



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

**ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΩΡΟΘΕΑ ΓΚΙΟΥΣΗ

Επιβλέπων : Χριστοφόρου Ευάγγελος
Καθηγητής *Ε.Μ.Π.*

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

**ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΩΡΟΘΕΑ ΓΚΙΟΥΣΗ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή
την 15η Ιουλίου 2022

.....
Χριστοφόρου Ευάγγελος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Γκόνος Ιωάννης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Τσαραμπάρης Παναγιώτης
Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Copyright © 2022- All rights reserved

.....
ΔΩΡΟΘΕΑ Γ. ΓΚΙΟΥΣΗ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο ενεργειακός εφοδιασμός της σύγχρονης κοινωνίας μας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα. Όπως είναι σήμερα αποδεκτό, τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων μειώνονται, ενώ η κατανάλωση αυξάνεται σταθερά. Επιπλέον, υπάρχουν ανησυχίες για την επίδραση των αερίων του θερμοκηπίου στο κλίμα της γης, οπότε δεν θα ήταν καλό η χρήση μεγάλων ποσοτήτων ορυκτών καυσίμων στο μέλλον. Εναλλακτικές και αειφόρες πηγές ενέργειας πρέπει να αναπτυχθούν. Οι κύριες συζητήσεις επικεντρώνονται σήμερα στο μοριακό υδρογόνο (H_2) ή στη μεθανόλη ($MeOH$) ως εναλλακτικές βιώσιμες λύσεις.

Το υδρογόνο θεωρείται ως ένας ενεργειακός φορέας που αναμένεται να έχει σημαντική συμβολή στην κατεύθυνση της επίλυσης του ενεργειακού προβλήματος, ειδικά στον τομέα των μεταφορών, γι' αυτό έχει αποσπάσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ενός μεγάλου πλήθους επιστημονικών κλάδων.

Γι' αυτό στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε τους τρόπους παραγωγής του υδρογόνου, πως αποθηκεύεται και πως μεταφέρεται για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Λέξεις κλειδιά: υδρογόνο, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, πράσινη ενέργεια

ABSTRACT

The energy supply of our modern society depends to a large extent on fossil fuels. As it is now accepted, fossil fuel stocks are declining, while consumption is steadily increasing. In addition, there are concerns about the impact of greenhouse gases on the Earth's climate, so it would not be good to use large amounts of fossil fuels in the future. Alternative and sustainable energy sources must be developed. The main discussions today focus on molecular hydrogen (H₂) or methanol (MeOH) as viable alternatives.

Hydrogen is considered as an energy carrier that is expected to make a significant contribution to solving the energy problem, especially in the field of transport, which is why it has attracted the research interest of a large number of scientific disciplines.

That's why in this work we present the ways of producing hydrogen, how it is stored and how it is transported to be used as fuel.

Key words: hydrogen, renewable energy, green energy

Πίνακας περιεχομένων

| | |
|---|----|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 5 |
| ABSTRACT | 6 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ..... | 10 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ | 12 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 13 |
| Υδρογόνο | 13 |
| 1.1. Γενικά στοιχεία για το υδρογόνο (δομή, ηλεκτρονική δομή, μεταβλητές) | 13 |
| 1.2 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ | 16 |
| 1.3. Υδρογόνο, πηγή ενέργειας (ενεργειακά – θερμικά στοιχεία)..... | 17 |
| 1.3.1 Πλεονεκτήματα του υδρογόνου ως καύσιμο..... | 19 |
| 1.3.2 Μειονεκτήματα του υδρογόνου ως καύσιμο | 21 |
| 1.4 Τεχνολογίες Παραγωγής Ενέργειας με H ₂ | 22 |
| 1.5 Τεχνολογίες Αποθήκευσης και διανομής Υδρογόνου | 23 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 | 26 |
| Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου | 26 |
| 2.1 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα..... | 27 |
| 2.2 Υδρογόνο με ηλεκτρολυτική διάσπαση νερού | 31 |
| 2.3 Υδρογόνο από τη βιομάζα | 34 |
| 2.4 Παραγωγή από τα σουλφίδια του | 35 |
| 2.5 Παραγωγή από πυρηνική ενέργεια | 36 |
| 2.6 Υδρογόνο με τεχνητή φωτοσύνθεση | 37 |
| 2.6.1 Τι είναι Φωτοκατάλυση..... | 38 |
| 2.6.2 Παραγωγή Υδρογόνου με ομογενή φωτοκατάλυση | 39 |
| 2.6.2.1 Γενικά συστήματα παραγωγής Υδρογόνου | 41 |
| 2.6.2.2 Μηχανισμοί Αποδιέγερσης..... | 43 |
| 2.6.2.3. Στοιχεία των συστημάτων φωτοκαταλυτικής παραγωγής του H ₂ | 45 |
| 2.6.3 Παραγωγή Υδρογόνου με ετερογενή φωτοκατάλυση | 48 |

| | |
|--|----|
| Κεφάλαιο 3 | 49 |
| Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου | 49 |
| 3.1. Αποθήκευση υδρογόνου (και τεχνολογίες επιτήρησης και ασφάλειας) | 49 |
| 3.2. Μεταφορά και Διανομή υδρογόνου (και τεχνολογίες επιτήρησης και ασφάλειας) | 58 |
| 3.2.1 Μεταφορά μέσω σωληνώσεων | 59 |
| 3.2.2 Μεταφορά μέσω φορητών δοχείων (HPGH2) ή κυλίνδρων (HPGH2) σε container | 60 |
| 3.2.3 Μεταφορά μέσω φορητών μεταφοράς (LH2) – Ρυμουλκούμενες δεξαμενές | 61 |
| 3.2.4. Σιδηροδρομική ή ακτοπλοϊκή μεταφορά (LH2) | 62 |
| 3.2.5 Διανομή του υδρογόνου..... | 62 |
| 3.3. Μίξη με φυσικό αέριο (και τεχνολογίες επιτήρησης και ασφάλειας) | 64 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4..... | 69 |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΝΕΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ | 69 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 73 |

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1. Ο NGC 604, μια γιγαντιαία περιοχή υδρογόνου στο Γαλαξία του Τριγώνιου. Ένα λευκοπράσινο νελέλωμα που μοιάζει με βαμβάκι σε μαύρο φόντο.[8] | 14 |
| Εικόνα 2. Το "πρώτιο", το μοναδικό ανάμεσα σε όλα τα σταθερά ισότοπα όλων των στοιχείων που δεν έχει κανένα νετρόνιο. Σχηματική απεικόνιση ενός θετικού σωματιδίου στο κέντρο και ενός αρνητικού σωματιδίου που περιφέρεται γύρω από το θετικό. [9] | 14 |
| Εικόνα 3. Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.[13] | 18 |
| Εικόνα 4. Η Τεχνολογία Υδρογόνου. | 22 |
| Εικόνα 5. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου [17] | 23 |
| Εικόνα 6. α) Κύλινδρος αποθήκευσης H ₂ χαμηλού βάρους από σύνθετα υλικά, β) Αποθήκη υγρού H ₂ (-253 °C) [18-19] | 24 |
| Εικόνα 7. Δίκτυο διανομής του υδρογόνου.[20] | 25 |
| Εικόνα 8. Πρώτες ύλες και εναλλακτικές διεργασίες για παραγωγή του H ₂ . [22] | 27 |
| Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.[16] | 29 |
| Εικόνα 10. (αριστερά) Εργαστηριακή συσκευή ηλεκτρόλυσης. (Δεξιά) Αναπαράσταση εσωτερικής λειτουργίας συσκευής ηλεκτρόλυσης. [29] | 32 |
| Εικόνα 11. Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές. [30] | 32 |
| Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής μιας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου. [31] | 33 |
| Εικόνα 13. Αναπαράσταση φωτοβιολογικής παραγωγής υδρογόνου από παραγωγούς.[39] | 38 |
| Εικόνα 14. Σχηματική αναπαράσταση της ομογενούς φωτοκατάλυσης.[44],[45] | 40 |
| Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση του οξειδοαναγωγικού καταλυτικού κύκλου στην φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο από το ορατό φως, την ακτινοβολία των υπεριώδων ακτίνων του συστήματος PS/ R /D/ Cat:(α) οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης (β) αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης.[46] | 42 |
| Εικόνα 16. Οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης. [45] | 43 |
| Εικόνα 17. Αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης [45] | 44 |
| Εικόνα 18. Σχηματική απεικόνιση ετερογενούς φωτοκατάλυσης [73] | 48 |
| Εικόνα 19. Πρωτότυπο δοχείο που περιέχει συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο [78], [79] | 51 |
| Εικόνα 20. Κατανομή των ατόμων του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου.[82] | 53 |
| Εικόνα 21. Αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα. [87] | 56 |
| Εικόνα 22. Νανοίνες άνθρακα: Στρώματα γραφίτη με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Μεγάλης έκτασης επιφάνειες που αποτελούν θέσεις για προσρόφηση αερίου υδρογόνου. | 56 |
| Εικόνα 23. Νανοσωλήνες άνθρακα: α. πολυφλοιώδη νανοσωλήνες άνθρακα (MWNT), β. Μονοφλοιώδη νανοσωλήνες άνθρακα (SWNT), όπου κατασκευάστηκε από ένα μοναδιαίο επίπεδο γραφίτη.[88-89] | 57 |
| Εικόνα 24. Δίκτυο σωληνώσεων | 59 |

| | |
|--|----|
| Εικόνα 25. Κύλινδροι αποθήκευσης HPGH2 και φορητά δοχεία..... | 61 |
| Εικόνα 26. Μεταφορά LH2 με φορητό | 61 |
| Εικόνα 27. Σχηματικό διάγραμμα συσκευής πειραματικού συστήματος δοκιμής. 1 — Δεξαμενή ηλίου, 2 — Αντλία αέρα, 3 — Βαλβίδα μείωσης πίεσης, 4—Μανόμετρο, 5—Ελαστιχένιος σωλήνας, 6—Μετρητής ροής, 7—Όργανο ψηφιακής οθόνης ροής, 8—Μανόμετρο πίεσης, 9—Ελικοειδές στατικό μίξερ, 10 — Υπολογιστής [127]..... | 68 |
| Εικόνα 28. Τρόποι αποθήκευσης του υδρογόνου. [128]..... | 70 |

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1. Γενικά στοιχεία του υδρογόνου..... | 15 |
|---|----|

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Υδρογόνο

1.1. Γενικά στοιχεία για το υδρογόνο (δομή, ηλεκτρονική δομή, μεταβλητές)

Το **υδρογόνο** (λατινικά *hydrogenium*, αγγλικά *hydrogen*) είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο **H** και ατομικό αριθμό 1. Το 1671, ο Ρόμπερτ Μπόιλ (Robert Boyle) το ανακάλυψε και περιέγραψε την αντίδραση ριניσμάτων σιδήρου και διαλυμάτων οξέων, που κατέληγαν στην παραγωγή αέριου υδρογόνου[1][2].

Το 1766, ο Χένρι Κάβεντις (Henry Cavendish) ήταν ο πρώτος που αναγνώρισε το παραγόμενο υδρογόνο ως ξεχωριστό χημικό στοιχείο, ονομάζοντας το αέριο που προκύπτει από την αντίδραση μετάλλου - οξέος «εύφλεκτο αέρα». Θεώρησε όμως ότι ο «εύφλεκτος αέρας» ήταν στην πραγματικότητα ταυτόσημο με την υποθετική ουσία που ονομάζονταν τότε «φλόγιστρων»[3][4] και επιπλέον βρήκε το 1781 ότι ο «εύφλεκτος αέρας» παρήγαγε νερό όταν καίγονταν. Συνήθως πιστώνεται την ανακάλυψη του υδρογόνου ως χημικό στοιχείο[5][6].

Το 1783, ο Αντουάν Λαβουαζιέ (Antoine Lavoisier) ονόμασε το νέο χημικό στοιχείο «υδρογόνο» (από τις ελληνικές λέξεις «ύδωρ» και «γενής»)[7], όταν αυτός και ο Λαπλάς ανακάλυψαν εκ νέου το εύρημα του Κάβεντις, ότι δηλαδή το υδρογόνο καίγεται σχηματίζοντας νερό[6].

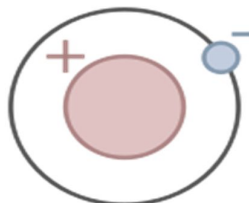
Με ατομική μάζα 1,00794(7) amu, το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα και το πρώτο αυτού. Η μονοατομική αλλομορφή του (H_1), είναι η πιο άφθονη χημική ουσία στο σύμπαν, του οποίου θεωρείται ότι αποτελεί το 75% της συνολικής του μάζας[8]

Τα άστρα και τα υπολείμματα άστρων κύριας ακολουθίας αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο σε κατάσταση πλάσματος. Συγκεντρώνεται υπό την επίδραση των δυνάμεων της βαρύτητας στους αστέρες, όπου, μέσω μιας σειράς θερμοπυρηνικών αντιδράσεων μετατρέπεται σε ήλιο. Η διαδικασία αυτή, συνοδεύεται από την απελευθέρωση τεραστίων ποσοτήτων ενέργειας (αστρική ενέργεια) (Εικόνα 1)



Εικόνα 1. Ο NGC 604, μια γιγαντιαία περιοχή υδρογόνου στο Γαλαξία του Τριγώνιου. Ένα λευκοπράσινο νεφέλωμα που μοιάζει με βαμβάκι σε μαύρο φόντο.[8]

Το πιο συνηθισμένο ισότοπο του υδρογόνου είναι το «πρώτιο» (^1H). (Εικόνα 2). Αν και η ονομασία αυτή χρησιμοποιείται σπάνια, περιέχει μόνο ένα πρωτόνιο και κανένα νετρόνιο, στον πυρήνα του.



Εικόνα 2. Το "πρώτιο", το μοναδικό ανάμεσα σε όλα τα σταθερά ισότοπα όλων των στοιχείων που δεν έχει κανένα νετρόνιο. Σχηματική απεικόνιση ενός θετικού σωματιδίου στο κέντρο και ενός αρνητικού σωματιδίου που περιφέρεται γύρω από το θετικό. [9]

Στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, το (χημικά καθαρό) υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό, αμέταλλο και πολύ εύφλεκτο διατομικό αέριο, με χημικό τύπο H_2 . Κατά την καύση του με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα (ή και με το «καθαρό» οξυγόνο), το υδρογόνο σχηματίζει νερό και παράγει θερμότητα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \Delta$

Εφόσον το υδρογόνο γρήγορα σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις, και μάλιστα με τα περισσότερα αμέταλλα και πολλά χημικά στοιχεία, το περισσότερο από το υδρογόνο στη Γη υπάρχει σε μοριακές μορφές, όπως η μορφή του νερού ή σε διάφορες οργανικές ενώσεις. Το υδρογόνο έχει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην οξεοβασική χημεία. Σε ιονικές ενώσεις, μπορεί να πάρει αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο, δηλαδή να σχηματίσει «ανιόν υδριδίου» (H^-), ή θετικό ηλεκτρικό φορτίο, σχηματίζοντας δηλαδή κατιονικά, χημικά είδη, όπως το «υδρογονοκατιόν» (H^+). Το

τελευταίο, μπορεί να παριστάνεται συχνά γραπτώς ως «γυμνό» πρωτόνιο, όμως στην πραγματικότητα δεν έχουν βρεθεί ιονικές ενώσεις που να περιέχουν πραγματικά «γυμνό» πρωτόνιο, αλλά το υδρογόνο μετέχει σε πιο πολύπλοκα υδρογονούχα σύμπλοκα ιόντα, όπως για παράδειγμα το οξόνιο (H_3O^+). Επιπλέον καθώς υπεισέρχεται στη σύσταση των πολυάριθμων οργανικών ενώσεων, το υδρογόνο συναντάται σε όλους τους φυτικούς και ζωικούς ιστούς, καθώς και στο πετρέλαιο. Έτσι, όπως και ο άνθρακας, σχηματίζει τεράστιο αριθμό χημικών ενώσεων, ενώ ενώνεται με όλα τα χημικά στοιχεία εκτός από τα ευγενή αέρια.

Πίνακας 1. Γενικά στοιχεία του υδρογόνου

| Ιστορία | |
|---|---------------------------------|
| Ταυτότητα του στοιχείου | |
| Όνομα, σύμβολο | Υδρογόνο (H) |
| Ατομικός αριθμός (Z) | 1 |
| Κατηγορία | Αμέταλλα |
| ομάδα, περίοδος, τομέας | 1, 1, s |
| Σχετική ατομική μάζα (<i>Ar</i>) | 1,00794 |
| Ηλεκτρονική διαμόρφωση | 1s |
| Ατομικές ιδιότητες | |
| Ατομική ακτίνα | 25 (53,5) pm |
| Ομοιοπολική ακτίνα | 31,(5) pm |
| Ακτίνα van der Waals | 120 pm |
| Ηλεκτραρνητικότητα | 2,20 (Κλίμακα Pauling) |
| Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης | 0, ±1 |
| Ενέργειες ιονισμού | 1η: 1312.0 kJ·mol ⁻¹ |
| Φυσικά χαρακτηριστικά | |
| Κρυσταλλικό σύστημα | Εξαγωνικό |
| Σημείο τήξης | -259,14 °C (14,02 K) |
| Σημείο βρασμού | -252,87 °C (20,29 K) |
| Τριπλό σημείο | -259,36 °C (13,8 K), 7,042 kPa |
| Κρίσιμο σημείο | -240,19 °C (32,97 K), 1,293 MPa |
| Πυκνότητα | 0,08988 kg/m ³ |
| Ενθαλπία τήξης | 0,117 kJ/mol |
| Ταχύτητα του ήχου | 1310 m/s |
| Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση (25°C, 1 Atm) εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά | |

1.2 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τα **ορυκτά καύσιμα** είναι καύσιμα προερχόμενα από φυσικές πηγές όπως αναερόβια αποσύνθεση νεκρών θαμμένων οργανισμών. Σε αυτά ανήκουν το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Παρόλο που είναι πολύ καλή ενεργειακή ύλη γιατί με την καύση τους παράγουν μεγάλο ποσό ενέργειας, η παρατεταμένη χρήση τους και η αλόγιστη εξαιρετικά μεγάλης έκτασης παραγωγή τους, τα τελευταία χρόνια ιδίως, έχουν επιφέρει τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα.

Η κύρια επιβλαβής επίδραση στο περιβάλλον της χρήσης των ορυκτών καυσίμων είναι η αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρά που έχει ως αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Με την καύση των ορυκτών καυσίμων, εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα, απελευθερώνονται και άλλες επιβλαβείς ουσίες στην ατμόσφαιρα όπως νιτρικά, θειικά ή ανθρακικά οξέα τα οποία είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό όξινης βροχής. Η όξινη βροχή λόγω των οξέων που απελευθερώνονται μπορεί να διαλύει το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχεται σε πετρώματα ή να επηρεάζει το ζωικό σύστημα με διάφορους τρόπους. Με την καύση των ορυκτών καυσίμων απελευθερώνονται και ραδιενεργές ουσίες όπως ουράνιο (U) και θόριο (Th) τα οποία περιέχονται σε μικρές ποσότητες στα ορυκτά καύσιμα. [10]. Η καύση του λιθάνθρακα παράγει μεγάλα ποσά τέφρας που επιβαρύνουν τις γειτονικές περιοχές στις μεγάλες μονάδες που χρησιμοποιούν αυτό το καύσιμο. Σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση προκαλούν και οι μέθοδοι εξόρυξης του άνθρακα. Επίσης υπεράκτιες εξορύξεις πετρελαίου μπορούν να προκαλέσουν τεράστια περιβαλλοντική καταστροφή αν υπάρξει διαρροή του υγρού στην θάλασσα. Όλα αυτά τα παραγόμενα προϊόντα από την καύση των ορυκτών καυσίμων έχουν επιφέρει τρομακτικές αλλαγές στη παγκόσμια κλίμακα και η ρύπανση του περιβάλλοντος έχει σηματοδοτήσει την αφύπνιση της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας.

Τα αποτελέσματα είναι μεταξύ άλλων:

- α) μεγάλης έντασης καιρικά φαινόμενα
- β) άνοδος της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη
- γ) η διαβρωτική όξινη βροχή, όπως προαναφέρθηκε, και ότι αυτή συνεπάγεται
- δ) η ερημοποίηση των εδαφών λόγω παρατεταμένης ανομβρίας και ξηρασίας
- ε) το ολοένα και περισσότερο αυξανόμενο λιώσιμο των πάγων στους πόλους

ζ) ο εγκλωβισμός της υπέρυθρης ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της σημαντικής αύξησης των εκπεμπόμενων αερίων του θερμοκηπίου (διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου κ.λπ.) από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

Ως συνέπεια όλων αυτών και για την επίλυση των προβλημάτων που προκαλούνται από την χρήση ορυκτών καυσίμων, η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στην έρευνα για παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές λιγότερο επιβλαβείς για τον πλανήτη. Μια από τις μελέτες που γίνονται επί του θέματος αφορά και την παραγωγή υδρογόνου ή όπως αλλιώς ονομάζεται “οικονομία του Υδρογόνου” [10].

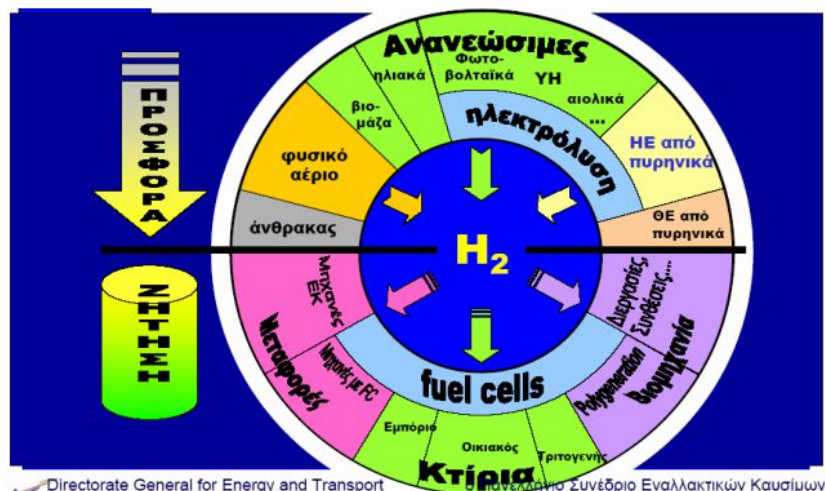
1.3. Υδρογόνο, πηγή ενέργειας (ενεργειακά – θερμικά στοιχεία)

Τα τελευταία χρόνια η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και μικρότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι εμφανής. Το υδρογόνο δεδομένου ότι είναι ένας υψηλής ποιότητας δευτερογενής ενεργειακός μεταφορέας, και όχι ένα πρωτογενές καύσιμο, μπορεί να παραχθεί από πρωτογενείς ενεργειακές πηγές, όπως η θερμική, η ηλεκτρική ενέργεια κ.α. Ως εκ τούτου η δυνατότητα παραγωγής του από ευρεία ποικιλία μεθόδων, συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών καυσίμων, της πυρηνικής ενέργειας, της βιομάζας και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (αέρας, ήλιος) το καθιστούν πολύ σημαντικό φορέα ενέργειας. Λόγω του ότι είναι απαλλαγμένο από άνθρακα, μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις, όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση μεταφορικών μέσων. Η ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου, τόσο του υγρού υδρογόνου όσο και του συμπιεσμένου υδρογόνου κάτω από κάθε πρακτική πίεση είναι σημαντικά μικρότερη από αυτήν των παραδοσιακών καυσίμων, παρόλο που η ενεργειακή πυκνότητά του ανά μονάδα βάρους είναι υψηλότερη[11].

Σε κάθε περίπτωση, το στοιχειακό υδρογόνο έχει ευρύτατα συζητηθεί στον ενεργειακό τομέα, ως ένας πιθανός μελλοντικός φορέας ενέργειας σε κλίμακα παγκόσμιας οικονομίας[12].

Ο όρος οικονομία υδρογόνου εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1973 και εννοεί τη χρήση του υδρογόνου προς πλήρη ή τουλάχιστον σημαντική αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Ως “Οικονομία του Υδρογόνου” λοιπόν μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τις μελέτες και έρευνες που πραγματοποιούνται για την ανάπτυξη υποδομών που θα λειτουργήσουν σημαντικά στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών

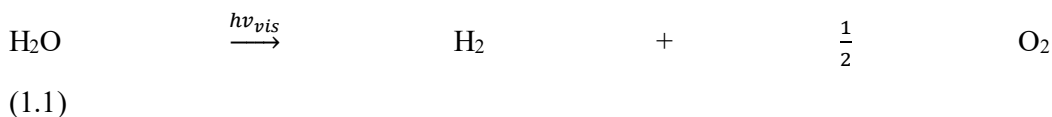
της ανθρωπότητας και θα βασίζονται στην παραγωγή υδρογόνου, στην χρήση και την αποθήκευσή του (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.[13]

Το υδρογόνο αποτελεί το 75% του σύμπαντος και είναι το ελαφρύτερο αέριο στην φύση. Αποτελεί τη συστατική ύλη των άστρων και του ήλιου μας και εφόσον αξιοποιηθεί κατάλληλα, είναι το αιώνιο καύσιμο. Δεν εξαντλείται ποτέ και η χρήση του δεν προκαλεί επιβλαβείς εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. [14]

Η παραγωγή ανανεώσιμων και μη ρυπογόνων καυσίμων, μέσω της άμεσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική ενέργεια παραμένει μια συναρπαστική πρόκληση. Ανάμεσα στις διάφορες αντιδράσεις, η διάσπαση του νερού σε μοριακό υδρογόνο και μοριακό οξυγόνο από το ορατό φως (αντίδραση 1.1) είναι δυνητικά ένας αποτελεσματικός τρόπος για τη φωτοχημική και αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας.



