

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΑΝΑΡΓΥΡΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΟΣ Λ. ΑΣΗΜΟΜΥΤΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΗΣ

ΠΑΤΡΑ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μελέτη αποτελεί Πτυχιακή Εργασία η οποία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και έχει ως αντικείμενο την παρουσίαση των μεθόδων παραγωγής και χρήσης καύσιμου υδρογόνου.

Είναι σήμερα παραδεκτό ότι η αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων ενός κράτους, είναι συνδεδεμένη όχι μόνο με την αύξηση του πληθυσμού του, αλλά και με τη γενικότερη κοινωνικοοικονομική του ανάπτυξη. Εντούτοις κάθε αύξηση στη χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων, τα οποία παραδοσιακά αποτελούν τη βασικότερη πηγή ενέργειας, δημιουργεί πρόσθετους ρύπους και επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον στο οποίο είμαστε ενταγμένοι. Ως εκ τούτου η αναζήτηση και ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον πηγών ενέργειας, αποτελεί μονόδρομο για το μέλλον του πλανήτη.

Στην παρούσα εργασία το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στην περίπτωση του υδρογόνου, το οποίο συγκεντρώνει ιδιαίτερος σημαντικά χαρακτηριστικά. Μετά από μια αρχική παρουσίαση της ιστορίας και των ιδιοτήτων του υδρογόνου, αναπτύσσονται οι μέθοδοι παρασκευής και οι προσπάθειες για την εκμετάλλευσή του. Παραθέτονται χρήσιμα στοιχεία σχετικά με την τεχνολογία η οποία έχει αναπτυχθεί για την προώθηση του υδρογόνου ως καύσιμης ύλης, ενώ παρουσιάζονται και τα επιμέρους προβλήματα τα οποία περιορίζουν, προς το παρόν, την ευρύτερη χρήση του.

Ολοκληρώνοντας τον πρόλογο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Ασημομύτη, Χημικό, Εργαστηριακό Συνεργάτη του Τ.Ε.Ι. Πάτρας για την ανάθεση και την επίβλεψη του όλου θέματος, καθώς και τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Κωνσταντίνο Πίκιο, Αναπληρωτή Καθηγητή, του Τμήματος και κ. Μαρία Θεοδωροπούλου, Χημικό, Επιστημονικό Συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις.

Βασίλειος Αναργύρου
Πάτρα
Φεβρουάριος 2011

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία αναπτύσσονται οι διαδικασίες μέσω των οποίων, μπορούμε να οδηγηθούμε στην παραλαβή αέριου υδρογόνου. Ταυτόχρονα παρουσιάζεται και η τεχνολογία η οποία έχει αναπτυχθεί, για την ενεργειακή εκμετάλλευσή του.

Είναι δεδομένο ότι σε βάθος χρόνου, η χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων αναμένεται να περιοριστεί σε σημαντικό βαθμό. Αυτό θα συμβεί για δύο λόγους. Πρώτον γιατί τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων δεν είναι ανεξάντλητα και δεύτερον γιατί η σημαντική επιβάρυνση την οποία έχει υποστεί το περιβάλλον του πλανήτη μας, από τη συνεχή και αλόγιστη χρήση αυτών, μας αναγκάζει να στραφούμε σε εναλλακτικές ενεργειακές πηγές.

Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η έρευνα σχετικά με τη χρησιμοποίηση πηγών ενέργειας, φιλικών προς το περιβάλλον, να αποτελεί τα τελευταία 30 χρόνια ένα από τα πιο παραγωγικά ερευνητικά πεδία. Κάθε χρόνο παρουσιάζονται δεκάδες προσπάθειες ανάδειξης, βελτίωσης ή αξιοποίησης φιλικών προς το περιβάλλον καύσιμων πρώτων υλών. Μία από τις πιο πολλά υποσχόμενες είναι και το υδρογόνο, το οποίο αποτελεί το αντικείμενο αυτής της σύντομης ανασκόπησης.

Στα πλαίσια αυτά, το θέμα της Πτυχιακής Εργασίας αναπτύσσεται σε 5 κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται μια ιστορική αναδρομή στη ανακάλυψη και χρήση του υδρογόνου, καθώς και στις φυσικές και χημικές ιδιότητες αυτού.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται οι γενικές μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου. Αναπτύσσεται κατά κύριο λόγο η διαδικασία παραλαβής του από ορυκτά καύσιμα, αλλά και η μέθοδος ηλεκτρόλυσης του νερού.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα προβλήματα τα οποία ανακύπτουν, σχετικά με την ασφαλή χρήση και αποθήκευση του υδρογόνου, καθώς και οι μέθοδοι αποθήκευσης που έχουν αναπτυχθεί.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι παραλαβής του υδρογόνου από βιομάζα. Παρουσιάζονται οι θερμοχημικές και βιολογικές-βιοχημικές διαδικασίες και δίδεται ο ορισμός η σημασία και οι προοπτικές του βιοϋδρογόνου

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι σημαντικότερες από τις χρήσεις του καύσιμου υδρογόνου και συγκεκριμένα η χρησιμοποίησή του σε κυψέλες καυσίμου, ως καύσιμου υλικού και ως πρώτη ύλη για την παραλαβή συνθετικών καυσίμων

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1.1 Ιστορική αναδρομή.....	1
1.2 Ιδιότητες του υδρογόνου.....	4
1.2.1 Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου.....	5
1.2.2 Χημικές Ιδιότητες του υδρογόνου.....	6
1.3 Καύσιμες ιδιότητες του υδρογόνου	11

2. ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 Διάκριση των μεθόδων παρασκευής υδρογόνου.....	13
2.2 Παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση φυσικού αερίου.....	15
2.3 Παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες.....	16
2.4 Υδρογόνο από άνθρακα.....	18
2.5 Υδρογόνο από κατεργασία νερού.....	20
2.5.1 Ηλεκτρόλυση του νερού.....	20
2.5.2 Θερμική μετατροπή του νερού.....	24
2.5.3 Θερμοχημική μετατροπή του νερού.....	25
2.5.4 Φωτολυτική παραγωγή υδρογόνου.....	27
2.5.5 Φωτοχημική παραγωγή υδρογόνου.....	28
2.5.6 Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου.....	28
2.5.7 Φωτοκαλυτική παραγωγή υδρογόνου.....	29
2.6 Παραγωγή υδρογόνου με κατεργασία του υδρόθειου.....	33

3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

3.1 Βασικές αρχές.....	36
3.2 Αποθήκευση υδρογόνου ως μεταλλικού υδριδίου.....	40
3.3 Αποθήκευση υδρογόνου με τη βοήθεια δομών από άνθρακα.....	43
3.3.1 Νανοσωλήνες από άνθρακα.....	44
3.2.2 Νανοϊνες από άνθρακα και φουλαρένια.....	44
3.4 Αποθήκευση υδρογόνου σε άμορφο βόριο	45

4. ΒΙΟΪΔΡΟΓΟΝΟ

4.1 Γενικά Στοιχεία.....	46
4.2 Βιολογικές – βιοχημικές διαδικασίες παραλαβής υδρογόνου από βιομάζα.....	48
4.2.1 Παραγωγή υδρογόνου με άμεση βιοφωτόλυση.....	50
4.2.2 Παραγωγή υδρογόνου με έμμεση βιοφωτόλυση.....	51
4.2.3 Παραγωγή υδρογόνου μέσω βιολογικής αντίδρασης μετατόπισης.....	51
4.2.4 Παραγωγή υδρογόνου μέσω φωτοετεροτροφικής ζύμωσης...	52
4.2.5 Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου.....	52
4.3 Θερμοχημικές διαδικασίες παραλαβής υδρογόνου από βιομάζα....	53
4.3.1 Παραγωγή υδρογόνου με πυρόλυση βιομάζας.....	54
4.3.2 Παραγωγή υδρογόνου με αεριοποίηση της βιομάζας.....	58
4.3.3 Παραγωγή υδρογόνου με αεριοποίηση της βιομάζας με υδρατμό-αέρα.....	65
4.3.4 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα με αεριοποίηση με νερό σε υπερκρίσιμη κατάσταση (SCWG).....	66
4.3.5 Μη συμβατικές μέθοδοι παραλαβής οξυγόνου	67

5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

5.1 Βασικές διεργασίες χρήσης καυσίμου υδρογόνου.....	68
5.2 Κυψέλες καυσίμου.....	69
5.2.1 Κατηγορίες κυψελών καυσίμου	76
5.2.2 Εφαρμογές κυψελών καυσίμου	84
5.3 Χρήση του υδρογόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης	87

5.4 Χρήση του υδρογόνου για παραλαβή συνθετικών καυσίμων	92
--	----

6. ΠΡΟΣΑΡΤΗΜΑ

1. Εφαρμογές και χρήσεις του TiO_2	94
---	----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ανάπτυξη και η πρόοδος κάθε κράτους, είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη χρησιμοποίηση των ενεργειακών πόρων, τους οποίους μπορεί να διαθέτει ή μπορεί να εκμεταλλευθεί.

Οι περισσότερες από τις συγκρούσεις οι οποίες έχουν καταγραφεί στη σύγχρονη παγκόσμια ιστορία, εμπεριέχουν το στοιχείο της προσβασιμότητας σε ενεργειακές πηγές. Αυτή η προσβασιμότητα θα εξασφάλιζε, σε αυτόν που θα επικρατούσε, ενεργειακή υπεροχή και σε δεύτερο χρόνο ευημερία.

Με την πάροδο του χρόνου, το είδος και η προέλευση των ενεργειακών πηγών, έχει αλλάξει σημαντικά. Ως εκ τούτου και η έννοια προσβασιμότητα δεν έχει πλέον μόνο γεωπολιτική σημασία αλλά εμπερικλείει και το στοιχείο της γενικότερης επιστημονικής υποδομής.

Σήμερα η ενέργεια προέρχεται από την εκμετάλλευση τριών βασικών πηγών.

- ∅ Τα ορυκτά καύσιμα, με βασικούς εκπροσώπους τον άνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.
- ∅ Τις πυρηνικές αντιδράσεις.
- ∅ Τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Τα ορυκτά καύσιμα αποτέλεσαν αλλά και εξακολουθούν να αποτελούν, το βασικότερο μέσο παραγωγής ενέργειας. Ο άνθρακας αρχικά και το πετρέλαιο στη συνέχεια, αποτέλεσαν τον κυριότερο ενεργειακό λίθο πάνω στον οποίο χτίσθηκε ο σύγχρονος πολιτισμός. Μέχρι και το έτος 2002, σχεδόν το 80% των ενεργειακών αναγκών του πλανήτη μας, καλυπτόταν από τη χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων. Εντούτοις η αλόγιστη χρήση αυτών, δημιούργησε μία σειρά σύνθετων περιβαλλοντικών προβλημάτων, με

κυριότερα αυτά του φαινομένου του θερμοκηπίου αλλά και της όξινης βροχής. Εκτός όμως από αυτά τα πολύ σοβαρά για το μέλλον του πλανήτη περιβαλλοντικά προβλήματα, θα προστεθεί (αργά ή γρήγορα) ένα ακόμη. Με δεδομένο ότι τα ορυκτά καύσιμα δεν είναι ανανεώσιμα, η χρησιμοποίησή τους σταδιακά θα αρχίσει να περιορίζεται και η εξάντληση των αποθεμάτων τους δεν είναι κάτι το τόσο μακρινό. Για παράδειγμα στην περίπτωση του πετρελαίου η εξάντληση των αποθεμάτων του θα αρχίσει σταδιακά από το 2070.

Στον αντίποδα υπάρχει η πυρηνική ενέργεια, με πολύ χαμηλές εκπομπές αέριων ρύπων προς το περιβάλλον. Εντούτοις ο κίνδυνος ενός πυρηνικού ατυχήματος, σε συνδυασμό πάντα με το πρόβλημα της αποθήκευσης των πυρηνικών αποβλήτων, δημιουργούν έναν έντονο σκεπτικισμό για τη δυνατότητα ευρύτερης χρησιμοποίησής της πυρηνικής ενέργειας. Σε αυτά θα πρέπει να προστεθεί και το πρόβλημα το οποίο ανακύπτει με την περαιτέρω χρησιμοποίησή της, για στρατιωτικούς και γενικότερα αποσταθεροποιητικούς σκοπούς.

