac{(0.83) * \text{NAPIĘCIE RZECZYWISTE}}{\text{NAPIĘCIE IDEALNE}} \quad (22)$$

Idealne napięcie ogniwa działającego w przemianie odwracalnej wodoru i tlenu przy 1 atmosferze i 25°C wynosi 1.229 V. Sprawność termodynamiczną, wyrażoną jako relacja napięć, przedstawia zależność

$$\eta = 0.83 * V_{\text{rzecz.}} / V_{\text{ideal.}} = 0.83 * V_{\text{rzecz.}} / 1.229 = 0.675 V_{\text{rzecz.}} \quad (23)$$

Ogniwo paliwowe może działać przy różnych gęstościach prądu, wyrażonych jako mA/cm². Odpowiadające tym gęstościom napięcie ogniwa określa sprawność ogniwa paliwowego. Zmniejszając gęstość prądu zwiększa się napięcie ogniwa, a tym samym sprawność ogniwa paliwowego. W miarę zmniejszania gęstości należy powiększać aktywną powierzchnię ogniwa dla zachowania tej samej mocy. Oznacza to, że wzrostowi sprawności będzie towarzyszył wzrost kosztów budowy i równocześnie spadek kosztów eksploatacji.

Należy wspomnieć, że stwierdzenie iż sprawność ogniwa paliwowego jest wyższa dlatego, bo nie ogranicza jej sprawność cyklu Carnota, jest tak długo słuszne, dopóki sprawność silnika cieplnego będzie ograniczana technologią materiałów nie dopuszczającą pracy silnika cieplnego w wysokich temperaturach.

1.5 Znaczenie

Ogniwa paliwowe mają kilka atrakcyjnych zalet dotyczących wytwarzania energii elektrycznej na obszarach zabudowanych. Są to:

- wysoka sprawność (powyżej 50 %) przy pełnym i częściowym obciążeniu dla siłowni o małej mocy (2-10 MW),
- bardzo niski poziom emisji tlenków azotu i siarki,
- zwarta budowa nie powodująca hałasu,
- konstrukcja modułowa zapewniająca krótki cykl budowy,
- eksploatacja bez dozoru, możliwe szybkie zmiany obciążenia, duża niezawodność.

1.6 Zasada działania ogniwa paliwowego jako układu skojarzonego

Paliwem uczestniczącym bezpośrednio w reakcji elektrochemicznej ogniwa paliwowego jest czysty wodór. Tylko dwa rodzaje ogniw paliwowych są zasilane bezpośrednio wodorem: ogniwo zasadowe i polimerowe. Pozostałe ogniwa są zasilane węglowodorami, w których znaczący udział może mieć tlenek węgla. W przypadku zasilania ogniwa węglowodorami, musi ono być skojarzone z procesami reformującymi pierwotne nośniki energii, takie jak: gaz naturalny, węgiel lub biomasa, do postaci wodoru.

Aby paliwa kopalne lub biomasa mogły być wykorzystane jako źródła paliwa dla ogniw paliwowych, muszą być spełnione następujące warunki:

- paliwa w postaci stałej muszą być przetworzone do postaci gazowej lub ciekłej (gaz niskokaloryczny, wysokokaloryczny, metan lub metanol), a następnie:
- metan (naturalny gaz), produkty zgazowania lub upłynniania węgla lub biomasy, a także niektóre produkty rafinacji ropy winny uczestniczyć w reakcjach chemicznych, których produktem jest głównie wodór.

Zgazowania lub upłynniania paliw stałych dokonuje się w urządzeniach gazyfikujących lub upłynniających. Te urządzenia nie mogą współpracować bezpośrednio z ogniwami paliwowymi.

Z ogniwami paliwowymi mogą pośrednio lub bezpośrednio współpracować układy reformujące paliwa gazowe lub ciekłe według odpowiednich reakcji, których produktem końcowym ma być wodór i dwutlenek węgla. Procesy te, a tym samym urządzenia w których one zachodzą, będziemy identyfikować jako pośrednie lub bezpośrednie reformowanie, względnie pośredni lub bezpośredni reforming.

Zarówno urządzenia chemicznego przetwarzania jak i reformowania obejmują procesy przygotowujące paliwa do pracy w ogniwach paliwowych. W wyniku uzyskuje się wodór, który wspólnie z utleniaczem zasila w sposób ciągły ogniwo paliwowe.

Jak wspomniano poprzednio wodór może być produktem reformowania paliw węglowodorowych lub produktem elektrolizy wody. Tlen uzyskuje się z powietrza.

Ogniwo paliwowe w wyniku elektrolizy wodoru i tlenu wytwarza energię elektryczną, wodę i ciepło. Produktem jest także CO₂, który uchodzi do atmosfery, jeśli źródłem wodoru są odpowiednie reakcje reformowania CO lub CH₄. Reakcje te muszą zachodzić przy odpowiedniej temperaturze i ciśnieniu. W związku z tym ogniwo paliwowe, działające jako źródło energii elektrycznej, musi stanowić układ skojarzony z urządzeniami:

- reformowania paliw węglowodorowych,
 - produkującymi tlen,
 - usuwającymi produkty uboczne,
- a także z układem
- odprowadzającym ciepło reakcji egzotermicznych zachodzących w ogniwie.

Skojarzony układ ogniw paliwowych, traktowany jako system energetyczny, obejmuje:

- procesor paliwa, a więc procesy reformowania węglowodorów,
- technologie wykorzystywania ciepła reakcji egzotermicznych zachodzących w ogniwie.

1.6.1 Przygotowywanie paliwa do pracy w ogniwach paliwowych

Paliwem zasilającym proces elektrolizy jest wodór. Natomiast paliwem zasilającym system ogniw paliwowych, oprócz wodoru, mogą być węglowodory (metan będący gazem naturalny, względnie produkty zgazowywania węgla lub biomasy, a następnie

dalszego przetwarzania gazu niskokalorycznego do postaci gazu wysokokalorycznego lub metanolu). Technologia przygotowania paliwa do pracy w układzie ogniwi paliwowych zależy od rodzaju paliwa zasilającego ogniwo i od rodzaju ogniwa paliwowego. W przypadku ogniwa typu PAFC paliwo musi być bogate w wodór, zawierając mniej niż 5 % CO. Paliwo typu PEFC nie toleruje obecności CO, podczas gdy ogniwa typu MCFC i SOFC akceptują obecność CO poprzez wodną reakcję zwrotną, która może zachodzić wewnątrz tych ogniw. Przygotowanie paliwa dla ogniw paliwowych może być realizowane w zewnętrznym urządzeniu reformującym usytuowanym poza ogni-
wem lub w wewnętrznym urządzeniu reformującym.

Przygotowanie wodoru

W większości przypadków wodór jest uzyskiwany w wyniku odpowiedniej przemiany paliw węglowodorowych. Musi jednak spełniać odpowiednie wymagania, szczególnie ze względu na zawartość ewentualnych zanieczyszczeń.

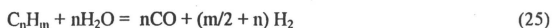
Przygotowanie gazu naturalnego

Naturalny gaz zawiera związki siarki. Muszą one być usunięte, ponieważ ogniwa paliwowe i katalizatory reformingów nie tolerują ich obecności. Naturalny gaz jest zwykle reformowany do wodoru i tlenku węgla w parowym reformingu. Parowy reforming jest procesem charakteryzującym się największym wydatkiem wodoru spośród znanych metod reformowania paliw węglowodorowych. Reakcję parowego reformingu określają równania:

dla metanu:



i dla węglowodorów:



Reakcja parowego reformingu jest silną reakcją endotermiczną, wymagającą zasilania ciepłem.

Przygotowanie gazów niskokalorycznych bogatych w tlenek węgla

Wykorzystuje się tak zwaną reakcję zwrotną



Przygotowanie paliw ciekłych

Ciekłe paliwa, takie jak nafta lub olej silnikowy, mogą być reformowane w reaktorach utleniających według reakcji



Reakcja ta jest silnie egzotermiczna i jej przebieg nie zależy od ciśnienia. Proces zachodzi na ogół pod ciśnieniem 20 - 40 atmosfer.

Przygotowanie węgla

Przygotowania węgla do pracy w ogniwach paliwowych dokonuje się poprzez niskokaloryczne zgazowywanie w jednym z trzech rodzajów gazyfikatorów: o złożu przepływowym, fluidalnym lub usypowym. W gazyfikatorach tych, jako czynnik gazyfikujący, stosuje się parę i powietrze lub tlen. Gazyfikatory o złożu przepływowym wytwarzają gaz o niskiej temperaturze (425 do 650°C), zawierający takie produkty lotne, jak: metan, etan i ciekłe węglowodory. Gazyfikator o złożu usypowym wytwarza gaz wysokotemperaturowy (powyżej 1260°C) nie zawierający produktów lotnych i cie-

kłych. Gazyfikatory fluidalne wytwarzają gaz o temperaturze pośredniej, a więc znajdujący się w granicach 925 - 1040°C.

Ciepło wymagane w procesie gazyfikacji stanowi ciepło reakcji egzotermicznej procesu utleniania węgla. Gaz powstały w wyniku zgazowywania zawiera wiele zanieczyszczeń, które muszą być usunięte przed wykorzystaniem produktu zgazowywania w ogniwie paliwowym. Są to H₂S, COS, NH₃, HCN, pył, oleje i fenole.

Przygotowanie biomasy

Analogicznie jak w przypadku węgla, przygotowanie biomasy do pracy w ogniwach paliwowych dokonuje się poprzez niskokaloryczne zgazowywanie. Dostępną technologią zgazowywania biomasy jest zgazowywanie fluidalne. Technologia ta jest bardzo podobna do technologii zgazowywania węgla, a więc wykorzystuje gazyfikator i system oczyszczania. Produkt zgazowywania biomasy będzie jednak zawierał nieznaczne ilości związków siarki, w porównaniu do produktu zgazowywania węgla.

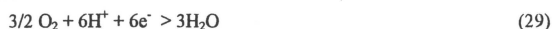
Przygotowanie metanolu

W ogniwie bezpośrednio zasilanym metanolem typu DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), transformacja metanolu do wodoru odbywa się bezpośrednio w ogniwie zgodnie z reakcją

anoda



katoda



łącznie



gdzie znak nierówności > oznacza, że nie wszystkie metanol dostarczany do ognia może uczestniczyć w procesie wydzielania wodoru.

1.6.2 Wykorzystanie ciepła odpadowego

Ciepło odpadowe jest to ciepło wytwarzane wewnątrz ognia w trakcie reakcji egzotermicznych, które nie uczestniczy w procesie reformowania paliwa ani w układach współpracujących z ogniwem paliwowym.

Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe, takie jak MCFC i SOFC, są w stanie wytwarzać znaczne ilości wysokociśnieniowej pary przegrzanej dzięki wysokiej temperaturze ciepła odpadowego. W przypadku elektrowni o mocy rzędu 100 do 200 MW ciepło odpadowe może być wykorzystywane w obiegu obniżającym obieg Rankina turbiny parowej.

Obieg obniżający stanowi turbina organiczna pozwalająca efektywniej wykorzystywać entalpię w zakresie niskich temperatur, aniżeli tego można dokonać stosując turbiną parową. Czynnikiem pracującym w turbinie organicznej są ciecze organiczne ropopochodne [patrz Uzupelnienie].

1.7 Stan rozwoju ogniw paliwowych

1.7.1 Ogniwo paliwowe zasadowe - AFC

Zasadowe ogniwo paliwowe: działają zadowalająco przy niskich temperaturach, uzyskują sprawność 50 % przy temperaturze otoczenia 20°C, charakteryzują się wysoką gęstością prądu rzędu 8 A/cm² [61]. Maksymalna sprawność, jaką można uzyskać stosując czysty wodór, wynosi 62,5 % [62]. Stosowanie katalizatorów platynowych umożli-

liwia uzyskiwanie wysokich gęstości mocy, co jest wymagane w zastosowaniu ogniwi do celów badań kosmicznych i militarnych. Woda, jako produkt uboczny działania ogniwi, była i jest ciągle jedynym źródłem dostępnej wody dla załóg pojazdów i promów kosmicznych.

Zasadowe ogniwa mają zastosowanie w technologiach kosmicznych i militarnych (łódzie podwodne). Ogniwa te są rozwijane lub produkowane przez następujące firmy: Pratt and Whitney, United Technologies Corporation - USA, Siemens, Howaldtswerke Deutsche Werft, Ingenieurkontor Lubeck, Ferrostal AG - Republika Federalna Niemiec, Enleco N.V. - Belgia [63].

1.7.2 Ogniwo paliwowe fosforowe - PAFC

Ogniwo składa się z następujących trzech głównych elementów

1. procesora paliwa, obejmującego reforming i reakcję zwrotną gazu wodnego, przetwarzającego paliwo w gaz bogaty w wodór, gdzie ciepło reakcji endotermicznej jest dostarczane w postaci pary i w wyniku spalania gazów odpadowych ogniwa,
2. zestawu ogniwi, w których paliwo przemieszcza się przez ogniwa, gdzie jest wykorzystywane około 80 % wodoru, a gaz odpadowy powraca do procesora paliwa,
3. alternatora prądu zmiennego, przetwarzającego prąd stały wytwarzany przez ogniwo paliwowe w prąd zmienny.

Stosując jako paliwo gaz naturalny można uzyskać sprawność rzędu 40-45 % [58]. Gas Research Institute i United Technologies Corporation (U.T.C.), firmy z USA, wspólnie opracowały serię 46 elektrowni o mocy 40 kW. Elektrownie te powstały w wyniku programu badawczego rozpoczętego w 1967 roku. Sprawność przetwarzania gazu ziemnego w energię elektryczną i ciepło wynosiła 40 %. Firma International Fuel Cell (I.F.C.) z USA, wspólnie z firmą Toshiba z Japonii, opracowała serię fosforowych ogniwi paliwowych o mocy 200 kW. Program badawczy w tej dziedzinie rozpoczęła w 1971 roku firma United Technologies Corporation wspólnie z Electric Power Research Institute (E.P.R.I), USA, i Departamentem Energii USA. W 1976 roku przedstawiono pilotowe siłownie o mocy 1 MW i 4,5 MW. Firma Tokyo Electric Power Company (T.E.P.C.) zastosowała siłownię o mocy 4,5 MW jako napęd w pojazdach mechanicznych.

Fosforowe ogniwa paliwowe były także przedmiotem badań prowadzonych przez firmy: Energy Research Corporation i Westinghouse Electric. Planowano budowę siłowni o mocy 7,5 MW [63]. W Japonii zorganizowano program, sponsorowany przez "Ministerstwo Handlu Zagranicznego i Przemysłu", mający na celu ulepszyć sprawność wykorzystywania paliw kopalnych. Jednym z elementów tego programu była budowa dwóch siłowni, każda o mocy 1 MW, przez konsorcjum następujących firm: Hitachi, Toshiba, Mitsubishi i Fuji Electric. Następnie wspólnie z firmą Sanyo realizowano oddzielne programy, których celem było zbudowanie siłowni o mocy 5 MW. W Japonii, kraju, w którym zapotrzebowanie na paliwa pokrywa się całkowicie importem, a środowisko miast jest niesłychanie zagęszczone, potencjalne korzyści płynące ze stosowania ogniwi paliwowych są bardzo doceniane. Ponadto istnieje wielki potencjalny rynek eksportu ogniwi paliwowych w krajach południowo wschodniej Azji.

Fosforowe ogniwo paliwowe jest jedynym ogniwiem dostępnym obecnie w handlu. Ogniwa o łącznej mocy ponad 60 MW pracują jako układy ekspozycyjne lub są testowane. Moc większości z nich zawiera się w granicach 50 - 200 kW. Największa jednostka działająca jako generator prądu stałego posiada moc 11 MW. Mają one zastosowanie jako skojarzone źródła energii wytwarzając energię elektryczną i ciepło. Głów-

nymi producentami tych ogniw są: International Fuel Cell Corporation, USA, Fuji Electric Corporation, Toshiba Corporation i Mitsubishi Electric Corporation, Japonia [64, 65, 66, 67]. Dla poprawy konkurencyjności ekonomicznej ogniw fosforowych w porównaniu z innymi ogniwami, konieczny jest dalszy wzrost gęstości mocy oraz redukcja kosztów.

1.7.3 Ogniwu paliwowe węglanowe - MCFC

Pionierskie prace dotyczące rozwoju ogniw paliwowych wykorzystujących węglany wykonali w latach 1950-tych Broers i Ketelaar w Centralnym Technicznym Instytucie w Holandii. Ogniwu to stwarza duże możliwości zastosowania w energetyce przy wykorzystywaniu paliw węglowodorowych. Mogą one stanowić tak zwany obieg podwyższający w obiegu Rankine'a turbiny parowej, podnosząc sprawność ogólną systemu. Względnie mogą być stosowane bezpośrednio jako siłownie, co jest istotną zaletą, osiągając sprawność do 60-65 %. Wiele firm prowadzi prace badawcze nad opanowaniem produkcji tego typu ogniwa. W USA prace prowadzą firmy: U.T.C., Energy Research Corporation i Institut of Gas Technology, w Japonii - Hitachi, Mitsubishi, Toshiba i Ishikawajima Harima, także firmy w Holandii i we Włoszech [61]. Najbardziej zaawansowane prace są prowadzone przez Energy Research Corporation. Ich celem jest opanowanie produkcji na skalę przemysłową tak zwanego bezpośrednio działającego ogniwa paliwowego (direct fuel cell). Eliminuje ono procesor paliwa i związany z nim obieg wymiany ciepła. Moc pojedynczego modułu takiego ogniwa wynosi 2 MW. Miał być on dostępny w sprzedaży w 1996 roku. Energy Research Corporation opracowało również projekt siłowni o mocy 200 MW, wykorzystującej ogniwa paliwowe węglanowe MCFC, w której paliwem jest niskokalorycznie zgazowywany węgiel.

