ANNA MARZEC)*
Zakład Karbochemii PAN, Gliwice

Wodór jako powszechne paliwo – więcej cieni niż blasków

Hydrogen as general fuel – More negative consequences than advantages

Artykuł recenzował *Tadeusz Chmielniak*

***Słowa kluczowe:** wodór, surowce, sposoby produkcji, dwutlenek węgla, emisja, para wodna, gaz cieplarniany, biomasa, ogniwa paliwowe*
***Keywords:** hydrogen, raw materials, production methods, carbon dioxide, emission, water vapour, greenhouse gas, biomass, fuel cells*

Wprowadzenie

Prognozy przewidują, iż w okresie najbliższych 20-30 lat wzrastać będzie emisja dwutlenku węgla i jego koncentracja w atmosferze [1-5], jeśli nie zostaną podjęte daleko idące zmiany w dziedzinie produkcji energii. Stabilizacja koncentracji CO_2 w atmosferze, na poziomie zbliżonym do 550 ppmv, wymaga jak najszybszego działania w dwu kierunkach.

Jeden z nich to wdrożenie produkcji energii z surowców energetycznych, które nie powodują emisji do atmosfery żadnych gazów cieplarnianych, w tym także dwutlenku węgla. Tego rodzaju produkcja musiałaby być oparta na wykorzystaniu energii słonecznej, energii wiatrów, wód geotermalnych i energii produkowanej w hydroelektrowniach czy też z biomasy. Każde z tych źródeł należałoby wykorzystywać do produkcji energii, bowiem użytkowane surowce energetyczne powinny być jak najbardziej zróżnicowane (poz. [2b] s. 161). Różnorodność przyczynia się do wzrostu bezpieczeństwa systemu energetycznego. Ponadto, żadne z tych źródeł energii z osobna, choć z różnych powodów, nie tworzy realnych, tzn. możliwych do zrealizowania w ciągu 20-30 lat, perspektyw pełnego zaspokojenia zapotrzebowania na energię [6].

Dalsza okoliczność przemawiająca za produkcją energii, opartą na różnych źródłach energii pierwotnej, to charakterystyczne dla nich ograniczenia. Na przykład uprawa biomasy dla celów energetycznych może napotkać na barierę w postaci braku odpowiedniej ilości powierzchni do uprawy.

Drugim kierunkiem jest wdrożenie procesu wydzielania dwutlenku węgla z gazów spalinowych, powstających w wyniku użytkowania paliw kopalnych oraz permanentnego składowania tego gazu w odpowiednich złożach pod ziemią [3-5]. Proces wydzielania może być realizowany w elektrowniach lub ciepłowniach, czyli w stacjonarnych, dużych jednostkach produkujących ciepło lub elektryczność. Natomiast wydzielanie CO_2 z gazów spalinowych, emitowanych przez transport samochodowy i lotnictwo, stanowiłoby trudne oraz kosztowne zadanie i jego realizacja przedstawia się niezbyt prawdopodobnie. Wobec znacznego i ciągle rosnącego udziału transportu w emisji dwutlenku węgla, zastąpienie paliw naftowych w tym sektorze przez wodór lub energię elektryczną, jest potrzebne. Jednakże wodór musiałby być otrzymywany w taki sposób, aby z kolei jego produkcja nie była związana z emisją dwutlenku węgla. Innymi słowy, obniżenie światowej emisji CO_2 jest uzależnione w znacznej mierze od tego, z czego i w jaki sposób będzie produkowany wodór. Druga okoliczność, zmuszająca do ostrożnego traktowania problemu wprowadzenia wodoru do produkcji energii przedstawia się następująco. Wprowadzenie na dużą skalę produkcji, transportu, magazynowania i użytkowania wodoru może doprowadzić do znacznych wycieków wodoru do atmosfery [7]. Te przewidywania są jak najbardziej uzasadnione, jeśli wziąć pod uwagę fakt, że wydobycie, transport i użytkowanie gazu ziemnego prowadzi do wycieku około 10 % jego ilości [7]. Wodór – najlżejszy gaz – z łatwością przedostanie się do stratosfery i tam będzie reagował z ozonem, co niewątpliwie spowoduje powiększenie tzw. dziury ozonowej.

Zastąpienie w transporcie paliw węglowodorowych przez wodór musi spowodować zmiany w budowie silników samochodowych. Wskazane byłoby wprowadzenie radykalnej zmiany poprzez zastąpienie silników spalinowych przez ogniwa paliwowe, gdyż ogniwa charakteryzują się wyższą sprawnością energetyczną. Przewidywana sprawność dla ogniw odpowiednich do użytkowania w transporcie (ogniwa PEM) wynosi od 40 do 50 %, natomiast sprawność silników spalinowych wynosi 20-35 % [8]. A zatem, wprowadzenie wodoru jako napędu w transporcie powinno wiązać się ściśle z zastosowaniem ogniw paliwowych. Korzyści z zastosowania wodoru (zresztą – nie tylko w transporcie) w porównaniu z paliwami węglowodorowymi, wynikają z następujących okoliczności:

- spalanie wodoru nie powoduje emisji szkodliwych związków organicznych (*VOC*), tlenku węgla (CO), pyłów (PM-10), a przede wszystkim dwutlenku węgla;

*) **Autor do korespondencji**
Prof. dr hab. inż. Anna Marzec – Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk, Gliwice, e-mail: marzec@karboch.gliwice.pl

- prowadzi do zmniejszenia zapotrzebowania na ropę naftową, ponieważ wodór może być produkowany z innych niż ropa, surowców.