Όλα τα παραπάνω εξηγούν και τους λόγους, που η χρησιμοποίηση της πυρηνικής ενέργειας παραμένει καθηλωμένη τα τελευταία χρόνια, στο 7-8 % της παγκόσμιας ενεργειακής παραγωγής.

Τέλος υπάρχουν και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες συνεισφέρουν περίπου το 15% της παγκόσμιας ενεργειακής παραγωγής. Ανάμεσα σε αυτές τις πηγές ενέργειας διακρίνουμε την αιολική, την ηλιακή, την ενέργεια των υδάτινων πόρων, καθώς και την ενέργεια η οποία προέρχεται από την εκμετάλλευση της βιομάζας, είτε αυτή γίνεται με παραδοσιακούς (καύση) είτε με σύγχρονους τρόπους.

Ανατρέχοντας στα στατιστικά τα οποία δίδουν τη συνεισφορά της κάθε μίας από αυτές τις μορφές ενέργειας, θα παρατηρήσουμε ότι η χρησιμοποίηση της βιομάζας με παραδοσιακούς τρόπους, συνεισφέρει κατά 9% περίπου στην παγκόσμια ενεργειακή παραγωγή. Επίσης σημαντική (περίπου 3%) είναι και η συνεισφορά των υδάτινων πόρων. Αντίθετα η εφαρμογή όλων των άλλων σύγχρονων τρόπων παραγωγής ενέργειας, βρίσκεται σε σχετικά πρώιμο στάδιο. Τα τελευταία χρόνια βέβαια και κάτω από το βάρος διαμαρτυριών και πιέσεων επιστημονικών και κοινωνικών οργανώσεων, έχουν αρχίσει σε επίπεδο κρατών και οργανισμών

συντεταγμένες προσπάθειες, με στόχο την αύξηση του ποσοστού χρήσης καυσίμων και ενέργειας που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές. Έτσι τα τελευταία 30 χρόνια έχουν παρουσιασθεί σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες οι οποίες αποσκοπούν στο να αναπτύξουν μεθόδους, με τις οποίες μπορούμε να οδηγηθούμε σε οικονομική αλλά και ασφαλή παραγωγή καυσίμων, από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Με δεδομένο ότι η απαρίθμηση και παρουσίαση των παραπάνω μεθόδων θα ξέφευγε κατά πολύ των στόχων της παρούσης εργασίας, το ενδιαφέρον μας θα εστιασθεί σε ένα μόνο από τα προϊόντα, τα οποία θα μπορούσαν να δώσουν μια λύση στο ενεργειακό πρόβλημα. Έτσι στη περίπτωση μας θα ασχοληθούμε με τη παραγωγή και χρήση του υδρογόνου.

Το υδρογόνο θεωρείται από πολλούς ως ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος. Αυτό γιατί, όπως θα δούμε και στο κυρίως κείμενο, η χρήση του συνοδεύεται από μια σειρά εξαιρετικών καύσιμων ιδιοτήτων. Έτσι η καύση του υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα τη παραγωγή μόνο νερού και όχι διοξειδίου του άνθρακα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ορυκτών καυσίμων. Επιπλέον και οι υπόλοιποι αέριοι ρύποι έχουν ουσιαστικά μηδενική συγκέντρωση. Ταυτόχρονα η θερμαντική του ικανότητα είναι ιδιαίτερα υψηλή, ενώ υπάρχουν πλέον οι δυνατότητες για τη μεταφορά και αποθήκευσή του. Τέλος η παραγωγή και χρήση του μπορεί να γίνει σε παγκόσμιο επίπεδο, χωρίς ιδιαίτερους γεωγραφικούς περιορισμούς.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να γίνει με μια σειρά μεθόδων οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιήσουν πάσης φύσεως πρώτες ύλες. Έτσι το υδρογόνο μπορεί να παρασκευασθεί με κατεργασία των ορυκτών καυσίμων (π.χ. υδρογονάνθρακες), αλλά και με τη χρησιμοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Στην τελευταία αυτή περίπτωση μιλάμε για παραγωγή βιοϋδρογόνου. Η παραγωγή βιοϋδρογόνου πλεονεκτεί, σε επίπεδο κόστους επένδυσης αλλά και ενεργειακών απαιτήσεων, έναντι του υδρογόνου το οποίο παράγεται με τις συνηθισμένες φωτοηλεκτροχημικές ή θερμοχημικές διεργασίες.

Στα κεφάλαια τα οποία θα ακολουθήσουν θα αναπτυχθούν αναλυτικά οι εν λόγω διεργασίες.

1. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1.1 Ιστορική αναδρομή

Παρά το γεγονός ότι η ανακάλυψη του υδρογόνου έγινε ουσιαστικά από τον Ελβετό Theophrastus Bombastus von Hohenheim ή Παράκελσο (Paracelsus) όπως αλλιώς είναι πιο γνωστός, η ιστορία της Χημείας αποδίδει την απομόνωση και μελέτη του στο Βρετανό Henry Cavendish. Το 1766 ο Cavendish παρασκεύασε υδρογόνο ύστερα από επίδραση αραιού θειικού οξέος σε σίδηρο. Μερικά χρόνια αργότερα και συγκεκριμένα το 1781, σε μία επίδειξή του στην Βασιλική Ακαδημία του Λονδίνου, εφαρμόζοντας έναν σπινθήρα σε αέριο υδρογόνο προχώρησε στην παραγωγή νερού.

Ο Cavendish δεν συνειδητοποίησε αμέσως, αλλά και δεν παραδέχθηκε μέχρι και το θάνατό του, ότι το αέριο το οποίο παραγόταν ύστερα από την επίδραση οξέος σε μέταλλο και το οποίο καιόμενο έδινε νερό, ήταν ένα καινούργιο χημικό στοιχείο. Για να εξηγήσει το σχηματισμό του νερού χρησιμοποίησε την επικρατούσα θεωρία του *φλογιστού*. Ο φλογογόνος αήρ (όπως χαρακτηρίστηκε από τον Cavendish το υδρογόνο) ήταν το νερό κορεσμένο με φλογιστόν ή το ίδιο το φλογιστόν, ενώ ο ζωτικός αήρ (αποφλογισμένος αήρ) ήταν νερό χωρίς φλογιστόν. Κατά τον συνδυασμό τους το φλογιστόν εξαφανιζόταν και προέκυπτε το νερό.

Το 1788 ο Γάλλος χημικός Antoine Lavoisier βασιζόμενος τόσο στα πειράματα του Cavendish όσο και σε δικά του πειράματα και παρατηρήσεις, έδωσε σε αυτό το αέριο την πραγματική του διάσταση και το σημερινό του όνομα. Με βάση τη συμπεριφορά την οποία επεδείκνυε, επέλεξε το όνομα υδρογόνο (hydrogen) το οποίο προέρχεται από τη σύντηξη των ελληνικών λέξεων *ύδωρ* και *γεννώ*.

Από το 1783 όμως είχε αρχίσει να λαμβάνει χώρα η ευρύτερη χρησιμοποίηση του αερίου. Έτσι ο γάλλος χημικός Jacques Charles παρουσίασε το πρώτο αερόστατο (Εικ.1.1) το οποίο χρησιμοποιώντας ως μέσο πλήρωσης υδρογόνο

κάλυψε την 1^η Δεκεμβρίου 1783 μια απόσταση 3 χιλιομέτρων πετώντας σε ύψος 550 μέτρων.

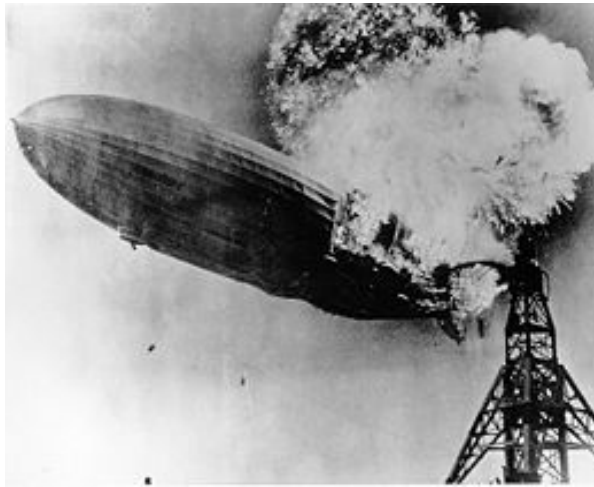
Στο σημείο αυτό αξίζει να γίνει μια μικρή η αναφορά στη χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως μέσου σε εναέριες μεταφορές.



Εικόνα 1.1: Απεικόνιση της προσπάθειας του Jacques Charles

Μετά την προσπάθεια του Charles, ακολούθησε το 1852 από το γάλλο Henry Giffard, η παρουσίαση του πρώτου αερόπλοιου η ανύψωση του οποίου γινόταν με τη βοήθεια υδρογόνου. Η ιδέα αυτή εξελίχθηκε από τον Γερμανό κόμη Ferdinand von Zeppelin ο οποίος κατασκεύασε τα πρώτα, επιβατικού πλέον, τύπου αερόπλοια, τα οποία πήραν και το όνομά του. Η πρώτη πτήση ενός τέτοιου αερόπλοιου έγινε το 1900 και από το 1910, οπότε και άρχισε επισήμως να χρησιμοποιείται από το κοινό, μέχρι και το 1914 είχαν μεταφερθεί 35.000 περίπου άτομα με αερόπλοια τύπου Zeppelin, χωρίς να σημειωθεί κανένα πρόβλημα. Το 1919 το βρετανικό αερόπλοιο Z34 διέσχισε χωρίς στάση τον Ατλαντικό. Εντούτοις το 1936 η χρήση των αερόπλοιων για μεταφορικούς σκοπούς και κατ' επέκταση η χρήση του υδρογόνου σε αυτά, διακόπηκε σχεδόν οριστικά. Αιτία ήταν το ατύχημα του Γερμανικού επιβατηγού αερόπλοιου Hindenburg, το οποίο στις 6 Μαΐου 1936 ανεφλέγη πάνω από το New Jersey των Η.Π.Α. κατά τη στιγμή της προσγείωσής του. Ως αποτέλεσμα του ατυχήματος αυτού, ήταν η απώλεια της ζωής για τους 36 από τους 95 επιβάτες του αερόπλοιου. Παρά το γεγονός ότι τα αίτια του ατυχήματος δεν έχουν πλήρως

διευκρινιστεί, η χρησιμοποίηση του υδρογόνου από το σημείο αυτό και έπειτα αντιμετωπιζόταν πλέον με πολύ σκεπτικισμό.



Εικόνα 1.2: Η καταστροφή του αερόπλοιου Hindenbourg στο New Jersey

Επιστρέφοντας στην παρασκευή και στις ιδιότητες του υδρογόνου ως καύσιμου υλικού, θα σημειώσουμε ότι το 1800 οι Άγγλοι επιστήμονες William Nicholson και Sir Anthony Carlisle ανακάλυψαν ότι εφαρμόζοντας ηλεκτρικό ρεύμα σε νερό παραγόταν υδρογόνο και οξυγόνο. Το 1838 από τον Ελβετό χημικό Christian Friedrich Schoenbein, έγινε η πρώτη προσπάθεια για την κατασκευή μιας κυψελίδας καυσίμου, από την οποία με αντίδραση μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου παρήχθηκε ηλεκτρικό ρεύμα και νερό.

Το 1898 ο Άγγλος χημικός και φυσικός James Dewar μπόρεσε να υγροποιήσει το υδρογόνο και ένα χρόνο αργότερα ο ίδιος ερευνητής μπόρεσε να το στερεοποιήσει.

Το 1920 ένας Γερμανός μηχανικός ο Rudolf Erren μετέτρεψε μηχανές εσωτερικής καύσης μιας σειράς αυτοκινήτων και λεωφορείων, έτσι ώστε να έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν ως καύσιμη πρώτη ύλη υδρογόνο ή μίγματα υδρογόνου. Σαν συνέχεια όλων αυτών ο Βρετανός επιστήμονας και συγγραφέας J.B.S. Haldane εισήγαγε στο πρωτοποριακό σύγγραμμά του «Επιστήμη και Μέλλον» τη θεωρία του ανανεώσιμου υδρογόνου. Σύμφωνα με όσα περιγράφει ο Haldane «θα υπάρξουν μεγάλοι σταθμοί παροχής ενέργειας όπου με τη βοήθεια ισχυρών ανέμων η προσφερόμενη ισχύς θα χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο».