Ogniwu MCFC są uważane za drugą generację ogniw paliwowych dostępnych na rynku, po ogniwach typu PAFC. Obecnie dwie firmy przemysłowe w USA aktywnie dążą do komercjalizacji MCFC. Są to Energy Research Corporation i MC Power Corporation. Produkcją przemysłową omawianych ogniw w Europie i Japonii zajmują się: Brandstofel Nederland (BCN), Deutsche Aerospace AG, Ansaldo, Włochy, Hitachi, Ishikawajima Harima Heavy Industries, Mitsubishi Electric Corporation and Toshiba Corporation w Japonii.

W latach 60-tych materiałem elektrod w wielu przypadkach były drogie metale. Również w latach 70-tych materiał elektrod i elektrolitu (węglanu w stanie ciekłym) nie ulegał zmianie. W latach 80-tych nastąpiła ewolucja w technologii produkcji struktur elektrolitu. W ciągu ostatnich 20 lat gęstość mocy, liczona na jednostkę powierzchni, wzrosła z 10 mW/cm² do ponad 150 mW/cm².

Jeśli ogniwu pracuje przy ciśnieniu atmosferycznym, to okres pracy MCFC może wynieść 40000 godzin. Praca ogniwa przy podwyższonym ciśnieniu będzie wymagać dalszych wysiłków.

W konwencjonalnym układzie ogniwa MCFC przygotowuje się paliwo węglowodorowe do bezpośredniej pracy w ogniwie w tak zwanym **procesorze paliwa**, którego zadaniem jest wyodrębnienie z paliwa wodoru, a także pozostałych składników jak CO i CO₂. Wodór wchodzi następnie w reakcję z tlenem.

Włączenie do układu ogniwa typu MCFC tak zwanego wewnętrznego reformingu paliwa węglowodorowego ma na celu eliminowanie procesora paliwa usytuowanego poza ogniwem. W ten sposób tworzy się bardziej zwarty i prostszy konstrukcyjnie układ procesor - ogniwo paliwowe. Koncepcja ta okazuje się bardzo praktyczna w przypadku wysokotemperaturowych ogniw paliwowych, gdzie reakcje parowego reformingu wymagają pracy w obecności katalizatora. Połączenie reakcji zachodzących w reformingu i reakcji elektrochemicznej utleniania wodoru w ogniwie paliwowym pozwala bezpo-

średnio zasilać układy ogniw paliwowych paliwami węglowodorowymi, chociaż „paliwem” ogniwa paliwowego pozostaje wodór.

W przypadku wewnętrznego reformingu ogniwa typu MCFC rozróżnia się:

- wewnętrzny pośredni reforming, którego zadaniem jest reformowanie gazu, w skład którego wchodzi: H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O , i który przemieszcza się do
- wewnętrznego bezpośredniego reformingu reformującego metan do wodoru zgodnie z reakcją



Zachodzi ona równocześnie: z elektrochemicznym utlenianiem wodoru, występującym w przestrzeni anody, zgodnie z zależnością



gdzie e^- oznacza podwójny ujemny ładunek, i z reakcją zachodzącą na katodzie



Reformowany gaz, w wewnętrznym pośrednim reformingu, w skład którego wchodzi H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O , jak powiedziano powyżej, przemieszcza się do wewnętrznego bezpośredniego reformingu. Para powstała jako produkt reakcji (32) uczestniczy w wodnej zwrotnej reakcji



zachodzącej w przestrzeni anody, wytwarzając dodatkowo wodór.

Reakcja parowego reformingu jest reakcją endotermiczną, podczas gdy reakcja elektrochemiczna i zwrotna reakcja wodna są reakcjami egzotermicznymi. Ciepło to przenika do pośredniego wewnętrznego reformingu. Dzięki temu nie jest wymagane zewnętrzne źródło ciepła, jak to ma miejsce w przypadku konwencjonalnego procesora ogniwa paliwowego.

Parowy reforming metanu zachodzi w temperaturze 750 do 900 °C. Przy niższych temperaturach, a więc przy temperaturze 650 °C, wymagany jest wysoko aktywny katalizator w postaci niklu. Również metanol może podlegać wewnętrznemu reformingowi, jednak nie wymaga obecności dodatkowego katalizatora.

Wpływ na środowisko

Elektrownie, jako zintegrowane układy obejmujące ogniwa paliwowe węglanowe i zgazowywanie węgla, charakteryzują się bardzo niską emisją zanieczyszczeń powietrza, co obrazują dane zawarte w tablicy 8 [68] i mniejszą emisją CO_2 wynikającą z wyższej sprawności ogniw w porównaniu do sprawności turbiny parowej.

Tablica 8. Emisja zanieczyszczeń powietrza dla ogniwa paliwowego węglanowego, MCFC, zasilanego gazem, o mocy 11MW, i elektrowni opalanych gazem, olejem opalowym, węglem, w g/GJ wytwarzanej energii elektrycznej

Zanieczyszczenia w g/GJ energii elektrycznej	Ogniwo MCFC zasilane gazem	Elektrownia gazowa	Elektrownia olejowa	Elektrownia węglowa
popiół	2	30	30	30
SO ₂	0,4	800	800	1200

NO _x	6	190	310	610
-----------------	---	-----	-----	-----

1.7.4 Ogniwu paliwowe wykorzystujące tlenki metali - SOFC

Rozwój ogniw paliwowych wykorzystujących tlenki metali, określanych także mianem ogniw paliwowych ceramicznych, zapoczątkowała firma Westinghouse. W ciągu kilku lat opracowano ogniwo o mocy 3 kW [61]. Jedno z takich ogniw było eksploatowane w 1988 roku przez 5000 godzin [69]. Badania nad rozwojem tych ogniw paliwowych są prowadzone również w Argonne National Laboratory, Ceramatec Inc., Combustion Engineering, International Fuel Cell, USA, a także w Japonii przez Government Electrotechnical Laboratory, Mitsui Engineering and Shipbuilding i Fuji Electric Co. W Europie badania nad ogniwami paliwowymi wykorzystującymi tlenki metali były sponsorowane przez Wspólnotę Europejską. W firmie Dornier, RFN, opracowywano elektrody z tlenków metali. Sprawność może zawierać się w granicach 40 - 60 % [69].

Ogniwa ceramiczne stanowią technologie wysokotemperaturowych ogniw paliwowych. Zamiast elektrolitu ciekłego jest elektrolit ceramiczny w postaci tlenków itru i cyrkonu. Przy temperaturze pracy ogniwa przekraczającej 600 °C:

- następuje współpraca ogniwa z wewnętrznym reformingiem,
- rośnie szybkość zachodzenia reakcji, a także
- wytwarza się ciepło wysokotemperaturowe.

Ciepło to jest wykorzystywane w obiegu obniżającym cykl termodynamiczny systemu energetycznego, którego jednym z elementów jest ogniwo paliwowe ceramiczne. Jednakże wysoka temperatura pracy ogniwa stawia ostre wymagania materiałom używanym do ich budowy.

Opracowano ogniwa ceramiczne o dwóch odmiennych konfiguracjach:

- cylindrycznej, które zapoczątkowała w końcu lat 50-tych firma Siemens,
- płaskiej, zapoczątkowanej przez firmę Westinghouse.

W pierwszej z nich temperatura pracy wynosi 1000 °C, a w drugiej 800 °C. Następnie wyżej wymienione firmy utworzyły jedną wspólną firmę pod nazwą Siemens Westinghouse. Przynajmniej siedem przedsiębiorstw w Japonii, osiem w Europie i jedna w Australii prowadzą prace badawcze nad rozwojem ogniw paliwowych ceramicznych.

Liderem w rozwoju technologii ceramicznych ogniw jest jednak firma Siemens Westinghouse. Jest ona najbliższej wdrożenia do produkcji ogniw ceramicznych. Konstrukcja tego ogniwa pozwala reformować węglowodory do wodoru wewnątrz ogniwa, co jest uważane za wielki przełom w dotychczasowym rozwoju ogniw. Przeszły one próbę, pracując przez 70000 godzin. W tym czasie wykazały 0.5 procent spadku napięcia na 1000 godzin pracy [70]. Dla zestawu ogniw o mocy 25 kW przez pierwsze 13000 godzin pracy spadek napięcia wynosił 0.2 % stanu początkowego.

Elektrochemiczne reakcje zachodzące w ogniwie są następujące:
na anodzie



i na katodzie.



W ogniwie typu SOFC paliwem zasilającym bezpośrednio ogniwo może być tlenek węgla CO lub metan CH₄. Reakcja zwrotna gazu wodnego dotycząca reformowania CO przebiega następująco:

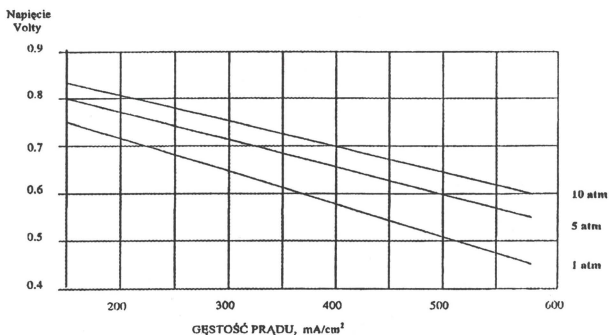


a parowy reforming metanu CH₄ ma postać

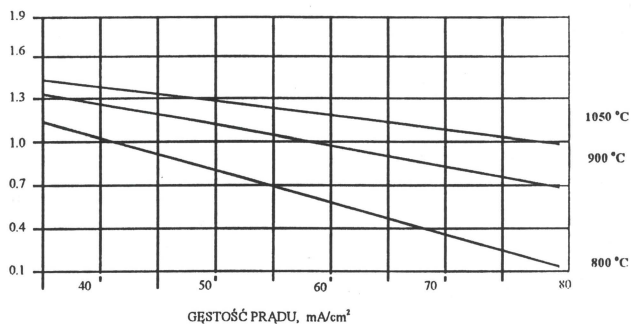


Reakcje te zachodzą przy wysokiej temperaturze wytwarzając wodór, który utlenia się na anodzie.

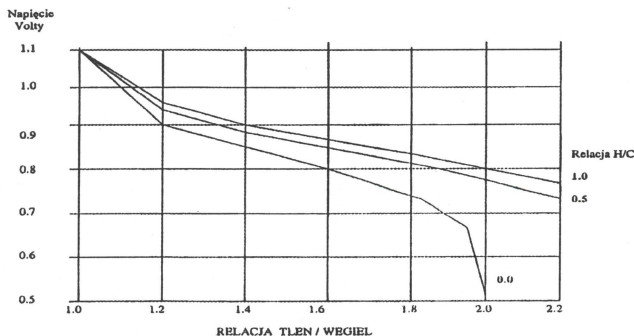
Wzrost ciśnienia w ogniwie ceramicznym ma wpływ, podobnie jak w przypadku ogniwa typu PAFC i MCFC, na wzrost napięcia ogniwa przy tej samej gęstości prądu, a więc na sprawność ogniwa (rys. 6). Analogicznie, wzrost temperatury pracy ogniwa będzie przyczyniał się do wzrostu napięcia (rys. 7).



Rys. 6. Wpływ ciśnienia środowiska pracy w ogniwie paliwowym ceramicznym na wzrost napięcia ogniwa.



Rys. 7. Wpływ temperatury środowiska pracy w ogniwie paliwowym ceramicznym na wzrost napięcia ogniwa.



Rys. 8. Wpływ kompozycji gazu jako paliwa w wewnętrznym reformingu, a więc w relacji wodoru do węgla i relacji tlenu do węgla, na wartość napięcia ogniwa, przy założeniu pracy ogniwa w temperaturze 1000°C.

Wpływ składu gazu jako paliwa w wewnętrznym reformingu, a więc wpływ stosunku wodoru do węgla i tlenu do węgla na wartość napięcia ogniwa, przy założeniu, że ogniwo pracuje w temperaturze 1000°C, uwidoczniono na rys. 8. Wartość stosunku wodoru do węgla równy 0, $H/C = 0$, odpowiada obecności gazu, w którym dominuje tlenek węgla. Wartość stosunku tlenu do węgla równą 1 lub 2, $O/C = 1$ lub $O/C = 2$, utożsamia się odpowiednio z dominacją tlenu węgla i dwutlenku węgla.

Rozważano zastosowanie ogniw typu SOFC i MCFC w obiegu podwyższającym cyklu Rankina, zasilanych niskokalorycznym gazem, uzyskiwanym w wyniku zgazowywania węgla. Obieg podwyższający, stanowiący turbinę gazową połączoną ze sprężarką osiową, jest urządzeniem pozwalającym wykorzystywać część entalpii gazów spalinowych, wytwarzając energię elektryczną zanim gazy te zostaną przekazane do wytwornicy pary [parz Uzupelnienie].

Tablica 9 podaje dane dotyczące emisji CO_2 i kosztów inwestycyjnych dla ogniw paliwowych typu SOFC i MCFC.

Tablica 9. Dane dotyczące emisji CO_2 i kosztów inwestycyjnych ogniwa paliwowego ceramicznego typu SOFC i węglanowego MCFC

L.p.	Rodzaj ogniwa	Koszty inwestycyjne \$/kW	Emisja CO_2 kg/kWh
1	ogniwo wykorzystujące tlenki metali SOFC	1240	0.648
2	ogniwo węglanowe MCFC	1650	0.653

1.7.5 Ogniwo paliwowe polimerowe - PEFC

Pierwsze ogniwo paliwowe polimerowe, wykonane przez firmę General Electric, USA, było zastosowane na statku kosmicznym Gemini. Ten typ ogniw jest rozwijany przez firmę Ballard Technologies Corporation, Kanada, wspólnie z firmą Vickers, Wielka Brytania, a także przez United Technologies Corporation i firmę Siemens, RFN. General Motors rozważał już w latach 80-tych możliwość zastosowania polimerowych ogniw paliwowych do środków transportu [63], mając na uwadze wykorzystywanie metanolu lub gazu ciekłego jako paliwa [61]. Prowadzi się program badawczy, sponsorowany przez Departament Energii, USA, realizowany przez Argonne National Labora-

tory i United Technologies Corporation, którego celem jest wykorzystywanie polimerowych ogniw paliwowych w środkach transportu [61].

Polimerowe ogniwo paliwowe charakteryzuje się dużą gęstością mocy przy niskim ciężarze właściwym, niskich kosztach i niedużej objętości. Pracuje przy niskiej temperaturze, umożliwiającej szybki rozruch i natychmiastową odpowiedź na żadaną zmianę mocy. Wadą ogniwa jest to, że wykorzystuje wodór.

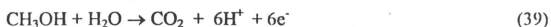
Ogniwo stanowi membrana przewodząca protony, zawarta pomiędzy dwiema porowatymi elektrodami. Membrana jest wykonana z naflonu 117 produkowanego przez firmę DuPont. Grubość membrany wynosi od 50 do 175 mikronów. Naflon 117 zawiera fluor, węgiel, tlen, siarkę i wodór. Elektrody węglowe są wykonane w postaci cienkich warstw, zawierają ziarenka platyny. Poszczególne warstwy ogniw są łączone w zestawy.

Paliwem ogniwa polimerowego jest czysty wodór. Inne paliwa węglowodorowe: metanol, etanol, propan, gaz naturalny, gaz powstały w wyniku beztlenowego zgazowywania odpadów zwierzęcych lub roślinnych, a także gaz pochodzący ze ścieków komunalnych, mogą być stosowane pod warunkiem, że ogniwo polimerowe współpracuje z odpowiednim urządzeniem, reformującym węglowodory do wodoru i dwutlenku węgla, umieszczonym poza ogniwem.

Firma Ballard Generation Systems oferuje ogniwa paliwowe PEFC, określane także mianem PEM - Proton Exchange Membrane, o mocy 250 kW, jako stacjonarne generatory mocy. Firma ta, wspólnie z firmą japońską EBARA, opracowuje ogniwa paliwowe o mocy od 1 do 10 kilowatów z przeznaczeniem dla gospodarki komunalnej, pozwalające zaspakajać gospodarstwa komunalne w energię elektryczną, ogrzewanie i ciepłą wodę.

1.7.6 Ogniwo paliwowe bezpośrednio zasilane metanolem - DMFC

W 1999 roku firma Ballard, pracująca od szeregu lat nad opanowaniem technologii ogniw polimerowych, powiadomiła o opracowaniu ogniwa typu PEFC bezpośrednio zasilanego metanolem. Określono go mianem DMFC - Direct Methanol Fuel Cell. W tym typie ogniwa nie utlenia się wodoru [71, 72, 73, 74]. Na anodzie bezpośrednio utleniania się metanolu zgodnie z reakcją



a następnie na katodzie

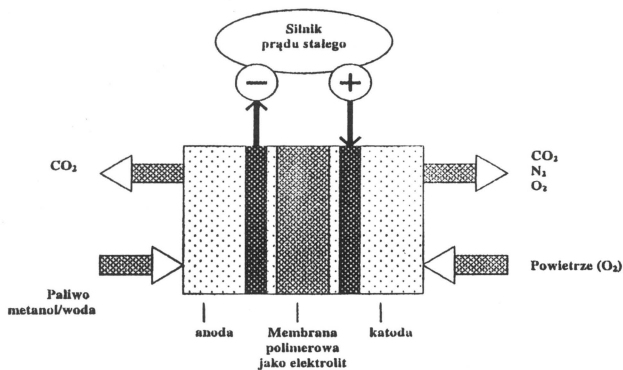


Rozwiązanie problemu bezpośredniego reformingu metanolu było wielkim przełomem w rozwoju ogniw paliwowych, podanym do publicznej wiadomości w 1999 roku, podobnie jak udoskonalenie ogniwa typu SCFC, pozwalające reformować węglowodory do wodoru wewnątrz ogniwa ceramicznego. Schemat ogniwa paliwowego zasilanego bezpośrednio metanolem, a także schemat układu tego ogniwa w zastosowaniu do napędu pojazdów przedstawiono odpowiednio na rys. 9 oraz na rys. 10. Jednakże, tak jak w przypadku ogniwa PEFC, tak i w przypadku ogniwa DMFC, problemem pozostaje nadal konieczność stosowania katalizatora w postaci platyny dla uzyskania wysokiego natężenia prądu.