Dokładnie tymi samymi cechami charakteryzuje się zastosowanie elektryczności. Jednak w pewnych okolicznościach korzystniejsze jest stosowanie wodoru w porównaniu z energią elektryczną. Dotyczy to możliwości magazynowania energii w postaci wodoru oraz wykorzystywania go w miejscach odległych od sieci elektrycznej.

Zaawansowane sposoby produkcji wodoru

Znane są trzy metody przetwarzania paliw węglowodorowych lub alkoholi do wodoru. Są to: reakcja reformingu za pomocą pary wodnej, półspalanie oraz autotermiczny reforming parowy.

Poniżej przedstawiono równania (przytoczono je według [8]), które opisują reakcje otrzymywania wodoru z metanu (CH_4), z ciekłych węglowodorów i z węgla (C_mH_n) oraz z metanolu (CH_3OH) lub etanolu.

Reforming parą wodną

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \quad (1)$$
$$C_mH_n + mH_2O = mCO + (m + 1/2n)H_2 \quad (2)$$
$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2 \quad (3)$$

Utlenienie częściowe (półspalanie)

$$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2 \quad (4)$$
$$C_mH_n + \tfrac{1}{2}mO_2 = mCO + \tfrac{1}{2}nH_2 \quad (5)$$
$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2 \quad (6)$$
$$CH_3OH = CO + 2H_2 \quad (7)$$

Autotermiczny reforming

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 + \tfrac{1}{2}H_2O = CO + 5/2H_2 \quad (8)$$
$$C_mH_n + \tfrac{1}{2}mH_2O + \tfrac{1}{4}mO_2 = mCO + (\tfrac{1}{2}m + \tfrac{1}{2}n)\,H_2 \quad (9)$$
$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}H_2O + \tfrac{1}{4}O_2 = CO_2 + 2{,}5H_2 \quad (10)$$

Reakcja CO z parą wodną (ang. *shift reaction*):

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (11)$$

Reakcje uboczne:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad (12)$$

powstawanie sadzy:

$$CH_4 = C + 2H_2 \quad (13)$$
$$C_mH_n = C_x + C_{m-x}H_{n-y} + zH_2 \quad (14)$$
$$2CO = C + CO_2 \quad (15)$$
$$CO + H_2 = C + H_2O \quad (16)$$

reakcja CO z tlenem:

$$CO + O_2 = CO_2 \quad (17)$$

reakcja wodoru z tlenem:

$$H_2 + O_2 = H_2O \quad (18)$$

Reakcje od (1) do (11) przebiegają z odpowiednią szybkością i wydajnością tylko w obecności katalizatorów. Podejmowane są więc liczne prace nad nowymi katalizatorami, w szczególności katalizatorami reformingu metanu [9-11]. Reakcje 13-16 są wysoce niepożądane – powstający węgiel dezaktywuje katalizatory.

Z przeglądu powyższych reakcji wynikają dwie istotne informacje. Jedna z nich: pierwiastek węgiel zawarty w surowcach ulega w czasie produkcji wodoru przemianie do dwutlenku węgla (CO_2) oraz tlenku węgla (CO). Ten ostatni poddawany jest reakcji z parą wodną (reakcja 11), dzięki której CO także ulega przemianie do CO_2. Jeśli zatem surowiec do produkcji wodoru zawiera pierwiastek C to cała jego ilość ulega przemianie do dwutlenku węgla. Druga informacja dotyczy „pochodzenia" produkowanego wodoru. Jeśli wodór produkowany jest w procesie półspalania, to pochodzi on wyłącznie z przerabianego surowca. Jeśli natomiast wodór otrzymywany jest na drodze reformingu parą wodną lub autotermicznego reformingu, to pochodzi zarówno z przerabianego surowca, jak i z wody.

