



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας

Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρύπανση και
Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας

Διπλωματική Εργασία

Παραγωγή υδρογόνου με φωτοκαταλυτική διάσπαση του ύδατος
και αποθήκευσή του ως μεταλλικό υδρίδιο

Νικόλαος Μπολτέτσος

Επιβλέπων καθηγητής: Σοφοκλής Μακρίδης

Πάτρα, Μάιος 2022

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

Παραγωγή υδρογόνου με φωτοκαταλυτική διάσπαση του ύδατος
και αποθήκευσή του ως μεταλλικό υδρίδιο

Νικόλαος Μπολτέτσος

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Σοφοκλής Μακρίδης

Βάκρος Ιωάννης

Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμ. Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πανεπιστήμιο Πατρών

Μέλος ΣΕΠ ΕΑΠ

Πάτρα, Μάιος 2022

Περίληψη

Το υδρογόνο είναι ένας νέος ενεργειακός φορέας που έχει προσελκύσει το παγκόσμιο ενδιαφέρον. Θεωρείται από πολλούς ερευνητές ως το μελλοντικό ενεργειακό νόμισμα του πλανήτη, καθώς το μεγάλο του πλεονέκτημα είναι οι μηδενικοί περιβαλλοντικοί ρύποι που παράγονται κατά την καύση του. Στην περίπτωση που επιλεγεί ως τροφοδοσία το νερό, τότε το υδρογόνο αποκτά ακόμη ένα σημαντικό πλεονέκτημα, την αφθονία της πρώτης ύλης.

Οι κυριότερες τροφοδοσίες για την παραγωγή του υδρογόνου είναι κυρίως οι αέριοι και υγροί υδρογονάνθρακες, ενώ ακολουθούν κατά σειρά παραγόμενης ποσότητας η βιομάζα και τέλος η υδρόλυση του νερού. Παρά το γεγονός πως το παραγόμενο υδρογόνο από την διάσπαση του νερού αποτελεί ένα μικρό κλάσμα της συνολικής ποσότητάς του, το νερό παρουσιάζεται ως η πιο ελπιδοφόρα πρώτη ύλη. Η τεχνολογική εξέλιξη των αντιδραστήρων και τη διεύρυνση της ανθρώπινης γνώσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, και την μετατροπή της σε κλίμακα οικονομίας δημιουργώντας ένα εντελώς διαφορετικό ενεργειακό επίπεδο.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η παρουσίαση όλων των πρώτων υλών, καθώς και των καθιερωμένων τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται στη σημερινή βιομηχανία για την παραγωγή υδρογόνου. Ιδιαίτερη επισήμανση γίνεται για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού τονίζοντας τα χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες, την επίδραση της μορφολογίας τους, καθώς και την ενίσχυσή τους με άλλες ουσίες. Τέλος αναφέρονται οι μέθοδοι αποθήκευσης και διανομής του υδρογόνου ως τελικό προϊόν, με έμφαση τις ενώσεις των υδριδίων.

Η μελέτη αυτής της διπλωματικής εργασίας βασίστηκε στη βιβλιογραφική αναζήτηση μεθόδων παραγωγής υδρογόνου, από βάσεις δεδομένων και επιστημονικά περιοδικά.

Είναι πλέον σαφές ότι το υδρογόνο κατέχει ένα σημαντικό ρόλο για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ η μελλοντική του εξέλιξη, σε σύγκριση με τους άλλους ενεργειακούς φορείς και κυρίως τα ορυκτά καύσιμα, είναι ικανή να προκαλέσει διαφοροποίηση των σχέσεων αλληλεξάρτησης ανάμεσα στα κράτη. Είναι σημαντικό να συνεχιστούν οι έρευνες και οι μελέτες, ώστε να βρεθούν τρόποι με τους οποίους το υδρογόνο μπορεί να συμβάλει στην επίτευξη ενός οικονομικού βιώσιμου ενεργειακού μέλλοντος, διατηρώντας το περιβάλλον καθαρό και κυρίως χωρίς να μειώνει περαιτέρω τους ήδη εξαντλημένους φυσικούς πόρους.

Λέξεις – Κλειδιά

Υδρογόνο, Φωτοκατάλυση, Φωτοκαταλύτες, Μεταλλικό Υδρίδιο.

Hydrogen production by photocatalytic decomposition of water and its storage as a metal hydride

Nikolaos Mpoltsos

Abstract

Hydrogen is a new energy carrier that has attracted worldwide interest. It is considered by many researchers as the future energy currency of the planet, as its great advantage is the zero environmental pollutants produced during its combustion. If water is chosen as the feed, then hydrogen gains another important advantage, the abundance of raw material.

The main supplies for the production of hydrogen are mainly gaseous and liquid hydrocarbons, followed by biomass and finally the hydrolysis of water. Despite the fact that the hydrogen produced by the splitting of water is a small fraction of its total amount, water is presented as the most promising raw material. The technological development of reactors and the expansion of human knowledge about renewable energy sources, will result in increased hydrogen production through the electrolysis of water, and its conversion to economical scale creating a completely different energy level.

The purpose of this paper is to present all the raw materials, as well as the established technologies used in today's industry for the production of hydrogen. Special emphasis is placed on the photocatalytic decomposition of water, emphasizing the characteristics of the materials used as photocatalysts, the effect of their morphology, as well as their reinforcement with other substances. Finally, the methods of storage and distribution of hydrogen as a final product are mentioned, with emphasis on the compounds of hydrides.

The study of this dissertation was based on the bibliographic search of hydrogen production methods, from databases and scientific journals.

It is now clear that hydrogen has an important role to play in meeting global energy needs, and its future development, compared to other energy sources and especially fossil fuels, is capable of diversifying interdependence between states. . It is important to continue research and studies to find ways in which hydrogen can contribute to an economically sustainable energy future, keeping the environment clean and, above all, without further reducing already depleted natural resources.

Keywords

Hydrogen, Photocatalysis, Photocatalysts, Metal Hydride.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	iv
Abstract.....	vii
Περιεχόμενα.....	viii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων.....	
Κατάλογος Πινάκων.....	
Συντομογραφίες & Ακρονύμια.....	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	1
1.1 ΤΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	1
1.1.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	1
1.1.2 ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	2
1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	3
1.2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	3
1.2.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	5
1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	6
1.3.1 ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΚΑΙ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	7
1.3.2 ΑΛΛΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	8
1.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ	
ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	9
1.4.1 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ.....	9
1.4.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	10
1.5 ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	15
2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	15
2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	15
2.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΤΜΟΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (SR).....	17
2.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΡΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (POX).....	20
2.4.1 ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΜΕΡΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ.....	22
2.4.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΡΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ (CPO).....	26
2.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΤΜΟΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ (OSR).....	27
2.5.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΑΤΜΟΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ.....	28
2.5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	30

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....</u>	<u>31</u>
<u>3.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....</u>	<u>31</u>
<u>3.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ.....</u>	<u>31</u>
<u>3.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....</u>	<u>32</u>
<u>3.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....</u>	<u>34</u>
<u>3.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....</u>	<u>36</u>
<u>3.5.1 ΑΜΕΣΗ ΒΙΟΦΩΤΟΛΥΣΗ (DIRECT BIOPHOTOLYSIS).....</u>	<u>37</u>
<u>3.5.2 ΕΜΜΕΣΗ ΒΙΟΦΩΤΟΛΥΣΗ (INDIRECT BIOPHOTOLYSIS).....</u>	<u>38</u>
<u>3.5.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΝΕΡΟΥ (BIOLOGICAL WATER–GAS SHIFT REACTION, BWGS).....</u>	<u>39</u>
<u>3.5.4 ΦΩΤΕΙΝΗ ΖΥΜΩΣΗ (PHOTO-FERMENTATION).....</u>	<u>39</u>
<u>3.5.5 ΣΚΟΤΕΙΝΗ ΖΥΜΩΣΗ (DARK-FERMENTATION).....</u>	<u>40</u>
<u>3.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΝΕΡΟΥ.....</u>	<u>40</u>
<u>3.7 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....</u>	<u>41</u>
<u>3.8 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΠΑΡΟΧΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ.....</u>	<u>42</u>
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....</u>	<u>47</u>
<u>4.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.....</u>	<u>47</u>
<u>4.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....</u>	<u>49</u>
<u>4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....</u>	<u>51</u>
<u>4.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....</u>	<u>53</u>
<u>4.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....</u>	<u>57</u>
<u>4.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....</u>	<u>58</u>
<u>4.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΝΙΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (DOPING) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....</u>	<u>60</u>
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....</u>	<u>62</u>
<u>5.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....</u>	<u>62</u>
<u>5.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΣΥΜΠΙΕΣΗ.....</u>	<u>63</u>
<u>5.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ.....</u>	<u>65</u>

5.4	ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	68
5.5	ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	69
5.5.1	ΖΕΟΛΙΘΟΙ.....	70
5.5.2	ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ.....	71
5.5.3	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	72
5.5.4	ΑΛΛΑ ΥΛΙΚΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	73
5.6	ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	73
5.6.1	ΥΔΡΙΔΙΑ.....	74
5.6.2	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΔΡΙΔΙΑ (Complex Hydrides).....	76
5.6.3	ΣΥΝΘΕΤΑ ΒΟΡΟΪΔΡΙΔΙΑ (Complex Borohydrides).....	76
5.6.4	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ (Complex Aluminum Hydrides).....	77
5.6.5	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (Complex Transition Metal Hydrides).....	78
5.7	ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	78
5.7.1	ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΔΙΚΤΥΟΥ ΣΩΛΗΝΩΣΕΩΝ.....	79
5.7.2	ΑΛΛΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	80
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	81
	Βιβλιογραφία.....	84

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

<u>Εικόνα 2.1: Απεικόνιση της διεργασίας CSR για το μεθάνιο (Michael Matzen et al, 2015).....</u>	<u>18</u>
<u>Εικόνα 2.2: Παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας της μερικής οξείδωσης (Nikolaidis et al, 2017).....</u>	<u>21</u>
<u>Εικόνα 2.3: Αντιδραστήρας μερικής οξείδωσης (Climate-Policy-Watcher, 2020).....</u>	<u>23</u>
<u>Εικόνα 2.4: Λειτουργία μεμβράνης για τον διαχωρισμό του οξυγόνου από τον αέρα (Deibert et al, 2017).....</u>	<u>26</u>
<u>Εικόνα 2.5: Τυπικός βιομηχανικός αντιδραστήρας οξειδωτικής ατμοαναμόρφωσης (Armor, 1999).....</u>	<u>28</u>
<u>Σχήμα 1.1: Απεικόνιση των ισότοπων του ατόμου του υδρογόνου (Wikipedia,2021).....</u>	<u>2</u>
<u>Σχήμα 1.2: Απεικόνιση μοριακών ενώσεων του υδρογόνου με άλλα στοιχεία (Wikipedia, 2021).....</u>	<u>2</u>
<u>Σχήμα 1.3: Απεικόνιση του μοριακού υδρογόνου με ταυτόχρονη απεικόνιση του ηλεκτρικού νέφους (Wikipedia, 2021).....</u>	<u>4</u>
<u>Σχήμα 1.4: Δεσμοί υδρογόνου στο μόριο του νερού (Wikipedia, 2021).....</u>	<u>5</u>
<u>Σχήμα 1.5: Κυψελίδα υδρογόνου (Wikipedia, 2021).....</u>	<u>7</u>
<u>Σχήμα 2.1: Μέθοδοι παρασκευής υδρογόνου ανάλογα της χρήσης οξειδωτικού (Klimi, 2019).....</u>	<u>17</u>
<u>Σχήμα 3.1: Πυρόλυση βιομάζας προς παραγωγή βιοελαίου, εξανθρακώματος (char) και μη συμυκνώσιμων αερίων (Ζουμπούλης et al, 2015).....</u>	<u>32</u>
<u>Σχήμα 3.2: Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση της βιομάζας με την μέθοδο HyPr-RING (Smolinski, 2010).....</u>	<u>35</u>
<u>Σχήμα 3.3: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρολυτικής διάσπασης νερού (Liu et al, 2020)....</u>	<u>42</u>
<u>Σχήμα 3.4: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο (Liu et al,2020).....</u>	<u>43</u>

<u>Σχήμα 3.5: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο (Liu et al, 2020).....</u>	<u>43</u>
<u>Σχήμα 3.6: Διαδικασία παραγωγής υδρογόνου μέσω διάστασης του νερού (Lipovetsky, 2002).....</u>	<u>45</u>
<u>Σχήμα 4.1: Οι κυριότερες διεργασίες για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο(Acar et al, 2016).....</u>	<u>47</u>
<u>Σχήμα 4.2: Απεικόνιση της δημιουργίας ηλεκτρονίων και οπών μέσω της χρήσης ηλιακής ενέργειας (Liu et al, 2020).....</u>	<u>49</u>
<u>Σχήμα 4.3: Διαγραμματική σύγκριση των VB και CB δυναμικών του φωτοκαταλύτη με τα αντίστοιχα του νερού (Liu et al, 2020).....</u>	<u>50</u>
<u>Σχήμα 4.4:Παραγωγή H₂ και O₂ κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού (Liu et al, 2020).....</u>	<u>51</u>
<u>Σχήμα 4.5: Απεικόνιση των κυριότερων παραγόντων για την παραγωγή έναν φωτοκαταλύτη (Acar et al, 2016).....</u>	<u>53</u>
<u>Σχήμα 4.6: Απεικόνιση τμήματος Φωτοκαταλύτη (SrTiO₃), στο οποίο προστέθηκε με doping ποσότητα NaBH₄ (Liu et al, 2020).....</u>	<u>61</u>
<u>Σχήμα 5.1: Μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου (Zuttel et al,2008).....</u>	<u>62</u>
<u>Σχήμα 5.2:Απαιτούμενη μηχανική ενέργεια για την συμπίεση του υδρογόνου με ταυτόχρονη αναφορά στα δαπανώμενα ποσοστά της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του υδρογόνου (Eberle et al, 2009).....</u>	<u>63</u>
<u>Σχήμα 5.3: Απεικόνιση τυπικής μονάδας αποθήκευσης υγροποιημένου υδρογόνου (Klell, 2010).....</u>	<u>66</u>
<u>Σχήμα 5.4: διάγραμμα μεταβολής πίεσης συναρτήσει του χρόνου (Klell, 2010).....</u>	<u>67</u>
<u>Σχήμα 5.5: Απεικόνιση του εσωτερικού μιας δεξαμενής υδρογόνου (Klell, 2010).....</u>	<u>68</u>
<u>Σχήμα 5.6: Απεικόνιση της δομής του φουλερενίου με ετεροάτομα τιτανίου (Ti) (Niaz et al, 2015).....</u>	<u>71</u>

Κατάλογος Πινάκων

<u>Πίνακας 1.1: Ιδιότητες του υδρογόνου (Μακρίδης, 2006).....</u>	<u>6</u>
<u>Πίνακας 2.1: Μέση σύσταση του φυσικού αερίου (Malek Mezni, 2015).....</u>	<u>18</u>
<u>Πίνακας 3.1: Σύγκριση των ιδιοτήτων των ενζύμων νιτρογενάση και υδρογονάση (Meng et al, 2004).....</u>	<u>37</u>
<u>Πίνακας 3.2: Βασικότερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από νερό (Acar et al, 2016)...</u>	<u>41</u>
<u>Πίνακας 4.1: Σημαντικές συνθήκες και παράμετροι δραστηριότητας φωτοκαταλύτες (Liu et al, 2020).....</u>	<u>59</u>
<u>Πίνακας 5.1: Τιμές φυσικών ιδιοτήτων από επιλεγμένα σύνθετα υδρίδια του αλουμινίου (Weidenthaler and Felderhoff, 2010).....</u>	<u>77</u>
<u>Πίνακας 5.2: Τιμές φυσικών ιδιοτήτων από επιλεγμένα σύνθετα υδρίδια με μέταλλα μετάπτωσης (Weidenthaler and Felderhoff, 2010).....</u>	<u>78</u>

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

- AQE - Apparent Quantum Efficiency - Φαινόμενη κβαντική απόδοση
- ATR - Auto thermal Reforming - Αυτόθερμη αναμόρφωση
- BWGS - biological water–gas shift reaction - Βιολογική αντίδραση μετατόπισης νερού
- CB - Conduction Band - Ζώνης αγωγιμότητας
- CPO - Catalytic Partial Oxidation - Καταλυτική μερική οξείδωση
- HCHs - Hydrogen Clathrate Hydrates - Υδατικά Έγκλειστα Συμπλέγματα H₂
- HCPs - Hypercrosslinked polymers - Υπερδιασυνδεδεμένα πολυμερή
- HPGH₂ - High Pressure Gaseous Hydrogen - (αποθήκευση) υψηλής πίεσης αερίου υδρογόνου
- HyPr-RING - Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification - καινοτόμος ολοκληρωμένη αντίδραση αεριοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου
- LHV - Lower Heating Value - Κατώτερη θερμογόνος δύναμη
- MOFs - Membrane based on metal Organic Frame works- Μεμβράνες που βασίζονται σε μεταλλικά οργανικά πλαίσια
- OQE - Overall Quantum Efficiency - Συνολική κβαντική απόδοση
- OSR - Oxidation Steam Reforming -Οξειδωτική ατμοαναμόρφωση
- PCO - Organic Photocatalytic Oxidations - Οργανικές φωτοκαταλυτικές οξειδώσεις
- PIMs - Polymers of intrinsic microporosity - Μικροπορώδη πολυμερή
- POX - Partial Oxidation - Μερική οξείδωση
- PSA - Pressure Swing Adsorption - Προσρόφηση υψηλής πίεσης με εναλλαγή πύργων προσρόφησης -εκρόφησης
- SR- Steam reforming - Αναμόρφωση ατμού
- THF - τετραϋδροφουράνιο
- VB - Valence Band - Ζώνης σθένους
- WGS, WGSR - Water Gas Shift Reaction - Αντίδραση Μετατόπισης
- ΑΠΕ - Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1.1 ΤΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο (H_2), αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά ως ξεχωριστό χημικό στοιχείο το 1766 από τον Χένρι Κάβεντις (Henry Cavendish), ο οποίος παρατήρησε το αέριο που παραγόταν μέσω της αντίδρασης ρινισμάτων σιδήρου με διαλύματα οξέων. Το 1783, ο Αντουάν Λαβουαζιέ (Antoine Lavoisier) ονόμασε το νέο χημικό στοιχείο «υδρογόνο» (από τις ελληνικές λέξεις «ύδωρ» και «γεννώ») (Wikipedia, 2021).

Το υδρογόνο είναι το πιο διαδομένο στοιχείο στο σύμπαν, του οποίου μάλιστα αποτελεί το 75% της συνολικής του μάζας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της αφθονίας είναι η σύνθεση των άστρων, η οποία αποτελείται κυρίως από υδρογόνο σε κατάσταση πλάσματος. Ο ήλιος του πλανητικού μας συστήματος βασίζεται στην πυρηνική σύντηξη. Σύμφωνα με την πυρηνική σύντηξη του υδρογόνου, η ένωση τεσσάρων ατόμων υδρογόνου προκαλούν την παραγωγή 1 μορίου του αερίου ηλίου (He) με ταυτόχρονη έκλυση μιας τεράστιας ποσότητας ενέργειας, η οποία είναι απαραίτητη για την επιβίωση του ανθρώπινου είδους. Στην Γη βρίσκεται σπάνια στην μοριακή του μορφή, λόγω της μεγάλης του δραστηριότητας, ενώ είναι πολύ διαδομένο στην ατομική του μορφή, σχηματίζοντας οργανικές και ανόργανες ενώσεις με άλλα στοιχεία. Στη γη βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή του οξειδίου του, το νερό (H_2O), ενώ επίσης βρίσκεται σε αφθονία στους υδρογονάνθρακες με γενικό τύπο C_xH_y

Το υδρογόνο ως καύσιμο αντιμετωπίζεται με πολύ επιφύλαξη, λόγω της εξαιρετικά εύφλεκτης φύσης του, αλλά δεδομένου των ενεργειακών και κυρίως των περιβαλλοντικών του χαρακτηριστικών, αντιμετωπίζεται ως ένα πολύ ενδιαφέρον καύσιμο. Το υδρογόνο μπορεί να ληφθεί από πηγές ορυκτών καυσίμων (όπως το φυσικό αέριο), αλλά και από ανανεώσιμες πηγές (νερό). Εάν συνυπολογιστεί ότι κατά την καύση του παράγεται νερό ως μοναδικό προϊόν, ενώ δεν υπάρχουν άλλα παραπροϊόντα, τότε γίνεται ολοφάνερη η σημασία του ως καύσιμο, αλλά και ως ένας φορέας ενέργειας, δηλαδή σαν ένας συσσωρευτής για μετέπειτα αξιοποίηση του.

1.1.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ο ατομικός αριθμός του υδρογόνου είναι 1, που σημαίνει ότι ο πυρήνας του αποτελείται από 1 πρωτόνιο ενώ η ατομική του μάζα ισούται με 1,00794 amu, με αποτέλεσμα να είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Από τα ισότοπα του υδρογόνου τα σταθερά είναι 3, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα είναι ασταθή και ως επί το πλείστον

Στο σχήμα 1.2 αναφέρονται οι χημικοί δεσμοί των «δυσδικών υδριδίων» που αποτελούνται από υδρογόνο και άλλα στοιχεία, χωρίς αλυσοποίηση. Σχεδόν όλα τα στοιχεία σχηματίζουν δυσδικές ενώσεις του υδρογόνου, με εξαίρεση τα: He, Ne, Ar, Kr, Pm, Os, Ir, Rn, Fr και Ra.

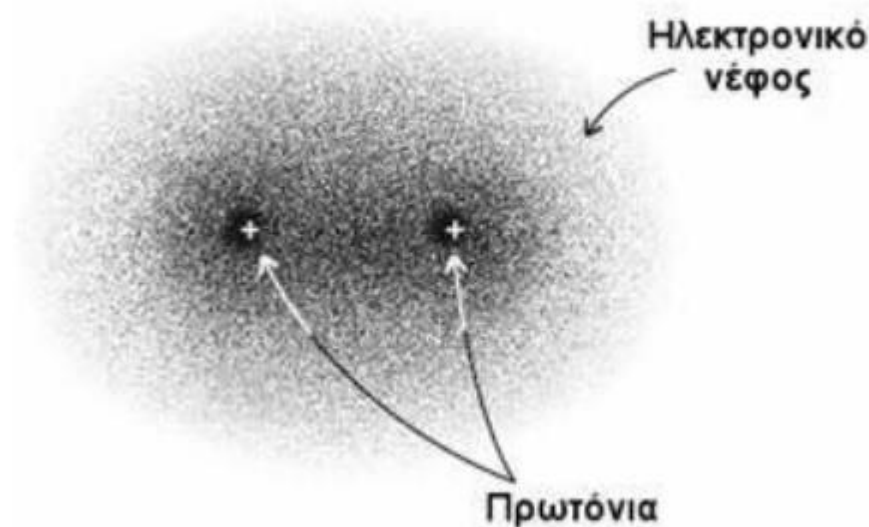
1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο δύναται να χρησιμεύσει ως πηγή ενέργειας μέσω της ενέργειας που απελευθερώνεται από την καύση του με το οξυγόνο, αλλά και ως φορέας ενέργειας όπου η ενέργεια αποθηκεύεται στην χημική του δομή για μετέπειτα αξιοποίηση. Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε τόσο την παραγωγή του υδρογόνου, όσο και την κατανάλωσή του, θα πρέπει πρώτα να κατανοήσουμε τις ιδιότητές του, τόσο τις φυσικές όσο και τις χημικές.

1.2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο περιέχεται σε μεγάλο βαθμό τόσο σε ορυκτά, όσο και σε ζωντανούς οργανισμούς. Μάλιστα η περιεκτικότητά του στις οργανικές ενώσεις είναι τόσο μεγάλη που πολλές φορές ξεπερνάει και την αντίστοιχη του άνθρακα ανά mol. Το υδρογόνο βρίσκεται σε κάθε οργανική ένωση που υπάρχει στο σώμα μας, όπως ένζυμα, αμινοξέα, ορμόνες, στα μόρια του DNA, αλλά και του RNA, ενώ επίσης βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στις τροφές που καταναλώνουμε με τη μορφή πρωτεϊνών, υδρογονανθράκων και λιπών.

Το μόριο του υδρογόνου φαίνεται στο σχήμα 1.3 όπου διακρίνονται τόσο τα δύο πρωτόνια του κάθε ατόμου του υδρογόνου, όσο και τα ηλεκτρόνια τους. Σύμφωνα με τη κβαντομηχανική θεωρία, το ηλεκτρόνιο δεν είναι εστιασμένο σε ένα συγκεκριμένο σημείο, αλλά διάσπαρτο στο χώρο ανάμεσα και γύρω στα άτομα. Η πιθανότητα εύρεσης των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένο χώρο δεν είναι παντού η ίδια, αλλά διαφοροποιείται ανάλογα τη σχετική θέση τους, καθώς και την απόστασή τους από τους πυρήνες.



Σχήμα 1.3: Απεικόνιση του μοριακού υδρογόνου με ταυτόχρονη απεικόνιση του ηλεκτρικού νέφους (Wikipedia, 2021)

Στο ανωτέρω σχήμα διακρίνονται οι διαφοροποιημένες περιοχές ανάλογα με την πυκνότητα. Οι σκουρότερες περιοχές δείχνουν αυξημένη πιθανότητα εύρεσης των ηλεκτρονίων σε εκείνο το σημείο.

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως ιδανικό αέριο, αλλά σπάνια απαντάται σε καθαρή μορφή. Η χρήση του υδρογόνου γίνεται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας, ενώ η ιδιότητά του να μην προκαλεί αραίωση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, δεν το εντάσσει στις βλαβερές ουσίες για την υγεία. Όπως αναφέρθηκε το υδρογόνο είναι εύφλεκτο, άχρωμο, άοσμο, άγευστο και εμφανίζεται στη φύση ως διατομικό. Το υδρογόνο υγροποιείται στην θερμοκρασία των 20,29 K (-252,87 °C), ενώ μετατρέπεται σε στερεό στην θερμοκρασία των 14,02 K (-259,14 °C). Οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης όπου το υδρογόνο συνυπάρχει ταυτόχρονα σε στερεά, υγρή και αέρια κατάσταση (τριπλό σημείο) είναι 13,8 K (-259,36 °C) και 7,04 kPa (0,0695 atm) αντίστοιχα. Η πρώτη φορά που πραγματοποιήθηκε η υγροποίηση του υδρογόνου ήταν το 1898 από τον Άγγλο χημικό Τζέιμς Ντιούαρ (James Dewar). Η αποθήκευση του έγινε στο ομώνυμο δοχείο, το οποίο βρίσκει πολλών εφαρμογών μέχρι και σήμερα (Wikipedia, 2021)

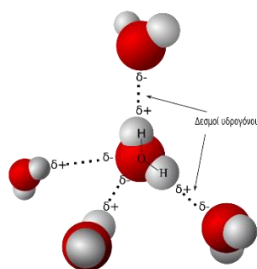
Το καθαρό μοριακό υδρογόνο απαντάται σπάνια στον πλανήτη μας (δεν ξεπερνά το 1%), λόγω της πολύ μικρής πυκνότητάς του. Η πυκνότητα είναι 0,0899 kg/m³ στους 0°C με αποτέλεσμα να είναι το ελαφρύτερο αέριο στην ατμόσφαιρα της Γης και σαφέστατα πιο ελαφρύ από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτή η χαμηλή πυκνότητα, ωθεί το υδρογόνο στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας και τελικά στην διαφυγή του από τις βαρυτικές δυνάμεις του πλανήτη.

1.2.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Σε κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία: 25 °C) το υδρογόνο δεν αντιδρά με άλλες ουσίες, λόγω της μεγάλης ενέργειας ενθαλπίας (436 kJ/mol) για την διάσπαση του δεσμού H-H. Αυτή η μεγάλη ενέργεια προσδίδει στο μόριο του υδρογόνου μεγάλη σταθερότητα, το οποίο μπορεί να διασπαστεί μόνο με την παροχή ακόμη μεγαλύτερης ποσότητας ενέργειας. Παρά την σταθερότητα του μοριακού υδρογόνου, προκαλείται καύση του σε μεγάλη θερμοκρασία, ενώ ταυτόχρονα εκλύεται ενέργεια της τάξης των 286 kJ/mol (Wikipedia, 2021). Αυτήν την ενέργεια είναι τόσο σημαντική που έχει μετατρέψει το υδρογόνο σε ένα από τα καλύτερα καύσιμα και κυρίως με ακόμη μεγαλύτερες προοπτικές για το μέλλον. Η προαναφερόμενη αντίδραση καύσης, είναι η $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Το υδρογόνο λόγω της δομικής του ιδιομορφίας είναι από τα κυριότερα στοιχεία που σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς. Η ιδιομορφία του στηρίζεται στην εξωτερική του στοιβάδα που μπορεί να έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, όμως με την προσθήκη ενός ακόμη αποκτά τη δομή ευγενούς αερίου. Το υδρογόνο δεν μπορεί να προσφέρει το μοναδικό του ηλεκτρόνιο σε ένα ηλεκτραρνητικό άτομο, αλλά μπορεί να το συνεισφέρει σχηματίζοντας έτσι χημικές ενώσεις στις οποίες τα συνεισφερόμενα ηλεκτρόνια, ανήκουν ταυτόχρονα και στα δύο άτομα. Οι σημαντικότερες χημικές ενώσεις του υδρογόνου, οι οποίες ανήκουν στις πρώτες ύλες για την παραγωγή του σε μεγάλη κλίμακα, είναι το νερό (H₂O) και το φυσικό αέριο καθώς το βασικό του συστατικό είναι το μεθάνιο (CH₄). Οι δύο παραπάνω ενώσεις είναι ομοιοπολικές.

Επίσης το μικρό φορτίο του υδρογόνου, το οποίο μετατοπίζεται προς το ηλεκτραρνητικό άτομο (πχ οξυγόνο), έχει ως αποτέλεσμα να υπάρξει πόλωση στον πυρήνα του. Αυτή η πόλωση είναι αρκετή, ώστε σε διπλανά μόρια να δημιουργηθούν επιπλέον ασθενείς δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του υδρογόνου με άλλα ηλεκτραρνητικά στοιχεία. Αυτοί οι δεσμοί ονομάζονται δεσμοί υδρογόνου. Στο σχήμα 1.4 απεικονίζονται οι δεσμοί υδρογόνου του μορίου του νερού.



Σχήμα 1.4: Δεσμοί υδρογόνου στο μόριο του νερού. (Wikipedia, 2021)

Οι επιπλέον δεσμοί είναι πολυάριθμοι με αποτέλεσμα, αν και ασθενείς, να χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για τον διαχωρισμό των συστατικών. Αυτός είναι και ο λόγος που σε κανονικές συνθήκες τα μόρια του νερού δεν είναι σε αέρια κατάσταση αλλά σε υγρή.

Τέλος στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές ιδιότητες του υδρογόνου

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες του υδρογόνου (Μακρίδης, 2006)

Μοριακό βάρος	2.01594	kg/mol
Πυκνότητα	0.0838	kg/m ³
Ανώτατη θερμογόνος δύναμη	141.90	MJ/kg
	11.89	MJ/m ³
Κατώτατη θερμογόνος δύναμη	119.90	MJ/kg
	10.05	MJ/m ³
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης	445.5	kJ/kg
	31.78	MJ/m ³ υγρό
Θερμοκρασία βρασμού	20.3	K
Πυκνότητα ως υγρό	70.8	kg/m ³
Κρίσιμο σημείο		
• Θερμοκρασία	32.94	K
• Πίεση	12.84	bar
• Πυκνότητα	31.40	kg/m ³
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	858	K
Στοιχειομετρικό μείγμα με αέρα	29.53	(κ.ο.%)
Όριο ανάφλεξης στον αέρα	4-75	(κ.ο.%)
Θερμοκρασία φλόγας στον αέρα	2318	K
Θερμοκρασία φλόγας (μέγιστη)	2403	K
Συντελεστής διάχυσης	0.61	cm ² /sec
Ειδική θερμότητα Cp	14.89	kJ/kg·K
Ιξώδες	87.5	μ-poise

Από τον πίνακα 1.1 παρατηρούμε την μεγάλη θερμογόνο δύναμη που έχει, αλλά και το μεγάλο συντελεστή διάχυσης, το οποίο σημαίνει την μεγάλη ταχύτητα ανάμειξης του υδρογόνου με τον αέρα (Μακρίδης, 2006).

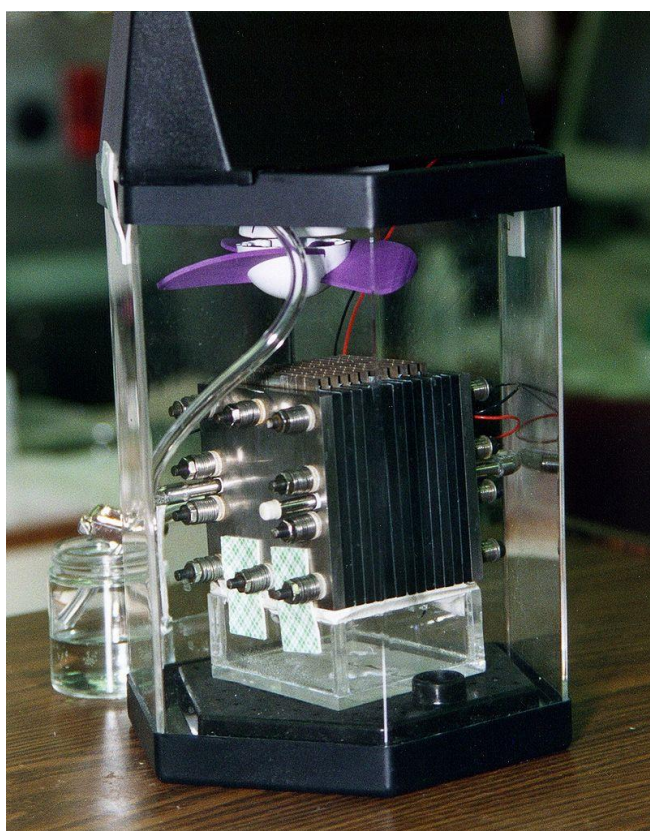
1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οι χρήσεις του υδρογόνου είναι πολλές και σημαντικές. Κυρίως χρησιμοποιείται ως καύσιμο και ως φορέας ενέργειας, καθώς όπως έχουμε ήδη προαναφέρει, η καύση του είναι εξαιρετική πηγή ενέργειας, με μοναδικό προϊόν το νερό χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον με ρύπους. Ακόμη όμως το υδρογόνο χρησιμοποιείται στην παραγωγή χημικών προϊόντων, στην βιομηχανία τροφίμων, στην βιομηχανία πετρελαίου, αλλά και σε εφαρμογές της φυσικής και μηχανικής.

1.3.1 ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΚΑΙ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Το υδρογόνο από μόνο του δεν είναι ενεργειακή πηγή. Από την παραγωγή του από το νερό ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) έως την καύση του με το οξυγόνο για την παραγωγή ενέργειας, κατά την αντίστροφη διαδικασία, είναι λογικό να χάνεται ένα μέρος της συνολικής ενέργειας. Παρόλα αυτά το υδρογόνο θεωρείται ένας πολύ καλός φορέας (συσσωρευτής) ενέργειας, καθώς μπορεί να παραχθεί τόσο από βιομάζα όσο και από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες υλικά που σε άλλες περιπτώσεις θα θεωρούνταν απόβλητα, αλλά και η απαιτούμενη ενέργεια να προέλθει από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι η σημαντικότερη καινοτομία του υδρογόνου ως καυσίμου. Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται μια κυψελίδα καυσίμου.



Σχήμα 1.5: Κυψελίδα υδρογόνου (Wikipedia, 2021).

Η κυψελίδα καυσίμου αποτελεί μηχανισμό για τη μετατροπή του υδρογόνου σε νερό. Ο μηχανισμός της κυψελίδας αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονται με μία μεμβράνη. Το υδρογόνο τροφοδοτείται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) όπου διαχωρίζεται στα φορτισμένα κατιόντα υδρογόνου και σε ηλεκτρόνια ($2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$). Τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος φτάνουν στην κάθοδο και μετατρέπουν το οξυγόνο σε αρνητικά ιόντα, ενώ ταυτόχρονα τα ιόντα του υδρογόνου διαπερνούν τη μεμβράνη και αντιδρούν στην κάθοδο με τα ανιόντα οξυγόνου ($\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) προς παραγωγή

νερού. Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (Wikipedia, 2021).

1.3.2 ΑΛΛΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται για πληθώρα παραγωγής προϊόντων όπως η παραγωγή αμμωνίας, μέσω της αντίδρασης Χάμπερ – Μπος (Haber-Bosch)

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, με καταλύτες ένα ειδικά επεξεργασμένο μείγμα οξειδίων σιδήρου (μαγνητίτης Fe_3O_4) και μολυβδαινίου (Mo).

Επίσης από το υδρογόνο παρασκευάζονται μεθάνιο με την αντίδραση Σαμπατιέρ (Sabatier) όπου το υδρογόνο αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), έχοντας ως καταλύτη είτε το νικέλιο (Ni) είτε το ρουθίνιο (Ru) είτε την αλουμίνα (Al_2O_3).

Ακόμη το υδρογόνο μπορεί να αντιδράσει με φυσικό αέριο ή διοξείδιο του άνθρακα και μέσω αυτών των αντιδράσεων να παραχθεί μεθανόλη.