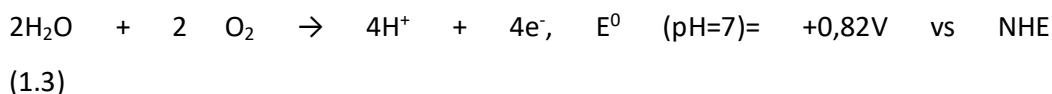
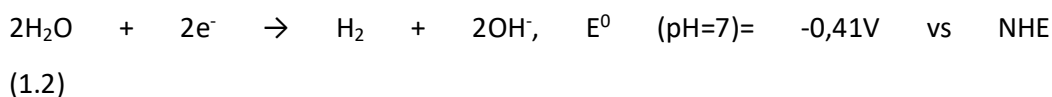
Η αντίδραση αυτή απαιτεί ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα έχοντας ιδανικά τις παρακάτω λειτουργίες:

- i. Απορρόφηση του ορατού φωτός,
- ii. Μετατροπή της ενέργειας διέγερσης σε οξειδοαναγωγική ενέργεια

(μεταφορά),

- iii. Συντονισμένη μεταφορά πολλών ηλεκτρονίων στο νερό που οδηγεί στο σχηματισμό του H₂ ως μορίου ενεργειακής αποθήκευσης ή/ και στο σχηματισμό του O₂

Μια από τις κύριες δυσκολίες για την επίτευξη της διάσπασης του νερού μέσω του φωτός που προκαλείται από οξειδοαναγωγικές διαδικασίες είναι ότι το υδρογόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια (αντίδραση 1.2) ενώ το οξυγόνο απαιτεί τέσσερα ηλεκτρόνια (αντίδραση 1.3)



Αυτός ο αριθμός των μεταφορών αντιστοιχεί στην πιο ευνοϊκή θερμοδυναμική προϋπόθεση για την αντίδραση 1.1. Εν ολίγοις, αυτή η αντίδραση είναι μια διαδικασία μεταφοράς πολλών ηλεκτρονίων που απαιτεί 1,23eV ανά ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται. Ως εκ τούτου, τα φωτόνια με $\lambda < 1008\text{nm}$ που αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ενέργειας του 1,23eV, μπορούν να προκαλέσουν την διάσπαση του νερού.

Πράγματι, το υδρογόνο είναι ένα πολύτιμο καύσιμο και έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

1.3.1 Πλεονεκτήματα του υδρογόνου ως καύσιμο.

Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο:

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο. Η ελεύθερη ενθαλπία που χρειάζεται η αντίδραση 1.1 για να παραχθεί ένα μόριο H₂, δηλαδή η ενέργεια που αποθηκεύεται ανά γραμμομόριο, είναι $\Delta G_{298}^0 = 237,2\text{kJ/mol}$. Λόγω του μικρού βάρους του η χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας του H₂ ανά γραμμάριο

είναι 119000 J/g (πολύ υψηλή) και συγκεκριμένα είναι τρεις φορές υψηλότερη από την αποθηκευτική ικανότητα του πετρελαίου (40000 J/g).

- Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα (καθαρή καύση), ενώ όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται αμελητέες ποσότητες οξειδίων του αζώτου.
- Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή ακόμα και με μαζική χρήση του.
- Είναι ελαφρύ αέριο και η πρώτη ύλη του είναι το νερό, το οποίο είναι φθινό και άφθονο.
- Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο.
- Έχει πολύ χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης. Το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να αναφλέξει το υδρογόνο είναι περίπου ένα μέγεθος λιγότερο από αυτό που απαιτείται για τη βενζίνη. Αυτό επιτρέπει στις μηχανές υδρογόνου να εξασφαλίσουν γρήγορη ανάφλεξη.
- Έχει μικρή απόσταση απόσβεσης, μικρότερη από τη βενζίνη. Κατά συνέπεια, είναι δυσκολότερο να αποσβησθεί μια φλόγα υδρογόνου από μια φλόγα βενζίνης.
- Έχει μια σχετικά υψηλή θερμοκρασία αυτανάφλεξης. Αυτό έχει σημαντικές επιπτώσεις όταν συμπιέζεται ένα μίγμα με υδρογόνο. Στην πραγματικότητα, η θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι ένας σοβαρός παράγοντας στον καθορισμό της αναλογίας συμπίεσης που μια μηχανή μπορεί να χρησιμοποιήσει, δεδομένου ότι η άνοδος της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της συμπίεσης συσχετίζεται με την αναλογία συμπίεσης.
- Το υδρογόνο έχει υψηλή ταχύτητα ανάφλεξης στις στοιχειομετρικές αναλογίες. Υπό αυτούς τους όρους, η ταχύτητα ανάφλεξης υδρογόνου είναι σχεδόν ένα μέγεθος υψηλότερη από αυτή της βενζίνης.
- Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων σε περίπτωση που παράγεται με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας
- Μπορεί να παραχθεί με πάρα πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος. Επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει

λιγαναπτυγμένα κράτη τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα.[15]

1.3.2 Μειονεκτήματα του υδρογόνου ως καύσιμο

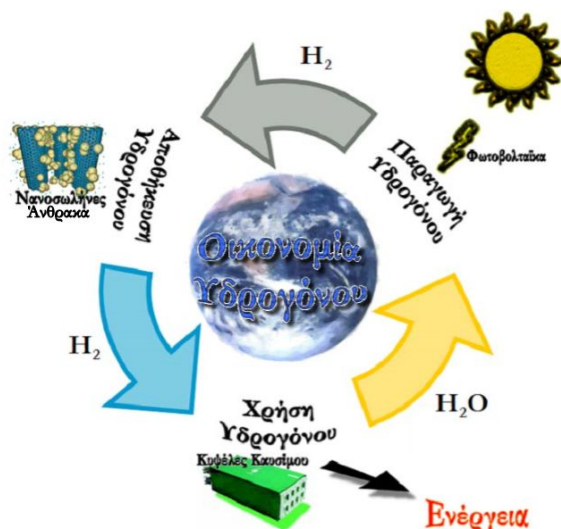
Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, τα περισσότερα από τα οποία σχετίζονται με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση.

- Ένα πρόβλημα είναι αυτό της αποθήκευσης του. Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση. Οι τεχνολογίες αποθήκευσης υπό ανάπτυξη περιλαμβάνουν δεξαμενές με αέριο υδρογόνο που συμπιέζεται μέχρι 10.000 λίβρες ανά τετραγωνική ίντσα, υγρό υδρογόνο που ψύχεται σε -423°F (-253°C) σε μονωμένες δεξαμενές, και τη χημική ένωση υδρογόνου με ένα άλλο υλικό (όπως τα υδρίδια μετάλλων).
- Πρόβλημα επίσης αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του υδρογόνου, το οποίο δίκτυο περιλαμβάνει δίκτυο αγωγών, υψηλής πίεσης δεξαμενές σε φορτηγά και πλοία.
- Υπάρχει, επίσης, το ζήτημα της προέλευσης της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του. Αν, για παράδειγμα, χρησιμοποιηθεί ενέργεια προερχόμενη από ανθρακούχα ορυκτά, το συνολικό περιβαλλοντολογικό όφελος είναι πρακτικά αρνητικό (συνυπολογίζοντας και την ενέργεια συμπίεσης/διαχείρισης).
- Η τιμή του είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου. Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η μετατροπή του φυσικού αερίου. Ωστόσο όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται.
- Αν και στις περισσότερες των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο.
- Η αυξημένη τιμή των κυψελών καύσιμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο. Επιπλέον η τεχνολογία τους δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη αφού προς

το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις.[16]

1.4 Τεχνολογίες Παραγωγής Ενέργειας με H₂

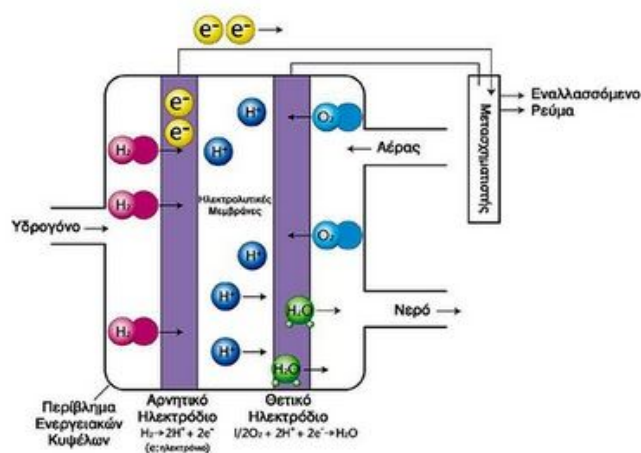
Το υδρογόνο είναι ιδανικό για καύση σε κυψέλες καυσίμου, τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρισμού με απευθείας ένωση του υδρογόνου με το οξυγόνο με μεταλλικό καταλύτη: χωρίς κινούμενα μέρη, χωρίς θόρυβο, χωρίς (μεγάλες) απώλειες και χωρίς ρύπους, παράγει ενέργεια με υψηλή απόδοση. Υπάρχουν ήδη αρκετά οχήματα που κινούνται με υδρογόνο καθώς και μεγαλύτερες εγκαταστάσεις κυψελών που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια (Εικόνα 4).



Εικόνα 4. Η Τεχνολογία Υδρογόνου.

Οι κυψέλες καυσίμου είναι μια μέθοδος μετατροπής ενέργειας αποθηκευμένης με την μορφή καυσίμου (υδρογόνο, μεθάνιο, φυσικό αέριο κ.α.) σε ηλεκτρισμό και θερμότητα. Αυτό γίνεται με υψηλή απόδοση (40-85% ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης) και με μοναδική εκπομπή το καθαρό νερό (όταν το καύσιμο είναι αποκλειστικά υδρογόνο). Στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει άνθρακα, εκπέμπονται και αέρια βλαβερά για το περιβάλλον (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα), αλλά σε πολύ μικρότερη ποσότητα από ότι με έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης αντίστοιχης ισχύος. Μία κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σαν μια «μπαταρία» (Εικόνα 5), μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης ενός καυσίμου (υδρογόνο) με ένα οξειδωτικό (οξυγόνο). Το πιο σημαντικό όμως είναι ότι δεν έχει τον περιορισμό της

εξάντλησης του καυσίμου όπως στην μπαταρία, μια και το καύσιμο και το οξειδωτικό εισάγονται συνεχώς στην άνοδο και στην κάθοδο του στοιχείου, και τα προϊόντα απομακρύνονται.



Εικόνα 5. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου [17]

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου έναντι των συμβατικών μεθόδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι η υψηλότερη απόδοση και η ελαχιστοποίηση των εκπομπών αερίων ρύπων. [14]

1.5 Τεχνολογίες Αποθήκευσης και διανομής Υδρογόνου

Λόγω της εξαιρετικά χαμηλής πυκνότητάς του, το υδρογόνο, **κατά την αποθήκευση του** ως ασυμπίεστο ρευστό καταλαμβάνει εξαιρετικά μεγάλο όγκο. Αυτή η ιδιότητα του υδρογόνου αποτελεί σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα στην άμεση ανάπτυξη και εδραίωση της οικονομίας υδρογόνου. Για παράδειγμα, 1kg υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (20°C, 1atm) καταλαμβάνει όγκο 11m³. Για τη χρήση του ως καύσιμο και την απόδοσή ενέργειας της ίδιας τάξης μεγέθους με τα συμβατικά καύσιμα, πρέπει να αυξηθεί με κάποιο τρόπο η πυκνότητα του, ώστε η δεξαμενή καυσίμου στο όχημα να καταλαμβάνει λογικές διαστάσεις.

Επομένως, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στο όχημα με τους εξής αναγνωρισμένους τρόπους:

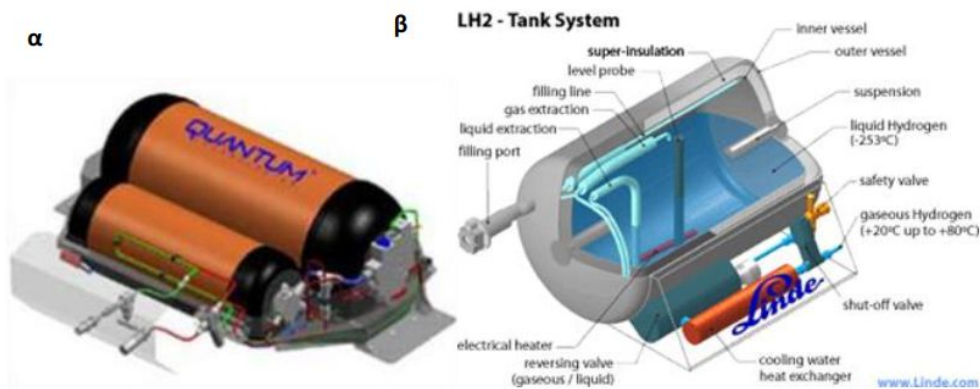
- i. Με τη μορφή συμπιεσμένου αερίου Compressed Gas Hydrogen-CGH₂ σε εξαιρετικά υψηλές πιέσεις (στα 700bar 0,03kg/L) (Εικόνα 6^α)[18].
- ii. ως κρυογονικό υγρό (LH₂) σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες (ογκομετρική χωρητικότητα 0,07kg/L). Στην Εικόνα 6β, παρατηρείται η μόνωση που υπάρχει, η

βαλβίδα εκτόνωσης του υγρού υδρογόνου και η αντίσταση για τον πλήρη καθαρισμό του δοχείου από εναπομείναν υδρογόνο στο εσωτερικό του. Περίπου το 30% του ενεργειακού περιεχομένου καταναλώνεται για την υγροποίηση. Απαιτείται ελαχιστοποίηση της εξάτμισης του H₂ [19].

iii. Με τη μορφή μεταλλικού υδριδίου, όπου αέριο υδρογόνο σχηματίζει χημικές ενώσεις με συγκεκριμένα μέταλλα ή μεταλλικά κράματα (Στόχος χωρητικότητας 6wt.%, DOE). Επιθυμητό παράθυρο λειτουργίας: 25-120°C, 1-10atm. [20]



iv. Ως αέριο υδρογόνο προσροφημένο από κάποιο στερεό όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes). [21]



Εικόνα 6. α) Κύλινδρος αποθήκευσης H₂ χαμηλού βάρους από σύνθετα υλικά, β) Αποθήκη υγρού H₂ (-253 °C) [18-19]

Η τεχνολογία διανομής υδρογόνου (αγωγοί, φορτηγά, κ.α.) είναι διαθέσιμη σήμερα. Οι μεγάλες μονάδες παραγωγής υδρογόνου επιτυγχάνουν οικονομίες κλίμακας, αλλά έχουν και υψηλό κόστος μεταφοράς και διανομής του υδρογόνου. Το αντίστροφο ισχύει για μικρές μονάδες παραγωγής. Στις ΗΠΑ υπάρχουν 1.200km αγωγών υδρογόνου και 1.600.000km αγωγών φυσικού αερίου.



Εικόνα 7. Δίκτυο διανομής του υδρογόνου.[20]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί έναν υψηλής ποιότητας δευτερεύων ενεργειακό φορέα και δεν πρέπει να θεωρείται ως πρωτογενής πηγή ενέργειας. Η συγκέντρωση καθαρού αέριου υδρογόνου στην ατμόσφαιρα είναι αμελητέα καθώς τα μόρια του υδρογόνου λόγω του χαμηλού τους βάρους διαφεύγουν προς το διάστημα, οπότε προκύπτει το πρόβλημα της παραγωγής του, επομένως, πρέπει να παραχθεί από μία άλλη πρώτη ύλη. Το υδρογόνο αποθηκεύει και απελευθερώνει ενέργεια σε χρησιμοποιήσιμη μορφή, ενώ παράγεται από ορυκτούς πόρους (όπως είναι ο άνθρακας και το φυσικό αέριο), από νερό και βιομάζα. Δεν υπάρχει στη φύση με τη μορφή καθαρού αερίου. Μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία ευρέως διαθέσιμων πρώτων υλών συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών ανά περίπτωση (Εικόνα 4):

- Ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα κ.α.),
- ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, φωτοηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία),
- ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρόλυση του νερού) [22]

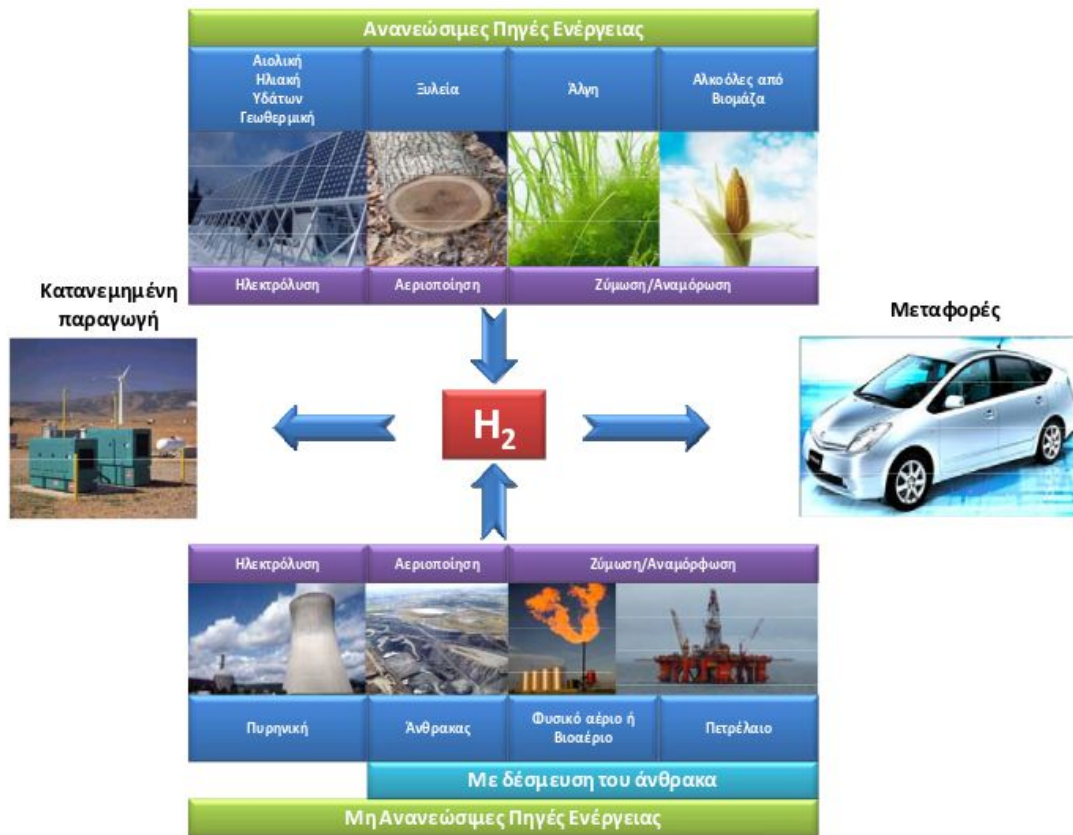
Οι εμπορικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό, η μερική οξειδωση-αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων και η ηλεκτρόλυση του νερού.



Για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα και εκλύονται συνεπώς αέρια του θερμοκηπίου. Το πρόβλημα της ρύπανσης παραμένει και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Εάν όμως η ηλεκτρική ενέργεια έχει παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τότε κατά την παραγωγή του υδρογόνου εκλύονται μηδενικοί ρύποι.

Το υδρογόνο παράγεται σε χημικά και βιολογικά εργαστήρια, συχνά ως ένα παραπροϊόν άλλων αντιδράσεων. Υπάρχουν πολυάριθμοι τρόποι παρασκευής υδρογόνου, οι οποίοι διαχωρίζονται κατά κύριο λόγο σε τρεις γενικότερες κατηγορίες. Αυτές είναι:

1. θερμοχημικές
2. ηλεκτρολυτικές
3. φωτολυτικές



Εικόνα 8. Πρώτες ύλες και εναλλακτικές διεργασίες για παραγωγή του H₂. [22]

2.1 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα

Στις θερμοχημικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου συγκαταλέγονται οι τρόποι παραγωγής του από τα ορυκτά καύσιμα. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα (π.χ. κάρβουνο, φυσικό αέριο, πετρέλαιο, κ.α.). Δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται ως παραπροϊόν, πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται προκειμένου να εξασφαλιστεί μια βιώσιμη διεργασία. Μερικοί από τους τρόπους αυτούς παρουσιάζονται παρακάτω.

A) Παραγωγή από φυσικό αέριο/ υδρογονάνθρακες

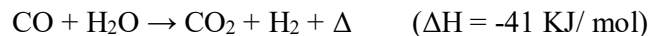
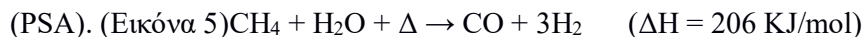
Έναντι των υπολοίπων ορυκτών καυσίμων, το φυσικό αέριο αποτελεί μία ιδανική, από οικονομική άποψη, πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου, επειδή είναι ευρέως διαθέσιμο, είναι εύκολο να διαχειριστεί και έχει υψηλή αναλογία υδρογόνου-άνθρακα, η οποία ελαχιστοποιεί το σχηματισμό CO₂ ως παραπροϊόν. Το υδρογόνο σήμερα μπορεί να παραχθεί από το φυσικό αέριο χρησιμοποιώντας τις παρακάτω διεργασίες:

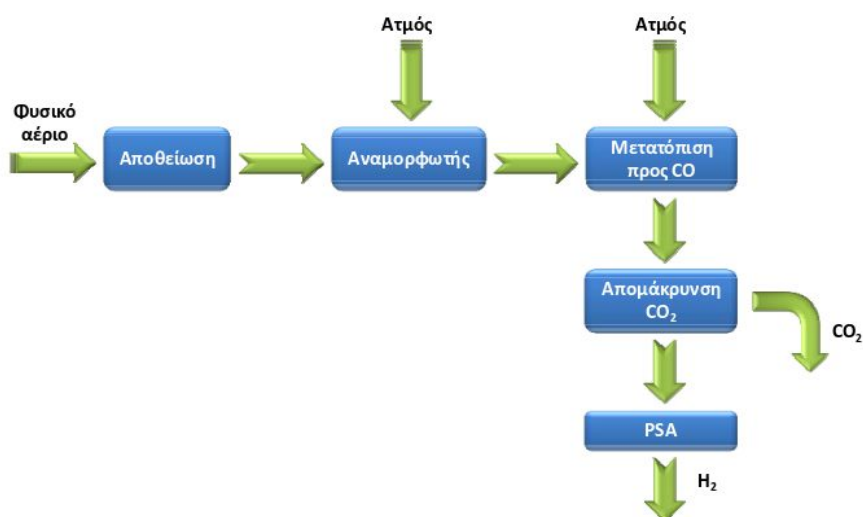
- Αναμόρφωση με ατμό (αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, SMR).
- Μερική οξείδωση (POX).
- Αυτό θερμή αναμόρφωση (ATR).
- Πυρόλυση υδρογονανθράκων
- Θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων

Αν και έχουν αναπτυχθεί διάφορες εναλλακτικές τεχνικές παραγωγής, καμία από αυτές με τα σημερινά δεδομένα δε θεωρείται εμπορική.

1. Αναμόρφωση με ατμό

Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου. Είναι μία από τις κυριότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες για παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. [16] Περιλαμβάνει την ενδόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό προς παραγωγή αερίου σύνθεσης. Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση ενός ποσοστού της τροφοδοσίας. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πιέσεις από 3 έως 25 bar παρουσία καταλυτών.[23] Το προϊόν της αντίδρασης περιέχει περίπου 12% CO, που μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO₂ και περίσσεια H₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου, με περίσσεια ατμού. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικά καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (PSA). (Εικόνα 5)

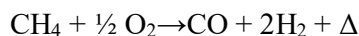




Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.[16]

2. Μερική οξείδωση

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια για τη μετατροπή των υδρογονανθρακικών παραπροϊόντων σε υδρογόνο, CO, CO₂ και νερό. Το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω της μερικής οξείδωσης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά ή μη καταλυτικά ή με συνδυασμό και των δύο. Η μερική οξείδωση είναι μια διεργασία αναμόρφωσης στην οποία τα καύσιμα καίγονται μερικώς σε μια εξώθερμη αντίδραση που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για άλλες αντιδράσεις στο σύστημα αναμόρφωσης ώστε να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Σε αυτή τη διεργασία παράγεται θερμότητα και ως εκ τούτου δεν υπάρχει ανάγκη για την θέρμανση του αντιδραστήρα. Τέλος, το CO που παράγεται μετατρέπεται σε H₂, όπως περιγράφεται στην εξίσωση.[24]



Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης των βαρέων υδρογονανθράκων αφορά μόνο στην παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα.