Użytkowanie wodoru jako paliwa będzie mieć niewątpliwy związek z efektem cieplarnianym. Wynika to z faktu, że proces spalania dużych ilości wodoru zintensyfikuje procesy nasycania atmosfery parą wodną, która jest dobrze znanym gazem cieplarnianym. Zmieni to dotychczasową sytuację, polegającą na tym, iż koncentracja pary wodnej w atmosferze i ilość chmur w troposferze zależy głównie od intensywności parowania oceanów [3, 12, 13], co z kolei jest uzależnione od temperatury powierzchniowych wód oceanicznych. Użytkowanie wodoru jako surowca energetycznego może przyczynić się do radykalnej zmiany. Para wodna będzie wprowadzana do atmosfery całkowicie niezależnie od dotychczasowego ziemskiego cyklu hydrologicznego ziemi, a ilość wprowadzanej pary będzie uzależniona od ilości spalanego wodoru. A zatem, pojawi się nowy strumień emisji pary wodnej do atmosfery, dotąd nie występujący w ziemskim cyklu hydrologicznym. Biorąc pod uwagę fakt, iż para wodna jest wysoce efektywnym gazem cieplarnianym, a chmury także wywierają wpływ na efekt cieplarniany, można spodziewać się istotnych zmian klimatu w wyniku ewentualnego przejścia do tzw. gospodarki wodorowej (ang. *hydrogen economy*). Tej zdecydowanie niekorzystnej sytuacji można by uniknąć, wprowadzając procesy adsorpcji pary wodnej, powstającej w wyniku spalania wodoru i odprowadzania tej wody tam skąd została ona pobrana do procesu produkcji wodoru.

Reasumując, wprowadzenie wodoru jako paliwa w miejsce paliw kopalnych może przyczynić się do wyeliminowania emisji CO_2 jedynie pod warunkiem, że produkcja wodoru nie spowoduje emisji dwutlenku węgla. Natomiast emisja pary wodnej powstającej w wyniku spalania wodoru może stać się nie mniejszym zagrożeniem dla klimatu niż dotychczasowa emisja CO_2.

Produkcja wodoru z paliw kopalnych

Wodór jest obecnie produkowany na skalę przemysłową i użytkowany głównie do produkcji nawozów sztucznych, w przemyśle rafineryjnym oraz jako paliwo dla statków kosmicznych. Produkowany jest z metanu, w procesie reformingu (reakcja 1) lub częściowego utlenienia ciężkich olejów naftowych (reakcje 5 i 11).

Znany jest również sposób otrzymywania wodoru w procesie zgazowania węgla (reakcja 5 lub 9), w którym otrzymuje się mieszaninę CO i H_2. Tlenek węgla poddawany jest następnie działaniu pary wodnej (reakcja 11; termin ang. *shift reaction*), co zwiększa wydajność wodoru. Efektywność

energetyczna procesu produkcji wodoru z gazu ziemnego wynosi 70-72 %; z frakcji ropy naftowej około 76 % oraz z węgla około 55-60 %.

We wszystkich procesach produkcji wodoru z paliw kopalnych powstaje dwutlenek węgla w takiej samej ilości, jaka by była emitowana do atmosfery w przypadku bezpośredniego spalania tego paliwa. Zatem, otrzymywanie wodoru z tych surowców energetycznych w żadnej mierze nie przyczyni się do redukcji emisji CO_2 do atmosfery, jeśli produkcja wodoru nie zostanie sprzężona z procesem wydzielania oraz depozycji CO_2. Co więcej, reforming jest procesem wysokotemperaturowym. Jeśli więc energia dostarczana do reagującego układu pochodzić będzie ze spalania paliw kopalnych, to spowoduje to także emisję dodatkowej ilości dwutlenku węgla do atmosfery. A zatem, użytkowanie wodoru produkowanego z paliw kopalnych może pośrednio prowadzić do wyższej emisji CO_2 w porównaniu z emisją towarzyszącą bezpośredniemu spalaniu paliwa (w przeliczeniu na jednostkę energii cieplnej, otrzymywanej jednym lub drugim sposobem). Podobnie przedstawia się problem emisji CO_2 w przypadku produkcji energii elektrycznej. Wynika to stąd, iż łączna efektywność*) energetyczna układu: reforming metanu do wodoru (efektywność wynosi 70-72 %) oraz produkcja elektryczności w stacjonarnym ogniwie paliwowym (efektywność = 55 %), wynosi 38-39 % i jest niższa od efektywności produkcji elektryczności z metanu za pomocą nowoczesnych turbin gazowych (43 %) [14]. Jeszcze mniej korzystnie wypada porównanie z produkcją energii w nowoczesnych układach gazowo-parowych, których sprawność energetyczna sięga wartości 58-59 %.

Wniosek: procesy produkcji wodoru z paliw kopalnych muszą być skojarzone z procesami wydzielania dwutlenku węgla w czasie produkcji wodoru oraz deponowania dwutlenku w sposób izolujący go od atmosfery. Jeśli ten warunek nie zostanie spełniony, nie może być mowy o tym, iż stosowanie wodoru jako paliwa przyczyni się do obniżenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery.

Zupełnie nowy sposób otrzymywania wodoru reprezentują badania laboratoryjne, polegające na termicznym rozkładzie metanu do sadzy i wodoru [11]. Sadza jest mniej kłopotliwym produktem ubocznym w porównaniu z dwutlenkiem węgla. Może być bowiem wykorzystywana do produkcji przemysłowej (farb lub opon) albo stosunkowo łatwo deponowana. Do przeprowadzenia tej wysokotemperaturowej (1400°C) reakcji wykorzystano skoncentrowaną energię słoneczną (2400 kW/m^2). Jest to bardzo znaczny stopień koncentracji, jeśli wziąć pod uwagę, że średnie natężenie promieniowania słonecznego padającego na ziemię jest rzędu kilkuset W/m^2. Na podstawie tego doniesienia [11] trudno ocenić szanse wdrożenia na skalę przemysłową procesu tak intensywnej koncentracji promieniowania słonecznego.