Εκτός από την παραγωγή χημικών προϊόντων, το υδρογόνο χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων καθώς προκαλεί την υδρογόνωση των ελαίων. Υδρογόνωση των ελαίων είναι η διαδικασία όπου προστίθεται υδρογόνο σε υγρά φυτικά με ακόρεστους δεσμούς λάδια, προκαλώντας τον κορεσμό τους και δημιουργώντας ημιστερεά λίπη. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνονται ιδιότητες της λιπαρής ύλης, όπως το χρώμα και η σταθερότητα. Επίσης το υδρογόνο είναι εγκεκριμένο ως πρόσθετο τροφίμων με το κωδικό E949.

Στην πετρελαϊκή βιομηχανία χρησιμοποιείται ένα μεγάλο μέρος του υδρογόνου για τον εξευγενισμό του πετρελαίου. Κυριότερες μονάδες είναι της υδρογονοεπεξεργασίας και της υδρογονοπυρόλυσης. Με την υδρογονοεπεξεργασία απομακρύνονται τα ετεροάτομα του θείου, του αζώτου, του οξυγόνου και των μετάλλων. Τα ανωτέρω ετεροάτομα θεωρούνται ανεπιθύμητες ουσίες καθώς μετατρέπονται σε ρυπογόνες ουσίες, αλλά ταυτοχρόνως δηλητηριάζουν και τους καταλύτες, όχι μόνο της μετατροπής των κλασμάτων πετρελαίου σε βενζίνη και ντίζελ, αλλά και των καταλυτών των οχημάτων. Επίσης κατά την διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας, οι ακόρεστες ολεφίνες μετατρέπονται σε παραφίνες και ναφθένια. Η υδρογονοπυρόλυση είναι η διαδικασία όπου οι βαριοί υδρογονάνθρακες αντιδρούν με το υδρογόνο προς παραγωγή περισσότερων και ελαφρύτερων.

Στον κλάδο της φυσικής και της μηχανικής, το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε ηλεκτροπαραγωγούς σταθμούς ως ένας ψυκτικός στροφέας σε ηλεκτρογεννήτριες, ενώ το υγρό υδρογόνο περιλαμβάνεται σε μελέτες υπεραγωγιμότητας. Κατά το παρελθόν το υδρογόνο είχε χρησιμοποιηθεί ως ανυψωτικό αέριο σε αερόστατα και αερόπλοια, καθώς η πυκνότητά του

είναι πολύ μικρή συγκριτικά με τον αέρα, με αποτέλεσμα να έχει την τάση να ανεβαίνει στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας (Wikipedia, 2021).

1.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

1.4.1 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ

Η ιδέα του υδρογόνου ως καύσιμου εξακολουθεί όχι μόνο να υπάρχει, αλλά και να δυναμώνει στην συνείδηση των επιχειρήσεων και των πολιτών. Αυτή η ενδυνάμωση οφείλεται στις ενεργειακές, αλλά ακόμη περισσότερο στις περιβαλλοντικές ιδιαιτερότητές του.

Ενεργειακά το υδρογόνο έχει την περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα μάζας του από οποιοδήποτε ορυκτού ή συνθετικού καυσίμου συμπεριλαμβανομένης και της βενζίνης. Επίσης όπως είδαμε στις χημικές ιδιότητες του υδρογόνου, χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμογόνο δύναμη με αποτέλεσμα να ανήκει στην κατηγορία των καυσίμων που προκαλούν έντονο ενδιαφέρον. Αλλά ενεργειακά χαρακτηριστικά του υδρογόνου, που το δίνουν υπεροχή έναντι των άλλων καυσίμων, είναι το μεγάλο εύρος αναλογιών καυσίμου/οξειδωτικού που υπάρχει κατά την πλήρη καύση του, η υψηλή αποδοτικότητα του σε θέρμανση και η υψηλή θερμοκρασία αυτανάφλεξης (585 °C). Η εύφλεκτη φύση του υδρογόνου δεν του προσδίδει περισσότερο κίνδυνο από ότι τα υπόλοιπα καύσιμα (φυσικό αέριο, βενζίνη, ντίζελ), ιδιαίτερα σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η ποσότητα του παραγόμενου νερού που δημιουργείται κατά την καύση του με το οξυγόνο είναι μικρή με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται ειδική μέριμνα για την περαιτέρω διαχείρισή του.

Το υδρογόνο περιβαλλοντικά στηρίζεται σε τρεις πυλώνες, οι οποίοι είναι η μικρότερη περιβαλλοντική ρύπανση, ένα εκτεταμένο δίκτυο μεταφοράς του και η παραγωγή του από μια βιώσιμη πρώτη ύλη, το νερό.

1. Η χρήση υδρογόνου προκαλεί σημαντική μείωση της ρύπανσης. Ο συνδυασμός υδρογόνου με οξυγόνο, κυρίως σε μια κυψέλη καυσίμου, παράγει ηλεκτρική ενέργεια, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χρήσεις όπως η κίνηση των οχημάτων ή ως πηγή θερμότητας. Τα υποπροϊόντα της καύσης του υδρογόνου είναι μόνο το νερό και η θερμότητα και δεν παράγονται ρυπογόνες ουσίες και κυρίως αέρια του θερμοκηπίου. Ακόμη και στην περίπτωση που η καύση του υδρογόνου δε γίνεται σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου, αλλά αντιθέτως σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, τα ρυπογόνα προϊόντα του αζώτου που παράγονται είναι ελάχιστα. Επίσης υπάρχει η πρόβλεψη της ρύθμισης των κυψελών καυσίμου ως συν-γεννήτριες, έτσι να χρησιμοποιούνται για θέρμανση, όταν λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες.

2. Η αφθονία των πρώτων υλών για την παραγωγή του υδρογόνου, αλλά και το γεγονός πως αυτές βρίσκονται σε όλα τα σημεία της γης και όχι σε συγκεκριμένα γεωγραφικά σημεία. Το υδρογόνο μπορεί μεν να παραχθεί κεντρικά, και στη συνέχεια να διανεμηθεί, αλλά μπορούν να δημιουργηθούν μονάδες παραγωγής του απευθείας στους χώρους χρησιμοποίησής του. Αυτή η δυνατότητα δίνεται από την πληθώρα των ουσιών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες (νερό, μεθάνιο, βιομάζα, άνθρακας) καθώς και από την κατανομή τους του σε ολόκληρη την επιφάνεια της Γης. Χάρη σε αυτόν το πυλώνα, η παραγωγή δεν εξαρτάται από την επιμέρους αφθονία των πρώτων υλών, διαχωρίζοντας τα κράτη σε «πλούσια» και «φτωχά» ανάλογα με την ποσότητα της πρώτης ύλης. Επίσης για τον ίδιο λόγο υπάρχει μεγάλη μείωση του ποσού της ενέργειας, καθώς πλέον χρειάζεται να δαπανηθεί μικρότερη ενέργεια κατά την μεταφορά του από το σημείο παραγωγής του στο σημεία χρήσης του.
3. Επιπλέον το υδρογόνο που παράγεται από το νερό αποτελεί ένα βιώσιμο σύστημα παραγωγής. Η φωτοκατάλυση και κυρίως η ηλεκτρόλυση είναι η μέθοδος διαχωρισμού του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Κατά την διάσπαση του νερού η απαιτούμενη ενέργεια μπορεί να προέλθει από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με αποτέλεσμα όχι μόνο να μην προκαλείται μείωση των φυσικών πόρων, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα, αλλά ταυτόχρονα να μην συντελείται ρύπανση του περιβάλλοντος, αφού η αρχική μορφή ενέργειάς τους δεν σχετίζεται με τη χημική, αλλά με άλλες μορφές όπως αιολική, υδροηλεκτρική, ηλιακή και παλιρροιακή.

1.4.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Το υδρογόνο ως καύσιμο έχει μειονεκτήματα τα οποία σχετίζονται με την παραγωγή του, την αποθήκευσή του και το δίκτυο διανομής του.

Το υδρογόνο είναι μία καλή πηγή ενέργειας με μεγάλο ενδιαφέρον. Όταν η παράγωγή του προέρχεται από το νερό, τότε το ενδιαφέρον αυξάνει. Η ποσότητα της ενέργειας που χρειάζεται για την παραγωγή του υδρογόνου από την διάσπαση του νερού είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια που παράγεται κατά την καύση του, με αποτελέσματα το μεγάλο κόστος καυσίμων των κατασκευών (κυψελίδα καυσίμου) που χρησιμοποιούν υδρογόνο. Η λύση του παραπάνω προβλήματος μπορεί να δοθεί από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, καθώς αυτές μπορούν να υπερκαλύψουν αυτό το έλλειμμα. Ακόμη πρέπει να αναφερθεί ότι για την χρήση αυτών των καυσίμων στην λειτουργία των κυψελίδων, το παραγόμενο υδρογόνο πρέπει να είναι μεγάλης καθαρότητας, καθώς οι προσμίξεις δημιουργούν προβλήματα φθοράς στις συσκευές.

Το υδρογόνο έχει πολύ μικρό σημείο τήξης, οπότε είναι δύσκολη η αποθήκευσή του, καθώς για την υγροποίησή του θα πρέπει να ψυχθεί σε χαμηλή θερμοκρασία ή να το αποθηκευτεί σε

μεγάλη πίεση. Τα παραπάνω αφορούν ένα μεγάλο μειονέκτημα για το υδρογόνο, ειδικά αν συγκριθούν με τα άλλα συμβατικά καύσιμα, τα οποία μπορούν να αποθηκευτούν σε συνθήκες περιβάλλοντος, χωρίς να χηρίζει αυξημένης μηχανικής αντοχής των μέσων αποθήκευσής τους. Επίσης προβλήματα υπάρχουν και στον τρόπο μεταφοράς του υδρογόνου, εξαιτίας των ιδιαίτερων συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης.

Η επικινδυνότητα του υδρογόνου είναι παρόμοια με των άλλων καυσίμων, αλλά παρόλα αυτά δεν είναι τελείως ακίνδυνο. Το υδρογόνο είναι ένα εύφλεκτο υλικό, οπότε χρειάζεται αυξημένη προσοχή για τον χειρισμό του. Επίσης σε συνθήκες όπου το υδρογόνο υπάρχει σε μεγάλη αναλογία, υπάρχει η περίπτωση του εκτοπισμού του οξυγόνου και της δημιουργίας μιας κατάστασης ασφυξίας.

1.5 ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οικονομία του υδρογόνου είναι η αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων από το υδρογόνο. Η χρήση του υδρογόνου αφορά τους τομείς της θέρμανσης, της κίνησης των οχημάτων, της αποθήκευσης και της μεταφοράς ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις.

Στην σημερινή εποχή τα αποτελέσματα των περιβαλλοντικών προβλημάτων είναι πλέον εμφανή. Εκτός των περιβαλλοντικών ρύπων, έχουν αρχίσει να αφήνουν το αποτύπωμά τους στην ατμόσφαιρα τα διάφορα αέρια του θερμοκηπίου. Οι κυβερνήσεις και οι μεγάλες επιχειρήσεις έχουν αρχίσει να οδεύουν σε πιο οικολογικές επιλογές καυσίμων, τα πράσινα καύσιμα. Το υδρογόνο είναι μια οικολογική επιλογή, καθώς μειώνει τον σχηματισμό των θερμοκηπιακών αερίων. Εκτός της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, το υδρογόνο χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου (fuel cells) που χρησιμοποιούνται κυρίως στην κίνηση των οχημάτων, αλλά δευτερευόντως και στην παραγωγή ενέργειας. Στις κυψελίδες καυσίμου το μόνο προϊόν που παράγεται είναι το νερό. Επομένως το υδρογόνο είναι μια καλή λύση απεξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα (Wladimir Bulgar, 2020).

Το 5% του υδρογόνου παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης, ενώ οι μεγαλύτερες ποσότητές του παράγονται από το φυσικό αέριο και τον άνθρακα. Το υδρογόνο που παράγεται από τους υδρογονάνθρακες σε συνθήκες υγρασίας και υψηλής πίεσης (αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό) ονομάζεται γκρίζο (grey), ενώ παράλληλα εκπέμπονται στο περιβάλλον σημαντικές ποσότητες CO₂. Όταν οι εκπομπές των ενώσεων του άνθρακα αποθηκεύονται και δεν απελευθερώνονται στο περιβάλλον τότε το υδρογόνο ονομάζεται μπλε (blue), ενώ πράσινο (green) ονομάζεται το υδρογόνο που παράγεται από την διάσπαση του νερού, χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το πράσινο υδρογόνο είναι περίπου το 0,1% του συνολικού παραγόμενου υδρογόνου (Wladimir Bulgar, 2020).

Η έννοια του υδρογόνου υπήρχε από παλιά, αλλά τώρα πιστεύεται ότι είναι η κατάλληλη εποχή για να πρωταγωνιστήσει ως μορφή ενέργειας, λόγω των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Απόδειξη του παραπάνω είναι η αύξηση του αριθμού των πολιτικών και των ερευνητικών σχεδίων που σχετίζονται με την ενέργεια του υδρογόνου. Παγκοσμίως έχουν ξεκινήσει οι χρηματοδοτήσεις των σχεδίων για την όσο δυνατόν μεγαλύτερη αντικατάσταση του γκρι υδρογόνου από το πράσινο, με απώτερο σκοπό την μείωση των εκπομπών CO₂. Οι ιδιωτικές επιχειρήσεις δείχνουν επιφύλαξη στην εμπλοκή τους σε μια νέα μορφή ενέργειας, όπως το υδρογόνο, μέχρι να τους δοθούν κίνητρα κυρίως οικονομικά και μέχρι να υπάρξει αξιολόγηση και επιβεβαίωση του οικονομικού ρίσκου.

Η τοποθέτηση του υδρογόνου ως βασικό καύσιμο, προϋποθέτει δύο στοιχεία. Το πρώτο είναι η μείωση του παραγωγικού κόστους για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ενώ το δεύτερο είναι η αύξηση της τεχνογνωσίας, καθώς αυξάνει η ανάπτυξη των ηλεκτρολυτικών συσκευών, η οποία σχετίζεται με νέες τεχνολογίες παραγωγής καθαρής ενέργειας. Πρόσφατη έκθεση του Συμβουλίου του Υδρογόνου προβλέπει ότι μέχρι το 2030 το κόστος των διαλυμάτων του υδρογόνου θα μειωθεί μέχρι και 50%, λόγω της οικονομικής κλίμακας στην παραγωγή υδρογόνου, την διανομή, τον εξοπλισμό και την κατασκευή υποδομών (Wladimir Bulgar, 2020). Οικονομία κλίμακας ονομάζεται η μείωση του κόστους ενός αγαθού, μέσω της αύξησης της παραγωγής του.

Οι αλλαγές αυτές μπορούν να καταστήσουν το υδρογόνο ως μία εναλλακτική μορφή ενέργειας ανταγωνιστική για την ενέργεια χαμηλών εκπομπών άνθρακα, όπως είναι η αιολική, η ηλιακή, η υδροηλεκτρική ή η πυρηνική ενέργεια, αλλά ταυτόχρονα και συναγωνίσιμη με κάποιες από τις συμβατικές επιλογές. Το υδρογόνο μπορεί να είναι οικονομικότερη λύση και να αντικαταστήσει τις παρούσες μορφές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε τομείς όπως η βιομηχανία χάλυβα και η κτηριακή θέρμανση, αλλά και στη μεταφορά βαρέων φορτηγών και τραινών, που χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα. Η αύξηση της παραγωγής έχει προκαλέσει μεγάλη μείωση του κόστους παραγωγής για το μπλε και το πράσινο υδρογόνο, όμως η έκθεση του Συμβουλίου του Υδρογόνου, αναφέρει ότι πρέπει να απαιτηθεί από τις επιχειρήσεις η ύπαρξη πολιτικής υποστήριξης.

Η ενέργεια ανά μονάδα μάζας του υδρογόνου είναι περισσότερο από 3 φορές σε σχέση με το ντίζελ, ενώ σε σχέση με το φυσικό αέριο είναι 2,5. Αυτή η διαφορά ενέργειας σε συνάρτηση με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, κάνει το υδρογόνο κατάλληλο καύσιμο για αποθήκευση ενέργειας κατά τις περιόδους που υπάρχει χαμηλή ζήτηση ηλεκτρικής ζήτησης και αντίστροφα προμηθευτή ρεύματος για τις περιόδους υψηλής ζήτησης. Καθώς οι μονάδες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αναπτύσσονται, επακόλουθό τους είναι η μείωση της τιμής της ενέργειας. Έτσι το υδρογόνο εκτός από την χρήση του σε βιομηχανία και μεταφορές, μπορεί να

χρησιμοποιηθεί και ως «τράπεζα» ενέργειας για τις περιόδους, όπου η παραγωγή από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κρίνεται χαμηλή.

Η πλεονάζουσα ενέργεια που προκύπτει από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), θα μπορούσε να καλύψει μέχρι και το 70% του κόστους παραγωγής του υδρογόνου. Επιπρόσθετα η παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα, η βιομηχανική εμπειρία σε συνδυασμό με την τεχνολογική εξέλιξη και η επιπλέον ενασχόληση με τις ΑΠΕ, θα μπορούσαν να μειώσουν επιπλέον το κόστος παραγωγής του. Παρόλα αυτά δεν υπάρχει ακόμη μεγάλο επιχειρηματικό σχέδιο που να βασίζεται εξολοκλήρου στο υδρογόνο, καθώς απαραίτητη προϋπόθεση είναι η μεταφορά του παραγόμενου υδρογόνου στον φυσικό χώρο χρήσης του, αλλά και η ασφαλής και οικονομικά βιώσιμη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου μέσω ειδικών αγωγών και δοχείων, η οποία συνεχίζει να παραμένει δύσκολη.

Το λιμάνι της Οστάνδης, ανακοίνωσε τον Ιανουάριο του 2020, ότι θα κατασκευάσει το πρώτο εμπορικό επιχειρηματικό σχέδιο παραγωγής υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα που θα χρησιμοποιήσει αιολική ενέργεια. Το σχέδιο αυτό εκτιμάται ότι θα έχει κατασκευαστεί μέχρι το 2025 και πως θα είναι σε θέση να προμηθεύσει με ενέργεια τους κλάδους μεταφορών, θέρμανσης, καυσίμων, ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα θα τροφοδοτήσει με υδρογόνο τις βιομηχανίες. Μέχρι το τέλος του 2020 οι μέτοχοι του έργου προσδοκούν οι ανεμογεννήτριες να παράγουν ενέργεια της τάξης των 2,26GW, ενώ τα μελλοντικά τους σχέδια είναι να προσθέσουν επιπλέον ανεμογεννήτριες για να φτάσουν την ισχύ των 4GW. Ο στόχος είναι να μπορούν να αποθηκεύουν προσωρινά την υπερβάλλουσα ενέργεια σε υδρογόνο έτσι ώστε να μπορεί να διατίθεται ως πρώτη ύλη στην βιομηχανία, αντί των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούν μέχρι σήμερα (Wladimir Bulgar, 2020).

Στην πολυεθνική Enjie της Γαλλία πραγματοποιείται ένα σχέδιο επίδειξης του πράσινου υδρογόνου, όπου μείγμα υδρογόνου και φυσικού αερίου (με περιεκτικότητα υδρογόνου <20%), θα προμηθεύσει με ενέργεια μια ολόκληρη γειτονιά στη Dounkerke, καθώς και έναν σταθμό τροφοδοσίας με στόλο 50 λεωφορεία. Η παροχή ενέργειας για την παραγωγή του υδρογόνου θα εξασφαλιστεί από αιολική ενέργεια. Το μείγμα υδρογόνου με φυσικό αέριο, όπου η περιεκτικότητα του υδρογόνου είναι από 10 έως 30%, ονομάζεται υθάνιο (hythane) (Wladimir Bulgar, 2020).

Το 2017 η αυστριακή εταιρεία ηλεκτρισμού Verbund ξεκίνησε ένα πιλοτικό σχέδιο, όπου σύμφωνα με αυτό θα κατασκευαστεί ένα από τα μεγαλύτερα εργοστάσια στο οποίο θα χρησιμοποιήσει παράλληλα αιολική και ηλιακή ενέργεια, με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου για χρήση όχι μόνο ως κυψελίδα καυσίμου, αλλά και ως ηλεκτρολυτικής συσκευής. Το υδρογόνο θα τροφοδοτηθεί σε εσωτερικό δίκτυο και θα ελέγχεται σε διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής χάλυβα.

Για την ανάπτυξη του υδρογόνου είναι αναγκαία η κρατική βοήθεια, προσφέροντας κίνητρα και επιδοτήσεις για την τον σχηματισμό των απαραίτητων υποδομών. Η Γερμανία, που ανέλαβε την προεδρία του Συμβουλίου της ΕΕ τον Ιούλιο του 2020, είχε δηλώσει ότι μία από τις προτεραιότητές της θα ήταν η δημιουργία μιας εσωτερικής αγοράς υδρογόνου εντός της ΕΕ, ενώ η Ευρωπαϊκή Επιτροπή είχε δηλώσει την πρόθεσή της για το 2020 να είναι ένα έτος μείωσης των ορυκτών καυσίμων. Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία περιγράφει τις πρωτοβουλίες που πρέπει να ληφθούν, έτσι ώστε το 2050 να είναι έτος μηδενικών εκπομπών αερίων υπερθέρμανσης. Το πράσινο υδρογόνο έχει πρωταρχικό ρόλο σε αυτά τα σχέδια (Wladimir Bulgar, 2020).

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή σχεδιάζει 8 μελέτες για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου, εκ των οποίων η πιο φιλόδοξη ονομάζεται «Silver Frog» και η οποία θα χρησιμοποιήσει ηλιακή και αιολική ενέργεια. Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη σχεδιάζεται η παραγωγή 800.000 τόνων πράσινου υδρογόνου ανά έτος, το οποίο θα μεταφερθεί στην Ευρώπη με τους αγωγούς αερίου. Η μείωση των εκπομπών του CO₂ θα είναι της τάξης των 8 εκατομμυρίων τόνων ανά έτος. Οι προβλέψεις των αρμόδιων διευθυνόντων συμβούλων προβλέπουν πως σε 10 χρόνια από τώρα το υδρογόνο και κυρίως το πράσινο υδρογόνο θα είναι πλήρως ανταγωνιστικό έναντι των άλλων πηγών ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

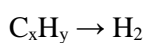
Το υδρογόνο όπως είδαμε έχει πολλές χρήσεις, επιπρόσθετα η χρήση του ως καύσιμο δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα, καθώς το μόνο παραγόμενο προϊόν της καύσης του είναι το νερό. Το υδρογόνο με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά προκαλεί δυσκολίες τόσο στην αποθήκευση του όσο και στη μεταφορά του. Οι δυσκολίες αυτές έχουν συνυπολογιστεί από τις διάφορες βιομηχανίες παραγωγής υδρογόνου, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιούνται έρευνες για την εύκολη, ασφαλή και οικονομική παραγωγή του. Οι βασικές πρώτες ύλες για την παραγωγή του είναι τρεις, οι υδρογονάνθρακες, οι γαιάνθρακες και το νερό μέσω της ηλεκτρολυτικής του διάσπασης.

Από τις τρεις πηγές παραγωγής του υδρογόνου αυτή που χρησιμοποιείται ευρέως είναι των υδρογονανθράκων. Από αυτήν παράγεται περίπου το 78% της παγκόσμιας ποσότητας του υδρογόνου και προέρχεται κυρίως από το φυσικό αέριο (περίπου το 48%) και δευτερευόντως από τα πετρελαϊκά κλάσματα (περίπου 30%). Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης του νερού είναι η περισσότερο ελπιδοφόρα μέθοδος, λόγω της φθηνής και άφθονης πρώτης ύλης (νερό) από την μία, ενώ από την άλλη δεν εκπέμπει ρύπους στο περιβάλλον ή αέρια θερμοκηπίου. Δικαίως θεωρείται από πολλούς μελετητές ως ένα από τα σημαντικότερα ερευνητικά πεδία, με προοπτικές να μετατραπεί σε μια από τις πρωταρχικές πηγές παραγωγής του υδρογόνου. Οι περισσότερες έρευνες επικεντρώνονται στην λήψη της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δημιουργώντας έτσι μια περισσότερο πράσινης μορφής ενέργεια. Παρόλα αυτά το υδρογόνο που παράγεται με αυτή τη μέθοδο αφορά μόνο το 4% της παγκόσμιας ποσότητας.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθούν οι μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής του υδρογόνου από τους υδρογονάνθρακες, αναφέροντας κυρίως τις διαδικασίες παραγωγής του.

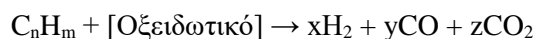
2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Σύμφωνα με τις μεθόδους παρασκευής υδρογόνου, η αρχική ύλη περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες με τουλάχιστον 1 άτομο άνθρακα, ενώ στα προϊόντα υπάρχει πάντα υδρογόνο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Σε αυτή την μετατροπή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οξειδωτικό ή μη για την παραγωγική διαδικασία, κατατάσσοντας έτσι την παραγωγική διαδικασία σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις οξειδωτικές και τις μη οξειδωτικές διεργασίες (Ματραλής, 2015).

- ♦ **Οξειδωτικές διεργασίες:** Στις οξειδωτικές διεργασίες μετατρέπεται ο υδρογονάνθρακας σε υδρογόνο, με τη βοήθεια οξειδωτικής ουσίας, η οποία επίσης παράγει μίγμα μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την παρακάτω γενική χημική εξίσωση



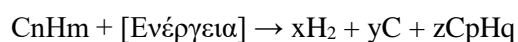
Ανάλογα με το οξειδωτικό που θα χρησιμοποιήσουμε, η μετατροπή του υδρογονάνθρακα μπορεί να είναι είτε εξώθερμη, είτε ενδόθερμη. Παρακάτω αναγράφονται τα υπάρχοντα οξειδωτικά καθώς και τον χαρακτηρισμό των μετατροπών, ανάλογα με τις μεταβολές της ενθαλπίας τους.

Οξυγόνο: Η χρήση του οξυγόνου ως οξειδωτικού είναι εξώθερμη και προκαλεί την έκλυση θερμότητας στο περιβάλλον. Για να αποφευχθεί η πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων, χρησιμοποιείται η μερική οξείδωση (το οξυγόνο είναι σε ποσότητα μικρότερης της στοιχειομετρικής).

Νερό, διοξείδιο του άνθρακα ή μείγμα αυτών (H₂O/CO₂): Σε αυτήν την περίπτωση είναι απαραίτητη η απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον, καθώς η ανωτέρω διαδικασία είναι ενδόθερμη. Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούν H₂O ονομάζεται ατμοαναμόρφωση, ενώ η αντίστοιχη χρήση με οξειδωτικό CO₂ ονομάζεται ξηρή αναμόρφωση, τέλος όταν χρησιμοποιείται μείγμα H₂O με CO₂, ονομάζεται υποβοηθούμενη από υδρατμούς ξηρή αναμόρφωση.

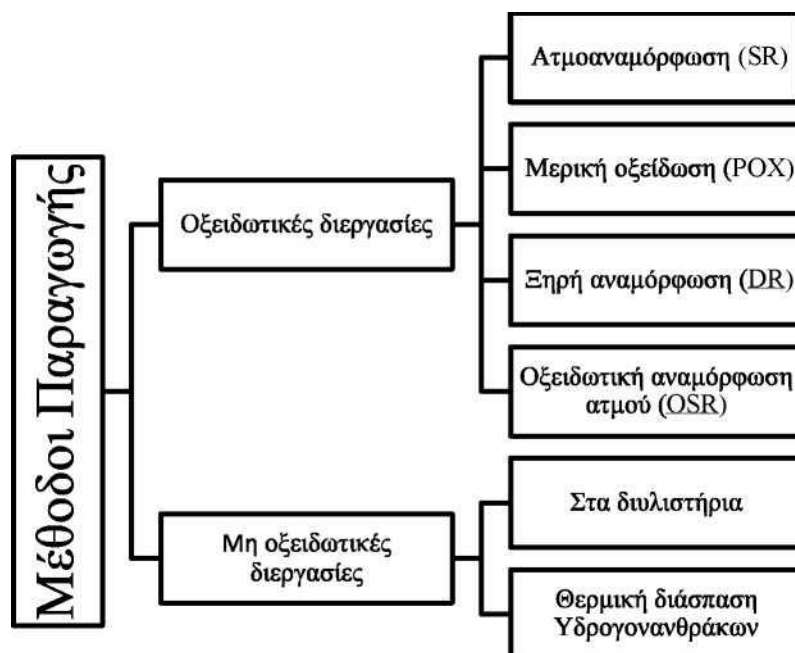
Μείγμα οξειδωτικών όπου συστατικό αυτών είναι το οξυγόνο: Σε αυτήν την περίπτωση η διεργασία είναι θερμικά ουδέτερη, καθώς η ενέργεια που χρειάζεται από την αναμόρφωση από το H₂O ή το CO₂ ή το μείγμα H₂O/CO₂, αντισταθμίζεται από την μερική οξείδωση του οξυγόνου. Παράδειγμα αυτής της διεργασίας είναι η αυτόθερμη αναμόρφωση.

- ♦ **Μη οξειδωτικές διεργασίες:** Σε αυτές τις διεργασίες δεν υπάρχει συστατικό που να ενεργεί ως οξειδωτικό, αντιθέτως πραγματοποιούνται με την παροχή κάποιας μορφής ενέργειας, της οποίας η μορφή είναι είτε θερμική, είτε ηλεκτρική, είτε ακτινοβολία. Η παρουσία καταλύτη στις μη οξειδωτικές διεργασίες δεν είναι απαραίτητη. Η διαδικασία των μη οξειδωτικών διεργασιών μετατρέπει έναν υδρογονάνθρακα σε έναν άλλο με μικρότερη αλυσίδα σύμφωνα με την παρακάτω γενική χημική εξίσωση



Τα συνηθέστερα προϊόντα που παράγονται είναι το μεθάνιο (CH₄) και το ακετυλένιο (C₂H₆). Ακόμη οι ανωτέρω διεργασίες χαρακτηρίζονται συνήθως ως ενδόθερμες (Ματραλής, 2015).

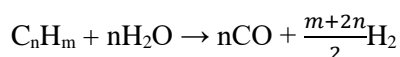
Οι συνηθέστερες μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου κατηγοριοποιημένες ανάλογα με την ύπαρξη ή μη οξειδωτικού, παρουσιάζονται στο σχήμα 2.1



Σχήμα 2.1: Μέθοδοι παρασκευής υδρογόνου ανάλογα της χρήσης οξειδωτικού (Klimi, 2019)

2.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΤΜΟΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (SR)

Η διεργασία της ατμοαναμόρφωσης (Steam Reforming), είναι η οξειδωτική διεργασία, η οποία μετατρέπει τους υδρογονάνθρακες σε υδρογόνο, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσω τους υδρατμούς (H_2O), σύμφωνα με την αντίδραση



Δεδομένου ότι η χρήση των καταλυτών είναι πλέον απαραίτητη για την εξοικονόμηση ενέργειας, έτσι ώστε να επιτρέπει στις αντιδράσεις να πραγματοποιούνται σε μικρότερη θερμοκρασία, η ατμοαναμόρφωση έχει μετατραπεί σε καταλυτική ατμοαναμόρφωση (Catalytic Steam Reforming, CSR).

Το φυσικό αέριο (Natural Gas, NG) είναι μια πηγή υδρογονανθράκων και κυρίως η μεγαλύτερη πηγή παραγωγής μεθανίου (CH_4). Επομένως θα πρέπει να μελετηθεί διεξοδικά η καταλυτική του ατμοαναμόρφωση, ως την πλέον αντιπροσωπευτική πρώτη ύλη.

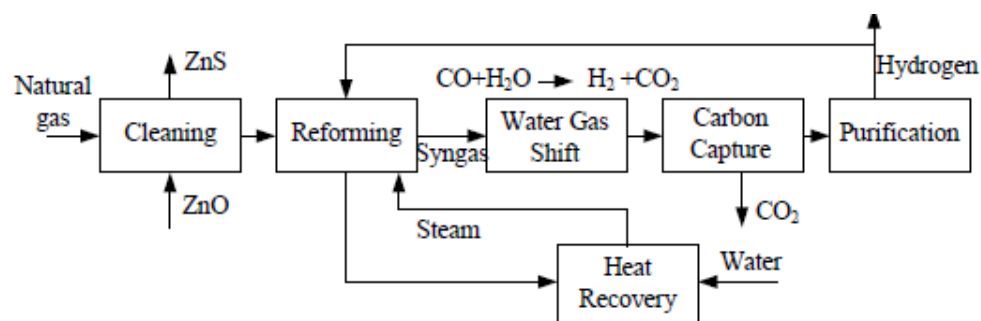
Η σύσταση του φυσικού αερίου δεν είναι παντού η ίδια, αλλά διαφοροποιείται ανάλογα με την προέλευσή της, παρόλα αυτά μια τυπική σύσταση του φυσικού αερίου φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Malek Mezni, 2015).

Πίνακας 2.1: Μέση σύσταση του φυσικού αερίου (Malek Mezni, 2015)

Typical Composition of Natural Gas		
Name	Formula	Volume (%)
Methane	CH ₄	>85
Ethane	C ₂ H ₆	3-8
Propane	C ₃ H ₈	1-2
Butane	C ₄ H ₁₀	<1
Pentane	C ₅ H ₁₂	<1
Carbon dioxide	CO ₂	1-2
Hydrogen sulfide	H ₂ S	<1
Nitrogen	N ₂	1-5
Helium	He	<0.5

Από τον πίνακα 2.1 παρατηρούμε ότι το φυσικό αέριο αποτελείται σχεδόν όλο από μεθάνιο, με αποτέλεσμα όταν αναφερόμαστε στο φυσικό αέριο να εννοούμε το μεθάνιο. Στις προσμίξεις τα ανεπιθύμητα συστατικά είναι το υδρόθειο (H₂S), καθώς και το CO₂, τα οποία απομακρύνονται με ψύξη και προσρόφηση ή απορρόφηση από κατάλληλα υλικά. Οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες, καθώς και τυχόν υδρατμοί δεν προκαλούν ιδιαίτερα προβλήματα στο φυσικό αέριο, καθώς συμπυκνώνονται λόγω των συνθήκων μεταφοράς του αερίου (επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες ή μεγάλες πιέσεις).

Η διαδικασία της καταλυτικής αναμόρφωσης του μεθανίου απεικονίζεται στην εικόνα 2.1



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση της διεργασίας CSR για το μεθάνιο (Michael Matzen et al, 2015)

Στην παραπάνω εικόνα βλέπουμε ότι το πρώτο στάδιο είναι ο καθαρισμός της τροφοδοσίας. Σε αυτό το στάδιο (Cleaning) γίνεται απομάκρυνση των στοιχείων που μπορούν να δράσουν ως δηλητήρια στους καταλύτες των διεργασιών που ακολουθούν. Τα στοιχεία αυτά είναι το χλώριο (Cl), αλλά κυρίως το θείο (S). Το χλώριο απομακρύνεται από μια κλίνη αλουμίνας (Al₂O₃), ενώ το θείο από τις θειούχες ενώσεις μετατρέπεται πρώτα σε υδρόθειο (H₂S) και στην συνέχεια απομακρύνεται, αφού πρώτα έχει μετατρέπεται σε στερεό θειούχο ψευδάργυρο (ZnS), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Michael Matzen et al, 2015)



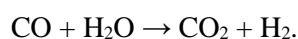
Στην συνέχεια γίνεται η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Σε περίπτωση που η σύσταση του φυσικού αερίου αποτελείται από υδρογονάνθρακες που έχουν περισσότερα από 1 άτομα άνθρακα (C₂+), τότε γίνεται προ-αναμόρφωση (pre-reforming). Αυτή γίνεται με θέρμανση σε μικρότερες θερμοκρασίες από την αντίστοιχη θερμοκρασία την αναμόρφωσης και σκοπό έχει να μετατρέψει τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες (C₂+), σε μεθάνιο, υδρογόνο και οξείδια του άνθρακα (CO, CO₂). Τα οφέλη της προ-αναμόρφωσης είναι η μη ύπαρξη ανθρακούχων αποθέσεων που θα παραγόταν στους καταλύτες της διεργασίας της αναμόρφωσης. Οι αποθέσεις αυτές δημιουργούνται από τους ανώτερους του μεθανίου υδρογονάνθρακες, λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας που απαιτείται για την διεργασία της αναμόρφωσης. Άλλα οφέλη είναι επίσης η μικρότερη ποσότητα υδρατμών που χρειάζεται για την αναμόρφωση καθώς και η μείωση του όγκου του αντιδραστήρα για την ίδια διεργασία.

Το επόμενο στάδιο είναι το στάδιο της αναμόρφωσης (Reforming), όπου συνήθως χρησιμοποιείται καταλύτης νικελίου (Ni), στηριγμένος σε α-αλουμίνα (α-Al₂O₃). Σε αυτό το στάδιο το μεθάνιο αντιδρά με υδρατμούς παράγοντας αέριο σύνθεσης (CO + H₂), σύμφωνα με την αντίδραση

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2. \quad \Delta H_{298}^0 = +205,9\text{kJ/mol}.$$

Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι από 20 έως 40 Atm, ενώ η θερμοκρασία αυξάνεται στους 600-650 °C. Στο στάδιο της αναμόρφωσης το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι οι ανθρακικές αποθέσεις (C) που σχηματίζονται στον καταλύτη και οι οποίες σχηματίζονται από το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Ο τρόπος αντιμετώπισής τους είναι με αύξηση των υδρατμών, καθώς σύμφωνα με την αντίδραση $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, ο άνθρακας μετατρέπεται στο αέριο CO. Το μεθάνιο (CH₄) που δεν αναμορφώνεται στην ανωτέρω διαδικασία, διοχετεύεται ως καύσιμο θέρμανσης για τον αντιδραστήρα του αναμορφωτή, σύμφωνα με την διεργασία της ανάκτησης θερμότητας (Heat Recovery) (Michael Matzen et al, 2015).