Το 1958 με την ίδρυση της NASA από τις Η.Π.Α. και την ανάπτυξη των αεροδιαστημικών προγραμμάτων, η χρησιμοποίηση του μεγαλύτερου ποσού υδροποιημένου υδρογόνου, σε παγκόσμιο επίπεδο, γίνεται από τη συγκεκριμένη υπηρεσία.

Το 1959 ο Francis Bacon στο Πανεπιστήμιο του Cambridge κατασκεύασε την πρώτη κυψέλη καυσίμου η οποία είχε γενικότερη πρακτική εφαρμογή και χρησιμοποιούσε επιτυχώς μείγμα υδρογόνου-αέρα. Με την κατασκευή της παραπάνω κυψέλης καυσίμου έγινε εφικτή η παραγωγή ισχύος 5 kW για τη λειτουργία μιας ανυψωτικής μηχανής.

Μετά την πετρελαϊκή κρίση του 1973, η διεθνή κοινότητα κατανοώντας ότι η περίοδος του φθηνού πετρελαίου είχε τελειώσει, άρχισε να αναζητά με περισσότερο συστηματικό τρόπο νέες πηγές ενέργειας. Με δεδομένο ότι από το 1970 ο Αμερικάνος ηλεκτροχημικός John O' M. Bockris είχε εισαγάγει τον όρο «οικονομία του υδρογόνου» η ευρύτερη επανεξέταση του υδρογόνου ως καύσιμης πρώτης ύλης ήταν πλέον προ των θυρών. Έτσι το 1990 παρουσιάστηκε στη Γερμανία (Solar-Wasserstoff-Bayern) η πρώτη παραγωγή υδρογόνου με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας.

Το 1994 παρουσιάστηκε στο Ulm της Γερμανίας από την Daimler Benz το NECAR I (New Electric CAR), το πρώτο αμάξι το οποίο χρησιμοποιεί κυψέλες καυσίμου. Ακολούθησαν ανάλογες προσπάθειες και από άλλες εταιρείες όπου ανάμεσά τους το 2004 παρουσιάστηκε το πρώτο υποβρύχιο η υποθαλάσσια κίνηση του οποίου, γινόταν αποκλειστικά με κυψέλες καυσίμου.

1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο βρίσκεται στην πρώτη θέση του Περιοδικού Πίνακα και θα μπορούσαμε να ισχυρισθούμε ότι όλα τα άλλα στοιχεία προέρχονται από αυτό. Το γεγονός αυτό δεν είναι μακριά από την πραγματικότητα, αφού σήμερα γνωρίζουμε ότι μετά τη Μεγάλη Έκρηξη τα στοιχεία τα οποία σχηματίστηκαν αρχικά ήταν το υδρογόνο και το ήλιο. Από τα στοιχεία αυτά δημιουργήθηκαν με πυρηνικές αντιδράσεις τα υπόλοιπα στοιχεία. Άλλωστε και ο Άγγλος χημικός William Prout είχε από πολύ νωρίς διατυπώσει την υπόθεση ότι όλα τα στοιχεία προέρχονται από το

υδρογόνο και αυτό γιατί τα ατομικά τους βάρη αποτελούν σχεδόν ακέραια πολλαπλάσια του ατομικού βάρους του υδρογόνου.

Το υδρογόνο είναι το απλούστερο, ελαφρύτερο και μικρότερο στοιχείο της φύσης, με αποτέλεσμα να έχει μελετηθεί περισσότερο από κάθε άλλο στοιχείο. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι γνώσεις τις οποίες έχουμε για τη συγκρότηση της ύλης, οφείλονται σε μελέτες οι οποίες έγιναν έχοντας ως πρότυπο το μόριο του υδρογόνου. Η απλή σχετικά δομή του βοήθησε στο να γίνει δυνατό η πραγματοποίηση των πρώτων θεωρητικών υπολογισμών και να δημιουργηθεί ένα νέο θεωρητικό πεδίο το οποίο μοιράζονται η Φυσική και η Χημεία.

Σήμερα το υδρογόνο έχει το μεγαλύτερο αριθμό ενώσεων από όλα τα στοιχεία (πάνω από 20×10^6 έως το 2000), με την παρουσία του να κυριαρχεί σχεδόν παντού. Ελεύθερο βρίσκεται στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Ουσιαστικά θεωρούμε ότι το σύμπαν είναι ένα σύμπαν υδρογόνου (80%), με κάποιες προσμίξεις (20%) άλλων στοιχείων.

1.2.1 Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου

Το υδρογόνο ως αέριο είναι άχροο, άοσμο και άγευστο και χωρίς να είναι δηλητηριώδες δεν διατηρεί τη ζωή.

Η υγροποίησή του επιτυγχάνεται σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες και μετά το ήλιο είναι το δυσκολότερα υγροποιούμενο αέριο. Με την υγροποίησή του δίδει άχροο υγρό πυκνότητας 0,071. Είναι χαρακτηριστικό ότι ζέει στους $-252,8 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ με περαιτέρω ψύξη στους $-259,2 \text{ }^\circ\text{C}$ στερεοποιείται.

Το υδρογόνο όπως έχουμε ήδη αναφέρει είναι ελαφρότερο από όλα τα αέρια. Συγκεκριμένα είναι ελαφρότερο του ατμοσφαιρικού αέρα κατά 14,38 φορές. Έτσι σε κανονικές συνθήκες ένα λίτρο υδρογόνου ζυγίζει 0,0899 γραμμάρια, ενώ ένα λίτρο ξηρού αέρα κάτω από τις ίδιες συνθήκες ζυγίζει 1,298 γραμμάρια. Αυτός ήταν και λόγος για τον οποίο, είχε χρησιμοποιηθεί παλαιότερα ως μέσο πληρώσεως των αερόστατων.

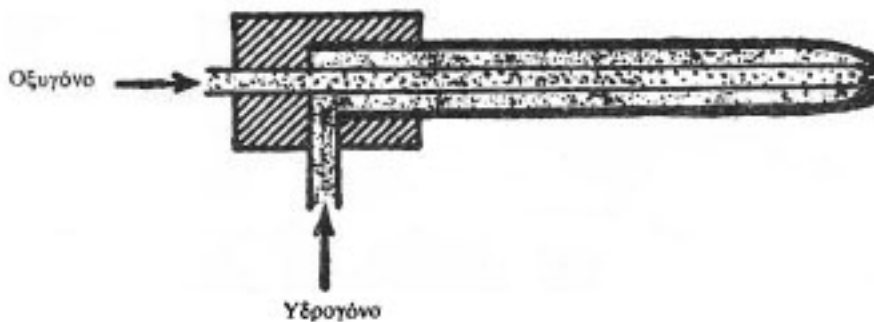
Το υδρογόνο διαλύεται ελάχιστα στο νερό, ενώ η θερμική του αγωγιμότητα είναι επτά φορές μεγαλύτερη του αέρα. Χαρακτηριστική και πολύ χρήσιμη ιδιότητα του υδρογόνου είναι η διαπιδυτική του ικανότητα, δηλαδή η ικανότητα να διεισδύει δια μέσου των πόρων των στερεών σωμάτων.

1.2.2 Χημικές Ιδιότητες του υδρογόνου

Το μοριακό υδρογόνο είναι στη συνηθισμένη θερμοκρασία, ελάχιστα ενεργό. Ενώνεται αμέσως μόνο με το φθόριο, ενώ με το χλώριο ενώνεται ύστερα από έκθεση στο ηλιακό φως. Στον αέρα και το οξυγόνο καίγεται με κυανίζουσα θερμομαντική φλόγα, σχηματίζοντας νερό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μίγμα οξυγόνου-υδρογόνου θερμαινόμενο μέχρι τους 200 °C δεν αντιδρά. Ακόμη και όταν θερμανθεί σε 500 °C αντιδρά πάρα πολύ αργά. Η παρουσία όμως φλογός ή έστω ηλεκτρικού σπινθήρα εντός της μάζας του μίγματος, προκαλεί ισχυρή έκρηξη, η οποία οφείλεται στην απότομη (εντός χρονικού διαστήματος 10^{-3} sec) έκλυση της ενέργειας η οποία βρίσκεται εντός των στοιχείων.



Κατά τη καύση του υδρογόνου με τη χρησιμοποίηση αέρα και με δεδομένο ότι το οξυγόνο σε αναλογία 1:4 συνυπάρχει στον αέρα μαζί με άζωτο, η θερμοκρασία της παραγόμενης φλόγας, είναι πολύ χαμηλότερη από αυτήν η οποία προκύπτει ύστερα από καύση του υδρογόνου με καθαρό οξυγόνο. Στην περίπτωση αυτή, στη βαλβίδα Daniell υδρογόνο και οξυγόνο εισάγονται σε αναλογία $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2:1$ και το μίγμα αναφλέγεται στο στόμιο αυτής (Σχ.1.1).



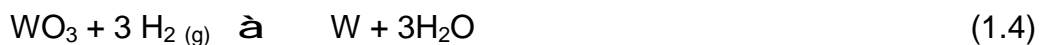
Σχήμα 1.1: Βαλβίδα Daniell

Η παραγόμενη φλόγα είναι εξαιρετικά θερμή και καλείται οξυυδρική φλόγα. Το μίγμα οξυγόνου-υδρογόνου εξαιτίας της μεγάλης εκρηκτικής του ικανότητας, είναι γνωστό και ως κροτούν αέριο. Κάθε μίγμα των δύο αερίων το οποίο βρίσκεται μεταξύ των ορίων 6% κ.ό. υδρογόνο σε οξυγόνο και 5% κ.ό. οξυγόνο σε υδρογόνο είναι

εκρηκτικό και θα πρέπει κατά τη χρησιμοποίησή του να δίνεται η μέγιστη προσοχή (Caglar και Osmen 2000).

Στη θερμοκρασία της οξυυδρικής φλόγας τήκονται τα πλέον δυστηκτα σώματα όπως ο λευκόχρυσος ο οποίος έχει σημείο τήξεως 1774 °C, το οξείδιο του αργιλίου με σημείο τήξεως 2050 °C και πολλά άλλα. Σε αυτή τη θερμοκρασία μπορεί να πραγματοποιηθεί αυτογενής συγκόλληση σιδήρου, ενώ διάφορα σώματα όπως για παράδειγμα το μαγνήσιο, παρά το γεγονός ότι δεν τήκονται, εκπέμπουν ένα λευκό φως, το φως Drummond το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί σε φωτεινές προβολές.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το υδρογόνο επιδεικνύει σημαντική τάση να ενώνεται με το οξυγόνο όχι μόνο όταν το τελευταίο είναι ελεύθερο, αλλά και όταν αυτό βρίσκεται ενωμένο με άλλα στοιχεία. Έτσι μετά από διαβίβαση υδρογόνου υπεράνω θερμαινόμενου οξειδίου του χαλκού ή οξειδίου του σιδήρου, το οξυγόνο αποσπάται από την ένωση παράγοντας νερό και ελευθερώνοντας το μέταλλο.



Πολλές από τις παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία, προκειμένου να παραλάβουμε τα μέταλλα σε καθαρή κατάσταση και χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του βολφραμίου (W). Οι παραπάνω αναγωγικές αντιδράσεις είναι μεν χαρακτηριστικές, αλλά δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν όταν το μέταλλο είναι ηλεκτροθετικότερο του υδρογόνου, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην περίπτωση των οξειδίων των αλκαλικών γαιών, του αργιλίου ή του ψευδαργύρου. Εντούτοις παρουσία καταλυτών πολλές από τις ενώσεις που δεν ανάγονται από το υδρογόνο, μπορούν να αναχθούν ή να υδρογονωθούν ακόμη και σε συνηθισμένη θερμοκρασία. Οι αντιδράσεις καταλυτικής υδρογόνωσης παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον όχι μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο, αλλά και σε βιομηχανικό, όπως θα παρουσιάσουμε και στις επόμενες ενότητες.

Ίσως θα πρέπει να επισημανθεί, ότι το σύνηθες υδρογόνο το οποίο λαμβάνουμε από αεριοκυλίνδρους, δεν είναι πολλές φορές τόσο ενεργό όσο θέλουμε. Αντίθετα έχει παρατηρηθεί ότι το υδρογόνο τη στιγμή της παρασκευής του -με όποιον τρόπο και αν αυτή γίνει - είναι εξαιρετικά ενεργό και μπορεί να πραγματοποιήσει αντιδράσεις οι οποίες δεν θα μπορούσαν αν πραγματοποιηθούν από το σύνηθες

υδρογόνο. Παρόμοια συμπεριφορά είναι δυνατό να παρουσιάσουν και άλλα αέρια κατά τη στιγμή της παρασκευής τους.

