



UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA

Piața Victoriei Nr.2 - 300006 TIMIȘOARA - ROMÂNIA

Tel: 40-256-40.32.10

Fax: 40-256-40.30.21

E - mail: rector@rectorat.upt.ro

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

Producerea hidrogenului din apa Marii Negre cu ajutorul pilelor de combustie (HYSULFCEL)

BS ERA.NET ID 31 /2011

Contract nr. 7-046/2011

Autori:

Prof.dr.ing. VASZILCSIN Nicolae – responsabil partener UPT

Prof.dr.ing. ȘERBAN Aurel Viorel

Conf.dr.ing. KELLENBERGER Andrea

Conf.dr.ing. RADUTA Aurel

Conf.dr.ing. NICOARA Mircea

Conf.dr.ing. MANEA Florica

Asist.dr.chim. DUTEANU Narcis

Asist.ing. DAN Mircea Laurentiu

07.12.2011

CUPRINS

OBIECTIVELE ANULUI 2011	3
REZUMAT	4
DESCRIERE ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ	6
Etapa I. Procedee de obținere și stocare a hidrogenului – analiza comparativă a datelor existente și experimente preliminare	6
Activitate I.1. Analiza informațiilor din literatura de specialitate referitoare la obținerea hidrogenului	
Activitate I.2. Analiza datelor de literatură referitoare la metodele de stocare a hidrogenului..	27
Activitate I.3. Studii voltametrice preliminare asupra reacției de degajare catodică a hidrogenului din soluții diluate de clorură de sodiu	50
Activitate I.4. Studiul influenței naturii materialului de electrod asupra reacției de degajare a hidrogenului	56
CONCLUZII	58
BIBLIOGRAFIE	59

OBIECTIVELE ANULUI 2011

1. Selectarea unei tehnologii adecvate valorificării surselor de energie din Marea Neagră prin analiza informațiilor din literatura de specialitate referitoare la obținerea hidrogenului.
2. Identificarea unei metode de stocare a hidrogenului adecvată condițiilor din Marea Neagră.
3. Obținerea informațiilor preliminare asupra procesului de degajare a hidrogenului din soluții pe bază de clorură de sodiu, similare ca tărâie ionică cu apele din Marea Neagră.
4. Obținerea informațiilor asupra influenței clorurii de sodiu asupra materialelor electrolice.

REZUMAT

În cadrul activității I.1., au fost analizate informațiile din literatura de specialitate referitoare la obținerea la scara industrială a hidrogenului. Au fost trecute în revistă următoarele metode: reformarea catalitică a hidrocarburilor, oxidarea parțială a combustibililor fosili, reformarea catalitică cu vapori de apă concomitent cu oxidarea parțială, electroliza apei. Cea mai mare parte a hidrogenului utilizat industrial este obținut prin prelucrarea gazelor naturale și a petrolului, rezultând fie ca produs principal sau produs secundar. Într-o proporție mai mică hidrogenul poate fi obținut și prin electroliza apei sau ca produs secundar în alte reacții de electroliza. Producerea hidrogenului prin metode termice, termochimice, biochimice sau fotochimice nu a găsit deocamdată aplicabilitate industrială. În condițiile concrete din largul Marii Negre, metoda electrochimică pare unul dintre procedeele cele mai viabile. Procedeu electrolitic de obținere a hidrogenului este aplicat de aproximativ 100 de ani. În prezent aproximativ 5% din producția mondială de hidrogen se obține pe această cale. Prima instalație de mare capacitate a fost construită în Norvegia în anul 1972 de către compania Norsk Hydro. Următoarea instalație a fost construită în Trail, Canada, în anul 1940, iar începând din 1945 au fost construite instalații cu o capacitate de până la 33000 m³/h H₂. Realizarea unor instalații cu capacitate ridicată depinde în primul rând de posibilitatea de a utiliza energie electrică ieftină, costul energiei electrice reprezentând aproximativ jumătate din costurile totale de producție. Totuși, și instalațiile de capacitate redusă (50 – 500 m³ H₂) sunt des utilizate în industrie datorită simplității operării.

