



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Τμήμα: Μηχανικών Γεωτεχνολογίας Περιβάλλοντος

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρήση του Υδρογόνου ως Καύσιμο του Μεταλλευτικού Εξοπλισμού

Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννης Καπαγερίδης

Σπουδαστής: Σιδηρόπουλος Μάριος

A.M: GE05891

Πίνακας Περιεχομένων:

Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή

Κεφάλαιο 2 Το υδρογόνο ως στοιχείο και καύσιμο

2. Γενικές πληροφορίες για το στοιχείο Υδρογόνο

2.1 Ιδιότητες του Υδρογόνου

2.2 Ενώσεις του Υδρογόνου

2.3 Παραγωγή Υδρογόνου Εργαστηριακά

2.4 Βιομηχανικές Μέθοδοι Παραγωγής του υδρογόνου

2.4.1.1 Αναμόρφωση με ατμό (αναμόρφωση μεθανίου με ατμό)

2.4.1.2 Μερική οξείδωση

2.4.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση

2.4.2 Αεριοποίηση άνθρακα

2.4.3 Ηλεκτρολυτικές Μέθοδοι

2.4.3.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση

2.4.3.2 Ηλεκτρόλυση με τη χρήση πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

2.4.3.3 Κυψέλες στερεού οξειδίου (SOEC)

2.4.4 Φωτοκαταλυτικές μέθοδοι

2.4.5 Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

2.4.5.1 Αεριοποίηση Βιομάζας

2.4.5.2 Πυρόλυση

2.4.5.3 Αναμόρφωση υδατικής φάσης (APR)

2.4.5.4 Σκοτεινή ζύμωση

2.4.5.5 Βιοφωτόλυση

2.4.5.6 Ζύμωση με αέριο

2.4.5.7 Ζύμωση με παρουσία φωτός

2.5 Αποθήκευση του Υδρογόνου

2.5.1 Φυσική αποθήκευση υδρογόνου

2.5.1.1 Συμπιεσμένο Υδρογόνο

2.5.1.2 Υγροποιημένο υδρογόνο

2.5.2 Αποθήκευση υδρογόνου με χημειορόφηση

2.5.2.1 Υδρίδια μετάλλων

2.5.2.2 Μη-μεταλλικά χημικά υδρίδια

2.5.3 Αποθήκευση Υδρογόνου με φυσιορόφηση

2.5.3.1 Μέταλλο – Οργανικά Σκελετικά υλικά (MOF)

2.5.3.2 Ισοσκελή Πορώδη Μέταλλο Οργανικά Σκελετικά υλικά (IRMOF)

2.5.3.3 Ζεολιτικοί Σκελετοί Ιμιδαζολίου (ZIFs)

- 2.5.3.4 Ομοιοπολικά Οργανικά Σκελετικά υλικά (COFs)
- 2.5.3.5 Υλικά βασισμένα σε πυριτίου-άνθρακα και βορίου-αζώτου
- 2.5.3.6 Υποστυλωμένες δομές
- 2.6 Μεταφορά και Διανομή του Υδρογόνου
- 2.7 Ασφάλεια Χρήσης του Υδρογόνου
- 2.8 Κατάταξη του Υδρογόνου με βάση το Περιβαλλοντικό του Αποτύπωμα

Κεφάλαιο 3 Κυψέλες Καυσίμου

- 3.1 Εισαγωγή
- 3.2 Απόδοση Κυψελών Καυσίμου
- 3.3 Είδη Κυψελών Καυσίμου
 - 3.3.1 Κυψέλη καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEM)
 - 3.3.2 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)
 - 3.3.3 Κυψέλη καυσίμου μεθανόλης (DMFC)
- 3.4 Ηλεκτρόδια Κυψέλης
- 3.5 Αναμορφωτές
- 3.6 Τεχνολογική Πρόοδος

Κεφάλαιο 4 Το υδρογόνο στον στόλο οχημάτων-μηχανημάτων του Μεταλλευτικού Τομέα

- 4.1 Εισαγωγή
- 4.2 Anglo American – Λατομείο Mogalakwena
- 4.3 JCB
 - 4.3.1 Εκσκαφέας Υδρογόνου JCB
 - 4.3.2 Τηλεχειριστής Υδρογόνου της JCB
- 4.4 Komatsu- Ανατρεπόμενο Φορηγό Εξόρυξης και Υδραυλικός Εκσκαφέας Υδρογόνου
- 4.5 Volvo- Αρθρωτός Μεταφορέας Κυψελών Καυσίμου
- 4.6 Hyundai- Εκσκαφέας Υδρογόνου
- 4.7 Sany Group- Ανατρεπόμενο Φορηγό και Φορηγό Mixer

Συμπεράσματα

Βιβλιογραφία

Κατάλογος Εικόνων

1. Εισαγωγή

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα εξετάσουμε την περίπτωση του υδρογόνου ως εναλλακτικό, οικολογικό και βιώσιμο καύσιμο στην βιομηχανία των οχημάτων και συγκεκριμένα ως καύσιμο του μεταλλευτικού εξοπλισμού. Επίσης θα εξεταστεί η αναγκαιότητα του ως καύσιμο του άμεσου μέλλοντος.

Την σημερινή εποχή το πετρέλαιο αποτελεί το βασικότερο καύσιμο στον τομέα των μεταφορών, των κατασκευών, την γεωργία και τον στρατό, σαν τροφοδοσία στους κινητήρες diesel με τους οποίους κινούνται τα περισσότερα από τα παραπάνω οχήματα.

Το diesel (πετρέλαιο κίνησης) χρησιμοποιείται ως κύριο καύσιμο της εποχής διότι θεωρείται μια οικονομική λύση ειδικά για οχήματα μεγάλου κυβισμού (φορτηγά μεγάλων αποστάσεων, πλοία, μεταλλευτικός εξοπλισμός) αλλά και σε άλλα οχήματα επαγγελματικής και ιδιωτικής χρήσης, το οποίο έχει οφέλη ως προς την απόδοση, την χαμηλού κόστους συντήρηση και την ανθεκτικότητα αυτών των κινητήρων σε σύγκριση με αυτούς που δουλεύουν με διαφορετικό καύσιμο (βενζίνη, αέριο).

Το diesel όμως πέρα απ τα παραπάνω προτερήματα τα οποία διαθέτει, έχει και ένα μεγάλο αντίκτυπο όσον αφορά τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και γενικά αερίων του θερμοκηπίου.

Το υδρογόνο εν αντίθεσή θεωρείται ως το καθαρότερο και ως πράσινο καύσιμο του μέλλοντος το οποίο κατέχει πολλά απ τα πλεονεκτήματα του καύσιμου diesel αλλά χωρίς τις επικίνδυνες εκπομπές αερίων ρύπων τις οποίες παράγει.

2. Γενικές πληροφορίες για το Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι αέριο, άχρωμο και άοσμο και είναι το πιο κοινό στοιχείο στο σύμπαν. Το υδρογόνο μπορεί να χαρακτηριστεί ως το απόλυτο καύσιμο καθώς δεν παράγει βλαβερά καυσαέρια και δεν έχει καθόλου αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ακόμα σαν στοιχείο αποτελεί περισσότερο από το 90% των ατόμων του σύμπαντος και 75% της μάζας του. Είναι το τρίτο στοιχείο στη Γη σε αφθονία, παρόλο που είναι το ελαφρύτερο, και βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή του οξειδίου του, η οποία δεν είναι άλλη από το νερό. Επί πλέον βρίσκεται σε αφθονία στους υδρογονάνθρακες που έχουν τον γενικό τύπο C_xH_y. Συναντάται στα φυτά και γενικά στη βιομάζα.

Το πιο συνηθισμένο ισότοπο του υδρογόνου είναι το πρώτιο (¹H), περιέχει μόνο ένα πρωτόνιο και κανένα νετρόνιο, στον πυρήνα του.

2.1 Ιδιότητες του Υδρογόνου

Ως καθαρό στοιχείο βρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες στην ατμόσφαιρα καθώς λόγω της ελαφρότητας του έχει την τάση να ανεβαίνει γρήγορα ψηλά και να διαφεύγει από την βαρύτητα της γης προς το διάστημα. Ως αέριο έχει πυκνότητα 0,0899 g/l (14.4 φορές μικρότερη από την πυκνότητα του αέρα), και βράζει στους -257.77° .

Στις «κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος», δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, το (χημικά καθαρό) υδρογόνο είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό, αμέταλλο και πολύ εύφλεκτο διατομικό αέριο, με μοριακό τύπο H_2 . Εφόσον το υδρογόνο γρήγορα σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις, και μάλιστα με τα περισσότερα αμέταλλα, αλλά και με αρκετά μέταλλα, καθώς και με μεταλλοειδή, το περισσότερο από το υδρογόνο στη Γη υπάρχει σε μοριακές μορφές, όπως η μορφή του νερού ή στη μορφή διαφόρων οργανικών ενώσεων. Το υδρογόνο παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην οξεοβασική χημεία. Σε ιονικές ενώσεις, μπορεί να πάρει αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο, δηλαδή να σχηματίσει «ανιόν υδριδίου» (H^-), ή θετικό ηλεκτρικό φορτίο, σχηματίζοντας δηλαδή κατιονικά χημικά είδη, όπως το «υδρογονοκατιόν» (H^+).

Το τελευταίο, μπορεί να αναφέρεται (γραπτά) ως «γυμνό» πρωτόνιο, όμως στην πραγματικότητα δεν έχουν βρεθεί ιονικές ενώσεις που να περιέχουν πραγματικά «γυμνό» πρωτόνιο.

Ωστόσο, το υδρογόνο μετέχει σε πιο πολύπλοκα υδρογονούχα σύμπλοκα ιόντα, όπως για παράδειγμα το υδροξόνιο (H_3O^+).

Με αυτές τις ιδιότητες, το υδρογόνο έχει την υψηλότερη αναλογία ενέργειας προς βάρος από όλα τα καύσιμα. 1kg υδρογόνου κατά την καύση του παράγει 119.972 kJ. Ένα 1kg υδρογόνου περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2.1kg φυσικού αερίου ή 2.8 kg βενζίνης.

Ατομικές ιδιότητες	
Ατομική ακτίνα	25 (53,5) pm
Ομοιοπολική ακτίνα	31,(5) pm
Ακτίνα van der Waals	120 pm
Ηλεκτραρνητικότητα	2,20 (Κλίμακα Pauling)
Κυριότεροι αριθμοί οξειδωσης	0, ±1
Ενέργειες ιονισμού	1η:1312.0 kJ·mol ⁻¹
Φυσικά χαρακτηριστικά	
Κρυσταλλικό σύστημα	εξαγωνικό
Σημείο τήξης	-259,14(°C) (14,02 K)
Σημείο βρασμού	-252,87 °C (20,29 K)
Τριπλό σημείο	-259,36 °C (13,8 K), 7,042 kPa
Κρίσιμο σημείο	-240,19 °C (32,97 K), 1,293 MPa
Πυκνότητα	0,08988 kg/m ³
Ενθαλπία τήξης	0,117 kJ/mol
Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα	4·10 ⁻⁴ μS
Ταχύτητα του ήχου	1310 m/s
<p>Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση (25°C, 1 Atm) εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά</p>	

Εικόνα 2.1 πίνακας ιδιοτήτων του υδρογόνου

2.2 Ενώσεις του υδρογόνου

Ομοιοπολικές (ανόργανες και οργανικές) ενώσεις:

Αν και το διυδρογόνο (H_2) δεν είναι και πολύ δραστικό στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, σχηματίζει ενώσεις με τα περισσότερα χημικά στοιχεία. Το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με στοιχεία πιο ηλεκτραρνητικά από το ίδιο, όπως τα αλογόνα ή το οξυγόνο. Σε αυτές τις ενώσεις το υδρογόνο έχει μερικό (στατιστικό) θετικό φορτίο. Όταν ενωθεί με το φθόριο, το οξυγόνο ή το άζωτο, το υδρογόνο να σχηματίζει επίσης μέτριας ισχύος μη ομοιοπολικούς δεσμούς, που ονομάζονται δεσμοί υδρογόνου, που είναι ζωτικής σημασίας για τη σταθερότητα και (τη λειτουργικότητα) της δομής πολλών βιολογικών μορίων. Το υδρογόνο επίσης σχηματίζει ενώσεις και με λιγότερο ηλεκτραρνητικά από το ίδιο στοιχεία, όπως τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή, στα οποία (όταν σχηματίζει με αυτά ομοιοπολικούς δεσμούς) έχει μερικό αρνητικό φορτίο. Αυτές οι ενώσεις είναι συχνά γνωστές ως υβρίδια.

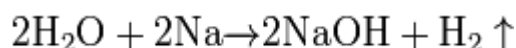
Το υδρογόνο σχηματίζει ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων μόνο με τον άνθρακα, που ονομάζονται υδρογονάνθρακες, αλλά και έναν ακόμη μεγαλύτερο αριθμό ενώσεων στα οποία συμμετέχουν και ετεροάτομα. Εξαιτίας της μεγάλης συσχέτισης αυτών των ενώσεων με τα ζωντανά πλάσματα ονομάστηκαν οργανικές ενώσεις. Η μελέτη των ιδιοτήτων (των οργανικών ενώσεων) είναι το κύριο πεδίο έρευνας της οργανικής χημείας. Ειδικότερα, η μελέτη των ενώσεων που σχετίζονται άμεσα με τους ζωντανούς οργανισμούς είναι γνωστή ως βιοχημεία. Σύμφωνα με κάποιους ορισμούς διαχωρισμού των οργανικών ενώσεων από τις ανόργανες απαραίτητος για τις οργανικές ενώσεις είναι μόνο ο άνθρακας. Ωστόσο, η πλειοψηφία αυτών (των οργανικών ενώσεων) περιέχει υδρογόνο, γιατί είναι ο δεσμός άνθρακα - υδρογόνου που δίνει σε αυτήν την κατηγορία ενώσεων τα περισσότερα από τα ιδιαίτερα χημικά χαρακτηριστικά της. Ακόμη, ο δεσμός άνθρακα - υδρογόνου είναι απαραίτητος σύμφωνα με κάποιους άλλους ορισμούς της έννοιας «οργανική», στη Χημεία. Εκατομμύρια υδρογονανθράκων (μόνο) είναι γνωστοί, και συχνά η σύνθεσή τους απαιτεί πολύπλοκες παραγωγικές οδούς, οι οποίες (σχετικά) σπάνια περιλαμβάνουν και αντιδράσεις με στοιχειακό υδρογόνο.

2.3 Παραγωγή Υδρογόνου Εργαστηριακά

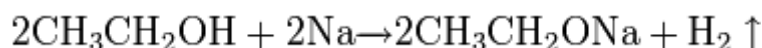
Η μη ύπαρξη καθαρού αερίου υδρογόνου θέτει το πρόβλημα της παρασκευής του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου είναι πολυάριθμες:

1. Από το φυσικό αέριο ή το φωταέριο, με κλασματική διαπίδυση.

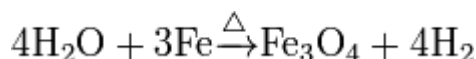
2. Με την επίδραση νερού σε νάτριο (ή κάλιο) «εν ψυχρώ»:



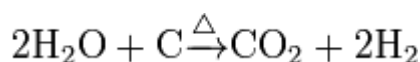
3. Με την επίδραση αλκοόλης σε νάτριο «εν ψυχρώ»:



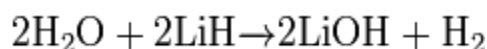
4. Με την επίδραση υπέρθερμων υδρατμών σε διάλυρο σίδηρο:



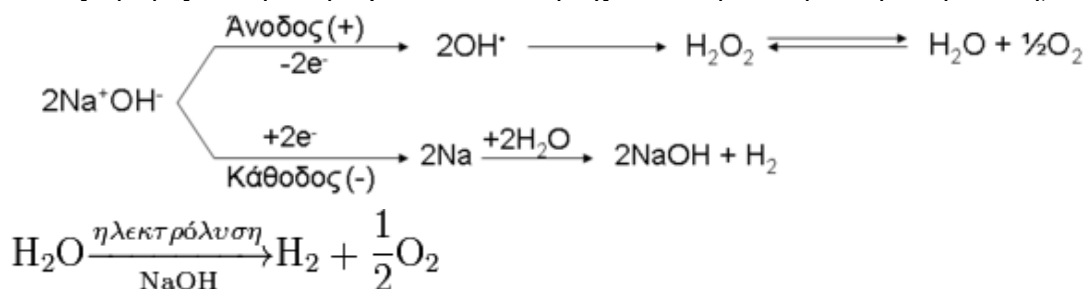
5. Με την επίδραση υπέρθερμων υδρατμών σε διάλυρο άνθρακα:



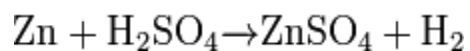
6. Με την επίδραση νερού σε υδρίδια, όπως το υδρίδιο του λιθίου:



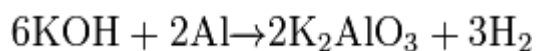
7. Με ηλεκτρόλυση νερού: Στην πράξη πρόκειται για ηλεκτρόλυση διαλύματος NaOH που αντιστοιχεί έμμεσα σε ηλεκτρόλυση νερού. (Το αποσταγμένο νερό είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και δεν περιέχει ιόντα για να γίνει ηλεκτρόλυση):



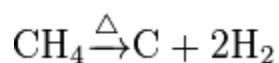
8. Από τα οξέα, με αντικατάσταση του H από ηλεκτροθετικότερο μέταλλο:



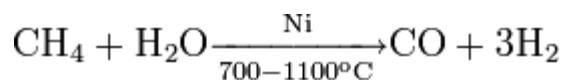
9. Από τις βάσεις με την επίδραση επαμφοτεριζόντων στοιχείων:



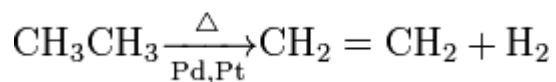
10. Από την πυρόλυση του μεθανίου:



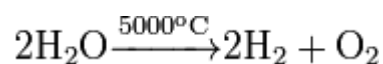
11. Από το μεθάνιο με την επίδραση νερού και παρουσία νικελίου ως καταλύτη (παραγωγή υδραερίου):



12. Με καταλυτική αφυδρογόνωση αιθανίου



13. Με υδροδιάσπαση στους 5000°C:



2.4 Βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

Ωστόσο βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου σήμερα περιλαμβάνουν την αναμόρφωση του φυσικού αερίου (μεθάνιο) με ατμό και την ηλεκτρόλυση του (αξιοποιώντας ταυτόχρονα και το ηλεκτρικό δίκτυο). Επίσης, η αναμόρφωση της αιθανόλης και της μεθανόλης σε μικρή κλίμακα αποτελούν μεθόδους προς αξιολόγηση.

Οι βασικότερες μέθοδοι επιγραμματικά:

- Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο/υδρογονάνθρακες
- Αεριοποίηση άνθρακα
- Ηλεκτρολυτικές μέθοδοι
- Φωτοκαταλυτικές μέθοδοι
- Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

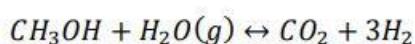
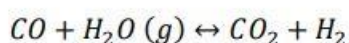
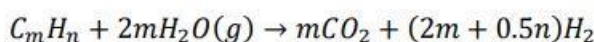
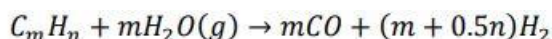
2.4.1 Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο/υδρογονάνθρακες

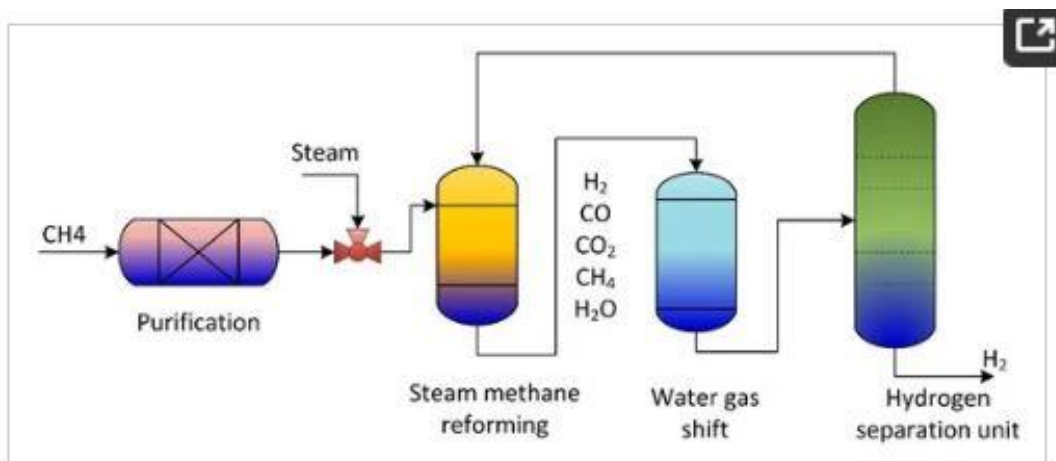
Οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο/ υδρογονάνθρακες είναι οι εξής:

- Αναμόρφωση με ατμό (αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό)
- Μερική οξείδωση
- Αυτόθερμη αναμόρφωση

2.4.1.1 Αναμόρφωση με ατμό (αναμόρφωση μεθανίου με ατμό)

Η αναμόρφωση με ατμό αποτελεί τη συνηθέστερη μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου και τη λιγότερο δαπανηρή. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες είναι το φυσικό αέριο και οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες, η μεθανόλη και άλλοι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



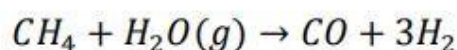
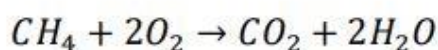


Εικόνα 2.2 Σχήμα παραδοσιακής μονάδας αναμόρφωσης μεθανίου για παραγωγή υδρογόνου.

Το μεθάνιο, με ενεργειακή πυκνότητα $55,5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, στην αναμόρφωση αντιδρά με ατμό στους $700\text{--}1.000^\circ\text{C}$ υπό πίεση η οποία κυμαίνεται από τα $3\text{--}25 \text{ bar}$. Εκτός από το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο, στην έξοδο του αναμορφωτή (πρόκειται για τη συσκευή που αποσπά το καθαρό υδρογόνο από μια πηγή υδρογόνου, όπως καύσιμα υδρογονανθράκων ή αλκοόλης, και στη συνέχεια παρέχει το υδρογόνο στην κυψέλη καυσίμου) είναι παρών μεθάνιο που δεν αντέδρασε και διοξείδιο του άνθρακα, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα να απαιτούνται περαιτέρω βήματα επεξεργασίας και καθαρισμού για τη λήψη καθαρού υδρογόνου. Αν και οι καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα είναι οι καταλληλότεροι, το υψηλό κόστος και η περιορισμένη διαθεσιμότητά τους εμποδίζει τη χρήση τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα καταλύτες με βάση το $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται περισσότερο. Ωστόσο, αυτοί οι καταλύτες αντιμετωπίζουν προβλήματα λόγω της δημιουργίας κοκ. Ένας τρόπος να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα είναι η εφαρμογή ενός θετικού ηλεκτρικού πεδίου διότι είναι ικανό να αλλάξει την καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών με βάση το Ni καθώς μειώνει τη δημιουργία του κοκ. Ένας σημαντικός παράγοντας που παίζει μεγάλο ρόλο στη διαδικασία αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό είναι η αναλογία ατόμων $\text{H}:\text{C}$ στο υλικό της πρώτης ύλης. Όσο υψηλότερη είναι αυτή η αναλογία τόσο μικρότερη είναι η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Η θερμική απόδοση της παραγωγής υδρογόνου από αυτή τη διεργασία είναι περίπου $70\text{--}85\%$. Μια σειρά άλλων πρώτων υλών πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον όπως τα στερεά απόβλητα, απόβλητα από τη βιομηχανία τροφίμων, απόβλητα γεωργικής βιομάζας και καύσιμα ορυκτής προέλευσης όπως ο άνθρακας. Το μειονέκτημα των παραπάνω τεχνικών είναι η υψηλή παραγωγή CO_2 , περίπου στα $7,05 \text{ kg CO}_2/\text{kg H}_2$. Υπάρχει, επίσης, η δυνατότητα χρήσης μεθανόλης αντί για μεθάνιο, για βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου. Σε αυτή τη διαδικασία η μεθανόλη αντιδρά με ατμό για να παραχθεί H_2 . Αποτελεί μία ενδόθερμη αντίδραση και δεν περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενδιάμεσων οξυγονωμένων ενώσεων αν και για οικονομικούς λόγους χρησιμοποιείται μόνο όταν υπάρχει περίσσεια μεθανόλης.

2.4.1.2 Μερική οξείδωση

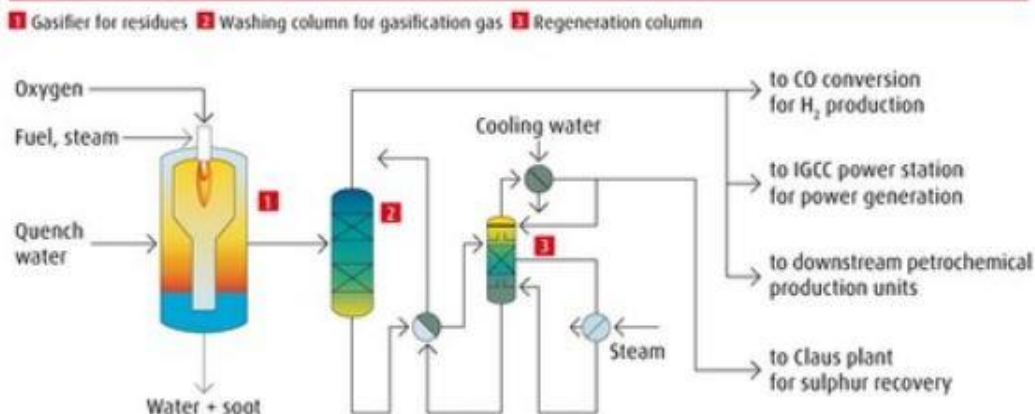
Στη διεργασία της μερικής οξείδωσης η πρώτη ύλη μπορεί να είναι μεθάνιο και βιοαέριο αλλά κυρίως κλάσματα βαρέος πετρελαίου και χρησιμοποιείται για τη μετατροπή τους σε H₂, CO, CO₂ και H₂O. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



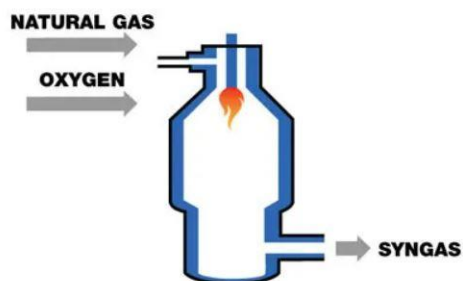
Η διεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με την παρουσία (CPOX) ή μη καταλύτη (POX). Η POX είναι μία διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη αεριοποιείται παρουσία οξυγόνου και πιθανώς ατμού σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 1300–1500°C και πιέσεις που κυμαίνονται από 3–8 MPa. Σε σύγκριση με την αναμόρφωση με ατμό παράγεται περισσότερο CO. Αυτό οδηγεί στην ανάγκη για μετατροπή του CO σε H₂ και CO₂ με τη χρήση ατμού. Το αέριο μίγμα που σχηματίζεται μέσω της μερικής οξείδωσης περιέχει CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, H₂S (υδρόθειο) και COS (οξυσουλφίδιο του άνθρακα). Ένα μέρος του αερίου καίγεται για να παρέχει αρκετή θερμότητα για τις ενδόθερμες διεργασίες. Η αιθάλη που δημιουργείται από την αποσύνθεση του ακετυλενίου ως ενδιάμεσου προϊόντος είναι ένα ανεπιθύμητο προϊόν. Η ποσότητα του εξαρτάται από την αναλογία H : C στην αρχική πρώτη ύλη του καυσίμου. Επομένως, είναι απαραίτητη η χρήση πρώτων υλών που περιέχουν υψηλή αναλογία H : C, όπως είναι για παράδειγμα το φυσικό αέριο. Ενώ η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι λιγότερο δαπανηρή σε σύγκριση με την αναμόρφωση με ατμό, η επακόλουθη μετατροπή καθιστά αυτή την τεχνολογία πιο ακριβή. Δεδομένου ότι η διαδικασία δεν απαιτεί τη χρήση καταλύτη, δεν είναι απαραίτητο να αφαιρεθούν θειούχα στοιχεία από το φυσικό αέριο. Οι θειούχες ενώσεις που περιέχονται στην αεριοποιημένη πρώτη ύλη μετατρέπονται σε υδρόθειο (περίπου 95%) και σε οξυσουλφίδιο του άνθρακα (περίπου 5%).

Στη διεργασία μερικής οξείδωσης (CPOX) προστίθενται καταλύτες προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας, περίπου στους 700–1.000°C. Ωστόσο, ο έλεγχος της θερμοκρασίας αποδεικνύεται δύσκολος λόγω του σχηματισμού κοκ και θερμών κηλίδων λόγω της εξώθερμης φύσης των αντιδράσεων. Για τη μετατροπή του 7 φυσικού αερίου οι καταλύτες είναι από Ni (νικέλιο) ή Rh (ρόδιο). Ωστόσο, το νικέλιο έχει ισχυρή τάση για κοκ και το κόστος του Rh είναι υψηλό. Συνήθως, η θερμική απόδοση των αντιδραστήρων POX με μεθάνιο ως καύσιμο κυμαίνεται από 60-75%.