Cała ilość produkowanego wodoru powstająca w wyniku procesu półspalania (według reakcji 4, 5) lub jego część (powstająca w wyniku reformingu, według reakcji 1, 2 lub 8, 9) tworzy się z wodoru, który wchodził w skład kopalnego surowca energetycznego jako składnik pierwiastkowy tego surowca. Po procesie spalania, ta część wodoru w postaci wody znajdzie się w atmosferze i przyczyni się do wzrostu koncentracji pary wodnej lub ilości chmur. Efekt ten będzie jednak podobny jak w przypadku dotychczasowej produkcji energii z paliw kopalnych przez ich bezpośrednie spalanie. Natomiast ta część wodoru, która powstaje z wody, doprowadzonej jako reagent (w procesach reformingu i autotermicznego reformingu oraz w reakcji 11), przyczyni się do wzrostu koncentracji pary wodnej w atmosferze w stopniu większym niż miało to miejsce w czasie bezpośredniego spalania paliw kopalnych.

Produkcja wodoru na drodze elektrolizy wody

Produkcja wodoru na drodze elektrolizy wody nie wydaje się ani realna ani pożądana. Taka produkcja wymaga bardzo dużych ilości energii elektrycznej. Warto w tym miejscu przytoczyć obliczenia, przeprowadzone dla USA [15]. Jak się okazuje, wyprodukowanie takiej ilości wodoru, aby można było zaopatrzyć weń cały transport samochodowy, wymagałoby podwojenia obecnej produkcji energii elektrycznej (przybliżony koszt takich inwestycji wynosiłby 400 miliardów USD). Spowodowałoby to dwukrotny wzrost emisji dwutlenku węgla w porównaniu z obecnym poziomem emisji w tym sektorze. Po drugie, wymagałoby to zużycia do produkcji wodoru około 2 milionów ton wody dziennie. Taka ilość wody mogłaby się okazać nieosiągalna, z uwagi na konieczność zapewnienia wody dotychczasowym użytkownikom. Co więcej, oznaczałoby to, że spalenie wodoru (wyprodukowanego z 2 milionów ton wody), spowodowałoby emisję pary wodnej do atmosfery także w ilości 2 milionów ton/dziennie.

Argument, że energię elektryczną, potrzebną do elektrolizy wody można produkować z odnawialnych źródeł energii, również nie wydaje się istotny. Jeśli bowiem byłaby dostępna prawdziwie „czysta" energia elektryczna z odnawialnych źródeł, to po co produkować za jej pomocą wodór? Energia elektryczna ma bardzo podobny zasięg zastosowań jak ewentualny wodór.

Produkcja wodoru z biomasy

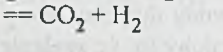
Użytkowanie biomasy jako surowca energetycznego (niezależnie od tego czy jest ona bezpośrednio spalana czy też byłaby stosowana do produkcji wodoru lub alkoholu) ma tę zaletę, że powstający z niej dwutlenek węgla oraz para wodna jest tym dwutlenkiem i tą parą wodną, które były już obecne w atmosferze lub w glebie, zanim uległy asymilacji przez rośliny. Dlatego też biomasę określa się jako „neutralny" surowiec energetyczny z punktu widzenia emisji CO_2. Na ten termin biomasa zasługuje także z powodu „neutralnej" emisji pary wodnej w czasie spalania. Jednakże należy pamiętać, iż produkcja wodoru z biomasy może przyczynić się do *obniżenia obecnej emisji CO_2* do atmosfery jedynie wówczas, kiedy wyprodukowany z biomasy wodór *spowodowałby zmniejszenie dotychczasowego zużycia kopalnych surowców energetycznych.*

Cechą charakterystyczną biomasy jest to, iż w procesie fotosyntezy uzyskuje się zaledwie około 0,6 W z jednego metra

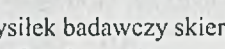
*) Efektywności obliczone na podstawie ciepeł spalania. Efektywności nie uwzględniają ciepła ewentualnego chłodzenia produktów.

kwadratowego uprawy roślinnej (angielski termin – *power density)* [6]. W wyniku tej niskiej efektywności energetycznej, produkcja znaczących ilości energii z biomasy wymagałaby dużych powierzchni upraw. Na przykład, produkcja energii z biomasy na poziomie 10 TW ($10x10^{12}$ W) wymagałaby upraw biomasy na około 10 % powierzchni lądów [6]. Obliczenia przeprowadzone dla USA – biorące pod uwagę ograniczone możliwości przeznaczenia powierzchni na uprawę biomasy – wskazują, że przewidywany udział produkcji energii z biomasy w 2020 r. wyniesie zaledwie 8 EJ ($8x10^{18}$ J) czyli około 8 % przewidywanego zapotrzebowania na energię [16].