Activitatea I.2. a fost concretizată printr-o analiză critică a posibilităților de stocare a hidrogenului. S-a insistat asupra unor procedee de stocare în medii solide, care se caracterizează printr-o capacitate mare de stocare volumică (80 - 160 kg H₂ m⁻³, față de ≈ 70 kg H₂ m⁻³ la stocarea sub formă lichidă la temperatura de -252°C și ≈ 40 kg H₂ m⁻³ la stocarea sub formă de gaz la presiunea de 80 MPa). Stocarea sub formă hidrurilor metalice reprezintă o metodă de perspectivă. Hidrurile metalice uzuale (hidruri de Na, Li, Ca, Pd) au o capacitate de înmagazinare a hidrogenului relativ redusă sau o temperatură de desorbție prea ridicată (LiH), care nu le recomandă pentru a fi folosite, mai cu seamă pentru cazul unor sisteme de înmagazinare mobile. O comportare promițătoare are MgH₂ ale cărei performanțe pot fi substanțial îmbunătățite prin formarea unei structuri nanocristaline. O altă categorie de medii solide capabile să stocheze hidrogen o constituie hidrurile bazate pe compuși intermetalici de tip AB (FeTi, ZrNi), AB₂ (ZrMn₂, TiMn₂, TiCr₂), AB₅ (LaNi₅) sau A₂B (Mg₂Ni). Prima hidrura pe baza de compuși intermetalici studiată în amănunt a fost ZrNiH₃ ca urmare a cercetărilor privind fragilizarea aliajelor metalice folosite în centralele nucleare. O altă metodă uzuală de stocare a hidrogenului, utilă în condițiile proiectului este comprimarea acestuia. În mod uzual comprimarea hidrogenului se poate face în butelii cilindrice la presiuni de 10 – 20 MPa. În cazul celulelor de electroliză pentru obținerea hidrogenului presiunea gazului depozitat poate ajunge la 25-35 MPa. Tendința actuală pentru creșterea cantităților înmagazinate a dus la presiuni de până la 70 MPa. În ceea ce privește construcția recipientelor de înmagazinare, soluția clasică face apel la butelii din aluminiu căptușite cu oțel. Recent au fost raportate soluții constructive de recipiente din materiale compozite armate cu fibre de carbon, având în interior un strat de căptușeală polimerică. Un sistem complet pentru depozitarea a 3 kg de hidrogen cântărește aproximativ 100 kg. De asemenea, materialele pe bază de carbon constituie medii potrivite pentru stocarea hidrogenului. În momentul de față există pe piață un număr mare de astfel de materiale (carbon activ, carbon poros cu dimensiuni uniforme ale porilor, nanotuburi amorfe de carbon, nanotuburi

din carbon cu pereti singulari sau multipli). Toate aceste materiale sunt constituite din atomi de carbon hibridizati sp^2 aranjati in structuri de tip benzenic, dar care difera intre ele prin modul in care aceste structuri hexagonale sunt aranjate in material. Materialele nanostructurate cu suprafete specifice si porozitati adaptate stocarii hidrogenului sunt realizate prin diferite modalitati de obtinere și tratare a materialului. Tinand cont de modelul Brunauer-Emmet-Teller folosit pentru determinarea suprafetei specifice, din panta izotermei de absorbtie s-au obtinut pentru hidrogenul absorbit valorile de $2 \times 10^{-3} \text{ wt\% m}^{-2} \text{ g}$ la temperatura de 77 K si respectiv $0.23 \times 10^{-3} \text{ wt\% m}^{-2} \text{ g}$ la temperatura ambianta.

Activitatea I.3 a fost dedicată cercetării preliminare a procesului catodic de degajare a hidrogenului în soluție de clorură de sodiu, având concentrația aproximativă a apei de mare. Degajarea catodică a hidrogenului este mai puțin studiată în soluție de clorură de sodiu, deoarece la anod, pe lângă procesul de degajare a hidrogenului, poate avea loc și degajarea clorului. Pe de altă parte, prezența în soluție a clorurii de sodiu mărește agresivitatea față de metalele sau aliajele utilizate la confecționarea electrozilor. Pentru determinarea parametrilor cinetici care caracterizează reacția de degajare a hidrogenului pe platină în soluție de NaCl 3,5 % au fost trasate curbele catodice liniare, la o viteză de polarizare mai mică (2 mV s^{-1}), astfel încât să se obțină condiții cvasi-staționare. Determinările au fost efectuate la 25; 35 și 45°C. Așa cum era de așteptat, ridicarea temperaturii conduce la intensificarea degajării hidrogenului. Pe baza pantelor Tafel au fost determinați parametrii cinetici: coeficientul de transfer, curentul de schimb și rezistența la transfer. Valorile rezistenței la transfer sugerează faptul că procesul de electroliză a apei de mare trebuie să fie condus la densități de curent mari, la care dependența de temperatură a suprapotențialului nu este atât de strânsă. Trebuie avut în vedere că, în general, apa Mării Negre are o temperatură scăzută.

În cadrul activității I.4 a fost studiată influența naturii materialului de electrod asupra reacției de degajare a hidrogenului. Deși platina prezintă cea mai bună activitate catalitică pentru reacția de degajare a hidrogenului, precum și rezistența la coroziune în prezenta clorurii de sodiu, datorită costurilor ridicate pe care le implică utilizarea acestui metal, este necesară testarea activității electrocatalitice a altor metale, cu activitate similară. În acest scop au fost trasate curbe de polarizare liniară pe alte metale cum ar fi nichelul, cuprul și plumbul. Unul din materialele ce poate înlocui cu succes platina în reacția de degajare a hidrogenului în soluții apoase alcaline este nichelul. În soluții concentrate de clorură de sodiu, reacția catodică de degajare a hidrogenului este însoțită de reacția anodică de degajare a clorului. Apar astfel probleme legate de rezistența la coroziune a materialelor de electrod în mediul studiat. Curbele de polarizare trasate pe electrod de nichel pentru reacția de degajare a hidrogenului din soluții concentrate de clorură de sodiu arată că hidrogenul se degajă la polarizare redusă și, din acest punct de vedere, nichelul pare materialul potrivit pentru confecționarea catodilor utilizați la electroliza apei de mare. Dar, în soluția de clorură de sodiu catodul de nichel a fost corodat în timpul determinărilor, ceea ce limitează utilizarea acestuia în reactoarele electrochimice de obținere a hidrogenului. Deși cuprul și plumbul s-au dovedit a fi rezistenți în soluția de clorură de sodiu, utilizarea acestora la confecționarea catodilor nu reprezintă o soluție viabilă datorită suprapotențialului mare de degajare a hidrogenului.