Basic flow diagram of a gasification plant



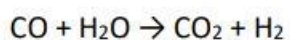
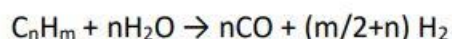
PARTIAL OXIDATION



Εικόνα 2.3-2.4 Απεικόνιση της διεργασίας της μερικής οξείδωσης

2.4.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Το ATR μετατρέπει υδρογονάνθρακες όπως το φυσικό αέριο σε αέριο σύνθεσης μέσω ενός συνδυασμού μερικής οξείδωσης και αναμόρφωσης ατμού. Το φυσικό αέριο αναμιγνύεται με ατμό και αποστέλλεται στον αναμορφωτή, όπου συνδυάζεται με οξυγόνο στον καυστήρα. Η αντίδραση μερικής οξείδωσης μεταξύ οξυγόνου και μεθανίου συμβαίνει στον θάλαμο καύσης του αναμορφωτή. Αυτή η αντίδραση παράγει θερμότητα για τις ενδόθερμες αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού στην καταλυτική κλίνη. Έτσι, οι αυτοθερμικές διεργασίες αυτοθερμαίνουν και αυτοσυντηρούνται χωρίς εξωτερική θέρμανση.

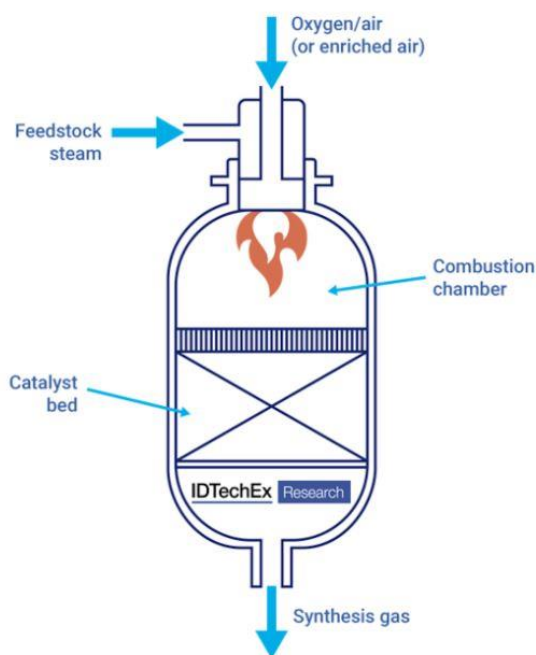


Η διαδικασία εκτελείται σε θερμοκρασίες και πιέσεις από 900 έως 1050°C και 30 έως 100 bar, αντίστοιχα, που είναι πιο σκληρές συνθήκες από το κανονικό SMR. Αυτές οι συνθήκες μειώνουν την οπτανθρακοποίηση, η οποία μειώνει την απόφραξη της καταλυτικής κλίνης. Επιτρέπουν επίσης περισσότερη ανάκτηση απορριμμάτων-θερμότητας παράγοντας περισσότερο ατμό υψηλής θερμοκρασίας, ο οποίος μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην αντίδραση για να μειωθεί η αναλογία ατμού προς άνθρακα ή να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση περαιτέρω σταδίων. Ωστόσο, τα κύρια οφέλη του ATR έναντι του SMR πηγάζουν από την αρχή θέρμανσης του. Σε αντίθεση με τη θέρμανση του κλιβάνου που απαιτείται για SMR, η θερμότητα παρέχεται απευθείας μέσα στον αυτοθερμικό αναμορφωτή. Έτσι, η διαδικασία ATR δεν εκπέμπει καυσαέρια επειδή όλες οι εκπομπές CO₂ βρίσκονται στη ροή του αερίου σύνθεσης του προϊόντος. Ως εκ τούτου, η δέσμευση άνθρακα είναι ευκολότερη και χρησιμοποιεί μικρότερες μονάδες δέσμευσης πριν από την καύση αντί για τη δέσμευση ροής καυσαερίων μετά την καύση του SMR.

Ωστόσο, η διαδικασία έχει μερικά μειονεκτήματα. Πρώτον, η μεγάλης κλίμακας παραγωγή μπλε υδρογόνου απαιτεί πολλά τρένα αντιδραστήρων, σε αντίθεση με τον μεμονωμένο αναμορφωτή στο SMR. Το εργοστάσιο χρειάζεται επίσης κρυογονικές μονάδες διαχωρισμού αέρα (ASUs) για παροχή καθαρού οξυγόνου. Αυτές οι μονάδες έντασης CAPEX και OPEX αναιρούν τυχόν εξοικονόμηση πόρων από χαμηλότερες ανάγκες θέρμανσης. Ωστόσο, καταναλώνουν επίσης ηλεκτρική ενέργεια, επομένως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορούν να μειώσουν τις εκπομπές του πεδίου 2. Λόγω των κρυογονικών θερμοκρασιών και του καθαρού οξυγόνου, οι ASU περιπλέκουν τη λειτουργία και την ασφάλεια, επομένως το εργοστάσιο χρειάζεται αυστηρούς περιορισμούς και καλύτερες διαδικασίες ασφαλείας, όπως πιο τακτικές επιθεωρήσεις ψυκτικού κιβωτίου.

Έχοντας υπόψη αυτές τις σκέψεις, το ATR μπορεί να μην είναι φθηνότερο από το SMR όσον αφορά το ισοπεδωμένο κόστος του υδρογόνου (LCOH, συνολικό CAPEX και OPEX ανά μονάδα H₂ που παράγεται). Ωστόσο, η ικανότητα της τεχνολογίας να ενσωματώνεται με τη δέσμευση άνθρακα την καθιστά ελκυστική για έργα υδρογόνου σε πράσινο πεδίο.

A Conceptual Schematic of an Autothermal Reformer (ATR)

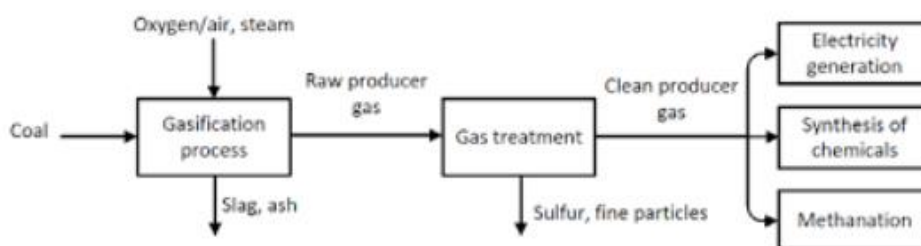


Εικόνα 2.5 εννοιολογικό σχήμα ενός αυτοθερμικού αναμορφωτή (ATR) Πηγή: IDTechEx

2.4.2. Αεριοποίηση άνθρακα

Η αεριοποίηση άνθρακα αποτελεί μια διαδικασία μερικής οξείδωσης δηλαδή μία διαδικασία κατά την οποία χρησιμοποιείται λιγότερο οξυγόνο στην αεριοποίηση από όσο θα απαιτούνταν για την καύση (πλήρης οξείδωση) της ίδιας ποσότητας καυσίμου.

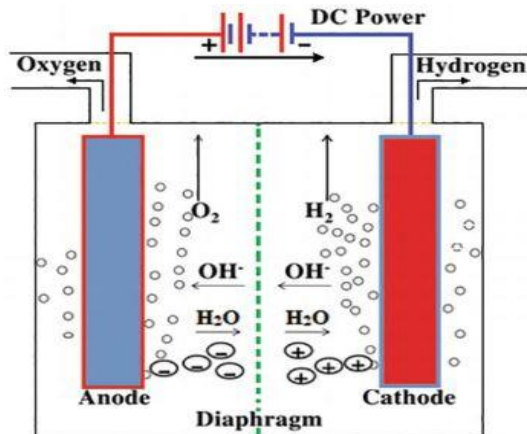
Προϊόντα της αεριοποίησης είναι το CO, το H₂ και σε μικρότερες ποσότητες το H₂O και το CO₂. Η συγκεκριμένη διαδικασία αν και βρίσκει εμπορικές εφαρμογές, είναι λιγότερο ανταγωνιστική σε σχέση με την αναμόρφωση του μεθανίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις όπου το φυσικό αέριο παρουσιάζει υψηλή τιμή, επίσης, είναι μία διαδικασία αυξημένης πολυπλοκότητας ενώ για τις περισσότερες εφαρμογές απαιτούνται και περεταίρω διεργασίες καθαρισμού του υδρογόνου. Το κόστος του παραγόμενου υδρογόνου είναι υψηλότερο εξαιτίας του αεριοποιητή (ειδικοί αντιδραστήρες όπου γίνεται η αεριοποίηση) και της απαίτησης για O₂.



Εικόνα 2.6 Μπλοκ διάγραμμα για αεριοποίηση άνθρακα (Πηγή: hydrogennewsletter.com)

2.4.3 Ηλεκτρολυτικές Μεθόδους

Μια άλλη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αποτελεί η ηλεκτρόλυση νερού η οποία είναι μία μέθοδος που άρχισε να βρίσκει εμπορική εφαρμογή από το 1890. Επί του παρόντος, περίπου μόνο το 4% του υδρογόνου παγκοσμίως παράγεται από αυτή τη διαδικασία:



Εικόνα 2.7 Γραφική περίληψη ηλεκτρόλυσης (Πηγή: intechopen.com)

Η ηλεκτρόλυση είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα συνεχές ρεύμα διέρχεται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία είναι εμβαπτισμένα σε ένα υδατικό διάλυμα και προκαλείται διάσπαση των χημικών δεσμών που υπάρχουν στο μόριο του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο.

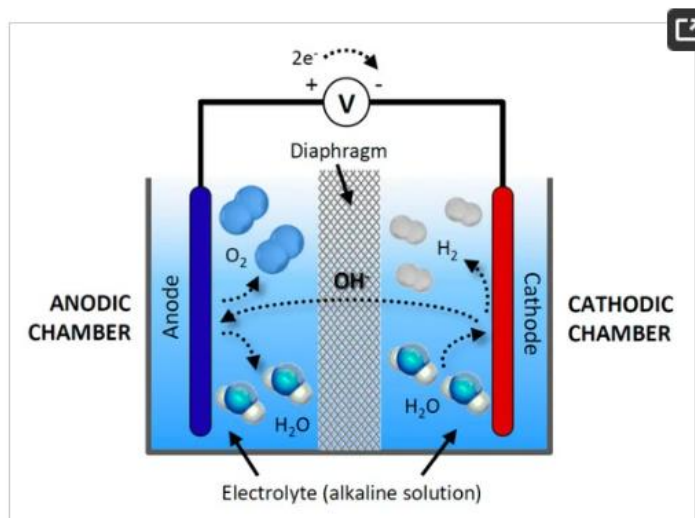
Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

- Στην άνοδο: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
- Στην κάθοδο: $4OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$
- ✓ Συνολικά: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. Ένας κοινώς χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι το H_2SO_4 (θειικό οξύ) ενώ τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα (Pt), η οποία δεν αντιδρά με το H_2SO_4 . Πρόκειται για μία διεργασία με πολύ χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα καθώς δεν σχηματίζονται αέρια του θερμοκηπίου ενώ το οξυγόνο που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, η ηλεκτρόλυση είναι μια τεχνολογία η οποία απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας κάτι που οδηγεί σε αύξηση του κόστους της διεργασίας. Η ενεργειακή απόδοση της ηλεκτρόλυσης κυμαίνεται από 50-70%. Η πιο κοινή τεχνολογία ηλεκτρόλυσης είναι η αλκαλική ηλεκτρόλυση, ενώ άλλες τεχνικές είναι η ηλεκτρόλυση με τη χρήση πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και η ηλεκτρόλυση στην οποία γίνεται χρήση κυψελών στερεού οξειδίου (SOEC).

2.4.3.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Στις αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα διάλυμα KOH ή NaOH (περιεκτικότητα 25-30% w/w). Σημαντική παράμετρος σε αυτή τη διεργασία αποτελεί η επιλογή των κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών. Αυτοί που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα είναι εξαιρετικά αποδοτικοί αλλά συνήθως χρησιμοποιούνται πιο φθηνές εναλλακτικές με βάση το Ni. Για τη βελτίωση της απόδοσης και τη μείωση της υποβάθμισης του καταλύτη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα και άλλα μέταλλα όπως το κοβάλτιο, ο σίδηρος, το βανάδιο και το σελήνιο.

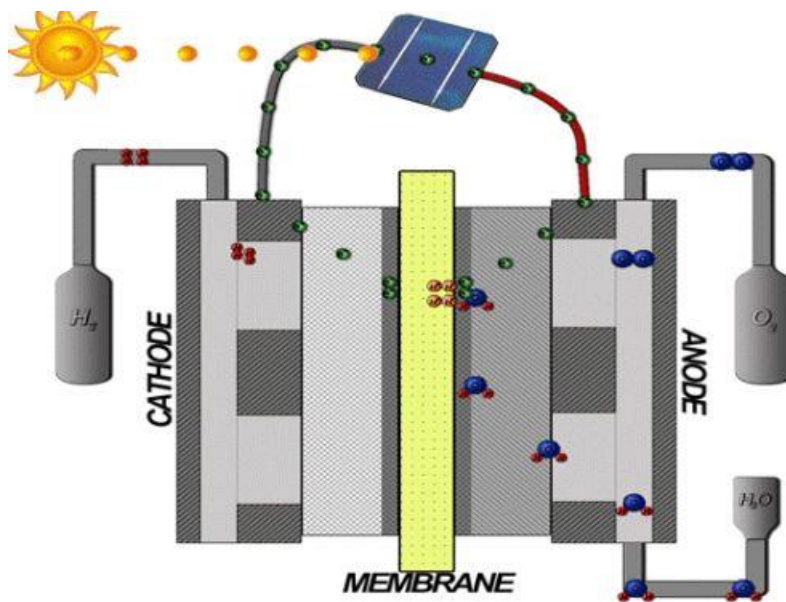


Εικόνα 2.8 Γενικό σχήμα και λειτουργία ενός στοιχείου αλκαλικής ηλεκτρόλυσης (Πηγή: mdpi.com)

Σε αυτή τη διεργασία επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση όταν οι κυψέλες λειτουργούν σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Σαν διάφραγμα χρησιμοποιείται συνήθως υλικό από πορώδες λευκό αμιάντο ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$). Λόγω της τοξικότητας του υλικού γίνονται προσπάθειες ανάπτυξης πολυμερών αγώγιμων υδροξειδίων. Η χρήση υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος εμφανίζει προβλήματα λόγω της δημιουργίας φυσαλίδων αερίου ωστόσο έχουν γίνει προσπάθειες για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, όπως είναι για παράδειγμα η ανάπτυξη ηλεκτροδίων κατασκευασμένα σε 3D εκτυπωτή με ελεγχόμενη περιοδική δομή, η οποία είναι σε θέση να αποτρέπει τη συνένωση φυσαλίδων αερίου.

2.4.3.2 Ηλεκτρόλυση με τη χρήση πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

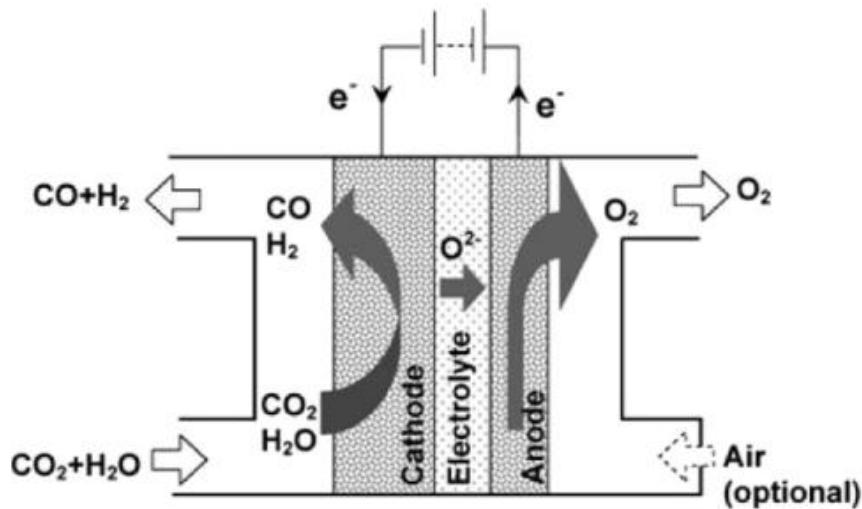
Σε αυτή τη διεργασία χρησιμοποιείται μια οργανική πολυμερική μεμβράνη. Σε αυτή την μεμβράνη τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο. Οι συσκευές που λαμβάνουν μέρος σε αυτή τη διεργασία μπορούν να αντέξουν πιέσεις που φτάνουν μέχρι και μερικές εκατοντάδες bar. Οι ηλεκτρολύτες PEM είναι πιο αποδοτικοί από τους αλκαλικούς διότι δεν παρουσιάζουν διάβρωση και λειτουργούν σε υψηλότερες πιέσεις. Ωστόσο υστερούν σε σχέση με τους αλκαλικούς καθώς παρουσιάζουν υψηλότερο κόστος και χαμηλή διάρκεια ζωής, με αποτέλεσμα να μην έχουν μεγάλες εμπορικές εφαρμογές.



Εικόνα 2.9 Απεικόνιση λειτουργίας PEM (Πηγή en.kylin-tech.com)

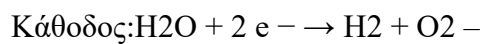
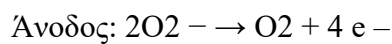
2.4.3.3 Κυψέλες στερεού οξειδίου (SOEC)

Στις κυψέλες στερεού οξειδίου (ή κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεού ηλεκτρολύτη), ένα στερεό οξείδιο ή κεραμικό χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης.



Εικόνα 2.10 Τρόπος λειτουργίας SOEC

Στην πλευρά της καθόδου παράγεται υδρογόνο από νερό ενώ τα ιόντα οξυγόνου που παράγονται φτάνουν στην άνοδο όπου οξειδώνονται για να παράξουν οξυγόνο σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

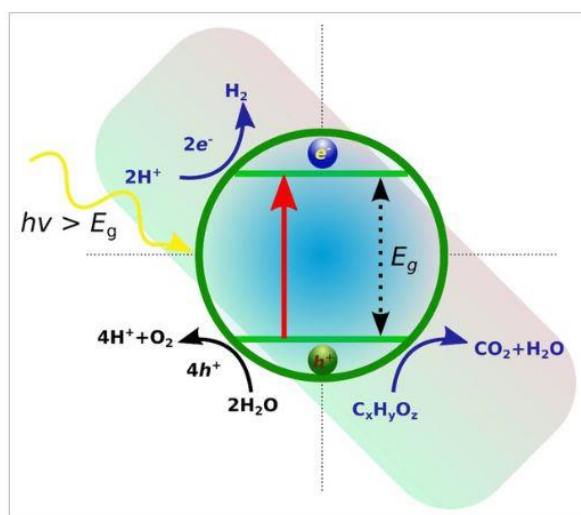
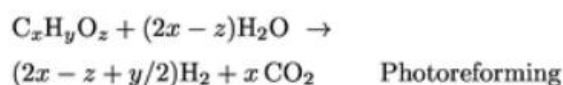


Οι κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεού καταλύτη λειτουργούν συνήθως μεταξύ 500–900°C, κάτι που προσθέτει ένα πλεονέκτημα έναντι της PEM η οποία λειτουργεί έως 100 °C. Ωστόσο, η υποβάθμιση των κυψελών αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την εμπορική βιωσιμότητα της μεθόδου.

2.4.4 Φωτοκαταλυτικές μέθοδοι

Η φωτοηλεκτρόλυση είναι ένας από τους τρόπους παραγωγής υδρογόνου με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ο οποίος βρίσκεται ακόμη σε πειραματική φάση. Αποτελεί τη λιγότερο δαπανηρή και πιο αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές.

Η διαδικασία φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 από το WS αποτελείται από δύο μισές αντιδράσεις: την αναγωγή πρωτονίων και την εξαιρετικά απαιτητική οξείδωση του νερού με 4 ηλεκτρονίων. Στη διαδικασία φωτοαναμόρφωσης, λαμβάνει χώρα οξείδωση του οργανικού υποστρώματος. Το οργανικό υπόστρωμα χρησιμεύει επίσης ως πηγή πρωτονίων. Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί ως η σύζευξη της οξείδωσης μιας οργανικής ουσίας και της αναγωγής πρωτονίων.



Εικόνα 2.11 Αναπαράσταση των

οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε έναν φωτοκαταλύτη.

Συνήθως, για την αξιολόγηση της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτών, χρησιμοποιούνται θυσιαστικοί παράγοντες για την παρακολούθηση της αποτελεσματικότητας σε μία από τις δύο μισές αντιδράσεις. Ωστόσο, τα ενεργά υλικά για μία από τις δύο μισές αντιδράσεις παρουσία ενός θυσιαζόμενου παράγοντα δεν είναι απαραίτητα ενεργά για τη συνολική διαδικασία WS. Σε αντίθεση με το καθαρό

WS, τα οργανικά υποστρώματα που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία φωτοαναμόρφωσης παρουσιάζουν χαμηλότερα δυναμικά οξειδωσης (0,08 V έναντι NHE για την αιθανόλη) καθαρίζοντας το h^+ πιο αποτελεσματικά και επομένως καταναλώνουν ταχύτερα h^+ αποτρέποντας τον ανασυνδυασμό φορτίου, ενώ ταυτόχρονα μπορούν να χρησιμεύσουν ως πηγή πρωτονίων. Επομένως, από θερμοδυναμική άποψη η διαδικασία φωτοαναμόρφωσης είναι λιγότερο απαιτητική διαδικασία σε σύγκριση με την καθαρή αντίδραση WS και μειώνει παράλληλα την προς τα πίσω αντίδραση H_2 και O_2 . Για να θεωρηθεί ρεαλιστική μια τέτοια διαδικασία, οι θυσιαστικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι άφθονοι και συνεχώς διαθέσιμοι, να παράγονται χωρίς να ανταγωνίζονται για τη γη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τροφίμων και χαμηλού κόστους, εάν δεν είναι ανανεώσιμοι. Διάφορες βιοδιαθέσιμες ουσίες μπορούν να εξυπηρετήσουν αυτόν τον ρόλο.

Διαφορετικά SC έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί σε αντιδράσεις παραγωγής H_2 με φωτοβοήθεια. Παρά τις τεράστιες προσπάθειες και τα πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, η αποτελεσματικότητα απέχει ακόμα πολύ από τις πρακτικές εφαρμογές. Μεταξύ των διαφορετικών φωτοκαταλυτών που εφαρμόζονται, το TiO_2 είναι το πιο μελετημένο, λόγω των εγγενών ιδιοτήτων του (μη τοξική φύση, φθινό, υψηλή χημική σταθερότητα).

Ωστόσο, το TiO_2 παρουσιάζει σχετικά γρήγορους ρυθμούς ανασυνδυασμού και είναι ένας ημιαγωγός ευρείας ζώνης ($\approx 3,2$ eV για την ανατάση) που απορροφά φως στην περιοχή κοντά στην υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτό μειώνει την απόδοση κάτω από το φως του ήλιου, καθώς η υπεριώδης ακτινοβολία αντιπροσωπεύει μόνο το 3–4 % της ηλιακής ενέργειας.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι ένα αποδοτικό φωτοσύστημα πρέπει να διαθέτει

- 1) αποτελεσματική συλλογή ηλιακού φωτός και παραγωγή ισοδυνάμων οξειδοαναγωγής,
- 2) σταθερότητα υπό συνθήκες εργασίας
- 3) να είναι οικονομικά αποδοτικό.

Οι κύριες τεχνικές προκλήσεις στο σχεδιασμό κατάλληλων ημιαγωγών περιλαμβάνουν:

- την επίτευξη αποτελεσματικού διαχωρισμού φορτίου-φορέα,
- ταχείας διάχυσης του φωτοπαραγόμενου e^- και h^+
- της μετακίνησής τους σε επιφανειακά αντιδραστικά κέντρα,
- σωστή ευθυγράμμιση των άκρων της ζώνης με τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των επιθυμητών αντιδράσεων,
- εκτεθειμένα ενεργά κέντρα και
- απλή σύνθεση υλικού αποφεύγοντας τη χρήση σπάνιων υλικών.

Είναι σαφές, επομένως, ότι η απόδοση εξαρτάται κυρίως από τη μηχανική υλικών, η οποία θα πρέπει να στοχεύει στη βελτίωση των βασικών παραμέτρων που αναφέρθηκαν.

2.4.5 Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι οι εξής:

- Αεριοποίηση βιομάζας
- Πυρόλυση
- Αναμόρφωση υδατικής φάσης
- Σκοτεινή ζύμωση
- Βιοφωτόλυση
- Ζύμωση με αέριο
- Ζύμωση παρουσία φωτός

2.4.5.1 Αεριοποίηση Βιομάζας

Αεριοποίηση βιομάζας (ή οποιουδήποτε στερεού ή υγρού καυσίμου ή βιοκαυσίμου) είναι η θερμοχημική μετατροπή της σε αέριο βιο- καυσίμου κατά τη θέρμανση της σε υψηλές θερμοκρασίες (650 – 1200 οC) και την ταυτόχρονη παροχή του λεγόμενου μέσου αεριοποίησης, το οποίο μπορεί να είναι:

- υπο-στοιχειομετρικό οξυγόνο (δηλαδή ποσότητας οξυγόνου μικρότερης από αυτή που απαιτείται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης πλήρους καύσης – συνήθως τροφοδοτείται 20 – 25 % του οξυγόνου που απαιτείται για πλήρη καύση και η αεριοποίηση συμβαίνει σε συνθήκες μερικής οξειδωσης) με τη μορφή αέρα – στην περίπτωση αυτή η διεργασία είναι εξώθερμη (εκτός από αέριο βιοκαύσιμο παράγει και θερμότητα),
- καθαρό οξυγόνο σε υπο-στοιχειομετρική αναλογία ως προς τη βιομάζα – και στην περίπτωση αυτή η διεργασία είναι εξώθερμη,
- μίγμα υδρατμών / αέρα ή υδρατμών / οξυγόνου – η διεργασία είναι εξώθερμη, αυτόθερμη (δεν παράγει ούτε καταναλώνει θερμότητα) ή αλλόθερμη (ενδόθερμη – καταναλώνει θερμότητα) ανάλογα με τη σχετική αναλογία οξυγόνου / υδρατμού στο μέσο αεριοποίησης ή
- υδρατμοί, οπότε και η διεργασία οδηγεί σε μίγματα πλούσια σε υδρογόνο και είναι αλλόθερμη.

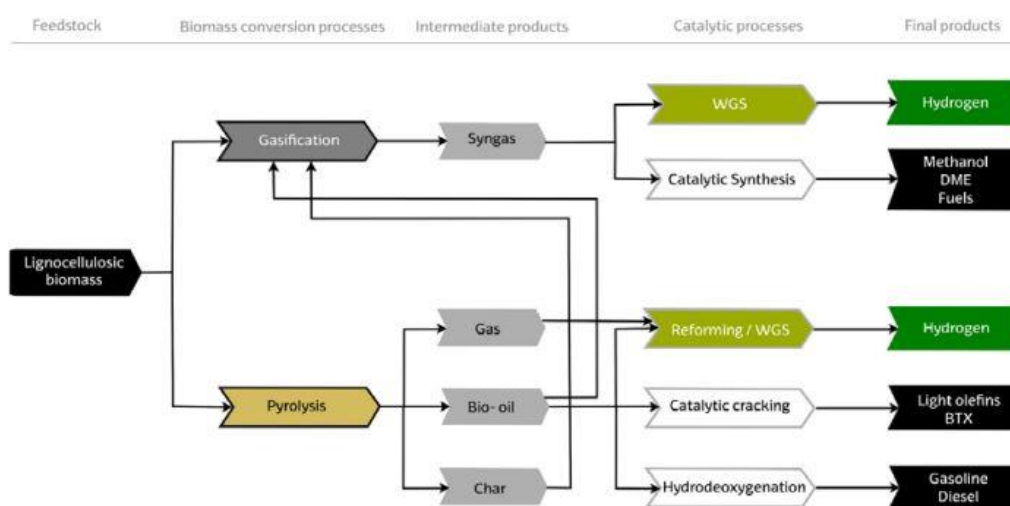
Το παραγόμενο αέριο βιοκαύσιμο ονομάζεται αέριο σύνθεσης και αποτελείται:

- κυρίως H₂ και CO τα οποία αποτελούν και τα κύρια καύσιμα συστατικά του,
- μικρές ποσότητες αερίων υδρογονανθράκων (κυρίως CH₄, C₂H₆, ή C₂H₄) τα οποία επίσης αποτελούν καύσιμα συστατικά, και
- CO₂ και N₂ (το δεύτερο μόνο στην περίπτωση που το μέσο αεριοποίησης περιέχει αέρα) τα οποία αποτελούν και ανεπιθύμητους παράγοντες αραίωσης των καυσίμων συστατικών του αερίου σύνθεσης.

Επίσης, η διεργασία, πέραν του επιθυμητού αέριου προϊόντος της αφήνει και ένα στερεό ή πηκτώδες υπόλειμμα που αποτελείται από στερεό άνθρακα, υδρογονάνθρακες και άλλες οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους και αντιστοιχεί στο 5 – 15 % κ.β. της αρχικής τροφοδοσίας βιομάζας και μπορεί να καεί σε περίσσεια οξυγόνου.