3. Αυτό θερμή αναμόρφωση

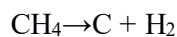
Η αυτό θερμή μετατροπή του μεθανίου σε H₂ πραγματοποιείται στους 850 °C, όπου συνδυάζονται οι διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης [25]. Σύμφωνα με το μηχανισμό της διαδοχικής καύσης του μεθανίου,

το CH₄ αρχικά οξειδώνεται προς CO₂ και H₂O, ενώ παράγεται αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται στην άμεση μερική οξείδωση του CH₄, όπου το CO₂ και το H₂O παράγονται μέσω των παράλληλων αντιδράσεων καύσης ή από την περαιτέρω οξείδωση του CO και του H₂.

4. Πυρόλυση υδρογονανθράκων

Πυρόλυση είναι η διαδικασία θέρμανσης απουσίας οξυγόνου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Διαχωρίζεται σε άνυδρη και ένυδρη. Ως πυρόλυση εννοείται συνήθως η άνυδρη πυρόλυση. Ως τελικό προϊόν δημιουργείται μίγμα λαδιού πλούσιο σε H₂.

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο χωρίς να παράγεται CO₂, εάν διασπώνται σε μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία απουσία οξυγόνου [26]. Το μεθάνιο παρουσία ενός καταλύτη μπορεί να διασπαστεί και να παραγάγει υδρογόνο και άνθρακα.



5. Θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων

Η μέθοδος της θερμικής διάσπασης υδρογονανθράκων που περιέχονται σε ορυκτά καύσιμα, αποτελεί έναν ακόμα τρόπο παραγωγής υδρογόνου. Με αυτή τη μέθοδο παράγεται εκτός του υδρογόνου, “καθαρός” άνθρακας με μορφή πολύ λεπτής σκόνης. Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται κυρίως ως ορυκτά καύσιμα το φυσικό αέριο και ορισμένα ελαφρά κλάσματα πετρελαίου. Βέβαια για την παραγωγή υδρογόνου με αυτόν τον τρόπο καταναλώνονται μεγάλα ποσά ενέργειας και το κόστος είναι συχνά αρκετά υψηλό για αυτόν το λόγο δεν χρησιμοποιείται συχνά στην πράξη.

B) Παραγωγή από άνθρακα

Ο άνθρακας μπορεί επίσης να αναμορφωθεί για να παραχθεί υδρογόνο, μέσω ποικίλων διεργασιών αεριοποίησης [27].

1. Αεριοποίηση βιομάζας

Αεριοποίηση κυρίως γαιάνθρακα, ονομάζεται η διαδικασία θέρμανσης παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων οξυγόνου. Αποτελεί την πρώτη μέθοδο που εφαρμόστηκε

για την μαζική παραγωγή του υδρογόνου. Κατά την αεριοποίηση του γαιάνθρακα, ποσότητες θερμαίνονται, παρουσία «καθαρού» οξυγόνου και υδρατμών, οπότε πραγματοποιείται θερμική διάσπαση σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα. Μεταξύ των προϊόντων είναι και το αέριο υδρογόνο καθώς και το CO. Αυτή η μέθοδος είναι σχετικά οικονομική.

2. Διοχέτευση ατμών σε στρώμα στερεού άνθρακα.

Σε αυτή τη μέθοδο η παραγωγή υδρογόνου γίνεται με διοχέτευση υδρατμών και θερμικής ενέργειας πάνω σε στρώμα στερεού άνθρακα, ο οποίος είναι υπό μορφή πολύ λεπτής σκόνης.

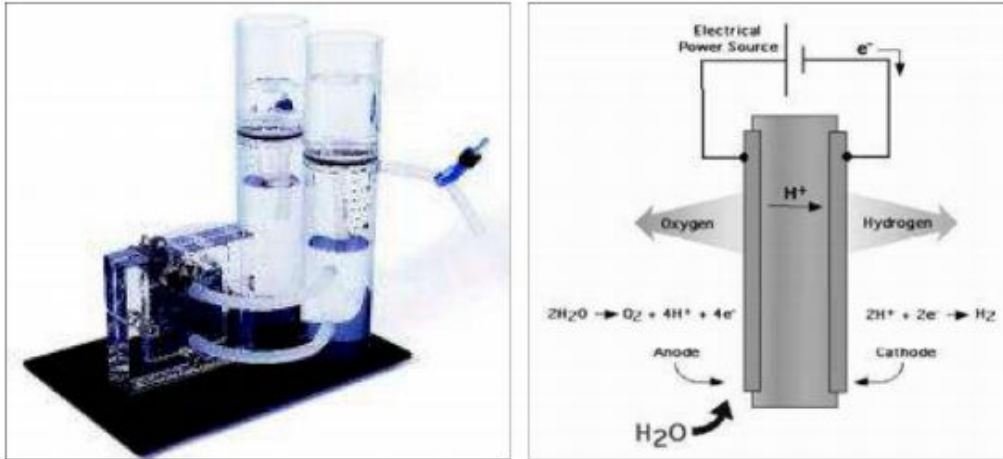
2.2 Υδρογόνο με ηλεκτρολυτική διάσπαση νερού

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από την διάσπαση του νερού μέσω διάφορων διεργασιών που εκτείνονται από την ηλεκτρόλυση του νερού, φωτο(ηλιακή)-ηλεκτρόλυση, φωτο-βιολογική παραγωγή έως την διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία.

Ηλεκτρόλυση του νερού

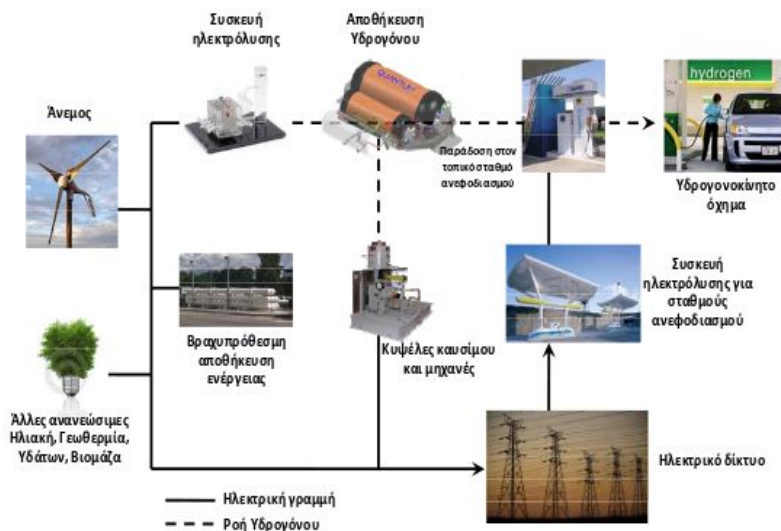
Μια ελπιδοφόρος και ιστορική μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση του νερού, μια ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για τον διαχωρισμό του νερού στα συστατικά του, π.χ. σε υδρογόνο και οξυγόνο. [28]. Αυτή η διεργασία είναι ήδη οικονομικά αποδοτική για την παραγωγή υπερ-καθαρού υδρογόνου σε μικρές ποσότητες, εντούτοις, εξακολουθεί να παραμένει ακριβή για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας, λόγω κυρίως της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. (Εικόνα 10)





Εικόνα 10. (αριστερά) Εργαστηριακή συσκευή ηλεκτρόλυσης. (Δεξιά) Αναπαράσταση εσωτερικής λειτουργίας συσκευής ηλεκτρόλυσης. [29]

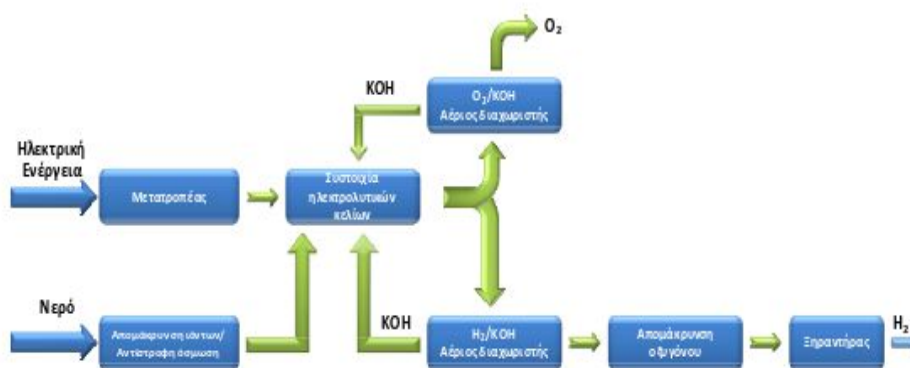
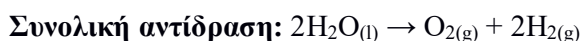
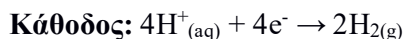
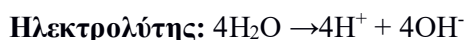
Η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού αυξάνεται ελάχιστα με τη θερμοκρασία, ενώ η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια μειώνεται. Μια διεργασία ηλεκτρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να είναι προτιμητέα όταν υπάρχει διαθέσιμη θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας. [30]. Το κόστος της ηλεκτρόλυσης που βασίζεται στην ηλιακή και αιολική ενέργεια είναι ακόμα υψηλό, όμως επειδή το υδρογόνο παράγεται επιτόπου και κατά παραγγελία, δεν απαιτείται ούτε η μεταφορά του ούτε και η αποθήκευση του, καθιστώντας το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση οικονομικά βιώσιμο και ανταγωνιστικό. (Εικόνα 11)



Εικόνα 11. Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές. [30]

1. Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιούν ένα υδατικό διάλυμα KOH ως ηλεκτρολύτη [31]. Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι η καταλληλότερη για σταθερές εφαρμογές που διεξάγονται σε πιέσεις μέχρι 25 bar. Οι ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα στην κυψέλη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης:



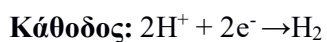
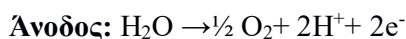
Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής μιας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου. [31]

2. Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες

Η υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτρόλυση του ατμού βασίζεται στην αντίστροφη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας [32]. Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για να διαχωριστεί το νερό στους 1000 °C είναι αρκετά χαμηλότερη από την ηλεκτρόλυση στους 100 °C.

3. Ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες (PEM)

Η αρχή της ηλεκτρόλυσης που βασίζεται στις κυψέλες τύπου PEM περιγράφεται στις παρακάτω εξισώσεις.



Ο ηλεκτρολύτης είναι μια οργανική πολυμερική μεμβράνη, στην οποία τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο. Οι PEM συσκευές

ηλεκτρόλυσης μπορούν να σχεδιαστούν για να λειτουργούν σε πιέσεις μέχρι αρκετές εκατοντάδες bar, και είναι κατάλληλες τόσο για σταθερές όσο και για κινητές εφαρμογές [33].

2.3 Υδρογόνο από τη βιομάζα

Η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που θα μπορούσε να διαδραματίσει έναν ουσιαστικό ρόλο σε ένα διαφοροποιημένο και βιώσιμο ενεργειακό μίγμα. Η βιομάζα μπορεί να οριστεί ως οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, όπως τα ξύλα, οι γεωργικοί καρποί κ.α. Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα θεωρούνται επίσης συχνά ως βιομάζα λόγω των υψηλών ποσοστών τους σε οργανικά απόβλητα [34]. Οι πρώτες ύλες της βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε προηγμένα βιοκαύσιμα με τη χρήση θερμοχημικών και βιολογικών διεργασιών. Η καύση, η πυρόλυση, η ταχεία πυρόλυση και η αεριοποίηση είναι οι τέσσερις θερμοχημικές διεργασίες. Η άμεση βιοφωτόλυση, η έμμεση βιοφωτόλυση, η βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, η φωτοζύμωση και η ζύμωση απουσία φωτός ανήκουν στις βιολογικές διεργασίες. Δεδομένου ότι είναι ανανεώσιμη πηγή και καταναλώνει το ατμοσφαιρικό CO₂ κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της, η συνεισφορά της σε εκπομπές CO₂ είναι πάρα πολύ μικρή σε σχέση με τη χρήση ορυκτών καυσίμων.

Οι διεργασίες για την παραγωγή του υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [34]:

- Άμεσοι μέθοδοι παραγωγής (π.χ. αεριοποίηση, πυρόλυση όμοια με αυτή του άνθρακα).
- Έμμεσοι τρόποι παραγωγής μέσω της αναμόρφωσης των παραγόμενων βιοκαυσίμων (π.χ. βιοαέριο, βιοέλαιο).
- Διεργασίες μεταβολισμού για την διάσπαση του νερού μέσω της φωτοσύνθεσης, ή για την διεξαγωγή της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου με χρήση φωτοβιολογικών οργανισμών.

Ζύμωση βιομάζας

Η ζύμωση είναι μια αναερόβια διεργασία απουσία φωτός, όμοια με την αναερόβια χώνευση, για την παραγωγή H₂. Τα βακτήρια που παράγουν το H₂ στο σκοτάδι

μπορούν να καλλιεργηθούν σε καθαρές καλλιέργειες ή να εμφανιστούν σε μικτές καλλιέργειες. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του H₂ με αυτή την διαδικασία προέρχεται από τον αναερόβιο μεταβολισμό ενζύμων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια του καταβολισμού των διάφορων υποστρωμάτων. Αντίθετα από τη βιοφωτόλυση που παράγει μόνο H₂, τα προϊόντα της ζύμωσης απουσίας φωτός είναι συνήθως H₂ και CO₂ που συνδυάζονται με άλλα αέρια, όπως το CH₄ ή το H₂S, ανάλογα με την αντίδραση και το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα. [35].

2.4 Παραγωγή από τα σουλφίδια του

Μία άλλη θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου είναι η παραγωγή αυτού μέσω της θερμικής διάσπασης των σουλφιδίων του. Ως γνωστόν το υδρογόνο, όταν βρίσκεται δεσμευμένο σε διάφορες ενώσεις του (μμεταξύ αυτών και των ενώσεων του με το S), συμμετέχει συνήθως με τη μορφή των θετικών ιόντων του (H⁺). Έτσι, κατά την παρουσία του σ' αυτές, εμφανίζει αρκετές από τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα θετικά ιόντα των μετάλλων, όταν αυτά συμμετέχουν σε δικές τους ενώσεις με άλλα στοιχεία (και με το S). Για τον λόγο αυτό, στην περίπτωση των ενώσεων του υδρογόνου με το S ή με τα αρνητικά σύμπλοκα των ιόντα του με άλλα στοιχεία, κατά σύμβαση, αναφερόμαστε σ' αυτές με την ονοματολογία των σουλφιδίων, μμιας και παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με τα αντίστοιχα σουλφίδια των μετάλλων. Από τα διάφορα σουλφίδια του υδρογόνου που μπορούν να παρασκευαστούν σήμερα με τεχνικό τρόπο ή που υπάρχουν στη φύση σε ελεύθερη μορφή, το H₂S παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυνατότητα για μαζική παραγωγή του υδρογόνου μέσω της διαδικασίας θερμικής του διάσπασης. Αιτία για την δυνατότητα μαζική χρησιμοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί κυρίως το γεγονός, ότι τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα που υπάρχουν στο υπέδαφος της γης (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κτλ.) περιέχουν σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στη μάζα τους το H₂S. Χρησιμοποιώντας τις ποσότητες του H₂S που περιέχονται στα προαναφερθέντα ορυκτά καύσιμα, είναι δυνατόν να παράγουμε το υδρογόνο μέσω θερμικής διάσπασης με σχετικά οικονομικό τρόπο και σε αρκετά μεγάλες ποσότητες. Η πιο αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου μέσω θερμικής διάσπασης από τις ποσότητες του H₂S που περιέχεται στα διάφορα ορυκτά καύσιμα πραγματοποιείται από το φυσικό αέριο, κατά την αντίδραση των μεγάλων ποσοτήτων CH₄ που περιέχει με τις μικρότερες ποσότητες του σε H₂S. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται παρουσία θερμότητας και μπορεί να παράγει υδρογόνο με απόδοση που ανέρχεται στο 50% περίπου [36]:

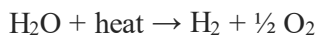


2.5 Παραγωγή από πυρηνική ενέργεια

Μία τελευταία θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου, είναι αυτή με χρήση της πυρηνικής ενέργειας. Κατά τη μέθοδο αυτή, το υδρογόνο παράγεται σαν προϊόν διαφόρων θερμοχημικών κύκλων, κατά τους οποίους ποσότητες νερού μαζί με υψηλής θερμοκρασίας θερμική ενέργεια που προέρχεται από την διάσπαση κάποιου πυρηνικού καυσίμου (π.χ. του ουρανίου (U) ή του πλουτωνίου (Pu)), αποτελούν ροές εισαγωγής σε μια σειρά από πολύπλοκες θερμοχημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν σαν κύρια προϊόντα τους το υδρογόνο και το οξυγόνο. Στους συγκεκριμένους κύκλους συμμετέχουν και διάφορες άλλες βοηθητικές ουσίες, οι οποίες αφενός συντελούν στη αποδοτικότερη διάσπαση του νερού και αφετέρου στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων υδρογόνου. Οι ουσίες αυτές, δεν αφαιρούνται από το περιβάλλον αλλά ανακυκλώνονται πλήρως, σε αντίθεση με το νερό και το εκάστοτε πυρηνικό καύσιμο που χρησιμοποιείται. Ένας από τους πιο σημαντικούς θερμοχημικούς κύκλους με τους οποίους μπορεί να παραχθεί το υδρογόνο με τη βοήθεια της πυρηνικής ενέργειας είναι και ο κύκλος του θείου / ιωδίου. Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τον κύκλο αυτό έχουν ως εξής:



Συνολική αντίδραση:



Η απόδοση του θερμοχημικού αυτού κύκλου είναι αρκετά μεγάλη και μπορεί να υπερβεί το 50%. Πάντως, εκτός από τον συγκεκριμένο θερμοχημικό κύκλο, είναι γνωστοί σήμερα και άλλοι 100 τουλάχιστον παρόμοιοι θερμοχημικοί κύκλοι παραγωγής του υδρογόνου, οι οποίοι πραγματοποιούνται μέσω διαφορετικών αρχικών ουσιών εκτός του ιωδίου και του θείου. Παρά το ομολογουμένως μεγάλο εύρος δυνατοτήτων που παρουσιάζει, η πυρηνική ενέργεια όσον αφορά την παραγωγή του υδρογόνου, προς το παρόν τουλάχιστον, δεν εξετάζεται ακόμα σαν κύρια λύση γι' αυτό. Κι αυτό γιατί, τόσο από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, όσο και από την ευρύτερη κοινωνία υπάρχουν αρκετές και δικαιολογημένες ενστάσεις ως προς τη μαζική χρήση της πυρηνικής ενέργειας, εξαιτίας των γνωστών κινδύνων που ελλοχεύουν από αυτό (ενδεχόμενα πυρηνικά ατυχήματα, ασφαλής και μακροπρόθεσμη αποθήκευση των ραδιενεργών αποβλήτων της, χρησιμοποίησή αυτής για μη ειρηνικούς σκοπούς κ.τ.λ.). Ως εκ τούτου, θα ήταν δύσκολο να πει κανείς με βεβαιότητα αν αυτή θα εφαρμοστεί ποτέ στο μέλλον σε μαζική κλίμακα για την παραγωγή του υδρογόνου. [36]

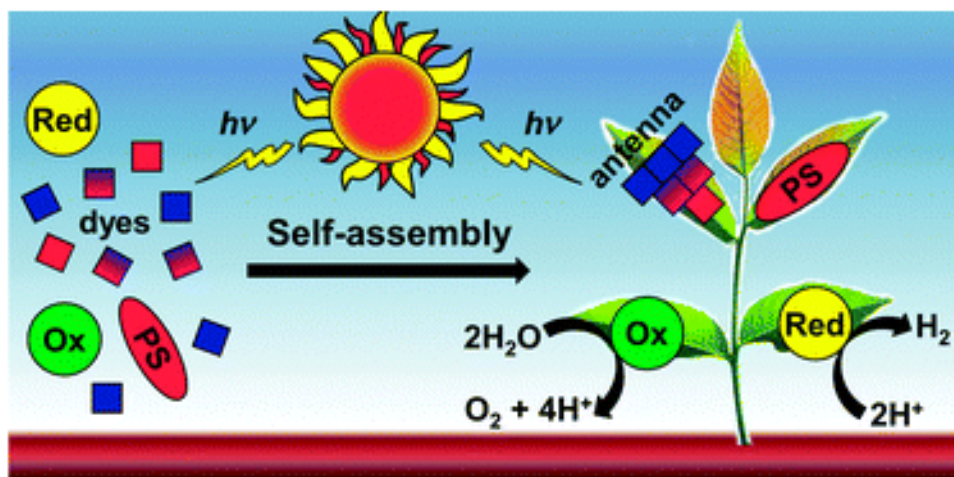
2.6 Υδρογόνο με τεχνητή φωτοσύνθεση

Η τεχνητή φωτοσύνθεση είναι ένα πεδίο έρευνας που επιχειρεί να αναπαράγει τη φυσική διαδικασία της φωτοσύνθεσης, μετατρέποντας το φως του ήλιου, το νερό και/ή διοξείδιο του άνθρακα σε ηλιακά καύσιμα, με τη μορφή των υδατανθράκων, του υδρογόνου και οξυγονούχων οργανικών ενώσεων, και του οξυγόνου. Η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο χρησιμοποιώντας το φως του ήλιου είναι επίσης γνωστή και ως τεχνητή φωτοσύνθεση.[37]

Ο ένας τρόπος για να το πετύχουμε αυτό, είναι να χρησιμοποιήσουμε την ιδιότητα που εμφανίζουν ορισμένοι μικροοργανισμοί (κυρίως άλγη και κυανοβακτήρια), να παράγουν αυτούσια υδρογόνο μέσω του φυσικού φωτοσυνθετικού τους κύκλου (που αποτελεί μέρος του αναερόβιου μηχανισμού παραγωγής της ενέργειάς τους). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία ονομάζεται και φωτοβιολογική παραγωγή του υδρογόνου. Μέσω κατάλληλης εκμετάλλευσης της ποσότητας του υδρογόνου που παράγεται από τη μεθοδολογία αυτή, μπορούμε να παράγουμε υδρογόνο με αποδοτικότητα παραγωγής που προσεγγίζει το 25%. Η φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου παρουσιάζει ωστόσο και ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο συνίσταται στο γεγονός, ότι παράλληλα με το υδρογόνο, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται κατά τη φωτοσύνθεσή τους παράγουν και ορισμένες ποσότητες από οξυγόνο, το οποίο σε μεγάλες ποσότητες, δρα καταστρεπτικά πάνω στους υπόλοιπους αναερόβιους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς που υπάρχουν πάνω στη Γη. Πάντως, για μικρής και μεσαίας κλίμακας παραγωγή του υδρογόνου, η φωτοβιολογική παραγωγή μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς κανένα πρόβλημα.

Η δημιουργία μοριακών φωτοκαταλυτών που προάγουν την παραγωγή υδρογόνου (H_2) από ομογενή συστήματα έχουν τεράστιες δυνατότητες, που όμως δεν βρίσκουν εφαρμογή στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Η φωτοσύνθεση, παρέχει στη φύση ένα σχέδιο/διαδικασία για τη μετατροπή του φωτός σε χημική ενέργεια από μια αλυσίδα φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων (PET). Χαρακτηριστικό παράδειγμα της φύσης, αποτελούν οι υδρογενάσες, που είναι ένζυμα και εκλύουν H_2 . Αυτές δρουν σε ζευγάρια διαχωρίζοντας φορτία και καταλύοντας την αναστρέψιμη μείωση των πρωτονίων προς παραγωγή H_2 με αξιοσημείωτη επίδοση. Σε μία προσπάθεια να αναπτυχθούν τα τεχνητά μοριακά συστήματα, ένας σημαντικός αριθμός ομοιοπολικά συνδεδεμένων δυάδων δομείται από Fe_2S_2 , το οποίο μιμείται τις [Fe-Fe] υδρογενάσες στην παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, η διαδικασία PET από ευαισθητοποιητή σε μιμητή H_2 ασων έχει παρατηρηθεί μόνο δύο φορές. Η έλλειψη προσέγγιση της PET οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι μιμητές των [Fe-Fe]-υδρογενάσων με το πιο αρνητικά φορτισμένο δυναμικό σε σχέση με το δυναμικό μείωσης διεγερμένης κατάστασης των φωτοευαισθητοποιητών καθιστά την φωτοαναγωγή των [FeFe]-υδρογενάσων θερμοδυναμικά αδύνατη, οδηγώντας έτσι στην ενδομοριακή φωτοχημική παραγωγή H_2 από τα συστήματα αυτά. Πολύ πρόσφατα, έγινε χρήση naphthalenemonoimide (χρωστική) ως μία πολλά υποσχόμενη σύνδεση να μειωθούν οι αρνητικές επιπτώσεις μείωσης του δυναμικού και

σταθεροποίησης των συμπλόκων των [Fe-Fe] υδρογενασών. Από την άλλη πλευρά, έχουν σχεδιασθεί τρεις μοριακές δυάδες με σύμπλοκα ρηνίου(I), που διαθέτουν ένα πιο ισχυρό δυναμικό οξειδοαναγωγής και συνδέονται άμεσα με ένα από τα κέντρα του μιμητή [FeFe]-υδρογενάσης. Ο συνδυασμός του ρηνίου (I) και πορφυρίνων με τους μιμητές [FeFe]-υδρογενάσεων, είναι σε θέση να υλοποιήσει την διαδικασία PET με ευαισθητοποιητές στίς ενεργές θέσεις των [FeFe]-υδρογενασών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό των Fe(I) και Fe(0), που είναι ζωτικής σημασίας για τις επιδόσεις της φωτοβιολογικής παραγωγής H₂. [38]



Εικόνα 13. Αναπαράσταση φωτοβιολογικής παραγωγής υδρογόνου από παραγωγούς.[39]

2.6.1 Τι είναι Φωτοκατάλυση

Φωτοκατάλυση ορίζεται η προαγωγή μιας φωτοαντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη. Η καταλυτική διάσταση μπορεί να αναφέρεται είτε στην ποσότητα των απορροφημένων φωτονίων είτε στην ποσότητα της προστιθέμενης ουσίας.