Wodór z biomasy można otrzymywać za pomocą kilku metod, polegających na pirolizie lub katalitycznemu zgazowaniu [9], albo na reformingu biomasy. Inna możliwość to hydrotermoliza zawodnionej biomasy w warunkach nadkrytycznych (>22 MPa, 700°C) [17]. Te różne możliwości są obecnie przedmiotem badań laboratoryjnych [9]. Jedna z nich przedstawia się następująco: w pierwszym stadium z biomasy otrzymuje się olej na drodze pirolizy (olej może być otrzymywany jako produkt uboczny w procesie produkcji węgla aktywnego). Następnie, olej poddaje się działaniu pary wodnej (proces reformingu) w odpowiednio wysokiej temperaturze:



$$\text{bioolej} + H_2O == CO + H_2$$

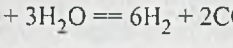


$$CO + H_2O == CO_2 + H_2$$

Główny wysiłek badawczy skierowany jest na uzyskanie katalizatorów reformingu, aktywnych i utrzymujących tę aktywność przez dostatecznie długi czas (katalizatory odporne na zatrucia i zakoksowanie). Należy przypuszczać, że reforming biomasy będzie procesem droższym od reformingu gazu ziemnego. Powód pierwszy to znacznie mniejsza zawartość wodoru w biomasie – około 6-6,5 % mas. w porównaniu z zawartością 25 % mas. w metanie. Powód drugi to wysoka zawartość wody (około 50 % mas.) w biomasie. Z uwagi na wysoką zawartość wody, proponowana jest pewna modyfikacja reformingu [18], polegająca na tym, że w pierwszym etapie niesuszoną biomasę poddaje się pirolizie. Część produktów pirolizy zostaje oddzielona od biooleju w postaci wodnego roztworu. Są to głównie fenole powstałe z rozkładu ligniny. Przewiduje się możliwość ich wykorzystania do produkcji żywic fenolowych. Natomiast obiektem reformingu jest nierozpuszczalny w wodzie bioolej. Zaletą tego dwuetapowego procesu jest fakt, iż transport biooleju do instalacji reformingu byłby zdecydowanie bardziej ekonomiczny niż transport całej biomasy.

Przedmiotem szczególnego zainteresowania staje się konwersja biomasy do etanolu poprzez fermentację [19]. Etanol podobnie jak metanol, można stosować w mobilnych ogniwach paliwowych, jak również w ogniwach stacjonarnych. Jednak w tych urządzeniach, alkohole poddawane są na wstępie reakcji reformingu.

Schemat reakcji reformingu etanolu przedstawia się następująco:



$$C_2H_5OH + 3H_2O == 6H_2 + 2CO_2$$

Teoretyczna wydajność wodoru z etanolu wynosi 26 % mas. i jest wyższa od wydajności możliwej do uzyskania z metanolu (19 % mas. wodoru). Reakcja reformingu etanolu – podobnie jak metanolu – wymaga stosowania katalizatorów. Ich opracowanie stanowi ważny element prowadzonych obecnie badań. Drugą zaletą użytkowania bioetanolu jako paliwa jest fakt, iż alkohol ten może być produkowany z różnego rodzaju biomasy (biomasa pochodzenia rolniczego, leśnego lub organiczne odpady miejskie). Pełny technologiczny schemat otrzymywania etanolu z biomasy [20] obejmuje także proces wykorzystania pozostałości po procesie fermentacji biomasy do produkcji biogazu.

Biologiczne sposoby produkcji wodoru

Do tej grupy należą procesy, w których uczestniczą bakterie lub algi. Istnieją trzy możliwości biologicznego wytwarzania wodoru [21-23]. Jedna z nich to proces fermentacji materiału organicznego (materiał odpadowy pochodzenia rolniczego, leśnego lub municypalnego), prowadzący do generowania molekularnego wodoru i dwutlenku węgla. Fermentację „wodorową" powodują niektóre szczepy bakterii. Teoretyczna efektywność konwersji substratu do wodoru jest niska (33 %). Druga droga to generowanie wodoru z materiału organicznego przy udziale enzymów wytwarzanych przez bakterie w obecności światła słonecznego. Trzecia możliwość to biofotolityczny rozkład wody do wodoru i tlenu. Reakcja odbywa się w komórkach bakterii (*cyanobacteria; purple bacteria*) lub alg. Słońce dostarcza energii dla procesów metabolizmu, zachodzących w wymienionych żywych organizmach.

Wszystkie wspomniane sposoby są na razie odległe od osiągnięcia skali przemysłowej. Z punktu widzenia ochrony atmosfery przed emisją gazów cieplarnianych, najmniej zachęcająco przedstawia się biofotolityczna produkcja wodoru z wody, z powodów wcześniej już omówionych.