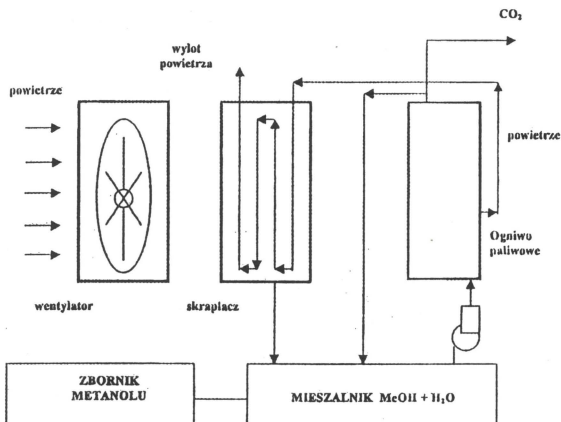
Ogniwa paliwowe typu DMFC nie wymagają dużych i ciężkich baterii magazynowania wodoru, tak jak w przypadku ogniw polimerowych, ani nie wymagają kojarzenia z zewnętrznymi układami reformującymi węglowodory do wodoru.

Ogniwo paliwowe DMFC, wykorzystywane w środkach transportu jako ogniwo polimerowe zasilane bezpośrednio metanolem, będącym produktem przetwarzania biomasy, będzie atrakcyjnym środkiem napędu pojazdów w XXI wieku. Nie produkuje ono

zanieczyszczeń powietrza, może więc przyczyniać się do osłabiania efektu cieplarnianego. Działa pomiędzy uzupełnianiem w metanol, gdy pojazd mechaniczny pokonuje w tym czasie 600 - 700 km, wykorzystując do tego celu istniejącą strukturę stacji paliwowych.



Rys. 9. Schemat ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio metanolem.



Rys. 10. Schemat układu ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio metanolem w zastosowaniu do napędu pojazdów.

Oceniono, że w 2000 roku sprzedaż ogniw paliwowych w skali świata przekroczy wartość 9 miliardów US\$. Udział około 1 procenta ogniw w światowym rynku pojazdów transportowych będzie równoważny około dalszym 2 miliardom US\$. Ostatnie prognozy przewidują zapotrzebowanie na ogniwa paliwowe, stanowiące napęd środków transportu w 2007 roku o wartości 9 miliardów US\$ [75].

Ostatnio Daimler Chrysler zaprezentował publicznie ogniwo paliwowe jako silnik napędowy samochodu osobowego, opracowany przez firmę Ballard pod nazwą Mark 900 o mocy 75 kW zasilany metanolem lub o mocy 80 kW zasilany wodorem. Jego wymiary to: długość 1 metr, wysokość 30 cm i szerokość 45 cm. Posiada objętość 77

litrów, temperatura pracy tego silnika wynosi 25 °C. Po dwóch dniach jego prezentacji Ford podjął się opracowania prototypu samochodu z ogniwem Mark 900 pod nazwą „Ford FCS” [71]. General Motors opracowuje model Zafira w wersji wykorzystującej ogniwo paliwowe bezpośrednio zasilane metanolem.

Ocenia się, że technologia ogniw paliwowych typu DMFC przekroczy próg wdrożenia przemysłowego około 2008 roku.

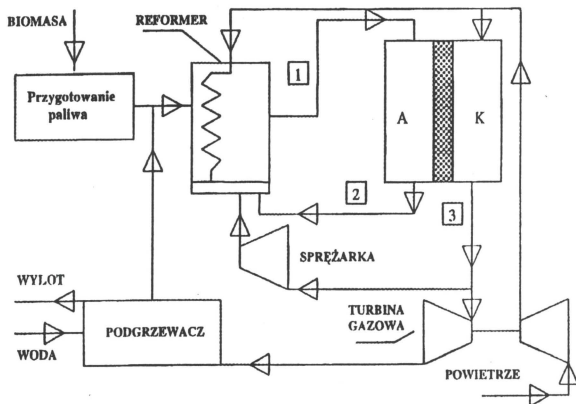
1.8 Układy energetyczne skojarzone z ogniwami paliwowymi

W elektrowniach mają być wykorzystywane głównie ogniwa paliwowe typu PEFC, MCFC i SOFC, w których paliwem są węglowodory względnie tlenek węgla. Powstaje problem reformowania tych paliw do wodoru jako jedynego paliwa, które może uczestniczyć w procesie utleniania. Powstaje więc problem maksymalizacji wykorzystania paliwa węglowodorowego lub tlenków węgla w procesie reformowania. Ma to także związek z osiągalną sprawnością. Rozwiązań tego zagadnienia poszukuje się w odpowiednim usytuowaniu reformingu lub stosowania odpowiedniej konfiguracji ogniw paliwowych w systemie energetycznym.

Poniżej zostaną przedstawione przykłady układów energetycznych skojarzonych z ogniwami paliwowymi [65].

1.8.1 Układ energetyczny zewnętrznie reformowanych ogniw węglanowych

Na rys 11 jest przedstawiony układ energetyczny zewnętrznie reformowanych ogniw paliwowych węglanowych, będący obecnie przedmiotem badań [60, 76].



Rys. 11. Schemat układu energetycznego zewnętrznie reformowanych ogniw paliwowych węglanowych.

Gaz naturalny, względnie wysokokaloryczny gaz uzyskiwany w wyniku gazyfikacji biomasy, jest oczyszczany, szczególnie ze związków siarki. Paliwo mieszane z parą wodną jest podawane do parowego reformingu. Po zreformowaniu przechodzi bezpośrednio do ogniwa paliwowego (punkt 1 na rysunku), pracującego przy temperaturze 650 °C i ciśnieniu 3 atmosfer. Paliwo uczestniczy w reakcji elektrochemicznej, ulegając utlenieniu, w wyniku czego wytwarzana jest energia elektryczna. Nie wypalone paliwo (punkt 2) przechodzi do reformingu, gdzie jest spalane, dostarczając w ten sposób ciepło wymagane w endotermicznej reakcji parowego reformingu. Nie wypalony tlen jest rozdzielany na dwa strumienie, kierowane do parowego reformingu i turbiny gazowej napędzającej sprężarkę i generator prądu. Gazy opuszczające turbinę są wyko-

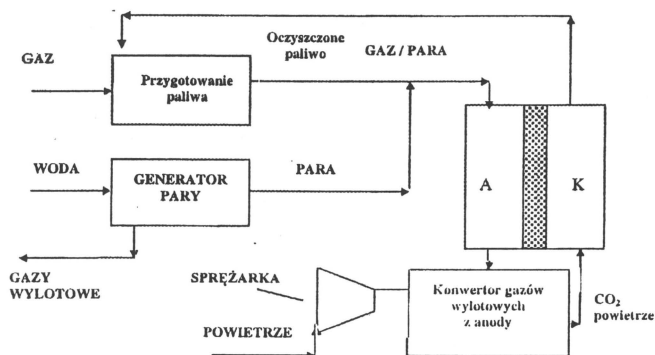
rzystywane w generatorze pary, przekazywanej wspólnie z paliwem do parowego reformingu. Sprawność ogólna elektrowni wynosi 54 %. Wybrane dane techniczne tego układu zamieszczono w tablicy 10 [60].

Tablica 10. Wybrane parametry układu energetycznego zewnętrznie reformowanych ogniw węglanowych

L. p.	Wybrane parametry układu	Jednostka	Wartość
1	moc termiczna	MW _t	1.85
2	moc elektryczna ogniw paliwowych	MW	1.04
3	moc elektryczna turbiny	„	0.11
4	całkowita moc	„	1.15
5	moc urządzeń pomocniczych	„	0.15
6	moc netto układu	„	1.00
7	sprawność elektryczna	%	54
8	sprawność układu skojarzonego cieplnie	%	73

1.8.2 Układ energetyczny wewnątrz reformowanych ogniw węglanowych

Układ energetyczny wewnątrz reformowanych ogniw paliwowych ma być osiągalny w handlu w 2004 roku [60]. Na rys. 12 został przedstawiony schemat tego układu energetycznego o mocy 3 MW. Tak jak w przypadku układu zewnętrznie reformowanego, gaz po oczyszczeniu, zmieszaniu z parą przepływa do wewnętrznego reformingu ogniwa paliwowego. Paliwo po przejściu przez komorę anody, w której odbywa się utlenianie, stanowi mieszaninę CO₂, H₂O i H₂. Następnie jest mieszane w konwerterze gazów wylotowych z powietrzem i zasila bezpośrednio komorę katody. Gorące gazy z katody są przekazywane do układu przygotowującego paliwo, w którym wstępnie to paliwo ogrzewają. Wprowadzając wewnątrz reformowane paliwa uzyskuje się



Rys. 12. Schemat układu energetycznego wewnątrz reformowanych ogniw paliwowych węglanowych.

sprawność rzędu 58 %, a więc o 4 % wyższą w porównaniu do układu z zewnętrznie reformowanym paliwem. Wybrane parametry pracy układu zamieszczono w tablicach 11 i 12 [60].

Tablica 11. Parametry pracy ogniwa paliwowego MCFC

L.p	Parametry pracy ogniwa	Jednostka	Wartość
1	ciśnienie ogniwa	atm	1.0
2	wykorzystanie paliwa	%	78
3	wykorzystanie utleniacza	%	75

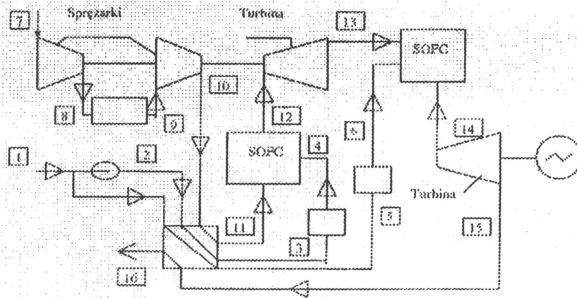
Tablica 12. Wybrane parametry układu energetycznego wewnątrz reformowanych ogniw węglanowych

L.p	Parametry pracy układu energetycznego	Jednostka	Wartość
1	moc termiczna	MW _t	4.8
2	moc prądu stałego ogniwa paliwowego	MW	3.0
3	straty wewnętrzne ogniwa paliwowego	„	0.15
4	moc prądu zmiennego ogniwa paliwowego	„	2.85
5	moc urządzeń pomocniczych	„	0.05
6	moc netto	„	2.80
7	sprawność elektryczna	%	58

1.8.3 Zintegrowany układ ogniw paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji kaskadowej i turbiny gazowej

Przyjmuje się, że układ ogniw paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji kaskadowej i turbiny gazowej jest zasilany gazem naturalnym względnie wysokokalorycznym gazem uzyskiwanym w wyniku zgazowywania biomasy. Układ obejmuje ogniwa paliwowe ceramiczne typu SOFC i turbinę gazową. Jest on opracowywany przez firmę Siemens Westinghouse [77]. Większość rozważanych koncepcji dotyczy ogniw typu SOFC pracujących w warunkach podwyższonego ciśnienia atmosferycznego, a więc ogniw ceramicznych ciśnieniowych. Napięcie ogniwa wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia, więc w przedstawianej koncepcji zakłada się zastosowanie ogniw pracujących w warunkach podwyższonego ciśnienia. Dzięki temu będzie można zwiększać gęstość mocy ogniw, a tym samym sprawność. Ponadto zastosowanie ogniw ceramicznych ciśnieniowych SOFC pozwoli na ich integrację z turbiną gazową. W rozważanej koncepcji wykorzystuje się turbinę gazową Heron o mocy 1.4 MW [78].

Schemat działania zintegrowanego układu ogniw paliwowych ceramicznych i turbin gazowych o mocy 4.5 MW zasilanego gazem, w którym ogniwa pracują w układzie kaskadowym, zamieszczono na rys. 13. Praca w układzie kaskadowym oznacza, że czynnik wyjściowy ogniwa paliwowego ceramicznego wysokociśnieniowego po częściowym rozprężeniu w turbinie gazowej stanowi czynnik utleniający ogniwa paliwowe ceramiczne niskociśnieniowego.



Rys. 13. Zintegrowany układ ogniw paliwowych ceramicznych o konfiguracji kaskadowej i turbin gazowych o mocy 4.5 MW zasilany gazem

Zakłada się, że gaz zasilający układ (punkt oznaczony liczbą 1 na rysunku) w 95 procentach stanowi metan. Punkty 3 i 5 oznaczają ogrzany gaz w wymienniku ciepła gazów wylotowych (punkt 15). Następnie strumień gazu, odpowiadające punktom 3 i 5 na schemacie, przechodząc przez oczyszczacze gazów są kierowane do wysokociśnieniowego ogniwa paliwowego o temperaturze pracy 399 °C, ciśnieniu 9.3 atmosfer (punkt 4) i niskociśnieniowego ogniwa paliwowego o temperaturze 399 °C, ciśnieniu 3.1 atmosfer (punkt 6).

Otoczające powietrze jest sprężane do 3 atmosfer, ogrzewając się do temperatury 135 °C (punkt 8), następnie jest schładzane do temperatury 27 °C (punkt 9), sprężane ponownie do 8.8 atmosfer osiągając temperaturę 160 °C (punkt 10). Przed wejściem do katody wysokotemperaturowego ogniwa (punkt 11) jest ogrzewane do temperatury 555 °C.

Goście oczyszczone sprężone powietrze uczestniczy w reakcji elektrochemicznej w module wysokotemperaturowego ogniwa z paliwem, które ulega utlenieniu w 78 %, wykorzystując w 20 % tlen zawarty w powietrzu. Przyjęto, że napięcie pracy pojedynczego ogniwa wysokotemperaturowego ma wynosić 0.63 volt. Paliwo zasilające ogniwo ulega w atmosferze powietrza spalaniu wewnątrz modułu ogniwa, dostarczając ciepła wymaganego w endotermicznej reakcji reformingu. Większość procesu reformowania paliwa zachodzi wewnątrz cylindrycznego ogniwa Siemens Westinghouse.

Powietrze wraz z niewypalonym paliwem (punkt 12) ulega rozprężaniu w turbinie gazowej (punkt 13). Energia równoważna spadkowi entalpii opanowywanemu przez turbinę jest wykorzystywana do napędu dwustopniowej sprężarki. Strumień gazów opuszczających turbinę (punkt 13), w składzie którego występuje 15 % tlenu, jest podawany jako utleniacz paliwa do niskociśnieniowego ogniwa paliwowego. Niskociśnieniowe ogniwo typu SOFC pracuje przy napięciu 0.62 volta. Paliwo (punkt 6) wraz z dostarczanym powietrzem ulega elektrochemicznemu „spalaniu” i następnie zasila niskociśnieniową turbinę gazową (punkt 14). Generator turbiny wytwarza około 1.4 MW prądu stałego. Gaz opuszczający turbinę (punkt 15) o temperaturze 649 °C wykorzystuje się do podgrzewania powietrza i paliwa na wejściu do układu ogniwa paliwowe - turbina gazowa. Temperatura gazów opuszczających układ wynosi około 258 °C. Sprawność ogólna układu wynosi 67 % a moc ogólna 4.5 MW. Wybrane parametry pracy układu zamieszczono w tablicy 13.

Wysoka sprawność układu mieszanego ogniwa SOFC - turbina typu Heron jest wynikiem współdziałania występującego pomiędzy ogniwami SOFC i turbiną. Ogniwa

SOFC całkowicie zastępują komory spalania turbiny gazowej. Temperatura komory spalania turbiny Heron, wynosząca około 860 °C, znajduje się całkowicie w zakresie pracy ogniwa SOFC. Odwrotnie, cykl turbiny Herona jest w stanie działać jako cykl obniżający układu ogniwo SOFC - turbina gazowa, nie musi więc występować w tym układzie turbiny parowej. Cykl turbiny Herona w połączeniu z turbiną parową charakteryzuje się sprawnością 42.9 %. Natomiast kojarząc w układzie mieszanym turbinę Herona z ogniwo paliwowym typu SOFC uzyskuje się sprawność 67 %. Dodatkową zaletą tego układu jest niska emisja tlenków azotu NO_x, ponieważ paliwo, zamiast uczestniczyć w procesie spalania, uczestniczy w elektrochemicznej reakcji utleniania. Wybrane parametry układu mieszanego ogniwo paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji kaskadowej i turbiny gazowej zamieszczono w tablicy 14.

Tablica 13. Parametry pracy ogniwa paliwowego SOFC

L.p	Parametry pracy ogniwa	Jednostka	Wysokociśnieniowe ogniwo - wartość	Niskociśnieniowe ogniwo - wartość
1	napięcie ogniwa	V	0.63	0.62
2	gęstość prądu	mA/cm ²	nie znane	nie znane
3	temperatura pracy	°C	1000	1000
4	ciśnienie ogniwa	atm	8.4	2.9
5	wykorzystanie paliwa	%	78	78
6	wykorzystanie utleniacza	%	20.3	21.9

Tablica 14. Wybrane parametry układu mieszanego ogniwo paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji kaskadowej i turbiny gazowej

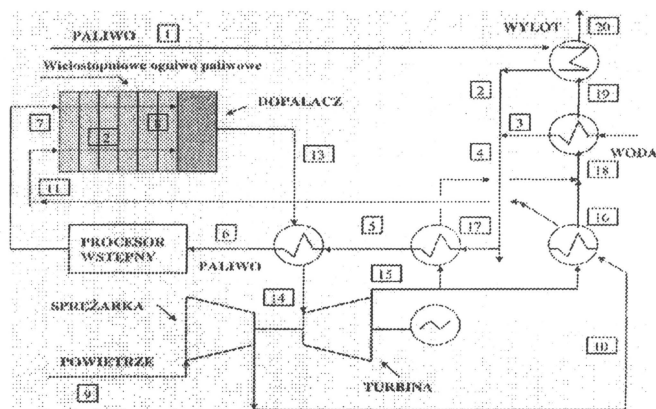
L.p	Parametry pracy układu energetycznego	Jednostka	Wartość
1	moc termiczna	MW _t	6.68
2	moc prądu stałego ogniwa paliwowego	MW	3.22
3	straty wewnętrzne ogniwa paliwowego	„	0.19
4	moc prądu zmiennego ogniwa paliwowego	„	3.09
5	moc turbiny	„	1.40
6	moc urządzeń pomocniczych	„	0.04
7	moc netto	„	4.45
8	sprawność elektr. ogniwo niskociśnieniowe	%	66.6
9	sprawność elektr. ogniwo wysokociśnieniowe	%	60.1

1.8.4 Układ mieszany ogniw paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji wielostopniowej i turbiny gazowej

Układ o konfiguracji wielostopniowej jest kolejną koncepcją prowadzącą do efektywniejszego wykorzystywania paliwa w procesach elektrochemicznych. Dzięki temu następuje zwiększanie ogólnej sprawności układu energetycznego.