Μετά το στάδιο της αναμόρφωσης, ακολουθεί η αντίδραση μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα με υδρατμούς (Water Gas Shift, WGS). Η αντίδραση μετατόπισης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας υδρογόνου, η οποία προκύπτει από την αντίδραση μορίων του μονοξειδίου του άνθρακα με υδρατμούς, σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση



Αυτή η διεργασία πραγματοποιείται σε δύο εν σειρά καταλυτικούς αντιδραστήρες, οι οποίοι λειτουργούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στον πρώτο αντιδραστήρα η θερμοκρασία είναι υψηλή (340-360°C) και ονομάζεται αντιδραστήρας μετατόπισης υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature Water Gas Shift (HT-WGS)). Στην φάση αυτή της αναμόρφωσης, η ενεργή φάση του καταλύτη είναι οξείδια του

σιδήρου (F_3O_4 , μαγνητίτης) και ο χρόνος επαφής των αερίων με τον καταλύτη είναι της τάξης των 3-9 s. Η τελική συγκέντρωση του CO είναι 2-3%, στο αέριο που εξέρχεται.

Στον δεύτερο αντιδραστήρα η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη ($200-215^{\circ}C$) και ονομάζεται αντιδραστήρας μετατόπισης χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Water Gas Shift (LT-WGS)). Σε αυτό το στάδιο η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη, διότι η αντίδραση μετατόπισης είναι εξώθερμη και το ζητούμενο είναι η όσο μεγαλύτερη θερμοδυναμικά απόδοση της μετατροπής του CO. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται αποτελείται από οξειδία του χαλκού και του ψευδαργύρου (CuO , ZnO). Ο χρόνος επαφής του καταλύτη με το αέριο της τροφοδοσίας είναι περίπου 1s, ενώ στο τελικό προϊόν η αναλογία του σε CO, είναι 0,2-0,6% (σε ξηρή βάση).

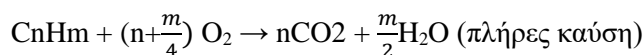
Το επόμενο στάδιο είναι ο διαχωρισμός και καθαρισμός του υδρογόνου, το οποίο πραγματοποιείται με τη δέσμευση των οξειδίων του άνθρακα (στάδια Carbon Capture κι Purification). Αυτό γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο απομακρύνεται το περισσότερο CO_2 (μειώνοντας την ολική συγκέντρωσή του σε λιγότερο από 100ppm), ενώ στο δεύτερο στάδιο απομακρύνεται το CO μαζί με το εναπομείναντα CO_2 , μέσω αντιδράσεων μεθανίωσης, παρέχοντας έτσι αέριο που περιέχει 0,5-0,8mol % από το καθένα οξείδιο του άνθρακα. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιούνται διαλύτες για την δέσμευση του CO_2 , ενώ στο δεύτερο στάδιο τα εναπομείναντα οξείδια αντιδρούν με υδρογόνο προς παραγωγή μεθανίου σύμφωνα με τις χημικές εξισώσεις $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$, αλλά $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$.

Τέλος η ποσότητα του μεθανίου (CH_4) που δεν έχει αναμορφωθεί επιστρέφει στο στάδιο της αναμόρφωσης για επιπλέον επεξεργασία.

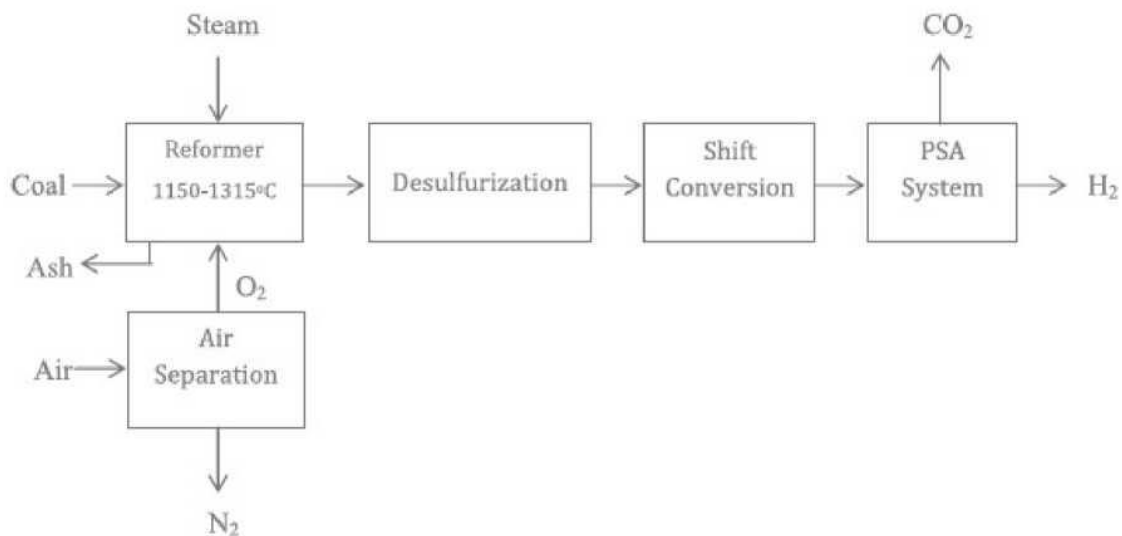
Μια νέα σύγχρονη μέθοδος διαχωρισμού του υδρογόνου από τα άλλα αέρια είναι η μέθοδος προσρόφησης υπό υψηλή πίεση (Pressure Swing Adsorption, PSA). Σε αυτήν την μέθοδο, υπάρχουν τουλάχιστον δύο πύργοι, οι οποίοι λειτουργούν εναλλάξ. Στον πρώτο πύργο ο προσροφητής απορροφά σε υψηλή πίεση τις προσμείξεις (CO_2 , CO, CH_4), ενώ στον δεύτερο πύργο αυτά εκροφώνται, κατά την αναγέννηση του προσροφητή (Ματραλής, 2015).

2.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΡΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (POX)

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης βασίζεται στην οξείδωση (καύση) των υδρογονανθράκων με στοιχειομετρικά μικρότερη ποσότητα οξυγόνου, ώστε να παράγεται αέριο σύνθεσης ($CO + H_2$), αντί των $CO_2 + H_2O$, που είναι τα προϊόντα της τέλει καύσης. Παρακάτω παρατίθενται οι γενικές εξισώσεις της πλήρους και της μερικής οξείδωσης



Η διεργασία της μερικής οξείδωσης απεικονίζεται στο στην εικόνα 2.2



Εικόνα 2.2: Παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας της μερικής οξείδωσης (Nikolaidis et al, 2017)

Στο παραπάνω σχήμα ο υδρογονάνθρακας αντιδρά με οξυγόνο για την παραγωγή υδρογόνου, ενώ ταυτόχρονα αποβάλλονται αέριο άζωτο και CO₂. Τα τέσσερα στάδια είναι η αναμόρφωση, η αποθείωση, η μετατόπιση CO με ατμό και η προσρόφησης υπό υψηλή πίεση (Nikolaidis et al, 2017).

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ η μπορεί να διεξαχθεί είτε απουσία καταλύτη, είτε παρουσία του. Στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται καταλύτης, ονομάζεται Ομογενής Μερική Οξείδωση (Homogeneous Partial Oxidation), ενώ όταν χρησιμοποιείται καταλύτης ονομάζεται Καταλυτική Μερική Οξείδωση (Catalytic Partial Oxidation, CPO).

Η ομογενής μερική οξείδωση πλεονεκτεί στο θέμα της τροφοδοσίας, καθώς μπορεί να χρησιμοποιήσει ως πρώτη ύλη οποιοδήποτε υδρογονάνθρακα και σε οποιαδήποτε αναλογία, ενώ δεδομένου ότι δεν είναι η αποτελεσματικότερη διεργασία, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται οι υδρογονάνθρακες που είναι ανεπιθύμητοι για τις άλλες διεργασίες. Έτσι χρησιμοποιούνται το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα και το υπόλειμμα κενού, όπου οι υψηλές συγκεντρώσεις θείου και μετάλλων, δημιουργούν προβλήματα στο διυλιστήριο κατά την διαδικασία της αναβάθμισή τους. Επίσης η αξιοποίηση τέτοιων πετρελαϊκών κλασμάτων ως καύσιμα θα προκαλούσε έντονη εκπομπή SO_x και NO_x, μολύνοντας με ατμοσφαιρικούς ρύπους το περιβάλλον. Ακόμη θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει αέριους υδρογονάνθρακες με μεγάλη συγκέντρωση σε θείο και ολεφίνες.

Η καταλυτική μερική οξείδωση υπερτερεί στις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας, καθώς η παρουσία καταλυτών, μειώνει αισθητά την θερμοκρασία οξείδωσης των υδρογονανθράκων (600 – 900°C). Η μικρότερη θερμοκρασία μειώνει το κόστος λειτουργίας της διεργασίας,

καθώς και το κόστος κατασκευής του αντιδραστήρα. Επίσης μειώνει την φθορά του αντιδραστήρα.

Η απόδοση σε υδρογόνο είναι μικρότερη από την διεργασία ατμοαναμόρφωσης, αλλά η μερική οξείδωση έχει αποκτήσει βιομηχανικό ενδιαφέρον ιδίως η μη καταλυτική. Η καταλυτική δεν χρησιμοποιείται σε μεσαίας και μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές μονάδες, ενώ ως πρώτη ύλη χρησιμοποιεί το φυσικό αέριο και δευτερεύοντος την νάφθα. Τέλος ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται είτε το ακριβό οξυγόνο, είτε ο φθηνός αέρας, ο οποίος όμως λόγω της μεγάλης αναλογίας αζώτου που έχει στην μάζα του, δεν προτιμάται. Η χρήση του αέρα προϋποθέτει αύξηση του κόστους λειτουργίας για την συμπίεση του αέρα, καθώς και του διαχωρισμού των προϊόντων (υδρογόνο έναντι του αζώτου), επιπλέον αυξάνει και το κόστος κατασκευής του αντιδραστήρα, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους που απαιτείται.

2.4.1 ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΜΕΡΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

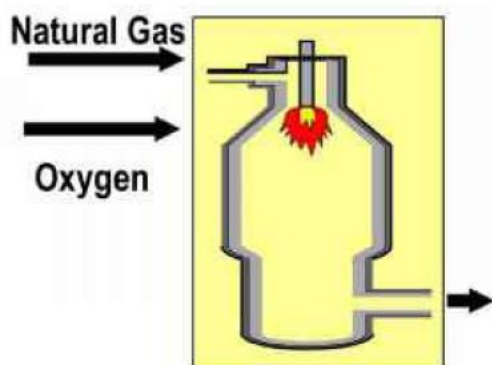
Η Ομογενής Μερική Οξείδωση (Homogeneous Partial Oxidation), ονομάζεται επίσης Θερμική Μερική Οξείδωση (Thermal Partial Oxidation) ή Μη Καταλυτική Μερική Οξείδωση (Non Catalytic Partial Oxidation) και είναι η καύση υδρογονανθράκων με στοιχειομετρικά λιγότερη ποσότητα οξυγόνου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης. Η διεργασία της καύσης διεξάγεται σε αντιδραστήρα όπου οι υδρογονάνθρακες καίγονται σε σχεδόν καθαρό O_2 σε θερμοκρασία περίπου $1500^{\circ}C$ και τυπική πίεση 40 έως 70 bar (Climate-Policy-Watcher, 2020).

Η παραπάνω διεργασία πλεονεκτεί στο θέμα της επιλογής των πρώτων υλών, καθώς μπορεί να χρησιμοποιήσει οποιοδήποτε κλάσμα του πετρελαίου, αφού μέσω της διεργασίας παράγονται πολύ μικρότερες ποσότητες των αέριων ρύπων SO_x και NO_x , σε σχέση με άλλες διεργασίες. Στην θερμική μερική οξείδωση, χρησιμοποιούνται τα πλούσια σε ετεροάτομα, καθώς και τα βαριά κλάσματα του πετρελαίου, στα οποία ανήκουν το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα και το υπόλειμμα κενού. Η συγκέντρωση των ετεροατόμων (S, N) στα παραπάνω υδραγονανθρακικά μόρια τους είναι τόσο μεγάλη, όπου καθιστούν προβληματική την αναβάθμισή τους στις εγκαταστάσεις του διωλιστηρίου, κρίνοντάς την οικονομικά ασύμφορη. Επίσης η χρήση των προαναφερόμενων κλασμάτων, ακόμη και μετά την αναμόρφωσή τους, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή SO_x και NO_x στην ατμόσφαιρα που υπερβαίνουν την περιβαλλοντική νομοθεσία. Για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιείται, ως πρώτη ύλη και οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι περιέχουν σε μεγάλη συγκέντρωση θείο και ολεφίνες. Τέλος είναι ιδανική διεργασία για μείγματα πετρελαϊκών κλασμάτων που περιέχουν μίγμα υδρογονανθράκων που εκτείνονται από το φυσικό αέριο ως τα βαριά κλάσματα.

Η ομογενής μερικής οξείδωση αποτελείται από τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η προθέρμανση των πρώτων υλών, καθώς και οι κύριες αντιδράσεις της θερμικής μερικής

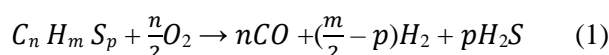
οξειδωσης (παραγωγή αερίου σύνθεσης). Στο δεύτερο στάδιο το CO μετατρέπεται σε CO₂, παράγοντας επιπλέον ποσότητα H₂, σύμφωνα με την αντίδραση μετατόπισης CO με υδρατμούς (WGS). Τέλος το τρίτο στάδιο ολοκληρώνεται ο καθαρισμός του H₂, αρχικά μέσω της διεργασίας απομάκρυνσης των CO₂ και τελικά με την διεργασία της μεθανίωσης του CO, όπου η υπολειπόμενη ποσότητα του CO μετατρέπεται σε μεθάνιο.

Στην εικόνα 2.3 παρουσιάζεται ένας αντιδραστήρας μερικής οξειδωσης



Εικόνα 2.3: Αντιδραστήρας μερικής οξειδωσης (Climate-Policy-Watcher, 2020)

Στο πρώτο στάδιο η τροφοδοσία προθερμαίνεται και εισέρχεται στον αντιδραστήρα, όπου αντιδρά με το οξυγόνο για να παραχθεί CO και H₂, ενώ τα ετεροάτομα του θείου που βρίσκονται στα υδρογονανθρακικά μόρια μετατρέπονται σε αέριο H₂S, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση της τροφοδοσίας με το οξυγόνο γίνεται στον καυστήρα που είναι τοποθετημένος στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα, όπως φαίνεται από την εικόνα 2.3. Ο σχεδιασμός του καυστήρα και η τρόπος ανάμειξης της τροφοδοσίας με το οξυγόνο πραγματοποιείται με τέτοιο τρόπο ώστε να μειωθούν όσο το δυνατό περισσότερο οι τοπικές υψηλές θερμοκρασίες, η εκτεταμένη παραγωγή αιθάλης, καθώς και η δημιουργία εκρήξεων.

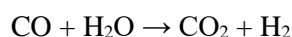
Το οξυγόνο που χρησιμοποιείται είναι μεγάλης καθαρότητας (> 95%). Αποφεύγεται η χρήση αέρα για να αποφευχθεί η αύξηση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας του αντιδραστήρα, που θα προκαλούσε ο όγκος του αερίου αζώτου, αλλά και ο απαραίτητος διαχωρισμός του παραγόμενου υδρογόνου από το άζωτο. Επίσης η έλλειψη αζώτου προκαλεί λιγότερους αέριους ρύπους NO_x. Η ποσότητα του οξυγόνου που χρησιμοποιείται είναι μεγαλύτερη από την στοιχειομετρική ποσότητα της αντίδρασης (1), διότι ένα μέρος του οξυγόνου καίγεται πλήρως με σκοπό την αύξηση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα και έτσι την μείωση του σχηματισμού αιθάλης.

Εκτός από την αντίδραση (1), προκαλούνται και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή μικρότερων υδρογονανθράκων και μεθανίου μέσω της θερμικής πυρόλυσης, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιούνται αντιδράσεις ατελούς καύσης του άνθρακα, αεριοποίησης, αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης, ατμοαναμόρφωσης μεθανίου και ξηρής αναμόρφωσης (Ματραλής, 2015).

Οι υψηλές θερμοκρασίες και οι υψηλές πιέσεις εξασφαλίζουν την υψηλή ταχύτητα των αντιδράσεων και με αυτό τον τρόπο αναπληρώνουν την χρήση καταλυτών, καθιστώντας τους έτσι ως μη αναγκαίους.

Από τα αρχικά συστατικά της τροφοδοσίας, το θείο έχει μετατραπεί σχεδόν ολόκληρο σε H_2S , ενώ το υπόλοιπο έχει μετατραπεί σε COS (σε περιεκτικότητα $< 5\%$). Από τον άνθρακα που δεν μετατράπηκε σε CO ή CO_2 , υπάρχει ένα μικρό υπόλειμμα με την μορφή της αιθάλης, το οποίο ανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα για περαιτέρω καύση, ενώ από τα ανόργανα συστατικά της τροφοδοσίας σχηματίζεται η τέφρα, η οποία απομακρύνεται από το προϊόν του αντιδραστήρα.

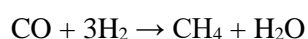
Στο δεύτερο στάδιο, όπως προαναφέραμε, γίνεται μετατροπή του υπάρχοντος CO σε CO_2 αυξάνοντας ταυτόχρονα το παραγόμενο υδρογόνο. Η αντίδραση γίνεται σε αντιδραστήρα μετατόπισης του CO με υδρατμούς (Water Gas Shift Reactor – WGS Reactor) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σε αυτό το στάδιο, για την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί καταλύτης. Ο καταλύτης που συνήθως χρησιμοποιείται είναι ο $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, ενώ με προσθήκη μικρών ποσοτήτων καισίου ως τροποποιητή, αυξάνεται η δραστηρότητά του. Η επιλογή του συγκεκριμένου καταλύτη επιβάλλεται από τις μεγάλες ποσότητες του θείου που υπάρχουν στο αέριο ρεύμα ως H_2S και το οποίο προκαλεί στον καταλύτη δηλητηρίαση.

Το τρίτο στάδιο ξεκινά με την απομάκρυνση των αερίων H_2S και CO_2 που υπάρχουν στο αέριο μείγμα σε συγκεντρώσεις 1% και 30% αντίστοιχα. Η απομάκρυνση των παραπάνω αερίων γίνεται μέσω της απορρόφησής του από μεθανόλη (CH_3OH) σε συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Το CO_2 συνήθως αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα, ενώ το H_2S , υποβάλλεται σε περαιτέρω διεργασίες για την παραγωγή είτε στοιχειακού θείου, είτε θειικού οξέος.

Αφού απομακρυνθούν τα ανωτέρω αέρια, μετατρέπεται το εναπομείναντα CO σε CH_4 , σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση μεθανίωσης που περιγράφεται παρακάτω:



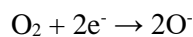
Το νερό που παράγεται από την ανωτέρω αντίδραση απομακρύνεται μέσω προσρόφησης, αφού πρώτα έχει ψυχθεί.

Όπως στο προηγούμενο στάδιο, έτσι και σε αυτό χρησιμοποιείται καταλύτης, έτσι ώστε να αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης χωρίς να χρειαστεί να διεξαχθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται, έχει ως δραστική φάση νικέλιο ή ρουθίνιο, και στηρίζεται σε υπόστρωμα αλουμίνας, μαγνησίας, αλλά και σε μεικτό.

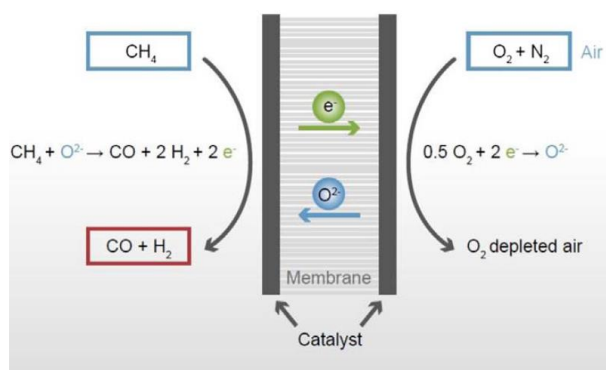
Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η υψηλή καθαρότητα του παραγόμενου υδρογόνου, η οποία φτάνει μέχρι και 99%, η αξιοποίηση οποιασδήποτε υδρογονανθρακικής τροφοδοσίας και η αμελητέα περιβαλλοντική μόλυνση με οξείδια NO_x και SO_x. Στο τελευταίο πλεονέκτημα σημαντικό ρόλο έχουν οι αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα, η χρήση καθαρού οξυγόνου, καθώς οι συγκριτικά χαμηλότερες θερμοκρασίες που υπόκεινται οι διεργασίες.

Αντιστοίχως μειονέκτημα θεωρείται η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με μεγάλες ποσότητες CO₂, καθώς δεν είναι συνηθισμένο να χρησιμοποιείται το παραγόμενο θερμοκηπιακό αέριο σε άλλες διεργασίες. Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημα είναι το κόστος διαχωρισμού του αέρα για την κάλυψη των μεγάλων αναγκών της διεργασίας σε καθαρό οξυγόνο. Η χρήση του αέρα ως οξειδωτικού αντί του οξυγόνου, δεν συνηθίζεται καθώς το μεγάλο ποσοστό του αζώτου που περιέχει θα αύξανε πολύ περισσότερο το κόστος της διεργασίας, καθώς για την επίτευξη των λειτουργικών συνθηκών πίεσης, θα πρέπει ο αέρας να συμπιεστεί σε ακόμη μεγαλύτερες πιέσεις, αλλά και τα επιμέρους τμήματα του αντιδραστήρα να έχουν μεγαλύτερο όγκο. Τέλος θα επιβαρυνόταν οικονομικά με το κόστος διαχωρισμού του παραγόμενου υδρογόνου από το άζωτο.

Η λύση αυτού του προβλήματος για την διάθεση καθαρού οξυγόνου, χωρίς να απαιτείται ο διαχωρισμός του ατμοσφαιρικού αέρα, είναι με την χρήση μεμβρανών, οι οποίες είναι διαπερατές μόνο στο οξυγόνο. Οι μεμβράνες αυτές πρέπει να έχουν ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το οξυγόνο που βρίσκεται μέσα στον αέρα θα διίσταται στην μία πλευρά της μεμβράνης παρέχοντας δύο ιόντα οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση



Στην συνέχεια αυτά τα ιόντα μετακινούνται στον εσωτερικό χώρο του αντιδραστήρα, όπου οξειδώνονται σε μοριακό οξυγόνο. Ταυτόχρονα τα ηλεκτρόνια που παράγονται από αυτή την οξείδωση, μετακινούνται αντίθετα (από την εσωτερική, στην εξωτερική πλευρά της μεμβράνης). Εντός του αντιδραστήρα θα πραγματοποιηθεί η διεργασία της μερικής οξείδωσης. Στο σχήμα 3 απεικονίζεται η μεταφορά του καθαρού οξυγόνου για την μερική οξείδωση του μεθανίου (ανάλογα πραγματοποιείται και για τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες (Deibert et al, 2017) .

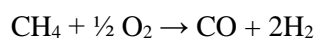


Εικόνα 2.4: Λειτουργία μεμβράνης για τον διαχωρισμό του οξυγόνου από τον αέρα (Deibert et al, 2017)

Στο ανωτέρω σχήμα διακρίνεται η μετατροπή του μοριακού οξυγόνου σε ιόντα οξυγόνου, καθώς και η μεταφορά του μέσω της μεμβράνης, με σκοπό την μερική καύση του αέριου υδρογονάνθρακα.

2.4.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΡΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ (CPO)

Η καταλυτική μερική οξείδωση υδρογονάνθρακα (Catalytic Partial Oxidation – CPO) είναι η καύση του, με στοιχειομετρικά μικρότερη ποσότητα οξυγόνου παρουσία στερεού καταλύτη με σκοπό την παραγωγή αέριου σύνθεσης. Η κυριότερη υδρογονανθρακική τροφοδοσία που είναι στο επίκεντρο των ερευνητικών προγραμμάτων είναι το μεθάνιο, ενώ η βασική επιδίωξη απεικονίζεται από την παρακάτω αντίδραση:



Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, όπως και η θερμική μερική οξείδωση, αλλά η θερμοκρασία είναι εμφανώς μειωμένη, καθώς οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες 600- 900 °C, αντί των 1100- 1600 °C που θα απαιτούσαν από την έλλειψη του καταλύτη.

Άλλες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στον αντιδραστήρα είναι κυρίως η πλήρη οξείδωση, οι αντιδράσεις ατμοαναμόρφωσης και ξηρής αναμόρφωσης, καθώς και η αντίδραση μετατόπισης του CO με υδρατμούς (WGS).

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται έχουν ως δραστική φάση είτε ευγενή μέταλλα, τα οποία χαρακτηρίζονται από μειωμένη απόθεση άνθρακα, αλλά έχουν υψηλό κόστος, είτε το νικέλιο του οποίου το χαμηλό κόστος αντισταθμίζεται από την σχετικά αυξημένη απόθεση άνθρακα, αλλά και την απώλεια του μετάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως φορείς χρησιμοποιούνται τα οξειδικά υποστρώματα (πχ Al₂O₃), τα μεικτά (πχ La₂O₃-Al₂O₃ ή CeO₂- Al₂O₃) αλλά και οι μεικτοί περοβσκίτες.

Η καταλυτική μερική οξείδωση εξαιτίας της απενεργοποίησης του καταλύτη, λόγω τοπικών υψηλών θερμοκρασιών που ενδεχομένως να προκληθούν από τις εξώθερμες αντιδράσεις της πλήρους και μερικής καύσης, αλλά και εξαιτίας του εύφλεκτου χαρακτήρα του μείγματος μεθανίου – οξυγόνου, δεν χρησιμοποιείται σε μεσαίας και μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές μονάδες.

2.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΤΜΟΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ (OSR)

Η οξειδωτική ατμοαναμόρφωση (Oxidative Stream Reforming) είναι μια οξειδωτική διεργασία μετατροπής υδρογονανθράκων σε αέριο σύνθεσης και υδρογόνο χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μείγμα οξυγόνου και υδρατμών σε κατάλληλη αναλογία. Με αυτό τον τρόπο μετατρέπεται σε αποδέκτη των πλεονεκτημάτων τόσο της ατμοαναμόρφωσης, όσο και της μερικής οξείδωσης. Στην οξειδωτική ατμοαναμόρφωση καίγεται ένα μέρος του υδρογονάνθρακα με αέρα ή καθαρό οξυγόνο και η θερμότητα που παράγεται χρησιμοποιείται στην μετέπειτα διεργασία της καταλυτικής ατμοαναμόρφωσης.

Η γενική εξίσωση της οξειδωτικής ατμοαναμόρφωσης, μετά την αντίδραση WGS όπου θεωρητικά όλο το CO έχει μετατραπεί σε CO₂, με χρήση του αέρα ως οξειδωτικό είναι:

$C_nH_mO_p + aO_2 + 3,76aN_2 + bH_2O \rightarrow wH_2 + xCO + yCO_2 + zCH_4 + 3,76aN_2$, ενώ όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο, η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται στην παρακάτω:



Η οξειδωτική ατμοαναμόρφωση είναι καταλυτική διεργασία, στην οποία ο κύριος καταλύτης είναι το νικέλιο (Ni) σε φορέα αλουμίνας. Επίσης αντί του νικελίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευγενή μέταλλα, όπως το ρόδιο και ο λευκόχρυσος. Η σύσταση της τροφοδοσία χαρακτηρίζεται από την αναλογία του οξυγόνου, των υδρατμών και της ποσότητας άνθρακα της υδρογονανθρακικής τροφοδοσίας.

Η χρήση του καθαρού οξυγόνου συνήθως προτιμάται, παρόλο που προϋποθέτει επιπλέον κόστος, λόγω του διαχωρισμού του αέρα σε οξυγόνο και άζωτο,. Η χρήση του αέρα ως οξειδωτικού αυξάνει τον απαιτούμενο όγκο του αντιδραστήρα, αλλά και οικονομικά επιβαρύνει περισσότερο την διαδικασία, καθώς γίνεται απαραίτητος ο διαχωρισμός του τελικού προϊόντος (υδρογόνο ή αέριο σύνθεσης) από το άζωτο.

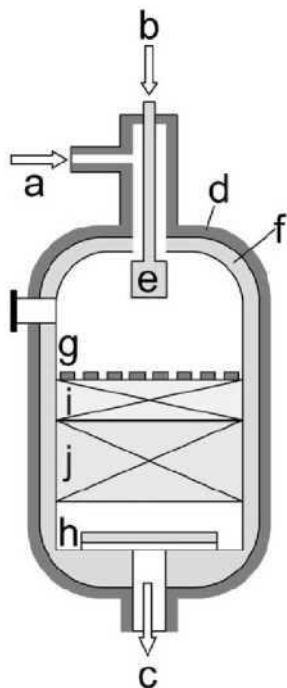
Δεδομένου ότι η ατμοαναμόρφωση είναι ενδόθερμη, ενώ η μερική οξείδωση είναι αντίστοιχα εξώθερμη, το τελικό θερμικό αποτέλεσμα της διεργασίας OSR δεν είναι προκαθορισμένο, αλλά παράγεται από τις αναλογίες του οξυγόνου, των υδρατμών και της τροφοδοσίας.

Για μια συγκεκριμένη αναλογία των ανωτέρω συστατικών, το θερμικό αποτέλεσμα είναι μηδενικό, χωρίς να εμφανίζεται έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας. Η παραπάνω ειδική περίπτωση ονομάζεται αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming – ATR). Έχει υπολογιστεί ότι κατά την αυτόθερμη αναμόρφωση επιτυγχάνεται η μέγιστη αποδοτικότητα* σε σχέση με τις υπόλοιπες γνωστές διεργασίες.

2.5.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΑΤΜΟΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Στις εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, η οξειδωτική ατμοαναμόρφωση λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα. Πριν τον αντιδραστήρα γίνεται οι απαραίτητες προετοιμασίες, όπως η αποθείωση της τροφοδοσίας και η διαμόρφωση της σύστασης στην επιθυμητή αναλογία. Μετά τον αντιδραστήρα ακολουθεί η συμπύκνωση των υδρατμών και ο περαιτέρω καθαρισμός του τελικού προϊόντος (Armor, 1999).

Στην εικόνα 2.5 παρουσιάζεται ένας τυπικός αντιδραστήρας της διεργασίας της οξειδωτικής ατμοαναμόρφωσης.



Εικόνα 2.5: Τυπικός βιομηχανικός αντιδραστήρας οξειδωτικής ατμοαναμόρφωσης (Armor, 1999).

*Αποδοτικότητα (Efficiency) μιας διεργασίας η οποία αξιοποιεί ένα «καύσιμο» $C_nH_mO_r$ με στόχο την παραγωγή υδρογόνου ορίζεται ως η θερμική ενέργεια που εκλύεται από την πλήρη καύση του παραγόμενου υδρογόνου προς τη θερμική ενέργεια η οποία θα εκλύοταν αν καίγοταν πλήρως όλο το «καύσιμο» $C_nH_mO_r$ το οποίο καταναλώθηκε προκειμένου να παραχθεί αυτό το υδρογόνο.

Στα σημεία a και b εισέρχονται στον αντιδραστήρα οι πρώτες ύλες, ενώ το τελικό προϊόν εξέρχεται από το σημείο c, τα σημεία d και f αποτελούν τμήματα της μόνωσης του αντιδραστήρα και τέλος τα σημεία g,i,j,h είναι αδρανή υλικά και τμήματα του καταλύτη. Ο θάλαμος καύσης του αντιδραστήρα αντιστοιχεί στο σημείο e.

Στον θάλαμο καύσης αντιδρά το οξυγόνο με ένα τμήμα της ποσότητας της τροφοδοσίας σε αντιδράσεις μη καταλυτικής καύσης και μερικής οξειδωσης. Το θερμό μείγμα των αερίων που παράγονται έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη που βρίσκεται κατά μήκος της κλίνης έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι συνθήκες για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων ατμοαναμόρφωσης. Υπάρχουν 2 παραλλαγές του θαλάμου καύσης. Στην πρώτη παραλλαγή το οξυγόνο εισέρχεται απευθείας σε επαφή με τον καταλύτη, ενώ στην δεύτερη, το οξυγόνο εισάγεται στον αντιδραστήρα σε διάφορα σημεία κατά μήκος της κλίνης. Με την πρώτη παραλλαγή επιτυγχάνεται μείωση της παραγωγής και εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς η θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί στον αντιδραστήρα θα είναι εμφανώς μικρότερη, αλλά προκαλείται σημαντικότερη θερμική και μηχανική καταπόνηση του καταλύτη. Στην δεύτερη παραλλαγή, εκτός της μείωσης της θερμοκρασίας, μειώνεται περαιτέρω η καταπόνηση του καταλύτη (Ματραλής, 2015).

Εκτός από την παραγωγή υδρογόνου σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, η οξειδωτική ατμοαναμόρφωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του και σε εφαρμογές μικρής κλίμακας, όπως είναι οι κυψελίδες καυσίμου. Οι κυψελίδες χρησιμοποιούνται κυρίως για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των οχημάτων, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την κάλυψη των ηλεκτρικών. Η ανεκτικότητα των κυψελίδων καυσίμου σε άζωτο, είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των αντιδραστήρων, προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο μεγαλύτερο ερευνητικό και εμπορικό ενδιαφέρον.

Η τροφοδοσία των διεργασίας αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4), καθώς αυτό προκαλεί μικρότερες αποθέσεις ανθρακούχων στην επιφάνεια των καταλυτών, σε σχέση με την χρήση των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Εκτός όμως από το μεθάνιο χρησιμοποιούνται ελαφροί υδρογονάνθρακες, που περιέχουν από 2 έως 6 άτομα άνθρακα όπως το υγραέριο, λόγω της εύκολης αναμόρφωσής τους, καθώς και της ευχέρειας που διαθέτουν ως προς την αποθήκευση και την μεταφορά τους. Επιπρόσθετα οι ελαφροί υδρογονάνθρακες θα μπορούσαν να καταταχθούν ως βασική πρώτη ύλη για την τροφοδοσία, λόγω του ευρύτερου δικτύου μεταφοράς και διανομής των υγρών υδρογονανθράκων της βενζίνης και του ντίζελ, αλλά η υψηλή περιεκτικότητα αυτών των υδρογονανθράκων σε θείο δημιουργεί προβλήματα τόσο στους καταλύτες, όσο και στο περιβάλλον.

2.5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για τον μηχανισμό της οξειδωτικής ατμοαναμόρφωσης έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί. Οι επικρατέστεροι είναι 2 και συγκεκριμένα ο μηχανισμός «καύσης-αναμόρφωσης» και ο μηχανισμός «πυρόλυσης –οξείδωσης» (Ματραλής, 2015).