Τέλος η αεριοποίηση συμβαίνει σε ειδικούς αντιδραστήρες (αεριοποιητές) και πρόκειται για μία περίπλοκη διεργασία η οποία αποτελείται από πλήθος σταδίων στα οποία υπόκειται η πρώτη ύλη μετά την είσοδο της στον αεριοποιητή. Τα στάδια της αεριοποίησης είναι:

- η ξήρανση των τεμαχίων ή των σωματιδίων βιομάζας, η οποία είναι ενδόθερμη και συμβαίνει κατά την είσοδο της στον αεριοποιητή,
- η πυρόλυση της κύριας μάζας των τεμαχίων ξηρής βιομάζας κατά τη θέρμανση τους στους 300 – 500 οC απουσία οξυγόνου, η δράση του οποίου περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια των σωματιδίων αυτών – η πυρόλυση οδηγεί σε μίγμα σταθερών αερίων προϊόντων (H₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ και CO₂), ατμών βαρέων υδρογονανθράκων ή άλλων αλειφατικών ή κυκλικών οργανικών ενώσεων (καρβονύλια, εστέρες, φαινόλες, φουράνια, προϊόντα βενζολικών δακτυλίων), βαρύτερων υγρών κλασμάτων (πίσσες) και στερεό ανθρακικό υπόλειμμα, οι σχετικές αποδόσεις των οποίων εξαρτώνται από:
 - ♣ το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας,
 - ♣ την τελική της τιμή
 - ♣ το χρόνο παραμονής σε αυτή



Εικόνα 2.12 Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών που εμπλέκονται σε ένα θερμοχημικό οδόσ μετατροπής, με βάση τη λιγνοκυτταρινική βιομάζα.

2.4.5.2 Πυρόλυση

Η πυρόλυση αφορά στην θερμική διάσπαση που πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου. Αποτελεί πάντα το πρώτο βήμα σε διεργασίες καύσης και αεριοποίησης, όπου ακολουθείται από τη συνολική ή μερική οξείδωση των αρχικών προϊόντων. Η χαμηλότερη απαιτούμενη θερμοκρασία για τη διεργασία και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής ευνοούν την παραγωγή ενεργοποιημένου άνθρακα. Η υψηλή θερμοκρασία και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής αυξάνουν τη μετατροπή της βιομάζας σε βιο-αέριο ενώ μία μέση θερμοκρασία και μικρότεροι χρόνοι παραμονής ευνοούν την παραγωγή υγρών προϊόντων (π.χ. βιο-έλαιο).

Γενικά, τα κυριότερα αέρια προϊόντα που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας είναι το H_2 , το CO_2 , το CO και διάφοροι αέριοι υδρογονάνθρακες, ενώ στην περίπτωση της αεριοποίησης της βιομάζας είναι το H_2 , το CO_2 , το CO και το N_2 . Είναι πλέον γνωστό ότι η χρήση συστημάτων αεριοποίησης + πυρόλυσης επιτρέπει την αντιμετώπιση πλήθους τεχνικών και μη εμποδίων, υποδεικνύοντας ουσιαστικά την ταυτόχρονη χρήση και των δύο τεχνολογιών. Αντί της άμεσης αεριοποίησης της βιομάζας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ταχεία πυρόλυση για να παραχθεί ένα υγρό ενδιάμεσο προϊόν που ονομάζεται βιοέλαιο, από το οποίο μπορεί να παραχθεί υδρογόνο μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης με ατμό. Η βιομάζα αρχικά ξηραίνεται και στην συνέχεια μετατρέπεται σε ένα έλαιο μέσω της ταχείας έκθεσης της σε υψηλή θερμοκρασία σε έναν αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης. Το απανθράκωμα και τα αέρια που παράγονται καίγονται περαιτέρω για να παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα στον αντιδραστήρα, ενώ τα υγρά προϊόντα ψύχονται, συμπυκνώνονται και ανακτούνται.

Η καταλυτική ατμοαναμόρφωση του βιο-ελαίου πραγματοποιείται στους 750-850 οC με χρήση καταλυτών Ni. Η ιδέα της ταχείας πυρόλυσης που συνδυάζεται με την διεργασία της ατμοαναμόρφωσης αναμένεται να έχει περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι της παραδοσιακής τεχνολογίας αεριοποίησης/αντίδρασης 23 μετατόπισης του υδραερίου.

Το βιο-έλαιο είναι πολύ ευκολότερο να μεταφερθεί σε σχέση με τη στερεή βιομάζα, προσφέροντας τη δυνατότητα παραγωγής του βιο-ελαίου σε μικρότερες εγκαταστάσεις που θα γειτνιάζουν με την πηγή της βιομάζας, μειώνοντας το κόστος της πρώτης ύλης. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα αφορά στην δυνητική παραγωγή και ανάκτηση από το βιο-έλαιο χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως οι φαινόλες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την παρασκευή ρητινών.

Γενικά, δεδομένου ότι η διαθεσιμότητα της βασικής πρώτης ύλης είναι περιορισμένη, η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα δεν αναμένεται να ωφεληθεί από τις οικονομίες μεγάλης κλίμακας. Το κόστος αναμένεται να είναι υψηλότερο έναντι της αεριοποίησης του άνθρακα ή της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου.

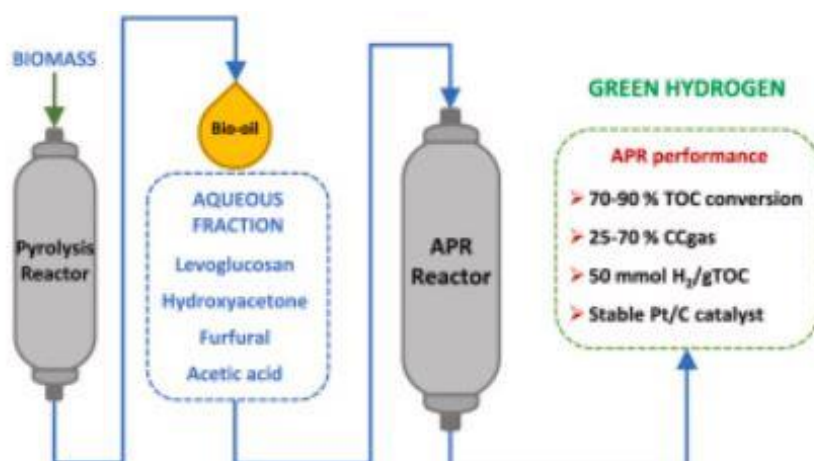
2.4.5.3 Αναμόρφωση υδατικής φάσης (APR)

Η διεργασία της αναμόρφωσης υδατικής φάσης (Aqueous Phase Reforming, APR) για την επεξεργασία οξυγονωμένων υδρογονανθράκων προς παραγωγή υδρογόνου, βρίσκεται ακόμα σε στάδιο ερευνητικής ανάπτυξης. Οι σχετικοί αντιδραστήρες, συχνά λειτουργούν σε πιέσεις 25 - 30 MPa και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 493 έως 543 K. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης, είναι πολύπλοκες, αλλά μπορούν να συνοψιστούν από την αντίδραση της αναμόρφωσης και την αντίδραση της μετατόπισης του CO με ατμό.

Η πλειονότητα των ερευνητικών προσπαθειών που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, έχουν επικεντρωθεί σε υποστηριγμένους καταλύτες της ομάδας VIII, με αυτούς που περιέχουν Pt να διακρίνονται από την υψηλή ενεργότητά τους. Ακόμα κι αν έχουν τη χαμηλότερη ενεργότητα, οι καταλύτες που βασίζονται στο Νικέλιο, αξιολογήθηκαν θετικά, λόγω του χαμηλού κόστους του μετάλλου.

Στα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων APR, συγκαταλέγεται η εξάλειψη της απαίτησης για εξάτμιση του νερού και της τροφοδοσίας, που απλοποιεί το συνολικό σύστημα και επιτρέπει στα καύσιμα που δε δύνανται να εξατμιστούν εύκολα (γλυκόζη), να υποστούν επεξεργασία χωρίς αρχικά να διασπαστούν είτε σε ελαφρύτερα κλάσματα ή σε COX. Η APR, διεξάγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, που ευνοούν την αντίδραση, προς αύξηση της απόδοσης σε H₂ με αποτέλεσμα τη μείωση του παραγόμενου CO. Με τον τρόπο αυτό, η διεργασία της αναμόρφωσης και η αντίδραση της μετατόπισης του CO με ατμό (WGS), λαμβάνουν χώρα σε ένα κοινό στάδιο, εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για πολλαπλούς αντιδραστήρες.

Οι υποστηρικτές αυτής της τεχνολογίας, θεωρούν ότι αποτελεί την πλέον κατάλληλη μέθοδο για την αποτελεσματική και εκλεκτική μετατροπή της βιομάζας σε υδρογόνο.



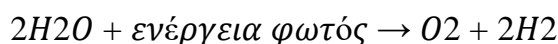
Εικόνα 2.13 Απεικόνιση λειτουργίας αντιδραστήρα (APR)

2.4.5.4 Σκοτεινή ζύμωση

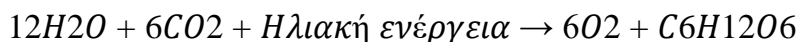
Η σκοτεινή ζύμωση είναι η μετατροπή της βιοχημικής ενέργειας που αποθηκεύεται στην οργανική ύλη σε άλλες μορφές ενέργειας απουσία φωτός. Η παραγωγή υδρογόνου με σκοτεινή ζύμωση έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως η ικανότητα παραγωγής υδρογόνου από οργανικά απόβλητα επομένως μπορεί να ενσωματωθεί σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων για την παραγωγή H₂ από λύματα. Η παραγωγή υδρογόνου από οργανικά απόβλητα έχει δυνατότητα μείωσης του κόστους παραγωγής υδρογόνου, δεδομένου ότι είναι οργανική.

2.4.5.5 Βιοφωτόλυση

Η βιοφωτόλυση αποτελεί μια διαδικασία «φωτονικής παραγωγής υδρογόνου», στην οποία η διάσπαση του νερού επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας κυανοβακτήρια και γαλαζοπράσινα φύκια. Χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: την άμεση βιοφωτόλυση και έμμεση βιοφωτόλυση. Στην άμεση βιοφωτόλυση πραγματοποιείται μια φωτοσυνθετική αντίδραση και χρησιμοποιεί μικροφύκη παρουσία ηλιακής ενέργειας.

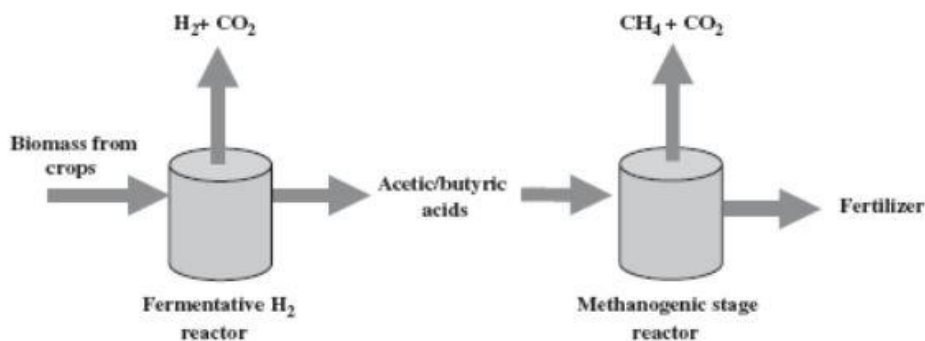


Η έμμεση βιοφωτόλυση αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η φωτοσύνθεση ενώ στο δεύτερο στάδιο παράγεται υδρογόνο και CO₂.



2.4.5.6 Ζύμωση με αέριο

Για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ζύμωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποικιλία υδατανθράκων. Βιομάζα όπως ρίζες φυτών, ζωοτροφές ή παραπροϊόντα παραγωγής σιταριού, έχουν βρεθεί ως τα πιο διαθέσιμα για την παραγωγή υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης. Βακτήρια για παραγωγή υδρογόνου προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως από αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων. Συστατικά πλούσια σε υδατάνθρακες, μπορούν να παράγουν υδρογόνο και CO₂ μέσω ζύμωσης για εξόζη. Η μέγιστη θεωρητική στοιχειομετρική απόδοση σε υδρογόνο είναι 4 mol υδρογόνου ανά mol εξόξης αν τα τελικά προϊόντα της ζύμωσης είναι μόνο οξικό οξύ, υδρογόνο και CO₂. Αν τελικό προϊόν είναι το βουτυρικό οξύ, η μέγιστη απόδοση είναι 2 mol υδρογόνου ανά mol εξόξης. Το οξικό και το βουτυρικό οξύ, μαζί με άλλα τελικά προϊόντα της ζύμωσης και μη χωνευμένη βιομάζα, υφίστανται μεθανογενή αναερόβια χώνευση και το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα, αφού υπάρχει μικρή ή και καθόλου απώλεια θρεπτικών ουσιών, όπως N,P,K.



Εικόνα 2.14: Σύστημα παραγωγής υδρογόνου & μεθανίου από υγρή βιομάζα, σε δύο στάδια

2.4.5.7 Ζύμωση με παρουσία φωτός

Η φωτοζυμωτική παραγωγή υδρογόνου είναι μια βιοδιεργασία στην οποία φωτοσυνθετικά μωβ μη θειούχα βακτήρια αναπτύσσονται ετερότροφα σε οργανικά οξέα όπως οξικό οξύ, γαλακτικό οξύ και βουτυρικό οξύ και παράγουν υδρογόνο χρησιμοποιώντας φωτεινή ενέργεια υπό αναερόβιες συνθήκες. Δύο ένζυμα εμπλέκονται ειδικά στην παραγωγή υδρογόνου, δηλαδή η νιτρογενάση και η υδρογονάση. Ενώ οι νιτρογενάσες παράγουν υδρογόνο υπό συνθήκες περιορισμένου αζώτου ενεργώντας ως εξαρτώμενη από ATP υδρογονάση, οι υδρογονάσες έχουν την ικανότητα τόσο για παραγωγή όσο και για κατανάλωση μοριακού υδρογόνου ανάλογα με τον τύπο της υδρογονάσης και τις φυσιολογικές συνθήκες.

Η διαδικασία φωτοζύμωσης μπορεί να επιτευχθεί σε μια μεγάλη ποικιλία συνθηκών, όπως κατά παρτίδα ή συνεχή λειτουργία, με τεχνητό ή ηλιακό φωτισμό, χρησιμοποιώντας διάφορες πηγές άνθρακα και αζώτου, συμπεριλαμβανομένων των λυμάτων της βιομηχανίας τροφίμων και των σκοτεινών λυμάτων ζύμωσης. Οι φωτοβιοαντιδραστήρες πάνελ και σωληνοειδείς είναι οι πιο εφαρμόσιμοι τύποι βιοαντιδραστήρα, καθώς εξασφαλίζουν απλό σχεδιασμό, λογικό κόστος υλικού και παραγωγής και υψηλή χρήση φωτεινής ενέργειας. Φυσιολογικές παράμετροι όπως το pH, η θερμοκρασία, η σύνθεση του μέσου και η ένταση φωτός ελέγχουν την απόδοση και την παραγωγικότητα υδρογόνου των βακτηρίων. Η παραγωγικότητα και η απόδοση υδρογόνου μπορούν επίσης να αυξηθούν με τη χρήση γενετικά τροποποιημένων βακτηριακών στελεχών ή την ακινητοποίηση βακτηρίων. Οι γενετικές μελέτες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη μεταλλαγμένων στελεχών διαταράσσοντας τα γονίδια πρόσληψης υδρογονάσης, αλλάζοντας τη μελάγχρωση και εμποδίζοντας τη βιοσύνθεση εναλλακτικών παραπροϊόντων. Οι τεχνοοικονομικές αξιολογήσεις δείχνουν ότι η διαδικασία παραγωγής φωτοζυμωτικού υδρογόνου είναι πολύ κοντά στο στάδιο εμπορευματοποίησης, ωστόσο η εμπειρία σε κλίμακα επίδειξης είναι απαραίτητη για την επίλυση ορισμένων προβλημάτων όπως ο χαμηλός ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και το κόστος που σχετίζεται με την κλιμάκωση του φωτοβιοαντιδραστήρα.

Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες προσπαθούν να ενσωματώσουν τη φωτοζύμωση στη σκοτεινή ζύμωση για να έχουν αυξημένη απόδοση παραγωγής υδρογόνου.

Τέλος, η όλη διαδικασία θα μπορούσε να καταλήξει σε μια εφαρμογή κυψελών καυσίμου όπου το παραγόμενο υδρογόνο αποθηκεύεται για μελλοντικές χρήσεις.

2.5 Αποθήκευση Του Υδρογόνου

Το υδρογόνο παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σαν «καύσιμο». Ένα από τα μεγάλα προβλήματα στις πρακτικές εφαρμογές των κυψελών καυσίμου είναι η αποθήκευση του απαραίτητου για την λειτουργία τους υδρογόνου. Το υδρογόνο έχει την περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα μάζας από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο (120 MJ/kg, κατώτερη θερμογόνος, έναντι 44 MJ/kg της βενζίνης), αλλά έχει πολύ λίγη ενέργεια ανά μονάδα όγκου (μικρή πυκνότητα ενέργειας). Με πυκνότητα μάζας 0,0838 kg/m³ σε κανονικές συνθήκες, το υδρογόνο είναι το πιο ελαφρύ στοιχείο που υπάρχει στην φύση. Το πρόβλημα λοιπόν της αποθήκευσης του υδρογόνου είναι στην ουσία πρόβλημα χώρου. Για παράδειγμα ένα τυπικό ρεζερβουάρ αυτοκινήτου έχει όγκο γύρω στα 5 λίτρα και το βάρος της βενζίνης που χωράει είναι γύρω στα 40 kg. Για το ίδιο ποσό ενέργειας, το υδρογόνο θα έχει βάρος 15 kg και αν είναι αποθηκευμένο σε πίεση 150 bar θα καταλαμβάνει όγκο 1200 λίτρα.



Εικόνα 2.15 Δεξαμενή υγρού υδρογόνου στο διαστημικό κέντρο Κένεντι της NASA (Πηγή wiki)

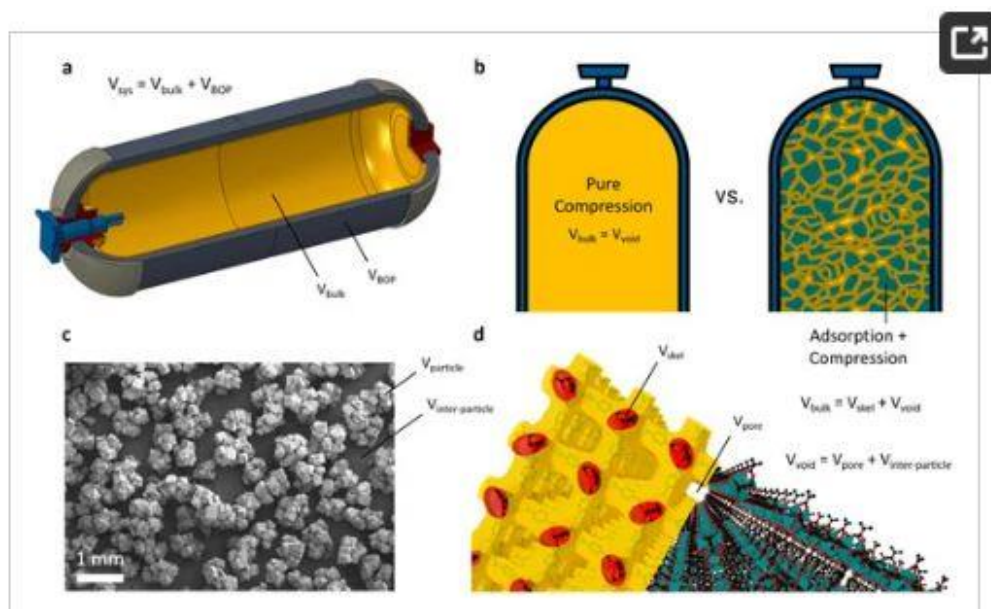
2.5.1 Φυσική αποθήκευση υδρογόνου

2.5.1.1 Συμπιεσμένο Υδρογόνο

Η αποθήκευση υδρογόνου υπό πίεση έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια με επιτυχία. Οι τρεις κύριοι τύποι δεξαμενών που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: από ατσάλι από αλουμίνιο εσωκλεισμένο σε fiberglass από πλαστικό εσωκλεισμένο σε fiberglass. Σε σταθερά συστήματα όπου το βάρος και το μέγεθος δεν είναι πρόβλημα οι δεξαμενές από ατσάλι είναι μια πολύ καλή λύση, αλλά για αυτοκινούμενα οχήματα οι παραδοσιακές ατσάλινες δεξαμενές είναι προβληματικές ως προς το βάρος και τον όγκο τους.

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη ενός νέου τύπου, σύνθετης δεξαμενής όπου μπορεί να αποθηκευτεί το υδρογόνο υπό πίεση 350 bar και να πληροί τους κανόνες ασφαλείας. Οι δεξαμενές αυτού του τύπου αποθηκεύουν το υδρογόνο σε ποσοστό 10 - 12% κατά βάρος λύνοντας το πρόβλημα του βάρους. Πρόοδος έχει γίνει και σε δεξαμενές που αποθηκεύουν υδρογόνο υπό πίεση 700 bar, αυτές οι δεξαμενές θα λύσουν το πρόβλημα του όγκου, απαραίτητο για να επιτευχθεί ο στόχος της απόστασης οδήγησης. Επίσης έχουν σχεδιαστεί ελαφριές, σύνθετες δεξαμενές όπου εκμεταλλεύονται τον χώρο καλύτερα από τις συνήθεις δεξαμενές κυλινδρικού τύπου. Η τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου με συμπίεση αντιμετωπίζει και διάφορα τεχνικά προβλήματα, όπως τα αδιαβατικά φαινόμενα που υπάρχουν κατά την εκτόνωση και τη συμπίεση του υδρογόνου κατά τη διάρκεια των κύκλων εκφόρτισης-φόρτισης.

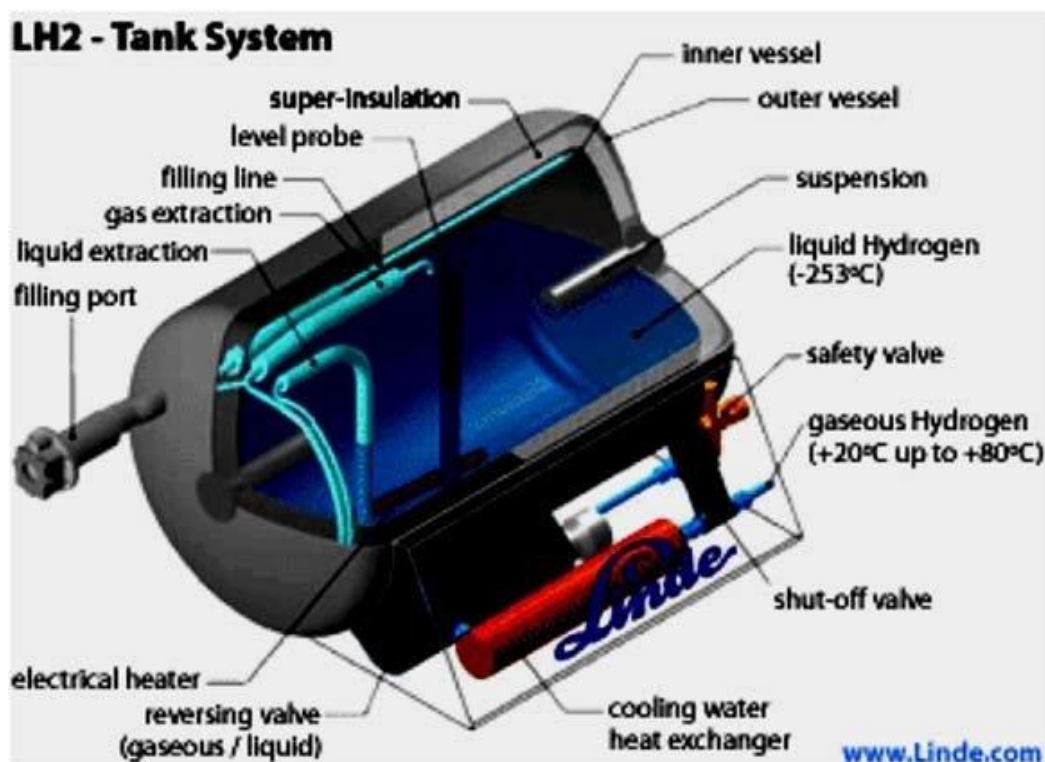
Επιπλέον, οι δεξαμενές που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα δεν μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο ψύξης (freezing point), λόγω κινδύνων κατάρρευσης της σύνθετης δομής.



Εικόνα 2.16 Ογκομετρικές έννοιες αποθήκευσης προσροφητικού και καθαρού υδρογόνου.

2.5.1.2 Υγροποιημένο υδρογόνο

Για τα κρυογενικά συστήματα, ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι ότι απαιτούν μεγάλο ποσό ενέργειας ώστε να υγροποιηθεί το αέριο, τιμή που αγγίζει σχεδόν το 40-50 % της χαμηλότερης τιμής θερμότητας του καυσίμου. Η συνολική πρακτικότητα του συστήματος περιορίζεται εξ' αιτίας της πεπερασμένης μεταφοράς θερμότητας μέσω του μονωμένου τοιχώματος της δεξαμενής, οδηγώντας σε μια απώλεια της τάξης του 2-3% εξατμισμένου αερίου υδρογόνου ανά μέρα. Για να αποφευχθεί η κατασκευή μια διάταξης υψηλής πίεσης για την αποθήκευση η κρίσιμη θερμοκρασία του υδρογόνου είναι στα 32K), η υπερπίεση από τη δεξαμενή πρέπει να εκτονώνεται.



Εικόνα 2.17 Ανάλυση δεξαμενής υγροποιημένου υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε υγρή μορφή (LH₂) σε θερμοκρασία -253 °C σε υπερμονωμένες δεξαμενές. Το LH₂ εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μεταφορές μεγάλων αποστάσεων, σε διαστημικά οχήματα και αεροπλάνα. Για να ψυχθεί το υδρογόνο σε υγρή μορφή χρειάζεται ενέργεια ίση με το 30 – 40% του αποθηκευμένου υδρογόνου. Η ενέργεια ψύξης που απαιτείται είναι δυνατόν να μειωθεί στο μισό με την ανάπτυξη νέων τρόπων ψύξης. Το LH₂ σήμερα είναι το κύριο καύσιμο που χρησιμοποιείται σε διαστημικά ταξίδια. Η εταιρία BMW έχει μελετήσει για πάνω από 20 χρόνια την χρήση υγρού υδρογόνου σε μηχανές καύσης αυτοκινήτων και έχει προτείνει πως είναι ένα καλό εναλλακτικό καύσιμο για αυτοκινούμενα οχήματα.

Η γερμανική εταιρία Linde ανέπτυξε μια δεξαμενή για υγρό υδρογόνο όπου η ψύξη από την μερική ποσότητα του υγρού υδρογόνου χρησιμοποιείται για την ψύξη του μονωτή που περιβάλλει την δεξαμενή, με αυτόν τον τρόπο μπορεί να κρατηθεί σε υγρή κατάσταση μέχρι και 12 μέρες. Αυτό το σύστημα δοκιμάζεται και πιθανόν να εγκατασταθεί στα αυτοκίνητα υδρογόνου, μέσα σε αυτά και της BMW.

2.5.2 Αποθήκευση υδρογόνου με χημειορόφηση

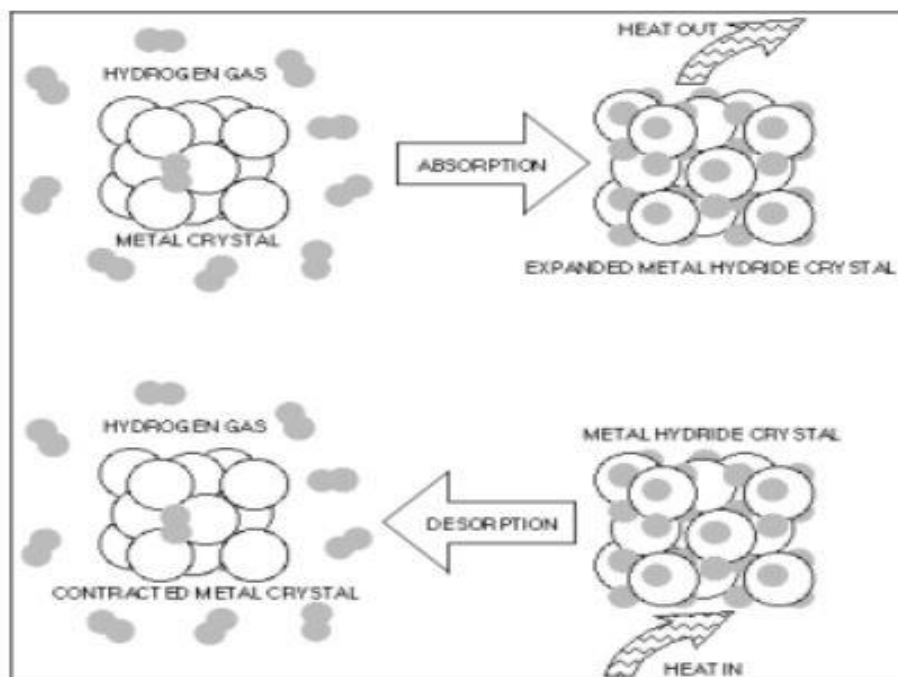
2.5.2.1 Υδρίδια μετάλλων

Ένας πιο αποδοτικός τρόπος για αποθήκευση υδρογόνου είναι η χρήση νανοδομημένων υλικών σαν προσροφητικά υποστρώματα, όπως τα στερεά μεταλλικά υδρίδια, τα οποία έχουν μελετηθεί για αρκετά χρόνια κυρίως ως προς τον μηχανισμό με τον οποίο διαχέεται το ατομικό υδρογόνο εσωτερικά της δομής του.

Οι βασικοί μηχανισμοί για την αποθήκευση υδρογόνου σε νανοδομημένα υλικά είναι με φυσιορόφηση (physisorption) μοριακού υδρογόνου στο νανοϋλικό, με χημειορόφηση (chemisorption) μοριακού υδρογόνου και με χημειορόφηση μέσω διάσπασης (dissociative chemisorption), όπου αποτελεί και το μηχανισμό αποθήκευσης στα μεταλλικά υδρίδια. Στο μηχανισμό αυτό περιλαμβάνονται η δέσμευση μοριακού υδρογόνου και η χημική δέσμευση του σαν ατομικό υδρογόνο με παρεμβολή μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου ή κράματος, ή μέσω σχηματισμού νέων χημικών συμπλόκων.