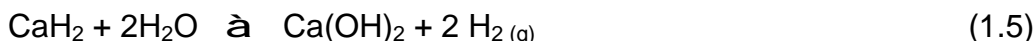
Το υδρογόνο αυτό είναι γνωστό ως «υδρογόνο εν τω γεννάσθαι» με πολλές εφαρμογές σε αναγωγικές αντιδράσεις, όπου η αναγωγή λαμβάνει χώρα όταν για παράδειγμα προστεθούν τεμάχια ψευδαργύρου και θειικού οξέος στη μάζα του διαλύματος. Με τον τρόπο αυτό το υδρογόνο παρασκευάζεται εντός της μάζας του υγρού. Μία από τις επικρατούσες θεωρίες για τη συμπεριφορά αυτή του υδρογόνου, αποδίδεται στο γεγονός ότι παρασκευάζεται αρχικά υπό την μορφή ατόμων, τα οποία σε ελάχιστο χρόνο αντιδρούν, προς σχηματισμό νέων μορίων. Ουσιαστικά οι αντιδράσεις των αερίων στοιχείων «εν τω γεννάσθαι», είναι αντιδράσεις ατόμων και όχι μορίων.

Σε αυτήν την ενεργειακή διαφορά η οποία υπάρχει μεταξύ ατόμων και μορίων των αερίων, οφείλεται και η παρατηρούμενη, στη συνήθη θερμοκρασία, αδράνεια των περισσοτέρων αερίων. Με αύξηση της θερμοκρασίας, δίνεται στο μόριο η απαιτούμενη ενέργεια προκειμένου να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί και προς την κατεύθυνση της διάσπασής του σε άτομα. Αυτή η ενέργεια για το υδρογόνο είναι ίση με 102,7 Kcal .

Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που χαρακτηρίζει το υδρογόνο, είναι η απορρόφησή του από μια σειρά μετάλλων. Η απορρόφηση αυτή πραγματοποιείται όταν το μέταλλο θερμανθεί σε ατμόσφαιρα υδρογόνου. Για παράδειγμα το παλλάδιο Pd σε λεπτό διαμερισμό, έχει τη δυνατότητα να απορροφά 800 φορές περισσότερο όγκο υδρογόνου σε σχέση με το δικό του. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται υδρογονούχες ενώσεις του τύπου Pd₃H ή Pd₂H₃. Ουσιαστικά το προσροφούμενο υδρογόνο αποκτά ισχυρότατες αναγωγικές ιδιότητες, αφού ο λεπτός διαμερισμός στον οποίο πλέον βρίσκεται του επιτρέπει να έχει εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια. Ενώσεις του τύπου αυτού με χαρακτηριστικότερες αυτές των NaH, LiH, KH και CaH₂ ονομάζονται υδρίδια και είναι στερεές λευκές αλατοειδείς ενώσεις, στις οποίες το υδρογόνο συμπεριφέρεται ως το ηλεκτραρνητικό άτομο στο όλο μόριο.

Πράγματι κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος υδριδίου του λιθίου (LiH), ή υδριδίου του ασβεστίου (CaH₂) αυτό το οποίο παρατηρούμε είναι ότι στην άνοδο έχουμε έκλυση αερίου υδρογόνου, γεγονός το οποίο οφείλεται στην κίνηση των αρνητικά φορτισμένων ιόντων υδρογόνου προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Η ηλεκτραρνητικότητα αυτή αυξάνει με την αύξηση της ηλεκτροθετικότητας του μετάλλου.

Τα υδρίδια με τη σειρά τους ύστερα από επίδραση νερού, έχουν την ιδιότητα να διασπώνται προς παραγωγή υδρογόνου.



Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική όχι μόνο γιατί η εφαρμόστηκε με επιτυχία κατά το παρελθόν, αλλά και γιατί -όπως θα παρουσιασθεί σε επόμενες ενότητες- έχει πολλές δυνατότητες εφαρμογής και στο μέλλον.

Στο παρελθόν συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου και ειδικότερα στις περιπτώσεις που χρειαζόταν επιτόπια παραγωγή υδρογόνου, σε μεγάλα ποσά. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της διαδικασίας πλήρωσης των αερόστατων (υδρόλιθος) όπου η αντίδραση 42 γραμμαρίων CaH_2 με νερό, έδινε περίπου 44,8 λίτρα υδρογόνου.

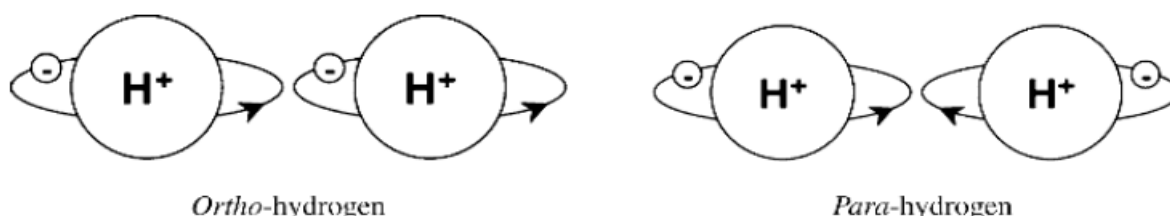
Το υδρογόνο αντιδρά παρουσία καταλυτών και σε υψηλές θερμοκρασίες με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) δίνοντας μεθανόλη.



Με το άζωτο αντιδρά προς σχηματισμό αμμωνίας. Για την αντίδραση αυτή απαιτείται, όπως και προηγουμένως, η παρουσία καταλύτη και υψηλές θερμοκρασίες (675 – 875 °K). Επιπλέον είναι απαραίτητες και οι υψηλές τιμές πίεσης (300-1000 atm).



Μια σημαντική παρατήρηση σχετικά με τις ιδιότητες του υδρογόνου, αποτελεί η δυνατότητα την οποία έχει να εμφανίζεται με δύο μορφές. Οι μορφές αυτές είναι η όρθο και η πάρα μορφή. Όταν τα άτομα του υδρογόνου μέσα στο μόριο έχουν ομόρροπη περιστροφή, η μορφή αυτή λέγεται όρθο υδρογόνο. Στην αντίθετη περίπτωση κατά την οποία τα μόρια του υδρογόνου έχουν αντίρροπη περιστροφή μιλάμε για πάρα υδρογόνο (Σχ.1.2)



Σχήμα 1.2: Δομές του όρθο- και πάρα- υδρογόνου

Οι δύο αυτές μορφές διαφέρουν μεταξύ τους μόνο σε επίπεδο φυσικών ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα στην ειδική θερμότητα, στη θερμική αγωγιμότητα, στις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου, στην πτητικότητα, στο σημείο ζέσεως και στο σημείο τήξεως. Οι χημικές ιδιότητες και των δύο ενώσεων είναι ίδιες.

Η αναλογία των δύο μορφών (όρθο προς πάρα) ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία. Το πάρα υδρογόνο έχει μικρότερη εσωτερική ενέργεια και είναι σταθερότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα στη θερμοκρασία του υγροποιημένου αέρα και υπό υψηλή πίεση, το ποσοστό της πάρα μορφής φτάνει το 95%. Σε αυτές τις θερμοκρασίες η σχεδόν ποσοτική μετατροπή του όρθο σε πάρα επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση καταλύτου (για παράδειγμα ενεργός άνθρακας) ή με την πρόκληση ηλεκτρικής εκκένωσης, όποτε και λαμβάνεται πάρα υδρογόνο σε ποσοστό 99,7%.

Ο πρώτος ο οποίος παρασκεύασε καθαρό πάρα-υδρογόνο, ήταν ο Bonhoeffer το 1929. Ο Bonhoeffer χρησιμοποίησε ενεργό άνθρακα ως καταλύτη, σε θερμοκρασία υγρού υδρογόνου. Με τον τρόπο αυτό αποδείχθηκε ότι το σύνηθες υδρογόνο αποτελεί μίγμα των δύο μορφών σε ισορροπία. Θεωρητικά όλα τα διατομικά αέρια είναι σε θέση να εμφανίζονται με δύο μορφές όρθο και πάρα, κατά αντιστοιχία με το υδρογόνο, χωρίς όμως μέχρι σήμερα να έχει επιτευχθεί αναλογη απομόνωση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγάλη ταχύτητα με την οποία η μία μορφή μετατρέπεται στην άλλη.

Ολοκληρώνοντας την αναφορά πάνω στο υδρογόνο, θα αναφερθούμε στα ισότοπα αυτού. Το υδρογόνο εκτός από τη συνηθισμένη μορφή του πρώτιου, απαντάται ως δευτέριο (^2H) με συμβολισμό D, αλλά και ως τρίτιο (^3H) με συμβολισμό T. Το δευτέριο αποτελείται από ένα πρωτόνιο ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο και ανακαλύφθηκε από τους Uray-Murphy το 1931, ενώ το τρίτιο το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο ένα ηλεκτρόνιο και δύο νετρόνια ανακαλύφθηκε από τους Selwood-Taylor, Lozier και Bleakmay το 1935.

Για την παρασκευή του δευτερίου, πρώτος ο J.N. Lewis παρατήρησε ότι κατά την παρατεταμένη ηλεκτρόλυση του νερού, το παραγόμενο υγρό εμπλουτίζεται σε οξειδίο του δευτερίου ή όπως αλλιώς λέγεται βαρύ ύδωρ (D_2O). Υπολογίζεται ότι ένα εκατομμύριο μόρια νερού, περιέχουν 167 μόρια βαρέως ύδατος. Από το βαρύ ύδωρ λαμβάνεται, είτε με επίδραση νατρίου είτε με ηλεκτρόλυση, το δευτέριο. Η αντίδραση παρασκευής του δευτερίου με επίδραση νατρίου παρουσιάζεται στην Εξ. 1.8.



Το τρίτιο έχει ιδιαίτερη σημασία από ενεργειακής άποψης, αφού είναι ασταθές, ραδιενεργό και διασπάται προς το ισότοπο του ηλίου ${}^3_2\text{He}$, εκπέμποντας β-ακτινοβολία. Η ημιπερίοδος ζωής του είναι τα 12,4 έτη και χρησιμοποιείται εκτός από ερευνητικούς σκοπούς, ως υλικό γόμωσης των βομβών υδρογόνου. Το τρίτιο δεν απαντάται στη φύση και παρασκευάζεται τεχνητά με επίδραση νετρονίων σε ισότοπα του λιθίου με μάζα 6. Στην περίπτωση αυτή παράγεται τρίτιο και λίθιο.

1.3 ΚΑΥΣΙΜΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η πλήρη καύση του υδρογόνου, όταν αυτό καίγεται με τη χρήση του ατμοσφαιρικού αέρα, συνίσταται στην παραγωγή νερού, οξυγόνου και αζώτου.

Σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης και σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά τα οποία προκύπτουν από την καύση της βενζίνης, προκύπτει ότι η καύση του υδρογόνου έχει ελάχιστες έως ασήμαντες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x), ειδικά όταν η θερμοκρασία δεν λαμβάνει πολύ υψηλές τιμές. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι με δεδομένο ότι η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του υδρογόνου είναι μόλις 858 °K η δημιουργία των οξειδίων του αζώτου ουσιαστικά δεν υφίσταται, αφού ο σχηματισμός τους πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2300 °K.

Ταυτόχρονα με τα παραπάνω, κατά την καύση του υδρογόνου δεν υπάρχει ουσιαστική εκπομπή διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα (CO_2 , CO), οξειδίου του θείου, αλλά ούτε και ποσοτήτων υδρογονανθράκων οι οποίες δεν έχουν αντιδράσει.