Fotokatalityczny rozkład wody

Termiczny rozkład wody wymaga wysokiej temperatury (co najmniej 2100°C). Energię tę można by uzyskiwać z energii słonecznej. Pozostaje jednakże do rozwiązania problem materiałów konstrukcyjnych [24] wytrzymujących tak wysoką temperaturę, z których można by skonstruować reaktor oraz membranę, rozdzielającą wodór i tlen. Proponowane są również sposoby polegające na przetwarzaniu energii słonecznej na elektryczną i wykorzystaniu tej ostatniej do elektrolitycznego rozkładu wody [25]. Inne rozwiązanie wspomnianych trudności to obniżenie temperatury rozkładu wody za pomocą katalizatorów reakcji rozkładu, działających pod wpływem światła słonecznego. Badania zmierzające do opracowania takich katalizatorów trwają od dziesięcioleci [26, 27] z umiarkowanym powodzeniem, bowiem wymagania, jakie musi spełniać katalizator, są trudne do osiągnięcia. Na przykład, stosunkowo dobrze działające kompleksowe związki niektórych metali [27] są wrażliwe na zatrucia nawet przez śladowe ilości innych metali obecnych w wodzie. W związku z tym, konieczne jest wprowadzenie dejonizacji wody jako wstępnego etapu procesu otrzymywania wodoru.

Mimo znacznego postępu badań, proces produkcji wodoru z wody za pomocą syntetycznych katalizatorów, jest nadal odległy od komercjalizacji. Panuje opinia, że wszystkie

dotychczas zbadane możliwości produkcji wodoru bezpośrednio z wody przy użyciu energii słonecznej są albo za drogie, albo trudne do realizacji w skali wielkoprzemysłowej [25].

Ogniwa paliwowe

Bezpośrednie spalanie wodoru w urządzeniach analogicznych do tych, w których spalane są paliwa kopalne traci sens wobec faktu, iż wodór może być przetwarzany na energię elektryczną w ogniwach paliwowych ze znacząco wyższą efektywnością [8, 14] w porównaniu z efektywnością produkcji energii w konwencjonalnych elektrowniach (30-37 %), a nawet w porównaniu z elektrowniami, wyposażonymi w nowoczesne turbiny gazowe (43 %). Druga okoliczność przemawiająca za wprowadzeniem ogniw napędzanych wodorem, w szczególności do transportu, to eliminacja zanieczyszczenia powietrza, zwłaszcza w miastach. Transport samochodowy musi być powodem szczególnej troski. Niemal na całym świecie obserwuje się nieustanny wzrost ilości samochodów i związaną z tym rosnącą emisję gazów cieplarnianych. Na przykład, w krajach UE, w latach 1990-2000, emisja dwutlenku węgla w sektorze transportu wzrosła o 18 %, a przewidywany wzrost emisji do 2010 wyniesie 28 % [28]. W przeciwieństwie do sektora transportu, znacznie lepiej przedstawia się sytuacja w sektorze przemysłu energetycznego, np. w UE w okresie 1990-2000 emisja CO_2 uległa tu obniżeniu o 5 %.

Paliwem dla ogniw, również takich, które mogą być zainstalowane w samochodach (PEM), może być nie tylko wodór, ale także metan lub ciekłe surowce (metanol, etanol, frakcje węglowodorowe). Ciekłe paliwa poddawane byłyby reformingowi w miniaturowych reaktorach, zainstalowanych w samochodach. W przypadku zastosowania ogniw zasilanych ciekłymi paliwami, można by uniknąć konieczności budowy systemu dystrybucji wodoru, a jedynie zmodernizować dotychczasowy system dystrybucji paliw ciekłych. Natomiast bezpośrednie stosowanie wodoru w sektorze transportu wymagać będzie budowy od podstaw sieci dystrybucji tego gazu.

Rozwój transportu opartego na wodorze i ogniwach może napotkać na barierę, polegającą na tym, że ogniwa muszą być wyposażone w katalizator, którym jest platyna. Z kolei, możliwości produkcji platyny są ograniczone [6].

Według informacji z 2001 r. [29], General Motors planuje w początkowym okresie użytkowanie ogniw zasilanych ciekłymi węglowodorami, natomiast DaimlerChrysler i Ford preferują alkohole. Na dalszym etapie, wymienione firmy mają jednak zamiar wprowadzić ogniwa bezpośrednio zasilane wodorem.

Z punktu widzenia ochrony atmosfery przed emisją dwutlenku węgla, ogniwa zasilane węglowodorami lub alkoholami tylko częściowo przyczynią się do obniżenia tej emisji. Będą bowiem emitować dwutlenek węgla, powstający w czasie przemiany tych ciekłych paliw do wodoru. Warto także zwrócić uwagę na dane [30], z których wynika, iż łączne koszty obniżenia emisji dwutlenku węgla poprzez wprowadzenie wodoru do transportu, wyniosą około 1000 USD w przeliczeniu na jedną tonę usuniętego pierwiastka C (1000 USD/t C) Znacznie taniej, bo płacąc 75-150 USD/t C, usunąć można tę samą ilość dwutlenku z gazów spalinowych elektrowni.