W konfiguracji wielostopniowej, a więc niejako w układzie ogniw połączonych szeregowo, poszczególne stopnie modułu ogniw są tak usytuowane, aby pracowały w różnych, następujących po sobie zakresach temperatur. W ten sposób zmniejsza się zakres temperatur opanowywany przez pojedyncze stopnie.

W koncepcji ogniwa wielostopniowego nie postuluje się maksymalizacji wykorzystywania paliwa na poszczególnych etapach lecz pozwala wykorzystywać energię chemiczną paliwa w sposób zintegrowany, jak to się czyni w gospodarce cieplnej skojarzonej lub w obiegu parowym obniżającym. Liczba stopni i ilość paliwa wykorzystywanego na poszczególnych stopniach jest sprawą optymalnego wyboru. Przykład wykorzystywania koncepcji zintegrowanego układu ogniw paliwowych ceramicznych w pięciostopniowej konfiguracji i turbiny gazowej załączono w tablicach 14, 15, 16. Schemat działania tego zintegrowanego układu o sumarycznej mocy 4 MW pokazano na rys. 14.



Rys. 14. Schemat działania zintegrowanego układu ogniw paliwowych ceramicznych w konfiguracji wielostopniowej i turbiny gazowej o sumarycznej mocy 4 MW

Rozważany układ jest zasilany gazem poprzednio oczyszczonym (punkt 1 na rys. 13). Paliwo przemieszcza się przez szereg wymienników w celu odzyskiwania ciepła zawartego w strumieniu gazów wylotowych (punkty 13 do 20), następnie przechodzi przez procesor paliwa, w którym paliwo podlega procesowi reformowania.

Aby zapewnić wymaganą wilgotność paliwa, które ma uczestniczyć w procesie parowego reformowania i wodnej reakcji zwrotnej, do strumienia paliwa jest dodawany strumień nawilgacający (punkt 3). Ogrzane i nawilżone paliwo przechodzi przez częściowy proces reformowania w tak zwanym „łagodnym” złożu reformującym zawierającym katalizator. Ma to na celu eliminowanie wyższych frakcji węglowodorów przed wejściem do ogniwa paliwowego; mogą one przyczynić się do powstawania sadzy (punkt 6). Gorący strumień paliwa oczyszczony i częściowo zreformowany, o temperaturze około 500 °C, wchodzi do anody ogniwa paliwowego pierwszego stopnia.

Powietrze atmosferyczne (punkt 9) jest sprężane do 3.5 atmosfer, w wyniku czego ogrzewa się do temperatury 175 °C (punkt 10). Następnie ogrzane w wymienniku do 500 °C zasila katodę ogniwa paliwowego (punkt 11).

Gorące paliwo i sprężone powietrze uczestniczą w elektrochemicznej reakcji w wielostopniowym module ogniwa paliwowego. Węglowodory pozostałe po częściowym wstępnym reformowaniu są reformowane w ogniwie. Wymagane ciepło reakcji endotermicznej reformingu parowego metanu generuje z nadmiarem reakcja egzotermiczna wodnej reakcji zwrotnej dwutlenku węgla. W wyniku tego procesu, temperatura paliwa i utleniacza wzrasta do 999 °C (punkty 8, 12). Ogniwo wykorzystuje jako paliwo zarówno wodór jak i tlenek węgla, dzięki temu stopień wykorzystania paliwa w ogniwie paliwowym o konfiguracji wielostopniowej osiąga 94 %.

Zużyte paliwo (punkt 8) i utleniacz (punkt 12) przechodzą przez dopalacz stanowiący komorę spalania. Gazy wylotowe dopalacza o temperaturze 1119 °C (punkt 13), po przejściu przez wymiennik (punkt 14), są rozprężane w turbinie gazowej do ciśnienia 1.04 atmosfery i temperatury 856 °C (punkt 15). Przed ujęciem do atmosfery gazy są ochładzane w kolejnych wymiennikach do temperatury 147 °C. Ogólna sprawność elektryczna omawianego układu wynosi 80.1 %. Dane techniczne omawianego układu zamieszczono w tablicach 15, 16 i 17.

Tablica 15. Przykład wykorzystywania paliwa w wielostopniowym module ogniwa paliwowego

Stopień	Bilans paliwa dla 100 jednostek paliwa			Wykorzystanie paliwa	
	w wejście	wyjście	wykorzystanie	na stopień	łącznie
1	100.0	81.0	19.0	19.0 %	19.0 %
2	81.0	62.0	19.0	23.5 %	38.0 %
3	62.0	43.0	19.0	30.6 %	57.0 %
4	43.0	24.0	19.0	44.2 %	76.0 %
5	24.0	6.0	18.0	75.0 %	94.0 %
łącznie	100.0	6.0	94.0		94.0 %

Jedną z zalet rozważanej koncepcji jest eliminowanie wymienników ciepła między poszczególnymi modułami ogniwa paliwowego. Pozwala to zmniejszać straty ciepła, upraszcza konstrukcję i zmniejsza koszty. Inną zaletą jest to, że gazy opuszczające ogniwo będą zawierać minimalną ilość nie uczestniczącego w reakcji paliwa. W przypadku koncepcji wielostopniowej każde ogniwo charakteryzuje się własnymi warunkami pracy, a więc określoną wartością napięcia i gęstością prądu. Stopień wykorzystywania paliwa przez kolejne ogniwa, jako poszczególne stopnie modułu ogniw, może być bardzo wysoki, nie pogarszając warunków pracy całego modułu ogniw. Pogorszenie warunków pracy, wynikające z niskiej koncentracji paliwa (wynikającego z wysokiego wykorzystywania paliwa), dotyczy jedynie ostatniego stopnia ogniw w module. To pogarszanie pracy ostatniego stopnia modułu jest dopuszczalne. Takie rozwiązanie minimalizuje ilość ciepła wytwarzanego w dopalaczu, które - jeżeli nie jest przekazywane do atmosfery - może być przekazane do obiegu obniżającego cykl termodynamiczny całego obiegu termodynamicznego o sprawności rzędu 40%. Oznacza to, że 60 % ciepła przekazywanego do obiegu obniżającego byłoby tracone na rzecz atmosfery.

Dotyczy to tylko jednego z ogniw modułu, co stanowi zaletę omawianej konfiguracji ogniw paliwowych.

Tablica 16. Przewidywane parametry pracy wielostopniowego ogniwa paliwowego SOFC

L.p	Parametry pracy ogniwa	Jednostka	Wartość
1	napięcie ogniwa	V	0.8
2	gęstość prądu	mA/cm^2	nie określone
3	liczba stopni		do określenia
4	temperatura pracy układu wielostopniowego	$^{\circ}\text{C}$	650 - 850 $^{\circ}\text{C}$
5	ciśnienie ogniwa	atm	3.3
6	wykorzystanie paliwa	%	94.0
7	wykorzystanie utleniacza	%	81.5
8	stosunek pary do węgla		1.5 : 1
9	straty ciepła ogniwa paliwowego	% MW	1.7
10	obciążenie urządzeń pomocniczych	%	1.0

Tablica 17. Wybrane parametry układu mieszanego ogniw paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji wielostopniowej i turbiny gazowej wewnętrznie reformowanych ogniw węglanowych

L.p.	Parametry pracy układu energetycznego	Jednostka	Wartość
1	moc termiczna	MW_t	4.95
2	moc prądu stałego ogniwa paliwowego	MW	3.579
3	straty wewnętrzne ogniwa paliwowego	„	0.108
4	moc prądu zmiennego ogniwa paliwowego	„	3.471
5	moc urządzeń pomocniczych	„	0.04
6	moc netto	„	3.965
7	sprawność elektryczna część niskociśnieniowa	%	80.1
8	sprawność elektryczna część wysokociśnieniowa	%	72.29

Należy zaznaczyć, że przedstawiona koncepcja nie była dotychczas zweryfikowana eksperymentalnie. Warunki pracy ostatniego ogniwa modułu nie są więc dokładnie znane. W informacjach zawartych w cytowanym dokumencie [79] nie precyzuje się liczby stopni modułu, ani warunków pracy poszczególnych stopni. Założono uśrednione warunki pracy ogniw. Można oczekiwać, że w wyniku dalszych prac koncepcja ta zo-

stanie dopracowana. W planach Federalnego Centrum Technologii Energetycznych USA przewiduje się, że w 2015 roku znajdują się na rynku tego rodzaju układy hybrydowe o sprawności 80 % i jednostkowych kosztach inwestycyjnych zbliżających się do 400 US\$/kW.

1.9 Uwagi

W podpunkcie omówiono wybrane technologie stacjonarnych elektrowni:

- elektrownie z obiegiem turbiny parowej opalane biomasą,
- zintegrowany układ zgazowywania biomasy i turbiny gazowej o cyklu Braytona,
- zintegrowany układ zgazowywania biomasy, turbiny gazowej i turbiny parowej,
- układy energetyczne skojarzone z ogniwami paliwowymi, w tym:
 - układ energetyczny wewnątrz i zewnątrz reformowanych ogniw węglanowych,
 - układ mieszany ogniw paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji kaskadowej i turbiny gazowej,
 - układ mieszany ogniw paliwowych ceramicznych SOFC o konfiguracji wielostopniowej i turbiny gazowej.

W tablicy 18 zestawia się korzyści stosowania ogniw paliwowych w stacjonarnych źródłach energii, w porównaniu do innych rozwiązań.

Tablica 18. Zestawienie korzyści stosowania ogniw paliwowych w stacjonarnych źródłach energii, rozpatrywanych z punktu widzenia sprawności, kosztów jednostkowych inwestycyjnych i kosztów energii elektrycznej

Rodzaje elektrowni	Sprawność %	Jednostkowe inwestycyjne koszty \$/kW	Koszt energii elektrycznej \$/kWh
elektrownia: obieg turbiny parowej opalana biomasą	20-25		
układ gazyfikacji biomasy, turbiny gazowej i parowej, wysokie ciśnienie, bezpośrednio dostarczane ciepło	36	1696	0.082
układ gazyfikacji biomasy, turbiny gazowej i parowej, niskie ciśnienie, pośrednio dostarczane ciepło	35.4	1108	0.0655
układ gazyfikacji biomasy, turbiny gazowej i parowej, niskie ciśnienie, pośrednio dostarczane ciepło	37.9	1350	0.0703
układy ceramicznych ogniw paliwowych o konfiguracji kaskadowej i turbin gazowych	70	1000	
układy ceramicznych ogniw paliwowych o konfiguracji wielostopniowej	80	400	

2 Alternatywne paliwa w sektorze transportu samochodowego

Począwszy od drugiej połowy lat siedemdziesiątych utrwaliło się przekonanie, że wódór będzie odgrywał dominującą rolę jako paliwo dla środków transportu, a więc ze będzie dominować w przyszłości ekonomia wodoru. Jednakże problemy związane z bezpiecznym magazynowaniem wodoru w środkach transportu, jak i koszty tego magazynowania

nowania, spowodowały, że za paliwo przyszłości zaczęto uważać etanol. Ostatni sukces amerykańsko - kanadyjskiej firmy Ballard w konstrukcji ogniw paliwowych bezpośrednio zasilanych metanolem, które można zastosować jako napęd pojazdów mechanicznych, pozwala sądzić, że na przyszłym rynku paliw będzie dominował metanol.

5.1 Wodór jako paliwo w transporcie

Wodór nie jest pierwotnym nośnikiem energii, ponieważ jego produkcja wymaga energii. Wodór, jako wtórny nośnik energii, uzyskuje się w wyniku rozkładu wody. Produktem jego spalania jest woda. Oznacza to, że użytkowanie wodoru dokonywałoby się w zamkniętym odnawialnym cyklu, w którym surowcem byłyby ogólnie dostępne niewyczerpywalne zasoby wody. Wymagana jest również energia. Może być ona dostarczana przy wykorzystaniu różnych źródeł i zastosowaniu wielu różnych technologii.

Dzisiaj wiadomo, że wodór jako paliwo może znaleźć zastosowanie jedynie w transporcie lotniczym. Wiadomo również, że nie wytrzyma konkurencji z innymi paliwami ciekłymi na przyszłym rynku paliw dla transportu samochodowego. Nie mniej jednak poniżej omawia się technologie produkcji wodoru, nawet te wykorzystujące energię jądrową, chociaż wiadomo, że energia jądrowa nie może stanowić przyszłościowego źródła energii.

5.1.1 Technologie produkcji wodoru

Źródłem wodoru może być rozkład wody. Niezbędna dla tego procesu energia może być doprowadzona do procesu w postaci:

- pracy,
- ciepła,
- energii neutronów

lub równocześnie

- ciepła i pracy,
- ciepła i energii neutronów.

Wyżej wymienionym sposobom przekazywania energii odpowiadają następujące metody rozkładu wody:

- elektrolityczny,
- termochemiczny,
- radiolityczny,
- termochemiczno-elektrolityczny,
- termochemiczno-radiolityczny.

Realizacja wyżej wymienionych metod rozkładu wody jest możliwa przy wykorzystaniu odpowiednich źródeł energii, co zostało zobrazowane na rys. 15 [3].

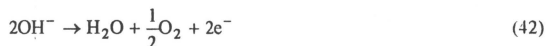
5.1.2 Rozkład elektrolityczny

Po raz pierwszy elektrolizy wody dokonali w 1800 roku Nicholson i Garlisle. Rozkład elektrolityczny wody, tak zwana elektroliza wody - jest procesem polegającym na wymuszeniu rozkładu wody na wodór i tlen w wyniku przepływu prądu elektrycznego pomiędzy anodą i katodą. W przypadku elektrolitu w postaci roztworu wodorotlenku potasu, najczęściej stosowanego, na elektrodach zachodzą następujące reakcje:

na katodzie



i na anodzie



Podstawą produkcji wodoru metodą elektrolizy lub rozkładu termochemicznego jest następująca reakcja rozkładu



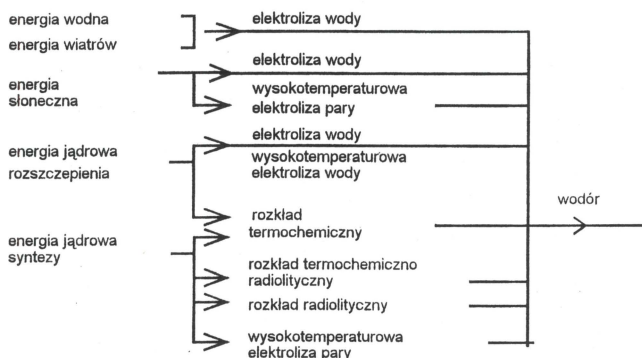
Na podstawie zasad termodynamiki można wykazać, że energia wymagana dla zajścia reakcji rozkładu (równ.43) może być dostarczana częściowo jako praca użyteczna L' i ciepło Q zgodnie z zależnościami

$$L' = \Delta G \quad (44)$$

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (45)$$

gdzie: G - entalpia swobodna; T - temperatura; ΔS - zmiana entropii procesu przy temperaturze T .

Suma L' i Q stanowi zmianę entalpii ΔH zachodzącego procesu rozkładu. Zmianę entalpii ΔH i zmianę entalpii swobodnej ΔG dla procesu rozkładu wody jako funkcję temperatury w stopniach Kelvina uwidocznił na rys. 16 [80, 81]. Ponieważ w procesie produkcji wodoru wykorzystuje się wodę, a ΔH wody przy standardowej temperaturze (298 K - 24,85 °C) wynosi 285,6 kJ/mol, to wobec tego, ażeby wytworzyć jeden mol wodoru w wyniku dekompozycji wody wymagane jest minimum energii jako energii wejściowej, które wynosi 285,6 kJ/mol. Przy tej temperaturze 237,2 kJ energii wejściowej musi być dostarczone w postaci pracy, ponieważ $\Delta G = 237,2$ kJ/mol przy 298 °K.



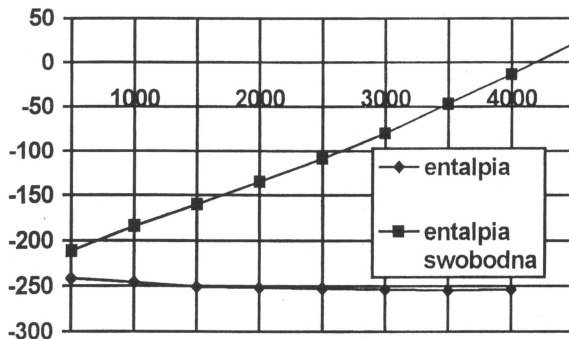
Rys. 15. Metody wytwarzania wodoru

Sprawność wykorzystania ciepła w produkcji jednego mola wodoru w procesie rozkładu definiuje się jako stosunek teoretycznie wymaganej energii (285,6 kJ dla wodoru) przy temperaturze 298 K do całkowitego ciepła Q_t dostarczanego, w procesie rozkładu, a więc

$$\eta = \frac{285,6}{Q_t} \quad (46)$$

Jak pokazano na rys. 16, większość energii w procesie rozkładu dokonywanego w temperaturze pokojowej stanowi praca (w przedstawionym przypadku [80] obowiązuje konwencja, że praca przyjmuje znak ujemny, gdy układ wykonuje pracę na rzecz oto-

czenia). W miarę jak rośnie temperatura, udział energii dostarczanej w postaci pracy maleje, aż do temperatury 4380 K (przy której krzywa entalpii swobodnej przyjmuje wartość zerową). Poczawszy od tej temperatury energia jest dostarczana jedynie w postaci ciepła. Ważną obserwacją tego zjawiska jest to, że w takim przypadku ogólna sprawność znacznie wzrasta.