Η προσρόφηση υδρογόνου με χημειορόφηση στα διάφορα υδρίδια που έχουν μελετηθεί φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 2.18 και παρουσιάζει δυο βασικά προβλήματα, ιδιαίτερα στην περίπτωση των υδριδίων κατιόντων (ionic hydrides) και των υδριδίων του αλουμινίου (alanates). Το πρώτο σχετίζεται με τη διαδικασία εκρόφησης του υδρογόνου, που μπορεί να οδηγήσει το υλικό σε χημική αστάθεια ή να το κάνει ανίκανο να επαναλάβει τη διαδικασία προσρόφησης λόγω μεταβολής της χημικής του σύστασης. Το δεύτερο σχετίζεται με την ισχύ της αλληλεπίδρασης με το υδρογόνο που είναι πολύ ισχυρή (αφού άλλωστε καταφέρνει να διασπάσει το μόριο του υδρογόνου σε ατομικό υδρογόνο), με αποτέλεσμα για να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση να απαιτείται η ύπαρξη ακραίων συνθηκών.

Μερικά μεταλλικά υδρίδια έχουν δείξει ότι μπορούν να πραγματοποιήσουν κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης σε κανονικές συνθήκες αλλά συνήθως έχουν πολύ μεγάλο βάρος και αδυνατούν να επιτύχουν τις βαρυμετρικές (%wt) προδιαγραφές που έχουν τεθεί σαν στόχοι, ενώ άλλα μεταλλικά υδρίδια με ελαφρύτερη δομή, όπως το MgH_2 , απαιτούν αυξημένες θερμοκρασίες (~573K) για την απελευθέρωση του προσροφημένου υδρογόνου λόγω των ισχυρών δεσμών που σχηματίζονται (~75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ή είναι πιθανόν να μην μπορούν να το εκροφήσουν καθόλου.



Σχήμα 2.18 Διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου σε μεταλλικό ιδρυτή

Πιο περίπλοκα υδρίδια, όπως το NaAlH_4 , έχουν παρουσιάσει υποσχόμενα χαρακτηριστικά (4 %wt H_2 , στους 333K και 2 bar) αλλά έχουν τη τάση να εμφανίζουν αργή κινητική και υψηλές θερμοκρασίες εκρόφησης.

Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί υποδεικνύουν ότι υπάρχει μια καλή συσχέτιση μεταξύ της ενθαλπίας διάσπασης του υδριδίου για την απελευθέρωση του υδρογόνου και της θερμοκρασίας που θα πρέπει να δοθεί για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση. Η ενθαλπία διάσπασης ανά δεσμό στο σχηματισμένο υδρίδιο εκτιμάται περίπου στην τιμή των -20 kJ ανά mol ατομικού υδρογόνου ώστε να επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία στους 300K και 1 bar. Καθώς τα μεταλλικά και τα σύνθετα υδρίδια εμφανίζουν μεγάλο εύρος ενθαλπιών σχηματισμού, έχει προταθεί ότι οι επιθυμητές θερμοκρασίες διάσπασης των δεσμών στα νέα υλικά της κατηγορίας που θα συντεθούν για αποθήκευση υδρογόνου θα μπορούσαν να ελέγχουν με την μεταβολή του ποσοστού των μεταλλικών ή των χημικών συστατικών των υλικών αυτών.

Μερικά μέταλλα και κράματα μετάλλων έχουν την ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο κάτω από ήπιες πιέσεις και θερμοκρασίες δημιουργώντας υδρίδια. Τα υδρίδια είναι ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο μαζί με ένα ή περισσότερα άλλα στοιχεία. Μια δεξαμενή υδριδίου μετάλλου απαρτίζεται από ένα σύστημα διαχείρισης θερμότητας και ένα κοκκώδες μέταλλο το οποίο απορροφά υδρογόνο όπως ένα σφουγγάρι το νερό. Το σύστημα διαχείρισης θερμότητας αφαιρεί θερμότητα όταν γεμίζεται η δεξαμενή με υδρογόνο, ενώ εφαρμόζει θερμότητα όταν παίρνουμε υδρογόνο από την δεξαμενή, την θερμότητα αυτή μπορεί να προέρχεται από μια κυψέλη καυσίμου. Οι δεξαμενές υδριδίων μετάλλων είναι πολύ ασφαλείς σε περίπτωση σύγκρουσης επειδή η πτώση πίεσης στην τρυπημένη δεξαμενή θα οδηγήσει σε μείωση θερμότητας του μεταλλικού υδριδίου, το οποίο θα σταματήσει την απελευθέρωση υδρογόνου. Αρκετά μέταλλα υδρίδια είναι διαθέσιμα εμπορικά,

και προσφέρουν πολύ καλή λύση για αποθήκευση υδρογόνου όταν το βάρος του συστήματος δεν αποτελεί πρόβλημα. Σε αυτοκινούμενα οχήματα το πρόβλημα με τα υδρίδια μετάλλων είναι το υψηλό βάρος τους σε σχέση με την ποσότητα υδρογόνου που αποθηκεύετε.

Παρ' όλες τις εκτενείς έρευνες που πραγματοποιούνται πάνω στο προαναφερθέν πρόβλημα δεν έχει βρεθεί κάποια ικανοποιητική λύση και αυτό έχει οδηγήσει τους ερευνητές να στραφούν προς νέες ιδέες για την αντιμετώπιση του προβλήματος, όπως να μειώσουν το βάρος του κράματος ή η εύρεση μεθόδων να πακετάρονται τα υδρογόνα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Στο ινστιτούτο Energy Technology στο Kjeller της Νορβηγίας (IFE) έχει γίνει έρευνα στην αποθήκευση υδρογόνου σε κράματα με εξαιρετικά πυκνό πακετάρισμα των ατόμων υδρογόνου. Προσπάθειες γίνονται επίσης και για την εύρεση φθηνότερων μεταλλικών κραμάτων που θα έχουν την ικανότητα να απορροφούν ικανοποιητικές ποσότητες υδρογόνου και ταυτόχρονα να μπορεί να απελευθερώνεται σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες. Το πρόγραμμα στα υδρίδια μετάλλων της International Energy Agency (IEA) έχει ορίσει στόχο την 5% κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου και απελευθέρωση του σε θερμοκρασίες < 100 °C. Ένα αρκετά ελπιδοφόρο και φθινό υδρίδιο μετάλλου είναι το NaAlH_4 , το υλικό αυτό πληροί σχεδόν όλες τις IEA προϋποθέσεις φτάνοντας σε αποθήκευση υδρογόνου 4% κατά βάρος και θερμοκρασία απελευθέρωσης 150 °C.

2.5.2.2 Μη-μεταλλικά χημικά υδρίδια

Στην προσπάθεια βελτίωσης αυτής της οικογένειας υλικών εμφανίστηκαν ακόμα πιο σύνθετα συστήματα αποτελούμενα από μεικτά συστήματα μεταλλικών και άλλων υδριδίων. Ένα παράδειγμα αποτελεί το μεικτό σύστημα $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$, που έχει θεωρηθεί σαν ένα πολύ ενδιαφέρον υλικό για αποθήκευση υδρογόνου με θεωρητική ικανότητα αποθήκευσης 6,5 %wt H_2 και χαρακτηριστικά όπως καλή κινητική και αντιστρεψιμότητα προσρόφησης. Όμως τα υλικά αυτά συνήθως απαιτούν θερμοκρασία λειτουργίας που ξεπερνά τους 150 °C.

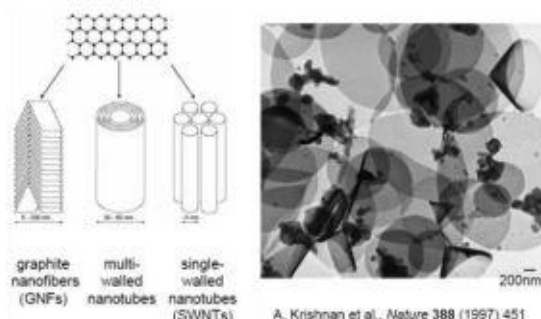
Επίσης υπάρχουν και άλλα πλούσια σε υδρογόνο υλικά που έχουν σαν κύρια συστατικά τους άτομα βορίου και αζώτου, όπως το σύστημα ammonia borane (NH_3BH_3). Το υλικό αυτό έχει δοκιμαστεί και το υδρογόνο εξάγεται σε μοριακή μορφή με θερμόλυση μέσω σχεδόν θερμοουδέτερων βημάτων. Το υλικό αυτό παρουσιάζει προβλήματα σχετικά με την αντιστρεψιμότητα, την κινητική και την παραγωγή παραπροϊόντων, αλλά πρόσφατες προσπάθειες έδειξαν ότι είναι δυνατό με τη χρήση μεσοπορωδών υποστρωμάτων αυτά μπορούν να βελτιωθούν σε κάποιο βαθμό.

2.5.3 Αποθήκευση Υδρογόνου με φυσιορόφηση

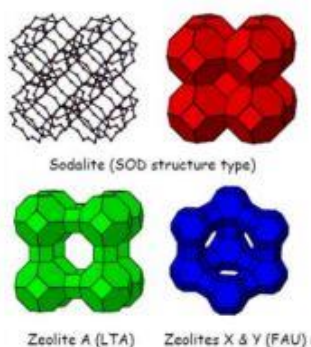
Η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια έχοντας εμπνευση την φύση όπου είναι ικανή να φτιάχνει πολύπλοκα χημικά συστήματα με πολύπλοκες και προηγμένες λειτουργίες έχει κάνει μεγάλες προόδους στην κατασκευή πολλών υλικών με χημικές δομές διαστάσεων από 0D έως 3D συναρμώζοντας ποικίλες δομικές μονάδες με πολλούς και διαφορετικούς τρόπους.

Τα υλικά αυτά έχουν μεγάλη ποικιλία καθώς μπορούν να είναι από μηδενικής διάστασης (0D) έως και τρισδιάστατα (3D), από ανόργανα μέχρι και καθαρά οργανικά, από άμορφα μέχρι καλά τακτοποιημένη δομή και από μη πορώδη μέχρι με πορώδη φύση.

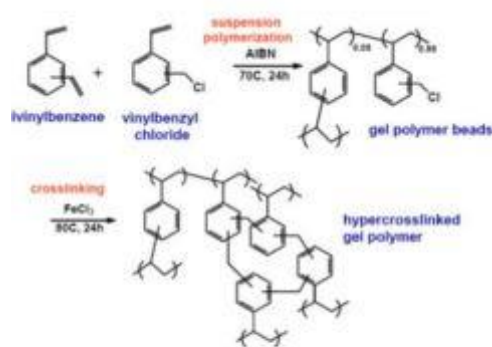
Η αρχιτεκτονική αυτών των υλικών επιτυγχάνεται επιλέγοντας διαφορετικές στρατηγικές στον τρόπο σύνδεσης των δομικών μονάδων όπως ασθενείς αλληλεπιδράσεις (όπως π-π αλληλεπιδράσεις αρωματικών συστημάτων) ή ισχυρές αλληλεπιδράσεις (όπως ομοιοπολικούς δεσμούς). Για παράδειγμα τα υβριδικά μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά είναι αποτέλεσμα συναρμογής δομικών μονάδων όπως μεταλλικά ιόντα με οργανικά μόρια που έχουν τον ρόλο της γέφυρας.



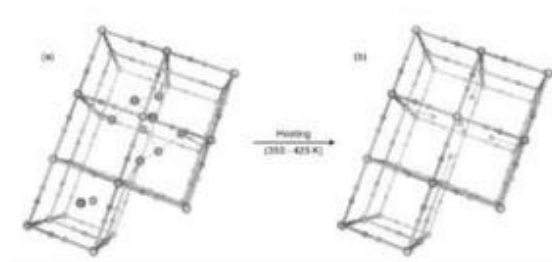
Υλικά βασισμένα στον άνθρακα



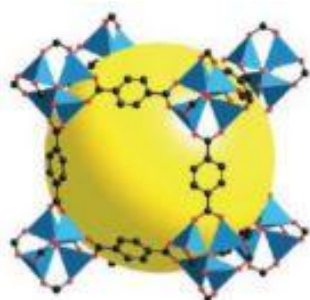
Ζεόλιθοι



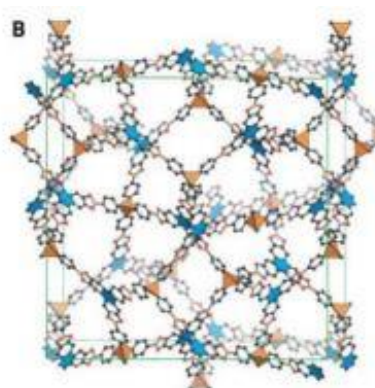
Πολυμερή εσωτερικού
μικροπορώδους (PIM)



Prussian Blue



Metal-Organic
Frameworks (MOF)



Covalent-Organic
Frameworks (COF)

Εικόνα 2.19 Αποθήκευση υδρογόνου σε μοριακή μορφή σε διάφορα πορώδη υλικά

Είναι φανερό ότι υπάρχουν αρκετά υποσχόμενα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου με χημειορόφηση μέσω διάσπασης του μορίου υδρογόνου και η έρευνα για την βελτίωση αυτών των υλικών είναι πολύ εντατική σήμερα. Όπως προαναφέραμε ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που εμφανίζουν αυτά τα υλικά είναι να επιτύχουν και να διατηρήσουν για πολλούς κύκλους την ικανότητα τους να προσροφούν και να εκροφούν αντιστρεπτά το υδρογόνο. Η γρήγορη και αντιστρεπτή προσρόφηση υδρογόνου σε σχέση με τα προηγούμενα υλικά θα μπορούσε να επιτευχθεί αν ο μηχανισμός με τον οποίο αλληλεπιδρά το υδρογόνο με την επιφάνεια του

προσροφητή επέτρεπε την προσρόφηση του υδρογόνου στην μοριακή του μορφή (χωρίς διάσπαση σε ατομικό), μια διαδικασία που είναι γνωστή ως φυσιορόφηση.

Τα υλικά τα οποία έχουν δείξει ότι ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι οι διάφορες νανοδομές άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα μονού ή πολλαπλού τοιχώματος, διάφοροι άμορφοι άνθρακες με μεγάλη ειδική επιφάνεια, γραφητικές ίνες και δομές νανοκώνων) τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά πολυμερή (Metal-Organic Frameworks, MOFs), οι ζεόλιθοι, τα μικροπορώδη διασταυρωμένα πολυμερή (PIMs) και υλικά του τύπου Prussian Blue.

Στα υλικά αυτά, επιπρόσθετα άλλων σημαντικών φυσικών χαρακτηριστικών τους, όπως η ειδική επιφάνεια και το πορώδες τους, η ισχύς της δέσμευσης τους στο υλικό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ικανοτήτων προσρόφησης που παρουσιάζουν σε κανονικές συνθήκες. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τα υδρίδια που συζητήσαμε παραπάνω, καθώς σε αυτά η ισχύς του δεσμού μετάλλου-ατομικού υδρογόνου (M-H) επηρεάζει άμεσα τη διαδικασία της εκρόφησης. Αυτό καταδεικνύει πως είναι πολύ σημαντική η κατανόηση της φύσης και της ισχύος των αλληλεπιδράσεων που μπορεί να έχει το υδρογόνο, ειδικά για τον σχεδιασμό νέων υλικών που θα παρουσιάζουν βελτιωμένες ικανότητες αποθήκευσης υδρογόνου. Οι αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται όταν το μοριακό υδρογόνο προσροφάται με φυσιορόφηση οφείλονται κυρίως σε δυνάμεις διασποράς (dispersion) ή δυνάμεις Van der Waals, ηλεκτροστατικές και αλληλεπιδράσεις στις οποίες εμπλέκονται τροχιακά όπως η περίπτωση σχηματισμού σ δεσμού (σύμπλοκο μετάλλουμοριακού υδρογόνου). Τα πορώδη υλικά που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο εμπίπτουν κυρίως στην κατηγορία όπου έχουμε αλληλεπιδράσεις Van der Waals, ενώ η ισχύς τους είναι της τάξης των λίγων $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, εύρος τιμών που δεν είναι ικανοποιητικό για την επίτευξη υψηλού ποσοστού αποθήκευσης σε κανονικές θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την προηγούμενη παρατήρηση και ένα σημαντικό αριθμό και θεωρητικών εργασιών, υλικά όπως οι απλές νανοδομές άνθρακα που κατά κύριο λόγο εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις Van der Waals με το υδρογόνο δεν είναι δυνατό να επιτύχουν τους στόχους που έχουν τεθεί από τον DOE. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εκφράζονται από δύο όρους: ο πρώτος όρος είναι ο ελκτικός και αποσβένει με δύναμη -6 καθώς η απόσταση του υδρογόνου με του τοιχώματος μεγαλώνει, ο δεύτερος είναι ο απωστικός όρος όπου είναι υπεύθυνες οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ ηλεκτρονίων λόγω αρχής του Pauli και αποσβένει με δύναμη -12 . Το δυναμικό που προκύπτει από αυτούς τους δύο όρους έχει ένα ελάχιστο όπου συνήθως είναι η απόσταση μιας μοριακής ακτίνας του προσροφημένου μορίου και με ενέργεια της τάξεως των (1-10kJ), πολύ χαμηλότερη από αυτή της χημειορόφησης ~ 50 kJ, λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων σημαντική προσρόφηση παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. ($<273\text{K}$)

Η δυνατότητα των υλικών που βασίζονται στον άνθρακα στην αποθήκευση υδρογόνου έχει εξεταστεί λεπτομερώς σε μεγάλο βαθμό και πειραματικά και θεωρητικά από το 1997 όπου δημοσιεύτηκε η πρώτη πειραματική εργασία αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα μέχρι σήμερα. Τόσο οι πειραματικές μελέτες όσο και αρκετές θεωρητικές οδηγήθηκαν αρχικά σε υπερεκτίμηση των δυνατοτήτων αυτών των υλικών για αποθήκευση υδρογόνου (όπως η τιμή του 67% wt για γραφητικές νανοίνες που δημοσιεύτηκε το 1998) που

διορθώθηκε στην πορεία υιοθετώντας πιο εξελιγμένες και ακριβείς πειραματικές και κατάλληλες θεωρητικές μεθόδους.

Πειραματικά δεδομένα που αναφέρονται στο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου σε SWNT's ως προς το έτος δημοσίευσης για διάφορες μεθόδους, πιέσεις και θερμοκρασιακές περιοχές όπως για παράδειγμα με ball milling, οδήγησαν στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών C-H παρά σε φυσιολόγηση μοριακού υδρογόνου.

2.5.3.1 Μέταλλο – Οργανικά Σκελετικά υλικά (MOF)

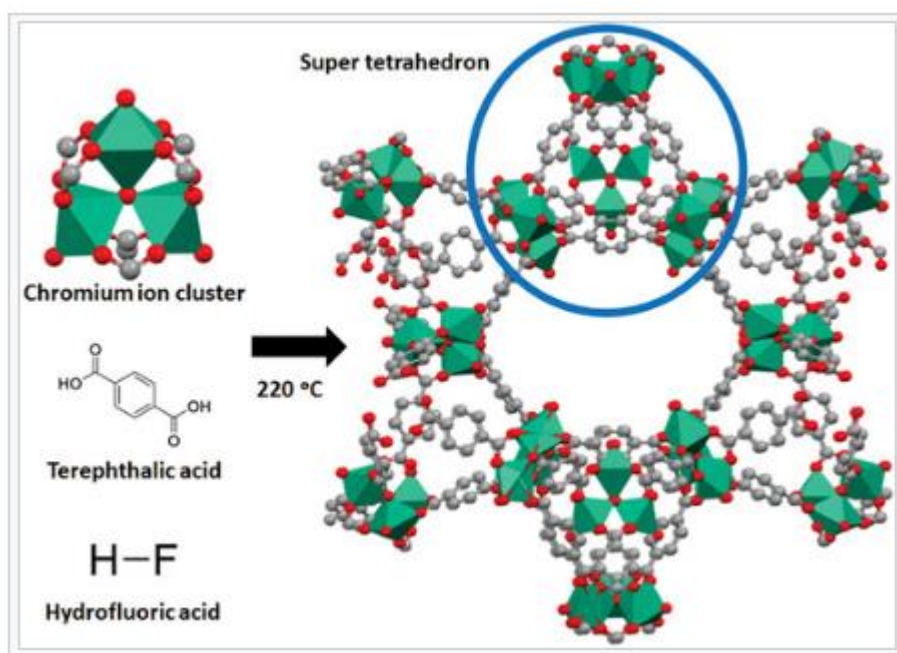
Τα τελευταία χρόνια μια νέα γενιά πορωδών υλικών έχει κάνει δυναμική εμφάνιση στην ερευνητική κοινότητα. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά ως μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (MetalOrganic Frameworks, MOF) τα οποία είναι υλικά που ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία υλικών των πολυμερών συναρμογής (Coordination Polymers). Το ενδιαφέρον που προκάλεσαν και η σημαντικότητα αυτών των υλικών φαίνεται από την ραγδαία αύξηση των αριθμών των δημοσιευμένων εργασιών πάνω στα υλικά αυτά.

Τα MOFs γνωστά και ως διευθετημένα πολυμερή (coordination polymers) εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπόλοιπων πορωδών υλικών (όπως συνθετικούς ζεόλιθους και ενεργοποιημένους άνθρακες) καθώς παρουσιάζουν μεγάλους πόρους, μεγάλη επιφάνεια και ευκολία στον σχεδιασμό. Τα τελευταία χρόνια αυξάνεται ραγδαία ο ρυθμός σχεδιασμού νέων δομών τέτοιων υλικών καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της αποθήκευσης φυσικού αερίου, διαχωρισμούς αερίων, ετερογενή κατάλυση. Ο σκελετός τους αποτελείται από δύο βασικές δομικές μονάδες, την πρωτοταγή (primary Building Unit ,PBU) και την δευτεροταγή (Secondary Building Unit, SBU) δομική μονάδα. Η πρωτοταγής δομική μονάδα αποτελεί το συνδετικό μέσο μεταξύ των διαδοχικών δευτεροταγών βασικών δομικών μονάδων. Οι πρωτοταγείς δομικές μονάδες αποτελούνται από οργανικά μόρια ενώ οι δευτεροταγής δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης τα οποία μπορεί να είναι μεμονωμένα ή να σχηματίζουν κάποιο συσσωμάτωμα δύο ή περισσότερων ατόμων. Ο συνδυασμός διαφόρων πρωτοταγών και δευτεροταγών δομικών μονάδων μπορούν να οδηγήσουν σε ένα πολύ μεγάλο αριθμό διαφορετικών σκελετικών δομών με ευρύ φάσμα εμβαδού επιφάνειας, μεγέθους πόρων και πορωσιμότητας. Βασικό χαρακτηριστικό τόσο της πρωτοταγούς όσο και της δευτεροταγούς δομικής μονάδας είναι τόσο ο αριθμός όσο και ο προσανατολισμός των σημείων ένωσης τους (αριθμοί και γεωμετρία συναρμογής).

Η ιδέα της κατασκευής των MOF ξεκίνησε το 1990 με έμπνευση της σύνθεσής τους τα προγενέστερα τρισδιάστατα σκελετικά υλικά (Prussian Blue) που είχαν σαν οργανικούς υποκαταστάτες κύανια. Οι αρχικές προσπάθειες για σταθεροποίηση πορωδών διευθετημένων πολυμερών απέτυχαν καθώς ο δεσμός μεταξύ πρωτοταγούς και δευτεροταγούς δομικής μονάδας είναι πολύ ασθενέστερος από ομοιοπολικό ή ιοντικό δεσμό που υφίστανται στα παραδοσιακά πορώδη υλικά, οπότε κατά την απομάκρυνση του διαλύτη από το εσωτερικό του πόρου ο σκελετός του υλικού

καταστρέφονταν ή η χημική του σύσταση έχει μεταβληθεί τόσο ώστε δεν είχε πλέον την δυνατότητα να επαναλάβει τη διαδικασία προσρόφησης.

Παρ' όλα αυτά οι δυσκολίες ξεπεράστηκαν και πλέον είναι εμπορικά διαθέσιμα σε μεγάλη ποικιλία, ενώ βρίσκονται ακόμη στο επίκεντρο πολλών ερευνητικών ομάδων που στόχο έχουν να βελτιώσουν ακόμη περισσότερο τις ιδιότητές τους προσαρμόζοντάς τα κατάλληλα, ανάλογα με την εφαρμογή που θέλουν τα χρησιμοποιήσουν. Τα MOFs μπορούν να διαχωριστούν σε άκαμπτα και εύκαμπτα. Τα άκαμπτα έχουν συνήθως σταθερά και ισχυρά πορώδη πλέγματα με μόνιμο πορώδες, παρόμοιο με ζεόλιθους, ενώ τα εύκαμπτα ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, (όπως η πίεση, η θερμοκρασία, και η εισαγωγή μορίων) μεταβάλλοντας το πλέγμα τους. Αυτή η εξαιρετική ευαισθησία σε εξωτερικά ερεθίσματα προσδίδει στα MOFs ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα να δρουν ως μοριακά κόσκινα εξαρτώμενα από πίεση/θερμοκρασία, κάτι που δεν ίσχυε σε παραδοσιακούς προσροφητές, όπως ζεόλιθους και οι ενεργοποιημένους άνθρακες.

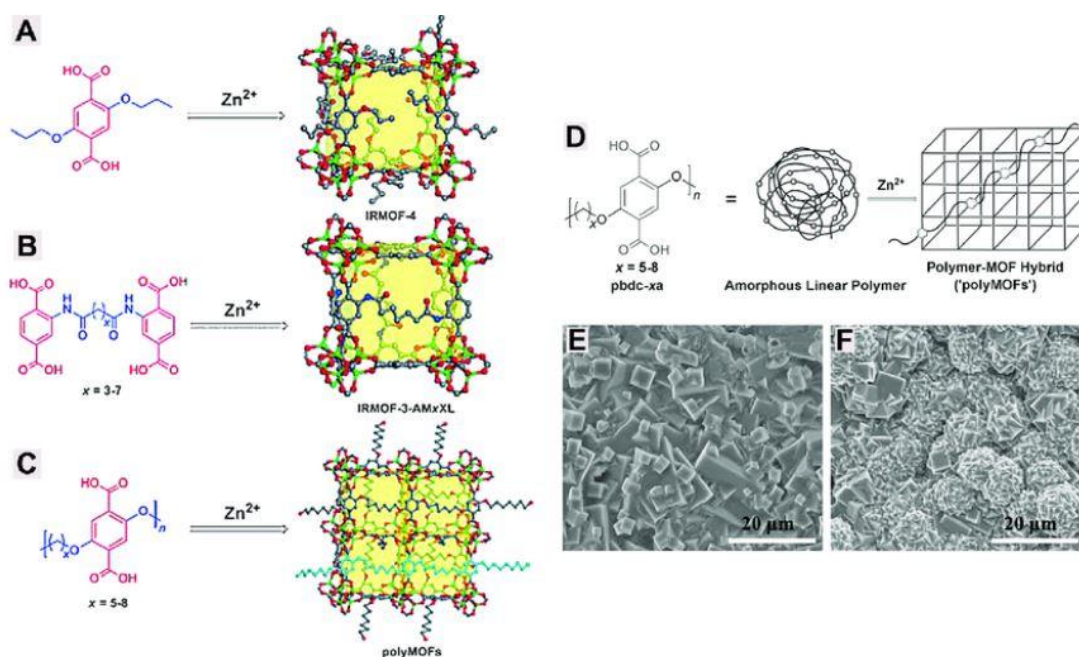


Εικόνα 2.20 Σύνθεση του MIL-101 MOF. Κάθε πράσινο οκτάεδρο αποτελείται από ένα άτομο Cr στο κέντρο και έξι άτομα οξυγόνου (κόκκινες μπάλες) στις γωνίες.

2.5.3.2 Ισοσκελή Πορώδη Μέταλλο Οργανικά Σκελετικά υλικά (IRMOF)

Τα πορώδη μεταλλο οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF (Isorecticular Metal Organic Framework) αποτελούν την γνωστότερη κατηγορία υλικών τύπου MOF. Οι δομές των IRMOF προήλθαν από την στοχευμένη σκελετική στρατηγική της δικτυωτής σύνθεσης (reticular synthesis). Ως reticular synthesis ορίζουμε την διαδικασία προσθήκης αυστηρά σχεδιασμένων μοριακών δομικών μονάδων σε προκαθισμένα διατεταγμένα πλέγματα, δεσμευμένα μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς. Ο τρόπος δηλαδή σύνδεσης των διαφορετικών υποκαταστατών γέφυρας με τα ανόργανα τμήματα διατηρείται ο ίδιος.

Τα ισοδομικά στερεά, που συγκροτούνται από τον ίδιο τύπο SBU και διαφοροποιούνται στο κορμό του οργανικού τμήματος ονομάζονται “isorecticular solids”. Μια οικογένεια τέτοιων ισοδομικών υλικών είναι τα IRMOF. Τα υλικά IRMOF αποτελούνται από άκαμπτες γραμμικές οργανικές γέφυρες που συνδέουν τις οκταεδρικά συναρμοσμένες δευτεροταγείς δομικές μονάδες, οδηγώντας σε σκελετικά υλικά που εμφανίζουν την ίδια κυβική τοπολογία. Η πρωτοταγής δομική μονάδα αποτελείται από αρωματικό ή πολυαρωματικό οργανικό μόριο που διαθέτει δύο καρβοξυλικές ομάδες σε συμμετρικά αντίθετες θέσεις ενώ η δευτερεύουσα δομική μονάδα έχει μοριακό τύπο $Zn_4O + 6$. Κατά την διάταξη αυτή ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου. Κατά αντιστοιχία κάθε άτομο Zn είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με το κεντρικό άτομο οξυγόνου και με άλλα τρία οξυγόνα που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες που διαθέτουν οι οργανικές γέφυρες. Κάθε δευτερεύουσα δομική μονάδα διαθέτει έξι συνολικά οργανικές γέφυρες και σε συνδυασμό με τις γειτονικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες σχηματίζουν κυβική τοπολογία που μπορεί να επεκταθεί σε τρεις διαστάσεις.