Διάφοροι όροι χρησιμοποιούνται για να εξηγήσουν αυτές τις αντιδράσεις, όπως:

- Αλυσιδωτές αντιδράσεις προκαλούμενες από μεταφορά ηλεκτρονίων
- Φωτοπαραγόμενες καταλύσεις.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες φωτοκατάλυσης: **η ομογενής**, όπου ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση και **η ετερογενής**, όπου καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα χαρακτηρίζονται από διαφορετικές φάσεις.

Ως καταλύτης χαρακτηρίζεται μία χημική ουσία που αλλάζει τη ταχύτητα χημικής αντίδρασης χωρίς όμως να μεταβάλλεται η ίδια. Μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και επιτρέπει να διεξαχθεί μια σύνθετη αντίδραση με λιγότερη απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον.

Οι ιδιότητες ενός καλού φωτοκαταλύτη είναι οι παρακάτω:

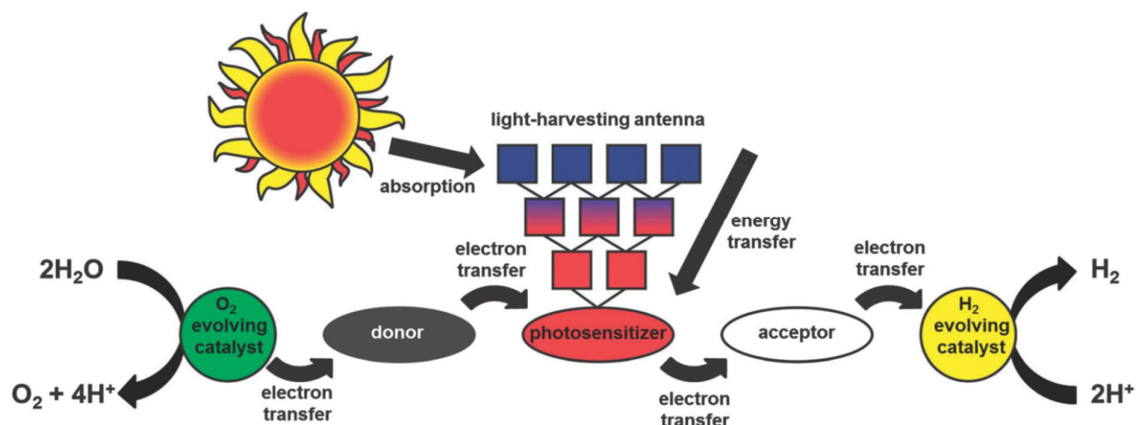
1. Να είναι φωτοενεργός
2. Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί το φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
3. Να είναι βιολογικά και χημικά αδρανής
4. Να είναι φωτοσταθερός
5. Χαμηλού κόστους
6. Μη τοξικός
7. Να μπορεί να αναγεννάται [40]

2.6.2 Παραγωγή Υδρογόνου με ομογενή φωτοκατάλυση

Στην ομογενή φωτοκατάλυση ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα. Στους πλέον χρησιμοποιούμενους ομογενείς καταλύτες ανήκουν το όζον και το αντιδραστήριο Fenton, που είναι μίγμα Fe^{2+} σε H_2O_2 , ένα αποδοτικό οξειδωτικό για ένα μεγάλο φάσμα οργανικών ενώσεων, το οποίο είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η οξειδωτική του ικανότητα είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας των ελευθέρων ριζών του OH^\cdot και της προσβολής από αυτές των οργανικών ουσιών στα προς επεξεργασία απόβλητα.[41]

Στην ομογενή φωτοκατάλυση εμπλέκονται διαδικασίες όπως η μεταφορά ηλεκτρονίου και ενέργειας, καθώς και ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας των επιμέρους βημάτων της αντίδρασης. Σ' αυτό το σύστημα διερευνάται η αντίδραση που περιλαμβάνει έναν φωτοευαισθητοποιητή (ο οποίος φωτοδιεγείρεται στην πρωτογενή φωτοχημική διαδικασία), έναν διαμεσολαβητή (για να διαχωριστούν τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών που δημιουργούνται και να αποφευχθεί ο ανασυνδυασμός τους), έναν ενεργό καταλύτη (για την αναγωγή των πρωτονίων) και ένα δότη ηλεκτρονίων (για τη διατήρηση της αναστρεψιμότητας της συνολικής διαδικασίας).[42]

Η συλλογή ηλεκτρονίων φωτοχημικά γίνεται μέσω χρωμοφώρων, που με τη σειρά τους αντιδρούν με ένα δέκτη ηλεκτρονίων (ή απευθείας με το καταλυτή) μεταφέροντας το ηλεκτρόνιο. Η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας συνήθως γίνεται μέσω της διέγερσης της MLCT (metal to ligand charge transfer) κατάστασης του χρωμοφώρου. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σ'ένα κατάλληλο δέκτη ηλεκτρονίων. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται, παρέχοντας δύο ηλεκτρόνια στον δέκτη. Οι υποκαταστάτες παρέχουν ένα σημείο σύνδεσης μεταξύ των χρωμοφορών που απορροφούν φως και του δέκτη ηλεκτρονίων.[43]



Εικόνα 14. Σχηματική αναπαράσταση της ομογενούς φωτοκατάλυσης.[44],[45]

Φωτοκαταλυτικά συστήματα για την παραγωγή καυσίμων συνδυάζουν τυπικά:

- (i) ένα χρωμοφόρο ή φωτοευαισθητοποιητή (photosensitizer),
- (ii) ένα δέκτη ηλεκτρονίων (acceptor), και
- (iii) ένα καταλύτη (H_2 evolving catalyst).

Αυτά τα συστήματα θα πρέπει να είναι σχεδιασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε μπορούν να εκτελούν καθήκοντα μεταξύ των οποίων:

- 1) απορρόφηση του φωτός σε μια ευρεία περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος,
- 2) αποθήκευση της απορροφούμενης ενέργειας για μια κατάλληλη χρονική περίοδο,
- 3) μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα ενεργό κέντρο, και
- 4) κατάλυση κατάλληλης αντίδρασης για την εκτέλεση του χημικού μετασχηματισμού.

2.6.2.1 Γενικά συστήματα παραγωγής Υδρογόνου

Γενικώς τα φωτοχημικά συστήματα περιέχουν διάφορα σύμπλοκα. Αυτά τα πολυμοριακά συστήματα έχουν μόρια τα οποία επιτελούν μια συγκεκριμένη λειτουργία.

A) Φωτοευαισθητοποιητής PS

Η λειτουργία του φωτοευαισθητοποιητή στο σύστημα είναι να απορροφά το ορατό φως με αποτέλεσμα να διεγείρεται και η διεγερμένη κατάσταση του (PS^*) να έχει χρήσιμες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες.

B) Σύμπλοκο Οξειδοαναγωγής (R)

Το δεύτερο αυτό σύμπλοκο του συστήματος μπορεί να αναχθεί ή να οξειδωθεί με αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή μέσω μιας αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων με σκοπό το σχηματισμό ζεύγους μεταφοράς ηλεκτρονίων, όπως PS^+ , R^- , στην περίπτωση της οξειδωτικής αποδιέγερσης του PS .(Αντίδραση 1)

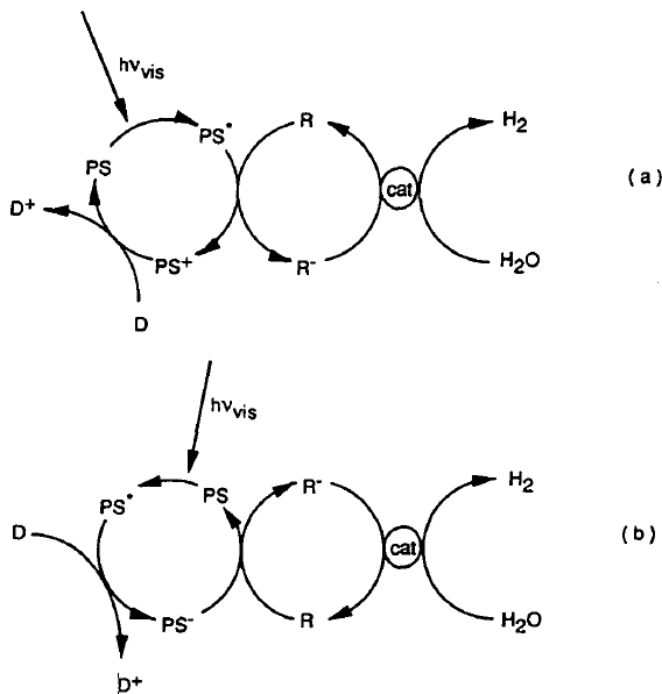


Γ)Καταλύτης οξειδοαναγωγής(Cat)

Ο καταλύτης είναι σε θέση να συλλέξει αρκετά ηλεκτρόνια με απώτερο σκοπό την εύκολη ανταλλαγή των δύο ηλεκτρονίων με το νερό.(Αντίδραση 2)



Με την παρουσία ενός κατάλληλου καταλύτη, ο (R⁻) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό του υδρογόνου (αντίδραση 2) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση του οξειδοαναγωγικού καταλυτικού κύκλου στην φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο από το ορατό φως, την ακτινοβόληση των τεσσάρων ενώσεων του συστήματος PS/ R/ D/ Cat: (α) οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης (β) αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης. [46]

Σε αυτό το σύστημα το σύμπλοκο R δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων μεταξύ του φωτοευαίσθητοποιητή και του καταλύτη. Σημαντική προϋπόθεση για να λάβει μέρος η αντίδραση είναι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό για την αναγωγή των R⁻ να είναι μικρότερο από -0,41 V με pH=7. Πρακτικά σημαντικό πρόβλημα δημιουργεί ο γρήγορος ανασυνδυασμός των ζευγών μεταφοράς. (Αντίδραση 3)



Ένα άλλο πρόβλημα για αυτά τα πολυμοριακά συστήματα είναι η διάρκεια ζωής, η οποία μικραίνει λόγω της διεξαγωγής της αντίθετης αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίου. Άρα σκοπός για την λύση αυτή του προβλήματος είναι η επιβράδυνση αυτής της αντίδρασης. Για την λύση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιείται μια τέταρτη ένωση, ο δότης ηλεκτρονίων (D).

Δ) Δότης ηλεκτρονίων (D)

Ο σκοπός του στο σύστημα είναι να δώσει στον οξειδωμένο φωτοευαισθητοποιητή PS^+ ένα ηλεκτρόνιο για να προκύψει και πάλι ο PS. (Αντίδραση 4)



Ως θυσιαζόμενα συστήματα χαρακτηρίζονται τα συστήματα στα οποία τα προϊόντα οξείδωσης του δότη αποσυντίθενται γρήγορα.

Σύμφωνα με όλα τα προηγούμενα, ο φωτοευαισθητοποιητής, ο καταλύτης και το σύμπλοκο οξειδοαναγωγής ακολουθούν καταλυτικούς κύκλους, ενώ ο δότης ηλεκτρονίων καταναλώνεται όπως και το νερό (H^+). [46]

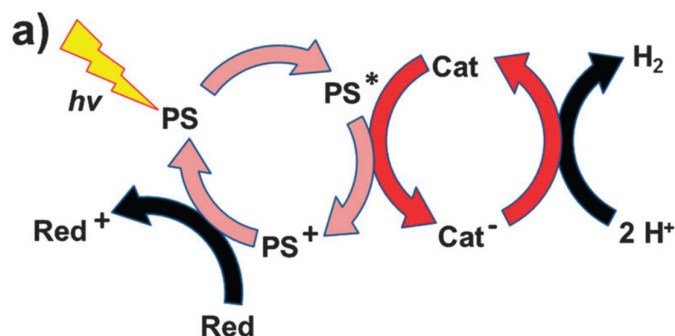
2.6.2.2 Μηχανισμοί Αποδιέγερσης

Σήμερα, στην προσπάθεια βελτίωσης του συστήματος, συντέθηκαν σύμπλοκα που λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων αλλά και ως καταλύτες αναγωγής του νερού.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι δύο σύγχρονοι μηχανισμοί αποδιέγερσης για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από νερό ή κατιόντα H^+ .

A) Οξειδωτικός Μηχανισμός Αποδιέγερσης

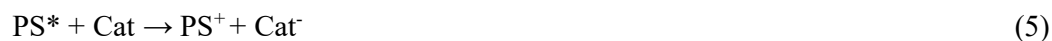
Περιλαμβάνει την οξείδωση της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή PS^* σε PS^+ μέσω του καταλύτη (Cat).



Εικόνα 16. Οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης. [45]

Εδώ λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:

Αρχικά ο PS^* αντιδρά με τον καταλύτη (Cat) για παραγωγή PS^+ και Cat^- .



Έτσι δίνεται η δυνατότητα στον Cat^- να ανάγει τα κατιόντα H^+ προς παραγωγή H_2

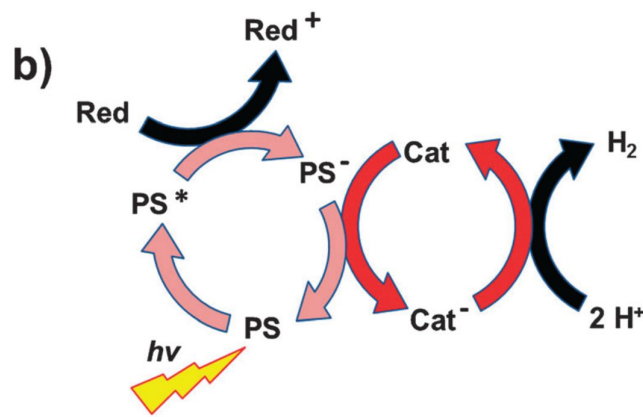


Στην συνέχεια, ο οξειδωμένος φωτοευαισθητοποιητής (PS^+) ανάγεται από τον δότη ηλεκτρονίων (Red) και επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση PS.



B) Αναγωγικός Μηχανισμός Αποδιέγερσης

Περιλαμβάνει την αναγωγή της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή PS^* σε PS^- μέσω του δότη ηλεκτρονίων (Red).



Εικόνα 17. Αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης [45]

Εδώ λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:

Αρχικά, ο διεγερμένος PS^* ανάγεται από τον δότη ηλεκτρονίων (Red)



Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ο οξειδωμένος δότης (Red^+) αποσυντίθεται μη αντιστρεπτά



Στη συνέχεια ο PS^- αντιδρά με τον καταλύτη (Cat) για παραγωγή PS και Cat^-



Έτσι δίνεται η δυνατότητα στον Cat^- να ανάγει τα κατιόντα H^+ προς παραγωγή H_2



2.6.2.3. Στοιχεία των συστημάτων φωτοκαταλυτικής παραγωγής του H₂

A) Φωτοευαισθητοποιητές (PS)

Για τον οξειδωτικό μηχανισμό αποδιέγερσης, το πιο «διάσημο» σύμπλοκο είναι το [Ru(bpy)₃]²⁺, το οποίο λόγω των εξαιρετικών φωτοφυσικών ιδιοτήτων του έχει ευρεία χρήση και έχει μελετηθεί εκτενώς[47]. Για τον αναγωγικό μηχανισμό αποδιέγερσης, το σύμπλοκο [Ru(bpz)₃]²⁺ (όπου bpz=2,2'-διπυραζίνη) είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο[48],[49].

Μια εξίσου σημαντική κατηγορία συμπλόκων, στην ομογενή φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ είναι τα τρικαρβονυλικά σύμπλοκα του ρηνίου του τύπου [Re(CO)₃(NN)X]. Σημαντική είναι η συνεισφορά του B.Probst, Ch. Kolano, P. Hamm και R.Alberto όπου το σύστημα τους περιελάμβανε το [ReBr(CO)₃diimine] ως φωτοευαισθητοποιητή την TEOA ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων και το σύμπλοκο [Co(dmgH)₂] ως καταλύτη, όπου παρατηρήθηκε ότι γινόταν αναγωγική απόσβεση της διεγερμένης μορφής του φωτοευαισθητοποιητή από την TEOA και ακολουθείται από ταχεία μεταφορά ηλεκτρονίων στον καταλύτη, με αποτέλεσμα τα σύμπλοκα του Co(I) να παράγουν H₂ σε μια δευτερεύουσα διεργασία[50]. Έτσι ο Probst, στην προσπάθεια του να βελτιώσει το σύστημα, αντικατέστησε τον οργανικό με υδατικό διαλύτη και χρησιμοποίησε το [Rephen(CO)₃L] ως φωτοευαισθητοποιητή. Επίσης, στην θέση των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν κοβαλοξίμες, στην θέση του δότη ηλεκτρονίων TEOA και ως πηγή πρωτονίων HBF₄ με την χρήση του νερού ως διαλύτη. Η συγκεκριμένη ομάδα, μελέτησε και την εξάρτηση του αζονικού υποκαταστάτη στον φωτοευαισθητοποιητή, με σκοπό την να καταλάβουν το πόσο επηρεάζει ένας αζονικός υποκαταστάτης την αποτελεσματικότητα στην παραγωγή υδρογόνου[51].

Επίσης, έχουν αναφερθεί ως φωτοευαισθητοποιητές μεταλλοπορφυρίνες, μεταλλοφθαλοκυανίνες[52],[53], σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως [52],[54] και βαφές ακριδίνης [55],[56],[57],[58],[59].

Επιπρόσθετα, ένας ακόμα αποδοτικός φωτοευαισθητοποιητής, είναι ο [Ru(bpy)₂dppz]²⁺ (dppz=διπύριδο[3,2-α:2'3'c]φαιναζίνη) ο οποίος χρησιμοποιείται, είτε σε οξειδωτικό μηχανισμό με δότη ηλεκτρονίων το EDTA, είτε σε αναγωγικό μηχανισμό με δότη ηλεκτρονίων το TEOA [60].

Χρήσιμοι φωτοευαισθητοποιητές είναι σύμπλοκα της μορφής $[PtX_2(diimine)]$, (όπου X: αλογονίδιο, κυάνιο, θειολένια, αλκύλια). Αυτά είναι συστήματα d^8 του Pt(II) τα οποία έχουν γεωμετρία επίπεδη τετραγωνική και χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις και μεγάλη διάρκεια ζωής των διεγερμένων καταστάσεων [61],[62],[63].

Τα d σύμπλοκα, θεωρούνται κατάλληλοι φωτοευαισθητοποιητές, λόγω του ότι

- i) Παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις
- ii) Τα βαρέα μέταλλα ευνοούν την ενδοσυστημική διάσχιση (ISC) προς τριπλές καταστάσεις με υψηλές κβαντικές αποδόσεις.
- iii) Οι τριπλές διεγερμένες καταστάσεις παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ζωής
- iv) Είναι φωτοχημικώς σταθερά ενώ είναι κινητικά ασταθή
- v) Παρουσιάζουν συνθετική ευκολία

B) Ομογενείς Καταλύτες

Λόγω της ποικιλίας των ομογενών καταλυτών έχουν αναφερθεί πληθώρα ομογενών συστημάτων.

Η διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα στα συστήματα αυτά είναι η διέγερση του φωτοευαισθητοποιητή με ορατό φως, με σκοπό την δημιουργία ενός εκ των συστατικών σε ασταθές ενδιάμεσο, το οποίο θα αποσυνδεθεί και θα αποδώσει H_2 και την αρχική ένωση. Η ένωση αυτή λειτουργεί ως ομογενής καταλύτης. Ως ομογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως ανόργανες ενώσεις, όπως οι ομογενείς καταλύτες υδρογόνωσης, οι οποίοι λόγω του μεταλλικού τους κέντρου παρουσιάζουν διαφορετικές καταστάσεις οξειδωσης μέσα στον καταλυτικό κύκλο με την δυνατότητα σχηματισμού ενός ενδιάμεσου υδριδίου το οποίο είναι ασταθές στο διάλυμα με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του υδρογόνου. Το 1979 είναι η πρώτη αναφορά σε ομογενείς καταλύτες οι οποίοι είναι σύμπλοκα Co(II) και $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ [62],[64]. Άλλα σύμπλοκα του Co(II) όπως το $[Co(bpy)_3]^{2+}$ [65],[66] και κοβαλοξίμες [67] χρησιμοποιήθηκαν σε ομογενή συστήματα την προηγούμενη δεκαετία.

Στην εποχή μας, οι επιστήμονες έχουν εστιάσει σε ηλεκτροκαταλύτες που ανάγουν πρωτόνια όπως καταλύτες κοβαλοξίμες που παρασκευάζονται από διμέθυλο-γλυοξίμη, οι οποίοι έχουν το προσόν να λειτουργούν σε χαμηλά δυναμικά. Άλλοι καταλύτες όπως $[Co(dmgH)_2(py)Cl]$ έχουν την δυνατότητα εξίσου καλής συμπεριφοράς τόσο σε φωτοχημικά όσο και σε ηλεκτρολυτικά συστήματα [68].

Γ) Δότες ηλεκτρονίων

Ο θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων D έχει μεγάλη σπουδαιότητα στο καταλυτικό σύστημα επειδή επηρεάζει τις εξής ιδιότητες του μέσου αντίδρασης

I) pH

II) Διηλεκτρική σταθερά

III) Ιξώδες

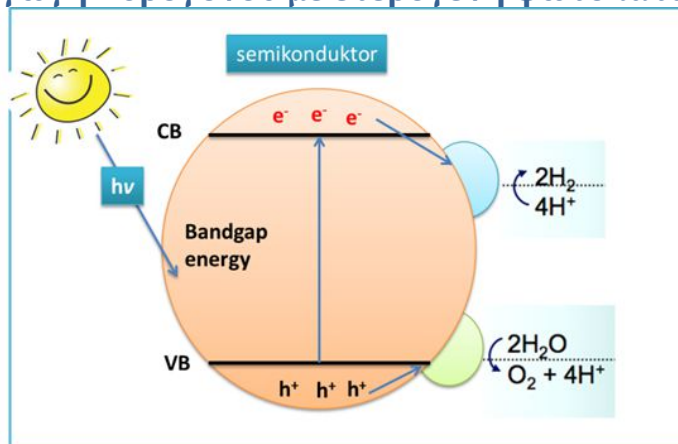
Με αποτέλεσμα αυτές οι ιδιότητες να επιδρούν στα ποσοστά των μεταφορών ηλεκτρονίων και στο σχηματισμό μεταλλουδριδίων [69]. Στο σύστημα με $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως φωτοευαισθητοποιητή και με καταλύτη $[\text{Co}(\text{bdt})_2]$, σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ χρησιμοποιήθηκε ως δότης ασκορβικό οξύ και ο ρόλος του ήταν να επιτρέψει την διερεύνηση της αποτελεσματικότητας, των συνιστωσών του συστήματος και τον μηχανισμό της αντίδρασης στην αναγωγική διάσπαση του νερού. Παλαιότερα, συστήματα με $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως φωτοευαισθητοποιητή και ασκορβικό οξύ προχώρησαν μέσω μιας αναγωγική πορείας με φωτοδιέγερση του χρωμοφόρου για να δώσει $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ και στη συνέχεια ανάχθηκε το ασκορβικό οξύ για να παραχθεί $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ το οποίο στην συνέχεια ανάγει τον καταλύτη [70],[71].

Έχουν δοκιμασθεί διάφορες κατηγορίες οργανικών ενώσεων ως δότες ηλεκτρονίων, με σημαντικότερους το TEA, το οποίο έδωσε υψηλές αποδόσεις υδρογόνου σε σύστημα με τρεις ενώσεις $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{TEA}/\text{PtO}_2$ και το DMA [72].

Δ) Διαλύτες

Είναι κρίσιμος ο ρόλος τους στο φωτοχημικό σύστημα κυρίως σε συγκεκριμένες περιπτώσεις λόγω της ιδιαίτερης επίδρασης τους στη σταθερότητα των καταλυτών. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης στις ιδιότητες του φωτοευαισθητοποιητή λόγω των αλληλεπιδράσεων Coulomb. Ένας παράγοντας σταθεροποίησης ή αποσταθεροποίησης του συστήματος αποτελεί η ικανότητα υποκατάστασης του διαλύτη.

2.6.3 Παραγωγή Υδρογόνου με ετερογενή φωτοκατάλυση



Εικόνα 18. Σχηματική απεικόνιση ετερογενούς φωτοκατάλυσης [73].