Rys. 16. Zmiana entalpii ΔH i zmiana entalpii swobodnej w kJ/mol ΔG dla procesu rozkładu wody jako funkcja temperatury w stopniach Kelvina

Stosując elektrolizę wysokotemperaturową uzyskuje się wiele korzyści, oprócz tych wynikających z redukcji ΔG . Ze wzrostem temperatury wzrasta liczba reakcji zachodzących na elektrodach, w wyniku czego maleją straty polaryzacji. Gęstość prądu może być wyższa, aniżeli przy pracy w temperaturze otoczenia. Całkowite zapotrzebowanie na energię dostarczaną do procesu rozkładu pary jest niższe w stosunku do rozkładu wody jako cieczy o ciepło parowania.

Elektrolizery (aparaty do prowadzenia elektrolizy) mogą być w kształcie zbiornika lub filtru sprasowanego.

W elektrolizerze mającym postać zbiornika wyłożonego materiałem izolacyjnym, anody i katody zanurzone są w roztworze wodnym 20-30 %-owym wodorotlenku potasu. Elektrody te są rozdzielone błoną, która zapobiega przenieszczeniu się gazu pomiędzy oddzielnymi przestrzeniami elektrod. Wszystkie elektrody tych samych biegunów są połączone równolegle, działają przy napięciu 1,9-2,5 V prądu stałego.

W elektrolizerze mającym postać filtru sprasowanego zestawy elektrod są oddzielone przeponami. Jedna strona elektrody służy jako anoda ogniwa, a druga jej strona stanowi katodę w sąsiadującym ogniwie. Ogniwa są połączone szeregowo, w wyniku czego napięcie elektrolizera jest sumą napięć poszczególnych ogniw. Rozważany typ elektrolizera działa przy większej gęstości prądu, a więc posiada mniejsze wymiary. Elektrolit może być w postaci polimerów w stanie stałym i tlenków w stanie stałym. W elektrolizerach o elektrodach w postaci tlenków stałych dokonuje się wysokotemperaturowej elektrolizy pary.

Zwiększenie sprawności elektrolizera można uzyskać zwiększając ciśnienie. Badania nad taką koncepcją prowadzi się od wielu lat.

2.1.3 Rozkład termochemiczny

Bezpośredni rozkład wody

Bezpośredni rozkład wody, w którym energia jest przekazywana wyłącznie w postaci ciepła, zgodnie z reakcją



wymaga temperatury 5450 K. Tak wysokie temperatury nie są praktycznie osiągalne.

Cykle termochemiczne

Obniżenie temperatury jest możliwe, jeśli zastosujemy dwa cykle termochemiczne, endotermiczny i egzotermiczny, w których uczestniczą odpowiednie substancje reagujące z wodą. Przykładem może być:

reakcja zwrotna

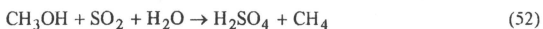


i rozkład CO_2



Cykl ten jest w praktyce niemożliwy do zrealizowania w przypadku, gdy do procesu rozkładu CO_2 dostarcza się energię w postaci ciepła. Powodem jest wymóg uzyskania wysokiej temperatury.

Innym przykładem jest cykl metanolowy Schultena [83]. Składa się on z następujących czterech reakcji:



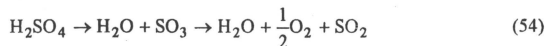
Graniczną, najwyższą temperaturą w tym cyklu jest 927 °C. Oceniona wstępnie sprawność cyklu ma wynosić 40 - 45 %. Sprawność zależy od sprawności przekazywania ciepła do procesu. Dwie reakcje, reakcja reformingu parowego metanu (rów. 50) i syntezy metanolu (rów. 51), są dobrze znane i opanowane przemysłowo. Pozostałe dwie, synteza metan - kwas siarkowy i dekompozycja kwasu siarkowego, były przedmiotem badań w RFN.

Istnieje koncepcja wykorzystywania wysokotemperaturowego ciepła jądrowego w cyklu Schultena [82, 83]. Oceniono, że w przypadku stosowania ciepła jądrowego sprawność będzie wynosić około 37 %.

Odkryto kilka cykli rozkładu wody, dla których graniczną temperaturą jest 1000 °C. Potencjalnym źródłem wysokotemperaturowego ciepła mogłyby być w przyszłości reaktory wysokotemperaturowe, jeżeli energia jądrowa byłaby akceptowalna przez społeczeństwo.

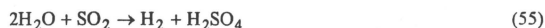
2.1.4 Rozkład termochemiczno-elektrolityczny

Jeden z programów badawczych firmy Westinghouse, USA, koncentrował się na systemie produkcji wodoru przy wykorzystywaniu ciepła wytwarzanego przez reaktory wysokotemperaturowe. Rozważano cykl obejmujący dwie reakcje chemiczne produkcji tlenu i wodoru, w których uczestniczy kwas siarkowy. Tlen uzyskuje się na drodze termicznej redukcji trójtlenku siarki otrzymywanego z kwasu siarkowego:



przy temperaturze 1000 °C.

SO₂ wykorzystuje się w procesie elektrolizy wody



który zamyka cykl. Cykl ten badano w skali laboratoryjnej. Zastosowanie na skalę przemysłową wymagałoby opracowania materiałów odpornych na korozję przy wysokich temperaturach.

Sprawność tego procesu ma wynosić w granicach 35 - 45 %. Koszt produkcji wodoru oceniono na około 7 \$/GJ (\$ 1979) [81].

Rozkład radiolityczny

Energia syntezy manifestuje się w postaci energii:

- promieni X,
- wysokotemperaturowej plazmy,
- neutronów o bardzo wysokich energiach, 14 MeV.

Udział energii neutronów w energii syntezy wynosi 80 %. Wykorzystanie bezpośrednie energii neutronów jest więc równoznaczne z bezpośrednim wykorzystaniem energii syntezy.

Energia neutronów może być przekazywana w postaci:

- ciepła, w wyniku sprężystego rozpraszania względnie wychwytu neutronów,
- promieniowania jonizującego.

Promieniowanie jonizujące inicjuje proces chemiczny zwany radiolizą. Mianem rozkładu radiolitycznego określa się proces chemiczny rozkładu danej substancji na czynniki proste pod wpływem promieniowania jonizującego.

Sprawność rozkładu radiolitycznego CO₂ jest wyższa aniżeli sprawność rozkładu elektrochemicznego wody. Wobec tego można sądzić, że energię neutronów należy przede wszystkim bezpośrednio wykorzystywać do rozkładu CO₂ zgodnie z reakcją



Uniknęłoby się w ten sposób problemu wysokich temperatur, jaki występuje w przypadku rozkładu CO₂ za pomocą ciepła. Tlenek węgla CO, będący produktem wyjściowym reakcji (56), można wykorzystywać do produkcji wodoru zgodnie z reakcją zwrótną



2.1.5 Rozkład termochemiczno-radiolityczny

Istnieje możliwość wykorzystania rozkładu radiolitycznego jako jednego z etapów cyklu termochemicznego. Przykładem jest następujący cykl termochemiczny, w którym uczestniczą związki bromu Br:



Realizacja praktyczna tego cyklu jest problematyczna, ponieważ dotychczas nie udało się uzyskać odpowiedniej szybkości reakcji trzeciej. Rozwiązaniem problemu okazał się rozkład radiolityczny HBr, co zapoczątkowano w cyklu MARK I opracowanym w ISPRA, Włochy. W wyniku uzyskuje się:



Jest to przykład rozkładu termochemiczno-radiolitycznego.

Opublikowany raport Electric Power Research Institute, USA [83], zawiera następujące stwierdzenie: "Produkcja syntetycznego paliwa, w postaci metanolu przy wykorzystaniu neutronowej radiolizy stanowi najważniejsze krótkoterminowe wykorzystanie energii syntezy. Wykorzystanie energii neutronów w dwuetapowym cyklu rozkładu termochemiczno-radiolitycznego wody jest jednym z najbardziej obiecujących nowych rozwiązań".

2.1.6 Rozkład radiolityczno-elektrolityczny

Najprostszą reakcją syntezy metanolu jest



Do jej przeprowadzenia wymagany jest gaz o stosunku H_2/CO równym 2. Taki gaz można uzyskać, stosując:

- katalityczne zgazowywanie węgla lub biomasy,
- rozkład radiolityczno-elektrolityczny, w którym stosuje się rozkład:
 - radiolityczny CO_2 ,
 - elektrolityczny H_2O .

Energia syntezy wykorzystywana w procesie rozkładu radiolityczno-elektrolitycznego może stanowić odnawialne źródło paliw węglowodorowych. Bardzo atrakcyjną jest proponowana metoda wykorzystywania jako surowca powietrza i wody. Dwutlenek węgla zawarty w powietrzu byłby źródłem węgla. Dzięki temu można byłoby wyeliminować:

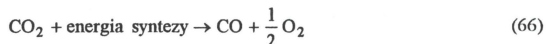
- zatrudnienie pod ziemią,
- problemy ekologiczne związane z eksploatacją kopalń odkrywkowych,
- zanieczyszczenie siarką i pyłem w wyniku spalania paliw kopalnych.

Ponadto można byłoby:

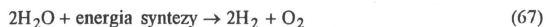
- utrzymywać równowagę CO_2 w atmosferze,
- uniezależnić budowę zakładów od miejsca występowania zasobów paliw kopalnych.

Przez analogię do cyklu fotosynteza - paliwo można utworzyć cykl energia syntezy - metanol. Pierwszy cykl przetwarza energię słoneczną w celulozę w wyniku reakcji CO_2 i H_2O . Cykl energia syntezy-metanol obejmuje [84]:

rozkład radiolityczny



rozkład elektrolityczny



syntezę metanolu



z którego można wytwarzać węglowodory.

Zastosowanie energii syntezy w omawianym cyklu energia syntezy - metanol nie wymaga od reaktorów syntezy spełniania przez plazmę kryterium Lawsona, a więc warunku, aby energia wytwarzana przewyższała energię pobieraną do grzania plazmy. Ma to miejsce, ponieważ w wyżej wymienionym cyklu uczestniczą neutrony. Potencjalnym źródłem neutronów mógłby być reaktor syntezy typu mirror.

W tablicy 19 podano sprawność wykorzystywania energii syntezy w procesach produkcji wodoru. Dane te sugerują, że z punktu widzenia efektywności wykorzystywania energii syntezy winno się stosować proces elektrolizy lub termiczno-radiolityczny proces rozkładu.

Cykl fotosyntezy zachodzi w sposób naturalny przy niskim stężeniu CO_2 . Cykl energia syntezy - metanol wymaga źródła energii i większego stężenia CO_2 . Temodynamiczne minimum energii wymaganej dla wydzielania CO_2 z powietrza przy ciśnieniu 1 at wynosi 113 kWh/tonę CO_2 . Ta sama wielkość dla tlenu jest równa 30,5 kWh. CO_2 można wydzielić z powietrza poprzez proces skraplania lub posługując się substancjami absorbującą-desorbującymi. 1 tona tlenu uzyskiwanego metodą skraplania powietrza wymaga 300 kWh energii elektrycznej. Oznacza to, że proces ten przebiega ze sprawnością 10 %. Przyjmując tę samą sprawność dla procesu wydzielania CO_2 z powietrza, zużycie energii dla uzyskania 1 tony CO_2 wynosi 1130 kWh.

Tablica 19. Sprawność wykorzystywania energii syntezy w produkcji wodoru

Proces	Sprawność ogólna %	Sprawność cieplna, %	Zużycie kWh/kg H_2
elektrolizy (płyn)	34		90,2
radiolizy (gaz)	6		555,5
fotolizy (gaz)	1,2		2777,7
rozkładu termicznego	7,5		455,3
radiolityczno-elektrolityczny		38	87,5
termochemiczno-radiolityczny		39	85,5

Powstaje kwestia czy realizacja rozkładu termochemiczno-radiolitycznego może stanowić rozwiązanie docelowe. Z jednej strony, reaktory syntezy nie stanowiłyby najlepszego rozwiązania z punktu widzenia ochrony środowiska, nawet gdyby były opanowane przemysłowo. Z drugiej strony, cykl energia syntezy - metanol, chociaż

stanowi jedynie propozycję, jest jedyną metodą pozwalającą zmniejszać stężenie dwutlenku w atmosferze, podczas gdy biomasa i energia jądrowa, jako podstawowe źródła energii, są tylko neutralnymi wobec efektu cieplarnianego.

2.1.7 Uwagi

Wodór z punktu widzenia ochrony środowiska mógłby być idealnym paliwem, gdyby był bezpośrednio zastosowany w ogniwach paliwowych, ponieważ produktem jego wykorzystania jest woda. Jednakże w przypadku stosowania jego w środkach transportu istnieje wiele trudności związanych z jego magazynowaniem. Charakteryzuje się też mniejszą jednostkową wartością kaloryczną aniżeli gaz naturalny gromadzony w zbiornikach ciśnieniowych. Osiągnięto pewien postęp w magazynowaniu wodoru w związkach wodorków metali, jednakże są one zbyt ciężkie, aby stosować je w samochodach.

Stwierdzenie, że wodór mógłby być idealnym paliwem z punktu widzenia ochrony środowiska byłoby słuszne, gdyby produkcja energii elektrycznej nie stanowiła źródła zanieczyszczenia środowiska i była stosunkowo tania. Obecnie zaś brak jest technologii pozwalających uzyskiwać tani wodór. Prawa obowiązujące na rynku paliw i duża różnorodność paliw mogących mieć zastosowanie w środkach transportu eliminują wodór jako paliwo bezpośrednio napędzające pojazdy mechaniczne.

Obecnie wodór uzyskuje się głównie z gazu naturalnego. Cykl „paliwa kopalne - energia elektryczna - wodór stosowany w środkach transportu” generowałby więcej gazów cieplarnianych aniżeli bezpośrednio stosowanie benzyny w transporcie.

2.2 Etanol jako paliwo w transporcie

Etanol jest ubocznym produktem procesu rozmnażania drożdży w beztlenowej fermentacji glukozy zgodnie reakcją:

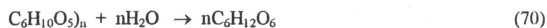


glukoza → etanol dwutlenek węgla

180 kg → 92 kg 88 kg

Surowcami w produkcji etanolu mogą być: cukry zawarte w trzcinie cukrowej, burakach cukrowych, skrobia zawarta w zbożach lub celuloza tworząca podstawowy zrąb ściany komórkowej biomasy. W zasadzie tylko cukry mogą stanowić surowiec do wydajnej produkcji etanolu. W przypadku biomasy, a więc drewna, tylko niektóre polisacharydy mogą uczestniczyć w procesie fermentacji, dając etanol z etylenu. W rzeczywistości, wydajność etanolu z tony drewna zawiera się w granicach 230 do 320 kg. Zakłady uwodorniania drewna były budowane w określonych okolicznościach nie uwzględniających opłacalności ekonomicznej. Taki zakład zbudowano w RFN w 1960 roku [87].

Węglowodory w postaci celulozy są redukowane w procesie uwodorniania do odpowiednich cukrów w obecności takich katalizatorów, jak: ciepło, kwasy lub enzymy, według następującej reakcji:



celuloza woda glukoza

162 kg 18 kg 180 kg

Koszt produkcji etanolu z drewna jako surowca oceniono w 1999 r. na 2424 AUSS 1999 na tonę etanolu. Produkcja netto etanolu z drewna wynosi 80 l na tonę drewna. W procesie hydrolizy na 3.64 ton suchego drewna jako surowca uczestniczące-

go w tym procesie wymagana jest zużycie 4.84 ton suchego drewna jako źródła ciepła [4].

2.3 Metanol jako paliwo w transporcie

Przetwarzanie biomasy w postaci masy drzewnej do postaci metanolu dokonuje się poprzez chemiczną gazyfikację, poprzedzającą syntezę metanolu. Gdyby czynnikiem gazyfikującym był tlen, to jego produkcja zużywałaby znaczne ilości energii elektrycznej.

2.3.1 Uwagi wstępne

Metanol jest alkoholem metylowym, ogólnie znanym jako alkohol drzewny, stanowiący truciznę. Już od ponad 100 lat jest używany jako surowiec w produkcji tworzyw sztucznych i farb, a także jako surowiec w przemyśle petrochemicznym.

Może być produkowany z dowolnego surowca zawierającego węgiel, a więc z węgla, gazu naturalnego i biomasy. Metanol jest obowiązkującym paliwem samochodów wyścigowych na torze wyścigowym Indy Car w USA.

2.3.2 Opis procesu produkcji metanolu z biomasy

Przetwarzanie biomasy w postaci masy drzewnej do postaci metanolu obejmuje szereg etapów. Surowiec jest mielony lub cięty na kawałki, częściowo suszony (jeżeli wymaga tego zastosowana technologia), a następnie zgazowywany w obecności tlenu do mieszaniny tlenu węgla, wodoru, dwutlenku węgla i pary. Reakcją początkującą zgazowywanie jest wodna reakcja zwrotna



Para, większość CO_2 i gazy siarkawe są usuwane przechodząc przez absorber. W wyniku zgazowywania uzyskuje się gaz jako mieszaninę wodoru, tlenu węgla i pary. Następnie dokonuje się syntezy metanolu, w obecności miedzi jako katalizatora w temperaturze 250°C i przy ciśnieniu 50 atmosfer, zgodnie z reakcjami



Mieszanina metanolu i wody podlega skropleniu, a następnie destylacji w celu oddzielenia metanolu od wody.

Stan rozwoju

Reaktory, łączące układy gazyfikacji i syntezy metanolu, są rozwijane w wielu krajach: w Australii pod nazwą PUROX, w Wielkiej Brytanii jako LCM (leading concept methanol), na Uniwersytecie Kaliforni i w Brookhaven National Laboratory, USA, jako HYNOL, w Austrii, w Technicznym Uniwersytecie Wiedeńskim i w Hiszpanii na Uniwersytecie Zagarozy [4, 88, 89].