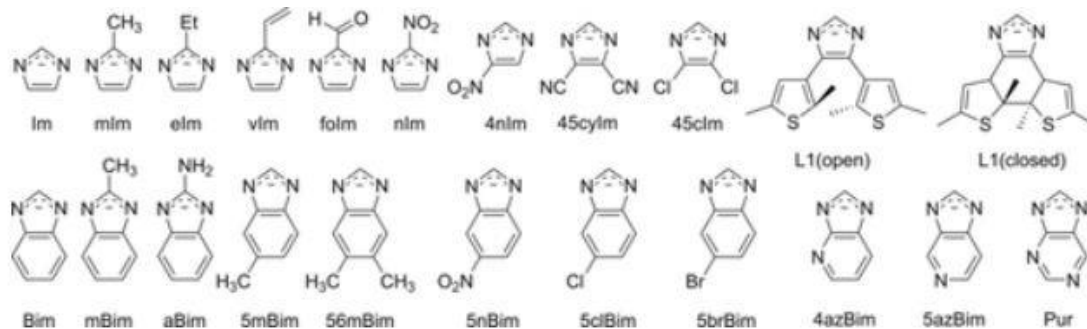
Εικόνα 2.21 Σχέδιο αποτύπωσης (IRMOF)

Το πρώτο IRMOF που δημιουργήθηκε ήταν το IRMOF-1. Μετά την σύνθεση του IRMOF-1 το οποίο περιλαμβάνει ως οργανική γέφυρα ένα μόριο βενζολίου (benzene dicarboxylate, BDC) ακολούθησε η σύνθεση των υπόλοιπων μελών της οικογένειας των IRMOFs χρησιμοποιώντας υποκατεστημένες οργανικές γέφυρες βενζολίου, πολυαρωματικές οργανικές γέφυρες και οργανικές γέφυρες που περιέχουν ετεροάτομα όπως S και N.

Γενικά οι μεγάλοι μήκους υποκαταστάτες μπορούν αφ' ενός να μεγαλώνουν την απόσταση μεταξύ των μεταλλικών κόμβων του σκελετού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι μεγαλύτερων διαστάσεων, αλλά ενισχύουν το φαινόμενο της αλληλοδιείσδυσης των σκελετών (catenation) οπότε και την πιθανότητα κατάρρευσης του σκελετού μετά την απομάκρυνση των μορίων που υπάρχουν στους πόρους.

2.5.3.3 Ζεολιτικοί Σκελετοί Ιμιδαζολίου (ZIFs)

Το ιμιδαζόλιο (ImH) θεωρείται συνήθως ως βάση αλλά είναι στην πραγματικότητα έχει αμφοτερική φύση και ενώσεις με Cu, Zn και Co είναι γνωστές πολλά χρόνια αλλά όλες ήταν δομές μη πορώδεις και με υψηλή πυκνότητα. Οι ενώσεις M-Im-M έχουν μεγάλη γωνία (145°) και πολύ κοντά με αυτή των πυριτικών, οπότε γεννήθηκε η ιδέα πως με την χρήση τετραεδρικών μετάλλων M μπορεί να υπάρξει κρυσταλλική πορώδη δομή. Οι Ζεολιτικοί Σκελετοί Ιμιδαζολίου (ZIFs), είναι μια κατηγορία των μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών τα οποία έχουν παρόμοια τοπολογία και δομή με τους ζεόλιθους. Υπάρχουν όμως δομές ZIF που δεν είναι γνωστές με παραδοσιακές δομές ζεόλιθων. Τα ZIFs μπορούν να έχουν πόρους που φέρουν μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες λόγω τον μεγάλο αριθμό υποκατεστημένων δομών ιμιδαζολίων που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των ZIFs.



Εικόνα 2.22 Διάφορες ιμιδαζολικές ενώσεις

Επειδή τα ZIFs έχουν ταυτόχρονα χαρακτηριστικά και από MOF και από ζεόλιθους έχουν ιδιότητες που συνδυάζουν τα προτερήματα και των δύο, όπως πολύ μεγάλη επιφάνεια, μονοτροπικούς πόρους, υψηλή κρυσταλλικότητα, πληθώρα λειτουργίες και εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών τα ZIFs έχουν εφαρμογές σε πεδία όπως κατάλυση, διαχωρισμό και αποθήκευση αερίων. Το υψηλό πορώδες, η χημική και θερμική σταθερότητα τους και το μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες που είναι διαθέσιμες ως οργανικές γέφυρες τα καθιστά ελπιδοφόρα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου.

Συγκεκριμένα πειραματική μελέτη έχει δείξει το ZIF-8 να μπορεί να αποθηκεύσει H_2 έως και 4.4.wt% κάτω από χαμηλές θερμοκρασίες.

2.5.3.4 Ομοιοπολικά Οργανικά Σκελετικά υλικά (COFs)

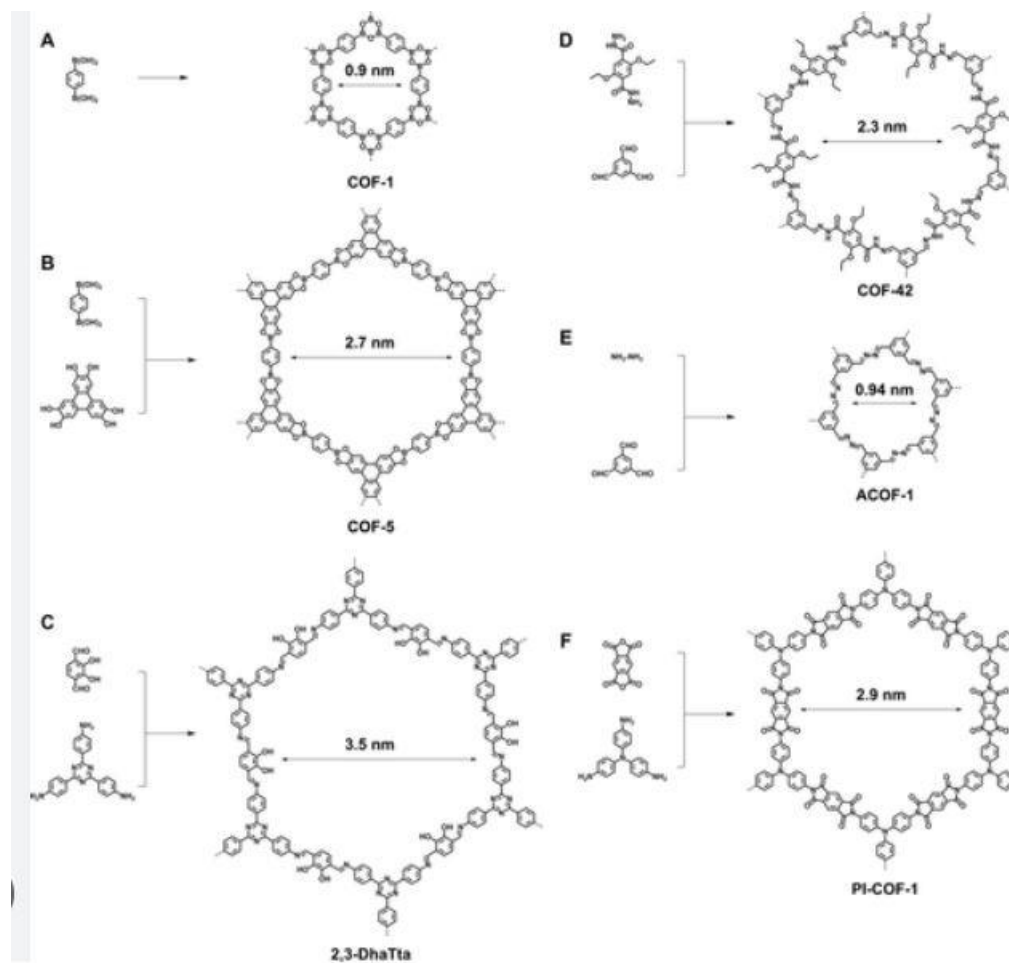
Οι πρωτοταγείς δομικές μονάδες στα COFs είναι όπως και στα MOFs, οργανικά μόρια που φτιάχνουν μια περιοδική σκελετική δομή, αλλά τώρα όλα τα στοιχεία της δομής σε εν αντίθεση με τα MOFs είναι όλα οργανικά. Συνήθως ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ οργανικών δομικών μονάδων φτιάχνουν άμορφα στερεά ή πολύ χαμηλής κρυσταλλικότητας. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν περιπτώσεις όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν υλικά με μικροκρυσταλλικές δομές κάνοντας ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς όπως B – O, C – N και B – N.

Τα υλικά αυτά είναι πορώδη, έχουν κρυσταλλική δομή και αποτελούνται αποκλειστικά από ελαφριά άτομα (H, C, B, N και O) τα οποία τα στοιχεία αυτά είναι γνωστό ότι σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα υλικά αυτά έχουν κάποια χαρακτηριστικά όπως το υψηλό πορώδες, η μεγάλη τους ενεργή επιφάνεια και τα πολύ χαμηλό βάρος που τα καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρον για αποθήκευση αερίων όπως το υδρογόνο. Το 2005 ο Yaghi και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που κατάφεραν να συνθέσουν τα πρώτα υλικά τύπου COF.

Οι διαστάσεις των δομικών μονάδων είναι αυτές που καθορίζουν αν το COF είναι δύο διαστάσεων 2D COF ή τριών διαστάσεων 3D COF. Στα 2D COF οι ομοιοπολικοί δεσμοί του σκελετού περιορίζονται μόνο μεταξύ των δισδιάστατων φύλλων, τα οποία φύλλα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο φτιάχνοντας ένα πολυστρωματικό περιοδικό υλικό με ευθυγραμμισμένες στήλες. Αυτού του είδους η δομή προσφέρει ένα μοναδικό τρόπο να φτιαχτούν καλά οργανωμένα π συστήματα που αλλιώς θα ήταν πολύ δύσκολο να δημιουργηθούν με ομοιοπολικές ή/και με μη ομοιοπολικές προσεγγίσεις. Από την άλλη μεριά στα 3D COF ο σκελετός τους εκτείνεται και στις τρεις κατευθύνσεις και αυτό επιτυγχάνεται με δομικές μονάδες που περιέχει άτομα άνθρακα ή άτομα πυριτίου σε υβριδισμό sp^3 , χαρακτηριστικά τα υλικά αυτά έχουν υψηλές ειδικές επιφάνειες (πολλές φορές πάνω από $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), χαμηλές πυκνότητες (μέχρι και $0.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) και αρκετά υψηλή θερμική σταθερότητα (600°C) με ιδιαίτερα σταθερή δομή. Ανάλογα με την συνθετική διαδικασία υπάρχει μεγάλο εύρος από δομικές μονάδες που είναι ικανές να δώσουν δομές τύπου COF.

Στο Σχέδιο 2.23 συνοψίζονται μερικές δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην σύνθεση των COF, τα γενικά τους χαρακτηριστικά είναι η δομική σταθερότητα και η ικανότητα να συνδέονται προς διάφορες κατευθύνσεις με συμμετρικό τρόπο όπου είναι και ο λόγος που δημιουργούνται πόροι στα υλικά αυτά. Οι δομικές αυτές μονάδες είναι στην πλειοψηφία τους βορονικά οξέα και κατεχόλες. Όπως και στην περίπτωση των MOFs έτσι και στα υλικά COF που επρόκειτο να συντεθούν μπορούν να σχεδιαστούν μέσω της δικτυωτής χημείας. Και στις δύο περιπτώσεις (COF και MOF) από τα κύρια μελήματα που απασχολεί στον σχεδιασμό τους είναι το πορώδες και η τακτικότητα της δομής. Η εμπειρία που αποκτήθηκε από τα MOF συστήματα μπορεί να εφαρμοστεί και στην σύνθεση των COF.

Πρέπει όμως να αναφερθεί πως η αυτό-συναρμολόγηση (auto-assembly) των δομικών μονάδων κατά την δημιουργία του κρυσταλλικού MOF μέσω δεσμών συναρμογής είναι πολύ πιο εύκολο από την δημιουργία κρυσταλλικού COF μέσω ομοιοπολικών δεσμών.



Εικόνα 2.23 Απεικόνιση και Σύνθεση των (COF)

Το θέμα του πορώδους απασχολεί ιδιαίτερα όπως και σε όλα τα πορώδη οργανικά πολυμερή. Μια στρατηγική που χρησιμοποιείται πολύ συχνά είναι η χρήση άκαμπτων δομικών μονάδων, το μήκος των δομικών μονάδων καθορίζουν το μέγεθος του πόρου ενώ το σχήμα τους καθορίζουν την τοπολογία του πόρου. Στην πλειοψηφία τους αυτές οι δομικές μονάδες είναι βοροξίνες, τριαζίνες, ιμίνες ή υδραζόνες τα οποία είναι όλα άκαμπτα και με επίπεδη γεωμετρία.

Πολλές φορές το πορώδες δεν διασφαλίζει και την κρυσταλλικότητα κατά την σύνθεση των COF. Είναι πολύ συχνό όπως στα πορώδη οργανικά πολυμερή ο σχηματισμός ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών να οδηγεί σε υλικά με άτακτες δομές. Είναι εμφανές πως το κλειδί για την σύνθεση των COF είναι ο έλεγχος της δομικής τακτικότητας επιλέγοντας προσεκτικά τις δομικές μονάδες.

Μια σειρά COF τα οποία είναι ευρέως γνωστά βασίζονται στην χημεία του βορίου και ο λόγος είναι ότι τα βορονικά οξέα μπορούν είτε να αυτό-συμπυκνωθούν είτε να συμπυκνωθούν με την βοήθεια διαλκοολών σχηματίζοντας συνδέσμους εξαμελείς και πενταμελείς εστέρες. Διάφορες θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα COF είναι εξαιρετικά για αποθήκευση υδρογόνου.

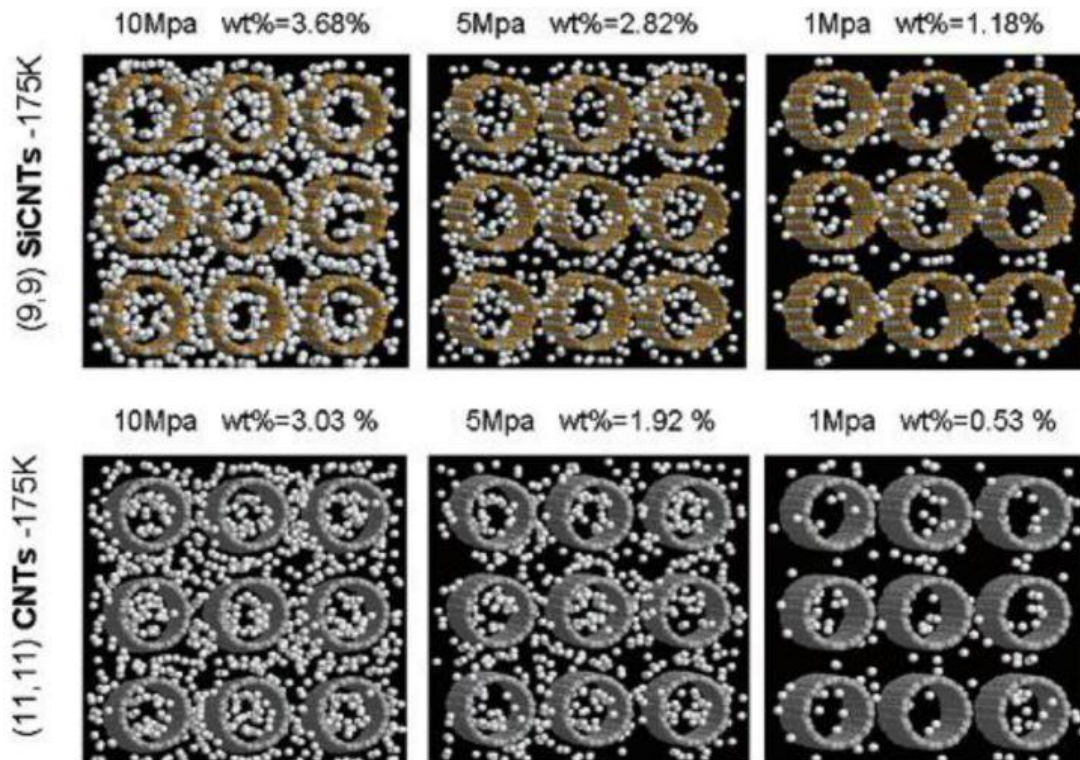
2.5.3.5 Υλικά βασισμένα σε πυρίτιο-άνθρακα και βορίου-αζώτου

Μετά την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα από τον Iijima το 2001 υπήρξε μεγάλο ενδιαφέρον για τις φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες που φέρουν τα υλικά αυτά. Μεγάλο μέρος της έρευνας επικεντρώθηκε στο να σχεδιαστούν και να συντεθούν νέα υλικά που να έχουν την μορφή σωλήνα από άλλα στοιχεία πέρα από τον άνθρακα ή να βρεθούν υποθετικά μοντέλα στη θεωρία. Το πυρίτιο ήταν το πρώτο στοιχείο που δοκιμάστηκε να αντικαταστήσει τον άνθρακα. Το πυρίτιο παρά το ότι βρίσκεται μαζί με τον άνθρακα στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους στιβάδα έχουν πολύ διαφορετικά χαρακτηριστικά δεσμών. Η διαφορά τους είναι πως ο άνθρακας έχει πιο σταθερό sp^2 υβριδισμό ενώ το πυρίτιο προτιμά τον sp^3 υβριδισμό και αυτό έχει αποτέλεσμα ο άνθρακα να φτιάχνει δομές αλυσίδας ή επίπεδες ενώ το πυρίτιο τρισδιάστατες.

Οι πρώτες προσπάθειες για να συντεθούν δομές όπου το πυρίτιο έχει αντικαταστήσει τον άνθρακα όπως σε δομές φουλερενίων ήταν αποτυχημένες αφού ήταν εντελώς ασταθής και κατέρρεαν σχηματίζοντας συσσωματώματα. Νανοσωλήνες πυριτίου-άνθρακα (SiC-NTs) συντέθηκαν με επιτυχία για πρώτη φορά το 2001, οι νανοσωλήνες αυτοί είναι ανάλογοι με τους νανοσωλήνες άνθρακα και παρουσιάζουν μονοδιάστατη μορφή. Η δομή και η σταθερότητα των υλικών αυτών έχει μελετηθεί εκτενέστατα και με λεπτομέρεια με μεθόδους κβαντικής χημείας. Από τις θεωρητικές αυτές μελέτες βρέθηκε πως οι νανοσωλήνες πυριτίου άνθρακα είναι σταθεροί όταν η αναλογία Si/C έχει λόγο 1:1. Η πιο σταθερή δομή των νανοσωλήνων SiC έχει βρεθεί να είναι με τα άτομα Si και C να εναλλάσσονται χωρίς να υπάρχουν ίδια άτομα το ένα δίπλα στο άλλο.

Οι SiC-NTs έχει διαπιστωθεί πως έχουν εξωτερική επιφάνεια η οποία είναι εξαιρετικά δραστική και η οποία είναι εύκολη στο να τροποποιηθεί με κατάλληλες ομάδες με τις οποίες είναι ικανές να ρυθμίσουν τις ηλεκτρονικές, οπτικές ή/και αποθηκευτικές τους ικανότητες. Για παράδειγμα η ηλεκτρονική δομή μπορεί ρυθμιστεί με επιλεκτική υδρογόνωση. Πέρα από τη μορφή νανοσωλήνα πυριτίου-άνθρακα είναι δυνατόν να δημιουργηθούν και φυλλώδεις δομές τύπου γραφενίου.

Σε αυτές τις δομές όπως έχουν δείξει θεωρητικοί υπολογισμοί υπάρχει μεταφορά φορτίου από το άτομο του Si στο άτομο του C δίνοντας στα υλικά αυτά σημειακά φορτία που απουσιάζουν από τις δομές βασισμένες στον άνθρακα, πάνω σε αυτά τα μερικά φορτία μπορούν αλληλεπιδράσουν μέταλλα ισχυρότερα από ότι σε καθαρό γραφένιο αλλά και να βελτιώσουν την αλληλεπίδραση του υδρογόνου με δυνάμεις φορτίουεπαγόμενου δίπολου.



Εικόνα 2.24 Στιγμιότυπα από υπολογισμούς GCMC προσρόφησης υδρογόνου σε δέσμες SiCNT (πάνω) και CNT (κάτω)

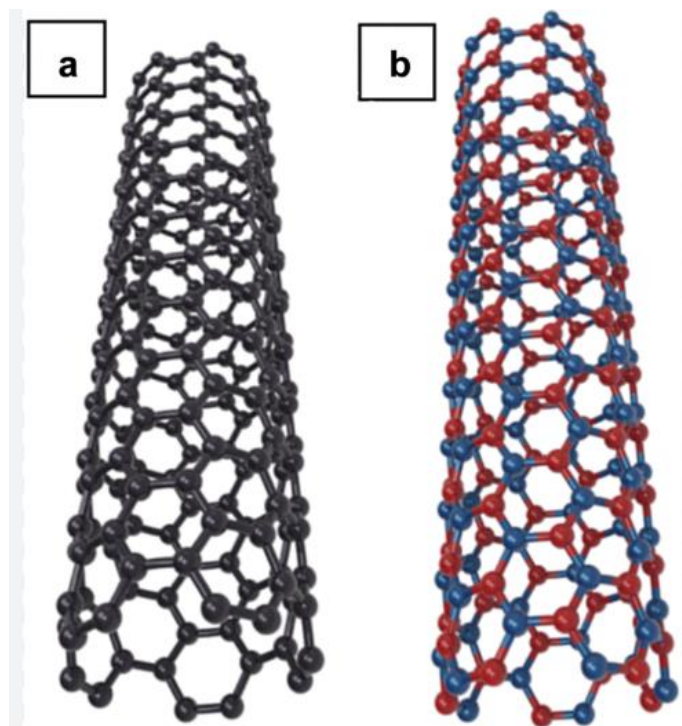
Στην θεωρητική μελέτη πολλαπλής κλίμακας υπολογισμοί έδειξαν πως το υδρογόνο προσροφάται σε SiC-NTs με 20% περισσότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης από ότι σε νανοσωλήνες άνθρακα και συνεπώς να έχουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο.

Άλλα υλικά που είναι ανάλογα με του νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι νανοσωλήνες βορίουαζώτου (BN-NTs).

Πέρα από τις δομικές ομοιότητες που έχουν μεταξύ τους διαφέρουν σημαντικά σε χημικές και φυσικές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τους CNTs οι ηλεκτρικές ιδιότητες των BN-NTs δεν εξαρτάται από την χειρικότητα και τη διάμετρο και εμφανίζουν υψηλό ενεργειακό χάσμα στην ζώνη αγωγιμότητας 5.5 eV. Από την στιγμή που οι BN-NTs αποτελούνται από άτομα του βορίου και αζώτου η ηλεκτρονιακή δομή τους διαφέρει από αυτή των CNTs. Όπως και στην περίπτωση των SiCNTs οι BN-NTs έχουν ασύμμετρη κατανομή φορτίου στο δεσμό B-N καθώς η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βορίου έλκεται από τα άτομα του αζώτου λόγω της υψηλότερης ηλεκτραρνητικότητας του με αποτέλεσμα ο δεσμός B-N να πολώνεται και να αποκτά μερικό ιονικό χαρακτήρα και αυτό οδηγεί στο να μεγαλώνει το ενεργειακό χάσμα στις ζώνες αγωγιμότητας.

Πειραματικά έχει αναφερθεί πως το υδρογόνο αποθηκεύεται περισσότερο σε BN-NTs από τι σε CNTs με προσρόφηση υδρογόνου σε BN-NTs πολλαπλού τοιχώματος έως και 2.6 wt% σε θερμοκρασία δωματίου.

Από θεωρητικές μελέτες πρώτων αρχών που πραγματοποιήθηκαν έδειξε πως το υδρογόνο αλληλεπιδρά σε BN-NTs έως και 40% ισχυρότερα από τι σε CNTs.



Εικόνα 2.25 Σύνθεση και εφαρμογές νανοσωλήνων βορίουαζώτου

Για τους παραπάνω λόγους υλικά όπως SiCNTs και BNNTs έχουν ιονικό χαρακτήρα που τα καθιστά κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως αποθηκευτικά μέσα για υδρογόνο.

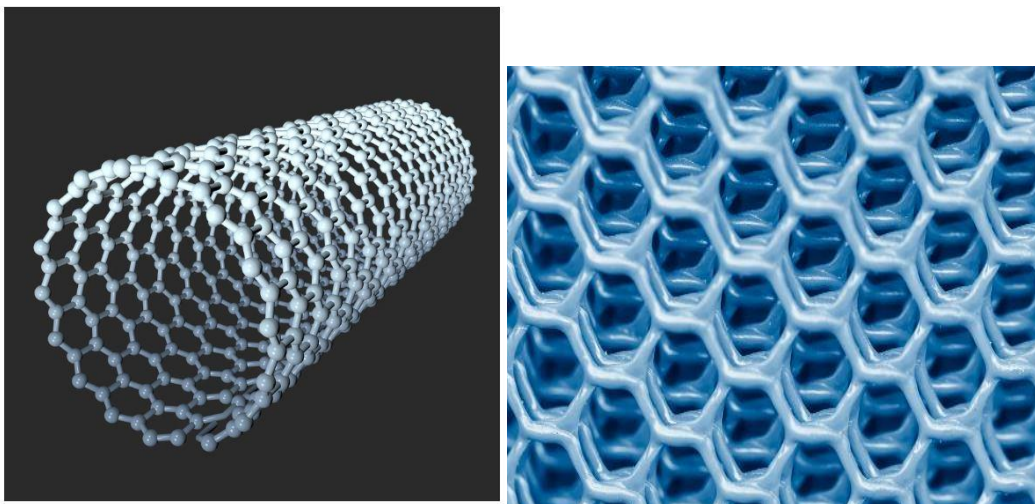
2.5.3.6. Υποστυλωμένες δομές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) είναι υλικά που θεωρούνται από τα καλύτερα μεταξύ των υποψήφιων υλικών για αποθήκευση υδρογόνου λόγω της υψηλής ενεργής επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους, είναι υλικά ελαφριά και έχουν εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα.

Μετά την επιτυχή σύνθεση τους οι έρευνες επικεντρώθηκαν στις αποθηκευτικές τους ικανότητες. Οι πρώτες μελέτες έδειξαν πως οι CNTs μπορούσαν θεωρηθούν πολύ καλά υλικά για αντιστρεπτή αποθήκευση υδρογόνου, αλλά όπως αποδείχτηκε αργότερα κάτω από ήπιες συνθήκες οι αποθηκευτικές τους ικανότητες δεν ήταν ικανοποιητικές.

Ένας πιθανός τρόπος να βελτιωθεί η αποθηκευτική τους ικανότητα είναι να συντεθούν καινοτόμες δομές που να έχουν μεγάλη επιφάνεια και κατάλληλους όγκους πόρων για αποθήκευση όπως για παράδειγμα οι νανοπάπυροι άνθρακα (CNSs) και γραφιτικά φύλλα με παρένθετα φουλερένια.

Από θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν από Mroumpakis et. al. και Kuc et. al. έδειξαν πως η αποθήκευση σε υδρογόνο είναι βελτιωμένο σε αυτές τις δομές. Έχει δειχθεί πως το πορώδες της δομής επηρεάζει την αποθηκευτική του ικανότητα. Συνδυάζοντας υψηλό όγκο μικροπορώδες και στενό μικροπόρο επιτυγχάνεται να βελτιωθεί η αποθηκευτική του ικανότητα.



Εικόνα 2.26 Απεικόνιση νανοσωλύνων άνθρακα

2.6 Μεταφορά και Διανομή του Υδρογόνου

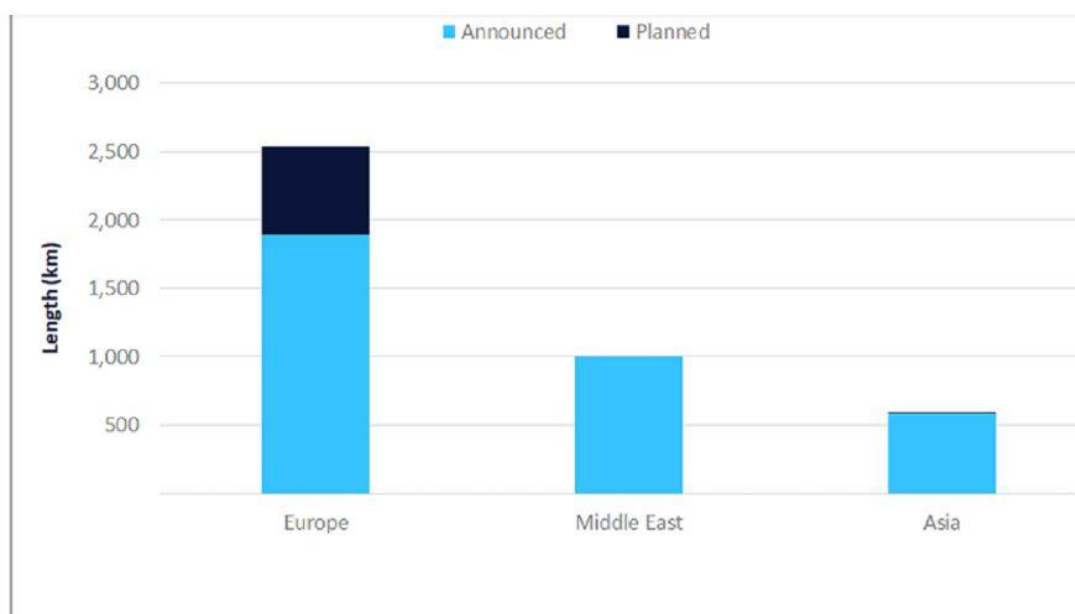
Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες ποσότητες μέσω υπόγειων αγωγών (αέριο υδρογόνο) ή με δεξαμενόπλοια (υγρό υδρογόνο). Επί του παρόντος, η μεταφορά υδρογόνου μέσω αγωγών χρησιμοποιείται είτε σε σύνδεση μεταξύ της παραγωγής και των γύρω χώρων χρήσης (μέχρι 10 χλμ.) ή σε πιο εκτεταμένα δίκτυα (περίπου 200 χλμ.).