Αρχικά, το ηλιακό φως προσπίπτει πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου εκεί απορροφάται προς το εσωτερικό αυτού με τη βοήθεια από μια ειδική σκούρα βαφή που βρίσκεται επικαλυμμένη στην εξωτερική του επιφάνεια και η οποία μεγιστοποιεί την απορρόφηση του προσπιπόμενου πάνω σ' αυτό ηλιακού φωτός. Αφού το ηλιακό φως διαπεράσει τη βαφή του ημιαγωγού και εισέλθει στο εσωτερικό αυτού (στη ζώνη σθένους). Λόγω της ηλεκτρικής διέγερσης που προκαλεί εκεί στα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού (π.χ. TiO_2), δημιουργεί πολυάριθμα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Στη συνέχεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που σχηματίζονται στο εσωτερικό του ημιαγωγού, μεταπηδούν στη «ζώνη» αγωγιμότητας ενός λεπτού μεταλλικού στρώματος που βρίσκεται σε επαφή με την εσωτερική επιφάνεια του λεπτού υμενίου και από τη «ζώνη» αυτή μέσω ενός καταλύτη παράγεται τελικά το υδρογόνο (Εικόνα 18).[73]

Κεφάλαιο 3

Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου

3.1. Αποθήκευση υδρογόνου (και τεχνολογίες επιτήρησης και ασφάλειας)

Η εμπορικά βιώσιμη τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου θεωρείται ως μια από τις πιο κρίσιμες προκλήσεις από τεχνολογική άποψη, στην αποδοτική χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακό φορέα [37]. Το H_2 περιέχει περισσότερη ενέργεια κατά βάρος από κάθε άλλη ουσία. Δυστυχώς όμως, επειδή είναι το πιο ελαφρύ χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα, έχει επίσης και πολύ χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου. Είναι αναμενόμενο ότι η οικονομία του υδρογόνου απαιτεί δύο τύπους συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου, έναν για στατικές εφαρμογές και έναν για κινητές εφαρμογές (οχήματα). Κάθε σύστημα έχει τις δικούς του περιορισμούς και απαιτήσεις. Ωστόσο, είναι αποδεδειγμένο ότι οι κινητές εφαρμογές είναι πολύ πιο απαιτητικές αντιμετωπίζοντας τις παρακάτω ανάγκες [74]:

Υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο υδρογόνου ανά μονάδα όγκου, εξαιτίας περιορισμών χώρου και βάρους, ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία.

- Χαμηλές πιέσεις λειτουργίας για λόγους ασφαλείας.
- Θερμοκρασία λειτουργίας από $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ως $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Υψηλούς ρυθμούς φόρτισης και αποφόρτισης του υδρογόνου για εφοδιασμό των οχημάτων σε σύντομους χρόνους.
- Σχετικά χαμηλό κόστος του συστήματος αποθήκευσης

Οι σύγχρονες εμπορικά εφαρμόσιμες τεχνολογίες αποθήκευσης H_2 έχουν επικεντρωθεί σε δοχεία υψηλής πίεσης (250-700 bar) ή σε υγρό υδρογόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (20-30 K). Αποθήκευση του υδρογόνου σε υδρογονανθράκες αποτελεί μια πιθανή εναλλακτική λύση, αποδοτική σε κόστος, αλλά μόνο για στατικές εφαρμογές [75]. Η χρήση προηγμένων υλικών για την αποθήκευση του υδρογόνου που περιλαμβάνουν προσροφητές, μεταλλικά και χημικά υδρίδια κλπ, μπορεί να αποτελέσει μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου:

1. Αποθήκευση με συμπίεση σε φιάλες αερίου υψηλής πίεσης

Η αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου (Compressed Gas Hydrogen-CGH₂) αποτελεί εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία αποθήκευσης. Με δεδομένο ότι το υδρογόνο έχει χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου, πρέπει να συμπιεστεί σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε να αποθηκευτεί επαρκής ποσότητα υδρογόνου σε περιορισμένο όγκο ένα πρόβλημα που συναντάται ιδιαίτερα σε κινητές εφαρμογές. Επιπλέον το υδρογόνο δεν θα πρέπει να θεωρείται ιδανικό αέριο για πιέσεις μεγαλύτερες των 150 bar [76] Οι πιέσεις στις οποίες το υδρογόνο αποθηκεύεται στις συγκεκριμένες φιάλες κυμαίνονται συνήθως στα 34473,78kPa. Κάτω από αυτές τις πιέσεις, το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα η οποία είναι περίπου 36kg/m³, σχεδόν η ποσότητα όταν είναι σε υγρή κατάσταση και υπό θερμοκρασία κορεσμού (T=32,976K, P= 7,04kPa και ρ=31,43kg/m³). [77] Η μέγιστη πίεση που έχει επιτευχθεί κατά την αποθήκευσή του σε αέρια κατάσταση είναι 68,95MPa. Οι φιάλες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και στην τεχνολογία παραγωγής ενέργειας υδρογόνου κατασκευάζονται από πολλαπλά ομοκυλινδρικά μεταλλικά τοιχώματα, γιατί οι πιέσεις στο εσωτερικό τους είναι πολύ υψηλές για να τις συγκρατήσει ένα μόνο εξωτερικό μεταλλικό τοίχωμα, όπως συμβαίνει στις κοινές φιάλες αερίου πιέσεων των υπόλοιπων αερίων. Για την ενίσχυση της ανθεκτικότητάς τους χρησιμοποιούνται και εξωτερικά τοιχώματα κατασκευασμένα από νανοσωλήνες άνθρακα ή με επιχρύσωση εσωτερικών τοιχωμάτων (αύξηση των πιέσεων συμπίεσης στα 6895MPa). Στην Εικόνα 6 και 19 απεικονίζεται μια τυπική διάταξη φιαλών αποθήκευσης αερίου υδρογόνου που χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία.



Εικόνα 19. Πρωτότυπο δοχείο που περιέχει συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο [78], [79]

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου και οι υψηλές πιέσεις που χρειάζονται. Επιπλέον, οι περισσότερες φιάλες χρησιμοποιούν κράματα χαλκού ή αλουμινίου γιατί φιάλες από σίδηρο ή τιτάνιο δεν είναι κατάλληλες καθώς το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει θρυματοποίηση. [80]

2. Αποθήκευση με υγροποίηση

Η αποθήκευση υγρού υδρογόνου (LH_2) αποτελεί μια επίσης εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία. Υγρό υδρογόνο αποθηκεύεται σε ατμοσφαιρική πίεση σε κρυογενικές δεξαμενές σε θερμοκρασία 20,3 K με πυκνότητα $70,8 \text{ Kg/m}^3$, η οποία είναι σχεδόν διπλάσια της πυκνότητας του συμπιεσμένου υδρογόνου στα 700 bar. Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στο εσωτερικό τους, επιτυγχάνονται με τη βοήθεια διαφόρων αερίων (π.χ. υγρό οξυγόνο, αργό, άζωτο, αιθυλένιο κ.τ.λ.), όπου λόγω του χαμηλού σημείου υγροποίησής τους, έχουν τη δυνατότητα να αφαιρούν

θερμότητα από άλλα υλικά με υψηλότερο σημείο υγροποίησης. Οι υψηλές και σταθερές πιέσεις οφείλονται σε διατάξεις στεγανοποίησης των δεξαμενών. Η πυκνότητα που αποκτά το υγρό υδρογόνο είναι $70,6\text{kg/m}^3$ (μεγαλύτερη από εκείνη που έχει στη στερεή κατάσταση στο σημείο τήξης του).

Η αποθήκευση του ως υγρό είναι μια εξώθερμη διαδικασία και η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται, εξαρτάται από το τελικό σημείο στο οποίο σταματάει η υγροποίηση του αερίου υδρογόνου και ο ρυθμός έκλυσης από το εκάστοτε σημείο της υγροποίησης.

Με βάση τα πυρηνικά spin έχουμε 2 ομάδες υδρογόνου. Αν $I=0$ (αντιπαράλληλα πυρηνικά spin) έχουμε το πάρα-υδρογόνο και για $I=1$ (παράλληλα πυρηνικά spin) έχουμε το όρθο-υδρογόνο. Σε θερμοκρασία δωματίου 25% του υδρογόνου βρίσκεται στην πάρα μορφή του και το υπόλοιπο 75% στην όρθο. Οι δύο αυτές μορφές διαφέρουν στην ενέργεια και επομένως στις φυσικές ιδιότητες τους. Η θερμοκρασία τήξης και βρασμού του παρα-υδρογόνου διαφέρουν κατά 0,1K από αυτές του όρθο-υδρογόνου. Όταν το υδρογόνο ψύχεται από τη θερμοκρασία δωματίου στη θερμοκρασία βρασμού του 21,2K), το όρθο-υδρογόνο από το αρχικό ποσοστό του 75% μειώνεται σε 50% αρχικά σε θερμοκρασία των 77K. Η μετατροπή από τη μια μορφή στην άλλη είναι εξαιρετικά αργή, με χρόνο ημιζωής μεγαλύτερο από έτος για τη θερμοκρασία των 77K. Η μετατροπή αυτή είναι εξώθερμη και η θερμότητα η οποία παράγεται από τη θερμοκρασία. Αν αρχικά αποθηκευτεί υγρό υδρογόνο σε κάποια δεξαμενή κατά τη μετατροπή από το ένα είδος υδρογόνου στο άλλο θα εκλυθεί θερμότητα η οποία θα προκαλέσει την εξάτμιση του υγρού υδρογόνου. Η λύση σε αυτό είναι η μετατροπή επιταχύνεται καταλυτικά από κατάλληλες επιφάνειες παραμαγνητικών υλικών (όπως βολφράμιο, οξείδιο του χρωμίου). Η διαδικασία μπορεί να κρατήσει μέχρι και μερικά λεπτά ενώ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου παραμένει ανεπηρέαστος.

Μία κρυογενική δεξαμενή 68 lt μπορεί να περιέχει περίπου 5 kg/L H_2 , το οποίο είναι επαρκές για να κινήσει ένα επιβατικό αυτοκίνητο για απόσταση 500 km. Δεξαμενές LH_2 μπορούν να πληρωθούν σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα και είναι πολύ πιο ασφαλείς σε κρυογενικές θερμοκρασίες από ότι οι υψηλής πίεσης δεξαμενές υδρογόνου. Το κύριο μειονέκτημα της αποθήκευσης υγροποιημένου υδρογόνου είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με τις διαδικασίες ρευστοποίησης και

τη συνεχή «εξάτμιση» κατά την αποθήκευση [78]. Για αυτό, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου δεν τίθεται θέμα κόστους ενώ παράλληλα χρειάζεται να γίνει κατανάλωση του υδρογόνου σε μικρό χρονικό διάστημα, όπως σε διαστημικές εφαρμογές. [81]

3. Αποθήκευση σε προηγμένα υλικά

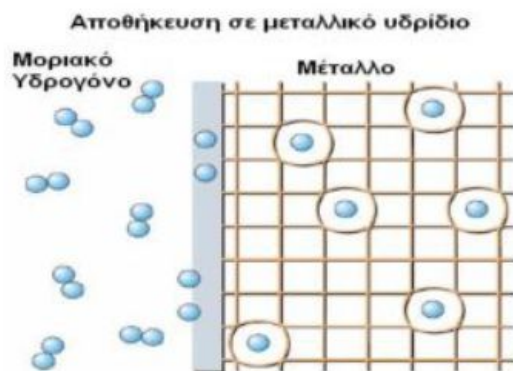
Μια εναλλακτική λύση στις παραδοσιακές μεθόδους αποθήκευσης υδρογόνου αποτελεί η αποθήκευση υδρογόνου σε προηγμένα στερεά υλικά τα οποία λειτουργούν ως μικρο-δεξαμενές αποθήκευσης του υδρογόνου σε ατομική ή μοριακή μορφή. Η παραπάνω μέθοδος αποθήκευσης αναφέρεται συχνά ως μέθοδος αποθήκευσης «στερεού» υδρογόνου διότι το υδρογόνο αποτελεί μέρος του στερεού υλικού μέσω φυσικοχημικών δεσμών.[78]



Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του υψηλού κόστους για την διάθεση της πρώτης ύλης, δηλαδή του στερεού άνθρακα.

4. Αποθήκευση σε μέταλλα και κράματα μετάλλων.

Η αποθήκευση του υδρογόνου σε μέταλλα και κράματα μετάλλων είναι μια μέθοδος από ανακαλύφθηκε σχετικά πρόσφατα. Τα σύνθετα μεταλλικά σώματα που σχηματίζονται από αυτά, περιγράφονται με τον όρο μεταλλικά υδρίδια. Οι ενώσεις αυτές έχουν μεγάλες αποθηκευτικές δυνατότητες και όταν γίνεται αντιστρεπτό τότε συμβαίνει αποτελεσματική αποθήκευση. Στην **Εικόνα 20**, φαίνεται η κατανομή των ατόμων του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου. [82]



Εικόνα 20. Κατανομή των ατόμων του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου.[82]

Εκτός από τα καθαρά μέταλλα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και σε σύμπλοκα μετάλλων. Το υδρίδια που προκύπτουν ονομάζονται σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων ή υδρίδια συμπλοκοποιημένων κραμάτων και δημιουργούνται από μέταλλα μετάπτωσης (κυρίως των ομάδων 3 έως 12 του περιοδικού πίνακα, πχ. Fe, Ni, Mn και ο Cu) και μη μετάπτωσης (κυρίως των ομάδων 1,2 και 13 του περιοδικού πίνακα, πχ. Li, Na, Mg, Al) με το υδρογόνο. [83] Ο γενικός τύπος που περιγράφει τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια είναι: $M_xM'_yH_n$, όπου x και y είναι οι αριθμοί σύνταξης με τους οποίους συμμετέχουν τα μέταλλα μεταπτώσεως του M και M' αντίστοιχα, ενώ το n ο αριθμός σύνταξης που συμμετέχει το υδρογόνο. Μερικά παραδείγματα είναι το σύμπλοκο υδρίδιο σιδήρου μαγνησίου (Mg_2FeH_6) και το σύμπλοκο υδρίδιο νικελίου-μαγνησίου $MgNiH_4$.

Για κράματα μετάλλων μη μετάπτωσης ο γενικός τύπος είναι : $M(M'H_4)_n$, μερικά παραδείγματα αποτελούν $NaAlH_4$ και $LiAlH_4$.

Γενικά, και για τις 2 κατηγορίες ενώσεων ισχύει ότι μπορούν να αποθηκεύσουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου στη μάζα τους. Συγκεκριμένα, για το $NaAlH_4$ το οποίο μπορεί να αποθηκεύσει υδρογόνο σε ποσοστό 7,5%κ.β. της συνολικής του σύστασης.

Η σταθερότητα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων παίζει καθοριστικό ρόλο στην ευκολία με την οποία απορροφούν το υδρογόνο στη μάζα τους ή το αποβάλλουν από αυτή κατά την αντίστροφη διαδικασία της αποδέσμευσης. Τα μεταλλικά υδρίδια διακρίνονται σε 2 κατηγορίες:

- I. Πολύ σταθερά, όπου η απορρόφηση του υδρογόνου γίνεται εύκολα, ενώ η αποδέσμευση του απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (πχ. LiH , TiH_2 , CaH_2 , ZrH_2),
- II. Πολύ ασταθή, όπου η απορρόφηση στη μάζα τους απαιτεί υψηλές πιέσεις, ενώ η αποδέσμευση γίνεται εύκολα (πχ. AlH_3 και $LiAlH_4$).

Οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε ασταθή μεταλλικά υδρίδια είναι συχνά τόσο υψηλές, ώστε η υδρογόνωση να επιτυγχάνεται μόνο μέσω διαφόρων ενδιάμεσων αντιδράσεων. Ενώ, οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε σταθερά μεταλλικά υδρίδια είναι συνήθως μικρότερες και ο σχηματισμός τους επιτυγχάνεται με απευθείας δέσμευση του στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος. [84]

Η αύξηση της αντιστρεπτότητας της αποθήκευσης του υδρογόνου επιτυγχάνεται είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης θερμοκρασίας αποδέσμευσης (για τα σταθερά μεταλλικά υδρίδια), είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης πίεσης απορρόφησης του σε αυτά (για τα μη σταθερά μεταλλικά υδρίδια).

5. Αποθήκευση υδρογόνου σε «καθαρά» νανοκρυσταλλικά μέταλλα και σε νανοκρυσταλλικά μεταλλικά κράματα – Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου.

Πολλές ενώσεις μεταλλικών υδριδίων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση υδρογόνου παραόλο που αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες

υδρογόνου, λόγω της χαμηλής κινητικής αποδέσμευσης του υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες. Επιπλέον, λόγω της ευκολίας που αντιδρούν με το οξυγόνο, σχηματίζουν στρώματα από οξειδία στο εξωτερικό τους τα οποία εμποδίζουν γενικά το υδρογόνο να εισέλθει στη μάζα τους ή να εξέλθει από αυτή, με αποτέλεσμα να απαιτείται η εφαρμογή της διαδικασίας της ενεργοποίησης πριν την αποθήκευση ή την αποδέσμευση του H₂. Προκειμένου να επιλεγεί ένα μεταλλικό υλικό ως ικανό αποθηκευτικό μέσο του υδρογόνου, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω στοιχεία [85]:

- I. Υψηλή ικανότητα αποθήκευσης
- II. Γρήγοροι μηχανισμοί αντίδρασης κατά την απορρόφηση/ εκρόφηση του υδρογόνου.
- III. Γρήγορη και εύκολη ενεργοποίηση
- IV. Μικρή αλλοίωση στη σύσταση της μάζας του, κατά τους συνεχείς κύκλους υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης του.

Παρά τις αντικειμενικές δυσκολίες που παρουσιάζουν τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια, κατά τη χρήση τους σαν αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου, τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά το ενδιαφέρον γι' αυτά, καθώς η δημιουργία της νανοδομής οδήγησε στην εμφάνιση ιδιαίτερων ιδιοτήτων για την αποθήκευση του υδρογόνου.

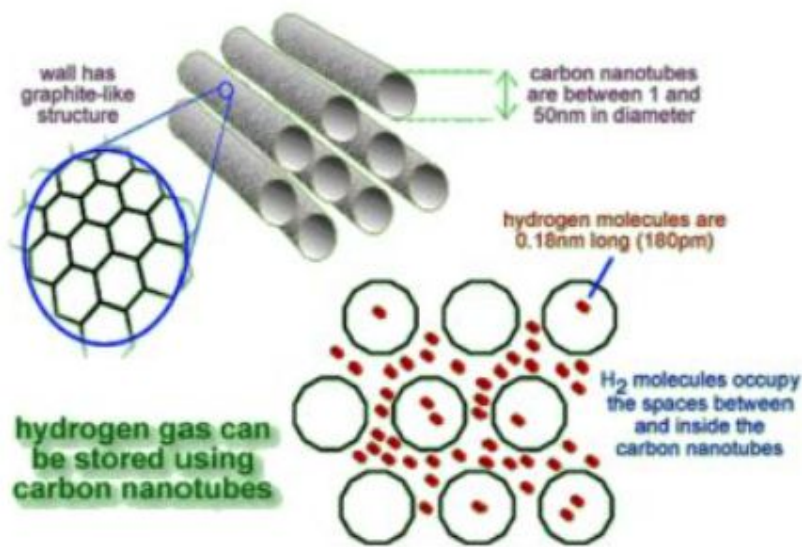
6. Αποθήκευση υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα.

Το υδρογόνο, στα διάφορα νανοκρυσταλλικά υλικά, μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορες ανθρακικές ενώσεις οι οποίες, προκειμένου να δεσμεύουν το H₂ αποτελεσματικότερα στο εσωτερικό τους, πρέπει να είναι σε διαστάσεις νανομέτρου.

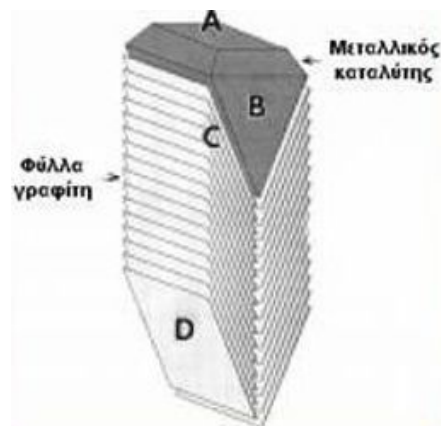
6.1. Οι κρυσταλλικές και νανοδομημένες μορφές του άνθρακα.

Δύο από τις σημαντικότερες και πολυπληθέστερες κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα, που βρίσκονται ελεύθερες στη φύση, αποτελούν το διαμάντι και ο γραφίτης. Το διαμάντι σχηματίζεται από πολυάριθμα άτομα του άνθρακα, καθένα από τα οποία περιγράφεται από 4 υβριδικά τροχιακά sp³ στο άτομο του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το διαμάντι να συγκροτείται από ένα τριδιάστατο κρυσταλλικό δίκτυο, με αποτέλεσμα, το διαμάντι να συγκροτείται από ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό δίκτυο, με αποτέλεσμα να εμφανίζει την γνωστή κρυσταλλική και λαμπερή όψη που το χαρακτηρίζει. Ο γραφίτης αποτελείται από πολυάριθμα άτομα του άνθρακα, τα οποία όμως περιγράφονται το καθένα από 3 υβριδικά τροχιακά sp² στο άτομό τους, με αποτέλεσμα να ενώνονται μεταξύ τους σε πολυάριθμους εξαμελείς δακτυλίους και να σχηματίζουν επίπεδα φύλλα μέσα σ' αυτόν. Τα επίπεδα αυτά φύλλα έλκονται μεταξύ τους μέσα στη μάζα του γραφίτη, με δεσμούς Van Der Waals οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Εκτός όμως από το διαμάντι και τον γραφίτη, ο άνθρακας μπορεί να υπάρξει και σε μερικές άλλες κρυσταλλικές μορφές, οι οποίες δεν υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στη φύση και κυρίως τις συνθέτουμε. Αυτές είναι οι νανοίνες, τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες

του άνθρακα, στις οποίες παρουσιάζονται κοινά χαρακτηριστικά, χαρακτηρίζονται από νανοδομή και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση του υδρογόνου. Από τις τρεις αυτές νανοδομημένες μορφές του άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες και νανοίνες) το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την τεχνολογία του υδρογόνου παρουσιάζουν, μέχρι στιγμής, οι νανοσωλήνες και νανοίνες). Σημαντικό να αναφέρουμε ότι τόσο οι νανοσωλήνες, όσο τα φουλερένια και οι νανοίνες του άνθρακα, εξασφαλίζουν πολύ μεγαλύτερη ασφάλεια, κατά την αποθήκευση του υδρογόνου, σε σχέση με τις συνηθισμένες μεθόδους αποθήκευσης του (αέρια και υγρή). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το αποθηκεύουν προσροφημένο μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και υπό αρκετά χαμηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. [86]



Εικόνα 21. Αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα. [87]

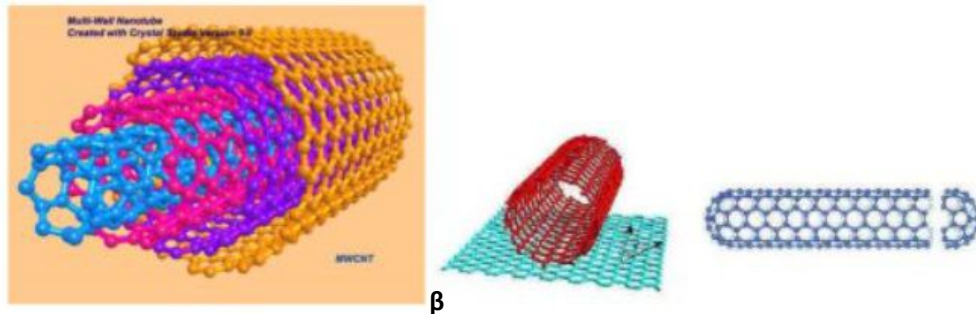


- Εικόνα 22. Νανοίνες άνθρακα: Στρώματα γραφίτη με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Μεγάλης έκτασης επιφάνειες που αποτελούν θέσεις για προσρόφηση αερίου υδρογόνου.