Skala mocy produkcyjnej wyżej wymienionych zakładów zawiera się w granicach 50 - 2500 ton na dzień. W przypadku reaktora LCM zamierza się zbudować egzemplarz o produkcji osiągniętej wielkości 14000 ton dziennie. Dotychczas budowano zakłady jako zakłady pilotowe w małej skali. Obecnie buduje się zakłady doświadczalne o dużej przepustowości mokrej biomasy.

Rozwój katalizycznej parowej gazyfikacji względnie pirolizy w obecności katalizatora, a więc dokonywanie dekompozycji organicznej materii kosztem ciepła w obecności powietrza i katalizatora, mógłby wyeliminować konieczność wstępnego suszenia

biomasy, a także produkcji tlenu. Taka technologia jest obecnie na poziomie eksperymentu.

Politechnika w Wiedniu opracowała układ gazyfikacji z szybko cyrkulującym złożem fluidalnym, który przetwarza częściowo osuszoną biomasę do gazu pozbawionego azotu bez stosowania tlenu.

Proces HYNOL, rozwijany w Brookhaven National Laboratory i na Uniwersytecie Kalifornijskim, wykorzystuje proces uwodorniania biomasy w złożu fluidalnym.

Odmienne jak w przypadku produkcji etanolu, technologia produkcji metanolu z drewna jest stosunkowo intensywna, ponieważ całą substancję przemienia w tlenki węgla, węglowodory i wodę.

Lignina zawarta w drewnie stanowi czysty węglowodór, zawierający 79 % węgla. Oznacza to, że zawartość węgla w ligninie wynosi około 40 % węgla zawartego w drewnie. Jednakże ten węgiel nie może być wykorzystany w procesie produkcji etanolu. Proces fermentacji nie obejmuje ligniny, w wyniku czego sprawności produkcji etanolu z drewna jest bardzo niska.

W zakładzie produkcji metanolu z 2.6 tony suchego drewna [88] uzyskuje się tonę metanolu (lub 486 litrów), a więc sprawność przetwarzania wynosi 38.5 %. Ponadto, konstrukcja zakładu nie wymaga użycia materiałów kwasoodpornych, co jest koniecznością w przypadku zakładu produkcji etanolu. Dzięki temu koszty budowy zakładu produkcji metanolu są znacznie niższe.

Należy nadmienić jeszcze jedną zaletę stosowania metanolu w ogniwach bezpośrednio nim zasilanych. W cząsteczce metanolu - w porównaniu do pozostałych węglowodorów - wodór jest najłabiej związany. Poza tym, stosunek atomów wodoru do atomów węgla w cząsteczce jest najwyższy, co charakteryzuje się obecnością jednego atomu węgla. Stanowi to jeszcze jedną zaletę, ponieważ atomy węgla bardzo silnie wiążą się w cząsteczkach węglowodorów.

6 Samochody napędzane ogniwami paliwowymi bezpośrednio zasilanymi metanolem

„Nikt nie mówi, że łoki i wały korbowe napędzające samochody i przemysł samochodowy przez ponad 100 lat będą obecnie zanikać. Ale producenci samochodów od Tokio poprzez Stuttgart do Detroit osiągnęli zadziwiająco zgodność co do idei określonej niedawno jako heretycką, że: fundamentalna zmiana w technologii silników samochodowych jest pożądana”. Wall Street Styczeń 5, 1998.

“Deimler Benz - firma, która obdarzyła cywilizację świata 100 lat temu silnikiem benzynowym czterotaktowym, zamierza lansować produkt, który najprawdopodobniej uśmierci ten silnik”. The Economist, Październik 25, 1997.

W 1997 roku, na wystawie we Frankfurcie, prototypy samochodów osobowych o napędzie metanol - ogniwo paliwowe zaprezentowały firmy:

- *Daimler-Benz - samochód NECAR 3 (New Electrical Car) o mocy 50 kW, który ma być w sprzedaży w 2004 roku,*
- *Toyota - samochód oparty na modelu sportowym RAV4.*

W 1998 roku, na wystawie samochodowej w Detroit, firma General Motor Corporation powiadomiła, że w 2004 roku rozpocznie produkcję samochodu osobowego napędzanego systemem metanol - ogniwo paliwowe. Oddział europejski tej firmy w Genewie zaprezentował samochód Sinatra typu van.

Przy pomocy Unii Europejskiej, która wystąpiła w roli sponsora, firmy: Volkswagen we współpracy z F-mą Johnson Matthey (Wielka Brytania), Volvo (Szwecja) wraz z Europejską Fundacją Rozwoju w Holandii zaczęły opracowywać samochód osobowy o napędzie metanol - ogniwo paliwowe.

W USA emisja wszystkich zanieczyszczeń powietrza powodowanych przez 190 milionów samochodów osobowych, ciężarowych i autobusów, stanowi 50 % w sumarycznego zanieczyszczenia. W większych miastach zanieczyszczenia te dochodzą do 80 %.

6.1 Stan rozwoju

Wprowadzenie na rynki poszczególnych krajów nowych technologii napędu środków transportu wymaga wiele wysiłku podejmowanego w skali międzynarodowej i krajowej poprzez tworzenie między innymi powiązań organizacyjnych, współpracy wielu instytucji. Takie wysiłki podejmuje się obecnie w USA i NRF. Na przykładzie USA zobrazuje się schemat organizacyjny podejmowanego przedsięwzięcia wprowadzania na rynki wymienionych środków transportu.

W 1998 roku firmy Daimler-Chrysler i Ford założyły wspólnie z firmą Ballard Power, Kanada, produkującą ogniwa paliwowe DMFC, fundację pod nazwą „Przymierze dla Ogniwa Paliwowych” (Fuel Cell Alliance). Zadaniem fundacji jest wdrażanie nowej technologii do seryjnej produkcji, a więc do osiągnięcia sukcesu na międzynarodowym rynku samochodowym. Podzielono następująco zadania: firma Ballard produkuje zestawy ogniwa paliwowych, pomocniczy zakład XCELLSIS ma się specjalizować w opracowywaniu części mechanicznej systemu napędowego a drugi pomocniczy zakład ECOSTAR ma opracowywać część elektryczną systemu napędowego. Udziały w fundacji Przymierze dla Ogniwa Paliwowych układają się następująco: Daimler-Chrysler i Ford posiadają odpowiednio 18.6 % i 14 % udziałów Ballarda. Daimler posiada 51.5 % udziałów w firmie XCELLSIS i 19.2 % w firmie ECOSTAR.

W przedsięwzięciu, mającym na celu wdrożenie technologii ogniwa paliwowych w USA, uczestniczą następujący uczestnicy [90].

- sieć powiązań partnerskich,
- instytuty naukowe,
- organizacje rządowe,
- organizacje pozarządowe, obejmujące odpowiednie rady i towarzystwa społeczne.

Sieć powiązań partnerskich tworzą firmy producentów samochodowych i producentów paliw, organizacje rządowe i organizacje stowarzyszone, a mianowicie:

1. w przypadku firm samochodowych:

Ballard Power Systems, International Fuel Cells, Daimler Chrysler, Ford Motor Company, General Motors, Honda, Hyundai, Nissan, Toyota, Volkswagen, XCELLSIS,

2. w przypadku producentów paliw:

B.P., Shell Hydrogen, Texaco,

3. w przypadku organizacji rządowych:

California Air Resource Board, California Energy Commission, South Coast Air Quality Management District, Ministerstwo Energii USA, Ministerstwo Transportu USA,

4. w przypadku organizacji stowarzyszonych:

- infrastruktura dystrybucji paliw,
- towarzystwa przewozowe.

Współpracujące instytuty naukowe to:

- Georgetown University, Advanced Vehicle Development,
- Desert Research Institute,

- University of California, Fuel Cell Vehicle Modeling Program,
- University of California, Institute of Transportation Studies.

Jako organizacje rządowe uczestniczą:

- Los Alamos National Laboratory,
- South Coast Air Quality Management District,
- Ministerstwo Energii i Transportu.

Do zbioru organizacji pozarządowych należy między innymi Światowa Rada Ogniw Paliwowych.

Daimler-Benz, współpracując z firmą Ballard, opracował serię ogniw paliwowych służących do napędu samochodów i autobusów. Inne znane firmy samochodowe, jak: General Motors, Volkswagen, Volvo, Honda, Chrysler, Nissan i Ford podejmują się budowy prototypów samochodów napędzanych ogniwami paliwowymi zasilanymi wodorem, metanolem lub benzyną.

Daimler-Benz wspólnie z firmą Ballard Power System ustalają strategię ekstensywnego rozwoju i planów produkcji samochodów napędzanych ogniwami paliwowymi w ramach sieci powiązań partnerskich. W Naben, RFN, zorganizowano Centrum Produkcji Ogniw Paliwowych zatrudniające zespół około 135 naukowców. Daimler zainwestował 320 milionów US\$ w system napędowy Ballarda, firmy kanadyjskiej, która zatrudnia 330 naukowców. Ford Motor Company, współpracując z zespołem Daimlera, wniósł udział w kwocie 420 milionów US\$ w rozwój systemu Ballard.

Dotychczas firma Daimler-Benz opracowywała cztery wersje samochodu napędzanego ogniwami paliwowymi, określane mianem NEKAR (New Electric Car), oznaczone kolejnymi numerami. Poniżej zamieszcza się krótką charakterystykę wymienionych prototypów.

NECAR 1 - rok oddania do eksploatacji - 1994. Zbudowany na bazie Mercedes-Benz Transporter. Ogniwa paliwowe zasilane wodorem magazynowanym w bateriach. System przygotowania paliwa dla ogniw paliwowych ważył 800 kg. Stanowił jeżdżące laboratorium.

NECAR 2 - rok oddania do eksploatacji - maj 1996. Zbudowany na bazie Mercedes-Benz klasy V. Samochód sześciobobowy, maksymalna prędkość 110 km/godzinę, zasięg 250 kilometrów. Ogniwa paliwowe o mocy 50 kW zasilane wodorem magazynowanym w zbiorniku umieszczonym na dachu. Zestaw ogniw paliwowych umieszczono pod podłogą w tylnej części.

NECAR 3 - rok oddania do eksploatacji - wrzesień 1997. Zbudowany na bazie Mercedes-Benz klasy A. Ogniwa paliwowe zasilane pośrednio metanolem, przy wykorzystywaniu reformatora wodoru, zajmującego pomieszczenie tylnych siedzeń. Maksymalna prędkość 120 km/godzinę [42].

NECAR 4 - rok oddania do eksploatacji - 1999. Paliwo - płynny wodór, prędkość maksymalna 145 km/godz., zasięg 450 kilometrów. Miejsce dla 5-ciu pasażerów i bagaż.

NECAR 5- rok oddania do eksploatacji - listopad 2000. Ogniwa paliwowe bezpośrednio zasilane metanolem. Następca technologiczny wersji NECAR 3, osiągający prędkość 150 km/godz., lżejszy od NECARA 3 o 300 kg, o 50 % wzrost sprawności.

NECAR - rok oddania do eksploatacji - 2000. Wersja NECARA 4 przeznaczona dla eksploatacji na drogach Kalifornii. Zasilany wodorem magazynowanym w odpowiednim zbiorniku. Moc zestawu ogniw paliwowych wynosi 75 kW. Pojemność 2 litrowa zbiornika pozwala pokonać dystans 200 km, prędkość maksymalna 145 km/godz. Konsorcjum Daimler-Benz/Ballard zamierza wyprodukować w 2004 roku 40000 tych samochodów. Jest przekonane, że przy produkcji w ilości 250000 samochodów rocznie cena samochodu o

napędzie metanol - ogniwo paliwowe będzie porównywalna z cenami tradycyjnych samochodów z silnikami wewnętrznego spalania.

Firma General Motor Corporation, GMC, zawiadomiła, że najpóźniej w 2004 r. będzie produkowany samochód o napędzie metanol - ogniwo paliwowe. GMC w ciągu ostatnich 10 lat realizuje bardzo intensywny program badań. GMC nadzorował jako producent pracę zespołu rządowo - przemysłowego nad opracowaniem systemu napędowego metanol - ogniwo paliwowe, dysponując funduszem 23 mln US\$ uzyskanym z Departamentu Energii. Wielki sukces dotychczasowej pracy spowodował uzyskanie dalszych funduszy od rządu. Opracowany samochód zużywając 4.55 l metanolu pokonał odległość 141 km.

Równoległe do prac prowadzonych w Detroit, realizowane są prace w filii europejskiej (Opel). Opracowany jest cztero osobowy samochód Sintra. Prowadzone są także prace rozwojowe w Global Propulsion Center, RFN.

Także Volkswagen wspólnie z Johnson Matthey (Wielka Brytania), Volvem, Holenderską Fundacją Rozwoju Energii opracowuje pojazd o napędzie metanol-ogniwo paliwowe. Prace te są finansowane przez Wspólnotę Europejską.

Przewiduje się, że liczba samochodów w skali świata wzrośnie do 1 miliarda w 2015 roku w porównaniu do 600 milionów obecnie. Gdyby te wszystkie nowe samochody były napędzane systemem metanol - ogniwo paliwowe, systemem charakteryzującym się prawie zerową emisją zanieczyszczeń i wysoką sprawnością wykorzystywania paliwa, to sytuację taką można byłoby uznać za bardzo pożądaną.

Według ocen Amerykańskiego Instytutu Metanolu, imienia Gregory P. Nowella, funkcjonującego przy Uniwersytecie Nowego Yorku Nauk o Środowisku i Leśnictwie w Syracuse, sprzedawcy samochodów dostarczą na rynek w 2010 roku w skali świata przynajmniej 2 miliony pojazdów o napędzie metanol ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem, a w 2025 roku flota pojazdów metanol - ogniwo paliwowe poruszająca się po drogach świata będzie przekraczać 35 milionów pojazdów [75]. Przy możliwie szybkich usprawnieniach tej technologii rzeczywisty wzrost może być większy od przewidywanego. Podobnie trudno było przewidywać rozwój rynku komputerów osobistych i przenośnych telefonów [91].

Efekty ekonomiczne

Parę lat temu rdzeń ogniwa paliwowego, będący tylko jedną częścią ogniwa jako układu energetycznego, kosztował 5000 US\$/kW. Obecnie koszt całości układu ogniwa paliwowego, obejmującego rdzeń, reformer metanolu i układ sterowania, obniżył się do 500 US\$/kW. Firmy zajmujące się wdrożeniem do produkcji ogniwi paliwowych szacują, że w przypadku produkcji wieloseryjnej koszt ten zmniejszy się do około 50 US\$/kW. Układ napędowy samochodu osobowego o mocy 50 kW kosztowałby 2500 US\$, a więc byłby tego samego rzędu co obecny koszt silnika o wewnętrznym spalaniu obecnie [75].

6.2 *W jaki sposób będziemy eksploatować i prowadzić samochód z napędem metanol - ogniwo paliwowe*

Jedyną różnicą, która da się zauważyć w prowadzeniu samochodu napędzanego układem metanol-ogniwo paliwowe w porównaniu do standardowego silnika benzynowego, to brak hałasu. Wytworzony hałas będzie określony pracą silnika elektrycznego napędzającego koła.

Mniejsza liczba części obracających się oznaczać będzie większą niezawodność oraz dłuższy okres eksploatacji samochodu. Nie będzie potrzeby wymiany oleju ani filtra olejowego. Znikną problemy z naprawą silnika, zmianą pasków klinowych, wymianą rozrusznika.

Pojazd o napędzie metanol - ogniwo paliwowe może stanowić również dodatkowe źródło prądu elektrycznego. Samochód taki może na przykład dostarczać prąd na camping; może zasilac w prąd wiele narzędzi używanych w czasie pracy rzemieślnika lub rolnika, w sytuacjach ekstremalnych może stać się źródłem zasilania dla grupy mieszkań pozbawionych prądu [75].

7 Autobusy o napędzie metanol - ogniwo paliwowe

Uniwersytet Georgetown w Waszyngtonie podjął się pełnić główną rolę w rozwoju autobusów napędzanych systemem metanol - ogniwa paliwowe. W latach 1994 i 1995 ruszyły pierwsze w świecie autobusy napędzane ogniwami paliwowymi zasilanymi paliwem ciekłym, a w 1998 zaczęto użytkować autobusy o napędzie metanol - ogniwo paliwowe.

Od 14 lat Uniwersytet Georgetown w Waszyngtonie podjął się pełnić główną rolę w rozwoju autobusów napędzanych ogniwami paliwowymi. Prowadzone tam prace są wspierane finansowo przez Federalną Administrację Transportu i Departament Energii. W 1994 i 1995 oddano do eksploatacji trzy 9-cio metrowe autobusy. Były to pierwsze w świecie autobusy wykorzystujące ogniwa paliwowe zasilane ciekłym paliwem. W 1998 roku Uniwersytet oddał do użytku dwa następne prototypowe autobusy 12-to metrowe. Obydwa były napędzane ogniwami paliwowymi o mocy 100 kW, zasilanych metanolem, ale w każdym z nich stosowano dwie różne technologie ogniw paliwowych: ogniwo paliwowe fosforowe PAFC i polimerowe PEFC. Autobusy te nie emitują tlenków azotu (prekursorów ozonu przyziemnego), sadzy, emitują znikome ilości węglowodorów (0.1 % ilości wytwarzanej przez konwencjonalne autobusy) i nieznaczne ilości tlenku węgla (2 % ilości wytwarzanej przez konwencjonalne autobusy).

Również inne miasta i regiony w USA zaczęły wprowadzać do komunikacji miejskiej autobusy o napędzie metanol-ogniwo paliwowe: Washington - 1995, Florida - 1997, Los Alamos - 1998, Chicago 1999, a w Norwegii - Oslo - 1999 [75, 92- 97].

Firma Daimler-Benz od 1999 roku testuje wersję autobusu napędzanego ogniwami paliwowymi. Autobusy produkowane seryjnie mają pojawić się na rynku po 2002 roku [75].

Od sierpnia 1999 roku w Oslo kursuje autobus pasażerski napędzany ogniwem paliwowym zasilanym wodorem. Powstał on w wyniku współpracy Norwegów i firmy Daimler Chrysler, zapoczątkowanej w 1998 roku. W 2003 roku ma wejść w tym mieście do służby zespół autobusów napędzanych ogniwem paliwowym [98].