- Ο μηχανισμός «καύσης-αναμόρφωσης» (Combustion – Reforming mechanism), αναφέρει ότι στο πρώτο στάδιο αντιδρά όλο το διαθέσιμο οξυγόνο με μια μικρή ποσότητα του υδρογονάνθρακα, σε συνθήκες καύσης, δημιουργώντας κυρίως H_2O και CO_2 . Η κυριότερη απόδειξη της ισχύος αυτού του μηχανισμού είναι οι σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε ένα μικρό τμήμα στην αρχή της κλίνης, ενώ στο υπόλοιπο τμήμα της παρατηρείται σταδιακά μείωση της θερμοκρασίας. Επιπλέον στήριξη αυτού του μηχανισμού παρέχουν διάφορες μελέτες που αποδεικνύουν ότι η διεξαγωγή της διεργασίας της οξειδωτικής ατμοαναμόρφωσης με μικρό χρόνο επαφής έχουν ως αποτέλεσμα την υψηλή εκλεκτικότητα σε CO_2 και τη χαμηλή μετατροπή του υδρογονάνθρακα, αφού πρακτικά προλαβαίνουν να γίνουν μόνο οι γρήγορες αντιδράσεις της καύσης.
- Ο μηχανισμός «πυρόλυσης –οξείδωσης» (Pyrolysis – Oxidation mechanism), αναφέρει ότι το οξυγόνο δεν συμμετέχει πρωτίστως σε αντιδράσεις πλήρους καύσης, αλλά αντίθετα συμμετέχει σε αντιδράσεις μερικής οξείδωσης του υδρογονάνθρακα. Συγκεκριμένα ο υδρογονάνθρακας (C_nH_m) προσροφάται διασπαστικά στην μεταλλική επιφάνεια του καταλύτη ως C_nH_{m-1} . Στην συνέχεια ακολουθείται μια σειρά από διαδοχικές α -σχάσεις δεσμών C-C, έτσι ώστε να προκύψει η προσροφημένη ένωση CH_x (όπου $x \geq 3$). Με διαδοχικές αποσπάσεις ατόμων υδρογόνου, προκύπτει τελικά ο προσροφημένος άνθρακας (C), ο οποίος αντιδρά με το διασπαστικά προσροφημένο οξυγόνο και παράγει CO και CO_2 . Αντιστοίχως τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας H_2 . Προς υποστήριξη της ισχύος του παραπάνω μηχανισμού είναι οι διενέργειες μελετών, οι οποίες απέδειξαν πως όταν χρησιμοποιείται λευκόχρυσος ως καταλύτης, και η εισαγωγή των αερίων μεθανίου και οξυγόνου γίνεται παλμικά, τότε παρατηρείται καθυστέρηση στην εμφάνιση του CO_2 σε σχέση με το CO. Το παραπάνω γεγονός αποτελεί απόδειξη ότι η μερική οξείδωση προηγείται την πλήρης καύσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

3.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε η παραγωγή υδρογόνου από τους ορυκτούς πόρους. Εκτός από τα ορυκτά, σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Όπως προαναφέρθηκε το 18% της παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από την βιομάζα και το 4% από την ηλεκτρόλυση του νερού. Το ενδιαφέρον, καθώς και η ανάπτυξη των μεθόδων για την παραγωγή υδρογόνου από την βιομάζα, αυξάνεται περαιτέρω από την επίλυση των 2 μεγαλύτερων μειονεκτημάτων που προκαλεί η παραγωγή υδρογόνου από τα ορυκτά. Η εκμετάλλευση των ορυκτών πόρων προκαλεί μείωση των αποθεμάτων τους, όπως επίσης παράγει θερμοκηπιακά αέρια με κυριότερο το CO₂. Στην περίπτωση των βιοκαυσίμων εξακολουθεί να υπάρχει έκλυση των θερμοκηπιακών αερίων, με την διαφορά πως ο άνθρακας του εκλυόμενου CO₂ δεν προέρχεται από την αποθήκευση υδρογονανθρακικών ποσοτήτων, όπως γίνεται στα ορυκτά καύσιμα, αλλά από τον κύκλο της φωτοσύνθεσης των φυτών, με αποτέλεσμα το ισοζύγιο της παραγωγής του CO₂ πρακτικά να είναι μηδενικό. Οι θερμοχημικές μέθοδοι της πυρόλυσης και της αεριοποίησης είναι οικονομικά βιώσιμες, και μπορούν να ανταγωνιστούν τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής του υδρογόνου, ενώ από τις βιολογικές μεθόδους, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σκοτεινή ζύμωση.

3.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

Οι πόροι της βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας ανήκουν σε τέσσερις γενικές κατηγορίες (Αμανατίδης, 2021) :

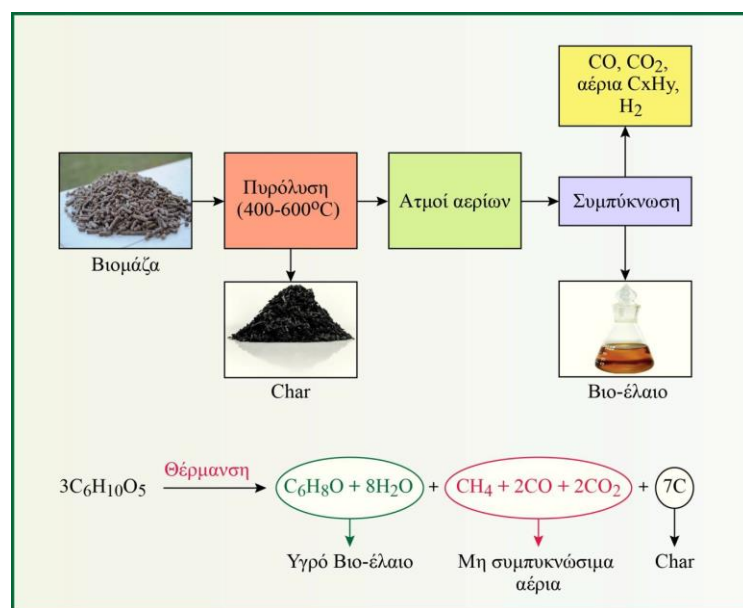
- (i) Στις ενεργειακές καλλιέργειες, όπως είναι οι βιομηχανικές καλλιέργειες, οι γεωργικές καλλιέργειες, οι καλλιέργειες κάποιων υδρόβιων φυτών.
- (ii) Στα γεωργικά υπολείμματα και απόβλητα, όπως είναι τα φυτικά και ζωικά απόβλητα.
- (iii) Τα υπολείμματα δασοκομίας, όπως είναι τα απόβλητα της υλοτομίας και τα υπολείμματα των δέντρων και των θάμνων.
- (iv) Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, όπως αυτά παράγονται ως αστικά στερεά απόβλητα και λυματολάσπη, αλλά και ως βιομηχανικά απόβλητα.

Η παραγωγή του υδρογόνου από τη βιομάζα μπορεί να ταξινομηθεί σε 2 κατηγορίες, ανάλογα με τις διαθέσιμες διαδικασίες παραγωγής ενέργειας. Διακρίνεται σε θερμοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Οι θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν την καύση, την πυρόλυση,

την υγροποίηση και την αεριοποίηση. Αντίστοιχα οι βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνουν την άμεση βιοφωτόλυση, την έμμεση βιοφωτόλυση, την βιολογική αντίδραση μετατόπισης CO με υδρατμούς (biological WGS Reaction), την φωτεινή ζύμωση και την σκοτεινή ζύμωση. Από τις ανωτέρω διεργασίες δεν χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου η καύση και η υγροποίηση. Η καύση έχει μικρή ενεργειακή απόδοση της καθαρής χημικής ενέργειας της τροφοδοσίας (περίπου 10-30%), ενώ επιπροσθέτως τα παραπροϊόντα της αποτελούνται από αέριους ρύπους, ενώ η υγροποίηση έχει δυσκολία στην επίτευξη των κατάλληλων συνθηκών για τη λειτουργία της, ενώ η παραγωγή υδρογόνου είναι χαμηλή (Meng et al, 2004).

3.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Πυρόλυση είναι η διεργασία κατά την οποία η βιομάζα θερμαίνεται σε συνθήκες απουσίας (ή ελάχιστης ποσότητας) οξυγόνου με σκοπό την παραγωγή υγρού ελαίου (βιοέλαιο) και εξανθρακώματος (char) (Ζουμπούλης et al, 2015).



Σχήμα 3.1: Πυρόλυση βιομάζας προς παραγωγή βιοελαίου, εξανθρακώματος (char) και μη συμπυκνώσιμων αερίων (Ζουμπούλης et al, 2015).

Η διεργασία της πυρόλυσης διεξάγεται σε συνθήκες θερμοκρασίας 650–900 K και σε πίεσης 0,1–0,5 MPa, απουσίας αέρα. Ο χρόνος πυρόλυσης διαρκεί ανάλογα με τις συνθήκες και μπορεί να διαρκεί από 5 έως 30 λεπτά ή από 1 έως 5 δευτερόλεπτα, ή και κλάσμα του δευτερολέπτου, οπότε και ονομάζεται αντιστοίχως αργή, γρήγορη και αστραπιαία. Η αργή πυρόλυση δεν ενδείκνυται για την παραγωγή του υδρογόνου, καθώς δεν παράγεται από αυτήν μεγάλη ποσότητα υδρογόνου, αντίθετα με τις άλλες 2 μορφές της (Κορδούλης, 2013).

Το τελικό προϊόν της πυρόλυσης είναι ένα σκούρο υγρό που ανάμεσα στα άλλα αέρια προϊόντα που περιλαμβάνει, βρίσκονται και H_2 , CH_4 , CO και CO_2 . Το υδρογόνο κατά την πυρόλυση της βιομάζας παράγεται σύμφωνα με τις 3 παρακάτω αντιδράσεις.

- Βιομάζα + θέρμανση $\rightarrow H_2 + CO + CH_4 + \text{άλλα προϊόντα}$
- $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
- $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (WGS Reactor)

Το υδρογόνο παράγεται και από τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης. Το παραγόμενο βιοέλαιο διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα ανάλογα με την ικανότητα διάλυσής του στο νερό. Το υδατοδιαλυτό κλάσμα χρησιμοποιείται στην παραγωγή υδρογόνου. Η παραγωγή του υδρογόνου κατά την διεργασία της πυρόλυσης φτάνει το 90%, όταν χρησιμοποιείται ως καταλύτης το νικέλιο. Το παραπάνω ποσοστό μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του CO με υδρατμούς (WGS Reactor). Σημαντικό ρόλο για την απόδοση της ποσότητας παραγωγής των αερίων, κυρίως του υδρογόνου, έχουν οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης. Οι παράμετροι που αυξάνουν την απόδοση σε υδρογόνο είναι η υψηλή θερμοκρασία, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης καθώς και ο μεγάλος χρόνος παραμονής των πτητικών ενώσεων στο βιοέλαιο.

Το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την πυρόλυση είναι της ρευστοποιημένης κλίνης, διότι μπορεί να προσδώσει στην διεργασία υψηλότερο ρυθμό θέρμανσης, αλλά και γιατί εμποδίζει τον σχηματισμό ανθρακούχων αποθέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη και επομένως να μετριάσει το πρόβλημα της μείωσης της απόδοσης του αναμορφώματος.

Για την πυρόλυση, έχει γίνει εκτεταμένη μελέτη για την εύρεση του καταλληλότερου καταλύτη. Εκτός από το νικέλιο (Ni) χρησιμοποιούνται ως καταλύτες οξειδία, από τα οποία το καλύτερο αποτέλεσμα το έχουν το Al_2O_3 και το Cr_2O_3 . Η χρήση των ευγενών μετάλλων ρουθηνίου (Ru) και ροδίου (Rh) ως καταλύτες είναι αποτελεσματικότερη από την αντίστοιχη του νικελίου και ταυτόχρονα έχουν μικρότερη ευαισθησία στην δημιουργία ανθρακούχων αποθέσεων στην επιφάνειά τους. Παρόλα τα πλεονεκτήματά τους, η χρήση τους αποφεύγεται καθώς είναι πολύ πιο ακριβοί από το νικέλιο (Μπερεκετίδου et al, 2021). Τέλος έχει μελετηθεί μείγμα δολομίτη και CaO για την περίπτωση της πίσσας, καθώς αυτή δύσκολα αεριοποιείται.

3.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Αεριοποίηση βιομάζας είναι η διεργασία σύμφωνα με την οποία η βιομάζα μέσω της θέρμανσής της σε μεγάλες θερμοκρασίες (>1000⁰C), υφίσταται μερική οξείδωση και μετατρέπεται σε μείγμα αερίων (πχ CO, CO₂, H₂, CH₄), πίσσας και στερεών υπολειμμάτων.

Ο σκοπός της αεριοποίησης είναι να παραχθούν αέρια προϊόντα από τους αρχικούς υδρογονάνθρακες της βιομάζας, καθώς αυτοί αντιδρούν με ατμούς. Η γενική αντίδραση της αεριοποίησης είναι η κάτωθι:

βιομάζα + θέρμανση + ατμός → H₂ + CO + CO₂ + CH₄ + ελαφριοί και βαριοί υδρογονάνθρακες + εξανθράκωμα.

Η παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να αυξηθεί ακόμη περισσότερο εάν ακολουθήσει η αντίδραση μετατόπισης του CO με υδρατμούς (WGS Reactor).

Η αεριοποίηση σε αντιδιαστολή με την πυρόλυση, χρειάζεται απαραίτητα την παρουσία του οξυγόνου, ενώ μπορεί να δεχθεί ως πρώτη ύλη βιομάζα, η οποία δεν είναι ξηρή. Σε αυτή την περίπτωση το ποσοστό υγρασίας της βιομάζας πρέπει να είναι μέχρι 35% κβ (Μπερεκετίδου et al, 2021).

Κατά την αεριοποίηση της πίσσας σχηματίζονται αερολύματα τέφρας, τα οποία παρεμποδίζουν τον σχηματισμό του αερίου υδρογόνου. Η τέφρα ελαχιστοποιείται είτε με την επιλογή σωστού σχεδιασμού του αντιδραστήρα είτε με τον έλεγχο των παραμέτρων της λειτουργίας για τη λειτουργία του αντιδραστήρα, είτε με τα κατάλληλα πρόσθετα και τους κατάλληλους καταλύτες.

Σημαντικοί παράμετροι για την αναμόρφωση της πίσσας στα επιθυμητά αέρια (κυρίως του H₂), είναι η θερμοκρασία το μέσο που χρησιμοποιείται για την αεριοποίηση (πχ οξυγόνο, ατμός, αέρας ή μείγματα αυτών) και ο χρόνος παραμονής των υλικών εντός του αντιδραστήρα. Η πίσσα διασπάται σε θερμοκρασία άνω των 1273 K (>1546⁰C) όμως η προσθήκη κάποιων προσθέτων μπορεί να μειώσει περαιτέρω την ποσότητα της πίσσας.

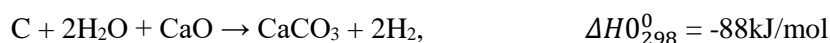
Οι καταλύτες που έχουν δοκιμαστεί στην αεριοποίηση της βιομάζας είναι το νικέλιο (Ni), ο δολομίτης (CaMg(CO₃)₂) καθώς και οξείδια αλκαλικών μετάλλων. Κατά την αεριοποίηση της πίσσας δημιουργείται τέφρα, η οποία αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα στην διεργασία της, καθώς εναποθέτεται και συσσωματώνεται στα διάφορα μέρη του αντιδραστήρα. Για την μείωση της τέφρας χρησιμοποιείται η κλασμάτωση και η έκπλυση. Μάλιστα η έκπλυση χρησιμοποιείται στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης και ως τεχνική προεπεξεργασίας των χρησιμοποιούμενων ελαίων προς παραγωγή αερίων (Meng et al, 2004).

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα αέρια της αεριοποίησης με τη μέθοδο της αναμόρφωσης με ατμό ή/και με τη μεθόδου μετατόπισης του CO με υδρατμούς. Οι παραπάνω

μέθοδοι είναι κοινοί για την διαδικασία της πυρόλυσης, αλλά στην αεριοποίηση η παραγωγή του υδρογόνου είναι ευκολότερη. Πλήθος ερευνών ως προς την επιλογή διαφορετικών τύπων βιομάζας ως πρώτη ύλη, καθώς και ως προς τις λειτουργικές συνθήκες της διεργασίας της αεριοποίησης έχουν γίνει μέχρι σήμερα. Τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών, συνυπολογίζοντας τα οικονομικά και τα περιβαλλοντολογικά οφέλη της αεριοποίησης, την καταδεικνύουν ως μία πολλά υποσχόμενη τεχνική παραγωγής υδρογόνου.

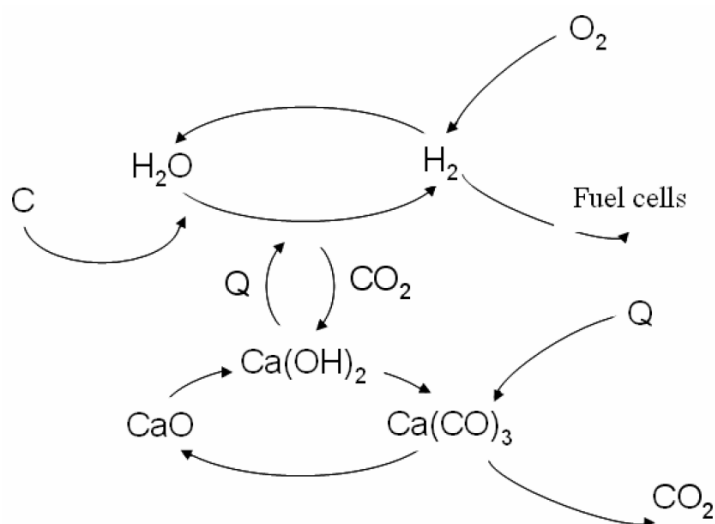
Μία άλλη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου από την αεριοποίηση της βιομάζας είναι η μέθοδος HyPr-RING (Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification). Η παραπάνω μέθοδος ενσωματώνει όλες τις διαδικασίες που είναι απαραίτητες για την παραγωγή του υδρογόνου. Οι διαδικασίες αυτές είναι η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με νερό, η αντίδραση μετατόπισης CO με υδρατμούς (WGS), καθώς και η απορρόφηση CO₂ και άλλων ρύπων σε υποκρίσιμες ή υπερκρίσιμες συνθήκες.

Η συνολική αντίδραση της μεθόδου είναι:



Η συνολική αντίδραση HyPr-RING είναι εξώθερμη, όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, αλλά η παραγωγή του υδρογόνου μεγιστοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (923 – 973 K) (Smolinski, 2010).

Η ανωτέρω μέθοδος θεωρείται πιο απλή από τις άλλες μεθόδους αεριοποίησης, όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.2



Σχήμα 3.2: Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση της βιομάζας με την μέθοδο HyPr-RING (Smolinski, 2010).

Σημαντικό πλεονέκτημα της παραπάνω μεθόδου είναι πως δεν χρειάζεται πολύπλοκο σύστημα σχεδιασμού για την λειτουργία του αντιδραστήρα, καθώς όλες οι αντιδράσεις της μπορούν να πραγματοποιηθούν σε έναν απλό αντιδραστήρα.

Έρευνες έχουν γίνει για την αεριοποίηση της βιομάζας σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Οι υπερκρίσιμες συνθήκες χρησιμοποιούνται συνήθως όταν το δείγμα έχει μεγάλο ποσοστό υγρασίας (άνω του 35%). Σε υπερκρίσιμες συνθήκες ($T > 647\text{K}$, $P > 22 \text{MPa}$) η βιομάζα μετατρέπεται ταχύτατα και με μεγάλη αποδοτικότητα σε μικρά μόρια και αέρια. Η αεριοποίηση σε αυτές τις συνθήκες μπορεί να φτάσει το 100% του δείγματος και το παραγόμενο υδρογόνο αντίστοιχα το 50%. Παρόλο το ενδιαφέρον για την αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες, δεν υπάρχει εκτενής έρευνα με αποτέλεσμα οι βασικές αρχές και οι μηχανισμοί να μην είναι ακόμη πλήρως κατανοητά, όταν το δείγμα έχει την μορφή της υγρής βιομάζας.

Σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, αλλά μικρότερες του κρίσιμου σημείου του νερού, έχει παρατηρηθεί ότι το δείγμα της βιομάζας που διαλύεται είναι περίπου το 40 - 60%. Από τα είδη της βιομάζας που έχουν ερευνηθεί ως πρώτη ύλη για την αεριοποίηση, είναι η κυτταρίνη και η γλυκόζη. Το υποκρίσιμο υδατικό διάλυμα κυτταρίνης αεριοποιείται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Για υδατικό διάλυμα γλυκόζης, τα αποτελέσματα της υπερκρίσιμης κατάστασης του νερού είναι διαφορετικά από τα αντίστοιχα της υποκρίσιμης.

Σημαντικό πλεονέκτημα για την πραγματοποίηση αεριοποίησης σε υπερκρίσιμες συνθήκες, είναι ο μη σχηματισμός πίσσας και εξανθρακώματος. Υδρογόνο σε απόδοση μεγαλύτερη του 50% μπορεί να παραχθεί κατά την καταλυτική αεριοποίηση, όταν χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη γλυκόζη. Το σχήμα των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στην κρίσιμη κατάσταση είναι σωληνοειδής, λόγω της ανθεκτικότητάς τους σε υψηλές πιέσεις. Η χρήση της βιομάζας σε υπερκρίσιμες καταστάσεις είναι οικονομικά ανταγωνιστική με τις άλλες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου.

Μειονέκτημα της παραγωγής υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας, καθώς και οποιασδήποτε άλλης θερμοχημικής μεθόδου, είναι τα επιπλέον κόστος και διεργασία που χρειάζεται για τον διαχωρισμό και καθαρισμό του υδρογόνου από τα άλλα αέρια προϊόντα. Οι πιο γνωστοί μέθοδοι καθαρισμού του υδρογόνου είναι η απορρόφηση του CO_2 του άνθρακα, η ξήρανση/ψύξη των προϊόντων, καθώς και η μέθοδος του διαχωρισμού μέσω μεμβράνης (Meng et al, 2004).

3.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Η παραγωγή του υδρογόνου μέσω ενζύμων (βιολογική παραγωγή) άρχισε να παρατηρείται στις αρχές του 20ου αιώνα, όμως αύξηση των ερευνών και σχολαστικότερες μελέτες ξεκίνησαν από το 1970. Η βιολογική παραγωγή του υδρογόνου ταξινομείται σε πέντε ομάδες:

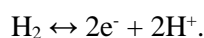
- i) Άμεση βιοφωτόλυση (direct biophotolysis)
- ii) Έμμεση βιοφωτόλυση (indirect biophotolysis)
- iii) Βιολογική αντίδραση μετατόπισης νερού (biological water–gas shift reaction, BWGS)
- iv) Φωτεινή ζύμωση (photo-fermentation) και
- v) Σκοτεινή ζύμωση (dark-fermentation)

Όλες οι παραπάνω διαδικασίες πραγματοποιούνται μέσω δύο ενζύμων, της υδρογονάσης και της νιτρογενάσης. Η ενζυμική δράση της νιτρογενάσης οφείλεται στα κύρια συστατικά της που είναι το σιδηρούχο μολυβδαίνιο (MoFe) και ο σίδηρος (Fe). Η νιτρογενάση είναι ένα ένζυμο που καταλύει την αντίδραση: $2e^- + 2H^+ + 4ATP \rightarrow H_2 + 4ADP + 4P_i$

Από την παραπάνω αντίδραση παρατηρείται ότι η νιτρογενάση ανάγει τα πρωτόνια μετατρέποντάς τα σε υδρογόνο (Meng et al, 2004).

Η υδρογονάση υπάρχει στους περισσότερους φωτοσυνθετικούς μικροοργανισμούς και ως ένζυμο ομαδοποιείται σε δύο κατηγορίες α) υδρογονάσες πρόσληψης (uptake hydrogenases) και β) αντιστρεπτές υδρογονάσες (reversible hydrogenases). Στις υδρογονάσες πρόσληψης ο ρόλος του ενζύμου είναι να καταναλώνει το υδρογόνο οξειδώνοντάς το σε πρωτόνια σύμφωνα με την αντίδραση: $H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$.

Αντίστοιχα οι αντιστρεπτές υδρογονάσες προκαλούν, ανάλογα με τις συνθήκες, είτε την παραγωγή είτε την κατανάλωση του υδρογόνου, όπως περιγράφεται από την αντίδραση:



στον πίνακα 3.1 εμφανίζονται οι ιδιότητες της νιτρογενάσης και της υδρογονάσης

Πίνακας 3.1: Σύγκριση των ιδιοτήτων των ενζύμων νιτρογενάση και υδρογονάση (Meng et al, 2004)

Ιδιότητες	Νιτρογενάση	Υδρογονάση
Υποστρώματα	ATP, H ⁺ ή N ₂ , ηλεκτρόνια	H ⁺ , H ₂
Προϊόντα	H ₂ ή NH ₄ ⁺	ATP, H ⁺ , H ₂ , ηλεκτρόνια
Αριθμός πρωτεϊνών	Δύο (Mo -Fe και Fe)	Μία
Μεταλλικά στοιχεία	Mo, Fe	Ni, Fe, S
Βέλτιστη θερμοκρασία	30 °C (<i>A. vinelandii</i>)	55 °C (<i>R. rubrum</i>), 70 °C (<i>R. capsulatus</i>)
Βέλτιστο pH	7.1 - 7.3 (<i>A. vinelandii</i>)	6.5 -7.5 (<i>R. sulfidophilus</i>)
Αναστολείς	N ₂ (για παραγωγή H ₂), NH ₄ ⁺ , O ₂ , υψηλή αναλογία N προς C	CO, EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), O ₂ , παρουσία οργανικών ενώσεων
Ενισχυτές	Φως	H ₂ (<i>R. sphaeroides</i>), απουσία οργανικών ενώσεων (<i>R. rubrum</i> , <i>R. capsulatus</i>)

3.5.1 ΑΜΕΣΗ ΒΙΟΦΩΤΟΛΥΣΗ (DIRECT BIOPHOTOLYSIS)

Στην άμεση βιοφωτόλυση τα φυτά και άλλοι μικροοργανισμοί δεσμεύουν την ηλιακή ενέργεια. Αυτό το πλεόνασμα της ενέργειας το μετατρέπουν σε χημική, καθώς το χρησιμοποιούν για να παραχθεί υδρογόνο. Η συνολική αντίδραση είναι: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης αποτελείται από 2 στάδια, το φωτοσύστημα I (PSI) και το φωτοσύστημα II (PSII). Στο φωτοσύστημα I, παράγεται η αναγωγική ουσία η οποία θα προκαλέσει την αναγωγή του CO₂, ενώ στο δεύτερο στάδιο το νερό διασπάται παράγοντας οξυγόνο και υδρογόνο. Στην άμεση βιοφωτόλυση, δύο φωτόνια από το νερό δίνουν την ενέργεια για να παραχθεί υδρογόνο παρουσία του ενζύμου υδρογόνωσης. Εν απουσία της υδρογονάσης, η ενέργεια αυτή ανάγει το CO₂. Στα φυτά λόγω έλλειψης υδρογονάσης προκαλείται αναγωγή του CO₂, ενώ στα μικροφύκη και στα κυανοβακτήρια προκαλείται σχηματισμός υδρογόνου. Στο φωτοσύστημα II η απορρόφηση της φωτεινής ενέργειας παράγει ηλεκτρόνια, τα οποία μεταφέρονται σε μία πρωτεΐνη σιδήρου-θείου την φερρεδοξίνη (ferredoxin - Fd). Το ένζυμο υδρογόνωση χρησιμοποιεί αυτά τα ηλεκτρόνια για να μετατρέψει τα πρωτόνια σε υδρογόνο (Meng et al, 2004).

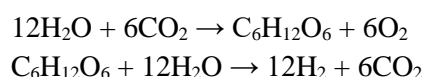
Η υδρογονάση είναι ευαίσθητη στο οξυγόνο και για να διατηρήσει τη δραστηριότητα της υψηλή, πρέπει το επίπεδο του οξυγόνου να είναι χαμηλότερο του 0,1%. Η οξειδωτική φωσφορυλίωση προκαλεί εξάντληση του οξυγόνου δημιουργώντας κατάλληλες συνθήκες για την παραγωγή του υδρογόνου. Όμως σημαντική ποσότητα του υποστρώματος καταναλώνεται κατά την παραπάνω διαδικασία με αποτέλεσμα το χαμηλό επίπεδο του οξυγόνου να έχει ως αποτέλεσμα και τη χαμηλή επίσης απόδοση παραγωγής του υδρογόνου. Μελέτες για διάφορες μεταλλάξεις των μικροφυκών που να έχουν μεγαλύτερη ανοχή στο οξυγόνο έχουν αρχίσει ήδη να ερευνώνται. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης της παραγωγής του υδρογόνου για τα βακτήρια *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodobacter sphaeroides* και *Rhodobacter sphaeroides*.

3.5.2 ΕΜΜΕΣΗ ΒΙΟΦΩΤΟΛΥΣΗ (INDIRECT BIOPHOTOLYSIS)

Η έμμεση βιοφωτόλυση αποτελείται από τα παρακάτω τέσσερα στάδια:

- i) παραγωγή βιομάζας με φωτοσύνθεση
- ii) συγκέντρωση βιομάζας
- iii) απόδοση αερόβιας σκοτεινής ζύμωσης. Κατά την σκοτεινή ζύμωση η γλυκόζη μετατρέπεται σε υδρογόνο και οξικό οξύ, και
- iv) μετατροπή του οξικού οξέος σε υδρογόνο

Οι συνολικές αντιδράσεις της παραπάνω μεθόδου περιγράφονται ως:



Το pH και η θερμοκρασία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για την έμμεση βιοφωτόλυση. Έχει διαπιστωθεί πως το βέλτιστο pH είναι μεταξύ των τιμών 6,8 και 8,3, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C (συγκεκριμένα από 30°C σε 40°C) έχει ως αποτέλεσμα τον διπλασιασμό της παραγωγής του υδρογόνου (Meng et al, 2004).

Παρότι η παραγωγή υδρογόνου από την παραπάνω διαδικασία είναι ακόμη σε αρχικό στάδιο, έχει διαπιστωθεί ότι ο ρυθμός παραγωγής του, είναι συγκρίσιμος με την άμεση βιοφωτόλυση.

3.5.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΝΕΡΟΥ (BIOLOGICAL WATER-GAS SHIFT REACTION, BWGS)

Η παραπάνω μέθοδος λαμβάνει χώρα σε μη αυτότροφους οργανισμούς. Η βασική αντίδραση είναι: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta G^0 = -20,1 \text{ kJ/mol}$

Στην παραπάνω αντίδραση παρατηρείται ότι σε αναερόβιες συνθήκες, το CO οξειδώνεται σε CO₂. Το μονοξείδιο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των απαραίτητων οργανικών ενώσεων όπως είναι η πρωτεΐνη Fe-S. Η παραπάνω πρωτεΐνη μεταφέρει τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την οξείδωση του CO στο ένζυμο υδρογονάση, έτσι ώστε τα πρωτόνια να αναχθούν σε υδρογόνο (Meng et al, 2004).

Οι έρευνες και για αυτή την μέθοδο είναι ακόμη σε αρχικό επίπεδο και προσανατολίζονται κυρίως στην εύρεση κατάλληλων μικροοργανισμών που να διακρίνονται από υψηλή αφομοίωση του CO, καθώς και στην εκτίμηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου. Οι μικροοργανισμοί που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι ο R. Rubrum, καθώς και το βακτήριο Citrobacter sp. Y19.

Σε σύγκριση με την συμβατική WGS διαδικασία, έχει διαπιστωθεί ότι η βιολογική διαδικασία είναι οικονομικά ανταγωνιστική όταν η συγκέντρωση του μεθανίου (CH₄) είναι μικρότερη του 3%. Η βιολογική μέθοδος πλεονεκτεί συγκριτικά με την συμβατική, στο γεγονός της μη ύπαρξης ανάγκης για περαιτέρω αναμόρφωση των προϊόντων, οπότε δεν αυξάνεται το κόστος της για αγορά και χρήση αντίστοιχου εξοπλισμού.

3.5.4 ΦΩΤΕΙΝΗ ΖΥΜΩΣΗ (PHOTO-FERMENTATION)

Η φωτεινή ζύμωση είναι η διαδικασία, σύμφωνα με την οποία τα φωτοσυνθετικά βακτήρια χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να μετατρέψουν τα οργανικά οξέα ή την βιομάζα σε υδρογόνο. Η παραπάνω διαδικασία γίνεται μόνο μέσω της δράσης του ενζύμου νιτρογενάση. Τελευταία γίνεται προσπάθεια, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη τα βιομηχανικά και τα αγροτικά απόβλητα, με σκοπό εκτός από την παραγωγή του υδρογόνου να επιτευχθεί ταυτόχρονα και διαχείριση των αποβλήτων (Meng et al, 2004) .

Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν είναι ανταγωνιστική σε σχέση με τις άλλες, καθώς έχει τρία σημαντικά μειονεκτήματα. Αρχικά καταναλώνει μεγάλο ποσό ενέργειας, καθώς η νιτρογενάση απαιτεί υψηλή ενεργειακή κατανάλωση, επιπλέον η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας έχει πολύ χαμηλή απόδοση και τέλος το οικονομικό κόστος είναι μεγάλο, καθώς οι αντιδραστήρες

για την συγκεκριμένη διεργασία έχουν μεγάλο μέγεθος, αλλά και πολυπλοκότητα, καθώς χρειάζονται υψηλή τεχνολογία.

3.5.5 ΣΚΟΤΕΙΝΗ ΖΥΜΩΣΗ (DARK-FERMENTATION)

Η ζύμωση από αναερόβια βακτήρια, όπως επίσης και από πράσινα φύκη με πλούσιο υπόστρωμα σε υδρογονάνθρακες, μπορεί να παράγει υδρογόνο σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 80°C. Η παραγωγή του υδρογόνου αυξάνει όταν η διεργασία γίνει απουσία φωτός. Δυστυχώς όμως εκτός από την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο είναι το επιθυμητό προϊόν, στην σκοτεινή ζύμωση παράγεται και μεγάλος αριθμός ανεπιθύμητων αερίων, όπως CO₂, CH₄ ή H₂S. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην διεργασία είναι:

- i. $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2$ και
- ii. $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow CH_2CH_2CH_2COOH + 2H_2 + 2CO_2$

Όπως παρατηρείται από τις αντιδράσεις και ανάλογα με το τελικό προϊόν (οξικό οξύ ή βουτανικό οξύ), παράγονται ανάλογα 4 ή 2 moles H₂ για κάθε mol γλυκόζη (C₆H₁₂O₆) (Meng et al, 2004).

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την παραγωγή του υδρογόνου κατά τη σκοτεινή ζύμωση είναι το pH, η αέρια μερική πίεση και ο υδραυλικός χρόνος συγκράτησης (hydraulic retention time - HRT), που είναι ο χρόνος παραμονής του δείγματος στον βιοαντιδραστήρα. Η βέλτιστη τιμή του pH είναι μεταξύ 5 και 6, ενώ αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή των υποστρωμάτων και την εμφάνιση ουσιών όπως αιθανόλη, ακετόνη, βουτανόλη, οι οποίες με την σειρά τους μειώνουν την παραγωγή του υδρογόνου. Αύξηση του υδραυλικού χρόνου συγκράτησης έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη αποσύνθεση των υδρογονανθράκων των υποστρωμάτων αλλά ταυτόχρονα και μείωση του ρυθμού παραγωγής του υδρογόνου.

Τα πλεονεκτήματα της σκοτεινής ζύμωσης είναι πως δεν απαιτείται μεγάλος όγκος των βιοαντιδραστήρων, όπως και ο μη επηρεασμός της ως άνω διαδικασίας από τις καιρικές συνθήκες, καθώς δεν εξαρτάται από την ηλιακή ακτινοβολία.

3.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΝΕΡΟΥ

Η χρήση του νερού ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του υδρογόνου είναι η τρίτη εφικτή επιλογή μαζί με τα ορυκτά καύσιμα και την βιομάζα. Όπως έχει προαναφερθεί η παραγωγή του υδρογόνου από το νερό αποτελεί περίπου το 4% της παγκόσμιας παραγωγής, όμως η φθινητή και άφθονη ύπαρξη του νερού σε κάθε σημείο του πλανήτη, έχει προκαλέσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον με αποτέλεσμα μελλοντικά αυτό το ποσοστό να αυξηθεί ραγδαία. Η

παραγωγή του υδρογόνου βασίζεται στην διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι βασικότερες μέθοδοι διαχωρισμού του νερού στα συστατικά του. Στον επίμαχο πίνακα αναφέρονται επίσης η πρωταρχική πηγή ενέργειας της μεθόδου, καθώς και μία συνοπτική περιγραφή της (Acar et al, 2016).

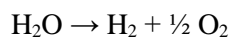
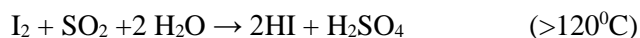
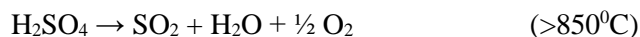
Πίνακας 3.2: Βασικότερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από νερό (Acar et al, 2016)

A/A	ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	ΠΡΩΤΑΡΧΙΚΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ
1	Ηλεκτρόλυση	Ηλεκτρισμός	Άμεση χρήση ρεύματος για τον διαχωρισμό σε O ₂ και H ₂
2	Θερμόλυση	Θερμική Ενέργεια	Θερμική αποσύνθεση του νερού σε θερμοκρασίες άνω των 2500K
3	Θερμοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού του νερού	Θερμική Ενέργεια	Διαδοχικές χημικές αντιδράσεις με τελική συνολική αντίδραση την διάσπαση του νερού
4	Ηλεκτρόλυση με φωτοβολταϊκά πάνελ	Ηλιακή Ενέργεια (Φωτονική)	Φωτοβολταϊκά πάνελ χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρισμού
5	Φωτοκατάλυση	Ηλιακή Ενέργεια (Φωτονική)	Διαχωρισμός νερού σε O ₂ και H ₂ μέσω των ζευγών οπών-ηλεκτρονίων που σχηματίζονται στον φωτοκαταλύτη
6	Φωτοηλεκτροχημεία	Ηλιακή Ενέργεια (Φωτονική)	Υβριδικό κελί που ταυτόχρονα παράγει ηλεκτρικό ρεύμα και τάση από την απορρόφηση του φωτός
7	Ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας	Ηλεκτρισμός + Θερμική Ενέργεια	Ηλεκτρική και θερμική ενέργεια χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του νερού σε υψηλή θερμοκρασία
8	Υβριδικές θερμοχημικές μέθοδοι	Ηλεκτρισμός + Θερμική Ενέργεια	Ηλεκτρική και θερμική ενέργεια χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του νερού σε διαδοχικές χημικές αντιδράσεις
9	Φωτοηλεκτρόλυση	Ηλεκτρισμός + Θερμική Ενέργεια	Φωτοηλεκτρόδια και εξωτερική ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρόλυση του νερού

3.7 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Η διάσπαση του νερού μέσω θερμότητας για την παραγωγή υδρογόνου, μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, με απευθείας παροχή θερμότητας ή μέσω θερμοχημικών διεργασιών. Στην πρώτη περίπτωση η μέθοδος της διάσπασης του νερού ονομάζεται θερμόλυση και η θερμοκρασία που πρέπει να επιτευχθεί είναι μεγαλύτερη από τους 2.500K. Η θερμόλυση είναι η πιο απλή μέθοδος για την διάσπαση του νερού στα συστατικά του, όμως δεν προτιμάται καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι εξαιρετικά μεγάλες. Οι θερμοχημικές διεργασίες είναι επιμέρους αντιδράσεις όπου το άθροισμα αυτών των επιμέρους σταδίων ταυτίζεται με την αντίδραση διάσπασης του νερού, με την διαφορά ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι μικρότερες από τις

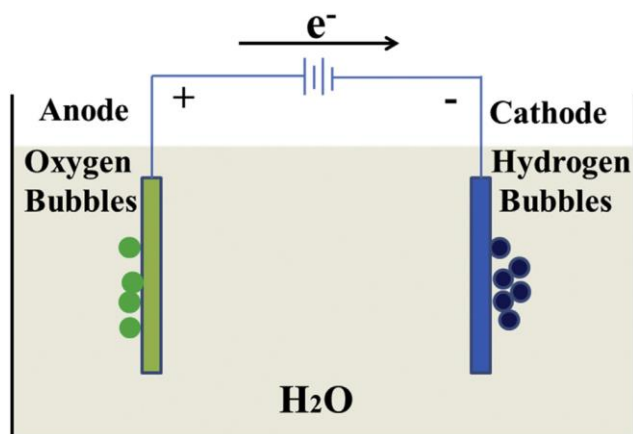
αντίστοιχες της θερμόλυσης. Οι πιο γνωστοί θερμοχημικοί κύκλοι είναι οι κύκλοι S-I, Cu-Cl και Mg-Cl. Για τον κύκλο S-I, οι αντιδράσεις είναι (Βασάλος et al, 2005) :



τα πλεονεκτήματα που έχουν οι θερμοχημικές διεργασίες είναι: α) δεν είναι αναγκαία η ύπαρξη των καταλυτών, β) όλα τα υλικά εκτός από το νερό ανακυκλώνονται, γ) δεν χρειάζεται μεμβράνες διαχωρισμού για την διάκριση του υδρογόνου με το οξυγόνο ως τα 2 τελικά προϊόντα, δ) μικρότερο εύρος των απαιτούμενων θερμοκρασιών, καθώς οι απαιτούμενες θερμοκρασίες είναι από 600 μέχρι 1.200K και ε) μηδενική ή χαμηλή ανάγκη για χρήση ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτή η ενέργεια μπορεί να καλυφθεί ηλιακά, γεωθερμικά, πυρηνικά, αλλά και από την καύση βιομάζας ή αποβλήτων (Acar et al, 2016).