Το υδρογόνο θεωρείται ως ένα εξαιρετικής ποιότητας καύσιμο υλικό, όχι μόνο για τις άριστες επιδόσεις όσον αφορά τις εκπομπές αέριων ρύπων, αλλά και για τη συμπεριφορά του κατά τη χρησιμοποίησή του σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Μερικά από τα χαρακτηριστικά τα οποία επιτρέπουν στο μίγμα υδρογόνου αέρα να αποτελεί μια εξαιρετική καύσιμη ύλη είναι το γεγονός ότι χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή ταχύτητα διάχυσης και υψηλή ταχύτητα φλόγας (Midilli et al 2005). Στον Πίν. 1.1 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται οι ιδιότητες του καύσιμου υδρογόνου.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες καύσιμου υγρού υδρογόνου

Ιδιότητα	Τιμή
Σημείο Βρασμού	20,41 °K
Σημείο Πήξεως	13,97 °K
Πυκνότητα (ως υγρού)	70,8 kg / m ³
Ειδική θερμότητα (T=ct)	14,89 kj / kg °K
Όρια έκρηξης στον αέρα	4-75 % v/v
Ενέργεια αναφλέξεως στον αέρα	0,02 Mj
Θερμοκρασία αναφλέξεως	858 °K
Θερμοκρασία φλόγας	2318 °K
HHV	141,9 KJ/ kg
LHV	119,90 KJ/ kg
Ταχύτητα φλόγας	2,75 cm/s

Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα η ανώτερος θερμογόνος ισχύ του υδρογόνου (HHV) είναι ίση με $Q_{HHV} = 141,9 \text{ KJ/ kg}$, ενώ η κατώτερος θερμογόνος ισχύς (LHV) είναι $Q_{LHV} = 119,90 \text{ KJ/ kg}$. Η ενέργεια η οποία απαιτείται για να πιάσει φωτιά το υδρογόνο, είναι ίσως η μικρότερη μεταξύ όλων των καυσίμων. Έτσι ενώ για το μείγμα βενζίνης-αέρα η ενέργεια αναφλέξεως είναι 0,2 – 0,4 Mj σε πίεση μίας ατμόσφαιρας, για το μίγμα υδρογόνου-αέρα το αντίστοιχο σημείο αναφλέξεως είναι 0,02 Mj

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω θα λέγαμε ότι τα πλεονεκτήματα του υδρογόνου, όχι μόνο ως καύσιμου αλλά και γενικότερα ως χημικού αντιδραστηρίου περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

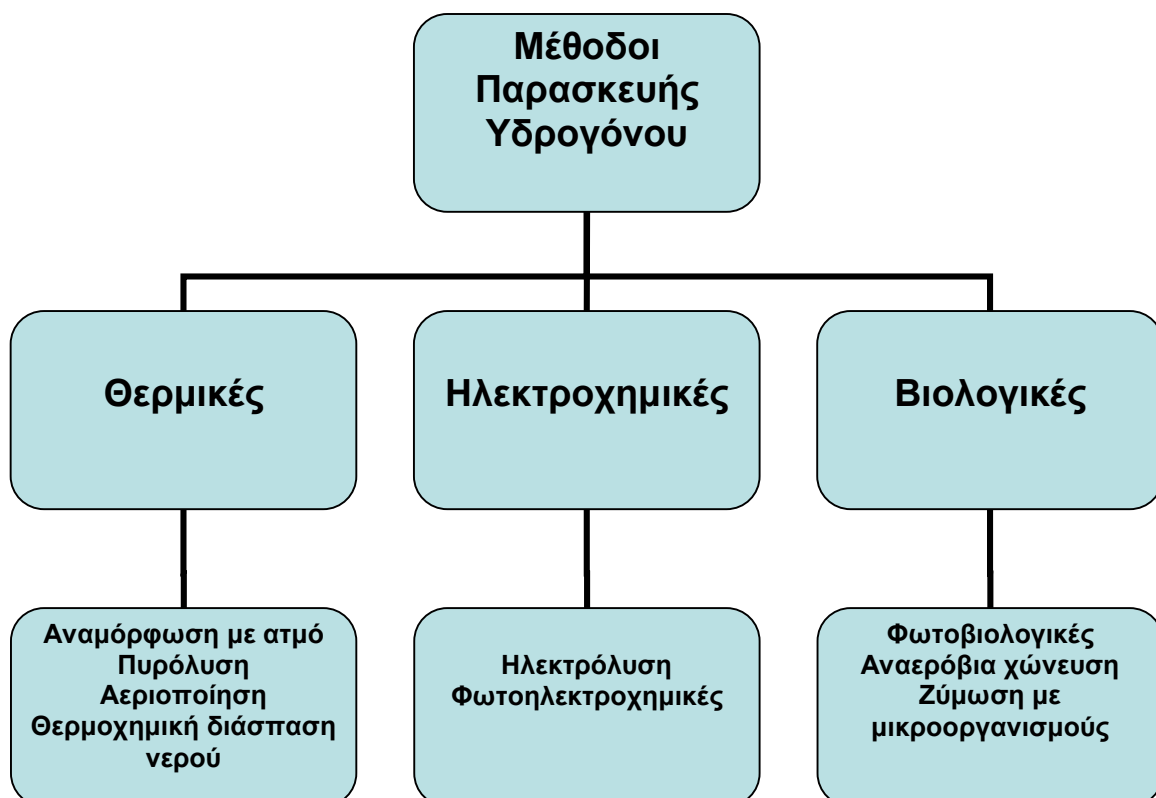
- ∅ Η καύση του υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ατμού και νερού. Με βάση το παραπάνω γεγονός αποτελεί το πιο ικανοποιητικό καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου.
- ∅ Δεν είναι τοξικό σαν παράγοντας μεταφοράς ενέργειας, με εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά τη ρύπανση του περιβάλλοντος.
- ∅ Είναι πολύ απλό να παρασκευαστεί υδρογόνο αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί η πιο άφθονη πρώτη ύλη πάνω στον πλανήτη μας, δηλαδή το νερό.
- ∅ Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή δεκάδων χημικών προϊόντων.

- Ø Για μεγάλες αποστάσεις η μεταφορά ενέργειας μέσω του υδρογόνου, μπορεί να αποδειχθεί πολύ πιο οικονομική σε σχέση με πολλές άλλες μορφές ενέργειας.

2.ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οι βασικές μέθοδοι παρασκευής υδρογόνου διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, οι οποίες και παρουσιάζονται στο Σχ. 2.1 το οποίο ακολουθεί.



Σχήμα 2.1 Μέθοδοι Παρασκευής Υδρογόνου

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, οι μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου περιλαμβάνουν θερμικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές διαδικασίες.

Οι θερμικές διαδικασίες περιλαμβάνουν:

- ∅ Την αναμόρφωση με ατμό, η οποία χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη μεθάνιο
- ∅ Την πυρόλυση, η οποία χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη βιομάζα
- ∅ Την αεριοποίηση, η οποία χρησιμοποιεί επίσης βιομάζα
- ∅ Τη θερμοχημική διάσπαση του νερού, η οποία χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη νερό.

Οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες περιλαμβάνουν:

- ∅ Την ηλεκτρόλυση, η οποία χρησιμοποιεί νερό
- ∅ Τις φωτοηλεκτροχημικές μεθόδους, οι οποίες χρησιμοποιούν στη συντριπτική τους πλειοψηφία νερό επίσης.

Τέλος οι βιολογικές διαδικασίες περιλαμβάνουν:

- ∅ Τις φωτοβιολογικές, οι οποίες χρησιμοποιούν νερό και φύκη
- ∅ Τις μεθόδους με αναερόβια πέψη, οι οποίες χρησιμοποιούν βιομάζα
- ∅ Τη χρήση μικροοργανισμών, οι οποίοι πραγματοποιούν ζυμώσεις και οι οποίοι χρησιμοποιούν βιομάζα.

Αν θα θέλαμε να απαριθμήσουμε συνολικά τις μεθόδους που έχουν εφαρμοσθεί για την παρασκευή υδρογόνου, θα βλέπαμε ότι αυτές είναι παραπάνω από δώδεκα. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό (Hohhmann 2002) και η ηλεκτρόλυση.

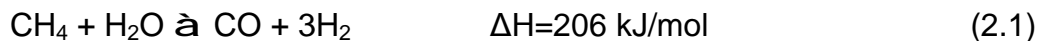
Ουσιαστικά η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό αποτελεί μια μέθοδο, η οποία στοχεύει στην απόσπαση υδρογόνου από το μόριο του υδρογονάνθρακα. Εφαρμοζόμενη στη περίπτωση του φυσικού αερίου (το 90% του οποίου είναι ο υδρογονάνθρακας μεθάνιο), μπορεί να δώσει υδρογόνο με εξαιρετικά χαμηλό κόστος.

Σήμερα η παραγωγή υδρογόνου με βάση την αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου δίδει τον 48 % της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ το 30 % λαμβάνεται με την ίδια διαδικασία αλλά χρησιμοποιώντας πετρέλαιο. Αν θα θέλαμε να δούμε πως κατανέμεται το υπόλοιπο ποσοστό, θα βλέπαμε ότι η συμμετοχή του άνθρακα είναι ιδιαίτερα σημαντική. Έτσι μετά από μια σειρά διαδικασίες και αφού στο τέλος τα προϊόντα αυτών των διεργασιών αναμορφωθούν, θα δώσουν με τη σειρά τους το 18% της παγκόσμιας παραγωγής σε υδρογόνο. Τέλος ένα ποσοστό περίπου 4% λαμβάνεται με διαδικασίες στις οποίες χρησιμοποιείται η ηλεκτρόλυση.

2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

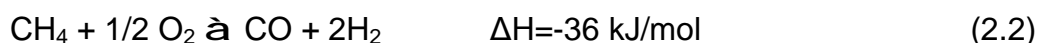
Η παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση φυσικού αερίου, αποτελεί μια μέθοδο κατά την οποία απομακρύνουμε ουσιαστικά το υδρογόνο από το μόριο του μεθανίου (CH₄). Το μεθάνιο αποτελεί το 90% του φυσικού αερίου.

Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό ξεκίνησε να αναπτύσσεται το 1924 σαν η κύρια βιομηχανική μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. Στην αντίδραση αυτή ο ατμός αντιδρά με τους υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Το μείγμα των αερίων αυτών καλείται αέριο σύνθεσης (syngas) και η παραγωγή του έχει ευρύτερες βιομηχανικές εφαρμογές. Κατά αντίστοιχο τρόπο και η χρησιμοποίηση του μεθανίου θα οδηγήσει στην παραγωγή αερίου σύνθεσης σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (Rostrup-Nielsen 1984), αποτελεί την παρούσα χρονική στιγμή, την πιο οικονομική μέθοδο με την οποία μπορούμε να οδηγηθούμε στην παραλαβή υδρογόνου. Σήμερα περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής παραλαμβάνεται με τη χρησιμοποίηση της μεθόδου αυτής.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση της Εξ. 2.1 είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση. Στον αντίποδα η μερική καύση του μεθανίου σύμφωνα με την Εξ. 2.2 είναι μια ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση.



Με δεδομένο ότι το μεθάνιο είναι ένα εξαιρετικά σταθερό μόριο, οι συνθήκες των αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνει μέρος έχουν διερευνηθεί διεξοδικά. Για παράδειγμα ενώ η παραγωγή αερίου σύνθεσης μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε θερμοκρασίες 700 °K, υψηλές όμως αποδόσεις λαμβάνονται όταν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1100 °K.

Είναι προφανές ότι σε αυτή τη θερμοκρασία, όλα τα προϊόντα της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι σταθερά.

2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

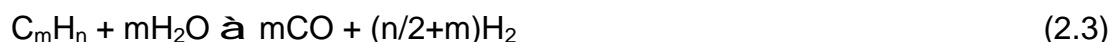
Η παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη υδρογονάνθρακες, πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας δύο βασικές μεθόδους. Η πρώτη είναι η καταλυτική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό και η δεύτερη είναι η μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων (POX).

Η παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες με τη μέθοδο της καταλυτικής αναμόρφωσης με ατμό έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία κατά το παρελθόν και χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα, για την παραγωγή υδρογόνου σε βιομηχανική κλίμακα. Με δεδομένο ότι στη διαδικασία χρησιμοποιούνται μόνο ελαφρείς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι μπορούν να εξαερωθούν πλήρως χωρίς το σχηματισμό άνθρακα, η πρώτη ύλη μπορεί να περιλαμβάνει (εκτός φυσικά από μεθάνιο), μια ποικιλία υδρογονανθράκων όπως νάφθα και Νο.2 πετρέλαιο καύσιμο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή έχουμε τη χρησιμοποίηση καταλυτών, το καύσιμο το οποίο χρησιμοποιούμε πρέπει να έχει υποστεί διαδικασίες αποθείωσης, προκειμένου να αποφευχθεί ο δηλητηριασμός και κατά συνέπεια η απενεργοποίηση του καταλύτη.

Τα βασικά στάδια στη διαδικασία αναμόρφωσης με ατμό, περιλαμβάνουν τις ακόλουθες διαδικασίες.