Για την κατασκευή των αγωγών υδρογόνου, είναι αναγκαία η χρήση του χάλυβα που είναι ανθεκτικός ως προς την ευθραυστότητα κατά την χρήση υδρογόνου υπό πίεση, ιδίως για το πολύ καθαρό υδρογόνο (περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 99,5%). Εμβολοφόροι συμπίεστές αερίου που χρησιμοποιούνται για το φυσικό αέριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το υδρογόνο χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις του σχεδιασμού. Ωστόσο, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην σφράγιση (για την αποφυγή διαρροών του υδρογόνου) και την επιλογή των βασικών υλικών για τα μέρη που υπόκεινται σε μηχανική κόπωση. Η χρήση των φυγοκεντρικών συμπίεστών για το υδρογόνο δημιουργεί περισσότερα προβλήματα που οφείλονται στην εξαιρετική ελαφρότητα του υδρογόνου.

Κατά κανόνα, η μετάδοση του υδρογόνου μέσω αγωγών απαιτεί μεγαλύτερη διάμετρο σωληνώσεων και μεγαλύτερη δύναμη συμπίεσης από τους αντίστοιχους του φυσικού αερίου για την ίδια απόδοση ενέργειας. Ωστόσο, λόγω των χαμηλότερων απωλειών πίεσης στην περίπτωση του υδρογόνου, οι σταθμοί συμπίεσης μπορούν να είναι τοποθετημένοι δύο φορές μακρύτερα μεταξύ τους. Σε οικονομικό επίπεδο, σε

περισσότερες από τις μελέτες διαπιστώθηκε ότι το κόστος της μεταφοράς του υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα είναι μεγαλύτερο περίπου 1,5-1,8 φορές του κόστους της μεταφοράς φυσικού αερίου.

Προς αντιμετώπιση της ζήτησης της κατανάλωσης, το υδρογόνο μπορεί να μεταφέρεται και να διανέμεται σε περιφερειακό επίπεδο, είτε ως αέριο είτε ως υγρό, με αγωγούς ή σε ειδικές περιπτώσεις, σε δοχεία με οδικές και σιδηροδρομικές μεταφορές. Αέριο (και υγρό) υδρογόνο κατά την μεταφορά υπόκειται σε αυστηρές ρυθμίσεις που να διασφαλίζουν τη δημόσια ασφάλεια, η οποίες σε ορισμένες χώρες είναι πολύ περιοριστικές. Μεταφορά αερίου ή υγρού υδρογόνου σε ασυνεχή τρόπο πραγματοποιείται και σήμερα από την περιστασιακή χρήση ή για χρήστες με χαμηλό όγκο. Το κόστος της ασυνεχούς μεταφοράς είναι πολύ υψηλό (αυτό μπορεί να φθάνει μέχρι και 2-5 φορές το κόστος παραγωγής).



Εικόνα 2.27 Παγκόσμιο προγραμματισμένο και ανακοινωμένο μήκος αγωγού υδρογόνου κατά βασικές περιοχές 2023-2027 (σε km).

2.7 Ασφάλεια Χρήσης του Υδρογόνου

Όπως κάθε άλλο καύσιμο ή φορέας ενέργειας, το υδρογόνο ενέχει κινδύνους, αν δεν χρησιμοποιείται σωστά ή ελέγχεται. Ο κίνδυνος του υδρογόνου, ως εκ τούτου, πρέπει να εξεταστεί σε σχέση με τα κοινά καύσιμα όπως η βενζίνη, το προπάνιο ή το φυσικό αέριο.

Τα ειδικά φυσικά χαρακτηριστικά του υδρογόνου και οι ιδιότητες που του προσδίδουν είναι αρκετά διαφορετικές από τα κοινά καύσιμα. Ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες καθιστούν το υδρογόνο δυνητικά λιγότερο επικίνδυνο, ενώ άλλα χαρακτηριστικά του υδρογόνου θα μπορούσαν να το καταστήσουν πιο επικίνδυνο σε ορισμένες περιπτώσεις. Επειδή το υδρογόνο έχει το μικρότερο μόριο από όλα τα αέρια, έχει μια μεγαλύτερη τάση να διαφεύγει μέσα από μικρά ανοίγματα σε σχέση με άλλα υγρά ή αέρια καύσιμα. Με βάση τις ιδιότητες του υδρογόνου, όπως η πυκνότητα, ιξώδες, και το συντελεστή διάχυσης στον αέρα, η ροπή του υδρογόνου να

διαρρέει μέσα από τις οπές ή στις αρθρώσεις των αγωγών καυσίμου χαμηλής πίεσης μπορεί να είναι μόνο 1,26-2,8 φορές γρηγορότερη από τη διαρροή φυσικού αερίου μέσα από την ίδια οπή (και δεν είναι 3,8 φορές πιο γρήγορα, όπως συχνά θεωρείται όταν ο υπολογισμός βασίζεται αποκλειστικά σε συντελεστές διάχυσης). Πειράματα έχουν δείξει ότι η ροή από αγωγούς φυσικού αερίου είναι στρωτή στις περισσότερες διαρροές των κατοικιών (Sherif et al., 2005).

Επειδή το φυσικό αέριο έχει πάνω από τρεις φορές την πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου, διαρροή φυσικού αερίου θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη απελευθέρωση ενέργειας από μια διαρροή υδρογόνου.

Για πολύ μεγάλες διαρροές από δεξαμενές υψηλής πίεσης, η έκταση της διαρροής περιορίζεται από το την ταχύτητα του ήχου. Λόγω της υψηλότερης ταχύτητας του ήχου (1.308 m s^{-1}) στο υδρογόνο, αρχικά θα ξεφύγει πολύ πιο γρήγορα από ό,τι το φυσικό αέριο (ταχύτητα του ήχου του φυσικού αερίου είναι 449 m s^{-1}). Και πάλι, επειδή το φυσικό αέριο έχει περισσότερες από τρεις φορές την πυκνότητα της ενέργειας από το υδρογόνο, η διαρροή φυσικού αερίου θα περιέχει πάντα περισσότερη ενέργεια.

Ορισμένοι χάλυβες υψηλής αντοχής είναι επιρρεπείς σε αστοχία λόγω ευθραυστότητας εξαιτίας του υδρογόνου. Η παρατεταμένη έκθεση σε υδρογόνο, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, μπορεί να προκαλέσει στο χάλυβα απώλεια της αντοχής του και να οδηγήσει σε αστοχία του υλικού. Ωστόσο, οι περισσότερες άλλες κατασκευές, δεξαμενές, σωλήνες και τα άλλα υλικά δεν είναι επιρρεπή σε αστοχία ευθραυστότητας λόγω του υδρογόνου. Ως εκ τούτου, με την κατάλληλη επιλογή των υλικών, οι κίνδυνοι για την ασφάλεια από αστοχία ευθραυστότητας λόγω του υδρογόνου θα μπορούσαν να αποφευχθούν.

Σε περίπτωση που θα παρουσιαστεί διαρροή για οποιονδήποτε λόγο, το υδρογόνο θα διαλυθεί στον αέρα πολύ πιο γρήγορα από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, μειώνοντας έτσι γρήγορα τα επίπεδα επικινδυνότητας. Το υδρογόνο είναι το πιο δυναμικό και πιο διαχυτό από τη βενζίνη, το προπάνιο ή το φυσικό αέριο.

Το μείγμα υδρογόνου / αέρα μπορεί να καεί σε σχετικά ευρεία αναλογία όγκων, μεταξύ 4% και 75% του υδρογόνου στον αέρα. Τα άλλα καύσιμα έχουν πολύ χαμηλότερο εύρος ευφλεκτότητας: το φυσικό αέριο 5,3-15%, το προπάνιο 2,1-10%, και η βενζίνη 1- 7,8%. Ωστόσο, η περιοχή ευφλεκτότητας έχει μικρή πρακτική αξία. Σε πολλές πραγματικές καταστάσεις διαρροής, η βασική παράμετρος που καθορίζει εάν μια διαρροή θα αναφλεγεί είναι το κατώτερο όριο ευφλεκτότητας, και κατώτατο όριο ευφλεκτότητας υδρογόνου είναι 4 φορές υψηλότερο από εκείνο της βενζίνης, 1,9 φορές υψηλότερο από αυτό του προπανίου, και ελαφρώς μικρότερο από αυτό του φυσικού αερίου.

Το υδρογόνο έχει πολύ χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης ($0,02 \text{ MJ}$), περίπου μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από άλλα καύσιμα. Η ενέργεια ανάφλεξης είναι συνάρτηση του λόγου καυσίμου / αέρα, και για το υδρογόνο πρέπει να φθάσει τουλάχιστον περίπου στο 25-30%. Στο χαμηλότερο όριο ευφλεκτότητας, του υδρογόνου η ενέργεια ανάφλεξης είναι συγκρίσιμη με εκείνη του φυσικού αερίου (Swain et al., 1992). Το υδρογόνο έχει ταχύτητα φλόγας επτά φορές πιο γρήγορη από ότι το φυσικό αέριο ή η βενζίνη.

Μια φλόγα υδρογόνου ως εκ τούτου είναι πιο πιθανό να προχωρήσει σε μια ανάφλεξη ή ακόμη και μια έκρηξη από άλλα καύσιμα. Ωστόσο, η πιθανότητα μιας έκρηξης εξαρτάται με ένα πολύπλοκο τρόπο από την ακριβή αναλογία καυσίμου / αέρα, τη θερμοκρασία και ιδιαίτερα τη γεωμετρία του κλειστού χώρου. Έκρηξη του υδρογόνου στην ανοικτή ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά απίθανη.

Το κάτω όριο του λόγου καυσίμου / αέρα για την εκρηκτικότητα του υδρογόνου είναι 13-18%, το οποίο είναι δύο φορές υψηλότερο από εκείνο του φυσικού αερίου και 12 φορές υψηλότερο από εκείνο της βενζίνης. Επειδή το κατώτατο όριο ευφλεκτότητας είναι 4%, μια έκρηξη είναι δυνατή μόνο υπό τα πιο απίθανα σενάρια, π.χ., το υδρογόνο θα πρέπει πρώτα να συσσωρεύεται και να φθάσει σε συγκέντρωση 13% σε κλειστό χώρο χωρίς ανάφλεξη, και μόνο τότε μια πηγή ανάφλεξης θα πρέπει να ενεργοποιηθεί. Σε περίπτωση που συμβεί μια έκρηξη, το υδρογόνο έχει τη χαμηλότερη εκρηκτική ενέργεια ανά μονάδα αποθηκευμένης ενέργειας, και μία δεδομένη ποσότητα υδρογόνου θα έχει 22 φορές λιγότερο εκρηκτική ενέργεια από τον ίδιο όγκο γεμάτο με ατμούς βενζίνης.

Η φλόγα του υδρογόνου είναι σχεδόν αόρατη, το οποίο μπορεί να είναι επικίνδυνο επειδή οι άνθρωποι στην περιοχή που γειτνιάζει με μια φλόγα υδρογόνου μπορεί να μην γνωρίζουν καν ότι υπάρχει φωτιά. Αυτό μπορεί να διορθωθεί με την προσθήκη χημικών ουσιών που θα παρέχουν την απαραίτητη φωτεινότητα. Ο χαμηλός συντελεστής εκπομπής της φωτιάς υδρογόνου σημαίνει ότι τα υλικά και οι άνθρωποι από γύρω θα είναι πολύ λιγότερο πιθανό να προκληθεί ανάφλεξη και / ή να προκληθεί ζημιά από ακτινοβολούμενη μεταφορά θερμότητας. Οι καπνοί και η αιθάλη από μια πυρκαγιά βενζίνης αποτελούν κίνδυνο για οποιονδήποτε εισπνεύσει τον καπνό, ενώ οι πυρκαγιές υδρογόνου παράγουν μόνο υδρατμούς (εφόσον δεν αρχίσουν να καίγονται δευτερογενή υλικά).

Το υγρό υδρογόνο παρουσιάζει μια άλλη σειρά ζητημάτων ασφάλειας, όπως ο κίνδυνος εγκαυμάτων λόγω του κρύου, καθώς και την αυξημένη διάρκεια διαρροής ενός κρυογενικού καυσίμου. Μια μεγάλη διαρροή υγρού υδρογόνου έχει κάποια χαρακτηριστικά της διαρροής ενός υγρού καυσίμου όπως η βενζίνη. Ωστόσο, ότι θα διαλυθεί πολύ γρηγορότερα στον αέρα. Ένας άλλος πιθανός κίνδυνος είναι μια βίαιη έκρηξη ενός ζέοντος υγρού και μετατροπή του σε ατμό σε περίπτωση εκτόνωσης λόγω αποτυχίας βαλβίδας ανακούφισης. Σαν συμπέρασμα το υδρογόνο παρουσιάζει ανάλογη επικινδυνότητα με το φυσικό αέριο ή την βενζίνη και χρήζει άμεσης προσοχής από τον κόσμο κατά την οποιαδήποτε χρήση του.

2.8 Κατάταξη του Υδρογόνου με βάση το Περιβαλλοντικό του Αποτύπωμα

Ως ένα επικρατέστερο καύσιμο του μέλλοντος το υδρογόνο θα πρέπει να παράγεται από καθαρές πηγές και διαδικασίες και όχι με την βοήθεια των ορυκτών καυσίμων με τα οποία παράγεται συνήθως αυτόν τον καιρό.

Γι αυτό εμείς το χωρίζουμε στις παρακάτω κατηγορίες:

-Καφέ υδρογόνο προέρχεται από τον γαιάνθρακα και παράγεται κυρίως για την παροχή φωτός στις πόλεις από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Η διαδικασία παραγωγής προκαλεί υψηλά ποσοστά ρύπανσης.

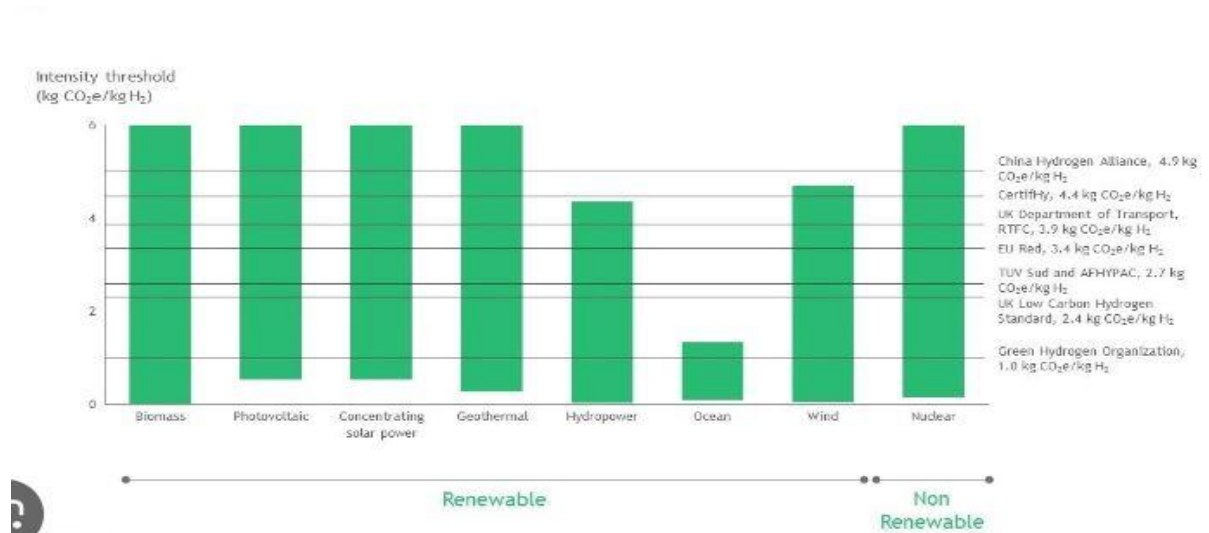
Επιπλέον οι αποτεφρωτές αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή ενέργειας συχνά χρησιμοποιούν παρόμοιες διαδικασίες για την παραγωγή καφέ υδρογόνου από βιομάζα και πετροχημικά προϊόντα.

- **γκρι υδρογόνο** παράγει σήμερα την πλειονότητα των προϊόντων υδρογόνου και προέρχεται από το φυσικό αέριο. Κατά τη διαδικασία παραγωγής του δημιουργεί μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα και, παρόλο που πρόκειται για οικονομική διαδικασία, η τιμή του αυξάνεται συνεχώς λόγω των φόρων παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα.

- **μπλε υδρογόνο** παράγεται επίσης από υδρογονάνθρακες, αλλά ενσωματώνοντας τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα, μειώνει το οικολογικό αποτύπωμα της όλης διαδικασίας. Η παραγωγή ακόμα είναι μικρή και ακριβή, όμως αυτό αναμένεται να αλλάξει λόγω της αποφυγής φόρων παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα που επιτυγχάνονται.

- **πράσινο υδρογόνο** δεν προέρχεται από κάποιο ορυκτό καύσιμο, αντιθέτως είναι προϊόν της υδρόλυσης του νερού μέσω ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με οικονομικούς αναλυτές, το πράσινο υδρογόνο που παράγεται από τον άνεμο και την ηλιακή ενέργεια μπορεί να γίνει η φθηνότερη μορφή ενός πολύ γρηγορότερου από το αναμενόμενο καύσιμου.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει αναπτύξει ένα στρατηγικό πλάνο για τη μετάβαση στο πράσινο υδρογόνο με στόχο στο μέλλον να επιτευχθεί κλιματική ουδετερότητα.



Εικόνα 2.28 Απεικόνιση του ενεργειακού αποτυπώματος άνθρακα του πράσινου υδρογόνου

Κεφάλαιο 3 Κυψέλες Καυσίμου

3.1 Εισαγωγή

Η επικρατέστερη μέθοδος αυτή την στιγμή για κινητήρες οχημάτων είναι οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου σαν πιο βιώσιμη και εξελιγμένη μέθοδος.

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χαρακτηριστούν σαν κέντρα ενός συστήματος το οποίο χρησιμοποιεί το υδρογόνο ως καύσιμο. Αναλαμβάνουν τη μετατροπή του καυσίμου σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Η έννοια της κατάλυσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου, όπως θα δούμε παρακάτω και η έρευνα για τη βελτίωση των αποδόσεων γίνεται κυρίως σε αυτόν τον τομέα, τομέας εξ ορισμού μελετημένος στην κλίμακα του ναυομέτρου.

Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από ένα μηχανισμό για μετατροπή του υδρογόνου και οξυγόνου σε νερό, παράγοντας ταυτόχρονα με τη διαδικασία αυτή, ηλεκτρισμό και θερμότητα. Ο ηλεκτρισμός παράγεται με τη μορφή συνεχούς ρεύματος. Η πρώτη κυψέλη φτιάχτηκε από τον Sir William Grove, το 1839. Ωστόσο η συστηματική έρευνα πάνω σε αυτές άρχισε μόλις τη δεκαετία του 1960, όταν η NASA χρησιμοποίησε κυψέλες καυσίμου στα διαστημικά σκάφη των προγραμμάτων Τζέμινι και Απόλλων ως φθηνότερη λύση από την ηλιακή ενέργεια.

3.2 Απόδοση Κυψελών Καυσίμου

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο (WEL) μιας κυψέλης καυσίμου υπολογίζεται από την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια της συνολικής (συνδυάζοντας την ανοδική και καθοδική αντίδραση) ηλεκτροχημικής αντίδρασης $aA + bB \rightarrow cC + dD$:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, F είναι η σταθερά του Faraday (96487 Cb/mole) και E το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης ή το δυναμικό σε ισορροπία (emf). Η διαφορά μεταξύ του ΔG και του ΔH είναι ανάλογη της μεταβολής στην εντροπία (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

όπου το ΔH αποτελεί το συνολικό θερμικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας και $T\Delta S$ είναι το ποσό θερμότητας που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί αντιστρεπτά. Το αντιστρεπτό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου σε μία θερμοκρασία T υπολογίζεται από το ΔG της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη καυσίμου σε εκείνη την θερμοκρασία. Αν θεωρηθεί ότι:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό στην ισορροπία γίνεται ίσο με:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

Η ιδανική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου προσδιορίζεται από το δυναμικό που καθορίζεται από την εξίσωση Nernst. Το Σχέδιο 3.1 παρουσιάζει τις εξισώσεις Nernst που ποσοτικοποιούν τη συσχέτιση μεταξύ του ιδανικού πρότυπου δυναμικού (E°) και του ιδανικού δυναμικού σε ισορροπία (E) για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου, μαζί με τις χαρακτηριστικές τιμές των δυναμικών της εξίσωσης Nernst στις αντίστοιχες θερμοκρασίες λειτουργίας τους.

Όπως εμφανίζει το Σχέδιο 3.1, και επειδή η μεταβολή της εντροπίας της καύσης του υδρογόνου είναι αρνητική, το αντιστρεπτό δυναμικό μειώνεται με τη θερμοκρασία κατά $0.84 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ (υποθέτοντας ότι το H_2O ως προϊόν της αντίδρασης βρίσκεται σε υγρή φάση). Επιπλέον θα πρέπει να επισημανθεί ότι το πραγματικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο λόγω των μη-αντιστρεπτών απωλειών δυναμικού (ή των υπερτάσεων), οι οποίες προέρχονται είτε από τις πιθανές απαιτήσεις σε δυναμικό προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act}), ή/και από τις ωμικές απώλειες (ωμική υπέρταση, η_{ohm}) ή/και από τις απώλειες δυναμικού λόγω μεταφοράς μάζας (διάχυση στην κύρια μάζα του ρευστού και στην επιφάνεια και κύρια μάζα του ηλεκτροδίου) των ειδών που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση συγκέντρωσης, η_{conc}).

Τύπος	Συνολική αντίδραση	Εξίσωση Nernst	T, °C	E, V
AFC	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^d}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{2a+b}}$	100	1,17
PEFC PAFC SOFC	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	80 205 1100	1,17 1,14 0,91
MCFC	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CO}_2}^d}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2}^{2a+b}}$	650	1,03

Εικόνα 3.1 Εξισώσεις Nernst

Η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κυριότερη πηγή απωλειών δυναμικού σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, εκφράζοντας ουσιαστικά την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι ανωτέρω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ωμική υπέρταση αυξάνεται γραμμικά με το ρεύμα (δεδομένου ότι η

αντίσταση της κυψέλης καυσίμου είναι ουσιαστικά σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία) και βαθμιαία επικρατεί έναντι των υπολοίπων υπερτάσεων καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται.

Τέλος, οι απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας (διάχυση) υφίστανται σε όλο σχεδόν το εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος. Σε υψηλές όμως πυκνότητες ρεύματος αποτελούν την κυρίαρχη πηγή υπερτάσεων καθώς η διάχυση τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν επαρκεί για να παρασχεθούν αρκετά ηλεκτρο-ενεργά είδη στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης/ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

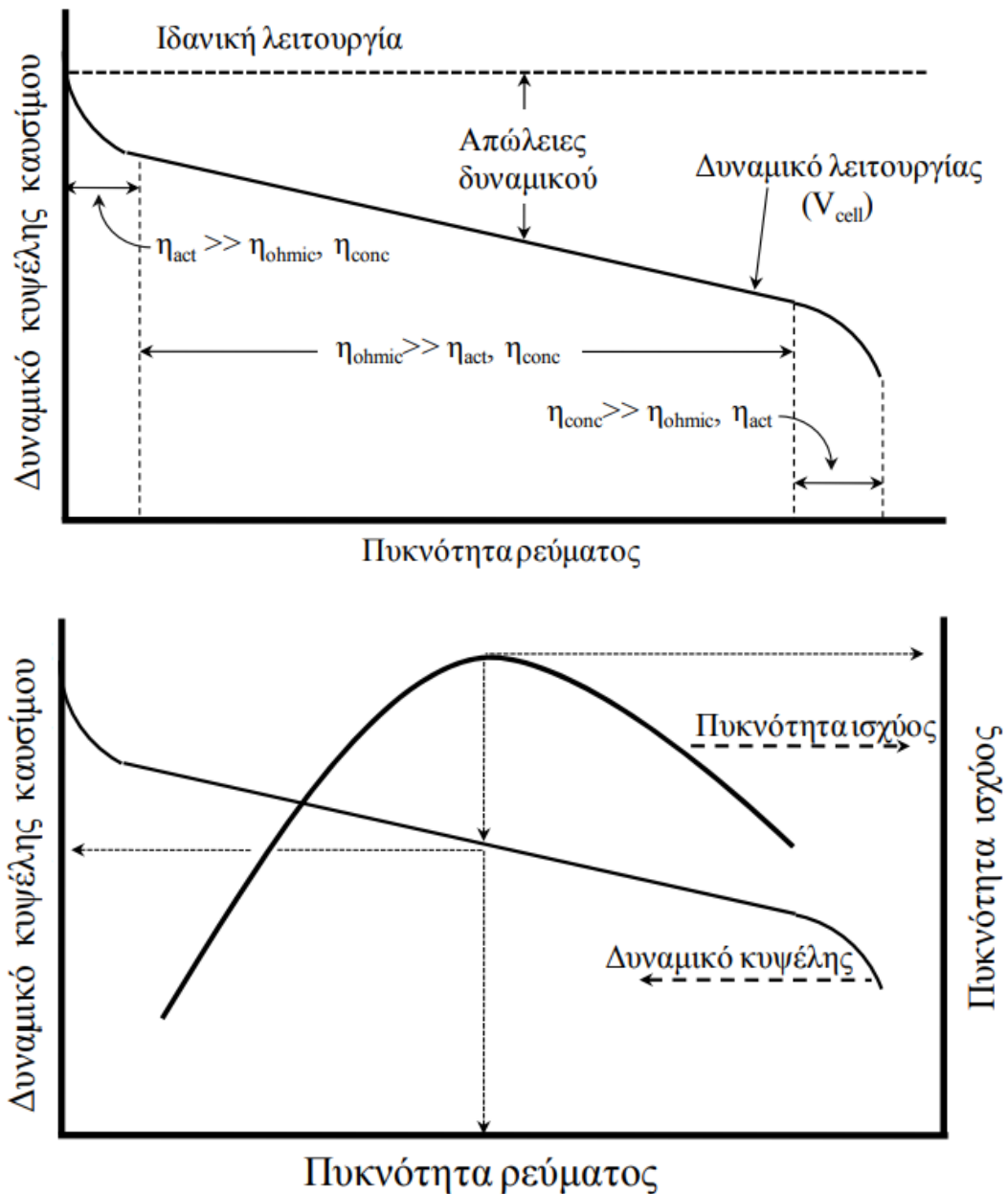
Το δυναμικό λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου είναι ίσο με τη διαφορά μεταξύ των δυναμικών της καθόδου και της ανόδου (καθώς αυτά τα δυναμικά μεταβάλλονται λόγω των αντίστοιχων υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης κάθε ηλεκτροδίου) μείον τις ωμικές απώλειες των διάφορων τμημάτων της συστοιχίας:

$$V_{\text{cell}} = (E_{\text{cath}} - |\eta_{\text{act}}^{\text{cath}}| - |\eta_{\text{conc}}^{\text{cath}}|) - (E_{\text{anod}} + |\eta_{\text{act}}^{\text{anod}}| + |\eta_{\text{conc}}^{\text{anod}}|) - IR$$

Καθώς μία κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω των υφιστάμενων υπερτάσεων, το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου μειώνεται. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε κάθε σημείο της καμπύλης $I - V_{\text{cell}}$ στο Σχέδιο 3.2, η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (ισχύς ανά φαινόμενη επιφάνεια ηλεκτροδίου) υπολογίζεται από το γινόμενο του V_{cell} με την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος, συνεπάγεται ότι για να επιτύχουμε υψηλές πυκνότητες ισχύος και κατά συνέπεια αποδόσεις θα πρέπει να ελαττώσουμε σημαντικά τις αντίστοιχες υπερτάσεις που μειώνουν το θεωρητικό δυναμικό. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος τείνει να ελαχιστοποιείται σε χαμηλές και υψηλές πυκνότητες ρεύματος (όταν το ρεύμα και το δυναμικό λειτουργίας προσεγγίζουν το μηδέν, αντίστοιχα) και παρουσιάζει ένα μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές.

Η θερμική απόδοση των κυψελών καυσίμου ορίζεται ως το ποσό της ωφέλιμης ενέργειας που παράγεται κατά την μετατροπή της χημικής ενέργειας των καυσίμων (το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται υπό μορφή θερμότητας κατά τη διάρκεια της πλήρους καύσης των καυσίμων, γνωστής ως ανώτερη θερμογόνο δύναμη). Ιδανικά το ηλεκτρικό έργο που παράγεται σε μία κυψέλη καυσίμου πρέπει να είναι ίσο με την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG , της συνολικής αντίδρασης. Η θεωρητική απόδοση σε πρότυπες συνθήκες και σε αντιστρεπτή λειτουργία είναι ίση με:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} = \frac{-nFE^{\circ}}{\Delta H^{\circ}}$$



Εικόνα 3.2 (α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου. (β) Εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου.