3.8 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΠΑΡΟΧΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ

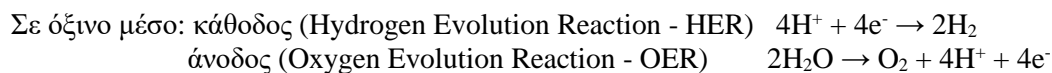
Ηλεκτρόλυση είναι η διαδικασία που διασπάται το νερό στα δύο συστατικά του (υδρογόνο και οξυγόνο), καθώς του παρέχεται ηλεκτρική ενέργεια. Στο σχήμα 3.3 απεικονίζεται ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής διάσπαση του νερού.



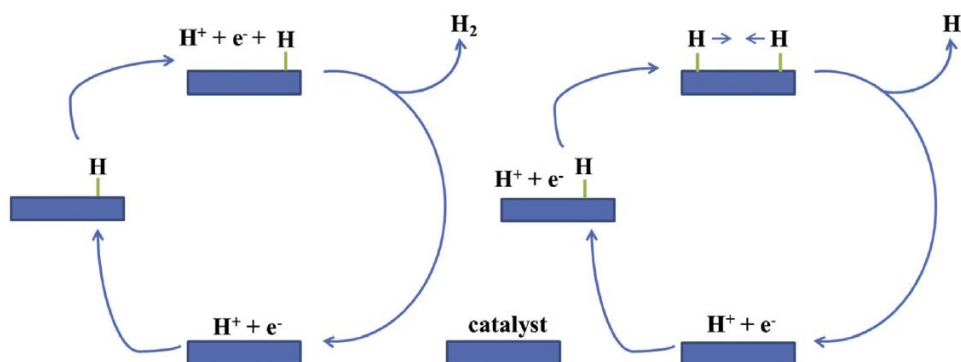
Σχήμα 3.3: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρολυτικής διάσπασης νερού (Liu et al, 2020)

Τα βασικά χαρακτηριστικά αυτής της διάταξης είναι ο ηλεκτρολύτης που βρίσκεται στο ηλεκτροχημικό κελί μαζί με το νερό, καθώς και τα δύο ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου (anode και cathode) σε καθένα από τα οποία, έχει τοποθετηθεί ποσότητα κατάλληλου καταλύτη. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου ενώνεται με τον αρνητικό πόλο μιας ηλεκτρικής πηγής και εκεί παράγεται αέριο υδρογόνο (hydrogen), ενώ αντίστοιχα στην άνοδο συνδέεται ο θετικός πόλος και παράγονται φυσαλίδες οξυγόνου (oxygen bubbles). Η θεωρητική τάση του ρεύματος για την διάσπαση του νερού είναι 1,23V, όμως λόγω των αντιστάσεων τόσο στο ηλεκτρολυτικό

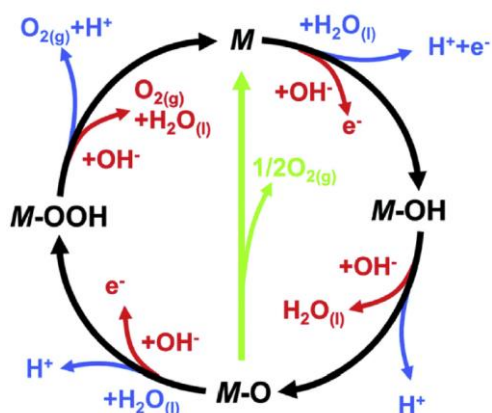
διάλυμα όσο και στα ηλεκτρόδια, η τάση αυτή αυξάνεται στην τιμή 1,48V. Οι ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια εξαρτώνται από την οξύτητα του ηλεκτρολύτη είναι οι κάτωθι (Liu et al, 2020):



Από τις 2 ημιαντιδράσεις η κινητικά αργή ημιαντίδραση είναι αυτή που παράγει το οξυγόνο. Ο ρόλος του καταλύτη για την κάθοδο είναι να προσροφά άτομα H, τα οποία είτε θα αντιδρούν με ηλεκτρόνια (e^-) και πρωτόνια (H^+) που υπάρχουν στο διάλυμα, είτε με άλλα προσροφημένα άτομα H και θα παράγουν αέριο υδρογόνο (H_2). Αντίστοιχα ο καταλύτης στην άνοδο θα προσροφά ιόντα υδροξειδίου (OH^-), τα οποία ανάλογα με τις συνθήκες είτε θα αντιδράσουν με επιπλέον μόρια νερού (όξινες συνθήκες) είτε θα αντιδράσουν με άλλα ιόντα OH^- (βασικές συνθήκες) με αποτέλεσμα την παραγωγή αέριου οξυγόνου (O_2). Στα σχήματα 3.4 και 3.5 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα 3.4: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο (το αριστερό τμήμα επικρατεί όταν τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου καλύπτουν μικρό ποσοστό στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ το δεξιό τμήμα επικρατεί όταν τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου καλύπτουν μεγάλο ποσοστό) (Liu et al, 2020)

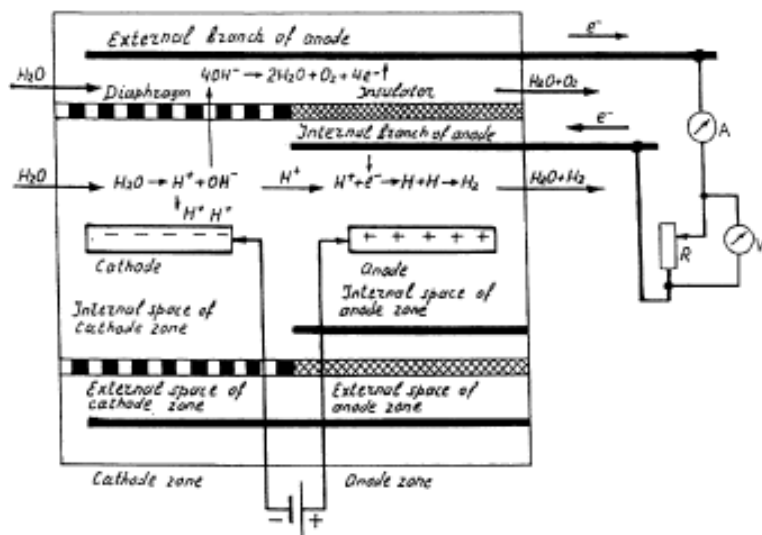


Σχήμα 3.5: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο (ο καταλύτης συμβολίζεται με το γράμμα M). (Liu et al, 2020)

Για την επίτευξη της ηλεκτρόλυσης, πρέπει να χορηγηθεί η αντίστοιχη ηλεκτρική ενέργεια. Οι ανανεώσιμες πηγές που μπορούν να παραγάγουν την αναγκαία ενέργεια μπορούν να ταξινομηθούν σε διαφορετικές κατηγορίες. Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατραπεί είτε μέσω των φωτοβολταϊκών στοιχείων, είτε μέσω συστημάτων συγκέντρωσης της ενέργειάς της. Η αιολική είναι επίσης μια καλή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να είναι συνδεδεμένη σε δίκτυο ή να αποτελείται από αυτόνομες μονάδες. Επίσης γίνεται χρήση και της βιομάζας, χρησιμοποιώντας την ενέργεια που παράγεται από την ανάκτηση των βιομηχανικών αποβλήτων. Άλλες πηγές είναι τα εργοστάσια της πυρηνικής ενέργειας, αλλά και οι μονάδες εκμετάλλευσης ορυκτών καύσιμων όπου έχουν προσαρμοστεί τεχνολογικά με κατάλληλο εξοπλισμό για την δέσμευση του παραγόμενου CO₂. Τέλος σημαντικό τμήμα της ηλεκτρικής ενέργειας παράγεται γεωθερμικά και από τις θαλάσσιες επιφάνειες, κάνοντας χρήση της ενέργειας των ρευμάτων και των κυμάτων.

Η ηλεκτρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία είναι μια παραλλαγή. Σε αυτήν την διεργασία η θερμοκρασία κυμαίνεται από 700 έως 1000°C, αυξάνοντας την αποδοτικότητα της διάστασης του νερού, καθώς αυτό μετατρέπεται σε ατμό. Τα εξαρτήματα του συστήματος θερμαίνονται είτε άμεσα από τον ατμό, είτε έμμεσα με μεταφορά της θερμότητας. Η αύξηση της θερμοκρασίας παρέχει ένα σημαντικό ποσοστό της ενέργειας για την ηλεκτρόλυση του νερού με αποτέλεσμα την μείωση της απαραίτητης ηλεκτρικής ενέργειας που θα χρειαζόταν εάν χρησιμοποιούταν η συμβατική ηλεκτρόλυση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπάρχει για την πηγή αυτής της θερμότητας, καθώς το όφελος από την χρήση ανανεώσιμων πηγών δεν είναι μόνο οικονομικό, αλλά αποκτά και περιβαλλοντικό αντίκτυπο, καθώς δύναται να παραχθεί υδρογόνο έχοντας χαμηλές ή και μηδενικές εκπομπές θερμοκηπιακών αερίων. Στα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι αυστηρές απαιτήσεις που δημιουργούνται για ηλεκτρολύτες, ηλεκτρόδια, και εξοπλισμό αντιδραστήρα, καθώς οι συνθήκες σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες, δεν επιτρέπουν την χρήση των αντίστοιχων υλικών της συμβατικής ηλεκτρόλυσης (Acar et al, 2016).

Μία άλλη μέθοδος που βασίζεται στην ηλεκτρόλυση του νερού είναι η διάσταση του νερού. Αυτή πραγματοποιείται μέσω διαβίβασης ηλεκτρικού ρεύματος σε καθορισμένη ποσότητα νερού, αλλά αντιθέτως με την ηλεκτρόλυση, το υδρογόνο παράγεται στην άνοδο αντί της καθόδου. Στο σχήμα 3.6 φαίνεται τα βασικά στοιχεία αυτής της διεργασίας.



Σχήμα 3.6: Διαδικασία παραγωγής υδρογόνου μέσω διάστασης του νερού (Lipovetsky, 2002)

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι διαβιβάζεται ηλεκτρικό ρεύμα, όπως γίνεται και στην συμβατική ηλεκτρόλυση. Τα δύο ηλεκτρόδια (cathode και anode) είναι στο εσωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα (internal space of cathode zone και internal space of anode zone), χωρίς ανάμεσά τους να υπάρχει οποιοδήποτε υλικό, που θα μπορούσε να παρεμποδίσει την ελεύθερη κίνηση των ατόμων και των ιόντων (Lipovetsky, 2002).

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι μονωμένο με αποτέλεσμα να δίσταται το νερό στα ιόντα του σύμφωνα με την αντίδραση $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, αλλά τα ιόντα υδρογόνου να μην μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με τα ηλεκτρόνια της καθόδου και να μετατραπούν σε αέριο υδρογόνο (H_2). Η διάσταση του νερού είναι αμφίδρομη και για να παρεμποδιστεί η επανασύνδεση των ιόντων, απαιτείται να προσφερθεί στο σύστημα εξωτερική ενέργεια. Αυτή η ενέργεια δίνεται είτε μέσω αύξησης της ηλεκτρικής τάσης, είτε κυρίως μέσω αύξησης της θερμοκρασίας του νερού (θερμική ενέργεια).

Στην συνέχεια τα ιόντα OH^- και H^+ λόγω της δυναμικότητα των ρευμάτων του παρεχόμενου νερού μεταφέρονται στην ανοδική ζώνη (anode zone). Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την διάσπαση των OH^- , λόγω του θετικού πεδίου που ηλεκτροδίου ανάγουν τα H^+ σε αέριο υδρογόνο, σύμφωνα με την αντίδραση $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Η βασική διαφοροποίηση αυτής της μεθόδου, σε σχέση με τις υπόλοιπες της ηλεκτρόλυσης, είναι η ύπαρξη διαφράγματος (diaphragm) και εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Τα ιόντα OH^- που δημιουργούνται από την διάσταση του νερού διαπερνάνε το διάφραγμα (diaphragm), το οποίο βρίσκεται στο επάνω τμήμα του αντιδραστήρα, αντίθετα με τα ιόντα H^+ , τα οποία παραμένουν στο εσωτερικό τμήμα, καθώς εμποδίζονται από το διάφραγμα. Εάν η δυναμική ενέργεια στο τμήμα άνωθεν του διαφράγματος υπερβεί μια καθορισμένη τιμή τότε τα ιόντα OH^- μετατρέπονται σε οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ και τα

ηλεκτρόνια τροφοδοτούν τον εξωτερικό ανοδικό βρόχο ηλεκτρικού κυκλώματος (external branch of anode). Στην συνέχεια τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του κυκλώματος στον εσωτερικό ανοδικό βρόχο του ηλεκτρικού κυκλώματος (internal branch of anode), όπου και αντιδρούν με τα H^+ , παράγοντας ακόμη μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου.

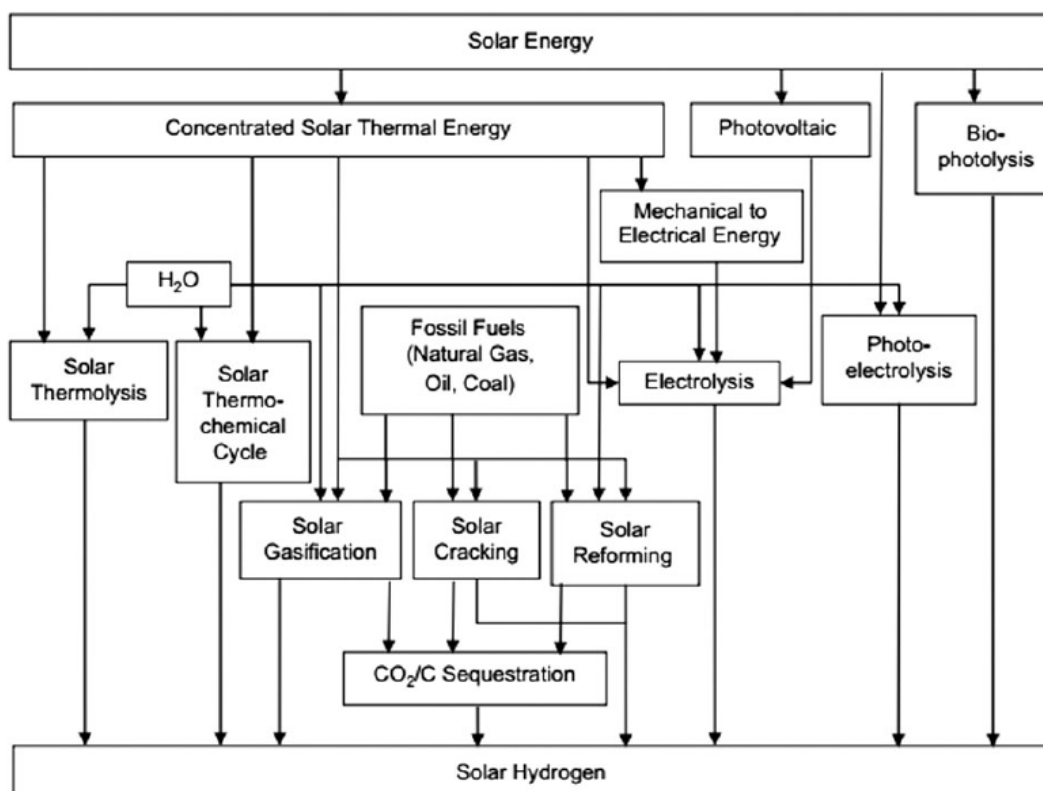
Η μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προκαλεί και την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Στο σχήμα 3.6 διακρίνεται η προσθήκη μιας μεταβλητής αντίστασης (R), όπου ο ρόλος της είναι να ρυθμίζει εάν θα παραχθεί περισσότερο υδρογόνο ($R=0$) ή αν θα δημιουργηθεί ηλεκτρική ενέργεια σε βάρος της παραγωγής υδρογόνου ($R \neq 0$).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

4.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Η παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να προκληθεί εκτός των άλλων και από την ενέργεια του ήλιου (Solar Energy), η οποία διακρίνεται σε θερμική και φωτονική. Η βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου από την ηλιακή ενέργεια, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1, ταξινομείται σε 4 κατηγορίες, οι οποίες είναι:

- Φωτοβολταϊκά (photovoltaic)
- Θερμική ηλιακή ενέργεια μέσω συγκέντρωσής της (concentrated solar thermal Energy)
- Φωτοηλεκτρόλυση (photoelectrolysis)
- Βιοφωτόλυση (biophotolysis)



Σχήμα 4.1: Οι κυριότερες διεργασίες για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο (Acar et al, 2016)

Με εξαίρεση την κατηγορία της θερμικής ηλιακής ενέργεια, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε διαδικασίες τόσο χαμηλής όσο και υψηλής θερμοκρασίας, όλες οι υπόλοιπες θεωρούνται εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας. Επομένως η θερμική ηλιακή ενέργεια στην ουσία είναι η μοναδική διεργασία που μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες (Acar et al, 2016).

Η θερμική ηλιακή ενέργεια διαχωρίζεται σε 5 υποκατηγορίες, όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα:

- i) Ηλιακή Θερμόλυση (Solar thermolysis)
- ii) Ηλιακοί Θερμοχημικοί κύκλοι (Solar thermochemical cycle)
- iii) Ηλιακή Αεριοποίηση (Solar gasification)
- iv) Ηλιακή Αναμόρφωση (Solar reforming)
- v) Ηλιακή Πυρόλυση (Solar cracking)

Ακόμη η θερμική ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία θα χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Έχουν γίνει μελέτες για την κατανόηση των θερμοχημικών διεργασιών σε προσομοιωτές χρησιμοποιώντας υψηλής ροής ηλιακή ενέργεια. Στην έρευνα των Pitz-Paal, για την μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο μέσω των θερμοχημικών διεργασιών, χρησιμοποιήθηκαν ως αναφορικές αντιδράσεις η αναγωγή του οξειδίου του ψευδαργύρου, καθώς και η αεριοποίηση του άνθρακα.

Μειονέκτημα για την ανάπτυξη των θερμοχημικών μεθόδων είναι οι απαιτήσεις για υψηλή θερμότητα. Το μειονέκτημα αυτό, με δεδομένο την τρέχουσα τεχνολογία, αποτελεί τροχοπέδη των ανωτέρω μεθόδων. Ως απάντηση του παραπάνω προβλήματος για την κατηγορία της ηλιακής θερμόλυσης, δίνεται η κάλυψη μέρος των θερμικών αναγκών από ηλεκτρική ενέργεια.

Για την αξιολόγηση της βιωσιμότητας των μεθόδων της ηλιακής θερμικής ενέργειας, χρησιμοποιείται ο όρος της ανάλυσης καθαρής ενέργειας. Ο ανωτέρω όρος αναπαριστά τη διαφορά του συνόλου της ύλης και της ενέργειας που παράγεται έναντι της αντίστοιχης που καταναλώνεται. Σε περίπτωση θετικού ισοζυγίου καθαρής ενέργειας μπορεί να γίνει υπολογισμός του χρόνου απόσβεσης της ενέργειας.

Υπάρχουν πιλοτικές εφαρμογές των μεθόδων, όπως η ηλιακή αναμόρφωση του μεθανίου (CH_4), αλλά για την πλήρη αξιολόγηση τους και τον προσδιορισμό της βιωσιμότητας τους, χρειάζονται ακόμη μακροχρόνιες έρευνες. Τα τμήματα που πρέπει να διερευνηθούν είναι η επάρκεια της τρέχουσας τεχνολογίας, η σταθερότητα του αντιδραστήρα και ο χρόνος ζωής του στις συνθήκες λειτουργίας του, καθώς για την αξιολόγηση της παραγόμενης ενέργειας. Οι μέθοδοι της χρήσης της ηλιακής θερμοχημικών κύκλων είναι περισσότερο περίπλοκοι σε

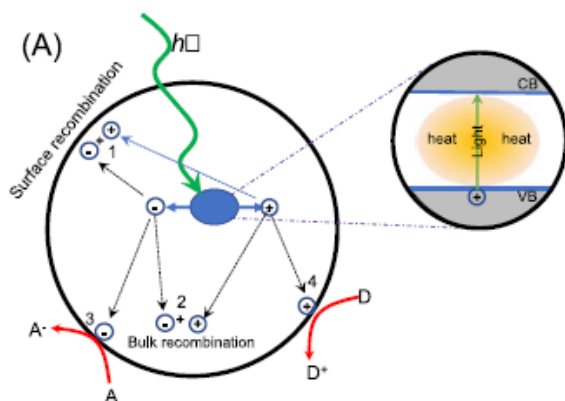
σχέση με τις συμβατικές μεθόδους που ήδη χρησιμοποιούνται για απλές αντιδράσεις, όπως η παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων. Για να γίνει πιο ελκυστική η προοπτική της χρήσης των μεθόδων των ηλιακών θερμοχημικών κύκλων, προωθείται η ιδέα της παραγωγής δύο κύριων προϊόντων ταυτόχρονα, όπως είναι ο ψευδάργυρος και το αέριο σύνθεσης. Τέλος οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου που στηρίζονται στα φωτοβολταϊκά είναι χαμηλής ενεργειακής αποδοτικότητας, λόγω της χαμηλής αποδοτικότητας που έχουν όλα τα φωτοβολταϊκά συστήματα.

4.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Η φωτοκατάλυση είναι μια διαδικασία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική, καθώς χρησιμοποιείται για να συνθέσει υδρογόνο από την διάσπαση του νερού. Η φωτοκατάλυση έχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, καθώς χρησιμοποιώντας νερό το οποίο είναι άφθονο και βρίσκεται σε οποιοδήποτε μέρος του πλανήτη μειώνεται η χρήση των ορυκτών πόρων ως πρώτες ύλες. Επιπλέον δεν παράγονται θερμοκηπιακά αέρια κατά την διεργασία.

Το νερό είναι διαφανές στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, όποτε για να μπορέσει να την εκμεταλλευτεί χρειάζεται να διαλυθούν σε αυτό χημικές ουσίες (φωτοευαίσθητοποιητές) που να καταλύουν τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις της διάσπασης του, σύμφωνα με την αντίδραση $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$.

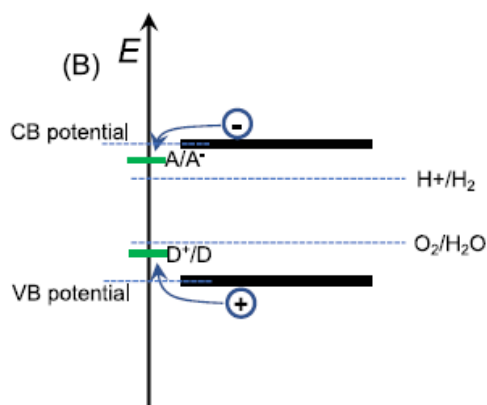
Η φωτοκατάλυση βασίζεται στην διέγερση των ηλεκτρονίων των φωτοκαταλυτών/ημιαγωγών. Το 1972 οι Fujishima και Honda κατάφεραν για πρώτη φορά να διασπάσουν νερό στα 2 συστατικά του ρίχνοντας υπεριώδεις ακτίνες σε φωτοηλεκτρόδιο TiO_2 . Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν η οξείδωση του οξυγόνου από τις δημιουργούμενες οπές και η αναγωγή του υδρογόνου από τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Η δημιουργία τόσο των ηλεκτρονίων, όσο και των οπών παρουσιάζονται στο σχήμα 4.2



Σχήμα 4.2: Απεικόνιση της δημιουργίας ηλεκτρονίων και οπών μέσω της χρήσης ηλιακής ενέργειας (Liu et al, 2020).

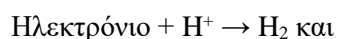
Για να μπορέσουν οι φωτοκαταλύτες να αξιοποιήσουν την ενέργεια των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας, πρέπει τα ηλεκτρόνια τους να διαπεράσουν το ενεργειακό χάσμα που δημιουργείται ανάμεσα στη ζώνη σθένους (valence band – VB) και τη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band – CB). Δεδομένου ότι η ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας λαμβάνει συγκεκριμένες τιμές, πρέπει η επιλογή των φωτοκαταλυτών να είναι τέτοια, ώστε το ενεργειακό χάσμα τους να μπορεί να επικαλυφθεί από την προσφερόμενη ενέργεια. Σε περίπτωση που το ενεργειακό χάσμα χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την μετάβαση των ηλεκτρονίων, τότε δεν πρόκειται να παραχθούν ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών (Μπουρίκας, 2004).

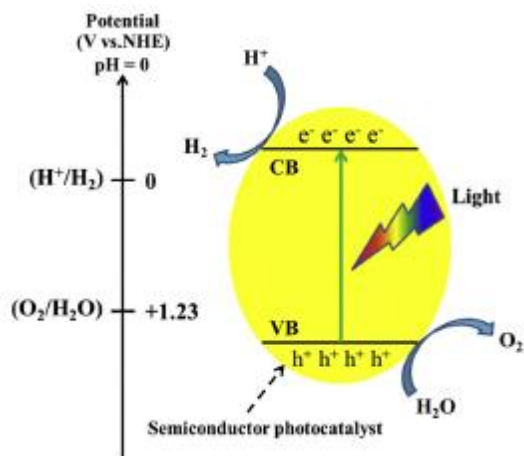
Η επιλογή του φωτοκαταλύτη πρέπει να είναι τέτοια ώστε το ενεργειακό χάσμα να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο, έτσι ώστε να χρειάζεται την ελάχιστη ενέργεια για την παραγωγή των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, ενώ ταυτόχρονα το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας (CB) και της ζώνης σθένους (VB) να διασκελίζουν τα οξειδοαναγωγικά των σταθμών H^+/H_2 και O_2/H_2O , όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3. Στην περίπτωση του H_2O , το δυναμικό διάσπασής του είναι 1,23V. Επίσης για την επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη, σημαντικοί παράγοντες είναι η ευκολία δημιουργίας και μεταφοράς στην επιφάνειά του των διάφορων οπών και ηλεκτρονίων, αλλά και η μη επανασύνδεση αυτών.



Σχήμα 4.3: Διαγραμματική σύγκριση των VB και CB δυναμικών του φωτοκαταλύτη με τα αντίστοιχα του νερού (Liu et al, 2020).

Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια επανασυνδέονται με τις οπές στην κύρια μάζα του φωτοκαταλύτη (bulk recombination), αλλά και στην επιφάνεια του (surface recombination) επιστρέφοντας έτσι στην αρχική τους κατάσταση. Το μικρό ποσοστό του συνόλου των ηλεκτρονίων και των οπών, το οποίο κατορθώνει να φτάσει στην επιφάνεια χωρίς να επανασυνδεθεί μεταξύ του, είναι αυτό που προκαλεί τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις δημιουργώντας τις παρακάτω αντιδράσεις σύμφωνα με το σχήμα 4.4:





Σχήμα 4.4: Παραγωγή H_2 και O_2 κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού (Liu et al, 2020).

Επειδή η οξείδωση του νερού είναι δύσκολη, συνήθως προστίθεται στο σύστημα ουσίες όπως αλκοόλες, σουλφίδια και οργανικά οξέα, οι οποίες ονομάζονται θυσιαζόμενοι παράγοντες (sacrificial agents). Καθώς η οξείδωσή τους είναι ευκολότερη από την αντίστοιχη του νερού, συνδυάζονται ευκολότερα με τις οπές και μειώνουν έτσι την πιθανότητα αλληλεπίδρασης οπών – ηλεκτρονίων (Liu et al, 2020).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το τμήμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), καθώς και το ανώτερο τμήμα του φάσματος της ορατής ακτινοβολίας. Οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται απορροφούν περίπου το 4% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Οι σύγχρονες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στον εντοπισμό υλικών που να λειτουργούν ως φωτοκαταλύτες σε ακτινοβολίες με μεγαλύτερο μήκος κύματος από το αντίστοιχο της υπεριώδους.

4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η φωτοκατάλυση είναι μία χημική αντίδραση που παρότι προκαλείται από το φως χρειάζεται ένα ποσό θερμότητας για να ενεργοποιηθεί. Η αναγκαία ενέργεια που χρειάζεται για την φωτοκατάλυση μπορεί να καλυφθεί είτε από το φως, είτε από την παροχή θερμότητας. Διάφορες μελέτες που έχουν διεξαχθεί έχουν αποκαλύψει ότι οι ρόλοι της ενέργειας της ηλιακής ακτινοβολίας και της θερμότητας είναι παρεμποδιστικοί μεταξύ τους σε θερμοδυναμικό και κινητικό επίπεδο, υποδηλώνοντας με αυτό τον τρόπο ότι δεν υπάρχει συνέργεια μεταξύ τους. Απόδειξη της μη συνέργειας του φωτός με τη θερμότητα αποτελούν τα διάφορα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία συμφωνούν με τις θεωρητικές προβλέψεις (Liu et al, 2020).

Το φως διεγείρει τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού, δίνοντάς τους έτσι την κατάλληλη ενέργεια για να μεταβούν από την ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και να δημιουργήσουν ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Εκτός από την παραπάνω διέγερση, η οποία προκαλείται από την ηλιακή ενέργεια, όλες οι υπόλοιπες διεργασίες εξαρτώνται σε κάποιο βαθμό από τη θερμοκρασία. Παραδείγματα τέτοιων διεργασιών είναι η αύξηση της επανένωσης ανάμεσα στα ηλεκτρόνια και τις οπές σε TiO_2 καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, λόγω του φαινομένου παγίδευσης, αλλά και η μεταφορά των ηλεκτρονίων και των οπών στους αποδέκτες τους.

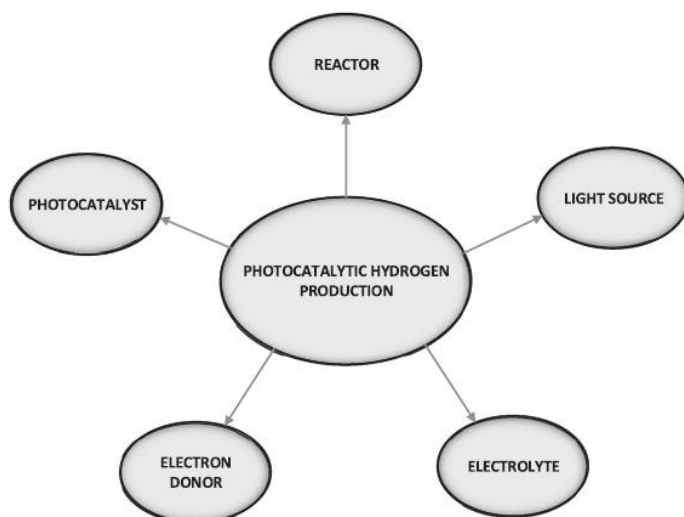
Στο σχήμα 4.3 η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη ζώνη σθένους (VB) και στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) χαρακτηρίζεται ως το αναπτυσσόμενο δυναμικό της φωτοκατάλυσης. Η παροχή θερμότητας μπορεί να προσδώσει την απαραίτητη ενέργεια, κατά αναλογία με το φως, δημιουργώντας έτσι με στατικό τρόπο οπές και ηλεκτρόνια. Παράδειγμα φωτοκατάλυσης μέσω θερμότητας είναι η οξειδωση της φορμαλδεϋδης στο σκοτάδι. Η ταύτιση του δυναμικού με την ελεύθερη ενέργεια σε ένα ισοθερμικό και ισοβαρές σύστημα όπως είναι η φωτοκατάλυση, έρχεται σε αντίθεση με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Θεωρητικά το φως ενεργοποιεί τη φωτοκατάλυση χωρίς την βοήθεια της θερμότητας, αυτό όμως έρχεται σε ασυμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ωστόσο υπάρχουν μελέτες που υποστηρίζουν την συνέργεια του φωτός με τη θερμότητα στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Αυτού του είδους η συνέργεια έχει προταθεί για τις αντιδράσεις οργανικών φωτοκαταλυτικών οξειδώσεων (Organic Photocatalytic Oxidations – PCO) του βενζολίου σε TiO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν διαπιστωθεί και σε άλλα υλικά, όπως ZnO , WO_3 , καθώς και σε διάφορα οξειδία τιτανίου. Επίσης υπάρχει η άποψη ότι η αύξηση της απόδοσης της φωτοκατάλυσης στις παραπάνω αντιδράσεις οφείλεται στην ενεργοποίηση του καταλύτη από την υψηλή θερμοκρασία και όχι λόγω συνέργειας.

Από τις μελέτες και τα πειράματα προέκυψε ότι η φωτοκατάλυση είναι μία χημική αντίδραση που κατευθύνεται από το φως αλλά ενεργοποιείται από τη θερμότητα. Συγχρόνως η θερμότητα επηρεάζει τη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Διευκρινίστηκε ότι δεν υπάρχει συνέργεια, γιατί οι δράσεις του φωτός και της θερμότητας έχουν ανασταλτική επίδραση μεταξύ τους, ενώ ως μοναδική εξαίρεση θεωρείται ο φωτοκαταλυτικός ρυθμός αντιδράσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, ο οποίος είναι αυξημένος, σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό που υπάρχει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Liu et al, 2020).

4.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Μεγάλη σημασία για την φωτοκατάλυση έχει η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων των φωτοκαταλυτών. Τα ανωτέρω χαρακτηριστικά καθορίζονται από τη μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής τους. Η παραγωγή υδρογόνου από διάσπαση του νερού σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή και με ανταγωνιστικό κόστος μπορεί να γίνει μόνο με άμεση φωτοκατάλυση.

Στο σχήμα 4.5 απεικονίζονται οι κυριότεροι παράγοντες της φωτοκατάλυσης που είναι απαραίτητοι για την παραγωγή υδρογόνου (photocatalytic hydrogen production), οι οποίοι είναι ο αντιδραστήρας (reactor), η πηγή φωτός (light source), ο ηλεκτρολύτης (electrolyte), ο δότης ηλεκτρονίων (electron donor) και ο φωτοκαταλύτης (photocatalyst).



Σχήμα 4.5: Απεικόνιση των κυριότερων παραγόντων για την παραγωγή έναν φωτοκαταλύτη (Acar et al, 2016)

Έχουν μελετηθεί και δοκιμαστεί πολλά υλικά ως φωτοκαταλύτες, τα οποία επέδειξαν υψηλή κβαντική απόδοση. Αρκετά από αυτά δεν χρησιμοποιήθηκαν για την διάσπαση του νερού, καθώς είχαν μικρή αποτελεσματικότητα ως προς την διάσπαση του νερού. Οι βασικότεροι παράγοντες που είναι απαραίτητοι για να χαρακτηριστεί ένας φωτοκαταλύτης ως αποτελεσματικός, είναι:

- i) Κατάλληλο ενεργειακό χάσμα, έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας.
- ii) Οι ενεργειακές τιμές της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας να είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν για την διάσπαση του νερού.
- iii) Σταθερότητα σε οξειδοαναγωγικό περιβάλλον.
- iv) Χαμηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας του.
- v) Να είναι ανακυκλώσιμος.

- vi) Να υπάρχει σε αφθονία.
- vii) Να έχει αντοχή στη διάβρωση και
- viii) Να είναι κατάλληλος για χρήση σε παραγωγή μεγάλης κλίμακας.