Firma Daimler-Chrysler jest pierwszą firmą w świecie oferującą w sprzedaży autobusy napędzane układem metanol - ogniwo paliwowe. Począwszy od 2000 roku w następnych 3 latach będzie kursować w miastach od 20 do 30 takich autobusów. Po tym czasie firma zamierza składać oferty sprzedaży wielu towarzystwom transportowym. Pierwszy autobus znajdzie się w sprzedaży w 2002 roku. EvoBus GmbH, filia Daimler Chrysler, będzie oferować autobusy Mercedes-Benz Citaro niskopodłogowe w cenie 1.25 miliona EURO [99].

8 Jaki wpływ na zdrowie ludzkie może mieć stosowanie metanolu jako paliwa

Metanol jest jednym z najbardziej bezpiecznych i najbardziej nieszkodliwych paliw. W USA każdego roku 180000 samochodów ulega spaleni, powodowanym zapłonem benzyny. Zamieniając benzynę na metanol, liczbę spalonych samochodów można by zredukować do 18000, ocalając 720 istnień ludzkich, zapobiegając 39000 poważnym zranieniom i eliminując straty oceniane na miliony dolarów rocznie [75].

9 Jaki wpływ na środowisko może mieć stosowanie metanolu jako paliwa

Jeżeli weźmie się pod uwagę, że liczba pojazdów mechanicznych w skali świata podwaja się w okresie 25 lat, staje się oczywiste, że technologie ogniw paliwowych, „czyste ekologicznie” i charakteryzujące się wysoką sprawnością, stają się technologiami XXI wieku.

Eksploatacja pojazdów o napędzie metanol - ogniwa paliwowe może oddziaływać korzystnie na środowisko poprzez:

1. zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza w obszarach zurbanizowanych,
2. znaczną redukcję emisji gazów cieplarnianych przez transport (w skali globalnej około 50 %),
3. znaczne zmniejszenie groźby zanieczyszczenia wód lądowych i oceanów.

Głównymi emitowanymi substancjami zanieczyszczającymi powietrze na obszarach zabudowanych są: tlenek węgla, tlenki azotu, nie spalone węglowodory i pyły. Dla napędu metanol - ogniwo paliwowe emisja tlenu węgla i tlenków azotu jest minimalna. Emisja węglowodorów dla napędu metanol -ogniwo paliwowe w przypadku samochodu NECAR 3 wynosi 0.005 grama na 1.6 kilometra.

Samochody metanol - ogniwo paliwowe ze swej natury nie zanieczyszczają środowiska. Nawet najczystszy silnik samochodowy o wewnętrznym spalaniu nie będzie tak „czysty” jak układ metanol - ogniwo paliwowe. Aby pojazd zasilany benzyną miał stosunkowo niską emisję zanieczyszczeń, musi podlegać odpowiedniej technologicznej kontroli i diagnostyce. Z biegiem czasu przy zmianie właściciela pojazdu mniej uwagi zwraca się na właściwy serwis. W rezultacie będzie zwiększał się poziom emisji zanieczyszczeń. Pojazd napędzany układem metanol ogniwo paliwowe może zmniejszać emisję zanieczyszczeń nie ulegnie zmianie.

W wielu miastach głównym źródłem tlenków azotu i sadzy są autobusy miejskie. W wyniku prac prowadzonych na Uniwersytecie Georgetown oszacowano, że nawet pełny pasażerów autobus o napędzie metanol - ogniwo paliwowe będzie wytwarzał o wiele mniej zanieczyszczeń aniżeli samochód benzynowy o bardzo niskiej emisji zanieczyszczeń. Oczekiwana druga generacja pojazdów o napędzie metanol - ogniwo paliwowe będzie charakteryzowała się zerową emisją [75].

Wyższa sprawność pojazdów napędzanych układem metanol - ogniwo paliwowe, przyczyniająca się do lepszego wykorzystywania paliwa, pozwoli znacznie zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych przez transport. Emisja CO₂ powodowana przez pojazdy napędzane ogniwami paliwowymi zasilanymi metanolem ma stanowić mniej niż 50 % emisji pojazdów benzynowych.

Autobus napędzany ogniwem paliwowym zasilanym metanolem emituje 1.7 gramów/ godzinę NO_x, podczas gdy zasilany etanolem lub olejem silnikowym odpowiednio 3.2 g/godz i 4 g/godz. Emisja sadzy wynosi: dla metanolu 0.03, dla etanolu 0.06 i oleju silnikowego od 0.17 do 0.25 g/godz.

Obecnie silnik wewnętrznego spalania, napędzając koła pojazdów mechanicznych, wykorzystuje tylko 19 % użytecznej energii benzyny. Pojazdy napędzane ogniwami paliwowymi bezpośrednio zasilane metanolem będą osiągać sprawność przynajmniej 38 %. Przewiduje się, że przyszłe samochody będą zużywać około 5 l metanolu na 100 km.

Pojazdy o napędzie metanol - ogniwa paliwowe nie wymagają smarowania łożysk, nie wymagają więc wymiany oleju silnikowego, jak ma to miejsce w przypadku samochodów z silnikami o wewnętrznym spalaniu. Każdy litr zużytego oleju może zanieczyścić do jednego miliona litrów czystej wody. W przypadku ewentualnej awa-

rii pojazdu napędzanego układem metanol - ogniwo paliwowe wyciek metanolu byłby znacznie mniej szkodliwy dla środowiska aniżeli wyciek oleju.

10 Gdzie będziemy kupować metanol ?

Firma Mercedes-Benz uważa, że ustawienie dystrybutora metanolu na stacjach paliwowych nie będzie stanowić większego problemu aniżeli wyposażenie stacji w dystrybutory benzyny bezołowiowej.

Najbardziej prawdopodobny scenariusz rozwoju dystrybucji metanolu dla pojazdów napędzanych ogniwem paliwowym zasilanym metanolem będzie realizowany stopniowo. Uważa się, że w USA sprzedaż pojazdów o zerowej emisji zanieczyszczeń nastąpi w 2003 roku (stany: Kalifornia, Nowy York i Massachusetts), podobnie w Niemczech i Japonii. Te gęsto zaludnione obszary są pierwszymi kandydatami do stosowania pojazdów o napędzie metanol - ogniwo paliwowe.

11 Problem podaży metanolu

Gdyby nawet podaż ropy była nieograniczona to i tak miałoby sens wprowadzanie na rynek pojazdów napędzanych układem metanol - ogniwo paliwowe ze względu na konieczność ochrony środowiska naturalnego. Ale ta podaż jest ograniczona. Dziś benzyna jest stosunkowo tania. W USA ocenia się, że w skali świata popyt na ropę wzrośnie do 2020 roku o 60 %. Uważa się również, że wydobycie ropy zacznie maleć od 2010 roku, szczególnie z pól naftowych nie objętych działaniem stowarzyszenia OPEC. Ponieważ popyt będzie przewyższał podaż, może nastąpić znaczny wzrost cen paliw wraz z towarzyszącymi mu konsekwencjami ekonomicznymi w skali świata [75]. Prawdopodobnie, w przewidywalnej przyszłości nie będziemy pozbawieni ropy, ale jest bardzo prawdopodobne, że będziemy pozbawieni taniej ropy.

Jak poprzednio wykazano, jest wystarczająco dużo surowca dla produkcji metanolu, aby pokryć zapotrzebowanie wynikające z nowych rozwiązań napędu środkami transportu. W przypadku wykorzystywania biomasy uprawianej do celów energetycznych jako surowca w produkcji metanolu, znaczącym ograniczeniem może okazać się szybkość zakładania w skali globalnej plantacji wierzby.

Cykl inwestycyjny zakładu produkcji metanolu w dużej skali zawiera się w granicach 2 - 2.5 lat. W związku z tym nie przewiduje się problemów związanych z podażą metanolu w horyzoncie 20 lat [75].

12 Oczekiwana wielkość popytu na metanol

W USA przewiduje się, że do 2010 roku na drogach pojawi się 2 miliony samochodów o napędzie metanol - ogniwo paliwowe, każdy zużywający około 1670 litrów metanolu rocznie. W sumie zapotrzebowanie na metanol wyniosłoby 3338 milionów litrów metanolu rocznie, a więc około 8 % obecnego zapotrzebowania na paliwo w USA. W roku 2020 przewidywana liczba 35 milionów samochodów o napędzie metanol - ogniwo paliwowe zużywałoby 58.3 miliardów litrów metanolu, to znaczy około 135 % obecnego zapotrzebowania na paliwa w USA.

Zaspokojenie popytu na metanol będzie głównie realizowane przez nowe zakłady wyposażone w najbardziej nowoczesne technologie. Obecnie technologie wytwarzania metanolu na bazie naturalnego gazu charakteryzują się sprawnością 70 %. Technologie przetwarzania biomasy w metanol, uwzględniając proces zgazowywania biomasy, charakteryzują się sprawnością 40 %, a w niedługim czasie będą wdrożone technologie o sprawności 50 %.

We wczesnym okresie wprowadzania na rynek znacznej ilości samochodów napędzanych układem metanol - ogniwo paliwowe nastąpi prawdopodobnie zmniejszenie zapotrzebowania na ropę, a wzrośnie popyt na gaz naturalny. Taka sytuacja będzie

miała miejsce aż do rozpoczęcia produkcji biometanolu po odpowiednich konkurencyjnych cenach.

W miarę jak na rynku paliw pojawi się coraz więcej metanolu będą maleć szanse, że silnie powiązani i zwarci producenci ropy spowodują lokalny kryzys w niejednym kraju, powodując deficyt energii w skali międzynarodowej.

Wzrastają szanse samowystarczalności paliwowej. Rozwój biometanolu wytwarzanego na bazie lokalnych surowców stworzy wielu krajom szanse na samowystarczalność w produkcji paliwa użytkowanego przez sektor transportu. Uważa się za całkiem możliwe, że Ameryka Środkowa i Południowa będą grały wzrastającą rolę na rozwijającym się rynku paliwowym metanolu.

4.13 Czy ogniwa paliwowe zasilane benzyną i układy hybrydowe benzyna-bateria stanowią lepsze rozwiązanie

Benzyna nie jest paliwem dla ogniw paliwowych. Powoduje, że nie są one neutralne wobec otoczenia i ich konstrukcja musi być bardziej złożona.

Samochody o napędzie metanol-ogniwo paliwowe są jednymi z wielkich osiągnięć w historii ze względu na możliwość ochrony środowiska wobec ciągle wzrastającej liczby pojazdów użytkowanych w skali świata. Nie uważa się, żeby przeszkodą w rozwoju tego typu samochodu mogła być odpowiednia infrastruktura dystrybucji paliw. Podobnie jak w przypadku benzyny bezołowiowej konieczne będzie wyposażenie stacji paliwowych w dodatkowe dystrybutory.

Samochód benzyna - ogniwo paliwowe znajduje się w początkowym stadium rozwoju. Nawet gdyby opracowano technologię pojazdów mechanicznych napędzanych ogniwami zasilanymi benzyną, to nadal będą istnieć powody uzasadniające stosowanie metanolu jako paliwa dla ogniw paliwowych. Oto niektóre z nich:

Proces reformowania benzyny, w celu rozkładu jej na wodór i pozostałą nieużyteczną część, wymaga temperatury 800 °C. Wyższa temperatura przygotowywania paliwa dla ogniwa paliwowego oznaczałaby wydłużenie czasu rozruchu samochodu. Ponadto proces utleniania benzyny jest o wiele mniej efektywny aniżeli bezpośredni rozkład metanolu w środowisku katody ogniwa.

Reformowaniu benzyny towarzyszy większa emisja tlenu węgla, 10 części na milion, w porównaniu do 1 do 2 części na milion w przypadku stosowania metanolu.

Proces reformowania benzyny prowadzi do niższej koncentracji wodoru aniżeli ma to miejsce w przypadku metanolu. Wynika to z faktu, że stosunek atomów wodoru do atomów węgla jest największy dla metanolu spośród wszystkich paliw węglowodorowych.

Innym możliwym rozwiązaniem jest hybrydowy samochód wyposażony w silnik benzynowy i akumulator o dużej pojemności magazynowania energii elektrycznej. Samochód zasilany prądem pobieranym z akumulatora jest ze względu na duży ciężar akumulatora samochodem ciężkim. Ponadto ma ograniczony zasięg, musi być wyposażony w silnik benzynowy jako dodatkowy napęd wykorzystywany w sytuacjach awaryjnych.

14 Ogniwa paliwowe na przyszłym rynku energetycznym

Ogniwo paliwowe przemienia bezpośrednio energię swobodną reakcji chemicznej w pracę pożyteczną prądu stałego. Stwarza to szansę lepszego wykorzystania paliwa w porównaniu z dowolnym silnikiem cieplnym.

Proces ten może stanowić źródło energii w telefonach komórkowych, notebook'ach, samochodach, autobusach i stacjonarnych źródłach energii. Istnieje pogląd, wśród osób upowszechniających technologie ogniw paliwowych, że ogniwa te mają

możliwość wywarcia takiego wpływu na rozwój przemysłu, jak miało to miejsce w przypadku wpływu mikroprocesorów na rozwój przemysłu informatycznego.

Według Rity A. Bajury, dyrektora Federalnego Centrum Technologii Energii, USA, [70], w niedalekiej przyszłości ogniwa paliwowe znajdą następujące obszary zastosowań:

- centra komputerowe, szpitale i inne urządzenia, które muszą być zasilane przez układy o dużej niezawodności i wysokiej jakości,
- gospodarstwa domowe, szczególnie usytuowane w rozproszeniu,
- systemy energetyczne.

Przewiduje się, że koszty inwestycyjne, niezbędne do wdrożenia do produkcji pierwszych układów ogni w paliwowych będą zawierać się w granicach 3000 - 4000 US\$/kW. Ocenia się, że w 2003 roku koszty te obniżą się do 1500 - 1000 US\$/kW [64].

Ocenia się, że w 2010 roku światowy rynek energetyczny będzie rzędu 50 mld US\$. Ogniwa paliwowe mają uczestniczyć w 10 % tego rynku. Celem Federalnego Centrum Technologii Energii jest wdrożenie do produkcji układów hybrydowych ceramicznych ogni w paliwowych o mocy poniżej 20 MW:

- do 2010 roku: układów o konfiguracji kaskadowej o sprawności 70 % i jednostkowych kosztach inwestycyjnych 1000 \$/kW,
- do 2015 roku: układów o konfiguracji wielostopniowej o sprawności 80 % i jednostkowych kosztach inwestycyjnych 400 \$/kW.

15 Uwagi końcowe

Jak powiedziano we Wstępie, dalszy rozwój cywilizacji jest uzależniony od spełnienia następujących wymagań:

1. zachowania klimatu ziemskiego, a więc przeciwdziałania efektowi cieplarnianemu poprzez wprowadzanie globalnego systemu bioenergetycznego,
2. dążenia do zrównoważonego rozwoju w skali globalnej w długim horyzoncie czasowym, który jest warunkiem zachowania środowiska, w szczególności litosfery, dla przyszłych pokoleń ludzkości, a więc wyklucza to możliwość wykorzystywania energii jądrowej jako rozwiązania docelowego,
3. poszukiwania alternatywy dla ropy wobec istnienia groźby deficytu ropy na rynku światowym już w 2010 roku, a więc dążenia do tego, aby energia nie była luksusem,
4. konieczności wyboru długoterminowych strategicznych rozwiązań docelowych XXI wieku, szczególnie dotyczących wyboru źródeł energii przyszłości i technologii ich wykorzystywania, charakteryzujących się wysoką efektywnością i jakością przemian surowców energetycznych.

Zgodnie z prognozami energetycznymi USA, już w 2010 roku istnieje groźba deficytu ropy na rynku światowym w ilości około 1.4 miliarda ton rocznie. Jest to równoważne połowie wydobycia ropy w 1997 roku. Zakłada się bowiem, że wydobycie ropy zacznie maleć od 2010 roku, szczególnie z pól naftowych nie objętych działaniem stowarzyszenia OPEC. Ta sytuacja mogłaby spowodować szok cenowy, ekonomiczną recesję w skali świata, a nawet groźbę wojny [75].

W 1989 roku ustanowiono Amerykański Instytut Metanolu (The American Methanol Institute), którego zadaniem jest udzielanie poparcia a także rozwój bezpośrednio zasilanych metanolem ogni w paliwowych mających stanowić napęd w pojazdach mechanicznych.

Ponad 1/4 światowej produkcji ropy jest konsumowana przez USA, co stanowi połowę rocznego zapotrzebowania USA na ropę. To kosztuje amerykańskich podatni-

ków, ze względu na konieczność importu, około 60 miliardów US\$ rocznie. 30 miliardów US\$ stanowią koszty zabezpieczania interesów USA w Zatoce Perskiej. Według Amerykańskiego Instytutu Metanolu oznacza to, że silniki zasilane benzyną muszą odejść w niepamięć. Wkrótce będą osiągalne w sprzedaży pojazdy mechaniczne napędzane ogniwami paliwowymi [75].

W 1999 roku firma Ballard, pracująca od szeregu lat nad opanowaniem technologicznym ogniw polimerowych, powiadomiła o opracowaniu ogniwa typu PEFC bezpośrednio zasilanego metanolem. Określono go mianem Direct Methanol Fuel Cell - DMFC. W tym typie ogniwa metanol, bezpośrednio zasilający anodę ogniwa, jest źródłem wodoru, bezpośrednio utlenianym na katodzie. Był to pierwszy znak, że jest możliwe, aby energia w przyszłości nie była luksusem.

Firma Daimler-Benz w listopadzie 2000 roku oddała do eksploatacji samochód NECAR 5 napędzany układem ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio metanolem. Zamierza wyprodukować w 2004 roku 40000 tych samochodów. Istnieje przekonanie, że - przy produkcji w ilości 250 000 samochodów rocznie - cena samochodu o napędzie metanol - ogniwo paliwowe będzie porównywalna z cenami tradycyjnych samochodów z silnikami wewnętrznego spalania. Był to kolejny krok w kierunku urzeczywistnienia idei „energia nie będzie luksusem”.