1. Τη δημιουργία του αερίου σύνθεσης

Ο αποθειωμένος υδρογονάνθρακας αναμιγνύεται στον αναμορφωτή με τον ατμό, υπεράνω από καταλύτη ο οποίος βασίζεται στο νικέλιο. Στους 1175 °K πραγματοποιείται η παρακάτω εξώθερμη αντίδραση:



Οι περισσότεροι εμπορικά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούν ως φορέα α-αλούμινα. Οι καταλύτες με βάση το μαγνήσιο παρουσιάζουν διαφοροποιημένη συμπεριφορά σε σχέση με αυτού του νικελίου. Ενώ η παρουσία ασβεστίου δεν επηρεάζει την επίδοση της μεταλλικής φάσης. Σύμφωνα με σχετικές αναφορές η καλύτερη συμπεριφορά παρατηρείται με τη χρησιμοποίηση καταλυτών Ni/MgO. (Santos et al 2004).

2. Συμπληρωματική σύνθεση υδρογόνου (Αντίδραση Μετατόπισης)

Ακολούθως το αέριο σύνθεσης εισέρχεται στον μετατροπέα, στον οποίο στους 475-675 °K πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ μονοξειδίου του άνθρακα και νερού. Η συγκεκριμένη εξώθερμη αντίδραση, έχει ως στόχο την περαιτέρω

μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα που παραγεται από το προηγούμενο στάδιο προς νέα ποσότητα υδρογόνου.



3. Απομόνωση του υδρογόνου

Η απομόνωση του υδρογόνου ύστερα από τις παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιείται, μετά τη διέλευση του από τον μεθανοποιητή. Πριν από τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο μεθανοποιητή θα πρέπει το διοξείδιο του άνθρακα να έχει προηγουμένως απομακρυνθεί. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με διέλευση του διοξειδίου του άνθρακα, συνήθως μέσα από διαλύματα βάσης. Ακολούθως στον αντιδραστήρα το μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο έχει παραμείνει από τις προηγούμενες αντιδράσεις, μετατρέπεται σε μεθάνιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Το λαμβανόμενο υδρογόνο το οποίο παράγεται με τη διαδικασία αυτή, έχει καθαρότητα της τάξης του 97-98% με τελική απόδοση της τάξης του 50% όταν η πρώτη ύλη είναι μεθάνιο και 64,5% όταν είναι νάφθα.

Η παραγωγή υδρογόνου με μερική οξειδωση των υδρογονανθράκων (partial oxidation –POX) παρουσιάζει κοινά σημεία με την καταλυτική αναμόρφωση με ατμό. Η όλη διαδικασία περιλαμβάνει τη αντίδραση ατμού, οξυγόνου και φυσικά υδρογονανθράκων προς υδρογόνο και οξείδια του άνθρακα. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε μετρίως υψηλές πιέσεις, με ή χωρίς την παρουσία καταλυτών, ανάλογα με την πρώτη ύλη που κάθε φορά χρησιμοποιούμε. Η καταλυτική μερική οξειδωση των υδρογονανθράκων πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 865 °K και χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη υδρογονάνθρακες από μεθάνιο έως νάφθα. Η μη καταλυτική μερική οξειδωση των υδρογονανθράκων πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 1425-1590 °K και μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μεθάνιο έως βαριά κλάσματα πετρελαίου, ακόμα και άνθρακα. Οι υδρογονάνθρακες οι οποίοι χρησιμοποιούμε ως πρώτη ύλη αναμιγνύονται με ατμό και οξυγόνο στη μονάδα μερικής οξειδωσης, όπου και λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες εξώθερμες αντιδράσεις μερικής οξειδωσης.





Σύμφωνα με τις αντιδράσεις αυτές υπάρχουν τρία βασικά στάδια τα οποία ακολουθούνται.

1. *Η δημιουργία του αερίου σύνθεσης.* Στη διαδικασία αυτή οι ελαφρείς υδρογονάνθρακες οξειδώνονται μερικώς με τη βοήθεια οξυγόνου, υπεράνω καταλύτη σε θερμοκρασία 875 °K. Το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με ατμό παράγοντας με τη σειρά του διοξείδιο του άνθρακα και εκ νέου ποσότητες υδρογόνου.

2. *Η αντίδραση με ατμό.* Η διαδικασία περιλαμβάνει την οξείδωση των βαρύτερων υδρογονανθράκων απουσία καταλύτη σε θερμοκρασία 1675 °K. Στη θερμοκρασία αυτή δεν απαιτούνται καταλύτες προκειμένου να πραγματοποιηθεί η παραπάνω αντίδραση

3. *Την απομόνωση του αερίου.*

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι στερεοί υδρογονάνθρακες, οξειδώνονται χωρίς την παρουσία καταλύτη.

Κατά τη διαδικασία αυτή το υδρογόνο το οποίο παράγεται έχει καθαρότητα από 93-98%.

2.4 ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΑΠΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τις διάφορες μορφές άνθρακα, περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια καταλυτικών αντιδράσεων. Για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας υδρογόνου, η αναμόρφωση της πρώτης ύλης ακολουθείται από δύο στάδια, όπου έχουμε επίδραση υδρατμού με στόχο την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου. Η σειρά των αντιδράσεων ολοκληρώνεται με την απομάκρυνση του μονοξειδίου αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα.

Οι παραπάνω μετατροπές πραγματοποιούνται αρχικά στον αεριοποιητή, εντός του οποίου, η πρώτη ύλη με εφαρμογή θέρμανσης και πίεσης και παρουσία ατμού και οξυγόνου μετατρέπεται σε αέρια προϊόντα.

Ο αεριοποιητής διαφέρει από έναν καυστήρα στο γεγονός ότι, το ποσοστό του οξυγόνου το οποίο χρησιμοποιείται ελέγχεται προσεκτικά, έτσι ώστε μια μικρή μόνο ποσότητα να λαμβάνει μέρος στην αντίδραση. Αυτό γίνεται προκειμένου να αποφεύγεται η πλήρη καύση και ο σχηματισμός διοξειδίου του άνθρακα.

Σε γενικές γραμμές η αεριοποίηση του άνθρακα αναπαριστάται από την αντίδραση:



Μεχρι σήμερα υπάρχουν δύο κυρίως τεχνολογίες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή υδρογόνου. Αυτές είναι οι διαδικασίες αεριοποίησης Koppers-Totzek και της Texaco.

Στη διαδικασία η οποία εισήχθη από τους Koppers –Totzek ο άνθρακας οξειδώνεται ταχύτατα μερικώς με οξυγόνο και ατμό, κάτω από κατάλληλες συνθήκες πίεσης (συνήθως πλησίον της ατμοσφαιρικής). Τα χαρακτηριστικά του αερίου σύνθεσης το οποίο αφήνει τον αεριοποιητή, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1 και συγκρίνονται με αυτά τα οποία προκύπτουν με τη χρήση της μεθόδου της Texaco. Η καθαρότητα του υδρογόνου το οποίο παράγεται με τη μέθοδο αυτή είναι υψηλότερη του 97,5 % ενώ η αύξηση της πίεσης βοηθά στο να γίνει η μέθοδος πιο αποτελεσματική.

Ο αεριοποιητής της Texaco λειτουργεί σε υψηλότερες πιέσεις, περίπου στα 5,5 MPa. Λειτουργώντας συνεχώς σε αυτές τις πιέσεις απαιτείται υψηλό περιεχόμενο ατμού στο αέριο σύνθεσης προκειμένου να γίνει η αντίδραση μετατόπισης και η παραγωγή υδρογόνου. Η καθαρότητα του υδρογόνου η οποία παράγεται είναι της τάξης του 97%.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά του αερίου υδρογόνου το οποίο προκύπτει από το αεριοποιητή

Μέθοδος	H ₂	CO	CO ₂	N ₂ και Ar	Σύνολο
Koppers-Totzek	29	60	10	1	100
Texaco	34	48	17	1	100

Το υδρογόνο το οποίο λαμβάνουμε από την επεξεργασία του άνθρακα αλλά και γενικότερα από τα ορυκτά καύσιμα, προέρχεται από μια προσιτή οικονομικά , διαδικασία. Εντούτοις απέχει πολύ από το να θεωρείται καθαρό και ανανεωσιμο καύσιμο, γιατί ο τρόπος παρασκευής του χρησιμοποιεί διαδικασίες οι οποίες

επιβαρύνουν λίγο ως πολύ το περιβάλλον. Ο άνθρακας πάντως, είναι μία άφθονη και χαμηλού κόστους πρώτη ύλη και σημαντικές ποσότητες υδρογόνου αλλά και άλλων καυσίμων μπορούν να ληφθούν με τη χρησιμοποίησή του.

2.5 ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΑΠΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ

Η παραλαβή υδρογόνου από το νερό μπορεί να γίνει με μια σειρά μεθόδων οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρόλυση, θερμική μετατροπή, θερμοχημικές, φωτοχημικές, φωτοηλεκτροχημικές και βιολογικές διαδικασίες.

2.5.1 Ηλεκτρόλυση του νερού

Η ηλεκτρόλυση είναι μία από τις μεθόδους παρασκευής υδρογόνου, η οποία χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερα φιλική για το περιβάλλον. Αυτό γιατί η χρησιμοποίηση ηλεκτρικού ρεύματος για τη λειτουργία της συσκευής ηλεκτρόλυσης, μπορεί να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το υδρογόνο το οποίο παράγεται με αυτή τη διαδικασία, έχει τα χαρακτηριστικά βιοϋδρογόνου.

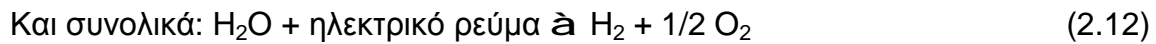
Στην πραγματικότητα όμως υπάρχει μια τελείως διαφορετική εικόνα. Αυτό συμβαίνει γιατί το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρικό ρεύμα, προέρχεται τις περισσότερες φορές από διαδικασίες οι οποίες περιλαμβάνουν τη χρησιμοποίηση ορυκτων καυσίμων. Το γεγονός αυτό βέβαια δε βοηθάει ιδιαίτερα στην ελάττωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Αν και η παραγωγή του υδρογόνου με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι συμφέρει οικονομικά, η καθαρότητα η οποία τη διακρίνει αλλά και η γενικότερη ευελιξία της μεθόδου, δίνει τη δυνατότητα να βρίσκει σημαντικές εφαρμογές. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η περιπτώση όπου το παραγόμενο από την ηλεκτρόλυση υδρογόνο, χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμων. Οι περισσότερες από τις κυψέλες καυσίμων, απαιτούν τη χρησιμοποίηση ιδιαίτερα καθαρού υδρογόνου.

Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, συνίσταται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από νερό, με αποτέλεσμα τη διάσπαση του νερού. Αυτή η διάσπαση οδηγεί στην

παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Η παραγωγή υδρογόνου προέρχεται από το ηλεκτρόδιο της καθόδου, ενώ το οξυγόνο προέρχεται από αυτό της ανόδου.

Συνοπτικά οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στην άνοδο και στην κάθοδο είναι:



Αν και το θεωρητικό δυναμικό για την ηλεκτρόλυση του νερού είναι 1,23 V, στην πράξη και για λόγους που σχετίζονται με το φαινόμενο της υπέρτασης, η τάση η οποία απαιτείται θα πρέπει να υπερβεί το 1,7 V (Vieswanathan 2006).

Η φύση και το είδος των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου καθορίζει τη συμπεριφορά και τη σταθερότητα τους, έναντι του διαλύματος της ηλεκτρόλυσης (το οποίο πολλές φορές είναι καυστικό κάλιο). Ταυτόχρονα και το φαινόμενο της υπέρτασης επηρεάζει πολλές φορές την επιλογή αυτή.

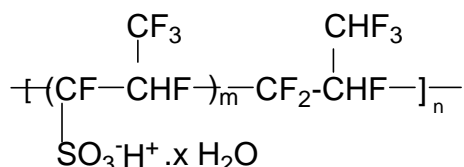
Στις ηλεκτρολυτικές συσκευές η άνοδος και η κάθοδος χωρίζονται με ένα διάφραγμα το οποίο αποτρέπει την ανάμιξη του υδρογόνου και του οξυγόνου, τα οποία παραγόνται στην κάθοδο και στην άνοδο αντίστοιχα. Το διάφραγμα θα πρέπει να είναι σταθερό στο χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη, αλλά και να ελαχιστοποιεί τη διάχυση των αέριων μορίων χωρίς να επηρεάζει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

Σε θεωρητικό επίπεδο και προκειμένου η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης να πραγματοποιείται ομαλότερα, μία μικρή ποσότητα θέρμανσης θα πρέπει να προσφέρεται στο ηλεκτροχημικό σύστημα. Εντούτοις επειδή κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας, αυτή η προσφορά της θερμότητας ίσως να είναι περιττή. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης πραγματοποιείται μεταξύ 333 και 353 °K .