Οι φωτοκαταλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται, αποτελούνται από κάποιο κύριο κατιόν, καθώς και από κενά d ή sp τροχιακά. Συνήθως οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται έχουν ως κατιόν μεταλλικά ιόντα με πλήρως συμπληρωμένη την d υποστοιβάδα (πχ Ga^{3+} , Ge^{4+} , In^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+}) ή τελείως κενή (πχ Mo^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , W^{6+} , Zr^{4+}). Επίσης ως αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες εξετάζονται νιτρίδια και οξυνιτρίδια βασικών μετάλλων με κενή την d υποστοιβάδα (πχ Ta_3N_5 , TaON και LaTiO_2N) (Acar et al, 2016).

Όταν τα τεμαχίδια των φωτοκαταλυτών είναι της τάξης του μεγέθους των νανοϋλικών (nanomaterials), δηλαδή της τάξης 1-100 nm, τότε έχουν καλύτερα αποτελέσματα στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού αλλά και στην παραγωγή του υδρογόνου, συγκρινόμενα με τεμαχίδια μεγαλύτερου μεγέθους, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Μελέτη θειούχου καδμίου (CdS) σε τεμάχια μεγέθους 1-5nm, έδειξε ότι το βέλτιστο αποτέλεσμα δημιουργείται όταν χρησιμοποιούμε σωματίδια των 2,5 nm. Για μικρότερη διάμετρο (1,5 nm) παρατηρήθηκε ότι τα σωματίδια είχαν κακή κρυσταλλικότητα, με αποτέλεσμα η απορροφητικότητα των φωτονίων να εμφανίζεται μειωμένη. Τα παραπάνω πειράματα αναδεικνύουν τον σημαντικό ρόλο που έχουν γιατί φωτοκατάλυση το μέγεθος, η διεπιφάνεια και οι δομικές ατέλειες των τεμαχιδίων τον φωτοκαταλυτών.

Έχουν κατασκευαστεί σύνθετοι φωτοκαταλύτες, οι οποίοι αποτελούνται από περισσότερες από μια χημικές ενώσεις. Ενδεικτικός σύνθετος φωτοκαταλύτης είναι ο CdS/TiO_2 . Ο ανωτέρω φωτοκαταλύτης είναι ιδιαίτερα δραστικός για την παραγωγή υδρογόνου κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία όταν στο νερό περιέχονται θειούχα (S^{2-}) και θειώδη (SO_3^{2-}) ιόντα. Η βέλτιστη αναλογία είναι $\text{CdS}/\text{TiO}_2 = 0,2$. Ο τρόπος λειτουργίας του φωτοκαταλύτη βασίζεται στα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται στο CdS, τα οποία στη συνέχεια διαχέονται προς το TiO_2 .

Το ZnO είναι ένας φωτοκαταλύτης με εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, ο οποίος χαρακτηρίζεται από σταθερότητα και από χαμηλό κόστος αγοράς σε σχέση με διμεταλλικά οξειδία. Πειραματικές έρευνες στα ZnO , CuO και SrCO_3 απέδειξαν τον δραστικό ρόλο που διαδραματίζει η μορφολογία της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη στην δραστηριότητα. Μελετήθηκαν φωτοκαταλύτες με υπόστρωμα το TiO_2 στους οποίους προστέθηκαν άνθρακας (C), άζωτο (N), και θείο (S) για να ενισχυθεί η οπτική τους απόκριση. Το μεσοπορώδες υπόστρωμα του TiO_2 , διαπιστώθηκε ότι μειώνει ή/και εξαλείφει την ανάγκη για προσθήκη λευκόχρυσου (Pt). Η πύρωση κατά τη διαδικασία κατασκευής του φωτοκαταλύτη έχει επιπτώσεις ως προς την αποτελεσματικότητα παραγωγής του υδρογόνου. Διαπιστώθηκε ότι η πύρωση στους 450°C δείγματος Pt/TiO_2 0,2% κ.β. αυξάνει κατά 12 φορές την παραγωγή

υδρογόνου σε σχέση με την πύρωση στους 350⁰C. Ακόμη έχουν μελετηθεί μεταλλικοί συγκαταλύτες (πχ Ru, Ir, Pd, Pt, Os, Re, Co), ως προς τις επιπτώσεις που προκαλούν στην φωτοκαταλυτική διαδικασία της διάσπασης του νερού.

Υπάρχουν έρευνες που επικεντρώνονται στη μελέτη διαφόρων οξειδίων για την φωτοκαταλυτική τους ιδιότητα όπως για παράδειγμα το K₄Nb₆O₁₇. Το παραπάνω οξείδιο έχει υψηλή δραστηριότητα, καθώς και σταθερότητα ως προς την παραγωγή υδρογόνου κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, χωρίς να απαιτεί την παρουσία προσθέτων όπως πχ των ευγενών μετάλλων.

Άλλης κατηγορίας φωτοκαταλύτες που έχουν μελετηθεί είναι κolloειδείς νανοκρύσταλλοι με πρόσθετα ευγενών μετάλλων. Οι νανοκρύσταλλοι αυτοί κατασκευάζονται με προκαθορισμένο μέγεθος και σχήμα, έτσι ώστε να μπορεί να υπάρχει έλεγχος στην κυρία μάζα του φωτοκαταλύτη, αλλά και στις οπτικές και ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Ο έλεγχος αυτών των ιδιοτήτων προσδίδει καλύτερη κατανόηση τόσο για τους φωτοκαταλύτες, όσο και για την διεργασία της παραγωγής του υδρογόνου μέσω της φωτοκατάλυσης του νερού (Acar et al, 2016).

Παρόλο που υπάρχει εκτεταμένη έρευνα στο πεδίο της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, καθώς και στην σύνθεση νέων φωτοκαταλυτών, δεν υπάρχει αντίστοιχα ευρεία έρευνα στο πεδίο που σχετίζεται με την αποτελεσματικότητα της παραγωγής υδρογόνου, ειδικά στο φάσμα της ορατής ακτινοβολίας του ήλιου. Η διαμόρφωση της ζώνης χάσματος, καθώς και το πλάτος του φωτοκαταλύτη έχει άμεση επίπτωση στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης καθώς σχετίζεται απευθείας με την απορρόφηση των φωτονίων, την φωτοδιέγερση των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους, την παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, την μετακίνηση ηλεκτρονίων ως φορέων φορτίου και την οξειδοαναγωγική χωρητικότητα των διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών. Επομένως εμφανίζεται ένας νέος τομέας στην φωτοκαταλυτική διεργασία, ο οποίος ονομάζεται μηχανική διάκενου ζώνης (band-gap engineering) και επικεντρώνεται στον σχεδιασμό και την σύνθεση των νέων φωτοκαταλυτών. Οι φωτοκαταλύτες που είναι άμεσου διακένου (το ηλεκτρόνιο δεν μεταβάλλει την ορμή του κατά την μετάβαση από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας) καθώς και διαθέτουν στενό πλάτος της ζώνης χάσματος έχουν καλύτερη οπτική απορρόφηση και θεωρούνται ως καλύτεροι για την απορρόφηση φωτονίων χαμηλής ενέργειας. Δυστυχώς όμως για αυτούς τους καταλύτες υπάρχει μεγάλη πιθανότητα επανασύνδεσης μεταξύ των διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών. Επίσης τα δυναμικά των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) δεν είναι συμβατά με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που απαιτούνται κατά την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού. Οι φωτοκαταλύτες TiO₂ και WO₃ είναι καταλύτες έμμεσου διακένου, διαθέτουν όμως πολλές ομοιότητες με τις ιδιότητες των αντίστοιχων άμεσων. Η δράση των προσθέτων στους φωτοκαταλύτες επικεντρώνεται στην τροποποίηση του πλάτους της ζώνης, καθώς και στην κρυσταλλική μεταβολή των θέσεων στα

άκρα των ζωνών VB και CB. Μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην μηχανική διάκενου ζώνης είναι το στέρεο διάλυμα. Οι νανοκρύσταλλοι που προέρχονται από την ηλεκτρονική σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγικών στοιχείων μπορούν να αποτελέσουν νέους φωτοκαταλύτες, οι οποίοι είναι αποτελεσματικότεροι καθώς διακρίνονται από την ελάττωση του πλάτους του ενεργειακού χάσματος, καθώς και την κρυσταλλική ανακατασκευή των εκατέρωθεν ζωνών.

Οι κύριοι στόχοι των μελετών της φωτοκατάλυσης εστιάζουν στην ενίσχυση της αποδοτικότητας ως προς την παραγωγή του υδρογόνου και στην αύξηση της κβαντικής απόδοσης, έτσι ώστε να αξιοποιείται μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας. Ο κλάδος που ασχολείται με τη βελτίωση της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι η μηχανική ζώνης. Εκτός όμως από τη μηχανική διακενου ζώνης, η βελτίωση της απορρόφησης του φωτός εμπλουτίζεται με τις κβαντικές κουκκίδες* (quantum dots), την σύζευξη πλασμονίων** - εξιτόνιων*** μεταξύ των νανοσωματιδίων των ευγενών μετάλλων (συγκαταλύτη) και του ημιαγωγού, καθώς και με τη σύζευξη φωτονίων σε φωτονικούς κρυστάλλους ημιαγωγών.

Άλλα βασικά χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη που επηρεάζουν τη διάσπαση του νερού είναι η μορφολογία της επιφάνειας του, η κρυσταλλική δομή του, καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων του. Οι παραπάνω ιδιότητες επηρεάζουν την επιφανειακή ενέργεια και την χημική προσρόφηση, καθορίζοντας έτσι τα βασικά χαρακτηριστικά των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται στην διεπιφάνεια, καθώς και την αντοχή στην φωτοδιάβρωση.

Συνήθως αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα προκαλούν οι μεγαλύτερες επιφανειακές ενέργειες. Πολλοί από τους φωτοκαταλύτες που μελετήθηκαν διεξοδικά είναι νανοδομημένα υλικά με επιφάνειες πολύ λεπτών φύλλων έτσι ώστε οι πτυχές τους να έχουν την υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια. Επίσης έχουν μελετηθεί και φωτοκαταλύτες, των οποίων η επιφάνεια αποτελείται από συμμετρικά πολυεδρικά σωματίδια (Acar et al, 2016).

**) Κβαντικές κουκκίδες: σωματίδια ημιαγωγών μεγέθους λίγων νανόμετρων, με οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες που διαφέρουν από τα μεγαλύτερα σωματίδια λόγω της κβαντικής μηχανικής.*

***) Πλασμόνια: κβάντα των ταλαντώσεων στο πλάσμα, προκύπτουν από την κβαντοποίηση των ταλαντώσεων στο πλάσμα, όπως τα φωνόνια είναι κβαντοποιήσεις των μηχανικών δονήσεων.*

****) Εξιτόνιο: Το σύστημα ηλεκτρονίου-οπής. Η οπή δημιουργείται από την μετακίνηση του ηλεκτρονίου στον κρύσταλλο, καθώς αυτό απορροφά ενέργεια.*

4.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που χαρακτηρίζουν την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού είναι οι κάτωθι:

- Ο ρυθμός παραγωγής των αέριων προϊόντων (υδρογόνο και οξυγόνο)
- Η κβαντική απόδοση (quantum efficiency) και
- Η σταθερότητα (stability)

Ο ρυθμός παραγωγής των αέριων προϊόντων υπολογίζεται εύκολα μετρώντας την ποσότητα του υδρογόνου (H_2) ή του οξυγόνου (O_2) που παράγεται κατά την φωτοκατάλυση του νερού. Οι μονάδες μέτρησης των παραγόμενων αερίων είναι σε mmol/h ή mmol/h/g, με την προϋπόθεση ότι η ποσότητα της παραγωγή τους είναι μικρή, ενώ για μεγάλη παραγωγή μετριέται σε mmol/h. Για τη σύγκριση διαφόρων φωτοκαταλυτών, χρησιμοποιούνται οι ίδιες μονάδες εγκαταστάσεων, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (Liu et al, 2020).

Οι διαφορετικές πειραματικές συνθήκες κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, όπως ο κατάλληλος τύπος ακτινοβολίας, το εύρος του μήκους κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας, η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας, η επιλογή της φωτεινής πηγής (πχ λυχνία Xe ή λυχνία Hg) κ.λπ., επηρεάζουν τη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ανέφικτη σύγκριση της αποτελεσματικότητας μεταξύ των διαφόρων φωτοκαταλυτικών υλικών όταν οι συνθήκες διαφοροποιούνται, ακόμη και εάν μελετάται το ίδιο υλικό. Η φαινόμενη κβαντική απόδοση (Apparent Quantum Efficiency - AQE) υπολογίζει την αποτελεσματικότητα της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική, με την παραδοχή πως η απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι πλήρης. Επομένως η φαινόμενη κβαντική απόδοση είναι ο καλύτερος και ο αποτελεσματικός δείκτης για την αξιολόγηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού υλικού όταν αυτό συγκρίνεται υπό το πρίσμα διαφορετικών πειραματικών συνθηκών. Από τα παραπάνω προκύπτει ο τύπος υπολογισμού της συνολικής κβαντικής απόδοσης (Overall Quantum Efficiency – OQE), ο οποίος είναι:

συνολική κβαντική απόδοση = $\frac{\text{αντιδρώντα ηλεκτρόνια}}{\text{απορροφούμενα φωτόνια}} \cdot 100\%$, ενώ η αντίστοιχη φαινόμενη

είναι: φαινόμενη κβαντική απόδοση = $\frac{2 \cdot \text{παραγόμενα μόρια } H_2}{\text{απορροφούμενα φωτόνια}} \cdot 100\%$ ή

φαινόμενη κβαντική απόδοση = $\frac{4 \cdot \text{παραγόμενα μόρια } O_2}{\text{απορροφούμενα φωτόνια}} \cdot 100\%$

Για να χαρακτηριστεί ένας φωτοκαταλύτης ικανοποιητικός, χρειάζεται παράλληλα σταθερότητα εκτός της καλής φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Η σταθερότητα είναι μια σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση του φωτοκαταλύτη και ελέγχεται με την

μακροχρόνια χρήση του. Όσο μικρότερη είναι η διακύμανση της απόδοσης του φωτοκαταλύτη κατά τη χρήση του, τόσο καλύτερη είναι η σταθερότητα του (Liu et al, 2020).

4.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η μορφολογία των καταλυτών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκατάλυση του νερού. Συντέθηκαν μία σειρά καταλυτών CdS με διαφορετικούς διαλύτες, ενώ για την παροχή του θείου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ουσίες, με αποτέλεσμα την μορφολογική διαφοροποίηση των τελικών φωτοκαταλυτών. Μελέτες για την συμβολή της μορφολογίας στην παραγωγή του φωτοκαταλυτικού υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως διαλύτη την αιθυλενοδιαμίνη και αντίστοιχα ως πηγές παροχής του θείου τις ουσίες θειουρία, θειοακεταμίδιο και L-κυστεΐνη. Το σχήμα των παραγόμενων καταλυτών μορφοποιήθηκε και έλαβε την μορφή ράβδων, συρμάτων και σφαιρών με επιφανειακές ακίδες (σχήμα αχινού). Την μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε παραγωγή υδρογόνου (13,1 mmol/h/g), το είχαν οι καταλύτες στο σχήμα του αχινού λόγω της μικροδομής τους, καθώς και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσίαζαν. Η χρησιμοποίηση της L-κυστεΐνης ως πηγή παροχής θείου σε διαλύτη τετρααιθυλενοπενταμίνη, είχε την υψηλότερη απόδοση σε παραγωγή υδρογόνου (16.06 mmol/h/g), όταν η προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία είχε μήκος κύματος 420 nm, ενώ αντίστοιχα η κβαντική απόδοση της ήταν 37,7%. Για τις παραπάνω μετρήσεις το σχήμα του ανωτέρου φωτοκαταλύτη ήταν σε νανοράβδους διαστάσεων μήκους 1μm και διαμέτρου 22nm. Ο λόγος της αυξημένης απόδοσης τους οφείλεται στην μικρή διάμετρος, η οποία διευκολύνει τη μετάβαση των φορέων φορτίου (οπές-ηλεκτρόνια) από τον χώρο δημιουργίας τους στις δραστικές επιφανειακές θέσεις. Επίσης έχει μελετηθεί ως καταλύτης το Ta_3N_5 , του οποίου τα νανοσωματίδια αυξάνουν την απόδοση παραγωγής υδρογόνου σχεδόν κατά 1 τάξη μεγέθους (136 mmol/h/g), λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της μικρότερης πυκνότητας των δομικών ατελειών, σε σχέση με τον ίδιο καταλύτη σε μη μορφοποιημένη κατάσταση (14.6 mmol/h/g). Ομοίως ο καταλύτης g- C_3N_4 στην μορφή των λεπτών νανοφύλλων παρουσίασε μεγαλύτερη απόδοση φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου (3.410 mmol/h/g), όταν δέχτηκε ακτινοβολία υπεριώδους φως, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του, καθώς και της βελτιωμένης ικανότητάς του να μεταφέρει τα δημιουργηθέντων ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο αντίστοιχος μη μορφοποιημένος καταλύτης g- C_3N_4 , έχει αποδοτικότητα 631.5 mmol/h/g ως προς την παραγωγή του υδρογόνου.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες με τις φαινόμενες κβαντικές αποδόσεις και τις αποδόσεις παραγωγής H_2 , ανάλογα του θυσιαζόμενου αντιδραστηρίου και της φωτεινής πηγής

Πίνακας 4.1: Σημαντικές συνθήκες και παράμετροι δραστηριότητας φωτοκαταλύτες (Liu et al, 2020)

Καταλύτες	Πηγή Φωτός	Θυσιαζόμενο Αντιδραστήριο	Απόδοση παραγωγής H ₂	AQE (420 nm)
Pt/σχήμα αχίνου CdS	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	13.1 mmol/h/g	--
Pt/CdS νανοράβδοι	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	16.06 mmol/h/g	37.7%
Pt/Ta ₃ N ₅ NPs	450 W Λυχνία Hg (> 400 nm)	Μεθανόλη	136 mmol/h/g	--
Pt/bulk Ta ₃ N ₅	450 W Λυχνία Hg (> 400 nm)	Μεθανόλη	14.6 mmol/h/g	--
Pt/g-C ₃ N ₄ NS	300 W Λυχνία Xe	Τριαιθανολαμίνη	3,410 mmol/h/g	--
Pt/bulk g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe	Τριαιθανολαμίνη	631.5 mmol/h/g	--
Pt/TiO ₂ (001)	350 W Λυχνία Xe	Αιθανόλη	16.675 mmol/h/g	--
Pt/P25	350 W Λυχνία Xe	Αιθανόλη	11.17 mmol/h/g	--
Pt/TiO ₂ (010)	300 W Λυχνία Xe	Μεθανόλη	380 mmol/h/g	--
Zn _{0.5} Cd _{0.5} S	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	661.2 mmol/h/g	3.1%
Cu ²⁺ -Zn _{0.5} Cd _{0.5} S	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	2,503.4 mmol/h/g	9.1%
CuS-Zn _{0.5} Cd _{0.5} S	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	4,638.5 mmol/h/g	20.9%
Pt/P-g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	916.2 mmol/h/g	6.52%
Pt/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	457.8 mmol/h/g	2.55%
Pt/SrTiO _{3-x}	300 W Λυχνία Xe	Μεθανόλη	2,240 mmol/h/g	--
Pt/SrTiO ₃	300 W Λυχνία Xe	Μεθανόλη	980 mmol/h/g	--
Zn _{0.5} Cd _{0.5} S	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	2.8 mmol/h/g	5.1%
Zn _{0.5} Cd _{0.5} S _{1-x}	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	11.4 mmol/h/g	16.9%
ZnS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	40.6 mmol/h/g	--
ZnS _{1-x}	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	465.4 mmol/h/g	--
Cd _{0.6} Zn _{0.4} S	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	42.66 mmol/h/g	17.6%
Pt/InVO ₄ -g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Μεθανόλη	212 mmol/h/g	4.9%
Pt/CdS-g-C ₃ N ₄	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	4,152 mmol/h/g	4.3%
Pt/AgInS ₈ -TiO ₂	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	850 mmol/h/g	--
Pt/TiO ₂ -g-C ₃ N ₄	450 W Hg Λυχνία (> 400 nm)	Μεθανόλη	74.67 mmol/h/g	--
ZnS/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	713.68 mmol/h/g	--
Cu ₂ S-CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	2,000.5 mmol/h/g	9.5%
Co ₃ O ₄ -CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	236 mmol/h/g	--
Cu ₃ P-CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	184 mmol/h/g	25%
CdS-Pt-WO ₃	500 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	2,900 mmol/h/g	--
Pt/Fe ₂ O ₃ -g-C ₃ N ₄	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	398 mmol/h/g	--
ZnO-CdS	350 W Λυχνία Xe	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	4,134 mmol/h/g	--
WO ₃ -g-C ₃ N ₄	350 W Λυχνία Xe	Γαλακτικό οξύ	982 mmol/h/g	--
Pt/CoTiO ₃ -g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Αιθανόλη	858 mmol/h/g	3.23%
Cu(OH) ₂ /P25	12 W UV-LED (I = 365 nm)	Αιθυλενογλυκόλη	3,418 mmol/h/g	--
Ni(OH) ₂ /CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	5,084 mmol/h/g	28%
Ni(OH) ₂ /g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 400 nm)	Τριαιθανολαμίνη	152 mmol/h/g	1.1%
Co(OH) ₂ /CdS	350 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	14.43 mmol/h/g	--
Ni/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (AM1.5)	Τριαιθανολαμίνη	4,300 mmol/h/g	--
NiS/Mn _{0.5} Cd _{0.5} S	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	8,386 mmol/h/g	5.21%
WS ₂ /CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	4.05 mmol/h/g	5.0%
NiS/CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	7,267 mmol/h/g	51.3%
NiS/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (AM1.5)	Τριαιθανολαμίνη	16.4 mmol/h/g	--
CoSx/g-C ₃ N ₄	350 W Λυχνία Xe (> 400 nm)	Τριαιθανολαμίνη	629 mmol/h/g	--
Cu _x S/Mn _{0.5} Cd _{0.5} S	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	6.94 mmol/h/g	--
Ni ₂ P/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	82.5 mmol/h/g	--
CoP/CdxZn _{1-x} Se	300 W Λυχνία Xe (AM1.5)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	45.1 mmol/h/g	--
Cu ₃ P/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	159.41 mmol/h/g	--
Ni ₃ N/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	169 mmol/h/g	0.11%
Co _x P/CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	405 mmol/h/g	--
Ni _x P/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (AM1.5)	Τριαιθανολαμίνη	8,585 mmol/h/g	--
N-GO/CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	1,200 mmol/h/g	--
GO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	HI, H ₃ PO ₂	939 mmol/h/g	--
BP/CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	11,192 mmol/h/g	34.7%
Ti ₃ C ₂ /CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	14,342 mmol/h/g	40.1%
Co-Pi/CdS	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Γαλακτικό οξύ	13.3 mmol/h/g	24.3%
MnOx/g-C ₃ N ₄	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Τριαιθανολαμίνη	1,085.6 mmol/h/g	--
CoO _x /TiO ₂ /Pt	300 W Λυχνία Xe	Μεθανόλη	7,883 mmol/h/g	--
Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /Pt	300 W Λυχνία Xe	Μεθανόλη	5,280 mmol/h/g	--
Cu _{2-x} /Mn _{0.5} Cd _{0.5} S/MoS ₂	300 W Λυχνία Xe (> 420 nm)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	13.76 mmol/h/g	16.08%

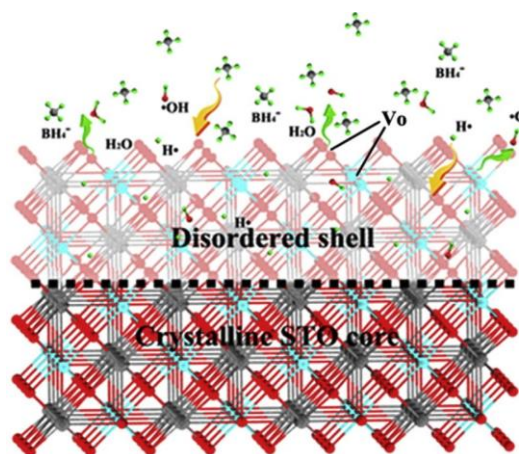
Γενικά η κρυσταλλική επιφάνεια του καταλύτη παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, όταν συνδέεται με άτομα υψηλή ακορεστότητα. Η σύνθεση TiO₂ με κρυσταλλική δομή {001} με συγκαταλύτη Pt και με θυσιαζόμενο παράγοντα αιθανόλη

παρουσίασε υψηλότερη απόδοση για την παραγωγή υδρογόνου (16.675 mmol/h/g) από την αντίστοιχη του Εμπορικού P25 (11.17 mmol/h/g). Συγκρίνοντας τις δομές των τριών ειδών ανατάση (κρυσταλλική μορφή TiO_2) και συγκεκριμένα τις δομές {001} {101} και {010}, αποδείχθηκε πειραματικά ότι αυτό της δομής {010} είχε την μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής υδρογόνου, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να είχε η αντίστοιχη δομή {001}. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί με την παραδοχή πως προκλήθηκαν αλλαγές στην επιφάνεια του καταλύτη και στην ηλεκτρονική του δομή κατά την έκθεση του στην ακτινοβολία, μεταβάλλοντας έτσι τα οξειδοαναγωγικά και φωτοκαταλυτικά του χαρακτηριστικά. Συνεπώς η μορφολογία του καταλύτη επηρεάζει την φωτοκαταλυτική του απόδοση, ενώ οι σύγχρονες παρασκευές των καταλυτών προσβλέπουν αντίστοιχες δομές, ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες, βέλτιστες μεταφορές των δημιουργούμενων φορτίων προς την καταλυτική επιφάνεια, και μεγαλύτερες εκθέσεις των ενεργών θέσεων στις προσπίπτουσες ακτινοβολίες (Liu et al, 2020).

4.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΝΙΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (DOPING) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η ενίσχυση του φωτοκαταλύτη με άλλες χημικές ενώσεις που λειτουργούν είτε ως δότες, είτε ως δέκτες ηλεκτρονίων (doping) βελτιώνουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία, μέσω της αύξησης του εύρους της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας και της διευκόλυνσης διαχωρισμού των παραγόμενων φορτίων. Σε καταλύτη $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ προστέθηκε ποσότητα χαλκού ως ενισχυτικό (doping) τόσο εσωτερικά όσο και στην επιφάνειά του. Εσωτερικά αυξήθηκε η απόδοση του παραγόμενου H_2 , καθώς ο χαλκός έχει μερικώς συμπληρωμένα τα 3d τροχιακά του, τα οποία έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από την αντίστοιχη ενέργεια της ζώνης σθένους του καταλύτη. Όταν ο χαλκός προστέθηκε εξωτερικά, τότε πάλι αυξήθηκε η απόδοση της παραγωγής του υδρογόνου καθώς βελτιώθηκε η μεταφορά των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του καταλύτη οδηγούνταν στην επιφάνεια των σωματιδίων CuS , τα οποία είναι οι ενεργές θέσεις, συμμετέχοντας έτσι ταχύτερα στην παραγωγή του υδρογόνου. Για τον καταλύτη $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ο οποίος ενισχύθηκε με φώσφορο (P-doped) μέσω της αντίδρασης NaH_2PO_2 με $g\text{-C}_3\text{N}_4$ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του εύρους απορρόφησης της φωτεινής ακτινοβολίας, την ανύψωση της ζώνης σθένους σε υψηλότερη στάθμη βελτιώνοντας έτσι το αναγωγικό δυναμικό και τέλος τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των δημιουργούμενων οπών και ηλεκτρονίων του καταλύτη. Αποτέλεσμα των ανωτέρω είναι ο ενισχυμένος με doping καταλύτης να έχει αποδοτικότητα παραγωγής φωτοκαταλυτικού υδρογόνου 916.2 mmol/g/h, η οποία είναι περίπου η διπλάσια σε σχέση με τον καθαρό καταλύτη.

Στο σχήμα 4.6 απεικονίζεται τμήμα του φωτοκαταλύτη SrTiO_3 ο οποίος έχει ενισχυθεί με NaBH_4 (Liu et al, 2020).



Σχήμα 4.6: Απεικόνιση τμήματος Φωτοκαταλύτη (SrTiO_3), στο οποίο προστέθηκε με doping ποσότητα NaBH_4 (Liu et al, 2020)

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται φωτοκαταλύτης, ο οποίος υπέστη doping από NaBH_4 με θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα αερίου αργού (Ar). Αποτέλεσμα της συνένωσής τους ήταν η δημιουργία απόκλισης από την τέλεια κρυσταλλική δομή του καταλύτη στην επιφάνεια του και έτσι εμφανίστηκαν κενές θέσεις οξυγόνου (στο σχήμα συμβολίζονται ως Vo), οι οποίες επέκτειναν το εύρος απορρόφησης του φωτός και ενίσχυσαν τον διαχωρισμό των δημιουργημένων φορέων φορτίου. Οι παραπάνω επιπτώσεις ήταν ο λόγος για την αύξηση της απόδοσης για την φωτοκαταλυτική παραγωγή του H_2 . Ανάλογα με την βελτίωση που προκαλεί το οξυγόνο, θα μπορούσε να προκληθεί αντίστοιχη και από κενές θέσεις άλλου στοιχείου, όπως το στερεό διάλυμα Zn-Cd-S, στο οποίο έχει προστεθεί ένυδρη υδραζίνη ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Οι κενές θέσεις θείου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μείωσαν το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του καταλύτη και επέκτειναν έτσι το εύρος απορρόφησης του φωτός τετραπλασιάζοντας την φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου σε σχέση με τον καθαρό καταλύτη Zn-Cd-S, ο οποίος δεν διαθέτει κενές θέσεις θείου. Επίσης σε καταλύτη ZnS αυξήθηκε η παραγωγή H_2 , μέσω ελεγχόμενων κενών θέσεων θείου, καθώς η απορρόφηση της ακτινοβολίας επεκτάθηκε από το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας έως το αντίστοιχο του ορατού φωτός. Τέλος ο διμεταλλικός καταλύτης $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ με προσθήκη ως θυσιαζόμενο παράγοντα διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$, ο οποίος περιέχει πολλές κενές θέσεις θείου, επέδειξε μια αξιοσημείωτη αύξηση στην παραγωγή H_2 (42.66 mmol/g/h). Από τα παραπάνω αναδεικνύεται η σημασία που έχει το doping και οι επιφανειακές ατέλειες για την διαδικασία της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού (Liu et al, 2020).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ







5.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Lower Heating Value – LHV) ανά μονάδα μάζας, η οποία ισούται με την τιμή των 119.90 KJ/gr H₂, σύμφωνα με την αντίδραση καύσης: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O(g)$. Παρά την κατώτερη υψηλή θερμογόνος δύναμη, η πυκνότητα του υδρογόνου είναι τόσο μικρή (0,0838 Kg/m³), όπου η ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση του ισούται με 10,05MJ/m³, με αποτέλεσμα η θερμογόνος δύναμη που παράγεται ανά μονάδα όγκου να είναι ελάχιστη και να χρειάζονται τεράστιες δεξαμενές για την αποθήκευση του υδρογόνου.

Το πρόβλημα της αποθήκευσης του υδρογόνου μπορεί να επιλυθεί με αύξηση της πυκνότητάς του, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους (Shariati et al, 2010):

- Συμπίεση του αερίου υδρογόνου σε συνήθεις θερμοκρασίες
- Υγροποίησής του μέσω ψύξης σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Ταυτόχρονη ψύξη και συμπίεση του αερίου και
- Προσρόφησή του με φυσικούς ή χημικούς τρόπους σε στερεές ουσίες, από τις οποίες μπορεί να εκροφηθεί με σχετική ευκολία. Τα κριτήρια που πρέπει να ικανοποιούν αυτές οι ενώσεις, ώστε να χρησιμοποιηθούν για την αντίδρασή τους με το υδρογόνο είναι το υψηλό ποσοστό υδρογόνου ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα όγκου, ικανοποιητική συμπίεση, η θερμοκρασία και η πίεση αποθήκευσης να είναι σε συνήθεις τιμές, να εξασφαλίζεται ταχεία και ασφαλή εκρόφηση/αποδέσμευση υδρογόνου και τα παραπροϊόντα της να είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

Οι μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1

Storage Media	Volume	Mass	Pressure	Temperature	
	max. 33 kg H ₂ ·m ⁻³	13 mass%	800 bar	298 K	Composite cylinder established
	71 kg H ₂ ·m ⁻³	100 mass%	1 bar	21 K	Liquid hydrogen
	max. 150 kg H ₂ ·m ⁻³	2 mass%	1 bar	298 K	Metal hydrides
	20 kg H ₂ ·m ⁻³	4 mass%	70 bar	65 K	Physisorption
	150 kg H ₂ ·m ⁻³	18 mass%	1 bar	298 K	Complex hydrides reversibility ?
	>100 kg H ₂ ·m ⁻³	14 mass%	1 bar	298 K	Alkali + H ₂ O

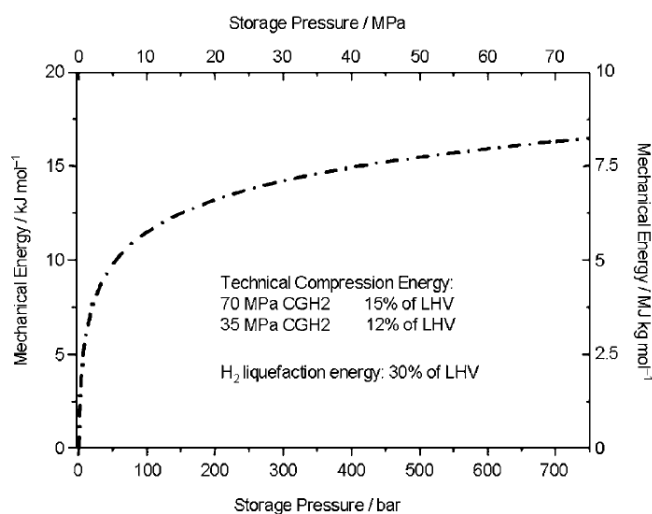
Σχήμα 5.1: Μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου (Zuttel et al,2008)

Από τις παραπάνω μεθόδους αποθήκευσης στην πρώτη γίνεται συμπίεση του υδρογόνου σε υψηλή πίεση (800 bar), ενώ η δεύτερη αφορά την υγροποίησή του σε χαμηλή θερμοκρασία (21K ~ -252°C). Οι υπόλοιπες μέθοδοι αφορούν προσρόφηση και χημική αντίδραση του υδρογόνου σε στέρεα σώματα. Στην συνέχεια θα αναλυθούν περαιτέρω οι μέθοδοι αποθήκευσής του.

5.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΣΥΜΠΙΕΣΗ

Η αποθήκευση των αερίων υπό πίεση σε κατάλληλες δεξαμενές είναι ένας από τους πιο γνωστούς μεθόδους αποθήκευσης. Οι συνήθεις τιμές πίεσης είναι της τάξης των 30MPa (~300 atm). Για την αποθήκευση του υδρογόνου, η τεχνολογία συμπίεσής του ονομάζεται High Pressure Gas Hydrogen (HPGH₂) που αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο.

Για να πραγματοποιηθεί η συμπίεση του υδρογόνου, πρέπει ένα τμήμα της ενέργειάς του να δαπανηθεί. Στο σχήμα 5.2 απεικονίζεται η ενέργεια που καταναλώνεται για την επίτευξη αυτής της συμπίεσης.



Σχήμα 5.2: Απαιτούμενη μηχανική ενέργεια για την συμπίεση του υδρογόνου με ταυτόχρονη αναφορά στα δαπανώμενα ποσοστά της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του υδρογόνου (Eberle et al, 2009)

Το σχήμα 5.2 αφορά ισόθερμη μεταβολή της συμπίεσης του υδρογόνου στους 27°C, με την παραδοχή ότι το υδρογόνο συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο.

Η επιθυμητή τιμή για την συμπίεση του υδρογόνου είναι μεταξύ των 35 MPa και 70 MPa, (περίπου 350 atm με 700 atm). Το ποσό της καταναλούμενης μηχανικής ενέργειας (mechanical energy) αυξάνει καθώς πρέπει να συνυπολογιστεί και η απόδοση του συμπιεστή, οπότε φτάνει τα 18 MJ·k/g (15% της LHV) για συμπίεση στις 700 atm και τα 14,5 MJ·k/g (12% της LHV) για συμπίεση στις 350atm. Επομένως είναι προτιμότερη η αποθήκευση στις 700atm, από την

αντίστοιχη των 350atm, καθώς το κόστος είναι μικρό σε σύγκριση με την σημαντική αύξηση της πυκνότητας του υδρογόνου (Jinyang et al, 2012).