Przewiduje się wzrost liczby samochodów w skali świata z obecnej liczby 600 milionów do 1 miliarda w 2015 roku. We wczesnym okresie wprowadzania na rynek znacznej ilości samochodów metanol - ogniwo paliwowe surowcem do produkcji metanolu ma być gaz naturalny, zanim rozwinie się produkcja biomasy i rozpocznie się produkcja biometanolu po odpowiednich cenach konkurencyjnych.

Jednakże gaz naturalny jako surowiec w produkcji metanolu nie może stanowić rozwiązania docelowego, ponieważ nie może przyczynić się do osłabiania efektu cieplarnianego. Argumentacja ta jest uzasadniana następującymi faktami [2.13]: metan, którego udział w gazie naturalnym wynosi 80%, jest około 30 razy bardziej aktywny jako gaz cieplarniany aniżeli CO₂; znaczne ilości gazu są emitowane bezpośrednio do atmosfery podczas wydobywania, transportu i dystrybucji, (od 7 do 11% wydobywanego gazu naturalnego) (patrz prace []). Stąd wniosek, że docelowym surowcem do produkcji metanolu winna być biomasa.

Masowa produkcja samochodów o prawie zerowej emisji gazów zanieczyszczających powietrze i produkcja metanolu neutralna wobec efektu cieplarnianego jest możliwa pod warunkiem przyspieszenia produkcji biomasy, a następnie biometanolu. Będzie to ostatnie działanie w kierunku rozwoju cywilizacji przyjaznej środowisku naturalnemu, a równocześnie przeciwdziałające ogólnie dostępnej drogiej energii.

Oznacza to, że kwestia, postawiona w zakończeniu pracy [], czy bioenergia mogłaby spełniać warunek ciągłej dostawy energii i wielkości dostarczonej mocy w każdej chwili w każdym miejscu kuli ziemskiej, a więc: czy mogłaby stać się podstawowym źródłem energii zależy od szybkości upowszechniania w skali kuli ziemskiej uprawy biomasy.

Jednakże szybkość jej wprowadzania jest ograniczona w czasie ze względu na ograniczoną szybkość zakładania plantacji biomasy w skali globalnej. Znaczy to, że pojawiający się przyszyły nieograniczony rynek biometanolu będzie powiększał się wolno, ale stopniowo. Powstaje pytanie, czy Polska może mieć interes we wchodzeniu w niedalekiej przyszłości na ten rynek i w jakiej skali. Kwestię tę omówiono m. in. w pracach [].

Literatura

- [1] Borjesson Pal, Biomass in a Sustainable Energy System, Lund University, Sweden, 1998.
- [2] Christersson Lars, Deciduous Tree Species for Energy, Fibre and Purification of Wastewaters, Materiały Konferencji Polish-Swedish workshop in Starbienino, 25-28.05, 1997 Polska.
- [3] Ciechanowicz W., Energia, Środowisko i Ekonomia, Instytut Badań Systemowych PAN, 1-wsze wydanie 1995, 2-gie wydanie 1997.
- [4] Foran B., Mardon Ch., Beyond 2025: Transitions to a Biomass-Alcohol Economy Using Ethanol and Methanol, Working Paper Series 99/07, December 1999.
- [5] Rosenberg T.L., Biomass Energy, America's Secret Renewable Energy Resource, Renewable Energy Experts & Advocates, 1997.
- [6] Ciechanowicz W. et al, Problems of Economy, Energy, Water Management and Environment in the Simulation of the Sustainable Development of Regions with the Majority of Rural Areas, International Meeting „IIASA days in Ukraine”, Kiev, March 1999.
- [7] Perlack R.D., Short Rotation Intensive Culture for Production of Energy Feedstocks in the US; a review of experimental results remaining obstacles to commercialization, Biomass, No. 2, str. 145-159, 1986.
- [8] Krantz B., Woodfuel independence, Materiały Konferencji CONF-830622, Minneapolis, USA, 1.6.1983.
- [9] Bioenergy, Background Paper 2, FAO/Netherlands Conference on the Multifunctional Character of Agriculture and Land, 2000.
- [10] Biomass Energy in Selected Industrial Countries, Vol. 12 No. 2, October 1997.
- [11] Proakis G.J., Vasselli J.J., Neuhauser E., Volk T.A., Accelerating the Commercialization of Biomass Energy Generation Within New York State, New York State Technology Enterprise Corporation, Rome, NY 13441.
- [12] Volk T. A., et al, Developing a Willow Biomass Crop Enterprise for Bioenergy and Bioproducts in the United States, Bioenergy 2000, October 15-19, 2000.
- [13] Abrahamson, L. P., et al, Evaluating Hybrid Poplar Clonal Growth Potential in a Three-years Old Genetic Selection Field Trial. Biomass 21:101-114, 1990.
- [14] Kopp R. F., et al, Willow biomass trials in central New York States. Biomass and Bioenergy 5(2):179-187, 1993.
- [15] Volk T. A., et al Producing Short-Rotation Willow Crops in the Northeastern United States, Proc. of Second Short-Rotation Wood Crops Operations Working Group Conferences, Portland, August 24-28, 1998.
- [16] Armstrong A. C., et al, Effects of spacing and cutting cycle on the yield of poplar grown as an energy crop. Biomass and Bioenergy 17:305-314, 1999.
- [17] Kenney W.A., et al, Willow biomass prototype farms of the University of Toronto: Status and future plans, Proc. of Canadian Energy Plantation Workshop, Gananoque, Ontario, May 2-4, 1995.
- [18] <http://www.chem.uu.nl/nws/www/publica/97046sum.htm>
- [19] Pohjonen V., Short rotation forestry, Materiały Konferencji CONF-8311266, Wiedeń, Austria, 14.11.1983.
- [20] Salk M.S. Folger A.G., Potential for growing terrestrial energy crops in the Southwest United States, Materiały Konferencji CONF-860405-2, Washington, 07.04.1986.
- [21] Perlack R.D. Determination of the Potential Market Size and Opportunities for Biomass to Electricity Projects in China, Proc. Second Biomass Conference of the

- Americas: Energy, Environment, Agriculture, and Industry, Portland, Oregon, 1995.
- [22] Kopp R.F., et al, Willow Biomass Produce's Handbook, New York State Energy Research and Development Authority, Corporate Plaza West, Washington, 1997.
 - [23] Perlack R.D., et al, Biomass Fuel from Woody Crops for Electric Power Generation ORNL-6871, USA, 1995.
 - [24] Agrobansle AB, Box1743, Orebo, Swzecja.
 - [25] Perlack R.D., et al, Biomass energy development in Yunnan Province, China: Preliminary Evaluation ORNL/TM-11791, 1991 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tm.
 - [26] Hoagland W., Overview of engineering research on acid hydrolysis processes, SERI/CP-231-2726, USA, 1985.
 - [27] Barrier J.W., Farina G.E., Ethanol from cellulosic agricultural feedstocks, SERI/CP-231-2726, USA, 1985.
 - [28] Barrier J.W., et al, Acid hydrolysis experimental facility results with corn stoves, Materiały Konferencji CONF-8506232-1, East Lansing, USA, 23.06.1985.
 - [29] Canale-Parola E., Conversion of cellulose to ethanol by mesophilic bacteria, DOE/ER/10878-T3, USA, 1986.
 - [30] Hagler R.W., Stahr J.J. Technical and economic feasibility of enzyme hydrolysis for ethanol production from wood, NYSERDA-85-9, USA, 1985.
 - [31] Hahn-Haegerdal B., et al, Bioconversion of cellulose to ethanol, STEV-BF-85-12, Swzecja, 1985.
 - [32] Wright J.D., et al, Design and Parametric Evaluation of an Enzymatic Hydrolysis Proces, SERI/TP-231-2975, USA, 1986.
 - [33] Tilche A., Complete Census of the Anaerobic Digesters Today Operating in Italy on Animal Waste, ENEA-RT/FARE-SIN-83-3, Wlochy, 1983.
 - [34] Production of methane, ethanol, single cell protein and fertilizer via solar distillation, DOE/R4/10340-T1, USA, 1980.
 - [35] Di Giorgio G., et al, Production of Ethanol by Immobilized Living Yeast Cells, ENEA-RT/BIO-82-25, Wlochy, 1982.
 - [36] Di Giorgio G., et al, Production of Ethanol from Municipal Solid Wastes (MSW) by Immobilized Groving Yeast Cells, ENEA-RT/BIO-82-26, Wlochy, 1982.
 - [37] Gonzales I.L., Aerobic Ethanol Production with a Flocculent Yeast in a Biomass Recycling System, NP-6770155, Szwajcaria, 1985.
 - [38] Wyman C.E., The DOE/SERI Ethanol from Biomass Program, SERI/TP-231-3996, pp.3-19, Solar Energy Research Institute, Golden, USA, 1991.
 - [39] Peck H.D., Ljunghdal L.G., Microbiology and Physiology of Anaerobic Fermentation of Cellulose, DOE/ER/10499-7, USA, 1986.
 - [40] Rivard C., et al, Anaerobic Digestion of Hemicellulosic Feedstocks, ANL/ CNSV-TM-167, USA, 1985.
 - [41] Schoenheit P., Thauer R.K., Metabolism of H₂ and CO₂ by methanobacterium, ANL/CNSV-TM-167, USA, 1985.
 - [42] Hayes T.D., Isaacson H.R., New Concept for the Production of High BTU Gas from Anaerobic Digestion, ANL/CNSV-TM-167, USA, 1985.
 - [43] Biological Production of Fuels from Coal Derived Gases, DOE/PC/80012-T3, USA, 1986.
 - [44] Lamare L., Electricity from Whole Trees, EPRI Journal, January/February 1994.
 - [45] EPS, Anew Electrical Generation Technology Has Now Arrived, Energy Performance Systems, Mineapolis, 1993.

- [46] Badin J., Kirschner J., Biomass greens US power production, *Renewable Energy World*, V 1, No 3, November, 1998.
- [47] Craig J.D., Development of a Small Scale Biomass-Fueled Integrated-Gasifier Gas Turbine Power Plant: Phase 1, Western Regional Biomass Energy Program, Golden Colorado. 1996.
- [48] Wiant B., Larkin J., Onischak M., Hawaiian Biomass Gasification Commercialization Program, Proc. Of the Third Biomass Energy Conference of the America, Montreal, Canada. 1997.
- [49] Skog E., Biomass Gasification Combined-Cycle Power Plant Demonstration in Varnamo, Sweden, Presented at The EPRI Strategic Benefits of Biomass and Waste Fuels Conference, Washington, DC. 1993.
- [50] McKeough P., Kurkela E., Biomass Gasification Activities in Finland, Presented at The EPRI Strategic Benefits of Biomass and Waste Fuels Conference, Washington, DC. 1993.
- [51] DeLong M., M., et al, Sustainable Biomass Energy Production and Rural Economic Development Using Alfalfa Feedstock, Proc. of the Second Biomass Energy Conference of the Americas, Portland, Oregon, 1995.
- [52] Mantiatis K., Frero G., L., The Thermie Target Projects on Biomass Gasification, Proc. of the Second Biomass Energy Conference of the Americas, Portland, Oregon, 1995.
- [53] Craig K. R., Mann M. K., Cost and Performance Analysis of Three Integrated Biomass Gasification Combined Cycle Power System, http://www.eren.doe.gov/biopower/bplib/Library/li_snowpapr.htm
- [54] Breault R., Morgan D., Design and Economics of Electricity Production from an Indirectly Heated Biomass Grassfire, TR4533-049-92, Columbus, OH: Battelle Memorial Institute.
- [55] Okken P. A., van Doorn J., *Biomass Bioenergy* 5. 121, 1993.
- [56] National Biofuels Roundtable, Principles and Guidelines for the Development of Biomass Energy Systems: Draft Final Report, Available from R. Overend, Nationale Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1994.
- [57] O'Connell R., Fuel Cells, Revolutionary technology from the 19th Century, February 2000.
- [58] Angrist W.S., *Direct Energy Conversion*, Third Edition, Allyn and Bacon, Inc. Boston, MA.
- [59] Appleby A.J., Foulkes F.R., „Fuel Cell Handbook”, Van Nostrand Reinhold, New York
- [60] Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engelman R.R., Klett M.G., *Fuel Cell Handbook*, fourth edition, DOE/FETC-99/1076, November 1998.
- [61] Cameron D.S., World developments of fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.15, No 9, str. 669-675, 1990.
- [62] Appleby A.J., Coal Gasification in Fuel cell Application, *Energy* 12, Chapter 6, 1987.
- [63] Communications with IFC, September 21, 1998. Fuel cells Canaccord T.H. February 2000.
- [64] Hirschenhofer J., Latest Progress in Fuel Cell Technology, *IEEE-Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 7, November, 1992.
- [65] Hirschenhofer J. H., Status of Fuel Cell Commercialization Efforts, American Power Conference, Chicago, IL, April 1993.

- [66] Giordano N., et al, Catalyst and Electrochemistry in PAFC: A Unifying Approach: in The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, 1992.
- [67] Roland B., Sccholta J., Wendt, Phosphoric Acid Fuel Cells-Materials Problems, Process Techniques and Limits of the Technology, in The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, 1992.
- [68] Lindstrom O., That incredible, part 1, Chemtech August 1988, Fuel cell power plants, part 2, Chemtech September 1988, Muscles, engines, and fuel cells, part 3, Chemtech, November 1988, Fuel cell markets a look at economics and commercial installations, part 4, Chemitechy January 1989.
- [69] Electrochemical energy conversion and storage, Reports from Conferences, Chimia 43 (Schweizerischer Chemiker Verband), No 7-8, 1989.
- [70] Bajura R.A., Fuel Cells: Simple Solutions in a Complicated World, NETL Proceedings of Joint Fuel Cell Technology Review Conference, August 1999, Chicago, USA.
- [71] Chubb L. Fuel Cells, the Next Generation: Lean, Mean and Clean, in Environmental News Network, January 15, 2000.
- [72] Thomas S., Zalowitz, Fuel Cell - Green Power, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-99-3231.
- [73] Wiens Ben I. The Future of Fuel Cells, 12 Dec. 1999, Ben Wiens Science site www.benwiens.com.
- [74] Pearson W., Tree Plantations: Australia's Future Fuel Source ?, in Environmental News Network, August 24, 2000.
- [75] Looking Beyond The Internal Combustion Engine „The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles, American Methanol Institute, www.methanol.org.
- [76] Fax Transmittals from Robert Petkus, M/C Power, to David Stauer, Parsons Energy & Chemicals, July 2 and July 7, 1998.
- [77] BevcF.P., Lundberg W.L., Bachovchin D.M., Solid Oxide Fuel Cell Combined Cycles, ASME Paper 96-GT-447, presented at International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exhibition, Birmingham, UK, June 1996.
- [78] Hendricks R., Heron Turbine Prototype Test Results, 20th International Congress on Combustion Engines, International Council on Combustion Engines (CIMAC), London, 1993.
- [79] George T.J., Lyons K.D., James II R., Multistaged Oxide Fuel Cell Power Plant Concept, May 1998.
- [80] Fusion energy applied to synthetic fuel production, prepared by L.A. Booth Panel Chairman Los Alamos Scientific Laboratory, CONF-770593, 1977.
- [81] Anderson C.A., et al, Production of synthetic gas from nuclear energy sources, LA-7592-MS, 1979.
- [82] Bedingungen und folgen von aufbaustrategien fur eine solar wasserstoffwirtschaft, Untersuchung fur die Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages "Technikfolgen-Abschätzung und - Bewertung", Ottobrunn, RFN, 1990.
- [83] Funk J.E., A Technoeconomic Analysis of Large Scale Thermochemical Production of Hydrogen, EPRI EM-287, 1976.
- [84] Steinberg M., et al, BNL 18866, 1974.
- [85] King Hubert M., Resources and Man, National Academy of Science-National Research Council, Freeman W.H. et al, San Francisco, 1969.
- [86] Contributions to Hydrogen Energy Technology on the Occasion of the ISES Solar World Congress 1087, Hamburg, wrzesień 13-18, 1987.

- [87] Reihm T., Wood hydrolysis by the Udic-Rheinau Process, FAO Technical panel (Working Party of Wood Hydrolysis) 1960.
- [88] Dong Y.J., Steinberg M., HYNOL: An economical process for methanol production from biomass and natural gas with reduced CO₂ emission, International Journal of Hydrogen Energy, 22,10/11, 1997.
- [89] Gracia L., et al. Development of coprecipitated nickel-alumina catalysts for pyro-catalytic gasification of biomass, 9-th European Bioenergy Conference and 1st European Energy from Biomass Technology Exhibition June, Copenhagen.
- [90] www.ballard.com/print.asp:
- [91] Bruno L., Red Hwrring Magazine, Top Ten Trends 2001, Trend number nine: Energy, December 04, 2000, <http://www.redherring.com/mag/issue86/mag-energy-86.html>
- [92] American Methanol Institute, AMI, Methanol Buses Return to Los Angeles, <http://www.methanol.org/altfuel/press/pr980120.html>
- [93] American Methanol Institute, AMI, Methanol Fuel Cell Bus Visit Florida, <http://www.methanol.org/fuelcell/press/pr9711209.html>
- [94] American Methanol Institute, AMI, Methanol Fuel Cells: Practical Power, <http://www.methanol.org/fuelcell/fact/fcells.html>
- [95] American Methanol Institute, AMI, The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles, http://www.methanol.org/fuelcell/special/promise_summary.html
- [96] Contadini, AMI, Social Cost Comparison Among Fuel Cell Vehicle Alternatives, http://www.methanol.org/fuelcell/special/contadini_pgl.html
- [97] Milliken J., The DOE Transportation Fuel Cell Program: Recent Accomplishments and Future Plans, Office of Transportation Technologies US Department of Energy, 1000 Independence Avenue, SW Washington, DC 20585 USA.
- [98] Geyer B., Fuel Cells 2000, Washington DC, USA, Developments in Fuel Cell Technology, Sustainable Developments International.
- [99] www.daimlerchrysler.com/news/top/2000/t00406_e.htm.
- [100] Ciechanowicz W., Bioenergia a energia jądrowa, Wyższa Szkoła Informatyki Stosowanej i Zarządzania, 2001.