Η θερμική απόδοση μίας πραγματικής κυψέλης καυσίμου, που λειτουργεί αντιστρεπτά σε θερμοκρασία T , απλοποιείται σε:

$$\eta_{th} = \frac{-nFV_{cell}}{\Delta H^{\circ}} = \eta_{ideal} \frac{-nFV_{cell}}{-nFE^{\circ}} = \eta_{ideal} \frac{V_{cell}}{E^{\circ}}$$

Κατά συνέπεια, η απόδοση μίας πραγματικής κυψέλης καυσίμου μπορεί να εκφραστεί ως προς το λόγο του δυναμικού λειτουργίας και του πρότυπου δυναμικού της κυψέλης καυσίμου.

Μία κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί σε διαφορετικές τιμές πυκνοτήτων ρεύματος. Λογικά μία κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να λειτουργεί στις συνθήκες όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος. Εντούτοις, μειώνοντας την πυκνότητα ρεύματος κάτω από αυτήν την τιμή, το δυναμικό λειτουργίας είναι πιο κοντά στο αντιστρεπτό δυναμικό και η απόδοση αυξάνει. Επιπλέον, η ενεργή επιφάνεια μίας κυψέλης καυσίμου θα πρέπει να αυξηθεί προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς. Συνεπώς η απαίτηση για επίτευξη υψηλών αποδόσεων αυξάνει το πάγιο κόστος για ένα ορισμένο επίπεδο τιμών πυκνοτήτων ισχύος, μολονότι μειώνονται οι απαιτήσεις σε καύσιμο.

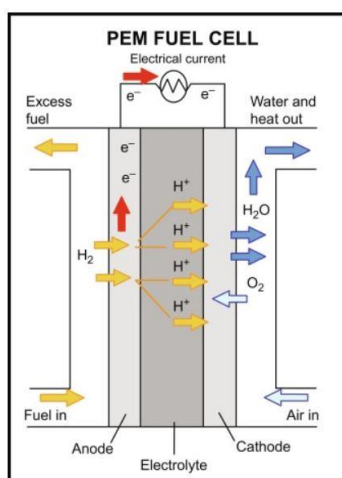
Η απόδοση σε μία δεδομένη κυψέλη καυσίμου είναι δυνατό να βελτιωθεί ρυθμίζοντας ανάλογα την θερμοκρασία, την πίεση, την σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας, την πυκνότητα ρεύματος ή/και άλλους παραμέτρους που επηρεάζουν το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου και το μέγεθος των υπερτάσεων. Η επιλογή αυτών των παραμέτρων βασίζεται κυρίως στην επιθυμητή παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Επιπλέον, θα πρέπει να καθοριστούν οι απαιτήσεις σε δυναμικό και ρεύμα της συστοιχίας και της μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου σε δεδομένες συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση).

3.3 Είδη Κυψελών Καυσίμου

3.3.1 Κυψέλη καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEM)

Αυτές οι κυψέλες (κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, proton exchange membrane , PEM) λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και παράγουν ισχύ αρκετή για την εφαρμογή τους στην ικανοποίηση καθημερινών ενεργειακών αναγκών, όπως αυτή για την κίνηση ενός οχήματος. Σε αυτό βοηθά η ικανότητά τους να προσαρμόζονται σε γρήγορες αυξομειώσεις στην απαίτηση ισχύος. Η ισχύς που παράγει μια τέτοια κυψέλη κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 250 kW . Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα.

Η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου όσον αφορά εφαρμογές τους στην τροφοδότηση οχημάτων αυτή τη στιγμή είναι επικεντρωμένη κυρίως σε αυτόν τον τύπο.



Εικόνα 3.3 Σχηματική κυψέλη καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερούς(PEM)

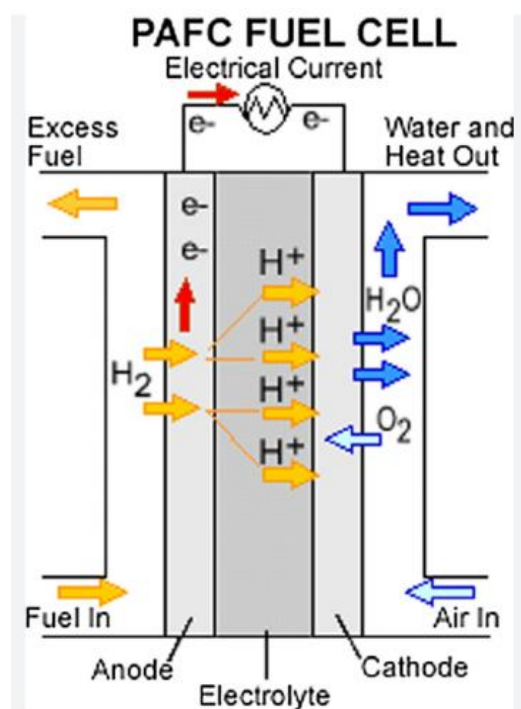
3.3.2 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

Οι κυψέλες φωσφορικού οξέος (phosphoric - acid fuel cells, PAFC) είναι αυτές όπου είναι διαθέσιμες σήμερα στο εμπόριο. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα.

Οι θερμοκρασίες λειτουργίας του βρίσκονται στην περιοχή των 150 με 200°C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ γίνεται κακός ιοντικός αγωγός και το μονοξείδιο του άνθρακα CO το οποίο σχηματίζεται πάνω στον καταλύτη επιμολύνει την άνοδο ρίχνοντας πάρα πολύ την απόδοση.

Ωστόσο τα επίπεδα ανοχής της συγκέντρωσης του CO είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει περισσότερα είδη καυσίμων για τη τροφοδότηση του. Στην περίπτωση της συμβατικής βενζίνης ωστόσο πρέπει να απομακρυνθούν τα σουλφίδια. Τα μειονεκτήματα των PAFC κυψέλων καυσίμου, είναι το μεγάλο μέγεθος και βάρος, ο ακριβός καταλύτης όπου χρησιμοποιείται (λευκόχρυσος) ενώ το ρεύμα το οποίο παράγεται είναι χαμηλό και η ισχύς συγκρίσιμη με αυτή άλλων τύπων κυψέλων καυσίμου.

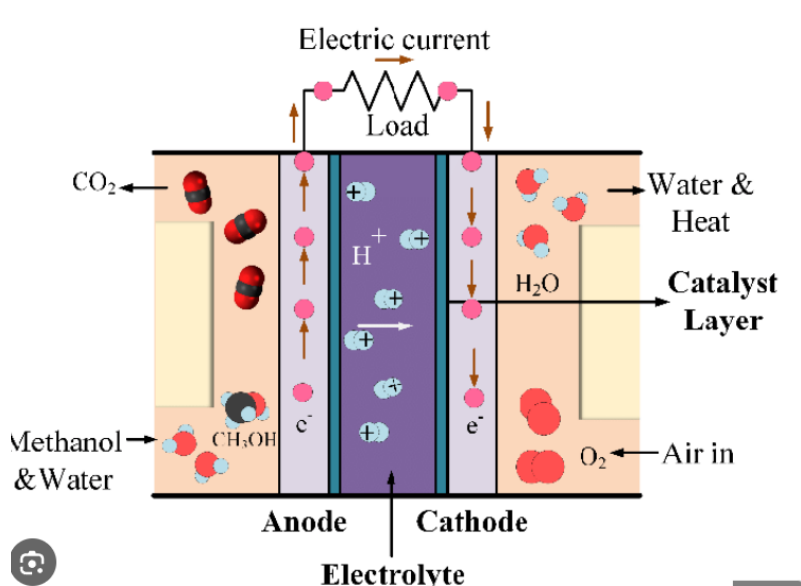
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν αυτόν τον τύπο είναι ίδιες με αυτές της PEM κυψέλης.



Εικόνα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση αλκαλικής κυψέλης καυσίμου (PAFC)

3.3.3 Κυψέλη καυσίμου μεθανόλης (DMFC)

Σε όλες τις παραπάνω κυψέλες ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο. Ωστόσο, ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών (direct methanol fuel cells, DMFC) χρησιμοποιεί ως καύσιμο μεθανόλη χωρίς να απαιτεί τη μετατροπή της σε υδρογόνο. Σε αυτή την περίπτωση η μεθανόλη είναι αυτή που οξειδώνεται στην άνοδο. Η κατηγορία αυτή είναι πιο πρόσφατη των κυψελίδων PEM με αρκετά ακόμα προβλήματα προς επίλυση όπως η μεγάλη ποσότητα καταλύτη όπου απαιτείται. Ωστόσο, εάν η συγκεκριμένη τεχνολογία επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί στη θέση των PEM κυψελών δε θα υπήρχε η ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών τρόπων αποθήκευσης του καυσίμου όπως γίνεται στη δεύτερη περίπτωση με το υδρογόνο ενώ δε θα ήταν αναγκαία και η ανάπτυξη αναμορφωτών.



Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση της κυψέλης καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC)

3.4 Ηλεκτρόδια Κυψέλης

Τα ηλεκτρόδια της κυψέλης αποτελούν πολύπλοκες νανοδομές και περιέχουν καταλύτη, πόρους και ηλεκτρικά αγωγά υλικά. Όλες οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία κυψέλη καυσίμου αποτελούνται από δύο επιμέρους ημι-αντιδράσεις. Την οξείδωση (Αγγλ. *Oxidation*) του υδρογόνου η οποία πραγματοποιείται στην άνοδο και την αναγωγή (Αγγλ. *Reduction*) του οξυγόνου στην κάθοδο.

Με την οξείδωση του υδρογόνου παράγονται ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια), τα οποία μεταφέρονται μέσω της ιοντικά αγωγίμης μεμβράνης στην κάθοδο και ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύονται στο εξωτερικό κύκλωμα καθώς η διέλευση τους μέσα από τη μεμβράνη δεν είναι δυνατή.

Η αναγωγή του οξυγόνου γίνεται καθώς το οξυγόνο έρχεται σε επαφή με τα ιόντα υδρογόνου και παράγεται νερό και θερμότητα. Αντίθετα με τη διαδικασία της οξείδωσης, στη διαδικασία της αναγωγής δεν έχει ακόμα κατανοηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης πλήρως.

Η ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης είναι 100 φορές μικρότερη από αυτή της ανόδου και αυτό δημιουργεί ένα σημαντικό όριο στην απόδοση της κυψέλης. Η χαμηλή ταχύτητα αναγωγής του οξυγόνου οφείλεται σε 3 παράγοντες:

- Στη μεγάλη ισχύ του δεσμού του μοριακού οξυγόνου και στην αυξημένη σταθερότητα του δεσμού Pt - O ή Pt - OH.
- Στο ότι είναι αντίδραση μεταφοράς 4 ηλεκτρονίων
- Στην δημιουργία παραπροϊόντων όπως το H₂O₂ (OH-OH)

3.5 Αναμορφωτές

Οι κυψέλες καυσίμου βασίζονται στο υδρογόνο. Ωστόσο οποιοδήποτε υλικό το οποίο περιέχει υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, το φυσικό αέριο, παράγωγα του πετρελαίου, υγρό προπάνιο κτλ. Μέσω της διαδικασίας της αναμόρφωσης (reforming) επιτυγχάνεται η παραγωγή υδρογόνου από τα υλικά αυτά και κατά αυτό τον τρόπο γίνεται εφικτή η χρήση του σε εφαρμογές όπως η κίνηση ενός οχήματος χωρίς να είναι απαραίτητη αποθήκευση του υδρογόνου καθ' αυτού.

Οι αναμορφωτές φαίνεται να είναι αναγκαίοι αφού προς το παρόν δεν υπάρχει οργανωμένη υποδομή για την παράδοση υδρογόνου και κυρίως δεν υπάρχουν αποτελεσματικοί και ασφαλείς τρόποι για την αποθήκευση του για άμεση χρήση.

Η αναμόρφωση μπορεί να λάβει χώρα σε μεγάλη, μεσαία ή μικρή κλίμακα. Παράδειγμα της πρώτης είναι η παραγωγή του υδρογόνου σε υγρή μορφή ύστερα από επεξεργασία των καυσίμων σε μεγάλα εργοστάσια παραγωγής. Παράδειγμα της δεύτερης αποτελούν οι ήδη υπάρχοντες σταθμοί ανεφοδιασμού. Τέλος αναμόρφωση μπορεί να γίνει τοπικά με την άμεση τροφοδότηση μιας κυψέλης καυσίμου από τον αναμορφωτή όπως για παράδειγμα σε ένα όχημα το οποίο τροφοδοτείται αρχικά με συμβατική βενζίνη την οποία μετατρέπει σε υδρογόνο προς χρήση στην κυψελίδα καυσίμου.

3.6 Τεχνολογική Πρόοδος

Η βελτίωση που έχει επιτευχθεί στα μέσα διάχυσης καθώς και η ανάπτυξη νέων καινοτόμων δομών ηλεκτροδίων μπορούν να αυξήσουν την πυκνότητα ισχύος και να μειώσουν αναλόγως την απαιτούμενη ποσότητα του λευκόχρυσου.

Οι νέες τεχνολογίες παρασκευής ηλεκτροδίων που οδηγούν σε μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες μπορούν επίσης να μειώσουν την ποσότητα του λευκόχρυσου, ενώ η χρήση ενός νέου περισσότερο ενεργού πολύ-μεταλλικού ηλεκτροδίου Pt-Co-Cr φαίνεται ότι δύναται να αυξήσει την ενεργότητα και κατά συνέπεια την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (De Castro et al., 2004). Ένα πιθανό εμπόδιο για την πλήρη ανάπτυξη της αγοράς όσον αφορά στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, έγκειται στην περιορισμένη παγκόσμια παραγωγική ικανότητα του λευκόχρυσου, η οποία σήμερα προσεγγίζει τους 200 t ετησίως. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος πιθανές λύσεις θα αποτελούσαν η ανακύκλωση του λευκόχρυσου ή η χρήση άλλων πολύτιμων μετάλλων (π.χ. παλλάδιο, ρουθίνιο) χωρίς όμως να φαίνεται να είναι αρκετές για να ικανοποιήσουν την ενδεχόμενη ζήτηση.

Κατά συνέπεια, οι νέοι ενεργοί καταλύτες - που δεν περιέχουν Pt - ή οι υψηλής θερμοκρασίας μεμβράνες είναι σημαντικοί όχι μόνο για τη μείωση του κόστους κατασκευής αλλά και για την διασφάλιση της επιτυχούς εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου.

Κεφάλαιο 4

Το υδρογόνο στον στόλο οχημάτων-μηχανημάτων του Μεταλλευτικού Τομέα

4.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια όλα τα κράτη της ΕΕ αλλά και της υπόλοιπης υφηλίου κάνουν προσπάθειες και δίνουν μεγάλο βάρος στο ενεργειακό τους αποτύπωμα και ειδικότερα στους κλάδους της βιομηχανίας διότι έχουν τις μεγαλύτερες εκπομπές CO₂.

Ακόμα μια μεγάλη έμφαση που πρέπει να δοθεί είναι στην απαλλαγή από άνθρακα του βαρέως εξοπλισμού και το υδρογόνο φαίνεται να είναι ο μεγάλος πρωταγωνιστής αυτού του στόχου. Η προσπάθεια για μηδενικές εκπομπές ρύπων είναι ένα πολύπλοκο εγχείρημα για τις αγορές βαρέων φορτηγών και μεγάλων χωματουργικών μηχανημάτων. Θα απαιτήσει καινοτόμες λύσεις προϊόντων που θα υποστηρίζονται από μια σταθερή υποδομή που έχει κόστος συγκριτικό με τη λειτουργία των υπάρχοντων μηχανών που κινούνται με ντίζελ.

Η εκπλήρωση των κανονιστικών απαιτήσεων και των στόχων του στόλου για την απανθρακοποίηση μεγάλου κατασκευαστικού εξοπλισμού και βαρέων φορτηγών κλάσεων 7 και 8 θα απαιτήσει προσαρμοσμένες λύσεις. Ενώ έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στην τεχνολογία ηλεκτρικών οχημάτων με μπαταρία (BEV) σε συμπαγή κατασκευαστικά μηχανήματα και εφαρμογές ελαφρών αυτοκινήτων, οι πυκνότητες ισχύος που απαιτούνται από μεγάλα χωματουργικά μηχανήματα και φορτηγά κατηγορίας 7 και 8 σε συνδυασμό με μεγάλες βάρδιες μπορεί να ευνοούν άλλες λύσεις.



Εικόνα 4.1 Πηγή Climate adaption platform

Ωστόσο, η μείωση του αποτυπώματος άνθρακα της εξορυκτικής βιομηχανίας είναι ένα τρομερό έργο.

Ο κατασκευαστικός τομέας, ο οποίος περιλαμβάνει την εξόρυξη, αντιπροσώπευε το 36% της παγκόσμιας χρήσης τελικής ενέργειας και το 39% των εκπομπών CO₂ που σχετίζονται με την ενέργεια το 2017, σύμφωνα με τον Davide Sabbadin, ανώτερο στέλεχος πολιτικής για το κλίμα και την κυκλική οικονομία στο Ευρωπαϊκό Γραφείο Περιβάλλοντος (EEB).

Λέει ότι ο κλάδος θα χρειαστεί να μειώσει την ενεργειακή του κατανάλωση κατά ένα τρίτο εάν ελπίζει να είναι συμβατός με τη Συμφωνία του Παρισιού.

4.2 Anglo American-Λατομείο Mogalakwena

Η Anglo American, σε συνεργασία με αρκετούς εταίρους, μετασκευάζει ένα φορηγό εξόρυξης με τεχνολογία υδρογόνου.

Το πρώτο του είδους του, το όχημα εξόρυξης τέρας πιλοτάρεται στο Limpopo της Νότιας Αφρικής, στο λατομείο πλατίνας Mogalakwena της εταιρείας.

Αρχικά ήταν ένα ανατρεπόμενο φορηγό Komatsu 930E, με 16-κύλινδρο κινητήρα ντίζελ που λειτουργούσε ως γεννήτρια, παράγοντας ισχύ για τους τροχούς του κινητήρα. Ωστόσο, αντικαταστάθηκε με οκτώ μονάδες κυψελών καυσίμου Ballard 100 kW. Και η δεξαμενή καυσίμου αντικαταστάθηκε με μπαταρίες ιόντων λιθίου 1 MW από την Williams Advanced Engineering.

Ως αποτέλεσμα, το φορηγό ορυχείων φτάνει τα 2 MW (2.682 hp), τα οποία είναι αρκετά για να μεταφέρουν 315 τόνους μεταλλεύματος. Και το μεικτό βάρος του μηχανήματος ξεπερνά τους 500 τόνους. Όλη η δουλειά σε αυτή τη μη-ανόητη μεταμόσχευση έγινε στο First Mode στο Σιάτλ. Διόλου ευκαταφρόνητο, το υδρογόνο για τον γίγαντα παράγεται τοπικά, με χρήση ηλεκτρολύτη 3,5 MW. Το τελευταίο τροφοδοτείται από ηλιακούς συλλέκτες 100 μεγαβάτ. Με πλήρες φορτίο, αυτό παράγει έως και έναν τόνο φιλικού προς το περιβάλλον υδρογόνου την ημέρα.

Αντί να έχει μια δεξαμενή ντίζελ που να τροφοδοτεί τον κινητήρα, το υδρογόνο εισέρχεται στην κυψέλη καυσίμου και αναμιγνύεται με οξυγόνο για να δημιουργήσει νερό σε μια χημική αντίδραση που καταλύεται από την πλατίνα, η οποία παράγει την ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την τροφοδοσία των κινητήρων που κινούν τους τροχούς.

Εκπέμπει μόνο υδρατμούς και η εταιρεία λέει ότι έχει τη δυνατότητα να μειώσει τις επιτόπιες εκπομπές ντίζελ έως και 80%. Επίσης τα φορηγά συλλέγουν αναγεννητική ενέργεια που δημιουργείται κατά την οδήγηση σε κατηφόρα και φρενάρισμα, η οποία αποθηκεύεται στην μπαταρία και επεκτείνει την αυτονομία του οχήματος.

Η Anglo American λέει ότι τραβάει όλα τα εμπόδια σε μια προσπάθεια να επιτύχει ουδετερότητα άνθρακα έως το 2040. Ο μεταφορέας του που κινείται με υδρογόνο χρησιμοποιεί πράσινο υδρογόνο, το οποίο παράγεται με τη διάσπαση των ατόμων νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο, μέσω ηλεκτρόλυσης.

Με την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας στον παγκόσμιο στόλο φορηγών της, η Anglo American λέει ότι «θα βγάλει από το δρόμο το ισοδύναμο μισού εκατομμυρίου ντιζελοκίνητων αυτοκινήτων». (Πηγή bbc.com και energynews.biz)



Εικόνα 4.2 Λατομείο πλατίνας Mogalakwena

4.3 JCB

Η βρετανική εταιρεία κατασκευαστικού εξοπλισμού JCB ποντάρει στο υδρογόνο ως το καύσιμο του μέλλοντος και σχεδιάζει να το φέρει και στην Ινδία με τους υδρογόνους κινητήρες που θα κινούν τις μηχανές.

Η εταιρεία, η οποία είναι ο παγκόσμιος ηγέτης στους φορτωτές εκσκαφείας με περίπου 55 τοις εκατό μερίδιο αγοράς, έχει αναπτύξει έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης με βάση το υδρογόνο. Ενώ πρόκειται ακόμη να αναπτυχθεί εμπορικά στο Ηνωμένο Βασίλειο, τα χρησιμοποιεί ήδη πιλοτικά σε ορισμένες από τις μηχανές εκτός δρόμου της, όπως οι φορτωτές εκσκαφείας.

Ο σημερινός Πρόεδρος της JCB, Λόρδος Anthony Bamford, ο οποίος είναι ο γιος του ιδρυτή Joseph Cyril Bamford, είναι η κύρια κινητήρια δύναμη πίσω από την ώθηση του γίγαντα των μηχανημάτων κατασκευής στο υδρογόνο. Το θεωρεί ως την ασημένια σφαίρα για την υλοποίηση του στόχου του Ηνωμένου Βασιλείου για την επίτευξη μηδενικών εκπομπών άνθρακα έως το 2050. Πηγή(thehindubussinesline.com)

Με μια επένδυση που ξεπερνά τα 100 εκατομμύρια £ στην τεχνολογία υδρογόνου, η εταιρεία εργάζεται αποφασιστικά για ένα μέλλον που τροφοδοτείται από καθαρές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Ο πρωτοποριακός φορτωτής εκσκαφέας με υδρογόνο και ο τηλεσκοπικός χειριστής Loadall αποτελούν απόδειξη της αποφασιστικής δέσμευσης της JCB στην πράσινη πρόωση. Αυτά τα μηχανήματα είναι κάτι περισσότερο από απλώς μετατροπές. Αντιπροσωπεύουν μια αλλαγή παραδείγματος στην τεχνολογία καύσης. Σύμφωνα με τον Ryan Ballard, τον Διευθυντή Μηχανικών της JCB για το Powertrain, κάθε πτυχή του κινητήρα έχει ανασχεδιαστεί σχολαστικά για να δέχεται υδρογόνο. Ως αποτέλεσμα μια διαδικασία καύσης που λειτουργεί με καύσιμο μηδενικού άνθρακα, εγκαινιάζοντας μια νέα εποχή λειτουργίας χωρίς εκπομπές ρύπων.

Καθώς πλησιάζει η προθεσμία στα μέσα του 2024, όλα τα βλέμματα είναι στραμμένα στην τεχνική ικανότητα της JCB. Η ικανότητά τους να ενσωματώνουν με επιτυχία την τεχνολογία καύσης υδρογόνου στα κατασκευαστικά οχήματα θα μπορούσε να δημιουργήσει προηγούμενο για τη βιομηχανία γενικότερα. Με τη δέσμευση, την καινοτομία και την υποστήριξη κυβερνητικών πρωτοβουλιών της JCB, το χτύπημα των μηχανημάτων κατασκευής μπορεί σύντομα να εναρμονιστεί με ένα πιο ήσυχο, πιο βιώσιμο βουητό – τον ήχο της προόδου που τροφοδοτείται από υδρογόνο.

Πηγή(energynews.biz)

Οι πρωτότυποι κινητήρες υδρογόνου JCB τροφοδοτούν ήδη μηχανές φορτωτή εκσκαφέας και τηλεσκοπικούς χειριστές Loadall. Η JCB έκανε επίσης μια σημαντική ανακάλυψη αποδεικνύοντας την ευρύτερη απήχηση της τεχνολογίας καύσης υδρογόνου, εγκαθιστώντας έναν από τους εξαιρετικά αποδοτικούς κινητήρες υδρογόνου σε ένα φορτηγό Mercedes 7,5 τόνων – μια μετασκευή που ολοκληρώθηκε σε λίγες μέρες.

Η JCB αποκάλυψε επίσης την δική της σχεδιασμένη και κατασκευασμένη κινητή μονάδα ανεφοδιασμού για να μεταφέρει το καύσιμο στα μηχανήματα. Η μονάδα αυτή έχει αρκετό αέριο υδρογόνο για να γεμίσει 16 φορτωτές εκσκαφέας υδρογόνου και μπορεί να μεταφερθεί είτε στο πίσω μέρος ενός τροποποιημένου τρακτέρ JCB Fastrac είτε σε ένα ρυμουλκούμενο.

4.3.1 Εκσκαφέας Υδρογόνου JCB

Ο φορτωτής εκσκαφέας υδρογόνου της JCB είναι μια παγκόσμια πρωτιά στον κλάδο μας, ένας εκσκαφέας με κινητήρα εσωτερικής καύσης ειδικά σχεδιασμένο που χρησιμοποιεί αέριο υδρογόνο ως πηγή ενέργειας. Είναι μια πραγματική ανακάλυψη, ένα καύσιμο μηδενικού CO₂ που παρέχει την ισχύ για την κίνηση των εμβόλων σε έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης, μια τεχνολογία που υπάρχει εδώ και πολλά χρόνια. Μια έκδοση 4,8 λίτρων που παράγει 70 kW σε φορτωτή εκσκαφέας.

Ο εκσκαφέας 20 τόνων 220X, που τροφοδοτείται από κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, υποβάλλεται σε δοκιμές στο λατομείο της JCB για περισσότερο από ένα χρόνο.



Εικόνα 4.3 Εκσκαφέας Υδρογόνου της JCB μπροστά και πίσω μονάδα ανεφοδιασμού καυσίμου.

4.3.2 Τηλεχειριστής Υδρογόνου της JCB

Το πρωτότυπο Loadall 542-70 (7.0m/4.2t) καίει υδρογόνο αντί για diesel. Η JCB λέει ότι μπορεί να κάνει ό,τι κάνει και το αντίστοιχο πετρελαιοκίνητο, αλλά με μηδενικές εκπομπές ρύπων και πολύ λιγότερο θόρυβο.



Εικόνα 4.4 Τηλεχειρι-

στής Υδρογόνου JCB σε λειτουργία.

4.4 Komatsu- Ανατρεπόμενο Φορηγό Εξόρυξης και Υδραυλικός Εκσκαφέας Υδρογόνου

ΤΟΚΙΟ -- Η Komatsu, η κορυφαία εταιρεία κατασκευής εξοπλισμού της Ιαπωνίας, σχεδιάζει να αναπτύξει ενέργεια υδρογόνου ως εναλλακτική λύση στο ντίζελ για ανατρεπόμενα φορητά εξόρυξης βαρέως τύπου, για πρώτη φορά για τη βιομηχανία, όπως έμαθε η Nikkei.

Η εταιρεία θα ξεκινήσει το πρόγραμμα ανάπτυξης υδρογόνου το 2021 και στοχεύει να έχει τα φορητά έτοιμα για πρακτική χρήση έως το 2030.

Ορισμένα φορητά εξόρυξης λειτουργούν με ηλεκτρισμό από εναέρια γραμμές ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά τα περισσότερα είναι πετρελαιοκίνητα. Η χρήση υδρογόνου ως καυσίμου έχει το πλεονέκτημα ότι αφήνει τα φορητά με μηδενικές εκπομπές να ταξιδεύουν σε διαδρομές όπου δεν φτάνουν τα καλώδια ηλεκτροδότησης.

Με βάρος 600 τόνους ή περισσότερο όταν φορτώνονται, τα φορητά εξόρυξης είναι τεράστια ακόμη και σε σύγκριση με λεωφορεία. Όσον αφορά την ισχύ υδρογόνου, παρουσιάζουν διαφορετικό επίπεδο τεχνικών προκλήσεων από τα καθημερινά οχήματα κυψελών καυσίμου. Πηγή(NikkeiAssia.com)

Το κόστος αποτελεί άλλο ένα εμπόδιο. Η Komatsu σχεδιάζει να προμηθευτεί κυψέλες καυσίμου για τα φορητά της που κινούνται με υδρογόνο από εξωτερικούς προμηθευτές. Οι στοιβές κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ηλεκτρικής

ενέργειας είναι ακριβές. Ωστόσο, η μαζική παραγωγή αναμένεται να μειώσει τις τιμές τους εάν χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών.

Ο εξοπλισμός εξόρυξης αντιπροσωπεύει περίπου το 40% των πωλήσεων της Komatsu. Η Komatsu έχει θέσει ως στόχο να μειώσει στο μισό τις εκπομπές CO₂ από τον εξοπλισμό κατασκευής και εξόρυξης έως το οικονομικό έτος 2030, σε σύγκριση με τα επίπεδα του οικονομικού έτους 2010.