Συνήθως οι δεξαμενές αποθήκευσης αερίων έχουν κυλινδρικό σχήμα με όριο αντοχής σε πίεση τις 200atm. Όμως έχουν κατασκευαστεί νέες δεξαμενές με μεγαλύτερο πάχος τοιχωμάτων, ώστε να αντέχουν πίεση μέχρι 800atm. Σε τέτοιες τιμές πίεσης, η πυκνότητα του υδρογόνου φθάνει τα 36 kg/m³. Οι δεξαμενές αποθήκευσης διαχωρίζονται σε τέσσερις τύπους/κατηγορίες (Klell, 2010):

- Στις δεξαμενές με χαλύβδινους κυλίνδρους. Αυτές οι δεξαμενές παρουσιάζουν αντοχή και ασφάλεια ως προς τις ιδιότητες αποθήκευσής τους, ενώ μειονέκτημά τους είναι το μεγάλο βάρος τους. Η χωρητικότητά τους είναι από 2,5 έως και 50 L και κατασκευάζονται κυρίως από υλικά που παρουσιάζουν ολκιμότητα, όπως είναι ο οστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας, ο χαλκός και τα κράματα του αργιλίου.
- Στις δεξαμενές με συνθετικούς κυλίνδρους. Αυτές περιέχουν εσωτερική επένδυση από μια στρώση μετάλλου (ανοξείδωτο ατσάλι ή αργίλιο), ενώ η σταθερότητα τους αυξάνει με πλέγμα από ίνες εμποτισμένο σε ρητίνες ή ίνες άνθρακα.
- Στις δεξαμενές που είναι ενισχυμένες με εσωτερική επένδυση από στρώση μετάλλου (ανοξείδωτο ατσάλι ή αργίλιο) και η σταθερότητα τους διασφαλίζεται με μονό πλέγμα, που κατασκευάζεται από ίνες άνθρακα.
- Στις δεξαμενές με αξονική εσωτερική επένδυση από μη μεταλλικό υλικό και πλέγμα από ίνες άνθρακα.

Για τα συμπιεσμένα αέρια, οι καταλληλότεροι τύποι των δεξαμενών είναι οι δύο τελευταίοι. Η ικανότητα της αποθήκευσης των δεξαμενών στηρίζεται στα πλέγματα τα οποία θωρακίζουν τόσο το εσωτερικό, όσο και το εξωτερικό τμήμα τους. Εσωτερικά επενδύονται από ένα λεπτό φύλλο, που παρεμποδίζει τη διάχυση του υδρογόνου, ενώ εξωτερικά από συνθετική δομή, η οποία προκαλεί αύξηση της μηχανικής αντοχής των δεξαμενών. Υπάρχουν έρευνες για την κατασκευή δεξαμενών με τριπλό στρώμα. Εσωτερικά οι αντοχές των δεξαμενών θα εξασφαλίζονται από ένα στρώμα-δίκτυ με ίνες άνθρακα, το οποίο θα εσωκλείει ένα άλλο στρώμα κατάλληλου πολυμερούς, ενώ εξωτερικά θα περικλείεται από ένα στρώμα ινών αραμιδίου το οποίο θα προσφέρει στις δεξαμενές ενίσχυση της μηχανικής τους αντοχής, καθώς και επιπλέον αντίσταση στην οξείδωση (Zuttel et al,2008).

Ανάλογα με την χρήση τους, οι δεξαμενές ταξινομούνται σε στάσιμες δεξαμενές συμπιεσμένου υδρογόνου, σε δεξαμενές για μέσα μεταφοράς και σε δεξαμενές για μαζική μεταφορά.

Ο τύπος του συμπιεστή που χρησιμοποιείται για τη συστολή του όγκου του υδρογόνου, εξαρτάται από τις ανάγκες του εκάστοτε δικτύου για την επίτευξη του επιθυμητού βαθμού συμπίεσης του. Οι διαφραγματικοί συμπιεστές χρησιμοποιούνται όπου χρειάζεται μικρότερος

βαθμός συμπίεσης, όπως για παράδειγμα στους τελικούς σταθμούς διανομής, ενώ όπου χρειάζεται υψηλότερη συμπίεση, όπως είναι η μεταφορά υδρογόνου σε δίκτυο σωλήνων, χρησιμοποιούνται εμβολικοί συμπιεστές (Tzimas et al, 2003). Όταν μάλιστα πρέπει να επιτευχθεί πολύ υψηλή συμπίεση της τάξης των 900bar, τότε απαιτούνται εμβολικοί μηχανικοί συμπιεστές πολλών σταδίων. Οι συμπιεστές επιβάλλεται να έχουν στεγανότητα, ώστε να αντιμετωπιστεί η διάχυση του υδρογόνου, όπως επίσης επιβάλλεται τα έμβολά τους να είναι αυτολιπαινόμενα, για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη καθαρότητα του υδρογόνου. Ακόμη, για λόγους ασφαλείας, η λειτουργία των συμπιεστών πρέπει να είναι υδραυλική. Τέλος την θέση των μεταλλικών εμβόλων θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν ιοντικά υγρά, υδρίδια μετάλλων ή ηλεκτροχημικοί συμπιεστές.

Οι κυλινδρικές δεξαμενές αποθήκευσης του συμπιεσμένου υδρογόνου καταλήγουν σε βάσεις με ημισφαιρικό σχήμα, οι οποίες περιέχουν βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής του αερίου υδρογόνου, βαλβίδες ασφαλείας και μειωτήρες πίεσης. Οι δεξαμενές, ανάλογα με την χρήση τους διακρίνονται σε στάσιμες και κινητές.

- Στις στάσιμες δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου, προτιμώνται τα χαμηλού κόστους υλικά για την κατασκευή τους, καθώς για την λειτουργία τους χαρακτηριστικά όπως το χαμηλό βάρος της δεξαμενής και η αυξημένη αντοχή της δεν είναι απαραίτητα. Επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανοξείδωτες δεξαμενές από οστενιτικό χάλυβα. Σε αυτές τις δεξαμενές το γέμισμα τους γίνεται με αργή παροχή του αερίου υδρογόνου, αλλά κυρίως με ταυτόχρονη ψύξη, κατά την διαδικασία πλήρωσής τους, με εναλλάκτη θερμότητας υγρού αζώτου. Η ψύξη είναι απαραίτητη, διότι κατά το γέμισμα των δεξαμενών αυξάνεται η θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να υπάρχει ανάλογη αύξηση της πίεσης. Οι δεξαμενές, για μεγαλύτερη ασφάλεια ως προς την πρόκληση ατυχήματος, σταματάνε την αποθήκευση του υδρογόνου όταν η πίεση φτάσει σε προκαθορισμένη τιμή, έτσι η αποθηκευμένη ποσότητα είναι μικρότερη σε σχέση με τις πραγματικές τους δυνατότητες.
- Οι κινητές δεξαμενές αποθήκευσης του υδρογόνου είναι δεξαμενές μικρότερης πίεσης και χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά του υδρογόνου από τις σταθερές δεξαμενές προς τον χώρο χρήσης τους. Εξαιτίας του κινδύνου ατυχήματος, είτε λόγω θέρμανσης, είτε λόγω υπερφόρτωσης του υδρογόνου, χρησιμοποιούνται στην μεταφόρτωση του, μηχανισμοί και αυτοματισμοί.

5.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ

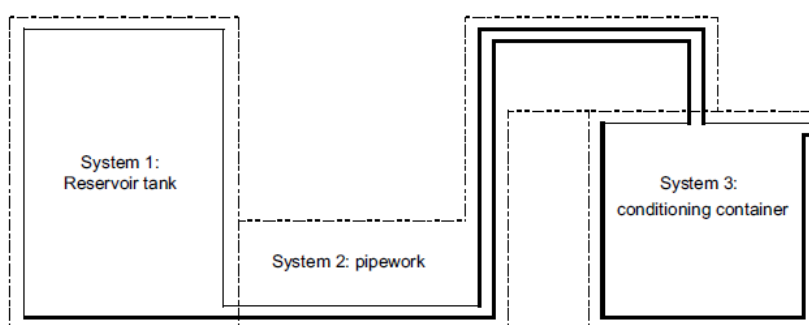
Η θερμοκρασία υγροποίησης του υδρογόνου είναι στους 20K (-253°C), η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία βρασμού του. Το υδρογόνο υγροποιήθηκε πρώτη φορά από τον J. Dewar το

1898. Λόγω των υψηλών απαιτήσεων της υγροποίησης και της υψηλής πυκνότητας των υγροποιημένων αερίων, οι εγκαταστάσεις των αντιδραστήρων είναι πολυπλοκότερες και απαιτούν μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας. Η διεργασία της υγροποίησης του υδρογόνου σε αυτή τη θερμοκρασία πραγματοποιείται συνήθως με τις διεργασίες του κύκλου Linde και του κύκλου Claude.

Ο κύκλος Linde, ο οποίος ονομάζεται και κύκλος Joule-Tomson αποτελείται από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται συμπίεση σε συνήθη θερμοκρασία, ενώ στο δεύτερο πραγματοποιείται ψύξη μέχρι τους 80K (-193°C), μέσω εναλλακτών θερμότητας υγρού αζώτου αντιστρόφου ροής. Οι εναλλάκτες θερμότητας μεταφέρουν θερμότητα από το ρεύμα του νεοεισερχόμενου αερίου υδρογόνου, στο μη υγροποιημένο υδρογόνο, το οποίο έχει ψυχθεί και εκτονωθεί και με αυτόν τον τρόπο βοηθούν για την περαιτέρω μείωση του νεοεισερχόμενου υδρογόνου (Tzimas et al, 2003).

Ο κύκλος Claude, είναι μια υβριδική μορφή του κύκλου Linde, που αποτελείται από τέσσερα στάδια. Στα δύο πρώτα στάδια, όπως στον κύκλο Claude, το αέριο αρχικά συμπιέζεται και μετά ψύχεται. Η τιμή της πίεσης στην συμπίεση φτάνει μέχρι τα 30 bar, ενώ στην ψύξη η επιθυμητή θερμοκρασία είναι περίπου 80K (-193°C), η οποία επιτυγχάνεται μέσω υγρού αζώτου. Στο τρίτο στάδιο εφαρμόζεται περαιτέρω ψύξη με κύκλους συμπίεσης, ψύξης και εκτόνωσης, η οποία επιτυγχάνεται με μηχανικές τουρμπίνες εκτόνωσης προσεγγίζοντας έτσι την θερμοκρασία των 30K (-243°C). Το τελευταίο μέρος της διαδικασίας ψύξης από τους 30K στους 20K πραγματοποιείται μέσω διαφραγματικών βαλβίδων Joule-Tomson (Tzimas et al, 2003).

Ένα σταθερό σύστημα αποθήκευσης υγροποιημένου υδρογόνου, απεικονίζεται στο σχήμα 5.3

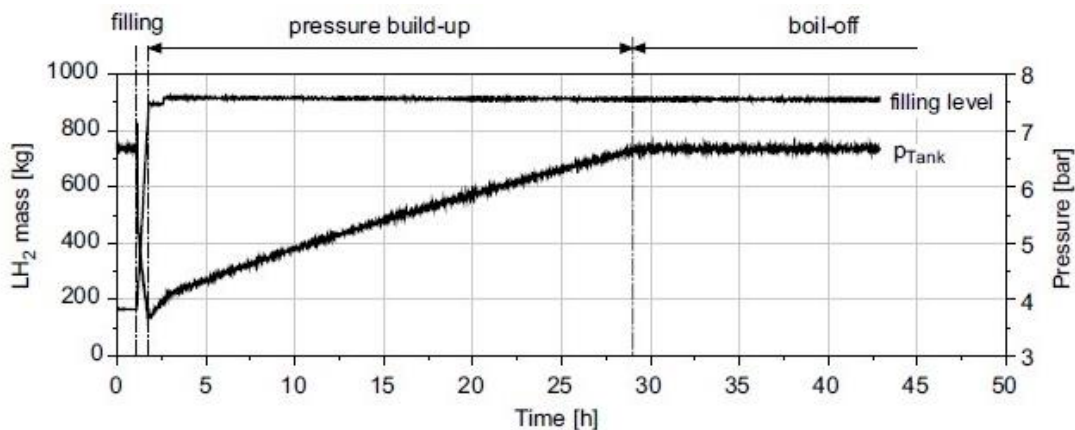


Σχήμα 5.3: Απεικόνιση τυπικής μονάδας αποθήκευσης υγροποιημένου υδρογόνου (Klell, 2010)

Τα κύρια μέρη του σταθερού συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου είναι η κύρια δεξαμενή αποθήκευσης (Reservoir Tank), το δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς (Pipework) και η δεξαμενή ελέγχου (Conditioning Container).

Στην κύρια δεξαμενή αποθήκευσης, παρά την μόνωσή της, μεταφέρεται θερμότητα από το περιβάλλον με αποτέλεσμα ποσότητα υγρού υδρογόνου, να εξατμίζεται. Όσο αυξάνεται η

εξάτμιση του υδρογόνου, τόσο αυξάνει και η πίεση στην δεξαμενή. Η παραπάνω αύξηση της πίεσης ονομάζεται pressure build-up. Όταν η πίεση φτάσει σε μια προκαθορισμένη τιμή, τότε οι βαλβίδες ασφαλείας ανοίγουν ώστε να εκτονώνεται στο περιβάλλον ποσότητα αερίου υδρογόνου και η πίεση στη δεξαμενή να παραμένει σταθερή. Αυτή η φυσική εξάτμιση του αερίου είναι γνωστή ως boil-off. Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η αύξηση της πίεσης του αερίου συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 5.4: διάγραμμα μεταβολής πίεσης συναρτήσει του χρόνου (Klell, 2010)

Στο δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς υπάρχει απώλεια υγροποιημένου υδρογόνου, καθώς αυτό εξατμίζεται λόγω αύξησης θερμοκρασίας και μείωσης πίεσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκύπτει από την υψηλότερη θερμοκρασία των μονωμένων σωληνώσεων, ενώ η μείωση της πίεσης προκαλείται από τις τριβές και τις στενώσεις των σωληνώσεων κατά τη δίοδο του υδρογόνου μέσα από αυτές. Αυτή η μείωση της πίεσης ελαττώνει τη θερμοκρασία του υγρού, προκαλώντας την εξάτμιση ενός τμήματός του.

Στην δεξαμενή ελέγχου προστίθεται επιπλέον υγρό υδρογόνο για την αντικατάσταση της ποσότητας που εξατμίστηκε. Οι συνολικές απώλειες της ποσότητας υδρογόνου, κατά τη πλήρωση μιας δεξαμενής, καλείται Back-Gas (Klell, 2010).

Οι δεξαμενές για την αποθήκευση του υδρογόνου πρέπει να έχουν τέλεια μόνωση. Για την αύξηση του λόγου του όγκου έναντι της επιφάνειας των δεξαμενών, προτιμώνται οι σφαιρικές. Επιπλέον για τις σφαιρικές προκαλείται ισομερή πίεση στα τοιχώματά τους. Οι σφαιρικές δεξαμενές έχουν αυξημένο κόστος κατασκευής και για αυτό δεν προτιμώνται για την κατασκευή των στάσιμων, ενώ για τις φορητές δεξαμενές επιλέγονται οι κυλινδρικές, καθώς έχουν το πιο προσαρμόσιμο σχήμα.

Στο σχήμα 5.5 απεικονίζονται τα κυριότερα μέρη του εσωτερικού μιας δεξαμενής υδρογόνου



Σχήμα 5.5: Απεικόνιση του εσωτερικού μιας δεξαμενής υδρογόνου (Klell, 2010)

Στα χαρακτηριστικά της δεξαμενής είναι τα διπλά τοιχώματα, ανάμεσα στα οποία υπάρχει κενό για καλύτερη μόνωση. Το κενό συμπληρώνεται με ουσίες όπως ο περλίτης ή η γη διατόμων, έτσι ώστε να μειωθεί η ροή της θερμότητας προς το εσωτερικό. Οι μεγάλες δεξαμενές έχουν επιπλέον ένα εξωτερικό περίβλημα, ενώ ο ενδιάμεσος χώρος καλύπτεται από υγρό άζωτο.

Οι πιέσεις που δέχονται οι δεξαμενές υδροποιημένου υδρογόνου είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του συμπιεσμένου. Όμως παρά τις μικρότερες πιέσεις, απαιτείται και σε αυτές τις δεξαμενές αυξημένη μηχανική αντοχή. Το εσωτερικό τοίχωμα των δεξαμενών κατασκευάζεται από ωστενιτικό χάλυβα, καθώς και από κράματα του αργιλίου που μπορούν να διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν. Το εξωτερικό τοίχωμα κατασκευάζεται συνήθως από χάλυβα, ενώ το πάχος του, συγκριτικά με το εσωτερικό τμήμα, είναι μεγαλύτερο.

Στις δεξαμενές αποθήκευσης υπάρχουν συστήματα ασφαλείας και βαλβίδες αποσυμπίεσης, για την μείωση της πίεσης που δημιουργείται από την εξάτμιση ποσότητας του υγρού υδρογόνου. Το ποσοστό της ημερήσια απώλειας του υγρού υδρογόνου που εξατμίζεται, κυμαίνεται από 0,3 έως 3%. Επίσης υπάρχουν κατάλληλα συστήματα για την καύση ή την απορρόφηση αυτής της εξατμιζόμενης ποσότητας (Klell, 2010).

Για την χρήση του υγρού υδρογόνου στα μέσα μεταφοράς απαιτείται κατάλληλη σχεδίαση του σχήματος της δεξαμενής, ώστε να προσαρτηθεί πάνω στο όχημα. Επιπλέον είναι απαραίτητο να υπάρχει κάποιο σύστημα θέρμανσης του υγρού υδρογόνου, το οποίο θα ελέγχει την μετάβαση από την υγρή μορφή στην αέρια. Τέλος για τον ανεφοδιασμό των οχημάτων με υγρό υδρογόνο από τους σταθμούς διανομής του, η διανομή γίνεται με βάρη (διαφορά) πίεσης.

5.4 ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Εκτός από τις παραπάνω μεθόδους αποθήκευσης του παραγόμενου υδρογόνου, υπάρχει και η υβριδική μέθοδος. Με τον όρο υβριδική μέθοδος, εννοούμε την αποθήκευση του υδρογόνου, κάνοντας ταυτόχρονα χρήση, τόσο της συμπίεσης, όσο και της χαμηλής θερμοκρασίας. Με ψύξη του υδρογόνου σε θερμοκρασίες αντίστοιχες του τριπλού σημείου με εναλλαγή

εκτόνωσης και συμπίεσης του αποθηκευμένου υδρογόνου, παράγεται μια μορφή, στην οποία συνυπάρχει τόσο η υγρή μορφή όσο και η στερεή. Αυτή η διφασική ρευστή κατάσταση του υδρογόνου, η οποία εμφανίζεται με την μορφή τζελ, ονομάζεται slush hydrogen. Το πλεονέκτημα αυτής της μορφής είναι η περαιτέρω παραμονή της ως αποθηκευμένο καύσιμο σε σύγκριση με το υγροποιημένο υδρογόνο, καθώς έχει χαμηλότερη θερμοκρασία. Η χαμηλότερη θερμοκρασία απαιτεί μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να εξατμιστεί/εξαχνωθεί το υδρογόνο στην αέρια μορφή του. Επομένως επιμηκύνεται ο χρόνος αποθήκευσης του, καθώς δεν θα είναι αναγκαία η απελευθέρωση ποσότητάς του στο περιβάλλον, για να αντισταθμιστεί η αύξηση της πίεσης λόγω της μη τέλει μόνωσης της δεξαμενής.

Επίσης, μελετάται η αποθήκευση του υδρογόνου στην κατάσταση του υπερκρίσιμου υγρού. Όταν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι υψηλότερες από το κρίσιμο σημείο του υδρογόνου, τότε η αέρια και η υγρή του μορφή συνυπάρχουν σε μια κατάσταση που ονομάζεται υπερκρίσιμο υγρό, διατηρώντας τις ιδιότητες και των δύο φάσεων. Οι συνθήκες για την επίτευξη της κατάστασης του υπερκρίσιμου υγρού, είναι σε πιέσεις άνω των 31,1bar και σε θερμοκρασίες άνω των 33,2K (-240°C). Σε αυτές τις συνθήκες η πυκνότητα του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του υγρού υδρογόνου (Klell, 2010).

Για την αποθήκευση πολύ μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου, της τάξης των εκατομμυρίων m³, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, μπορούν επιπλέον να χρησιμοποιηθούν ως μονάδες αποθήκευσής του, οι υπόγειες φυσικές δεξαμενές. Απαραίτητη προϋπόθεση για να μπορέσουν αυτές οι φυσικές κοιλότητες να λειτουργήσουν ως αποθήκες υδρογόνου είναι να εμφανίζουν χαρακτηριστικά υψηλής συγκράτησης του αερίου υδρογόνου, έτσι ώστε να μειωθεί όσο το δυνατό περισσότερο η διάχυσή του στην ατμόσφαιρα. Παράδειγμα τέτοιων υπόγειων δεξαμενών είναι οι κοιλότητες, των οποίων τα τοιχώματα αποτελούνται από κορεσμένα με νερό, πορώδη πετρώματα.

5.5 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), αναφέρεται στη διεργασία που δημιουργεί αυξημένη συγκέντρωση ενός αερίου στην επιφάνεια ενός στερεού ή αντίστοιχα αύξηση της συγκέντρωσης μιας διαλυμένης ουσίας στην διεπιφάνεια μεταξύ υγρού και στερεού τμήματος. Η προσρόφηση διακρίνεται στην φυσική προσρόφηση ή φυσιορόφηση (physical adsorption) και στην χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση (chemical adsorption).

Στην φυσική προσρόφηση τα μόρια της προσροφώμενης ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του στερεού, λόγω των ασθενών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσονται ανάμεσα σε αυτά και στα άτομα της επιφάνειας του προσροφητή. Στα πλεονεκτήματα της φυσικής προσρόφησης είναι πως το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας που

χρειάζεται για την εκρόφιση του αερίου υδρογόνου από τον προσροφητή είναι μικρό, καθώς αντίστοιχη μικρή τιμή έχει και η ενέργεια που εκλύεται κατά την προσρόφιση του. Επίσης η διεργασία της προσρόφισης – εκρόφισης είναι αντιστρεπτή, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα της πολλαπλής επαναχρησιμοποίησης του προσροφητικού σώματος. Επιπλέον, λόγω της μικρής ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται, η παροχή του αερίου υδρογόνου που παράγεται από την εκρόφιση είναι ταχύτατη και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητές μονάδες κατανάλωσης αποθηκευμένου υδρογόνου, όπως είναι τα οχήματα. Το μειονέκτημα της φυσικής προσρόφισης είναι πως λόγω των ασθενών δυνάμεων αλληλεπίδρασης, που αναπτύσσονται μεταξύ του υδρογόνου και του προσροφητή, δεν μπορεί να αποθηκευτεί μεγάλη ποσότητα υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες. Για να αυξηθεί η ποσότητα αποθήκευσης πρέπει είτε να ελαττωθεί η θερμοκρασία, είτε να αυξηθεί η πίεση, είτε να γίνει συνδυασμός των ανωτέρω. Τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την φυσική προσρόφιση του αερίου υδρογόνου είναι τα παρακάτω (Μπουρίκας, 2015).

5.5.1 ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Οι ζεόλιθοι είναι τρισδιάστατα κρυσταλλικά υλικά με μικροπορώδη δομή, που αποτελούνται από ένυδρα οξείδια του πυριτίου (Si) και του αργιλίου (Al), ενώ ανάλογα με τον τύπο τους περιέχονται διάφορα μέταλλα, όπως νάτριο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο και άλλα. Ο γενικός χημικός τους τύπος είναι $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, όπου M είναι το κατιόν του μετάλλου, ενώ n είναι ο αριθμός οξείδωσής του. Ο τύπος και η ποσότητα των κατιόντων του μετάλλου επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου, ενώ η υψηλή ειδική επιφάνεια του επιδρά θετικά στην αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου που μπορεί να αποθηκεύσει. Στην φύση υπάρχουν αρκετοί φυσικοί ζεόλιθοι, αλλά τα περισσότερα είδη κατασκευάζονται τεχνητά (Μπουρίκας, 2015).

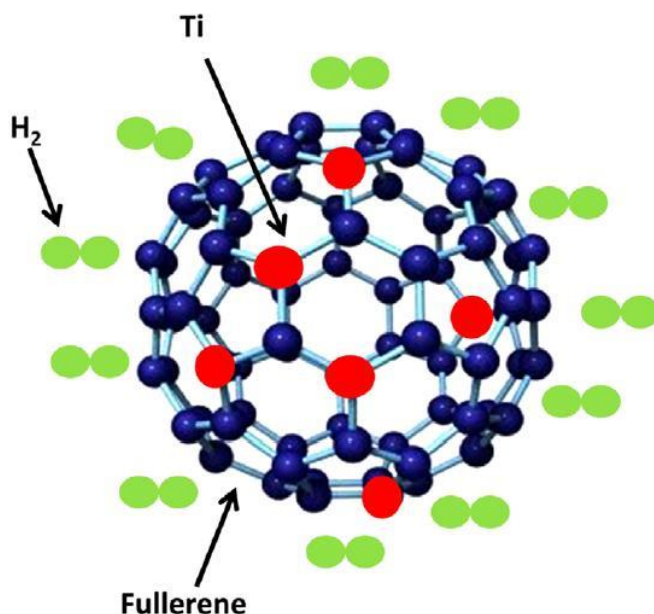
Η μέγιστη τιμή της κατά βάρος χωρητικότητας αποθήκευσης (το ποσοστό του λόγου της μάζας του προσροφημένου υδρογόνου προς το άθροισμα της μάζας του προσροφημένου υδρογόνου συν την μάζα του προσροφητικού υλικού $\frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{\text{προσροφητή}}}$ %) που μπορεί να επιτευχθεί σε κανονικές συνθήκες για το υδρογόνο είναι 0,1%. Η τιμή αυτή μπορεί να αυξηθεί είτε με μείωση της θερμοκρασίας, είτε με αύξηση της πίεσης, είτε με συνδυασμό τους. Στις ιδανικότερες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η μέγιστη θεωρητική τιμή της κατά βάρος χωρητικότητας για την αποθήκευση που δύναται να έχει οποιοδήποτε είδος ζεόλιθου, είναι 2,86%, πρακτικά όμως η μέγιστη τιμή είναι μικρότερη (Panella and Hiresher, 2010). Ο τύπος του ζεόλιθου με το μεγαλύτερο πορώδες ($0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) είναι ο ITQ-33 και θεωρείται πως είναι ο ζεόλιθος με την μέγιστη τιμή ως προς την χωρητικότητα αποθήκευσης, η οποία φτάνει έως 2,5%. Οι ανωτέρω τιμές είναι τόσο μικρές, όπου δεν επιτρέπουν την εμπορική χρήση των ζεόλιθων για την

αποθήκευση του υδρογόνου.

5.5.2 ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ

Το αέριο υδρογόνο μπορεί να προσροφηθεί από στερεά υλικά του άνθρακα, τα οποία υλικά έχουν διαφορετικές δομές μεταξύ τους. Οι πιο συνηθισμένες δομές του άνθρακα που χρησιμοποιείται ως προσροφητικό υλικό είναι οι εξής:

- Ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος είναι άμορφο υλικό με υψηλή ειδική επιφάνεια ($700\text{-}1800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) και πορώδες. Το πορώδες του ενεργού άνθρακα είναι μεγάλο, εξαιτίας της μη κρυσταλλικής δομή του, η οποία οφείλεται στα ετεροάτομα και τις ατέλειες που υπάρχουν στην επιφάνεια του. Η χρήση ανόργανων κανονικών πορωδών υλικών όπως οι ζεόλιθοι, αλλά και η επεξεργασία χλωρίωσης των καρβιδίων των μετάλλων, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα υψηλού πορώδες με προκαθορισμένο μέγεθος πόρων.
- Τα φουλερένια, τα οποία απεικονίζεται στο σχήμα 5.6 και επιφανειακά αποτελούνται από πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα, ενώ το σχήμα τους είναι σφαιρικό με διάμετρο από 0,7 έως και 1,5 nm. Η προσροφητική ικανότητα οφείλεται στα μέταλλα που υπάρχουν στην επιφάνεια του ως ετεροάτομα. Η μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα του φουλερενίου, προκαλεί την οξείδωση του μετάλλου σε κατιόν, με αποτέλεσμα την δημιουργία ελκτικών δυνάμεων μεταξύ του κατιόντος και του μορίου του υδρογόνου και τελικά την προσρόφησή του.



Σχήμα 5.6: Απεικόνιση της δομής του φουλερενίου με ετεροάτομα τιτανίου (Ti) (Niaz et al, 2015)

Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά είναι οι νανοσωλήνες και τα ανθρακονήματα. Οι νανοσωλήνες θεωρούνται ως περιτυλίξεις στρωμάτων γραφενίου, ενώ οι διαστάσεις τους είναι περίπου 1nm η εσωτερική τους διάμετρος και το μήκος τους από 10 έως 100nm. Οι νανοσωλήνες μπορεί να αποτελούνται από ένα στρώμα γραφίτη, αλλά μπορεί να αποτελούνται και από περισσότερα συνθέτοντας έτσι ομόκεντρους σωλήνες. Τα ανθρακονήματα αποτελούνται από στρώματα γραφίτη, τα οποία στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο δημιουργώντας δομές διαφορετικής μορφής, όπως επίπεδων πλακών, ψαροκόκαλου και κυλίνδρων. Τόσο στους νανοσωλήνες, όσο και τα ανθρακονήματα η μέγιστη τιμή της κατά βάρος χωρητικότητας για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι 0,6% σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η παραπάνω τιμή αυξάνεται σε υψηλές πιέσεις ή χαμηλές θερμοκρασίες.

Από τις ανωτέρω αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, αυτή που παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα για αποθήκευση του αερίου υδρογόνου είναι ο ενεργός άνθρακας, διότι έχει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Όμως παρόλο που ο ενεργός άνθρακας έχει αποθηκευτική ικανότητα της τάξης του 5% κατά βάρος σε συνθήκες θερμοκρασίας 77K (-196°C) και πίεσης 20atm, υστερεί στο γεγονός της ανομοιογενής κατανομής του μεγέθους των πόρων του (Panella and Hirschher, 2010).

5.5.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Μια άλλη κατηγορία υλικών που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι οργανικά πολυμερή μικρής πυκνότητας και μεγάλου πορώδους. Η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε αυτά τα πολυμερή είναι μικρότερη προς το παρόν από πολλές αλλοτροπικές δομές του άνθρακα. Τα πολυμερή διακρίνονται σε 2 κατηγορίες, τα πολυμερή εσωτερικού μικροπορώδους (Polymers of intrinsic microporosity – PIMs) και τα υπερδιασυνδεδεμένα πολυμερή (Hypercrosslinked polymers – HCPs).

Τα PIMs είναι πολυμερή, τα οποία περιέχουν μεγάλο αριθμό εσωτερικών μικροπόρων, χωρίς η τρισδιάστατη μορφή τους να έχει συγκεκριμένη μορφή. Η χωρητικότητα αποθήκευσης των PIMs είναι 2,7% στους 77K (-196°C) όταν η πίεση είναι 10bar και οφείλεται στο κενά της δομής του υλικού, που δημιουργούνται από της ακαμψία του πολυμερούς (Panella and Hirschher, 2010).

Αντιστοίχως τα HCPs είναι πολυμερή, όπου η μικροπορώδη δομή τους, δημιουργείται από τις συνδέσεις μεταξύ των δομικών αλυσίδων τους. Τα πολυμερή αυτά παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τα PIMs και αναμένεται να παρουσιάσουν και μεγαλύτερες τιμές στην ικανότητα της αποθήκευσης του υδρογόνου.

5.5.4 ΑΛΛΑ ΥΛΙΚΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Άλλα υλικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι οργανομεταλλικές δομές (Metal Organic Framework -MOFs). Αυτές αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα, σύμπλοκα μεταλλικών οξειδίων ή ανόργανα πορώδη κρυσταλλικά υλικά που συνδέονται μεταξύ τους με οργανικά μόρια. Κατά τη δημιουργία των MOFs, μια νέα δομή αναπτύσσεται μέσα σε ένα δομικό πλαίσιο μιας προϋπάρχουσας δομής, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο το πορώδες του τελικού προϊόντος. Η παρουσία υδρατμών αποδομεί τα MOFs, ενώ ταυτόχρονα δημιουργεί μια δεύτερη μη πορώδη φάση. Ακόμη έχει διαπιστωθεί πως στις μικρές πιέσεις, το φορτίο των κατιόντων των μετάλλων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην έλξη του υδρογόνου. Για τα MOFs, η δομή MOF-177 εμφανίζει την μεγαλύτερη κατά βάρος χωρητικότητα αποθήκευσης για το υδρογόνο, η οποία είναι 7,5%.

Επίσης η αποθήκευση του αερίου υδρογόνου θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί στις δομές των Υδατικών Έγκλειστων Συμπλεγμάτων Υδρογόνου (Hydrogen Clathrate Hydrate – HCHs). Τα HCHs είναι στερεές κοιλότητες νερού οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μικρά μη πολικά μόρια, όπως είναι τα μόρια του αερίου υδρογόνου. Ο όρος «έγκλειστα συμπλέγματα (Clathrate)» σχετίζεται στην ιδιότητα μιας ουσίας (συνήθως αέρια), να παγιδεύεται μέσα σε κοιλότητες του κρυσταλλικού πλέγματος μιας άλλης ουσίας. Δεν θεωρούνται χημικές ενώσεις, καθώς δεν σχηματίζεται δεσμός ανάμεσα στα εγκλωβισμένα μόρια και το πλέγμα, αλλά έχει το χαρακτήρα αλλαγής φάσης (Shariati et al, 2010). Το μειονέκτημα των HCHs είναι πως εξαιτίας του μικρού μεγέθους των μορίων του υδρογόνου, αυτές οι δομές μπορούν να σταθεροποιηθούν μόνο σε πολύ μεγάλες πιέσεις. Λύση στο πρόβλημα θα μπορούσε να αποτελέσει ο εγκλεισμός και μιας δεύτερης ουσίας (promoter) στις κοιλότητες μαζί με το υδρογόνο, έτσι ώστε να ενισχυθεί η σταθερότητα και να χρησιμοποιηθούν μικρότερες πιέσεις. Το τετραϋδροφουράνιο (THF) έχει αυτές τις ιδιότητες, αλλά ταυτόχρονα θα μειώσει την ποσότητα αποθήκευσης του υδρογόνου, καθώς ένα μέρος του διαθέσιμου χώρου θα καταληφθεί από αυτό.

5.6 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Στην χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) δημιουργούνται χημικοί δεσμοί ανάμεσα στα μόρια της προσροφούμενης ουσίας με τα μόρια της επιφάνειας του στερεού. Σε αυτήν την περίπτωση, οι ελκτικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες από τις αντίστοιχες δυνάμεις Van der Waals που αναπτύσσονται στην φυσική προσρόφηση. Επίσης λόγω της φύσης των δεσμών που αναπτύσσονται, η θερμότητα που εκλύεται κατά την χημειορόφηση είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη της φυσικής προσρόφησης. Το πλεονέκτημα της χημειορόφησης είναι η

ευκολότερη προσρόφηση των αερίων ουσιών στην επιφάνεια του προσροφητή, με αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των προσροφούμενων ουσιών που μπορούν να αποθηκευτούν. Αντίστοιχα μειονέκτημα χαρακτηρίζεται το γεγονός της εξειδίκευσης, καθώς αυτοί οι χημικοί δεσμοί πραγματοποιούνται ανάμεσα σε συγκεκριμένα μόρια, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα υλικά ως προσροφητές, όπως αντίστοιχα δεν μπορούν όλες οι προσροφούμενες ουσίες να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς. Επίσης αυτοί οι ισχυροί δεσμοί που δημιουργούνται, απαιτούν μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για τη διάσπασή τους και συνεπώς εκροφάται δυσκολότερα η προσροφούμενη ουσία (Μπουρίκας, 2015). Τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την φυσική προσρόφηση του αερίου υδρογόνου είναι τα παρακάτω.

5.6.1 ΥΔΡΙΔΙΑ

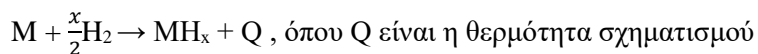
Υδρίδια ονομάζονται οι χημικές ενώσεις μεταξύ του υδρογόνου και διάφορων στοιχείων. Τα υδρίδια, κατηγοριοποιούνται σε ιοντικά, ομοιοπολικά και υδρίδια μετάλλων (μεταπτώσεως).

Τα ιοντικά υδρίδια δημιουργούνται από τις χημικές ενώσεις μεταξύ ανιόντων υδριδίου (H^-), με κατιόντα των αλκαλιμετάλλων ή των αλκαλικών γαιών. Τυπικά δείγματα είναι το NaH και το CaH_2 , αλλά υπάρχουν και μικτά ή σύνθετα ετεροπολικά υδρίδια, όπως το $LiAlH_4$ και το $NaBH_4$. Χαρακτηριστικό των ιοντικών υδριδίων είναι η μεγάλη αγωγιμότητα που παρουσιάζουν, λίγο πριν το/ή στο σημείο τήξης. Η μεγάλη σταθερότητα που παρουσιάζουν οι ενώσεις των ιοντικών υδριδίων τα κάνει ακατάλληλα για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, με εξαίρεση το MgH_2 .

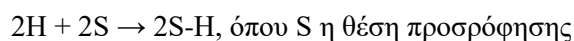
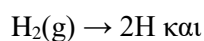
Τα ομοιοπολικά υδρίδια παράγονται από την ένωση υδρογόνου με αμέταλλα μέσω ομοιοπολικού δεσμού. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων των ομοιοπολικών υδριδίων είναι ασθενέστερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των ιοντικών και για αυτό είναι συνήθως υγρά ή αέρια σε κανονικές συνθήκες, ενώ έχουν χαμηλά σημεία τήξης και βρασμού. Επίσης δημιουργούνται δυσκολότερα, καθώς η σύνθεσή τους πραγματοποιείται μέσω πολύπλοκων μηχανισμών, αποτρέποντας με αυτό το τρόπο να χρησιμοποιηθούν ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Δείγματα τέτοιων υδριδίων είναι το H_2O , H_2S , SiH_4 , $AlBH_4$, CH_4 και οι υδρογονάνθρακες.