Metanol z węgla dla ogniw paliwowych

Na zainteresowanie zasługuje proces produkcji metanolu z węgla, niewątpliwie atrakcyjny w krajach, które mają bogate zasoby węgla, nie mają natomiast złóż naftowych. Proces produkcji metanolu w pierwszym etapie polega na produkcji gazu syntezowego (reakcja 2 lub 5, lub 9), który następnie poddaje się katalitycznej reakcji syntezy metanolu:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \quad (19)$$
$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O \quad (20)$$

Zarówno proces otrzymywania gazu syntezowego z węgla, jak i proces syntezy metanolu są dobrze znane, były bowiem nie tylko przedmiotem wieloletnich badań, ale zostały zrealizowane w przemyśle na dużą skalę [31, 32]. Obecnie zaproponowano kompleksowe rozwiązanie polegające na budowie elektrowni, zasilanej gazem pochodzącym ze zgazowania węgla, zintegrowanej z instalacją syntezy metanolu oraz z instalacją do wydzielania dwutlenku węgla. Część metanolu ma być zużywana do produkcji elektryczności w szczytowym czasie poboru mocy, a pozostała część – sprzedawana jako paliwo [33]. Zaleta metanolu jako paliwa użytkowanego w transporcie wynika z faktu, iż dotychczasowy system dostawy ciekłych paliw naftowych do stacji benzynowych oraz zaopatrywania pojazdów w te paliwa, mógłby po niewielkich zmianach być dostosowany do metanolu.

Omówione tu możliwości otrzymywania wodoru lub metanolu z paliw kopalnych w niczym nie zmieniają faktu, iż te rozwiązania nie zlikwidują emisji dwutlenku węgla, jeśli produkcja wodoru czy też użytkowanie metanolu w ogniwach nie zostaną bezpośrednio skojarzone z procesem wydzielania i deponowania dwutlenku węgla. Skojarzenie przemysłowej instalacji otrzymywania wodoru z instalacją wydzielania dwutlenku jest całkowicie realne. Natomiast zastosowanie w transporcie ogniw paliwowych zasilanych metanolem (podobnie jak zasilanych innymi ciekłymi paliwami) pozostawia bez rozwiązania problem emisji dwutlenku do atmosfery w czasie ich przetwarzania w ogniwach. Montowanie instalacji absorpcji dwutlenku węgla bezpośrednio w samochodach nie przedstawia się nazbyt realistycznie.

Podsumowanie

- Niezbędne są szybkie zmiany w dziedzinie produkcji i użytkowania energii w celu zahamowania wzrostu stężenia CO_2 w atmosferze i zminimalizowania globalnych zmian klimatycznych. Nie należy jednak liczyć na możliwość rozwiązania tego problemu na drodze jakiegoś jednego, uniwersalnego sposobu produkcji „czystej" energii. Niezbędne są działania kompleksowe, w różnych dziedzinach.
- Do niezbędnych środków zaradczych należy: a) wydzielanie CO_2 z gazów spalinowych powstających w czasie produkcji energii z paliw kopalnych; b) wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii z szczególnym uwzględnieniem biomasy; c) zastosowanie wodoru jako paliwa, jednak pod warunkiem jego właściwej produkcji.
- Wprowadzenie wodoru jako paliwa nie rozwiązuje w sposób automatyczny problemu ochrony powietrza przed

emisją gazów cieplarnianych (w szczególności – dwutlenku węgla i pary wodnej). Problem ochrony jest uzależniony od sposobu i skali produkcji wodoru.

- Najbardziej rozwinięte pod względem technologicznym sposoby produkcji H_2 z paliw kopalnych są nieodłącznie związane z powstawaniem CO_2 jako jednego z produktów reakcji. Niezbędne jest zatem sprzężenie procesu produkcji H_2 z procesem wydzielania CO_2.
- Produkcja wodoru z biomasy, rolniczego etanolu, organicznych materiałów odpadowych, nie spowoduje wzrostu koncentracji CO_2 w atmosferze.
- Produkcja wodoru przy użyciu procesów, w których woda jest jednym z reagentów lub jedynym reagentem, będzie napotykać na ograniczenia wynikające z niedoboru wody w wielu krajach.
- Spalanie dużych ilości wodoru może doprowadzić do intensyfikacji efektu cieplarnianego. Wprowadzi bowiem nowy, dodatkowy strumień emisji pary wodnej do atmosfery i zmieni w ten sposób dotychczasowy, naturalny cykl hydrologiczny ziemi.
- Wycieki wodoru do atmosfery z wszelkiego rodzaju urządzeń i instalacji przemysłowych, spowodują reakcje ozonu z wodorem i powiększenie „dziury ozonowej".

Literatura

1. *3rd Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Summary.* IPCC Secretariat, Geneva, 2001; 97 pages.

2. (a) *International Energy Outlook – 2002,* March 2002.
(b) *International Energy Outlook – 2003,* May 2003.
Energy Information Administration (EIA) of US Dept of Energy, Washington DC; www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html
Nuclear Power; www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/nuclear.pdf

3. *A Closer Look at Global Warming,* By the Committee of the National Research Council;
www4.nationalacademies.org/onpi/webextra.nsf/web

4. *Marzec A.*, Carbon dioxide emission from fossil fuels. Major component of greenhouse gases. Polish J. Applied Chem., 2002, nr 3-4, s. 143.