Η χρησιμοποίηση φωτοβολταϊκών συστημάτων έχει χρησιμοποιηθεί, ως πηγή ενέργειας, για την παραγωγή μοριακού υδρογόνου με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Στη διαδικασία αυτή εκτός από το νερό για την παραγωγή υδρογόνου, χρησιμοποιείται και ένας στερεός πολυμερής ηλεκτρολύτης (solid polymer electrolyte – SPE).

Η ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιώντας στερεό πολυμερή ηλεκτρολύτη, αποτελεί μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. Η συσκευή αποτελείται από μια άνοδο και μια κάθοδο σε μορφή καταλυτικής μεμβράνης και ένα

πολυμερές ως στερεό ηλεκτρολύτη στο οποίο διοχετεύεται νερό. Στο σύστημα δεν υπάρχει ελεύθερο οξύ ή αλκαλικό διάλυμα, ενώ η ιονοανταλλακτική μεμβράνη (SPE) είναι ένα πολυφθωριωμένο σουλφονικό οξύ το οποίο χαρακτηρίζεται από σημαντική σταθερότητα και επίδοση, προκειμένου να αποτελέσει ένα ηλεκτρολυτικό σύστημα με μακρά διάρκεια ζωής. Στο Σχ. 2.2 παρουσιάζεται η χημική δομή ενός τέτοιου πολυμερούς.



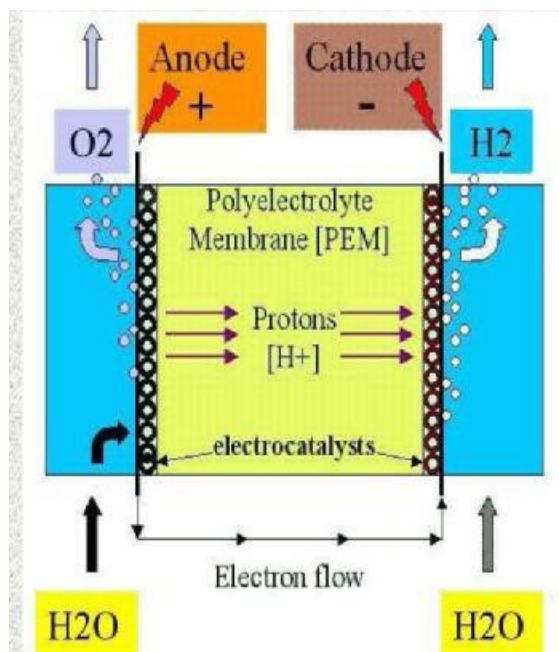
Σχήμα 2.2: Δομή στερεού πολυμερούς ηλεκτρολύτη

Τα χρησιμοποιούμενα μεταλλικά συστατικά εντός του ηλεκτρολυτικού κελιού κατασκευάζονται είτε από κράμματα του τιτανίου, είτε από αντίστοιχα του νιοβίου προκειμένου να υπάρχει η απαραίτητη μηχανική και χημική σταθερότητα.

Η ιονική αγωγιμότητα προέρχεται από την κινητικότητα των ενυδατωμένων ιόντων υδρογόνου, τα οποία κινούνται μέσα από το πολυμερές περνώντας από θειική ρίζα σε θειική ρίζα.

Η πλήρης λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος περιλαμβάνει την είσοδο του νερού στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, όπου διασπάται ηλεκτροχημικά παρέχοντας οξυγόνο ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Αυτά τα ιόντα υδρογόνου κινούνται εντός του πλέγματος προς την κάθοδο, όπου αντιδρώντας με τα ηλεκτρόνια παράγουν τελικά αέριο υδρογόνο. Στο σύστημα παρέχεται περίσσεια ποσότητας νερού, το οποίο κυκλοφορεί μέσα σε αυτό και λειτουργεί ως ψυκτικό μέσο, απάγωντας τη θερμότητα η οποία πιθανόν να παράγεται.

Στο Σχ. 2.3 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η εικόνα ενός τέτοιου ηλεκτροχημικού συστήματος .



Σχήμα 2.3: Ηλεκτρόλυση με χρησιμοποίηση στερεού πολυμερούς ηλεκτρολύτη (SPE)

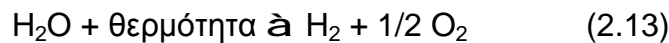
Η χρησιμοποίηση μιας διάταξης με SPE συνοδεύεται από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα.

- ∅ Δεν υπάρχει πιθανότητα το αέριο υδρογόνο το οποίο παράγεται να συμπαρασύρει υπολείμματα ηλεκτρολύτη, στα οποία να υπάρχει για παράδειγμα οξύ.
- ∅ Αποφεύγεται η χρήση διαβρωτικών ηλεκτρολυτών, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν προβλήματα διαρροών στο σύστημα
- ∅ Ο ηλεκτρολύτης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος κατά τη διάρκεια της διεργασίας.
- ∅ Απαιτείται σχετικά μικρή κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα όγκου παραγόμενου αερίου και μπορούν όπως είπαμε και παραπάνω, αυτές οι ενεργειακές απαιτήσεις να καλυφθούν με τη χρήση φωτοβολταϊκών συστημάτων.
- ∅ Για την κατασκευή των ηλεκτροδίων τα οποία θα λειτουργήσουν ουσιαστικά κάτω από καταλυτικές διαδικασίες, δεν απαιτείται ιδιαίτερα σημαντικό κόστος. Στην παρούσα φάση για το ηλεκτρόδιο της καθόδου, απαιτείται μια λεπτή στοιβάδα πλατίνας στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Ταυτόχρονα για το ηλεκτρόδιο της ανόδου απαιτείται μια ανάλογη ποσότητα του καταλλήλου κράματος

- ∅ Το σύστημα μπορεί να λειτουργήσει κάτω από ένα ευρύ φάσμα πιέσεων, αποδίδοντας αέριο υδρογόνο σε υψηλή πίεση.
- ∅ Τα παραπάνω ηλεκτρολυτικά στοιχεία μπορούν να συνδεθούν σε σειρά μεταξύ τους, δίνοντας στοιχεία με εξαιρετικές λειτουργικές δυνατότητες και υψηλή αξιοπιστία. Είναι χαρακτηριστικό ότι τέτοια κελιά μπορεί να λειτουργούν για περισσότερες από 12000 ώρες χωρίς μεταβολή των χαρακτηριστικών τους.

2.5.2 Θερμική μετατροπή του νερού

Το νερό μπορεί να διασπαστεί θερμικά σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση αρχίζει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2200 °K, όπου τα μόρια του νερού αρχίζουν να διασπώνται σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε θεωρητικά να παράγουμε υδρογόνο, με σχεδόν μηδενική επιβάρυνση για το περιβάλλον και κυρίως χωρίς τη χρήση επικίνδυνων και τοξικών χημικών ουσιών.

Εντούτοις τα σημαντικά προβλήματα τα οποία αντιμετωπίζει η εφαρμογή της μεθόδου στην πράξη, καθιστούν την εφαρμογή της ουσιαστικά ανενεργή.

Εξετάζοντας τα προβλήματα στην επιστημονική τους βάση, θα διαπιστώναμε κατ' αρχήν ότι η μεταβολή της ελευθέρως ενέργειας Gibbs ΔG° η οποία συνοδεύει την διάσπαση του νερού είναι στις συνήθεις θερμοκρασίες θετική. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και με δεδομένο ότι μεταβάλλεται κατά τον ίδιο σταθερό ρυθμό και η τιμή της ΔH , και μεν η τιμή των ΔG° θα αρχίσει να ελαττώνεται αλλά όχι στο βαθμό τον οποίο θέλουμε. Έτσι θα πρέπει να φτάσουμε σε θερμοκρασίες της τάξης των 4700 °K για να μηδενιστεί η τιμή της ΔG° .

Είναι χαρακτηριστικό ότι σε θερμοκρασία 2200 °K μόλις το 3% των μορίων του νερού διασπάται, ενώ σε θερμοκρασία 3000 °K έχει διασπαστεί το 50% του νερού.

Είναι κατανοητό ότι διαδικασίες σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι σχεδόν απαγορευτικές για ευρεία χρήση, αφού όχι μόνο επιτυγχάνονται πολύ δύσκολα, αλλά είναι και σχεδόν αδύνατο να βρούμε υλικά αντιδραστήρων τα οποία θα μπορούν να αντέξουν σε αυτή τη θερμοκρασία. Επιπλέον ακόμη και αν θα μπορούσαμε να

επιλύσουμε τα δύο παραπάνω προβλήματα, το γενικότερο κόστος ενός τέτοιου εγχειρήματος, θα ήταν στην παρούσα χρονική στιγμή απαγορευτικό.

Εντούτοις η παραπάνω διαδικασία δεν αποτελεί μια άνευ ουσίας παράθεση, αφού η χρησιμοποίηση καταλυτών είναι σε θέση να βοηθήσει έτσι ώστε η αντίδραση να πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

2.5.3 Θερμοχημική μετατροπή του νερού

Με δεδομένο ότι η διάπαση του νερού η οποία πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, παρουσιάζει τα συγκεκριμένα προβλήματα τα οποία αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο, έχει αναπτυχθεί μία αντίστοιχη μέθοδο η οποία πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούμε ένα οξειδίο ή ένα υδρίδιο ενός μετάλλου.

Οι αντιδράσεις οι οποίες μπορεί να πραγματοποιούνται περιγράφονται από τις γενικές εξισώσεις οι οποίες ακολουθούν.



Εντούτοις ακόμη και σε αυτήν την εναλλακτική περίπτωση, η θερμοκρασία η οποία αναπτύσσεται είναι τουλάχιστον 1270 °K, ενώ σε πολλές περιπτώσεις είναι και ακόμα πιο υψηλή.

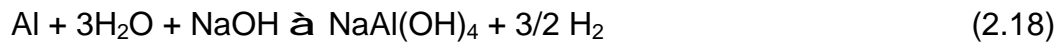
Εναλλακτικά το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με βάση την παραπάνω προσέγγιση, χρησιμοποιώντας καυστικό νάτριο (NaOH) ως καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή ένα μέταλλο όπως για παράδειγμα το αργίλιο (Al), μπορεί να αντιδράσει με το νερό παράγοντας υδρογόνο. Παρά το γεγονός ότι έχουν προταθεί και άλλα μέταλλα (όπως για παράδειγμα χρώμιο –Cr) το αργίλιο αποτελεί την πιο ασφαλή και εύχρηστη επιλογή για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο η επίδραση του νερού παρουσία καυστικού νατρίου, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου και παραπροϊόντων του αργιλίου. Σε δεύτερο χρόνο αυτά τα

παραπροϊόντα διασπώνται, αποδίδοντας το καυστικό νάτριο και υδροξείδιο του αργιλίου (Al(OH)₃).

Στην διεργασία αυτή το αργίλιο δρα ουσιαστικά σαν ένα αντιδραστήριο το οποίο προκαλεί την απελευθέρωση του υδρογόνου. Υπολογίζεται ότι 1 Kg αργιλίου μπορεί θεωρητικά να αποδώσει 0,11 Kg υδρογόνου.

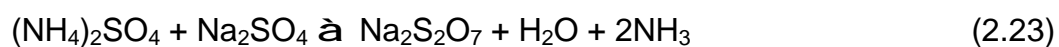
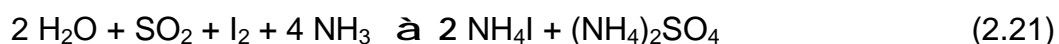
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται αποδίδονται από τις αντιδράσεις των εξισώσεων 2.18 και 2.19.