Τέλος τα μεταλλικά υδρίδια είναι χημικές ενώσεις που αποτελούνται από υδρογόνο και στοιχεία μεταπτώσεως ή σπάνιες γαίες ή μέταλλα της σειράς των ακτινιδίων του περιοδικού πίνακα. Παρότι η δημιουργία των μεταλλικών υδριδίων είναι σχετικά πρόσφατη (περίπου 100 χρόνια), εντούτοις χρησιμοποιούνται σε αρκετές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα μεταλλικά υδρίδια στηρίζονται στον μεταλλικό δεσμό και μπορούν να παραχθούν είτε απευθείας από τα συστατικά τους στοιχεία, είτε με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Αντίστοιχα δείγματα μεταλλικών υδριδίων είναι το TiH_2 και το ThH_2 .

Από τα ερευνώμενα υδρίδια για την αποθήκευση του υδρογόνου, τα περισσότερα σχηματίζονται με απευθείας αντίδραση του υδρογόνου με μέταλλα, όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω χημική εξίσωση:



Καθώς η συγκέντρωση του υδρογόνου στην ένωση είναι χαμηλή, το υδρογόνο διαλύεται στο μεταλλικό πλέγμα και το υδρίδιο παρουσιάζει την ίδια κρυσταλλική δομή που έχει και το καθαρό μέταλλο. Σε αυτές τις συγκεντρώσεις τα προσροφημένα άτομα του υδρογόνου δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, προσιδιάζοντας έτσι την συμπεριφορά του αέριου υδρογόνου με την συμπεριφορά ευγενούς αερίου. Η προσρόφηση είναι διασπαστική και περιγράφεται με τις παρακάτω εξισώσεις.



Αυξάνοντας όμως την συγκέντρωση του υδρογόνου στο μέταλλο, τα άτομα υδρογόνου αρχίζουν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας δεσμούς H-H. Αυτοί οι δεσμοί λειτουργούν ως πυρήνες συγκέντρωσης του υδρογόνου. Ο όγκος του μετάλλου αυξάνεται κατά 10 - 20%, καθώς αυτό μετατρέπεται σε υδρίδιο (Hirscher and Panella, 2008).

Πολλά χημικά στοιχεία μπορούν να σχηματίσουν υδρίδια, όμως μόνο το υδρίδιο του βαναδίου μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για την αποθήκευση του υδρογόνου, καθώς είναι το μόνο υδρίδιο όπου το δεσμευμένο υδρογόνο μπορεί να εκροφηθεί σε συνθήκες θερμοκρασιών από 0 έως 100°C και πιέσεων από 1 έως 10bar. Μειονέκτημα των υδριδίων είναι η μικρή χωρητικότητα που έχουν για την αποθήκευση του υδρογόνου. Η λύση στο μειονέκτημα είναι η σύνθεση κατάλληλων μεταλλικών κραμάτων, τα οποία θα είναι λειτουργικά στην επιθυμητή περιοχή θερμοκρασίας και πίεσης, αλλά ταυτόχρονα θα διαθέτουν και υψηλή χωρητικότητα για την προσρόφηση του αέριου υδρογόνου. Υπάρχουν και διμεταλλικά υδρίδια, τα οποία σε σχέση με τα μονομεταλλικά, όχι μόνο έχουν πιο πολύπλοκη συμπεριφορά, αλλά και παρουσιάζουν διευρυμένη σταθερότητα. Συνήθως για την σύνθεσή τους επιλέγεται ένα μέταλλο που να δημιουργεί σχετικά εύκολα υδρίδια και ένα δεύτερο που να παρουσιάζει την εντελώς αντίθετη συμπεριφορά. Δείγματα διμεταλλικών υδριδίων είναι τα $LaNi_5$, $CaNi_5$, $ZrMn_2$ και ZrV_2 .

Για την επιλογή του κατάλληλου υδριδίου θα πρέπει να εξεταστούν οι παράγοντες της μέγιστης χωρητικότητας αποθήκευσης, της σύνθεσης του υδριδίου, του χρόνου ζωής της δεξαμενής αποθήκευσης, της υποβάθμισης του υλικού αποθήκευσης λόγω κονιοποίησης των μεταλλικών υδριδίων, του χρόνου προσρόφησης και απορρόφησης, όπως και της αρχικής ενεργοποίησης που σκοπό έχει να αποδομηθεί το εξωτερικό στρώμα των οξειδίων που περικλείει το

προσοφητικό σώμα. Επίσης άλλοι σημαντικοί παράγοντες είναι η υστέρηση και η ανταποδοτική χωρητικότητα, όπου αντίστοιχα η υστέρηση είναι η διαφορά της πίεσης ανάμεσα στην προσρόφηση και την εκρόφηση του υδριδίου, έτσι ώστε η ποσότητα του προσροφούμενου υδρογόνου να παραμένει σταθερή, ενώ η ανταποδοτική ικανότητα είναι το εύρος του λόγου του υδρογόνου έναντι του μετάλλου, εντός του οποίου εμφανίζεται υστέρηση.

5.6.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΔΡΙΔΙΑ (Complex Hydrides)

Τα σύνθετα υδρίδια είναι χημικά άλατα της μορφής $B_xM_yH_z$, τα οποία αποτελούνται από μέταλλα της ΙΑ και ΙΙΑ ομάδας του περιοδικού πίνακα (στοιχείο Β), ενώ το στοιχείο Μ συνίσταται από βόριο, αργίλιο ή μέταλλο μετάπτωσης ως κεντρικό άτομο με το οποίο συνδέεται χημικά το υδρογόνο. Τα σύνθετα υδρίδια δεν θεωρούνται κατάλληλα για την αποθήκευση υδρογόνου, εξαιτίας του αργού ρυθμού εκρόφησης του υδρογόνου που παρουσιάζουν, όμως η χρήση διαφόρων καταλυτών αυξάνει την ταχύτητα εκρόφησης.

Η σύνθεσή τους βασίζεται στη σταθεροποίηση ασταθών υδριδίων, όπως του βορίου ή του αργιλίου, μέσω υδριδίων σταθερότερης δομής, όπως είναι τα αντίστοιχα του λιθίου, του νατρίου και του μαγνησίου. Αποτέλεσμα των ανωτέρω είναι η εμφάνιση υψηλής χωρητικότητας για την αποθήκευση του υδρογόνου σε πολλά σύνθετα υδρίδια, αλλά ταυτόχρονα παρεμποδίζεται η πλήρη εκρόφηση του υδρογόνου, λόγω της σταθερότητάς του.

Όταν το κεντρικό άτομο του υδριδίου είναι το βόριο ή το αργίλιο και το επιλεγμένο μέταλλο της ΙΑ και ΙΙΑ ομάδας είναι χαμηλού ατομικού βάρους, όπως συμβαίνει με τα στοιχεία λιθίου, βηρυλλίου, νατρίου ή μαγνησίου, τότε δημιουργούνται υδρίδια μικρού βάρους με μεγάλη χωρητικότητα σε υδρογόνο, κατάλληλα για χρήση σε κινητές εφαρμογές.

5.6.3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΒΟΡΟΥΪΔΡΙΑ (Complex Borohydrides)

Τα βορουΪδρια είναι σύνθετα υδρίδια τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση του υδρογόνου. Σχεδόν όλη η ποσότητα που παράγεται σήμερα, αξιοποιείται στην δημιουργία αλκοολών μέσω της αναγωγή των αλδευδών και των κετονών. Το βόριο σχηματίζει ανιόντα του τύπου BH_4^- , αλλά και διμερή ανιόντα με τύπο $B_2H_7^-$. Την μεγαλύτερη χωρητικότητα σε υδρογόνο την έχει το $Be(BH_4)_2$, το οποίο δεν χρησιμοποιείται εξαιτίας της τοξικότητάς του. Στα πλεονεκτήματα των βορουΪδριδίων περιλαμβάνονται η ικανότητά τους να δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, καθώς και ο χαρακτηρισμός τους ως ελαφριά υλικά. Αντίστοιχα στα μειονεκτήματά τους εντάσσονται τα παρακάτω

- Η δυσκολία εκρόφησης του υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς οι ενώσεις τους εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα.

- Η καταστροφή των καταλυτών και των μεμβρανών των κυψελών καυσίμου, από τα διβοράνια (B_2H_4), τα οποία παράγονται κατά την εκρόφιση του δεσμευμένου υδρογόνου.
- Η φθορά στην χωρητικότητα των ενώσεων, η οποία προκαλείται από τη συχνή επανάληψη των κύκλων φόρτισης-εκφόρτωσης του υδρογόνου.
- Η τοξικότητα των διβορανίων και των πτητικών βορανίων.

5.6.4 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ (Complex Aluminum Hydrides)

Τα σύνθετα υδρίδια του αργιλίου είναι ενώσεις, όπου το κεντρικό μέταλλο που συνδέεται με το υδρογόνο είναι το Al. Τα πλεονεκτήματα των παραπάνω ενώσεων εστιάζουν στα χαρακτηριστικά που έχουν και συγκεκριμένα στο χαμηλό κόστος, το χαμηλό μοριακό βάρος και την έλλειψη τοξικότητας και τοξικών αερίων που παρουσιάζουν κατά τη χρήση τους. Επίσης τα περισσότερα από αυτά τα άλατα, έχουν υψηλή χωρητικότητα για την αποθήκευση του υδρογόνου. Η προσθήκη καταλυτών, οι οποίοι συνήθως είναι μέταλλα μετάπτωσης, αυξάνουν την κινητική της διεργασίας αυτών των υδριδίων. Η περισσότερο αντιπροσωπευτική ένωση είναι το $NaAlH_4$, η οποία παρουσιάζει σχεδόν τη διπλή αποθηκευτική χωρητικότητα σε σχέση με τα άλλα διμεταλλικά άλατα.

Στον πίνακα 5.1 αναφέρονται οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων για διάφορα σύνθετα υδρίδια του αργιλίου.

Πίνακας 5.1: Τιμές φυσικών ιδιοτήτων από επιλεγμένα σύνθετα υδρίδια του αργιλίου (Weidenthaler and Felderhoff, 2010)

	Γραμμομοριακή Μάζα (g/mol)	Σημείο Τήξης ($^{\circ}C$)	Έναρξη Αποσύνθεσης ($^{\circ}C$)	Ποσοστό Αποθήκευσης Υδρογόνου %
$LiAlH$	40		170	10,6
$NaAlH_4$	54	183	230	7,5
$KAlH_4$	70,1	-	>300	5,8
$Mg(AlH_4)_2$	86,3	-	110-130	9,3
$Ca(AlH_4)_2$	102,1	-	80	7,9
$LiMg(AlH_4)$	124,3	-	120	9,7
Li_3AlH_6	53,9	-	165-230	11,1
Na_3AlH_6	102	-	265	5,9
$LiMgAlH_6$	64,3	-	170	9,4

5.6.5 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (Complex Transition Metal Hydrides)

Σύνθετα υδρίδια που έχουν δημιουργηθεί για την ανάγκη της αποθήκευσης του αερίου υδρογόνου είναι και τα αντίστοιχα των μετάλλων μετάπτωσης. Τα υδρίδια αυτά μειονεκτούν στο υψηλό κόστος της σύνθεσής τους, τις ιδιαίτερες συνθήκες για την εκρόφιση του αερίου, καθώς απαιτούν υψηλές τιμές θερμοκρασίας, αλλά και της σχετικά χαμηλής ικανότητας που έχουν στην χωρητικότητα αποθήκευσης του υδρογόνου.

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 5.2) παρουσιάζονται οι τιμές διαφόρων σύνθετων μεταλλικών υδριδίων τόσο για την ελάχιστη θερμοκρασία εκρόφισης, όσο και για την ποσοστιαία τιμή της χωρητικότητάς τους.

Πίνακας 5.2: Τιμές φυσικών ιδιοτήτων από επιλεγμένα σύνθετα υδρίδια με μέταλλα μετάπτωσης (Weidenthaler and Felderhoff, 2010)

	Γραμμομοριακή	Τύπος	Έναρξη	Ποσοστό αποθήκευσης του υδρογόνου %
	Μάζα (g/mol)	Ανιόντος	Αποσύνθεσης (°C)	
BaReH ₉	332,6	[ReH ₉] ⁴⁻	<100	2,7
Mg ₃ MnH ₇	134,9	[MnH ₆] ⁵⁻ , H ⁻	280	5,2
Mg ₂ FeH ₆	110,5	[FeH ₆] ⁴⁻	320	5,5
Mg ₂ CoH ₅	112,6	[CoH ₅] ⁴⁻	280	4,5
Mg ₂ NiH ₄	111,3	[NiH ₄] ⁴⁻	280	3,6
Ba ₇ Cu ₃ H ₁₇	1169,2	[CuH ₄] ³⁻ , 5H ⁻	20	1,5
K ₂ ZnH ₄	147,6	[ZnH ₄] ²⁻	310	2,7

5.7 ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Μέχρι τώρα αναφέρθηκε ότι το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί ως καθαρή ουσία με τη μορφή του συμπιεσμένου αερίου, αλλά και του υγρού υδρογόνου σε χαμηλή θερμοκρασία. Επίσης αναφέρθηκε και η αποθήκευσή του σε ουσίες στις οποίες συνδέεται με φυσιορόφιση και χημειορόφιση. Εξαιτίας του μικρού μοριακού βάρους του υδρογόνου η ενεργειακή πυκνότητα του ανά μονάδα μάζας είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της βενζίνης και δύο φορές από αυτή του μεθανίου, αλλά για τον ίδιο λόγο η ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου είναι πολύ μικρή. Σημαντική βαρύτητα για τη χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακό μέσο, εκτός από την παραγωγή και την αποθήκευσή του, καταλαμβάνει και η μεταφορά του. Ο τρόπος μεταφοράς του καθορίζεται από τις ποσότητες και τις αποστάσεις που πρέπει να μεταφερθεί το υδρογόνο. Για τις μεταφορές μικρών ποσοτήτων υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις προτιμάται η υγρή μορφή του, ενώ για μεταφορές σε μικρότερες

αποστάσεις προτιμάται η αέρια μορφή. Η αποθήκευση του υδρογόνου σε ουσίες αποφεύγεται, καθώς το κόστος της αποδέσμευσης του υδρογόνου κατά την εκρόφησή του είναι υψηλό.

Η μεταφορά του αέριου υδρογόνου γίνεται μέσω δικτύου σωληνώσεων, φορτηγών δοχείων και μεταφερόμενων κυλίνδρων εντός containers. Αντίστοιχα η μεταφορά του υγρού υδρογόνου πραγματοποιείται είτε μέσω φορτηγών μεταφοράς είτε μέσω τρένων και πλοίων.

5.7.1 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΔΙΚΤΥΟΥ ΣΩΛΗΝΩΣΕΩΝ

Η αρχική χρήση του δικτύου σωληνώσεων ήταν για την μεταφορά του νερού. Αργότερα με την άνοδο της τεχνολογίας προστέθηκαν και άλλες διακινούμενες ουσίες, όπως είναι οι υγροί υδρογονάνθρακες και το φυσικό αέριο. Αναλογικά, το συνολικό δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς υδρογόνου είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο που χρησιμοποιείται για την μεταφορά του φυσικού αερίου.

Στα χαρακτηριστικά του δικτύου είναι η αύξηση κατά 50% περίπου του κόστους μεταφοράς υδρογόνου, ενώ η πίεση του υδρογόνου στο δίκτυο σωληνώσεων πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100bar. Η λειτουργία των συστημάτων σωληνώσεων μήκος 2000 km και διαμέτρου έως και 2m, σε πίεση έως 120atm απαιτούν για τις ενεργειακές τους ανάγκες, ενέργεια ίση με τη ποσότητα που διαθέτει το 8% του μεταφερόμενου υδρογόνου (Μπελαντάκης και Χατζηαργυρίου, 2004). Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της αύξησης του κόστους οφείλεται στην υψηλή συμπίεση που πρέπει να επιτευχθεί, ενώ μέρους αυτού μπορεί να αποφευχθεί εάν το τροφοδοτούμενο υδρογόνο είναι ήδη συμπιεσμένο.

Μια ελκυστική πρόταση είναι η χρησιμοποίηση του ήδη υπάρχοντος δικτύου σωληνώσεων του φυσικού αερίου στη μεταφορά του υδρογόνου. Σε αυτό το δίκτυο, το υδρογόνο θα μπορεί να αναμειχθεί με το φυσικό αέριο και να σχηματίσει μείγμα που η περιεκτικότητα του υδρογόνου να είναι της τάξης του 17% χωρίς να δημιουργούνται προβλήματα στις συμβατικές χρήσεις του φυσικού αερίου.

Η συνηθισμένη διάμετρος των σωλήνων ενός δικτύου μεταφοράς κυμαίνεται μεταξύ 10 και 30cm, ενώ το κόστος μεταφοράς της ενέργειας για την μεταφορά του υδρογόνου μέσω των σωληνώσεων είναι περίπου το ίδιο με το αντίστοιχο της μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας μέσω καλωδιώσεων (Ngo and Natowitz, 2016). Έχει υπολογιστεί πως το κόστος για τη δημιουργία ενός δικτύου σωληνώσεων για τη μεταφορά του υδρογόνου είναι συγκρίσιμο με το κόστος για τη διανομή του φυσικού αερίου, με την διαφορά πως το δίκτυο σωληνώσεων του φυσικού αερίου αναπτύσσεται σταδιακά, ενώ για το δίκτυο του υδρογόνου, ίσως χρειαστεί να αναπτυχθεί ραγδαία για την κάλυψη τυχόν ενεργειακών αναγκών, όπως είναι η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο σε οχήματα.

5.7.2 ΑΛΛΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Για την μεταφορά μικρών ποσοτήτων υδρογόνου σε μικρές αποστάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικά φορητά-δοχεία ή μεταφερόμενοι κύλινδροι. Οι κύλινδροι αυτοί μπορούν να αποθηκεύσουν το αέριο συμπιεσμένο υδρογόνο σε κοντέινερ και να το μεταφέρουν με φορητά και τρένα.

Άλλος τρόπος μεταφοράς υδρογόνου είναι με ρυμουλκούμενες δεξαμενές. Το υδρογόνο που μεταφέρεται με αυτόν τον τρόπο είναι σε υγρή μορφή και χρησιμοποιείται για την μεταφορά μικρής ποσότητας, εντός κοντινών αποστάσεων. Τα πλεονεκτήματα είναι ο μικρός όγκος του μεταφερόμενου υδρογόνου, καθώς η ίδια ποσότητα υγρού υδρογόνου, καταλαμβάνει το 1% του όγκου της αντίστοιχης ποσότητας του αερίου. Επίσης το κόστος της επένδυσης ενός φορητού με ρυμουλκούμενες δεξαμενές είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο της κατασκευής ενός δικτύου σωληνώσεων. Ένα τυπικό φορητό 40 τόνων μπορεί να μεταφέρει 3,5 τόνους υγρού υδρογόνου, ενώ η ενέργεια που θα καταναλώσει για να μεταφερθεί το προαναφερόμενο φορτίο σε απόσταση 150 χιλιομέτρων μπορεί να φτάσει περίπου το 20% της συνολικής ενέργειας του (Ngo and Natowitz, 2016).

Μεταφορά του υγρού υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω τρένων και πλοίων, σε περίπτωση που χρειαστούν άμεσα μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Το κόστος τους είναι μικρότερο από το αντίστοιχο κόστος της μεταφοράς του με φορητά.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ολοένα και μεγαλύτερη ανάγκη για την παραγωγή ενέργειας σε συνάρτηση με την μείωση των φυσικών πόρων και την περιβαλλοντική ρύπανση του πλανήτη, αναδεικνύει την σημασία του υδρογόνου ως ενεργειακό νόμισμα, τονίζοντας το ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει είτε ως καύσιμη ύλη, είτε στην αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας. Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται είναι πως η χρήση του υδρογόνου μπορεί να αποτελέσει μία αξιόπιστη λύση του ενεργειακού και περιβαλλοντικού προβλήματος. Η παραγωγή υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού, ιδίως όταν η απαιτούμενη ενέργεια προέρχεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, είναι ικανή να προσφέρει στα κράτη ένα βαθμό αυτονομίας μέσω της απεξάρτησης τους από ενδεχόμενες εισαγωγές ορυκτών καυσίμων. Αντίστοιχα η εξέλιξη της τεχνολογίας θα μπορέσει να εγγυηθεί μελλοντικά την δημιουργία μικρότερων και οικονομικότερων παραγωγικών μονάδων, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί για το υδρογόνου ένα ευρύ δίκτυο παραγωγής, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο το κόστος κατασκευής και συντήρησης των αντίστοιχων δικτύων αποθήκευσης και μεταφοράς του.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρθηκαν βασικά χαρακτηριστικά, ιδιότητες και χρήσεις του ατομικού και μοριακού υδρογόνου, με ιδιαίτερη επισήμανση στον χαρακτηρισμό του ως φορέα ενέργειας ενώ έγινε ιδιαίτερη μνεία για την αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων από αυτό. Στη συνέχεια παρατέθηκαν οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από υδρογονάνθρακες με εκτενή αναφορά στην ατμοαναμόρφωση, την μερική οξειδωση και την οξειδωτική αναμόρφωση. Ακολούθως έγινε αναφορά στις διεργασίες παραγωγής υδρογόνου μέσω των ΑΠΕ μνημονεύοντας την πυρόλυση, την αεριοποίηση και τις βιολογικές διαδικασίες της βιομάζας, όπως αντίστοιχα έγινε παράθεση των διεργασιών για την διάσπαση του νερού, είτε μέσω της παροχής θερμότητας, είτε μέσω παροχής ρεύματος. Επίσης αναφέρθηκαν οι βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης, καθώς και ο ρόλος της θερμότητας σε αυτήν, ενώ δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα στην μορφολογία των φωτοκαταλυτών και την ενίσχυση τους με άλλες ουσίες. Επιπρόσθετα παρουσιάστηκε η αξιολόγηση των παραμέτρων της φωτοκατάλυσης ως προς την απόδοσή τους. Τέλος έγινε αναφορά στην αποθήκευση του υδρογόνου με τη μορφή αερίου, υγρού ή ένωσης υδριδίου, αλλά και στους τρόπους μεταφοράς του.

Ο ήλιος είναι μια πηγή ενέργειας, η οποία θα μπορούσε να εξασφαλίσει την παραγωγή του υδρογόνου. Η κατηγορία της θερμικής ηλιακής ενέργειας μειονεκτεί καθώς χρειάζεται υψηλές θερμοκρασίες και η τρέχουσα τεχνολογία είναι ακόμη περιορισμένη. Η ιδέα της παραγωγής δύο κύριων προϊόντων ταυτόχρονα, όπως είναι ο ψευδάργυρος και το αέριο σύνθεσης, μέσω της μεθόδου των ηλιακών θερμοχημικών κύκλων, θα μπορούσε να δώσει μεγαλύτερη ώθηση στην χρήση της κατηγορίας της θερμικής ηλιακής ενέργειας και να αυξήσει με αυτόν τον τρόπο τη συμμετοχή της στην παραγωγή του υδρογόνου.

Η φωτοκατάλυση είναι μια μέθοδος χρησιμοποίησης του ήλιου και μετατροπής της ενέργειας του από ηλιακή σε χημική. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής τη μεθόδου είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά την εφαρμογή της, οι οποίες προσομοιάζουν με την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για την βέλτιστη χρήση αυτής της μεθόδου είναι αναγκαία η σωστή επιλογή του εκάστοτε φωτοκαταλύτη, έτσι ώστε να λαμβάνεται μεγαλύτερο εύρος της ηλιακής ακτινοβολίας και κυρίως να λαμβάνεται η ακτινοβολία του ορατού φάσματος, αλλά και το ενεργειακό χάσμα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων του φωτοκαταλύτη, το οποίο πρέπει να διασκελίζει το αντίστοιχο χάσμα της επιθυμητής προς διάσπαση χημικής ένωσης. Επιπρόσθετα προώθηση της φωτοκατάλυσης θα παρείχε η περαιτέρω έρευνα στον τομέα της παρασκευής και απόθεσης "θυσιαζόμενων παραγόντων" για την ενίσχυση των ιδιοτήτων των φωτοκαταλυτών.

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες έχουν ως κεντρικό κατιόν, μέταλλο το οποίο έχει πλήρως συμπληρωμένη την d υποστοιβάδα του ή την έχει εντελώς κενή. Αντίστοιχα σημασία για την δραστικότητα του φωτοκαταλύτη έχει το μέγεθος, η διεπιφάνεια και οι δομικές ατέλειες των τεμαχιδίων του. Το βέλτιστο μέγεθος των σωματιδίων για το θειούχου καδμίου (CdS) είναι της τάξης των 2,5 nm, καθώς για μικρότερη διάμετρο μειώνεται η κρυσταλλικότητα του. Ακόμη έχουν κατασκευαστεί σύνθετοι φωτοκαταλύτες, όπως είναι ο CdS/TiO₂, μεταλλικοί συγκαταλύτες, καθώς και κolloειδείς νανοκρύσταλλοι με πρόσθετα ευγενών μετάλλων. Οι συνθήκες παρασκευής του φωτοκαταλύτη είναι επίσης σημαντικές, καθώς ακόμη και η πύρωση σε διαφορετική θερμοκρασία είναι ικανή να του μεταβάλει την μορφολογία του, με αντίκτυπο στην φωτοκαταλυτική του ικανότητα, όπως συμβαίνει στο Pt/TiO₂ 0,2% κ.β όπου η απόδοση ως προς την παραγωγή του υδρογόνου μεταβάλλεται κατά 12 φορές.

Διεξοδικές μελέτες είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθούν για την παρασκευή φωτοκαταλυτών άμεσου διακένου όπου να χαρακτηρίζονται από στενό πλάτος της ζώνης χάσματος, καθώς αυτοί έχουν καλύτερη οπτική απορρόφηση και θεωρούνται καταλληλότεροι για την απορρόφηση φωτονίων χαμηλής ενέργειας. Επίσης οι καταλύτες έμμεσο διακένου, όπως η TiO₂ και το WO₃ χαρακτηρίζονται από μικρή πιθανότητα επανασύνδεσης των διεγερμένων ηλεκτρονίων – οπών, ενώ τα δυναμικά των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) είναι συμβατά με τα ηλεκτροχημικά δυναμικά για την διάσπαση του νερού. Σε αυτήν την περίπτωση η ενίσχυση των φωτοκαταλυτών με πρόσθετα αυξάνουν τις καταλυτικές του ιδιότητες. Μελετήθηκαν φωτοκαταλύτες με υπόστρωμα το TiO₂ στους οποίους προστέθηκαν άνθρακας (C), άζωτο (N), και θείο (S) για να ενισχυθεί η οπτική τους απόκριση.

Οι παράγοντες στους οποίους εστιάζεται το ενδιαφέρον για την φωτοκαταλυτική διαδικασία, είναι ο ρυθμός παραγωγής των αέριων υδρογόνου και οξυγόνου, η κβαντική απόδοση και η σταθερότητα, καθώς αυτά είναι τα κύρια χαρακτηριστικά της.

Σημαντική είναι η μορφοποίηση του φωτοκαταλύτη, καθώς το σχήμα του μπορεί να μεταβάλλει την δραστηριότητά του. Τα συνήθη σχήματα των φωτοκαταλυτών είναι ράβδοι, σύρματα και σφαίρες με επιφανειακές ακίδες σε σχήμα αχινού. Από τις παραπάνω μορφές την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, επομένως και δραστηριότητα, την εμφανίζουν οι σφαιρικοί, καθώς σε αυτούς υπάρχει η μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας/μάζα.

Ο φωτοκαταλύτης μπορεί να ενισχυθεί με ενώσεις doping, οι οποίες είναι χημικές ενώσεις που λειτουργούν είτε ως δότες, είτε ως δέκτες ηλεκτρονίων. Αυτές βελτιώνουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία, μέσω της αύξησης του εύρους της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας και της διευκόλυνσης διαχωρισμού των παραγόμενων φορτίων. Συνηθισμένα στοιχεία που χρησιμοποιούνται ως ενώσεις doping είναι ο χαλκός και ο φώσφορος.

Από τα ανωτέρω γίνεται αντιληπτό, όχι μόνο η μεγάλη ενεργειακή αξία του υδρογόνου, αλλά και η δυνατότητα να παραχθεί από την ηλεκτρόλυση του νερού. Υπάρχει ακόμη αρκετός δρόμος για να δημιουργηθούν βιώσιμες βιομηχανικές μονάδες οικονομικής κλίμακας, όμως τα σημαντικότερα βήματα έχουν ήδη γίνει. Εάν παρασκευαστούν φωτοκαταλύτες με εμπορικά μεγάλες αποδόσεις και βελτιωθεί η σύγχρονη τεχνολογία, είναι πιθανόν στο μέλλον η παραγωγή υδρογόνου να γίνει οικιακή υπόθεση.

Βιβλιογραφία

Ακολουθούν οι βιβλιογραφικές αναφορές (πηγές) της Εργασίας.

◆ Brunilda Klimi (2019), *Ανάπτυξη νέων και βελτίωση καθιερωμένων διεργασιών παραγωγής υδρογόνου*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, ΕΑΠ, Πάτρα.

◆ Ζαχαρόπουλος Δημήτριος (2019), *Τεχνολογίες αποθήκευσης, μεταφοράς και διανομής υδρογόνου*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, ΕΑΠ, Πάτρα.

◆ Wikipedia (2021), *Υδρογόνο*, Ανακτήθηκε Ιανουάριος 2021, από: <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>

◆ Κικκιάδης Ευστάθιος, Μακρίδης Σοφοκλής (2006), *Τεχνολογίες Υδρογόνου*, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Κοζάνη 2006-2007.pdf

◆ Χαράλαμπος Ματραλής (2015), *Παραγωγή Υδρογόνου από Υδρογονάνθρακες*, ΕΑΠ, Πάτρα

◆ Γεώργιος Μαρνέλλος (2021), *Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας* Ανακτήθηκε Ιανουάριος 2021, από: 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

◆ Wladimir Bulgar (2020) *Hydrogen Economy*, Science Photo Library, 26-29, DOI:10.1002/cind.845_8.x

◆ Σπυρίδων Βουτετάκης, Ευθύμιος Κοκκινίδης, Γεώργιος Μαρνέλλος, Λεωνίδα Ντζιαχρήστος, Ιωάννης Παναπακίδης (2010), *Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του "καυσίμου του μέλλοντος" - H₂*, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Θεσσαλονίκη.

◆ Malek Mezni (2015), *LPG Recovery Unit Optimization*, New Mexico Institute of Mining and Technology, DOI: 10.13140/RG.2.2.14475.90402

◆ Michael Matzen, Mahdi Alhajji and Yaşar Demirel (2015), *Technoeconomics and Sustainability of Renewable Methanol and Ammonia Productions Using Wind Power-based Hydrogen*, Nebraska USA, doi:10.4172/2090-4568.1000128

◆ Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. (2017), *A comparative overview of hydrogen production processes*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, pp.597-611

◆ Climate-Policy-Watcher (2020), *Hydrogen Production from Fossil Fuels - Renewable Energy*, Ανακτήθηκε Απρίλιος 2021, από: <https://www.climate-policy-watcher.org/renewable-energy/hydrogen-production-from-fossil-fuels.html>

- ◆ Wendelin Deibert, Mariya E. Ivanova, Stefan Baumann, Olivier Guillon, Wilhelm A. Meulenbergh (2017), *Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications*, Journal of Membrane Science 543 (2017) 79–97, Germany – The Netherlands
- ◆ Armor, J. (1999), *The multiple roles for catalysis in the production of H₂*. *Applied Catalysis A: General*, 176(2), pp.159-176
- ◆ Ελευθέριος Αμανατίδης (2021) *Εισαγωγή στη Βιομάζα, Πηγές -Ιδιότητες – Βιοκαύσιμα*, Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Πάτρα, Ανακτήθηκε Οκτώβριος 2021 από: https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CMNG2115/2015/%CE%91%CE%9D%CE%9F%CE%99%CE%9A%CE%A4%CE%91%20%CE%9C%CE%91%CE%98%CE%97%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%91-%CE%A0%CE%91%CE%A1%CE%91%CE%94%CE%9F%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/%CE%9C%CE%AC%CE%B8%CE%B7%CE%BC%CE%B1%209%20_%20%CE%95%CE%B9%CF%83%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20%CF%83%CF%84%CE%B7%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%2C%20%CE%A0%CE%B7%CE%B3%CE%AD%CF%82%20-%20%CE%99%CE%B4%CE%B9%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B5%CF%82%20-%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BA%CE%AC%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B1.pdf
- ◆ Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung, K. Sumathy (2004), *An overview of hydrogen production from biomass*, Hong Kong/China
- ◆ Ζουμπούλης, Α., Πελέκα, Ε., Τριανταφυλλίδης, Κ. (2015). *Ανανεώσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών και καυσίμων-ενέργειας* [Κεφάλαιο]. Στο Ζουμπούλης, Α., Πελέκα, Ε., Τριανταφυλλίδης, Κ. 2015. *Πράσινη χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη* [Προπτυχιακό εγχειρίδιο]. Αθήνα: Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. κεφ 8. <http://hdl.handle.net/11419/2328>
- ◆ Χρήστος Κορδούλης (2013), *Μέθοδοι Αξιοποίησης Βιομάζας για Παραγωγή Βιοκαυσίμων*, ΕΑΠ, Πάτρα
- ◆ Όλγα Μπερεκετίδου, Μαρία Γούλα (2021), *Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα – υπάρχουσες τεχνολογίες και δυνατότητες εφαρμογής τους*, Ανακτήθηκε Οκτώβριος 2021, από: <https://lafec.chemeng.uowm.gr/files/goula.pdf>
- ◆ Adam Smolinski, Natalia Howaniec (2010), *environment friendly coal processing Technologies for sustainable development of Polish energy sector*, Katowice, Poland pp 297-307

- ◆ I. Βασάλος, Ξ. Βερούκιος, Α. Λάμπας, Α. Λεμονίδου (2005), *Καταλυτική Παραγωγή Κανσίων Φιλικών προς το Περιβάλλον*, ΕΑΠ, Πάτρα
- ◆ Canan Acar, Ibrahim Dincer, Greg F. Naterer (2016), *Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production*, Canada, pp 1449-1473
- ◆ X. Liu, P. Wang, X. Liang, Q. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, Z. Zheng, Y. Dai, B. Huang (2020), *Research progress and surface/interfacial regulation methods for electrophotocatalytic hydrogen production from water splitting*, China/Canada
- ◆ Κυριάκος Μπουρίκας (2004), *Καταλυτικές Διεργασίες Αντιρύπανσης*, ΕΑΠ, Πάτρα
- ◆ Vladimir Lipovetsky (2002), *Gaseous hydrogen production by water dissociation method*, Crimea, Ukraine pp 377-379
- ◆ Baoshun Liu, Hao Wu, Ivan P. Parkin (2020), *New Insights into the Fundamental Principle of Semiconductor Photocatalysis*, pp 14847–14856
- ◆ Shariati A, Raeissi S, Peters J. C. (2010), Clathrate Hydrates. In Hirscher , M (Ed), *Handbook of Hydrogen Storage*, (pp 63-80)
- ◆ Zuttel A., Hirscher M., Panella B., Yvon K., Orimo S., Bogdanovic B., Felderhoff M., Schueth F., Borgschulte A., Goetze S., Suda S., Kelly T.M. (2008). *Hydrogen Storage in Molecular Form*. In Zuttel A, Borgschulte A, Schlapbach L. (Eds), *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, (pp 165- 264)
- ◆ Eberle U, Felderhoff M, Schuth, F. (2009), *Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage*, pp 6608 – 6630
- ◆ Jinyang Zheng, Xianxin Liu, Ping Xu, Pengfei Liu, Yongzhi Zhao, JianYang (2012). *Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies*, China, pp 1048-1057
- ◆ Manfred Klell (2010), *Storage in the Pure Form*. Edited by Michael Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage*, (pp 1-36)
- ◆ TZIMAS Evangelos, FILIOU C, PETEVES Stathis Dimitris, VEYRET Jean-Bernard (2003), *Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective*, The Netherlands
- ◆ Κυριάκος Μπουρίκας (2015), *Προσροφητικές Διεργασίες Αντιρύπανσης*, ΕΑΠ, Πάτρα
- ◆ Panella B, Hirscher M, (2010), *Physisorption in Porous Materials*. In Hirscher M (Ed), *Handbook of Hydrogen Storage*, (pp 40-62)

- ◆ Saba Niaz, Taniya Manzoor, Altaf Hussain Pandith (2015), *Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives*, Jammu and Kashmir, India, pp 457-469
- ◆ Claudia Weidenthaler, Michael Felderhoff (2010), *Complex Hydrides*. In Hirscher, M (Ed), *Handbook of Hydrogen Storage*, (pp 117-157), DOI:10.1002/9783527629800
- ◆ Μπελαντάκης Γ., Χατζηαργυρίου Ν. (2004), *Ενσωμάτωση των συστημάτων ενεργειακής αποθήκευσης υδρογόνου με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας*, *Τεχνικά Χρονικά*, Νοέμβριος-Δεκέμβριος 2004
- ◆ Christian Ngo, Joseph Natowitz (2016), *Our Energy Future: Resources, Alternatives and the Environment*, John Wiley & Sons, In., Hoboken, New Jersey

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.