5. *Marzec A.*, Emisja dwutlenku węgla z paliw kopalnych. Klimatyczne i społeczne konsekwencje. Nafta-Gaz, 2003, nr 4, s. 173.

6. *Hoffert M.I., Caldeira K., Benford G. et al.*, Advanced Technology Paths to Global Climate Stability. Energy for a Greenhouse Planet. Science, 2002, t. 298, s. 981.

7. *Tromp T.K., Run-Lie Shia, Allen M., Eiler J.M., Yung Y.L.*, Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere. Science, 2003, t. 300, s. 1740.

8. *Song C.*, Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Catalysis Today, 2002, t. 77 (1-2), s. 17.

9. Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Division. Symposium *Advances in Hydrogen Energy.* Preprints 2002, t. 47, nr 2.

10. Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Division. Symposium *Energy for the 21st Century: Hydrogen.* Preprints 2001, t. 46, nr 1.

11. Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Division. Symposium *Hydrogen Energy for the 21st Century.* Preprints 2003, t. 48, nr 1.

12. *Held I.M., Soden B.J.*, Water vapor feedback and global warming. Annual Review of Energy and the Environment, 2000, t. 25, s. 441.

13. *Harries J.E., Brindley H.E., Sagoo P.J., Bantges R.J.*, Increases in greenhouse forcing inferred from the outgoing radiation spectra of the earth in 1970 and 1997. Nature, 2001, t. 410, s. 355.

14. National Hydrogen Association. *Strategic Planning for the Hydrogen Economy.* October 2000;
http://www.ttcorp.com/nha/commpl.htm lub
http://www.hydrogeneous.org/commercializationplan.asp

15. *Grant P.M.*, Hydrogen lifts off – with a heavy load. Nature, 2003, t. 424, s. 129.

16. *Overend R.P.*. Biomass Resources to support a low Carbon Future. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints 2003, t. 48(2), s. 582.

17. *Schmieder H. et al.*, Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. J. Supercritical Fluids, 2000, 17 (2), s. 145.

18. *Dahl J.K., Tamburini J., Weimer A.W.*, Solar-Thermal Processing of Methane to Produce Hydrogen and Syngas. Energy a. Fuels, 2001, t. 15, s. 1227.

19. *Czernik S. et al.*,. Production of Hydrogen from Biomass by Pyrolysis/Steam Reforming. Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Division. Preprints 1999, t. 44, nr 4, s. 855.

20. *Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E.*, Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. Catalysis Today, 2002, t. 75, s. 145.

21. *Woodward J., Cordray K.A., Edmonston R.J., Evans B.R.*, Enzymatic hydrogen production: Conversion of renewable resources for energy production. Energy a. Fuels, 2000, t. 14, s. 197.

22. *Hallenbeck P.C., Benemann J.R.*, Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. Intern J. of Hydrogen Energy, 2002, t. 27, nr 11-12, s. 1185.

23. *Barreto L., Mikihira A., Riahi K.*, The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. Intern J. of Hydrogen Energy, 2002, t. 28, s. 267.

24. *Kogan A.*, Development of porous ceramic membranes for a solar thermal water splitting reactor. ACS Fuel Chem. Div., Preprints 1999, t. 44, s. 859.

25. *Jacoby M.*, Moving toward a hydrogen economy. Chem.a. Eng. News, 2003, June 9, s. 35.

26. *Bolton J.R.*, Solar photoproduction of hydrogen: A review. Solar Energy, 1996, t. 57, s. 37.

27. *Autrey T., Xantheas S., Liyu Li, Katakis D, Bitterwolf T.*, Hydrogen from water: Photocatalytic splitting of water with visible light. ACS Fuel Chem. Div., Preprints 2002, t. 47, s. 752.

28. European Environment Agency. Report No 33, 2002. *Greenhouse gas emission trends and projections in Europe;*
http://reports.eea.eu.int 2002

29. *Eisenstein P.*, En route to the hydrogen economy. Professional Engineering, 2001, t. 14, s. 30.

30. *Keith D.W., Farrel A. E.*, Rethinking of hydrogen cars. Science, 2003, t. 301, s. 315.

31. *Tijm P.J.A., Waller F.J., Brown D.M.*, Methanol Technology for the New Millenium. Applied Catalysis A: General, 2001, t. 221, s. 275.

32. *Skrzypek J., Lachowska M., Grzesik M., Sloczynski J., Nowak P.*, Thermodynamic and kinetics of low pressure methanol synthesis. The Chem. Eng. J., 1995, t. 58, s. 101.

33. *Cau G., Carapellucci R., Cocco D.*, Thermodynamic and environmental assessment of integrated gasification and methanol synthesis (IGMS) energy systems with CO_2 removal. Energy Conversion and Management, 1997, t. 38, s. S179-S186.