6.2 Νανοςωλήνες του άνθρακα

Οι νανοςωλήνες του άνθρακα αποτελούνται από ομόκεντρους κοίλους κυλίνδρους από γραφίτη με πενταμέλεις δακτύλιους. Πολλοί μαζί σχηματίζουν συστοιχία. Μονοφλοιώδεις (single-wall nanotubes ή SWNT), Πολυφλοιώδεις (multi-wall nanotubes ή MWNT). Το υδρογόνο συγκρατείται κυρίως με δεσμούς Van der Waals

1. ανάμεσα στα επίπεδα του γραφίτη
2. στην επιφάνεια μονοφλοιικών ή στην εξωτερική επιφάνεια πολυφλοιικών



Εικόνα 23. Νανοςωλήνες άνθρακα: α. πολυφλοιώδη νανοςωλήνες άνθρακα (MWNT), β. Μονοφλοιώδη νανοςωλήνες άνθρακα (SWNT), όπου κατασκευάστηκε από ένα μοναδιαίο επίπεδο γραφίτη.[88-89]

Οι πολυφλοιώδεις νανοςωλήνες του άνθρακα αποτελούνται από έναν κεντρικό σωλήνα ατόμων άνθρακα, ο οποίος περιβάλλεται εξωτερικά από ένα ή περισσότερα ομόκεντρα κυλινδρικά στρώματα από άτομα άνθρακα. Αντίθετα, οι μονοφλοιώδεις νανοςωλήνες, αποτελούνται από έναν μοναδικό κυλινδρικό σωλήνα που συγκροτείται από πολυάριθμα άτομα άνθρακα. Όταν οι νανοςωλήνες του άνθρακα ομαδοποιηθούν προκύπτουν συστοιχίες τους (nanotubes bundles) [90]

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν αέριο μέσα στους νανοςωλήνες του άνθρακα προσροφημένο πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια και όχι απορροφημένο μέσα στη μάζα τους (όπως συμβαίνει με τα μεταλλικά υδρίδια). Η διαδικασία της προσρόφησης μιας οποιασδήποτε αέριας ουσίας μέσα σε ένα στερεό υλικό διαφέρει από την απορρόφησή της μέσα στη μάζα του, Όταν το αέριο υδρογόνο αποθηκεύεται μέσα στα διάφορα μεταλλικά υδρίδια, κατανέμεται στο εσωτερικό τους κατά ομοιόμορφο τρόπο. Αντίθετα, κατά την προσρόφησή τους νανοςωλήνες, το αέριο υδρογόνο κατανέμεται ομοιόμορφα μέσω δέσμησης πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια, χωρίς όμως να υπεισέρχεται στο εσωτερικό τους, δηλαδή η διαφορά μεταξύ της απορρόφησης και της προσρόφησης είναι στο αν διασπάται το υδρογόνο ή όχι αντίστοιχα. Η προσρόφηση του υδρογόνου στους διάφορους νανοςωλήνες άνθρακα μπορεί να γίνει με φυσική προσρόφηση, όπου το υδρογόνο διατηρεί τη

μοριακή του δομή και συγκρατείται από την εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων με δυνάμεις Van Der Waals.

3.2. Μεταφορά και Διανομή υδρογόνου (και τεχνολογίες επιτήρησης και ασφάλειας)

Η χρήση του υδρογόνου σαν φορέα ενέργειας προϋποθέτει τη δυνατότητα μεταφοράς και διάθεσής του εκεί που υπάρχει ζήτηση ενέργειας. Με άλλα λόγια, θα πρέπει να αναπτυχθεί ένα είδος τεχνολογικής υποδομής, που θα εξυπηρετήσει αυτό το στάδιο της οικονομίας του υδρογόνου.

Η τεχνολογία αποθήκευσης, όπως είναι φυσικό, επηρεάζει και τον τρόπο μεταφοράς του υδρογόνου. Μπορεί να μεταφερθεί σαν καθαρή ουσία, δηλαδή υπό τη μορφή του συμπιεσμένου αερίου - HPGH₂ ή του κρυογενικά υγρού υδρογόνου - LH₂, αλλά μπορεί και να μεταφερθεί φυσικά ή χημικά συνδεδεμένο σε μια ουσία μεταφορέα, σύμφωνα με τις τεχνολογίες αποθήκευσης της προηγούμενης ενότητας. Έχει ήδη αναφερθεί, ότι το υδρογόνο έχει μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας, τρεις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της βενζίνης και δύο φορές από αυτή του μεθανίου, όπως επίσης, ότι η κατ' όγκο ενεργειακή του πυκνότητα, είναι πολύ μικρή. Τα χαρακτηριστικά του αυτά, σε συνδυασμό με την απόσταση μεταφοράς και το μέγεθος της μεταφερόμενης ποσότητας, είναι καθοριστικά για την επιλογή της μεθόδου μεταφοράς. Για παράδειγμα, όπως αναφέρουν οι Μπελαντάκης και Χατζηαργυρίου, (2004) [91], οι μεταφορές μικρών ποσοτήτων υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις γίνονται κυρίως στη μορφή του LH₂.

Η τεχνολογία αποθήκευσης του υδρογόνου με τη χρήση μιας ουσίας φορέα, βρίσκεται προς το παρόν σε ερευνητικό στάδιο, επομένως δεν υπάρχουν εμπορικές υλοποιήσεις μεταφοράς υδρογόνου στη μορφή αυτή. Βέβαια, για τις ανάγκες της χημικής βιομηχανίας, μεταφέρεται υδρογόνο, μέσω υγρών υδρογονανθράκων ή της αμμωνίας κλπ, αλλά αυτό στοχεύει σε άλλες χρήσεις του υδρογόνου, όχι στην ενεργειακή. Αυτού του είδους οι μεταφορές υδρογόνου γίνονται στο μεγαλύτερό τους ποσοστό, σε εγκαταστάσεις που βρίσκονται κοντά στον τόπο παραγωγής του, που συνήθως είναι τα διυλιστήρια. Πάντως όπως μέχρι τώρα έχει επισημανθεί, το κόστος της αποδέσμευσης του υδρογόνου από της ουσίες αυτές, είναι υψηλό. Για τις άλλες δύο μορφές αποθήκευσης καθαρού υδρογόνου, το HPGH₂ και το LH₂, μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής μεθόδους μεταφοράς: Για μικρές σχετικά αποστάσεις, οι μεταφορές γίνονται, σε μορφή HPGH₂,

- Μέσω δικτύου σωληνώσεων (HPGH₂).
- Μέσω φορητών δοχείων (HPGH₂) ή κυλίνδρων (HPGH₂) σε container για μικρές αποστάσεις και μικρές ποσότητες.

Για μικρές ποσότητες και μεγάλες αποστάσεις προτιμείται η μορφή του LH₂. Όπως ήδη αναφέρθηκε, στις ΗΠΑ περισσότερο από το 85% της μεταφερόμενης ποσότητας υδρογόνου, είτε οδικώς – είτε σιδηροδρομικώς, βρίσκεται στην μορφή LH₂, ενώ στη μορφή HPGH₂ μεταφέρεται το υπόλοιπο ποσοστό και για αποστάσεις μικρότερες από 300 km. Οι μεταφορές σε μορφή LH₂ γίνονται,

- Μέσω φορτηγών μεταφοράς (LH₂).
- Μέσω τρένων ή πλοίων (LH₂)

3.2.1 Μεταφορά μέσω σωληνώσεων



Εικόνα 24. Δίκτυο σωληνώσεων

Η τεχνολογία του δικτύου σωληνώσεων (εικόνα 24), χρησιμοποιείται από πολύ παλιά για μεταφορά νερού. Με την πάροδο του χρόνου, επεκτάθηκε η χρήση της στη μεταφορά και άλλων υγρών, όπως για παράδειγμα υδρογονανθράκων ή και αερίων όπως το NG. Το πρώτο δίκτυο σωληνώσεων για μεταφορά υδρογόνου κατασκευάστηκε στη Γερμανία, στη Ruhr Valley το 1938. Το δίκτυο αυτό έχει μήκος πάνω από διακόσια χιλιόμετρα και συνεχίζει ακόμα και σήμερα να χρησιμοποιείται από την Air Liquide, εφοδιάζοντας 14 χημικές και πετροχημικές εγκαταστάσεις. Σήμερα, το συνολικό δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς υδρογόνου σε Ευρώπη και ΗΠΑ, υπολογίζεται σε 2400 km και είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο δίκτυο σωληνώσεων που χρησιμοποιείται για την μεταφορά NG. Για παράδειγμα, το δίκτυο μεταφοράς NG μόνο στην Γαλλία, το οποίο επεκτείνεται μέχρι και τον τελικό καταναλωτή (κατοικίες), υπολογίζεται συνολικά στα 165000 km. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι το κόστος μεταφοράς υδρογόνου μέσα από δίκτυο σωληνώσεων είναι περίπου 50% μεγαλύτερο και επιπλέον ότι ο μεταφερόμενος όγκος του υδρογόνου, έχει τρεις φορές μικρότερη ενέργεια από τον αντίστοιχο του NG.[92] Η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί σωληνώσεις μεταφοράς από το 1930. [91] Υπάρχει δίκτυο σωληνώσεων στο Βέλγιο, τη Γαλλία, την Γερμανία, την Ολλανδία, τον Καναδά, τη Βραζιλία, την Σουηδία, τις ΗΠΑ, το Ηνωμένο Βασίλειο και τη Νότια Αφρική. Το αέριο υδρογόνο μεταφέρεται στο δίκτυο σωληνώσεων με πίεση μεταξύ 10 και 100 bar. Υπολογίζεται ότι το μεταφερόμενο υδρογόνο απαιτεί 3,5 φορές υψηλότερη

συμπίεση, για να περιέχει το ίδιο ενεργειακό περιεχόμενο με τον ίδιο όγκο NG. Έχουν μελετηθεί αυτόνομα συστήματα σωληνώσεων διαμέτρου έως και 2 m, με πίεση λειτουργίας μέχρι και τις 120 atm και ρυθμούς λειτουργίας έως και 480 TWh year⁻¹. Η λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος με μήκος 2000 km, απαιτεί για τις ενεργειακές ανάγκες των συμπιεστών (5 έως 6 σταθμοί συμπιεστών), ενέργεια ίση με τη ποσότητα που διαθέτει το 8% του μεταφερόμενου υδρογόνου, δηλαδή περίπου 38 TWh year⁻¹. Στο κόστος των συμπιεστών, για υψηλότερη συμπίεση, οφείλεται κατά το μεγαλύτερο μέρος η αύξηση κόστους σε σύγκριση με το NG. [91] Το κόστος αυτό, μπορεί κάποιες φορές να μειωθεί, αν η τεχνολογία παραγωγής του υδρογόνου, καταλήγει σε προϊόν που ήδη είναι μέχρι κάποιο σημείο συμπιεσμένο, για παράδειγμα παραγωγή υδρογόνου από μια μονάδα ηλεκτρόλυσης υψηλής πίεσης. Μια ενδιαφέρουσα ιδέα είναι η χρησιμοποίηση του ήδη υπάρχοντος δικτύου σωληνώσεων NG για τη μεταφορά του υδρογόνου. Ένα δίκτυο τέτοιου τύπου μπορεί αρχικά, σύμφωνα με τους Haeseldonckx and D'haeseleer [93], να μεταφέρει στην περιοχή της Ευρώπης, ένα αέριο μίγμα NG και υδρογόνου, περιεκτικότητας 17 vol% σε υδρογόνο, χωρίς κανένα πρόβλημα με τις συμβατικές χρήσεις του NG. Αυτό θα εξασφάλιζε το απαραίτητο χρονικό διάστημα, κατά το οποίο θα μπορούσαν να διαμορφωθούν νέα πρότυπα καυστήρων, μπόιλερ και μηχανών κίνησης, για ένα νέο πλουσιότερο σε υδρογόνο ενεργειακό μίγμα. Βέβαια η χρήση του δικτύου σωληνώσεων του NG, για μεταφορά μίγματος με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο, απαιτεί επιπλέον και αλλαγή του τύπου των συμπιεστών, από φυγοκεντρικούς σε εμβολοφόρους υψηλότερης συμπίεσης. Σύμφωνα με τους Ngô and Natowitz [92], η συνηθισμένη διάμετρος των σωλήνων ενός δικτύου μεταφοράς κυμαίνεται μεταξύ 10 και 30 cm. Το κόστος αυτού του είδους των σωλήνων είναι γύρω στο 1 M€ km⁻¹ (διάμετρος 30 cm). Το κόστος μεταφοράς ενέργειας με φορέα το υδρογόνο και με σωλήνες αυτού του είδους, είναι το ίδιο περίπου, με το αντίστοιχο της μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας μέσω καλωδιώσεων. Υπολογίζεται ότι για τη δημιουργία ενός δικτύου σωληνώσεων στις ΗΠΑ, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο σαν καύσιμο για τα αυτοκίνητα, απαιτείται μια επένδυση ύψους 260 δισεκατομμυρίων δολαρίων. Το κόστος αυτό, αν και είναι σημαντικό, είναι συγκρίσιμο με το κόστος για τη διανομή του NG. Υπάρχει όμως μια βασική διαφορά υλοποίησης ανάμεσα στα δύο δίκτυα σωληνώσεων, του NG και του HPGH₂. Το δίκτυο σωληνώσεων του NG, αναπτύχθηκε και συνεχίζει να αναπτύσσεται σταδιακά, σύμφωνα με τη ζήτηση του τελικού καταναλωτή, ενώ αν υπολογιστεί για παράδειγμα η αυτονομία των αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν υδρογόνο σαν καύσιμο σε μια μεγάλη περιοχή, θα πρέπει να αναπτυχθεί στην περιοχή αυτή, όλο το δίκτυο σωληνώσεων διανομής ταυτόχρονα.

3.2.2 Μεταφορά μέσω φορτηγών δοχείων (HPGH₂) ή κυλίνδρων (HPGH₂) σε container

Για την κάλυψη μικρών αναγκών σε υδρογόνο και μικρές αποστάσεις μεταφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπιεσμένο σε κυλίνδρους υδρογόνο.



Εικόνα 25. Κύλινδροι αποθήκευσης HPGH₂ και φορητά δοχεία

Οι κύλινδροι μπορούν να μεταφέρονται σε κοντέινερ μέσω φορητών ή τρένων. Μια εναλλακτική λύση είναι η χρήση φορητών – δοχείων για HPGH₂. Στην τελευταία περίπτωση θα πρέπει να υπάρχει η ανάλογη υποδομή στον παραλήπτη για τη μεταφορά του HPGH₂. Χαρακτηριστική είναι η **εικόνα 25**.

3.2.3 Μεταφορά μέσω φορητών μεταφοράς (LH₂) – Ρυμουλκούμενες δεξαμενές



Εικόνα 26. Μεταφορά LH₂ με φορητό

Ένα συγκριτικό πλεονέκτημα αποθήκευσης και μεταφοράς LH₂, είναι ότι η ίδια ποσότητα υδρογόνου, καταλαμβάνει χίλιες φορές μικρότερο όγκο σε NTP, σε σχέση με το HPGH₂. Ο τρόπος αυτός μεταφοράς υδρογόνου χρησιμοποιείται σήμερα για να εξυπηρετήσει τις ανάγκες της ναυτιλίας και της βιομηχανίας ηλεκτρονικών. Φορητά 40 tn με ρυμουλκούμενες δεξαμενές μεταφέρουν τυπικά 3,5 tn LH₂, με κόστος κάπου ανάμεσα στα 2 και 4 €/GJ. Η απαραίτητη ενέργεια καυσίμου για να μεταφερθεί ένα φορητό 40 tn σε απόσταση 150 km, φθάνει περίπου το 20% της ενέργειας που περιέχεται στο μεταφερόμενο LH₂. [92] Το πλεονέκτημα φυσικά της μεθόδου είναι το κόστος επένδυσης. Το κόστος ενός φορητού αυτού του είδους είναι περίπου 250000 € συγκρινόμενο με το 1000000 € / km σωλήνα, σε δίκτυο σωληνώσεων. Αυτή η μέθοδος μεταφοράς έχει επιλεγεί για το Ευρωπαϊκό διαστημικό πρόγραμμα. Χρησιμοποιούνται δεξαμενές 300 m³ και 600 m³ για μεταφορά LH₂ από τις εγκαταστάσεις υγροποίησης στην εξέδρα εκτόξευσης. [91] Χαρακτηριστική είναι η **Εικόνα 26**.

3.2.4. Σιδηροδρομική ή ακτοπλοϊκή μεταφορά (LH₂)

Εάν οι ανάγκες για μεταφορά LH₂ αυξηθούν δραματικά, τότε εκτός από τα φορτηγά μπορεί να χρησιμοποιηθούν ο σιδηρόδρομος και τα πλοία. Ο σιδηρόδρομος έχει μικρότερο κόστος, το οποίο υπολογίζεται από τους Ngô and Natowitz, (2016), [92] μεταξύ 0,5 και 1,25 €/GJ. Στο αμερικανικό διαστημικό πρόγραμμα χρησιμοποιούνται δεξαμενές με LH₂, μεταφερόμενες με φορτηγά πλοία. Αναλυτικότερα η μεταφορά LH₂ με πλοίο μπορεί να γίνει με: [91]

- Ενσωματωμένες στο πλοίο δεξαμενές (κρυογενικές) LH₂, οι οποίες εκκενώνονται στις στάσιμες δεξαμενές αποθήκευσης στο λιμάνι.
- Εκφόρτωση κινητών δεξαμενών αποθήκευσης LH₂ από το πλοίο στο λιμάνι και παραλαβή των άδειων δεξαμενών
- Παράδοση σύμφωνα με προτυποποιημένα (ISO) κοντέινερ χρησιμοποιώντας το συνηθισμένο προτυποποιημένο μηχανισμό ανύψωσης.
- Παράδοση μέσω υπερμονωμένων σωληνώσεων υπό κενό.

3.2.5 Διανομή του υδρογόνου.

Το είδος της τελικής διανομής του αποθηκευμένου υδρογόνου, αφορά περισσότερο τη χρήση του στην κίνηση. Αυτό φυσικά δεν μπορεί να αποκλείσει και τη χρήση μικρών ποσοτήτων υδρογόνου, για άλλη εφαρμογή μικρής ισχύος. Οι περισσότεροι κατασκευαστές αυτοκινήτων σήμερα, επιλέγουν για τη χρήση αυτή το HPGH₂ στα 70MPa, παρά το γεγονός ότι η πυκνότητα του υδρογόνου σε αυτό, είναι μικρότερη από αυτή που επιτυγχάνεται στο LH₂. [94] Η στάση τους δικαιολογείται, από όλα όσα μέχρι τώρα έχουν αναφερθεί για τις τεχνολογίες αποθήκευσης. Η μόνωση, για παράδειγμα της δεξαμενής LH₂ του οχήματος, δεν μπορεί σε καμιά περίπτωση να εμποδίσει τη μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον προς αυτή, με αποτέλεσμα την εξάτμιση κάποιας ποσότητας υδρογόνου στην δεξαμενή, την αύξηση της πίεσης, και την υποχρεωτική, πάνω από κάποια τιμή της πίεσης - περίπου 1MPa - απελευθέρωση αερίου υδρογόνου. Η χρονική περίοδος, μεταξύ της στάσης του αυτοκινήτου και της στιγμής που θα έχουμε την εξαέρωση του υδρογόνου, καλείται «αδράνεια» και υπό κανονικές συνθήκες μπορεί να είναι αρκετές ημέρες. Η απελευθέρωση υδρογόνου (boil off gas), προκαλεί σημαντικές απώλειες. Η μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον στις δεξαμενές LH₂ για να περιοριστούν οι απώλειες, μπορεί να παρεμποδιστεί με τη χρήση μεγάλου μεγέθους σφαιρικών δεξαμενών, οι οποίες διαθέτουν μικρότερες τιμές του λόγου επιφάνεια / όγκος.

Τέτοιου είδους γεωμετρικά χαρακτηριστικά όμως δεν είναι δυνατόν να εμπεριέχονται στις έως τώρα σχεδιαζόμενες μορφές των οχημάτων. Επίσης κατά τη μεταφορά LH2, από τη σταθερή δεξαμενή του σταθμού ανεφοδιασμού στη δεξαμενή του οχήματος, όλη η γραμμή μεταφοράς της εγκατάστασης, θα πρέπει να είναι υπό ψύξη στους -253 °C, και δια τους ίδιους με τους προηγούμενους λόγους, άλλη μια ποσότητα εξατμισμένου υδρογόνου προστίθεται στις απώλειες. Επιπρόσθετα με όλα αυτά, το 30% της διαθέσιμης από το LH2 ενέργειας απαιτείται για την διεργασία υγροποίησης.

Έχοντας υπόψη τη μορφή HPGH2 στα 70MPa, αποθηκευμένου υδρογόνου, υπάρχουν δύο τρόποι, με τους οποίους μπορεί να γίνει η διανομή του:

1. Με ανταλλαγή μιας άδειας δεξαμενής, με μία πλήρη.
2. Με ανεφοδιασμό της δεξαμενής ανάλογα με τις ανάγκες, σε ειδικούς σταθμούς, ανάλογους με τους σταθμούς ανεφοδιασμού των υγρών καυσίμων.

Για την πρώτη μέθοδο, θα πρέπει να δημιουργηθούν ειδικά πρότυπα δεξαμενής και υποδομής. Χρησιμοποιείται πειραματικά από την αυτοκινητοβιομηχανία Πεξό. Ένα πλεονέκτημά της είναι, ότι το γέμισμα της δεξαμενής μπορεί να γίνει σε διαφορετικό χρόνο, όταν θα είναι ευνοϊκότερες οι συνθήκες. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της νύκτας, όπου υπάρχει χαμηλότερη κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος.

Για να είναι αποδεκτή η δεύτερη μέθοδος από τον τελικό καταναλωτή, θα πρέπει η δεξαμενή του αυτοκινήτου, να γεμίζει σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα, μικρότερο από πέντε λεπτά. Η μεταφορά γίνεται μέσω διαφοράς πίεσης και η διαφορά αυτή θα πρέπει να διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του γεμίσματος. Επομένως ο εξοπλισμός (αντλίες μεταφοράς) είναι πολύ ανεπτυγμένος και ακριβός. Επειδή κατά τη διάρκεια του γεμίσματος η θερμοκρασία της δεξαμενής αυξάνεται, αυξάνεται και η πίεση. Το τέλος του γεμίσματος σηματοδοτείται από μια προκαθορισμένη ανώτατη τιμή πίεσης στη δεξαμενή, και η διαδικασία σταματά χωρίς να είναι πλήρως γεμάτη η δεξαμενή, αφού η πίεση δεν μετρήθηκε στη συνήθη θερμοκρασία αλλά σε υψηλότερη. Σαν αποτέλεσμα όταν η δεξαμενή επανέλθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, περιέχει λιγότερη ποσότητα υδρογόνου από αυτή για την οποία σχεδιάστηκε. Αυτή η απώλεια στην φόρτιση, μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με αργό γέμισμα, που δεν είναι επιθυμητό από τον τελικό καταναλωτή, είτε με συστήματα ψύξης κατά τη διάρκεια της γέμισης, που ανεβάσουν το κόστος της εφαρμογής.

Σύμφωνα με τους Ngô and Natowitz, (2016), [92] το 2007 υπήρχαν παγκόσμια περίπου 40 σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου, οι περισσότεροι στις ΗΠΑ, Ιαπωνία, Γερμανία και Ισλανδία. Σύμφωνα με υπολογισμούς της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, η διαδικασία απόκτησης του απαραίτητου εξοπλισμού για ανεφοδιασμό υδρογόνου, στο ένα τρίτο των σταθμών ανεφοδιασμού συμβατικών καυσίμων που υπάρχουν στην Ευρώπη, θα απαιτούσε ένα κόστος μεταξύ 100 και 200 δισεκατομμυρίων €. Μια αντλία, για παράδειγμα, κατάλληλη για την τεχνολογία αυτή, κοστίζει 150000 €. Εκτός όμως από το κόστος του εξοπλισμού, πολλοί υπάρχοντες σταθμοί

ανεφοδιασμού δεν θα μπορούσαν να επεκτείνουν την λειτουργία τους στο υδρογόνο, λόγω απουσίας υπόγειων χώρων αποθήκευσης, οι οποίοι είναι απαραίτητοι με την μέχρι σήμερα τεχνολογία. Η εταιρεία TOTAL, που λειτουργεί ένα τέτοιου είδους σταθμό στο Μόναχο της Γερμανίας, χρησιμοποιεί μια περιοχή 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή ενός συμβατικού σταθμού ανεφοδιασμού αυτοκινήτων.

3.3. Μίξη με φυσικό αέριο (και τεχνολογίες επιτήρησης και ασφάλειας)

Ως μία από τις πιο υποσχόμενες πηγές καθαρής ενέργειας, το υδρογόνο έχει σημαντικό ρόλο για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων και τη μείωση των ρύπων και των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου [95]. Προσθέτοντας υδρογόνο στο δίκτυο φυσικού αερίου για την αξιοποίηση εργοστασίων, πρατηρίων καυσίμων και στις αστικές κοινότητες δεν συμβάλλουν μόνο στην ανακούφιση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, αλλά επίσης διευκολύνει την ικανότητα της αγοράς να καταναλώνει υδρογόνο [96]. Τα τελευταία είκοσι χρόνια, το υδρογόνο αναμειγμένο με συμπιεσμένο φυσικό αέριο (HCNG) έχει μελετηθεί για καύση κινητήρων εσωτερικής καύσης [97]. Η προσθήκη υδρογόνου στο CNG ως καύσιμο μπορεί να βελτιώσει τις επιδόσεις καύσης του κινητήρα [98], συμπεριλαμβανομένης της αύξησης της θερμικής απόδοσης [99], μειώνοντας τη διάρκεια καύσης [100], επεκτείνοντας το όριο άλιπης καύσης και μειώνοντας τους ρύπους και τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα [99-101]. Μέχρι στιγμής, πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι προσθέτοντας ένα συγκεκριμένο ποσό υδρογόνου στο φυσικό αέριο μπορεί να αυξήσει την απόδοση θερμότητας της καύσης και να μειώσει την εκπομπή ρύπων [102,103]. Προς το παρόν, ο κωδικός PREMIX του προγράμματος CHEMKIN που βασίζεται στον μηχανισμό GRI-Mech 3.0 είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος αριθμητικής προσομοίωσης για τη μελέτη των χαρακτηριστικών της στρωτής προαναμειγμένης καύσης φυσικού αερίου μικτού με υδρογόνο [104,105]. Οι Gimeno-Escobedo και οι συνεργάτες του [106] έχουν διερευνήσει μια πιο υπολογιστικά οικονομική εναλλακτική σε κινητικό μοντέλο καύσης μεθανίου-υδρογόνου. Βασισμένο στο Μηχανισμός GRI-Mech 3.0, ο νέος μηχανισμός gnf-26 26 ουσιών και 143 αντιδράσεων της φλόγας μεθανίου-υδρογόνου έχει μειωθεί και επαληθευτεί.