Ακόμα η Komatsu Ltd. σύναψε συνεργασία με τον Αμερικανικό κατασκευαστή κινητήρων Cummins. Συγκεκριμένα η εκτεταμένη εξόρυξη και η τεχνογνωσία της Komatsu στον σχεδιασμό και την ενσωμάτωση εξοπλισμού σε συνδυασμό με τις προηγμένες ενεργειακές τεχνολογίες μας, συμπεριλαμβανομένων των κυψελών καυσίμου υδρογόνου, θα επιταχύνουν την απαλλαγή από τον άνθρακα του εξοπλισμού εξόρυξης», δήλωσε η Amy Davis, αντιπρόεδρος της Cummins. «Η βιομηχανία εξόρυξης έχει μεγάλες δυνατότητες να οδηγήσει στην υιοθέτηση λύσεων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας » (Πηγή electrive.com)

Η ίδια η εταιρία σε δήλωση της μας λέει:

Μέσω του πλαισίου της συμμαχίας, οι εταίροι GHG της Komatsu θα συνεργαστούν απευθείας με την Komatsu για να συνεργαστούν ενεργά στον σχεδιασμό, την ανάπτυξη, τη δοκιμή και την ανάπτυξη προϊόντων της επόμενης γενιάς εξοπλισμού και υποδομής εξόρυξης μηδενικών εκπομπών. Ο αρχικός στόχος της συμμαχίας είναι η προώθηση της ιδέας power agnostic φορτηγού της Komatsu για ένα μεταφορικό όχημα που μπορεί να κινηθεί με διάφορες πηγές ενέργειας, όπως ντίζελ ηλεκτρικό, ηλεκτρικό, τρόλεϊ (ενσύρματο), ισχύ μπαταρίας και ακόμη και κυψέλες καυσίμου υδρογόνου.

«Μας τιμά που οι πελάτες μας, πολλές από τις μεγαλύτερες εταιρείες εξόρυξης στον κόσμο, συμφώνησαν να συμμετάσχουν στην Komatsu GHG Alliance και να συνεργαστούν μαζί μας για την ανάπτυξη βιώσιμων λύσεων για την εξόρυξη», δήλωσε ο Masayuki Moriyama, πρόεδρος της Komatsu's Mining Business. Διαίρεση. «Ανυπομονούμε να συνεργαστούμε στενά με αυτούς τους ηγέτες του κλάδου για να επιταχύνουμε την ανάπτυξη και την ανάπτυξη του επόμενου επιπέδου εξοπλισμού που έχει σχεδιαστεί για τη μείωση των αερίων θερμοκηπίου από τις εξορυκτικές δραστηριότητες και τελικά την επίτευξη του στόχου της εξόρυξης μηδενικών εκπομπών».

Η σύσταση της συμμαχίας συγκεντρώνει ηγέτες εξόρυξης που είναι πρόθυμοι να μοιραστούν χρόνο, πόρους και πληροφορίες για να προσφέρουν λύσεις εξοπλισμού μηδενικών εκπομπών. Η Komatsu σκοπεύει να επεκτείνει τη συμμαχία σε πρόσθετες εταιρείες εξόρυξης για να ενισχύσει τη συνεργασία σε ολόκληρη τη βιομηχανία σε λύσεις για την απαλλαγή από τον άνθρακα.



Εικόνα 4.5 Λανσάρισμα της εταιρίας για το φορτηγό που θα κινείται με υδρογόνο

Επίσης η Komatsu ανέπτυξε έναν νέο πρωτότυπο υδραυλικό εκσκαφέα μεσαίου μεγέθους που συνδυάζει μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου και βασικά εξαρτήματα.

Για το νέο πρωτότυπο μηχάνημα, η Komatsu υιοθέτησε ένα σύστημα κυψελών καυσίμου υδρογόνου και δεξαμενή υδρογόνου, τα οποία κατασκευάστηκαν από την Toyota Motor Corporation (Operating Officer, Πρόεδρος: Koji Sato) (εφεξής "Toyota"), στον μεσαίου μεγέθους υδραυλικό εκσκαφέα της Komatsu. Με την ολοκληρωμένη τεχνολογία ελέγχου και των βασικών στοιχείων της Komatsu, σε συνδυασμό του συστήματος κυψελών καυσίμου υδρογόνου της Toyota .



Εικόνα 4.6 Υδραυλικός Εκσκαφέας υδρογόνου της Komatsu.

4.5 Volvo- Αρθρωτός Μεταφορέας Κυψελών Καυσίμου

Η Volvo Construction Equipment (Volvo CE) συνεχίζει να τηρεί τη δέσμευσή της να οδηγήσει την αλλαγή προς ένα καθαρό μηδενικό μέλλον. Μετά την ολοκλήρωση ενός πολυμερούς ερευνητικού έργου με στόχο να ανοίξει νέο έδαφος στην τεχνολογία υδρογόνου, η εταιρεία ξεκίνησε τις δοκιμές του πρώτου στον κόσμο πρωτοτύπου αρθρωτού μεταφορέα κυψελών καυσίμου, του Volvo HX04.

Τα αποτελέσματα του έργου θα παράσχουν σημαντικές πληροφορίες για τις δυνατότητες που παρέχονται από το υδρογόνο και τις κυψέλες καυσίμου, καθώς η Volvo CE συνεχίζει την έρευνα για τα μελλοντικά της προγράμματα ανάπτυξης προϊόντων.

Η Carolina Diez Ferrer, Επικεφαλής Προηγμένων Μηχανικών Προγραμμάτων της Volvo CE, λέει: «Όντας εφευρέτες του πρώτου αρθρωτού μεταφορέα στον κόσμο πριν από περισσότερα από 55 χρόνια, είμαστε χαρούμενοι και περήφανοι που οδηγούμε ξανά στην αλλαγή με αυτήν την ιδέα του μεταφορέα κυψελών καυσίμου. Αν και πρόκειται για πρώιμο πρωτότυπο, αυτή η καινοτομία θα δώσει πολύτιμες γνώσεις σχετικά με τις ευκαιρίες του υδρογόνου στον ενεργειακό μετασχηματισμό μαζί με τις λύσεις ηλεκτρικής μπαταρίας. Πιστεύουμε ότι εξερευνώντας πολλαπλές τεχνολογίες και συνεργαζόμενοι μπορούμε να δημιουργήσουμε την καλύτερη πορεία προς τα εμπρός για την απαλλαγή από τον άνθρακα από τον κατασκευαστικό κλάδο».

Το Volvo HX04 είναι το αποτέλεσμα ενός ερευνητικού έργου που τρέχει μεταξύ 2018 και 2022, με χρηματοδότηση από το FFI , μια εθνική συνεργασία μεταξύ της Σουηδικής Υπηρεσίας Καινοτομίας VINNOVA , της Σουηδικής Υπηρεσίας Ενέργειας και της Σουηδικής Διοίκησης Μεταφορών , για την υποστήριξη βιώσιμης στρατηγικής έρευνας, καινοτομίας και ανάπτυξης οχημάτων . Μεταξύ των συνεργατών περιλαμβάνονται η Volvo CE, τα Ερευνητικά Ινστιτούτα RISE της Σουηδίας, τα οποία παρείχαν εξειδικευμένες γνώσεις για την ανάπτυξη και την ασφάλεια της γραμμής μετάδοσης κίνησης, και την PowerCell Sweden, μια εταιρεία ανάπτυξης λύσεων υδρογόνου-ηλεκτρικής ενέργειας που βασίζονται σε κυψέλες καυσίμου.

Η ανάπτυξη και η κατασκευή του πρωτοτύπου των έξι τροχών πραγματοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό στις εγκαταστάσεις της Volvo CE στο Braås της Σουηδίας – την ίδια τοποθεσία όπου γεννήθηκε το Gravel Charlie , ο πρώτος αρθρωτός μεταφορέας στον κόσμο, το 1966, δίνοντας στο Volvo HX04 το παρατσούκλι " Electric Charlie». Οι μηχανικοί του Κέντρου Τεχνολογίας στην Eskilstuna της Σουηδίας συνέβαλαν με την ανάπτυξη λογισμικού και τη γνώση που συγκεντρώθηκε μέσω του εργαστηρίου δοκιμών κυψελών καυσίμου . Αν και δεν είναι εμπορικά διαθέσιμο, πολύτιμες πληροφορίες από το concept θα ενημερώσουν αναπόφευκτα τη μελλοντική παραγωγή.

Η υποδομή φόρτισης υδρογόνου βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη. Η Shell έχει εγκαταστήσει έναν σταθμό ανεφοδιασμού υδρογόνου στην πίστα δοκιμών Volvo CE στο Braås της Σουηδίας, όπου η Volvo κατασκευάζει αρθρωτά φορτηγά από το 1966.

Η ανάπτυξη του πρωτοτύπου έξι τροχών πραγματοποιήθηκε εκεί και το εργαστήριο δοκιμών κυψελών καυσίμου βρίσκεται στο Κέντρο Τεχνολογίας στην Eskilstuna, Σουηδία.

Η λειτουργία του Volvo HX04:

Το όχημα φορτίζεται με 12 kg υδρογόνου σε περίπου 7,5 λεπτά, επιτρέποντάς του να λειτουργεί για περίπου τέσσερις ώρες. Οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν συνδυάζοντας υδρογόνο με οξυγόνο και η προκύπτουσα χημική αντίδραση παράγει ηλεκτρισμό που τροφοδοτεί το μηχάνημα. Στη διαδικασία, οι κυψέλες καυσίμου παράγουν επίσης θερμότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση της καμπίνας.



Εικόνα 4.7 Παρουσίαση του αρθρωτού μεταφορέα υδρογόνου της Volvo στην CONEXPO 2023.

4.6 Hyundai- Εκσκαφέας Υδρογόνου

Η Hyundai παρουσίασε τον νέο εκσκαφέα υδρογόνου HW155H στην έκθεση bauma 2022. «Η ανάπτυξη του πρώτου εκσκαφέα που κινείται με υδρογόνο είναι πολύ συναρπαστική», δήλωσε ο Gert Peeters, διευθυντής προϊόντων της Hyundai CE Europe. «Οι προβλέψεις μας δείχνουν ότι τα οχήματα που κινούνται με υδρογόνο θα είναι πιο οικονομικά από τα ηλεκτρικά οχήματα ή τα οχήματα που κινούνται με ντίζελ στο μέλλον. Είμαστε πεπεισμένοι ότι το υδρογόνο θα είναι στην πρώτη γραμμή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μακροπρόθεσμα». Πηγή (sae.org)

Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου που ανέπτυξε η Mobis του HW155H concept φέρεται να είναι παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται ήδη για το επιβατικό αυτοκίνητο Hyundai Nexo, το οποίο η εταιρεία είχε επιδείξει δίπλα στον εκσκαφέα στο Bauma. Οι κυψέλες για τον εκσκαφέα είναι τοποθετημένοι στο πίσω μέρος της άνω κατασκευής του μηχανήματος. Οι δεξαμενές που τις τροφοδοτούν βρίσκονται στη δεξιά πλευρά του μηχανήματος, απέναντι από την καμπίνα του χειριστή. Η ηλεκτρική ενέργεια από τη στοίβα κυψελών καυσίμου μετατρέπεται σε χρησιμοποιήσιμη ηλεκτρική ισχύ που στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την κίνηση της συμβατικής υδραυλικής αντλίας του μηχανήματος.

Το HW155H μπορεί να επιτύχει συνεχή χρόνο λειτουργίας οκτώ ωρών με ένα φορτίο καυσίμου, ισχυρίζεται η εταιρεία. «Παράγουμε την ενέργεια καθώς προχωράμε, επειδή το εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας βρίσκεται επί του σκάφους», δήλωσε ο Peter Sebold, διευθυντής προϊόντων της Hyundai CE. «Στην περίπτωσή μας, το συμπιεσμένο υδρογόνο και η χημική αντίδραση που δημιουργούμε με αυτό παράγει την ηλεκτρική ισχύ που χρησιμοποιείται από τον ηλεκτροκινητήρα της μηχανής».

Ο Sebold περιέγραψε αρκετά από τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι μηχανές με τροφοδοσία H₂ σε σχέση με τις αντίστοιχες ηλεκτρικές μπαταρίες στις μεγαλύτερες κατηγορίες μεγέθους, συμπεριλαμβανομένου του μικρότερου ανεφοδιασμού και ενός ελαφρύτερου, πιο συμπαγούς συστήματος μετάδοσης κίνησης. Ωστόσο, η Hyundai δεν είναι τυφλή για τις τρέχουσες παγίδες της προσαρμογής του υδρογόνου στη βιομηχανία εκτός αυτοκινητοδρόμων, δηλαδή το ζήτημα της υποδομής για τον ανεφοδιασμό και την αποθήκευση καυσίμων.



Εικόνα 4.8 Εκσκαφέας υδρογόνου Hyundai HW155H

4.7 Sany Group- Ανατρεπόμενο Φορτηγό και Φορτηγό Mixer

Ο όμιλος Sany ανακοίνωσε την παραγωγή ενός ανατρεπόμενου φορτηγού και ενός φορτηγού mixer που λειτουργούν με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου τα οποία έχουν ξεκινήσει για τις εγκαταστάσεις στην γραμμή παραγωγής της εταιρίας στην Κίνα.

Σύμφωνα με τη SANY, το μίξερ είναι το πρώτο στον κόσμο που τροφοδοτείται με υδρογόνο.

Επίσης εκτός από τις δυνατότητες του στις μηδενικές εκπομπές ρύπων, η Sany σημειώνει πως τα νέα οχήματα προσφέρουν και άλλα πλεονεκτήματα όπως:

- Μεγάλη διάρκεια ζωής μπαταρίας: Ένα σετ κυλίνδρων υδρογόνου με συνδυασμένη χωρητικότητα 1.680 L εξασφαλίζει απόσταση οδήγησης άνω των 500 km (310,7 μίλια), σώζοντας τους οδηγούς από το «άγχος χιλιομέτρων».
- Περισσότερη ισχύς: Με κινητήρα μεγάλης ροπής και κιβώτιο ταχυτήτων AMT, η στοίβα κυψελών καυσίμου υψηλής ισχύος διαθέτει ρυθμό μετατροπής ενέργειας άνω του 50%. Το όχημα επιδεικνύει ενισχυμένο ρυθμό επιτάχυνσης και ικανότητα αναρρίχησης.
- Βελτιωμένη προσαρμοστικότητα στις καιρικές συνθήκες: Το ενσωματωμένο σύστημα διαχείρισης θερμότητας εκτελεί αυτόματη θέρμανση και ψύξη σε ζεστές και κρύες καιρικές συνθήκες για να διατηρεί τη βέλτιστη απόδοση.
- Επιπλέον ζητήματα ασφάλειας: Λειτουργίες όπως προστασία από υψηλή θερμοκρασία, προστασία από υπερένταση, συναγερμός χαμηλής πίεσης και ανίχνευση και έλεγχος διαρροών στο σύστημα παροχής υδρογόνου εγγυώνται μια εμπειρία οδήγησης χωρίς προβλήματα.

Ο Li Tanbo, Αναπληρωτής Γενικός Διευθυντής της Επιχειρηματικής Μονάδας Γερανών της SANY, δήλωσε κατά την τελετή διάθεσης των νέων υδρογονοκίνητων οχημάτων ότι η SANY έχει εισέλθει σε μια νέα φάση στην οποία η ανάπτυξη μηχανημάτων κατασκευής τείνει προς την εφαρμογή πράσινης ενέργειας και πράσινου, ευφυούς εξοπλισμού τεχνολογίες. Η SANY σχεδιάζει να γίνει ο μεγαλύτερος πάροχος ολοκληρωμένων λύσεων καυσίμου υδρογόνου και ο νούμερο ένα κατασκευαστής ηλεκτρικών οχημάτων κατασκευής στην Κίνα εντός 5 ετών. Πηγή(oemoffhighway.com)



Εικόνα 4.9 Στις παραπάνω εικόνες βλέπουμε το ανατρεπόμενο φορτηγού και ενός φορτηγού mixer

Συμπεράσματα

Με βάση τα παραπάνω είδαμε την αναγκαιότητα σε στροφή της αγοράς στην τεχνολογία των καυσίμων του βαρέως εξοπλισμού των μεταλλείων σε πιο πράσινες λύσεις όπως είναι το υδρογόνο στις κυψέλες καυσίμων και διαφόρων υβριδικών συστημάτων σε κινητήρες φορτηγών αλλά και σκαπτικών μηχανημάτων.

Όμως παρόλη την εξέλιξη των συστημάτων αυτών, υπάρχουν κάποια θέματα τα οποία πρέπει να λυθούν όπως ο ανεφοδιασμός καυσίμου των μηχανημάτων διότι τα περισσότερα projects είναι σε δοκιμαστική μορφή, τα δίκτυα μεταφοράς του υδρογόνου στις εκάστοτε μονάδες, και το πόσο αξιόπιστες θα είναι οι λύσεις αυτών των κινητήρων στους επαγγελματίες κατά την πάροδο του χρόνου.

Απεναντίας τα μηχανήματα αυτού του τύπου παρουσιάζουν μια πολύ βελτιωμένη λειτουργία από άποψη απόδοσης ισχύος αλλά και αυτονομίας και σίγουρα καθαρότερη λειτουργία από άποψη ρύπων και τοξικών αερίων. Παρουσιάζουν ταχύτερο ανεφοδιασμό σε λίγα λεπτά το οποίο βοηθάει πολύ τους επαγγελματίες πάνω στο χρονοδιάγραμμα του έργου και ιδιαίτερα μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος η τεχνολογία κυψελών υδρογόνου.

Οι περισσότεροι κατασκευαστές του κλάδου αυτού εκπονούν συνεχή έρευνα στο πως θα αντιμετωπίσουν τα παραπάνω ζητήματα και συνάπτουν συνεργασίες πολύ μεγάλου βεληνεκούς ώστε να καταφέρουν να μειώσουν τις εκπομπές τοξικών ρύπων και να βοηθήσουν να γίνει το μέλλον όλων μας πιο πράσινο” και υγιές.

Βιβλιογραφία

1. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>
2. <https://carbonoff.gr/index.php/ksekapnisma/to-ydrogono>
3. https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/5%CE%B1_%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85_oc.pdf
4. https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/56008/%CE%9C%CE%95%CE%A4%CE%91%CE%A0%CE%A4%CE%A5%CE%A7%CE%99%CE%91%CE%9A%CE%97%20%CE%95%CE%A1%CE%93%CE%91%CE%A3%CE%99%CE%91_%CE%A6%CE%A1%CE%91%CE%9D%CE%A4%CE%96%CE%97%CE%A3%20%CE%94%CE%97%CE%9C%CE%97%CE%A4%CE%A1%CE%99%CE%9F%CE%A3.pdf?sequence=1
5. <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/24/16064>
6. <https://globalsyngas.org/syngas-technology/syngas-production/partial-oxidation/>
7. https://www.linde-gas.no/en/processes_ren/petrochemical_processing_refining/partial_oxidation/index.html
8. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095495618310726>
9. <https://www.hydrogennewsletter.com/hydrogen-production-from-coal-gasification/>
10. <https://www.intechopen.com/chapters/60944>
11. <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/12/1634>
12. <https://en.kylin-tech.com/product/13/>
13. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2451910320300715>
14. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.201601659>
15. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ee/c5ee02573g>
16. <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/12/1588>
17. https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2019/01/Wasserstoffstudie_IEA-final.pdf
18. https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/4%CE%B2_%CE%91%CE%B5%CF%81%CE%B9%CE%BF%CF%80%CE%BF%CE%AF%CE%B7%CF%83%CE%B7%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%CF%82_oc.pdf
19. <https://ikee.lib.auth.gr/record/286827/files/%CE%99%CE%A9%CE%91%CE%9A%CE%95%CE%99%CE%9C%CE%99%CE%94%CE%97%CE%A3.pdf>
20. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148122013647>
21. <https://lafec.chemeng.uowm.gr/files/goula.pdf>
22. <https://eclass.teiwm.gr/modules/document/file.php/EE193/%CE%A7%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%91%CF%80%CE%BF%CE%B8%CE%AE%CE%BA%CE%B5%CF%85%CF%83%CE%B7%20->

- [%20%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF.pdf](#)
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_storage
 24. <https://www.mdpi.com/2304-6740/9/6/45>
 25. https://www.researchgate.net/figure/Liquid-hydrogen-storage-tank-system13_fig1_348306621
 26. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/chemical-hydride>
 27. https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93organic_framework
 28. https://www.researchgate.net/figure/a-Isorectular-metal-organic-framework-IRMOF-derivatives-showing-the-evolution-of-the_fig9_308051124
 29. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ijch.201800107>
 30. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
 31. <https://nanoconvergencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40580-018-0149-y>
 32. <https://www.britannica.com/science/carbon-nanotube>
 33. https://repository-edulll.ekt.gr/edulll/bitstream/10795/2431/2/2431_3_2_3_3_%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B5%CF%82_%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82.pdf
 34. <https://www.offshore-technology.com/comment/global-hydrogen-pipeline-comparison/?cf-view>
 35. <https://www.certh.gr/dat/853831DE/file.pdf>
 36. https://tkm.tee.gr/wp-content/uploads/2018/02/HydrogenTechnology_Final.pdf
 37. <https://thesciencingteam.gr/index.php/2021/01/14/post-177/>
 38. <https://rawmathub.gr/enimerosi-gia-tin-aksiaki-alytida-proton-ylon-kai-ylikon/enimerosi-gia-ton-klado-tis-eksoryksis-proton-ylon/giati-i-kainotomia-ston-tomea-tis-eksoryksis-einai-krisimi-gia-tin-energeiaki-metavasi>
 39. <https://www.weforum.org/agenda/2023/03/understand-carbon-footprint-green-hydrogen/>
 40. <https://fuelcellsworks.com/news/hydrogen-leading-the-way-in-decarbonizing-heavy-machinery/>
 41. <https://www.forconstructionpros.com/equipment/earthmoving/article/21940605/large-machinery-oems-explore-hydrogen-future>
 42. <https://climateadaptationplatform.com/british-company-pioneers-hydrogen-powered-engine-production/>
 43. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/polymer-electrolyte-fuel-cell>
 44. https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B7_%CE%BA%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85
 45. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-an-alkaline-fuel-cell-AFC-2_fig2_268811074
 46. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-Direct-Methanol-Fuel-Cell-DMFC-This-fuel-cell-uses_fig4_342937203

47. https://www.bbc.com/news/business-59576867?fbclid=IwAR2UZjqrEzptVVYFBpWY1WI68C59i3hts2nGnqyi_Etv19-ddtyvgWZM-Y4
48. <https://energynews.biz/300-ton-quarry-dump-truck-converted-to-hydrogen/?fbclid=IwAR188U-K-ixHbeUH63LxkNIO8HKcb5pV6-TKpPAWuAymT-1ahxQt3ZA1nz4>
49. <https://fuelcellsworks.com/news/hydrogen-leading-the-way-in-decarbonizing-heavy-machinery/>
50. <https://www.nenergybusiness.com/projects/mogalakwena-platinum-mine-limpopo-province/>
51. <https://www.thehindubusinessline.com/news/jcbs-hydrogen-powered-vehicles-become-a-reality-awaiting-mass-production/article67291710.ece>
52. <https://www.fleetnews.co.uk/news/truck-news/2023/02/09/jcb-hydrogen-powered-digger-given-permission-to-test-on-uk-roads>
53. <https://www.highwaysmagazine.co.uk/JCB-unveils-worlds-first-hydrogen-powered-digger-/12111#>
54. <https://www.dieselprogress.com/news/jcb-develops-hydrogen-fueled-engine/8012602.article>
55. <https://www.profi.co.uk/news/jcb-tests-hydrogen-powered-telehandler/>
56. <https://www.farmersjournal.ie/machinery/news/jcb-hydrogen-engine-on-the-brink-of-commercial-production-742012>
57. <https://asia.nikkei.com/Business/Engineering-Construction/Komatsu-aims-for-lead-in-hydrogen-powered-mining-trucks?fbclid=IwAR1ZGJpd8eFhfRb2V8eT04pRGP7Oyw6SmhLFJcjqm7rNsIzC2-4593iw4gU>
58. <https://www.electrive.com/2022/07/04/cummins-komatsu-team-up-on-h2-fuel-cell-trucks-for-mining-operations/>
59. <https://www.komatsu.com/en/newsroom/2021/zero-emission-equipment-solutions/>
60. <https://www.volvoce.com/global/en/news-and-events/news-and-stories/2022/volvo-ce-starts-testing-of-the-worlds-first-prototype-hydrogen-articulated-hauler/>
61. <https://mercadovial.tv/2023/05/04/conexpo-2023-escandinavia-del-plata-volvo-ce-lanzamientos-y-electro-movilidad/>
62. <https://www.komatsu.eu/en/news/komatsu-announces-new-concept-hydrogen-excavator>
63. <https://www.hyundai-ce.eu/en/lp/bauma2022>
64. <https://www.sae.org/news/2022/10/hyundai-h2-and-excavators>
65. <https://www.worldhighways.com/daily-news/news/bauma-2022/hyundai-unveils-hydrogen-wheeled-excavator-concept>
66. https://www.earthmoversmagazine.co.uk/news/view,hyundai-hw155h-concept-with-hydrogen-fuel-cell_5589.htm
67. <https://www.oemoffhighway.com/electronics/power-systems/press-release/21354244/sany-america-sany-introduces-hydrogen-fuel-cell-construction-vehicles>
68. https://www.sanyglobal.com/press_releases/703/

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1 Πίνακας ιδιοτήτων του υδρογόνου

Εικόνα 2.2 Σχήμα παραδοσιακής μονάδας αναμόρφωσης μεθανίου για παραγωγή υδρογόνου

Εικόνα 2.3-2.4 Απεικόνιση της διεργασίας της μερικής οξείδωσης

Εικόνα 2.5 εννοιολογικό σχήμα ενός αυτοθερμικού αναμορφωτή (ATR) Πηγή: *IDTechEx*

Εικόνα 2.6 Μπλοκ διάγραμμα για αεριοποίηση άνθρακα (Πηγή: hydrogennewsletter.com)

Εικόνα 2.7 Γραφική περίληψη ηλεκτρόλυσης (Πηγή: intechopen.com)

Εικόνα 2.8 Γενικό σχήμα και λειτουργία ενός στοιχείου αλκαλικής ηλεκτρόλυσης (Πηγή: mdpi.com)

Εικόνα 2.9 Απεικόνιση λειτουργίας PEM (Πηγή en.kylin-tech.com)

Εικόνα 2.10 Τρόπος λειτουργίας SOEC

Εικόνα 2.11 Αναπαράσταση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε έναν φωτοκαταλύτη

Εικόνα 2.12 Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών που εμπλέκονται σε ένα θερμοχημικό οδόσ μετατροπής, με βάση τη λιγνοκυτταρινική βιομάζα

Εικόνα 2.13 Απεικόνιση λειτουργίας αντιδραστήρα (APR)

Εικόνα 2.14: Σύστημα παραγωγής υδρογόνου & μεθανίου από υγρή βιομάζα, σε δύο στάδια

Εικόνα 2.15 Δεξαμενή υγρού υδρογόνου στο διαστημικό κέντρο Κένεντι της NASA (Πηγή wiki)

Εικόνα 2.16 Ογκομετρικές έννοιες αποθήκευσης προσροφητικού και καθαρού υδρογόνου

Εικόνα 2.17 Ανάλυση δεξαμενής υγροποιημένου υδρογόνου

Εικόνα 2.18 Διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου σε μεταλλικό ιδρυτή

Εικόνα 2.19 Αποθήκευσης υδρογόνου σε μοριακή μορφή σε διάφορα πορώδη υλικά

Εικόνα 2.20 Σύνθεση του MIL-101 MOF. Κάθε πράσινο οκτάεδρο αποτελείται από ένα άτομο Cr στο κέντρο και έξι άτομα οξυγόνου (κόκκινες μπάλες) στις γωνίες

Εικόνα 2.21 Σχέδιο αποτύπωσης (IRMOF)

Εικόνα 2.22 Διάφορες μιδαζολικές ενώσεις

Εικόνα 2.23 Απεικόνιση και Σύνθεση των (COF)

Εικόνα 2.24 Στιγμιότυπα από υπολογισμούς GCMC προσρόφησης υδρογόνου σε δέσμες SiCNT (πάνω) και CNT (κάτω)

Εικόνα 2.25 Σύνθεση και εφαρμογές νανοσωλήνων βορίουαζώτου

Εικόνα 2.26 Απεικόνιση νανοσωλήνων άνθρακα

Εικόνα 2.27 Παγκόσμιο προγραμματισμένο και ανακοινωμένο μήκος αγωγού υδρογόνου κατά βασικές περιοχές 2023-2027 (σε km)

Εικόνα 2.28 Απεικόνιση του ενεργειακού αποτυπώματος άνθρακα του πράσινου υδρογόνου

Εικόνα 3.1 Εξισώσεις Nernst

Εικόνα 3.2 (α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου. (β) Εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου.

Εικόνα 3.3 Σχηματική κυψέλη καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερούς (PEM)

Εικόνα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση αλκαλικής κυψέλης καυσίμου (PAFC)

Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση της κυψέλης καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC)

Εικόνα 4.1 Πηγή Climate adaption platform

Εικόνα 4.2 Λατομείο πλατίνας Mogalakwena

Εικόνα 4.3 Εκσκαφέας Υδρογόνου της JCB μπροστά και πίσω μονάδα ανεφοδιασμού καυσίμου

Εικόνα 4.4 Τηλεχειριστής Υδρογόνου JCB σε λειτουργία

Εικόνα 4.5 Λανσάρισμα της εταιρίας για το φορτηγό που θα κινείται με υδρογόνο

Εικόνα 4.6 Υδραυλικός Εκσκαφέας υδρογόνου της Komatsu

Εικόνα 4.7 Παρουσίαση του αρθρωτού μεταφορέα υδρογόνου της Volvo στην CONEXPO 2023

Εικόνα 4.8 Εκσκαφέας υδρογόνου Hyundai HW155H

Εικόνα 4.9 Στις παραπάνω εικόνες βλέπουμε το ανατρεπόμενο φορτηγού και ενός φορτηγού mixer