Ωστόσο, αυτός ο μηχανισμός ισχύει μόνο για την περίπτωση με την αναλογία ανάμειξης μεθανίου και υδρογόνου μικρότερη από ένα. Ο De Vries και οι συνεργάτες του [107] επαναπροσδιορίζουν το εύρος της αναλογίας υδρογόνου ανάμειξης για να διασφαλίσει ότι το μείγμα έχει χαμηλότερο δείκτη Wobbe. Όταν η αναλογία υδρογόνου που προστίθεται στον αγωγό αερίου είναι 20%, η απώλεια θερμικής άνεσης στους τελικούς χρήστες είναι μόνο 4,7%, και η διαχείριση του δικτύου αερίου αυτή τη στιγμή δεν είναι περίπλοκη. Ο Wojtowitz και οι συνεργάτες του [108]

πρότειναν ότι η ανάμειξη υδρογόνου 15% στο φυσικό αέριο μπορεί να εξασφαλίσει την ασφαλή καύση του καυσίμου σε οικιακές και εμπορικές συσκευές χωρίς αλλαγή της δομής των συσκευών αερίου. Ο Zhao και οι συνεργάτες του [109] πρότειναν ότι η προσθήκη υδρογόνου δεν είναι εφικτή λόγω του προβλήματος της αναδρομής, αν και το ποσοστό του υδρογόνου είναι μικρότερο από 15% δεν θα έχει σημαντικό αντίκτυπο στην απόδοση της σόμπας των κατοίκων σε οικιακές συσκευές φυσικού αερίου.

Για το σύνθετο δίκτυο φυσικού αερίου, υπάρχουν κυρίως σταθμοί ανεφοδιασμού αερίου, σωλήνες μεταφοράς αερίου, εξοπλισμός ρύθμισης πίεσης, κεντρικό σύστημα ελέγχου διανομής αερίου, ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες και οικιακούς τελικούς χρήστες [110]. Υπό την προϋπόθεση της διασφάλισης της ασφαλούς μεταφοράς υδρογόνου και τροφοδοσίας στο δίκτυο αγωγών φυσικού αερίου, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα εξής:

- η μέγιστη ασφαλής απόσταση μεταφοράς,
- η πίεση εισόδου,
- η ταχύτητα ροής αερίου,
- η θερμοκρασία περιβάλλοντος και
- τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αγωγού.

Ο Witkowski και οι συνεργάτες του [111] και ο Ogden και οι συνεργάτες του [112] πιστεύουν ότι η ανάμειξη υδρογόνου στον αγωγό φυσικού αερίου απαιτεί την εξέταση πολλών παραγόντων, όπως η αγορά, η οικονομία, η τεχνολογία και ο σχεδιασμός του δικτύου αγωγών. Υπό κατάλληλες συνθήκες και σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου (5–15%), αυτό το σχέδιο είναι εφικτό και μπορεί να απαιτήσει μικρές αλλαγές στη λειτουργία και τη συντήρηση του δικτύου αγωγών.

Ο Quarton και οι συνεργάτες του [113] μελέτησαν ότι είναι εφικτή η έγχυση ενός συγκεκριμένου ποσοστού υδρογόνου στο δίκτυο φυσικού αερίου και το ποσό «Feed in Tariffs» (FITs) είναι 20–50 €/MWh. Από τη σκοπιά της μακροπρόθεσμης ανάπτυξης, εάν αυτή η λύση είναι πιο επιθυμητή από την ηλεκτροκίνηση θα εξαρτηθεί από την ευελιξία του πακέτου γραμμής του δικτύου φυσικού αερίου και του κόστους επέκτασης της υποδομής ηλεκτρικής ενέργειας.

Όταν προστίθεται υδρογόνο στον αγωγό φυσικού αερίου, υπάρχουν δύο κύριοι περιοριστικοί παράγοντες στην αναλογία ανάμιξης του υδρογόνου, δηλαδή, οι συνθήκες της αλυσίδας εφοδιασμού και η ανοχή τελικής χρήσης. Επιπλέον, ο ρυθμός ροής του αερίου, η ταχύτητα έγχυσης υδρογόνου και η συσκευή ανάμιξης είναι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση ανάμειξης μεγάλης κλίμακας και μεταφοράς υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις αναμεμιγμένου στο δίκτυο φυσικού αερίου.

Στην περίπτωση της αργής ροής, αρχικά το στρωματοποιημένο μείγμα θα είναι ομοιόμορφο σε απόσταση 4000 φορές της διαμέτρου [114]. Ως εκ τούτου, πιστεύουμε

ότι μέσα σε ένα συγκεκριμένο εύρος, η μεταφορά μιγμάτων υδρογόνου και φυσικού αερίου σε μικρές αποστάσεις μπορεί να έχει τη δυνατότητα στρωματοποίησης και υπάρχει μια συγκεκριμένη βάση για την ανάγκη για συσκευή ανάμειξης. Ωστόσο, υπάρχει σπάνια έρευνα που έχει διεξαχθεί για τη διερεύνηση της σκοπιμότητας του μίγματος υδρογόνου και φυσικού αερίου μέσω ελικοειδούς στατικού αναμκτήρα (συσκευή ανάμειξης) σε δίκτυο αερίου. Το μείγμα υδρογόνου και φυσικού αερίου έχει ομογενοποιηθεί στη συσκευή τελικού χρήστη, δεν μπορεί μόνο ως μια άμεση καύση καυσίμου και παρέχει επίσης τη χρήση οχημάτων κυψελών καυσίμου υδρογόνου [112]. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να διαχωριστεί με τεχνολογία προσρόφησης αιώρησης πίεσης (PSA) [115]. Επομένως, η συσκευή ανάμειξης αερίου θα πρέπει να βρίσκεται μέσα στο βενζινάδικο, σε απόσταση μικρότερη από 4000 φορές της ονομαστικής διαμέτρου. Συμβατικά, ένα σχετικά μεγάλο δοχείο ανάμειξης χρησιμοποιείται πάντα για την αύξηση της περιοχής και του χρόνου επαφής στην ανάμιξη [116,117]. Αν και το δοχείο είναι πιο κατάλληλο για κινητήρες εσωτερικής καύσης με σχετικά μικρή χρήση αποθήκευσης, όμως δεν είναι κατάλληλο για παροχή αερίου, με πολύ μεγαλύτερη χρήση και διακυμάνσεις λόγω του μεγέθους και του κινδύνου διαρροής υδρογόνου. Βασικά, η εφαρμογή στατικών ανάμεικτων αναμένεται να βελτιώσει σημαντικά την ασφάλεια.

Οι στατικοί αναμκτήρες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανάμιξη ρευστών δύο φάσεων, συμπεριλαμβανομένων αερίου-υγρού και υγρού-υγρού [118-123]. Ο Zidouni και οι συνεργάτες του [118] προσομοίωσαν το φαινόμενο της ροής αερίου-υγρού στον ελικοειδή στατικό αναμκτήρα με τη μέθοδο CFD (Computational Fluid Dynamic) και ανέλυσαν το κλάσμα όγκου αερίου, την ταχύτητα και τη διάμετρο της φυσαλίδας σε διαφορετικά τμήματα. Το μοντέλο τους μπορεί να προσομοιώσει την απόδοση ανάμειξης αερίου-υγρού του ελικοειδούς στατικού αναμκτήρα, συμπεριλαμβανομένης της διασποράς της αέριας φάσης και της κατανομής μεγέθους φυσαλίδων. Υπάρχουν πολλοί παράμετροι για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών ανάμειξης των στατικών αναμκτών, συμπεριλαμβανομένης της τυρβώδους κινητικής ενέργειας, της διατμητικής δύναμης και του συντελεστή μεταβολής (COV) [124]. Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω ο στατικός αναμκτήρας, ορισμένοι μελετητές έχουν πραγματοποιήσει περαιτέρω έρευνα σχετικά με δομικές παραμέτρους και διαμορφώσεις.

Με βάση την προσομοίωση CFD της μεθόδου RANS (Reynolds-averaged Navier–Stokes equations), ο Montante και οι συνεργάτες του [125] μελέτησαν το αποτέλεσμα ανάμειξης δύο υγρών με διαφορετικές πυκνότητες και ιξώδες σε έναν σωλήνα εξοπλισμένο με κυματοειδές στατικό αναμκτήρα SMV.

Σε σύγκριση με την απλή εκτίμηση του συντελεστή διακύμανσης, η μέθοδος υπολογισμού και οι παράμετροι μπορούν εύκολα να επεκταθούν σε οποιονδήποτε συνδυασμό στοιχείων ανάμειξης, γεωμετρίας του διανομέα και κλίμακας του σωλήνα, κάτι που βοηθά στον προσδιορισμό του καλύτερου συνδυασμού γεωμετρικής διάταξης και φυσικών μεταβλητών.

Ο Zhuang και οι συνεργάτες του [124] μελέτησαν την εφαρμογή ενός νέου τύπου στατικού αναμικτήρα διπλής δίνης στον τομέα της τεχνολογίας αφαίρεσης οξειδίου του αζώτου. Τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψαν με τη χρήση εικόνας σωματιδιακής ταχύτητας (PIV), τα οποία βρέθηκαν σε καλή συμφωνία με τα προβλεπόμενα αποτελέσματά από το μοντέλο τους. Σε σύγκριση με άλλους στατικούς αναμικτήρες SV, ο νέος στατικός αναδευτήρας είναι πιο αποδοτικός.

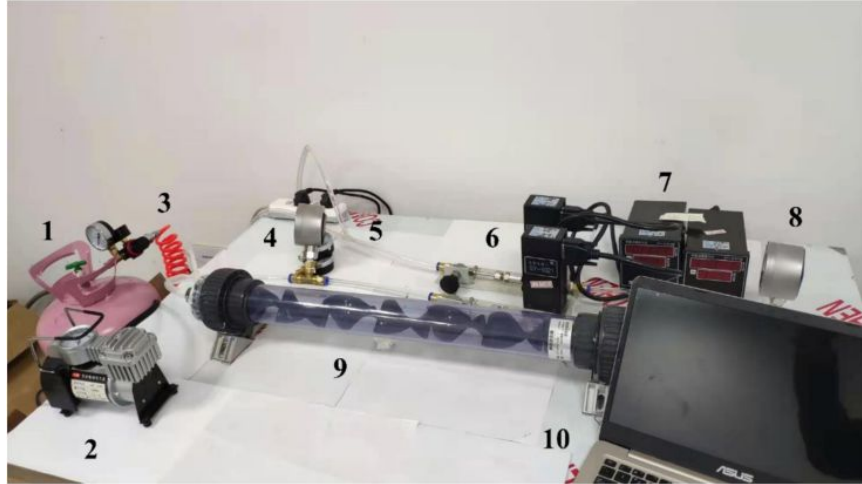
Αν και έχει μελετηθεί η διφασική ροή αερίου-υγρού και υγρού-υγρού στον στατικό αναμικτήρα, η ανάλυση του αποτελέσματος της ανάμειξης αερίου-αερίου στον στατικό αναμικτήρα είναι ακόμα σπάνια, ειδικά από τη δομή του αναμικτήρα για την αξιολόγηση της επίδρασης των σχετικών παραμέτρων. Ο αριθμός των μονάδων ανάμειξης, η γωνία στρέψης των μονάδων ανάμειξης και η απόσταση των μονάδων ανάμειξης είναι σημαντικές δομικές παράμετροι του ελικοειδή στατικού αναμικτήρα. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μελετηθεί η επιρροή του στη διαδικασία ανάμειξης του φυσικού αερίου και υδρογόνου στο σύστημα δικτύου βιομηχανικού αερίου. Σχετική έρευνα δείχνει ότι η δομή της φλόγας της καύσης μετά την προανάμειξη αερίου είναι σταθερή, λιγότερο επιρρεπής σε αλλαγές στον ρυθμό ροής μάζας υδρογόνου/αέρα και στην αναλογία ισοδυναμίας. Όταν η στοιχειομετρία είναι μικρή, η προαναμεμιγμένη καύση αερίου έχει καλύτερη θερμική απόδοση.

Η χρήση στατικών αναμικτών μπορεί να βελτιώσει την ομοιομορφία της ανάμειξης αερίου σε πραγματικό χρόνο και το φαινόμενο της καύσης [126]. Επιπλέον, διασφαλίζει την ασφάλεια της μεγάλης κλίμακας μικτής μεταφοράς υδρογόνου και φυσικού αερίου και παρέχει στέρεες βάσεις για τη βιώσιμη ανάπτυξη τεχνολογιών καθαρής ενέργειας.

Ο Kong και οι συνεργάτες του μελέτησαν την αναγκαιότητα ανάμειξης αερίου για την προσθήκη υδρογόνου σε υπάρχοντες αγωγούς φυσικού αερίου στο βιομηχανικό δίκτυο αερίου μέσω μιας ειδικής συσκευής. Ένα τρισδιάστατο ελικοειδές στατικό μοντέλο αναμικτήρα έχει αναπτυχθεί για να προσομοιώσει τη συμπεριφορά ανάμειξης των αερίων. Παραμετρικές μελέτες εκτελούνται για τη διερεύνηση της επίδρασης του αναμικτήρα στην απόδοση ανάμειξης του συμπεριλαμβανομένου συντελεστή διακύμανσης (COV) και απώλειας πίεσης.

Ο αριθμός των μονάδων ανάμειξης είναι τρεις. Η διάταξη της γωνίας στρέψης της μονάδας ανάμειξης έχει μεγαλύτερη επίδραση στον COV. Όταν η γωνία στρέψης $q = 120^\circ$, το COV έχει ελάχιστη τιμή 0,66%, και όταν η γωνία στρέψης $q = 60^\circ$, το COV έχει μέγιστη τιμή 8,54%. Η απόσταση της μονάδας ανάμειξης έχει μικρή επίδραση στην απώλεια πίεσης του αναμεμιγμένου αερίου, αλλά έχει μεγαλύτερη επίδραση στο COV.

Η διαδοχική διάταξη των μονάδων ανάμειξης **Εικόνα 27** είναι η καλύτερη λύση. Η αύξηση της απόστασης της μονάδας ανάμειξης δεν είναι αποτελεσματική για το φαινόμενο ανάμειξης αερίων. Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό, ο αναδευτήρας αερίου είναι βελτιστοποιημένος για τη βελτίωση της απόδοσης ανάμειξης.[127]



Εικόνα 27. Σχηματικό διάγραμμα συσκευής πειραματικού συστήματος δοκιμής. 1 — Δεξαμενή ηλίου, 2 — Αντλία αέρα, 3 — Βαλβίδα μείωσης πίεσης, 4—Μανόμετρο, 5—Ελαστικός σωλήνας, 6—Μετρητής ροής, 7—Όργανο ψηφιακής οθόνης ροής, 8—Μανόμετρο πίεσης, 9—Ελικοειδές στατικό μίξερ, 10 — Υπολογιστής [127]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

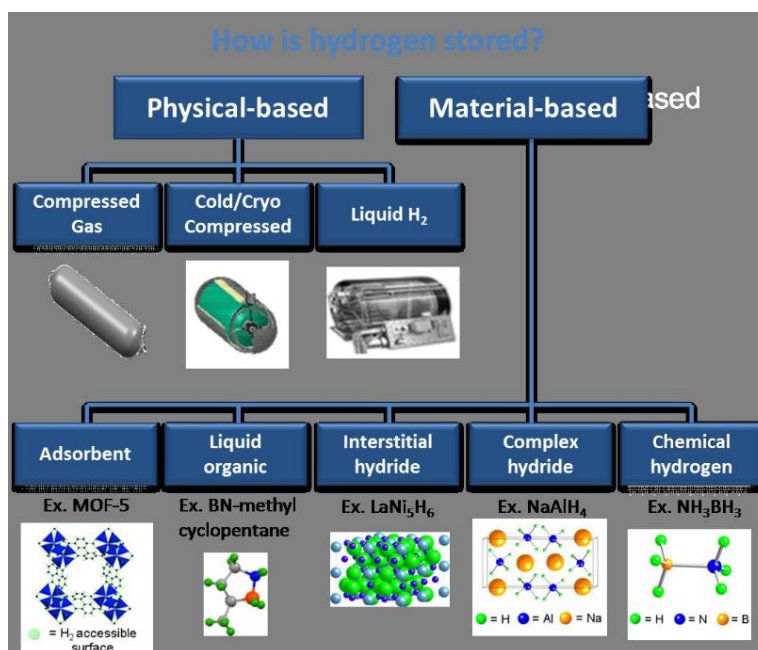
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΝΕΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Από την βιβλιογραφική έρευνα, στην οποία στηρίχθηκε η εργασία, το γενικότερο συμπέρασμα είναι ότι η χρήση του υδρογόνου σαν φορέα ενέργειας, θεωρείται τόσο σε επιστημονικό όσο και σε πολιτικό επίπεδο, εφικτή και ικανή λύση, για την επίλυση τόσο του ενεργειακού όσο και του περιβαλλοντικού προβλήματος. Η έρευνα για τα στάδια της «οικονομίας του υδρογόνου» που εξετάστηκαν, σε παραλληλία με την παρατηρούμενη αύξηση του ποσοστού της ενέργειας από ΑΠΕ, βρίσκεται σε ραγδαία εξέλιξη. Ωστόσο, οι τεχνολογίες και οι αντίστοιχες υποδομές, θα πρέπει να εξελιχθούν ακόμα περισσότερο. Απαιτείται αύξηση της πυκνότητας του υδρογόνου για την αποθήκευση, προσαρμογή ή/και κατασκευή νέων δικτύων σωληνώσεων, συμπιεστών αλλά και δεξαμενών, αναμόρφωση ή κατασκευή νέων σημείων διασποράς, υιοθέτηση και δημιουργία εξειδικευμένων προδιαγραφών όπως και κανόνων ασφαλείας κ.λ.π. Και το σημαντικότερο, αυτή η εξέλιξη θα πρέπει να οδηγήσει σε οικονομικά βιώσιμες επενδύσεις. Πρόκειται για μια πολυπαραγοντική διαδικασία, στην οποία θα πρέπει να εξελιχθούν ικανοποιητικά, όλοι οι παράγοντες που την επηρεάζουν. Μέχρι στιγμής το HPGH₂ κρίνεται ως ιδανικότερο, όσον αφορά στη χρήση του υδρογόνου σαν καύσιμη ύλη, αλλά βέβαια, η αναγκαιότητα για χρήση δεξαμενών υψηλής πίεσης που απαιτεί, αποτελεί ακόμα περιοριστικό παράγοντα. Η μεταφορά HPGH₂ σε δίκτυο σωληνώσεων, προς το παρόν αφορά μεγάλες ποσότητες, αλλά μικρές αποστάσεις, καλύπτοντας σχεδόν αποκλειστικά βιομηχανικές χρήσεις του υδρογόνου.

Σχετικά με τη διανομή υδρογόνου στον τελικό καταναλωτή, έναντι των συμβατικών καυσίμων, η δημιουργία αυτόνομου δικτύου σωληνώσεων μεταφοράς, κατ' αναλογία με το δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς του NG, απαιτεί κοστοβόρες επενδύσεις. Ωστόσο η δημιουργία μίγματος υδρογόνου-NG, τέτοιας περιεκτικότητας σε υδρογόνο, που να μην επηρεάζει τη λειτουργία τόσο του δικτύου σωληνώσεων του NG, όσο και την λειτουργία των μηχανών που χρησιμοποιούν οι τελικοί χρήστες, αποτελεί προς το παρόν μια ενδιάμεση λύση χρήσης του υδρογόνου. Η λύση αυτή εξασφαλίζει τον απαραίτητο χρόνο για τεχνολογική εξέλιξη και δημιουργία νέων προδιαγραφών και προτύπων που θα αφορούν ένα πλουσιότερο σε υδρογόνο μίγμα ή και καθαρό υδρογόνο. Η κατασκευή νέων σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου για τον τελικό καταναλωτή, απαιτεί υψηλή τεχνολογία και κοστολογική επιβάρυνση, ενώ η μετατροπή ήδη υπαρχόντων σταθμών ανεφοδιασμού συμβατικών καυσίμων, σε σταθμούς για ανεφοδιασμό υδρογόνου, μπορεί να γίνει μόνο εφόσον οι προϋπάρχοντες σταθμοί, κατέχουν αρκετά μεγαλύτερη έκταση, από αυτή που έως τώρα χρησιμοποιούν. Η χρήση LH₂, αν και εξασφαλίζει οικονομία χώρου σε σχέση με τη χρήση HPGH₂, αποτυγχάνει στο να γίνει εμπορικά αποδεκτή, λόγω απωλειών,

διάβρωσης, κόστους και ασφάλειας. Περιορίζεται προς το παρόν σε ειδικές εφαρμογές, όπως η διαστημική τεχνολογία, στις οποίες η στόχευση αφορά περισσότερο την επίλυση τεχνολογικών παρά οικονομικών ζητημάτων. Είναι δύσκολη η διανομή LH₂ σε τελικό καταναλωτή, λόγω των τεχνικών προβλημάτων της κρυογονικής αποθήκευσης που ενσωματώνει.

Συμπερασματικά, οι σημαντικότερες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου, οι οποίες δοκιμάστηκαν για μεγάλα χρονικά διαστήματα, περιλαμβάνουν μεθόδους φυσικής αποθήκευσης που βασίζονται είτε στη συμπίεση είτε στην ψύξη ή σε συνδυασμό των δύο (υβριδική αποθήκευση). Επιπλέον, διεξάγεται ή διερευνάται ένας μεγάλος αριθμός άλλων νέων τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου. Αυτές οι τεχνολογίες μπορούν να ομαδοποιηθούν με τις material-based τεχνολογίες αποθήκευσης και καλείται στερεά αποθήκευση. Αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν στερεά, υγρά ή νανοεπιφάνειες. Στην εικόνα φαίνεται πως αποθηκεύεται το υδρογόνο.



Εικόνα 28. Τρόποι αποθήκευσης του υδρογόνου. [128]

Σε κάθε περίπτωση, και με ό,τι αναδεικνύεται από τα έως σήμερα επιτεύγματα, δεν θα πρέπει να περιμένουμε από μια συγκεκριμένη μέθοδο χειρισμού του καυσίμου υδρογόνου, να μπορεί να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις όλων των πρακτικών εφαρμογών. Η μεγαλύτερη πιθανότητα είναι, να χρησιμοποιείται η κατάλληλη μέθοδος για κάθε ειδική εφαρμογή ή ομάδα εφαρμογών.

Προοπτικές – Πράσινο υδρογόνο

Το Κοινοβούλιο καλεί την Ευρωπαϊκή Επιτροπή και τα κράτη μέλη να άρουν τους ρυθμιστικούς φραγμούς που παρεμποδίζουν την ανάπτυξη έργων αποθήκευσης ενέργειας, όπως η διπλή φορολόγηση ή τα προβλήματα με τους κώδικες δικτύου της ΕΕ. Σύμφωνα με τους ευρωβουλευτές, θα πρέπει επίσης να αναθεωρηθούν τα διευρωπαϊκά δίκτυα στον τομέα της ενέργειας, ώστε να βελτιωθούν τα κριτήρια επιλεξιμότητας για όσους επιθυμούν να αναπτύξουν εγκαταστάσεις αποθήκευσης.

Επισημαίνουν επίσης τις δυνατότητες που παρέχει το υδρογόνο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (το λεγόμενο «πράσινο υδρογόνο») και καλούν την Επιτροπή να συνεχίσει να στηρίζει την έρευνα και την ανάπτυξη του τομέα αυτού της οικονομίας. Σύμφωνα με το ΕΚ, ενδεχόμενα μέτρα στήριξης θα μπορούσαν να συμβάλουν στη μείωση του κόστους του πράσινου υδρογόνου και να το καταστήσουν οικονομικά βιώσιμο. Η Επιτροπή θα πρέπει επίσης να αξιολογήσει αν είναι δυνατή η μετατροπή των υποδομών φυσικού αερίου για τη μεταφορά υδρογόνου, καθώς η χρήση του φυσικού αερίου αποτελεί απλώς μεταβατικό στάδιο και θα πρέπει να μειωθεί σταδιακά.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι της Πράσινης Συμφωνίας και της Συμφωνίας του Παρισιού για την κλιματική αλλαγή, το ευρωπαϊκό δίκτυο παραγωγής ενέργειας θα πρέπει να γίνει ουδέτερο από πλευράς εκπομπών άνθρακα έως το δεύτερο μισό του 21ου αιώνα. Ωστόσο, ενώ οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν καίρια σημασία για την επίτευξη αυτού του στόχου, ορισμένες από αυτές δεν είναι πάντοτε αξιόπιστες: η παραγωγή ηλιακής και αιολικής ενέργειας εξαρτάται από την ώρα της ημέρας, την εποχή και τον καιρό. Καθώς το μερίδιο της ενέργειας από ανανεώσιμες μεν, ευμετάβλητες δε, πηγές αυξάνεται, η αποθήκευση ενέργειας αποκτά όλο και σημαντικότερο ρόλο ώστε να γεφυρωθεί το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ της παραγωγής και της κατανάλωσής της.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εκτιμά ότι η ΕΕ θα πρέπει να μπορεί να αποθηκεύει έξι φορές περισσότερη ενέργεια σε σύγκριση με τα σημερινά επίπεδα, με στόχο την επίτευξη μηδενικού ισοζυγίου εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου έως το 2050. [129]

Το υδρογόνο στην Ελλάδα

Η εταιρεία ΟΡΙΖΩΝ Α.Τ.Ε. έγινε παρουσίαση της πιλοτικής μονάδας αποθήκευσης ενέργειας πράσινου υδρογόνου. Πρόκειται για μία από τις πρώτες μονάδες τέτοιου τύπου στην Ελλάδα που λειτουργεί στα πλαίσια του συγχρηματοδοτούμενου

Ευρωπαϊκού έργου Horizon 2020 με τίτλο REMOTE (Remote area Energy supply with Multiple Options for integrated hydrogen-based Technologies -αρ. συμβ. 779541), στο οποίο συμμετέχει η ΟΡΙΖΩΝ Α.Τ.Ε. Το έργο REMOTE διεξάγεται από 11 εταιρίες και αφορά στην επίδειξη της χρήσης συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας σε υδρογόνο σε απομακρυσμένες περιοχές σε τέσσερις τελικούς χρήστες – περιπτώσεις μελέτης (DEMO) ανά την Ευρώπη, μία από τις οποίες αποτελεί η ΟΡΙΖΩΝ Α.Τ.Ε. Ο εξοπλισμός παρέχεται στα πλαίσια του έργου από την ENGIE EPS ITALIA- την Ιταλική εταιρεία του ομίλου ENGIE EPS- και βασίζεται στο σύστημα υδρογόνου Power-to-Power (P2P), το οποίο αποτελείται από ηλεκτρολύτη (που μετατρέπει ηλεκτρική ενέργεια σε υδρογόνο) και ένα σύστημα κυψελών καυσίμου (που μετατρέπει αντίστροφα το υδρογόνο σε ηλεκτρική ενέργεια), ενώ και τα δύο αποτελούν τεχνολογική ιδιοκτησία της ENGIE EPS. **[130]**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R.Boyle, *Tracts written by the Honourable Robert Boyle containing new experiments, touching the relation betwixt flame and air...* London, England: 1672.
- [2] M.Winter, *Hydrogen: historical information*. WebElements Ltd. Retrieved 2008-02-05.
- [3] "*Why did oxygen supplant phlogiston?* Research programmes in the Chemical Revolution– Cambridge University Press. Retrieved 2011-10-22.
- [4] Just the Facts—Inventions & Discoveries, School Specialty Publishing, 2005.
- [5] *Hydrogen*. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. Wylie-Interscience. 2005. pp. 797–799. ISBN0-471-61525-0.
- [6] J.Emsley, *Nature's Building Blocks*. Oxford: Oxford University Press. pp. 183–191. ISBN0-19-850341-5.
- [7] A.Stwertka, *A Guide to the Elements*. Oxford University Press. pp. 16–21. ISBN 0-19-508083-1.1996.
- [8] Palmer, D. (13 September 1997). *Hydrogen in the Universe*. NASA. Retrieved 2008-02-05.
- [9]<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>
- [10] Coal Combustion: *Nuclear Resource or Danger*- Alex Gabbard
- [11] McCarthy, John (1995-12-31). *Hydrogen*. Stanford University. Retrieved 2008-03-14.
- [12] DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy. Hydrogen Program (Press release). US Department of Energy. 2006-03-22. Retrieved 2008-03-16.

- [13] <http://solarenergy.gr/basic/tags/tag/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>
- [14] N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103, 2006, pp. 15729-15735.
- [15] hy2.gr, «Πλεονεκτήματα έναντι ισυμβατικών πηγών ενέργειας», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=11>
- [16] Hummel G, (2001). *Hydrogen burner technology. The benefits of on-site reforming of natural gas to hydrogen for early alternative fuelling systems*. In: National Hydrogen Association (NHA). Hydrogen: The common thread, 12 th Annual US Hydrogen Meeting, Washington, DC, 6–8 March 2001, Proceedings:121–127.
- [17] vehiclestech.blogspot.com/2011/01/blog-post_22.html
- [18] Taylor JB, Alderson JEA, Kalyanam KM, Lyle AB and Phillips LA, *Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 11, 1986, pp. 5–22
- [19] Wetzel FJ, *Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience*. International Journal of Hydrogen Energy 23, 1998, pp. 339–348.
- [20] DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy. Hydrogen Program (Press release). US Department of Energy. 2006-03-22. Retrieved 2008-03-16
- [21] H. Dau, I. Zaharieva, Principles, Efficiency, and Blueprint Character of Solar Energy Conversion in Photosynthetic Water Oxidation, Accounts of Chemical Research, 42, 2009, pp. 1861-1870.
- [22] Momirlan M and Veziroglu TN, (2002). "Current status of hydrogen energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6": 141–179.
- [23] Carrette L, Friedrich KA and Stimming U, (2001). *Fuel cells fundamentals and applications*. Fuel Cells 1: 1–35
- [24] Dunn S, (2002). *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. International Journal of Hydrogen Energy 27: 235–264
- [25] Damen K, van Troost M, Faaij A, Turkenburg W, (2006). *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO2 capture and storage*. Part B:

Chain analysis of promising CCS options. *Progress in Energy and Combustion Science* 33: 580–609

[26] Kandiyoti R, Herod AA, Bartle KD, (2006). *Pyrolysis: Thermal breakdown of solid fuels in a gaseous environment*. *Solid Fuels and Heavy Hydrocarbons Liquids*: 36–90.

[27] Shoko E, McLellan B, Dicks AL, Diniz da Costa JC, (2006). *Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies*. *International Journal of Coal Geology* 65: 213–222.

[28] Berry GD, (2004). *Hydrogen production*. *Encyclopedia of Energy* 253–265

[29] <http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/6590/1/%CE%94%CE%B9%CF%80%CE%BB%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE.pdf>

[30] Zoulias EI, Glockner R, Lymberopoulos N, Tsoutsos T, Vosseler I, Gavalda O, Mydske HJ, Taylor P, (2006). *Integration of hydrogen energy technologies in stand-alone power systems. Analysis of the current potential for application*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10(5): 432–462 διαθέσιμο on-line: http://ec.europa.eu/research/fch/pdf/hlg_vision_report_en.pdf

[31] Floch P–H, Gabriel S, Mansilla C, Werkoff F, (2007). *On the production of hydrogen via alkaline electrolysis during off-peak periods*. *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 4641–4647

[32] Herring JS, O'Brien JE, Stoots CM, Hawkes GL, Hartrigsen JJ, Shahnan M, (2007). *Progress in high temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology*. *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 440–450

[33] Grigoriev SA, Porembsky VI, Fateev VN, (2006). *Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy*. *International Journal of Hydrogen Energy* 31: 171–175

[34] Ni M, Leung DYC, Leung MKH and Sumathy K, (2006). *An overview of hydrogen production from biomass*. *Fuel Process Technology* 87: 461–472.

[35] Fang HHP, Liu H, (2002). *Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture*. *Bioresources Technology* 82: 87–93

[36]<http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/6590/1/%CE%94%CE%B9%CF%80%CE%BB%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE.pdf>

[37] H. Dau and I. Zaharieva, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1861–1870

[38] A triad [FeFe] hydrogenase system for light-driven hydrogen evolution Hong-Yan Wang, Gang Si, Wei-Ning Cao, Wen-Guang Wang, Zhi-Jun Li, Feng Wang, Chen-Ho Tung and Li-Zhu Wu* Received 16th April 2011, Accepted 17th June 2011 DOI: 10.1039/c1cc12200b

[39] Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies Peter D. Frischmann, Kingsuk Mahata and Frank Würthner. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 1847-1870

[40] Κουτσούρη Ευγενία, PhD, με θέμα: «Φωτοκαταλυτική αναγωγή του νερού με χρήση διθειολενικών συμπλόκων», τμήμα Χημείας (ΕΚΠΑ), 2016, Αθήνα.

[41] Zhang J, Fisher TS, Ramachandran PV, Gore JG, Mudawar I, (2005). *A review of heat transfer issues in hydrogen storage technologies*. *Journal of Heat Transfer* 127: 1391–1399

[42] Αντωνιάδου Μαρία, PhD, *Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις*, 2012, Πάτρα.

[43] H. I. Karunadasa, C. J. Chang, J. R. Long, *A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water*, *Nature* 2010, 464, 1329-1333.

[44] V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 1997, 1, 506–513.

[45] Frischmann PD, Mahata K, Würthner F, “ *Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies.*”, *Chem Soc Rev.* 2013 42(4):1847-70.

[46] E. Amouyal, *Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38 (1995) pp.249-276, Elsevier

[47] Zarkadoulas A., Koutsouri E., Mitsopoulou C.A. *„A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes*, Elsevier 2012, 256, 2424-2434.

[48] R.J. Crutchley and AB.P. Lever, *Ruthenium (II) tris (bipyrazyl) dication-a new photocatalyst*, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7129.

- [49] G. Neshvad and M.Z. Hoffman, *Reductive quenching of the luminescent excited state of tris (2, 2'-bipyrazine) ruthenium (2+) ion in aqueous solution*, J. Phys. Chem. 93 (1989) 2445.
- [50] B. Probst, C. Kolano, P. Hamm, R. Alberto, *An Efficient Homogeneous Intermolecular Rhenium-Based Photocatalytic System for the Production of H₂*, Inorg. Chem. 48 (2009) 1836.
- [51] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Photocatalytic H₂ Production from Water with Rhenium and Cobalt Complexes*, Inorg. Chem. 50 (2011) 3404
- [52] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*, Academic Press, London, (1992)
- [53] J. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter and M.e. Richoux, *Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen*, Coord. Chem. Rev. 44 (1982) 83.
- [54] A. Juris, F. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser and A. von Zelewsky, *Ru(II) Polypyridine Complexes - Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemi-Luminescence*, Coord. Chem. Rev. 84 (1988) 85
- [55] B.V. Koriakin, T.S. Dzhabiev and AE. Shilov, *Photosensitized Reduction of Water in Dye Solutions - Model of Bacterial Photosynthesis*, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 233 (1977) 620.
- [56] AI. Krasna, *Proflavin catalyzed photoproduction of hydrogen from organic compounds*, Photochem. Photobiol. 29 (1979) 267.
- [57] Micic and M.T. Nenadovic, *Photolytic and Radiolytic Studies of Redox Processes in Aqueous-Solutions of Acridine Yellow*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1(77) (1981) 919.
- [58] L.H. Eng, M.B.M. Lewin and H.Y. Neujahr, *Light-Driven H₂ Production with Proflavin and Hydrogenase: Comparison of Cytochrome C3 and Methyl Viologen as e-Mediators*, Photochem. Photobiol. 58 (1993) 594.

- [59] E. Amouyal, A Homsî, J.C. Chambron and J.P. Sauvage, *Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in its Ground and Excited-States - Bis(2,2'-Bipyridine)(Dipyrido[3,2-A, 2',3'-C]Phenazine-N4N5)Ruthenium(II)*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1990) 1841.
- [60] Che C.-M., Wan K.-T., He L.-Y., Poon C.-K., Yam V. W.-W. *Novel Luminescent Platinum(II) Complexes – Photophysics and Photochemistry of Pt(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(CN)₂*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 943-945.
- [61] Paw, W., Cummings S. D., Mansour M. A., Connick W. B., Geiger D. K., Eisenberg R., *Luminescent Platinum Complexes: Tuning and Using the Excited State*, Coord. Chem. Rev. 1998, 171, 125-150.
- [62] Yang Q.-Z., Wu L.-Z., Wu Z.-X., Zhang L.-P., Tung C.-H. *Long-lived Emission from Platinum(II) Terpyridyl Acetylde Complexes*, Inorg. Chem. 2002, 41, 5653-5655.
- [63] M. Kirch, J.M. Lehn and J.P. Sauvage, *Hydrogen Generation by Visible-Light Irradiation of Aqueous-Solutions of Metal-Complexes - Approach to the Photo-Chemical Conversion and Storage of Solar-Energy*, Helv. Chim. Acta 62 (1979) 1345.
- [64] S.F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara and N. Sutin, *Mechanism of the Formation of Dihydrogen from the Photoinduced Reactions of Poly(pyridine)]Ruthenium(II) and Poly(pyridine)Rhodium(III) Complexes*, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 369.
- [65] C.V. Krishnan, B.S. Brunshwig, C. Creutz and N. Sutin, *Homogeneous Catalysis of the Photoreduction of Water .6. Mediation by Polypyridine Complexes of Ruthenium(II) and Cobalt(II) in Alkaline Media*, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2005.
- [66] C.V. Krishnan and N. Sutin, *Homogeneous Catalysis of the Photo-Reduction of Water by Visible-Light . 2. Mediation by a Tris(2,2'-bipyridine)Ruthenium(II)-Cobalt(II) Bipyridine System* J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2141; C.V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H.A. Schwarz and N. Sutin, *Homogeneous Catalysis of the*

Photo-Reduction of Water by Visible-Light .3. Mediation by Polypyridine Complexes of Ruthenium(II) and Cobalt(II), *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 98.

[67] J. Hawecker, J.M. Lehn and R. Ziessel, *Efficient Homogeneous Photochemical Hydrogen Generation and Water Reduction Mediated by Cobaloxime or Macrocyclic Cobalt Complexes*, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 271

[68] Mc Namara W.R., Han Z., Alperin P.J., Brennessel W.W., Holland P.L., Eisenberg R., *A Cobalt-Dithiolene Complex for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of Protons*, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15368-15371.

[69] Eric D. Cline, Samantha E. Adamson, and Stefan Bernhard, *Homogeneous Catalytic System for Photoinduced Hydrogen Production Utilizing Iridium and Rhodium Complexes*, *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, No. 22, 2008

[70] Krishnan C. V., Sutin N., *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2141– 2142.

[71] Creutz C., Sutin N., Brunschwig, B. S., *Excited-state photochemistry in the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-sulfite system*, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1297– 1298

[72] P.J. Delaive, B.P. Sullivan, T.J. Meyer and D.G. Whitten, *Applications of Light-Induced Electron-Transfer Reactions - Coupling of Hydrogen Generation with Photo-Reduction of Ruthenium(II) Complexes by Triethylamine*, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4007.

[73] [<https://ppmijeddah.files.wordpress.com/2013/04/41.png>].

[74] Edwards PP, Kuznetsov VL, David WIF, (2007). *Hydrogen energy*. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 365, 1043–1056.

[75] Agrawal R, Offutt M, Ramage MP, (2005). *Hydrogen economy – an opportunity for chemical engineers*. *AIChE Journal* 51: 1582–1589.

[76] Taylor JB, Alderson JEA, Kalyanam KM, Lyle AB and Phillips LA, (1986). *Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen*, *International Journal of Hydrogen Energy* 11: 5–22

[77] National Aeronautics and Space Administration (NASA), διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: www.hp.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf , 25 Ιουλίου 2005.

[78] Wetzel FJ, (1998). *Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience*. International Journal of Hydrogen Energy 23: 339–348.

[79]<http://www.sciencenews.gr/>

[80] Hydrogen embrittlement, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.uni-saarland.de/fak8/wwm/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf

[81] «Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή φάση», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hv2.gr/reference.php?item=155> (Απρίλιος 2007)

[82] <http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono5.asp>

[83] B. H. Liu, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Oxford, pp.3953-3969, 2001 (ISBN 978-0-08-043152-9).

[84] «Σταθερότητα υδριδίων», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hv2.gr/reference.php?item=166> (Απρίλιος 2007)

[85] «Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hv2.gr/reference.php?item=169> (Απρίλιος 2007)

[86] «Παρουσίαση μορφών άνθρακα», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hv2.gr/reference.php?item=178> (Απρίλιος 2007)

[87] Greener Industry, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener_cars/5_greener_cars_PM@.htm

[88] <http://www.crystalsoftcorp.com/gallery/44-mwent.png>

[89]http://nano.ir/paper_en.php?PaperCode=309

[90] «Τύποι νανοσωλήνων άνθρακα», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hv2.gr/reference.php?item=182> (Απρίλιος 2007)

- [91] Μπελαντάκης, Γ. ; Χατζηαργυρίου, Ν. (2004) Ενσωμάτωση των συστημάτων ενεργειακής αποθήκευσης υδρογόνου με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. *Τεχνικά Χρονικά*. Νοέμβριος-Δεκέμβριος 2004
- [92] Ngό, C.; Natowitz, B.J. (2016). Our Energy Future: Resources, Alternatives and the Environment. *John Wiley & Sons, In.*, Hoboken, New Jersey.
- [93] Haeseldonckx, D.; D'haeseleer, W. (2007). The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure. *Hydrogen Energy*. **32**, 1381-1386.
- [94] Eberle,U; Felderhoff,M; Sch_ th, F. (2009). Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. *Angew .Chem. Int. Ed.* **48**, 6608 – 6630. <https://doi.org/10.1002/anie.200806293>
- [95] Forest, C.G.B.W. Effect of hydrogen addition on the performance of methane-fueled vehicles. Part I: Effect on S.I. engine performance. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 55–70.
- [96] Karim, G.A.; Wierzba, I.; Al-Alousi, Y. Methane-hydrogen mixtures as fuels. *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, *21*, 625–631. [CrossRef]
- [97] Sierens, R.; Rosseel, E. Variable Composition Hydrogen/Natural Gas Mixtures for Increased Engine Efficiency and Decreased Emissions. *J. Eng. Gas Turbines Power* **2000**, *122*, 135–140. [CrossRef]
- [98] Chugh, S.; Posina, V.A.; Sonkar, K.; Srivatsava, U.; Sharma, A.; Acharya, G.K. Modeling & simulation study to assess the effect of CO₂ on performance and emissions characteristics of 18% HCNG blend on a light duty SI engine. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 6155–6161. [CrossRef]
- [99] Deng, J.; Ma, F.; Li, S.; He, Y.; Wang, M.; Jiang, L.; Zhao, S. Experimental study on combustion and emission characteristics of a hydrogen-enriched compressed natural gas engine under idling condition. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 13150–13157. [CrossRef]
- [100] Singh, A.P.; Pal, A.; Agarwal, A.K. Comparative particulate characteristics of hydrogen, CNG, HCNG, gasoline and diesel fueled engines. *Fuel* **2016**, *185*, 491–499. [CrossRef]
- [101] Genovese, A.; Contrisciani, N.; Ortenzi, F.; Cazzola, V. On road experimental tests of hydrogen/natural gas blends on transit buses. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1775–1783. [CrossRef]

- [102] Luo, S.; Ma, F.; Mehra, R.K.; Huang, Z. Deep insights of HCNG engine research in China. *Fuel* **2020**, *263*, 116612–116629. [CrossRef]
- [103] Melaina, M.W.; Sozinova, O.; Penev, M. Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues. *Durability* **2013**, *1*, 17–34. [CrossRef]
- [104] Xiang, L.; Jiang, H.; Ren, F.; Chu, H.; Wang, P. Numerical study of the physical and chemical effects of hydrogen addition on laminar premixed combustion characteristics of methane and ethane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 20501–20514. [CrossRef]
- [105] Wang, J.; Huang, Z.; Tang, C.; Miao, H.; Wang, X. Numerical study of the effect of hydrogen addition on methane–air mixtures combustion. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1084–1096. [CrossRef]
- [106] Gimeno-Escobedo, E.; Cubero, A.; Ochoa, J.S.; Fueyo, N. A reduced mechanism for the prediction of methane-hydrogen flames in cooktop burners. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 27123–27140. [CrossRef]
- [107] De Vries, H.; Levinsky, H.B. Flashback, burning velocities and hydrogen admixture: Domestic appliance approval, gas regulation and appliance development. *Appl. Energy* **2020**, *259*, 114116. [CrossRef]
- [108] Wojtowicz, R. An analysis of the effects of hydrogen addition to natural gas on the work of gas appliances. *Nafta Gaz* **2019**, *75*, 465–473. [CrossRef]
- [109] Zhao, Y.; McDonell, V.; Samuelsen, S. Experimental assessment of the combustion performance of an oven burner operated on pipeline natural gas mixed with hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 26049–26062. [CrossRef]
- [110] Zhao, Y.; McDonell, V.; Samuelsen, S. Influence of hydrogen addition to pipeline natural gas on the combustion performance of a cooktop burner. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12239–12253. [CrossRef]
- [111] Witkowski, A.; Rusin, A.; Majkut, M.; Stolecka, K. Analysis of compression and transport of the methane/hydrogen mixture in existing natural gas pipelines. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* **2018**, *166*, 24–34. [CrossRef]
- [112] Ogden, J.; Jaffe, A.M.; Scheitrum, D.; McDonald, Z.; Miller, M. Natural gas as a bridge to hydrogen transportation fuel: Insights from the literature. *Energy Policy* **2018**, *115*, 317–329. [CrossRef]
- [113] Quarton, C.J.; Samsatli, S. Should we inject hydrogen into gas grids? Practicalities and whole-system value chain optimisation. *Appl. Energy* **2020**, *275*, 115172. [CrossRef]

- [114] Wahl, J.; Kalló, J. Quantitative valuation of hydrogen blending in European gas grids and its impact on the combustion process of large-bore gas engines. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 32534–32546. [CrossRef]
- [115] Nordio, M.; Wassie, S.A.; Van Sint Annaland, M.; Pacheco Tanaka, D.A.; Viviente Sole, J.L.; Gallucci, F. Techno-economic evaluation on a hybrid technology for low hydrogen concentration separation and purification from natural gas grid. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**. [CrossRef]
- [116] Judd, R.; Pinchbeck, D. Hydrogen Admixture to The Natural Gas Grid. In *Compendium of Hydrogen Energy*; Ball, M., Basile, A., Veziroǧlu, T.N., Eds.; Woodhead Publishing: Oxford, UK, 2016; pp. 165–192. [CrossRef]
- [117] Haeseldonckx, D.; D'haeseleer, W. The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1381–1386. [CrossRef]
- [118] Zidouni, F.; Krepper, E.; Rzehak, R.; Rabha, S.; Schubert, M.; Hampel, U. Simulation of gas–liquid flow in a helical static mixer. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *137*, 476–486. [CrossRef]
- [119] Rabha, S.; Schubert, M.; Grugel, F.; Banowski, M.; Hampel, U. Visualization and quantitative analysis of dispersive mixing by a helical static mixer in upward co-current gas–liquid flow. *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 527–540. [CrossRef]
- [120] Das, M.D.; Hrymak, A.N.; Baird, M.H.I. Laminar liquid–liquid dispersion in the SMX static mixer. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *101*, 329–344. [CrossRef]
- [121] Hammoudi, M.; Si-Ahmed, E.K.; Legrand, J. Dispersed two-phase flow analysis by pulsed ultrasonic velocimetry in SMX static mixer. *Chem. Eng. J.* **2012**, *191*, 463–474. [CrossRef]
- [122] Lobry, E.; Theron, F.; Gourdon, C.; Le Sauze, N.; Xuereb, C.; Lasuye, T. Turbulent liquid–liquid dispersion in SMV static mixer at high dispersed phase concentration. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 5762–5774. [CrossRef]
- [123] Couvert, A.; Sanchez, C.; Charron, I.; Laplanche, A.; Renner, C. Static mixers with a gas continuous phase. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 3429–3434. [CrossRef]
- [124] Zhuang, Z.; Yan, J.; Sun, C.; Wang, H.; Wang, Y.; Wu, Z. The numerical simulation of a new double swirl static mixer for gas reactants mixing. *Chin. J. Chem. Eng.* **2020**, *28*, 2438–2446. [CrossRef]
- [125] Montante, G.; Coroneo, M.; Paglianti, A. Blending of miscible liquids with different densities and viscosities in static mixers. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *141*, 250–260. [CrossRef]

[126] Yang, X.; Zhao, L.; He, Z.; Dong, S.; Tan, H. Comparative study of combustion and thermal performance in a swirling micro combustor under premixed and non-premixed modes. *Appl. Therm. Eng.* **2019**, *160*, 114110. [CrossRef]

[127] Kong M., Feng S., Qi Xia, Chen Chen , Pan Z., Gao Z. Investigation of Mixing Behavior of Hydrogen Blended to Natural Gas in Gas Network. *Sustainability* 2021, *13*, 4255. <https://doi.org/10.3390/su13084255>

[128] <https://www.insider.gr/epiheiriseis/125643/i-apothikeysi-ydrogonoy-kainomiko-plaisio>

[129]<https://www.europarl.europa.eu/greece/el/%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CE%AE%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82-%0A-%CE%B4%CF%81%CE%AC%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82/%CE%BA%CE%B1%CE%BB%CF%8D%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%B7-%CE%B1%CF%80%CE%BF%CE%B8%CE%AE%CE%BA%CE%B5%CF%85%CF%83%CE%B7-%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CF%82-%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BD-%CE%B5%CE%B5-%CE%B3%CE%B9%CE%B1-%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CF%81%CF%8C%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%B7-%CE%B5%CE%BE%CE%AC%CF%81%CF%84%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CE%B1%CF%80%CF%8C-%CF%84%CE%BF%CE%BD-%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1>

[130] <https://orizon-ate.gr/parousiasi-monadas-apothiskeusis-udrogonou/>