Η ολική αντίδραση η οποία περιγράφει την διεργασία είναι:



Προς την κατεύθυνση αυτή έχουν προταθεί και πολυσταδιακές διασπάσεις νερού, με χαρακτηριστικότερη αυτή η οποία περιγράφεται στις αντιδράσεις οι οποίες ακολουθούν. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή η μέθοδος είναι αρκετά δαπανηρή, τα χημικά τα οποία παράγονται κατά τις εξισώσεις που περιγράφουν τις αντιδράσεις αντιδράσεις (2.21) και (2.22) θα πρέπει να ανακυκλώνονται και μάλιστα σε ποσοστά από 99 έως 99,9 % ανά στάδιο. Ένας επιπλέον λόγος που επιβάλλει ώστε τα ενδιάμεσα προϊόντα να ανακυκλώνονται, είναι και η προστασία του περιβάλλοντος από τα ενδιάμεσα παραγόμενα χημικά προϊόντα



Έτσι σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις η επίδραση του διοξειδίου του θείου, παρουσία ιωδίου και αμμωνίας, σε νερό οδηγεί στο σχηματισμό ιωδιούχου αμμωνίου και θειϊκού αμμωνίου. Το ιωδιούχο αμμώνιο διασπάται προς αμμωνία, ιώδιο και υδρογόνο, το οποίο είναι και το ζητούμενο. Τα παραγόμενα από την αντίδραση αυτή ιώδιο και αμμωνία, σύμφωνα με τις αρχές που αναφέραμε παραπάνω, χρησιμοποιούνται στην αντίδραση (2.21). Το θειϊκό αμμώνιο το οποίο

παράγεται από την αρχική αντίδραση διάσπασης, αντιδρά με θειϊκό νάτριο δίνοντας θειοθειϊκό νάτριο, νερό και αμμωνία, η οποία χρησιμοποιείται και αυτή στην αντίδραση (2.21). Το θειοθειϊκό νάτριο με τη σειρά του διασπάται κατά την αντίδραση (2.24) προς τριοξειδίο του θείου και θειϊκό νάτριο, με το τελευταίο να επαναχρησιμοποιείται στην προηγούμενη αντίδραση. Τέλος το τριοξειδίο του θείου διασπάται προς οξυγόνο και διοξειδίο του θείου, με το τελευταίο να χρησιμοποιείται στην αρχική αντίδραση (2.21).

Οι παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες 325, 900, 675, 825 και 1140 °K αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην πλειονότητά τους οι παραπάνω θερμοκρασίες δεν κρίνονται υπερβολικές.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί περισσότερες από 350 θερμοχημικοί κύκλοι, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν στη διάσπαση του νερού. Περίπου δώδεκα από αυτούς, βρίσκονται σε στάδιο δοκιμών για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου, χωρίς τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Εκτός από τον κύκλο θείου –ιωδίου, οι πιο αποδοτικές από τις μεθόδους οι οποίες έχουν δοκιμαστεί είναι:

- ∅ Ο κύκλος CeO_2/ Ce_2O_3
- ∅ Ο κύκλος οξειδίων του σιδήρου
- ∅ Ο κύκλος δημητρίου-χλωρίου
- ∅ Ο κύκλος σιδήρου-χλωρίου
- ∅ Ο κύκλος μαγνησίου –ιωδίου
- ∅ Ο κύκλος βαναδίου-χλωρίου και
- ∅ Ο κύκλος ψευδαργύρου-οξειδίου του ψευδαργύρου.

2.5.4 Φωτολυτική παραγωγή υδρογόνου

Η διαδικασία φωτολυτικής παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιεί την ηλιακή ενέργεια προκειμένου να διαχωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Οι διαδικασίες αυτές οι οποίες είναι σε πολύ πρώιμο στάδιο ερευνών, χαρακτηρίζονται από τη χρησιμοποίηση ενέργειας από μια πολύ φιλική, για το περιβάλλον, πηγή όπως είναι ο ήλιος.

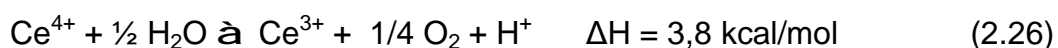
Όταν το νερό απορροφήσει ενέργεια της τάξης των 68,3 kcal/mol, η οποία προέρχεται από υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να διασπαστεί παράγοντας υδρογόνο

και οξυγόνο. Για τη διαδικασία πραγματοποίησης της φωτόλυσης, είναι πολλές φορές απαραίτητη η χρησιμοποίηση ενός φωτοχημικού αντιδραστηρίου το οποίο βοηθά στη μεταφορά των ηλεκτρονίων και στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων όπως για παράδειγμα συμβαίνει με τη χλωροφύλλη.

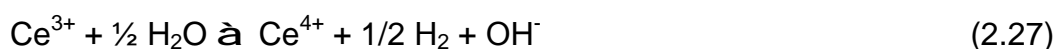
Όπως αναφέραμε μπορεί η φωτόλυση να βρίσκεται σε πρώιμο ερευνητικό στάδιο, αποτελεί όμως την πιο ενεργή λύση στο πρόβλημα παραγωγής του υδρογόνου (Caglar και Ojmen 2000).

2.5.5 Φωτοχημική παραγωγή υδρογόνου

Η φωτοχημική παραγωγή υδρογόνου είναι παρόμοια της θερμοχημικής. Έτσι και σε αυτήν την περίπτωση έχουμε ένα σύστημα αντιδραστηρίων με τη βοήθεια των οποίων τα πραγματοποιείται η διάσπαση του νερού. Στην περίπτωση αυτή η δύναμη η οποία ωθεί την πραγματοποίηση αυτών των αντιδράσεων δεν προέρχεται από την προσφερόμενη θερμότητα αλλά από το ηλιακό φως. Αποτέλεσμα αυτής της προσέγγισης, είναι η όλη διαδικασία να μοιάζει με αυτήν της φωτοσύνθεσης. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της οξειδωσης του νερού με τη χρήση Ce^{4+} (Vieswanathan 2006). Η αντίδραση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας αρχικά ακτινοβολία με μήκος κύματος 254 nm, ακολουθώντας τις παρακάτω αντιδράσεις:



Το Ce^{3+} τώρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ακτινοβολία χαμηλότερου μήκους κύματος, προκειμένου να παραχθεί το υδρογόνο.



2.5.6 Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου

Στη φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου (PEC), έχουμε αντικατάσταση του ενός ηλεκτροδίου του ηλεκτρολυτικού στοιχείου, από ένα ημιαγώγιμο φωτοβολταϊκό υλικό (P). Το υλικό αυτό αποτελεί την πηγή για την παραγωγή της ενέργειας, η οποία απαιτείται για την αντίδραση διάσπασης του νερού. Αν και η

διαδικασία της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη, η εξεύρεση ενός φωτοβολταϊκού υλικού το οποίο θα είναι ανθεκτικό στις συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η διασπάση του νερού, απαιτεί εκτεταμένη ερευνητική προσπάθεια.

Στην απλούστερη μορφή του ένα φωτοηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου αποτελείται από ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο αναφοράς, βυθισμένα σε έναν υδατικού τύπου ηλεκτρολύτη. Όταν το ηλιακό φως προσπίπτει στο ημιαγωγό ηλεκτρόδιο, μέρος από αυτό απορροφάται και παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτό το ηλεκτρικό ρεύμα χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολύση του νερού.

Σαν υποψήφια υλικά κατασκευής της φωτοανόδου σε μία φωτοηλεκτροχημική διάταξη, έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και το οξείδιο του βολφραμίου (WO_3). Στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία μέχρι στιγμής έχουν δει το φως της δημοσιότητας, φαίνεται ότι οι οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες των φιλμ τα οποία είναι κατασκευασμένα από οξειδίου του βολφραμίου ,πλεονεκτούν έναντι αντίστοιχων τριοξειδίου του σιδήρου (Miller et al 2004).

2.5.7 Φωτοκαλυτική παραγωγή υδρογόνου

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις έχουν αποκτήσει το τελευταίο χρονικό διαστημα μεγάλο ενδιαφέρον. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η χρησιμοποίηση της φωτοκατάλυσης αποτελεί μια σχετικά οικονομική και ιδιαίτερα φιλική για το περιβάλλον μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. Αυτό γιατί και η πρώτη ύλη (το νερό) είναι αφθονη, αλλά και η ενέργεια η οποία απαιτείται, μπορεί να διατεθεί από τον ήλιο.

Οι πρώτες αντιδράσεις αυτού του είδους παρουσιάστηκαν από τους Fujishima και Honda το 1972. Στην προσπάθεια αυτή η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτροδια από διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Ακολούθησε η ανάπτυξη διαφορων ειδών φωτοκαταλυτικών συστημάτων, με στόχο όχι μόνο την παραγωγή υδρογόνου, αλλά και τη δυνατότητα απομάκρυνσης ρύπων από το νερό.

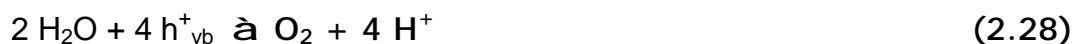
Πριν προχωρήσουμε στην ανάπτυξη των προσεγγίσεων οι οποίες έχουν γίνει για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, θα ήταν χρήσιμο να αναφερθούμε

γενικότερα στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης όπως αυτό παρουσιάζεται σε ημιαγωγούς. Έτσι σε έναν ημιαγωγό, όπως είναι το διοξείδιο του τιτανίου, διακρίνουμε:

- ∅ Τη στοιβάδα αγωγιμότητας (Conduction band - Cb), η οποία είναι μια ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακών ηλεκτρονικών επιπέδων, εντός των οποίων τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα ή σχεδόν ελεύθερα.
- ∅ Τη στοιβάδα σθένους (valence band – Vb), η οποία είναι η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό και η οποία είναι πλήρης από ηλεκτρόνια .
- ∅ Το ενεργειακό κενό (band gap – Bg), το οποίο είναι το κενό ενέργειας μεταξύ του πυθμένα της στοιβάδας αγωγιμότητας και της κορυφής της στοιβάδας σθένους.
- ∅ Την ενέργεια του κενού αυτού (band gap energy – E_{bg}), η οποία είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα της στοιβάδας αγωγιμότητας και της κορυφής της στοιβάδας σθένους.

Με την πρόσπτωση ακτινοβολίας στον φωτοκαταλύτη, η ενέργεια της οποίας είναι μεγαλύτερη από αυτήν του ενεργειακού κενού, θα υπάρξει ενεργοποίηση του ημιαγωγού και τα ηλεκτρόνια από τη στοιβάδα σθένους θα ανέλθουν στη διεγερμένη στοιβάδα (e⁻). Το γεγονός αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές (h⁺) στη στοιβάδα.

Στην περίπτωση κατά την οποία, αυτοί οι φωτοπαραγόμενοι φορείς φορτίου (h⁺, e⁻) δεν επανασυνδεθούν και παγιδευθούν σε επιφανειακές καταστάσεις, μπορούν να αποτελέσουν την πηγή πραγματοποίησης οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οι οποίες προκαλούν και τη διάσπαση του νερού. Ταυτόχρονα το ηλεκτρόνιο αντιδρά με τα ιόντα πρωτονίου δίδοντας ελευθερο υδρογόνο.



Η κυκλική αυτή διάσπαση του νερού προς υδρογόνο και οξυγόνο με τη χρήση φωτοκαταλυτικών μεθόδων, έχει εφαρμοσθεί σε ηλεκτροχημικά κυρίως συστήματα. Στα συστήματα αυτά, ως κάθοδο χρησιμοποιείται ένα μέταλλο όπως ο λευκόχρυσος, ενώ στην άνοδο υπάρχει ένα υλικό το οποίο ως ημιαγωγός μπορεί οδηγήσει στην παραγωγή υδρογόνου. Βυθίζοντας τα δύο ηλεκτρόδια σε διαφορετικά δοχεία και ρυθμίζοντας καταλληλα τις πειραματικές συνθήκες, θα έχουμε παραγωγή υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και οξυγόνου σε αυτό της ανόδου.

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω η μέθοδος της φωτοκατάλυσης άρχισε να εφαρμόζεται από τους Fujishima και Honda το 1972. Ο φωτοκαταλύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν TiO_2 , ένα υλικό το οποίο όπως παραθέεται και στο προσάρτημα έχει αποκτήσει ένα εξαιρετικά μεγάλο, πλέον, φάσμα εφαρμογών.

Η χρησιμοποίηση του TiO_2 μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα όταν η πηγή ακτινοβολίας είναι στο υπεριώδες (υν, $\lambda < 387\text{nm}$). Στην περίπτωση όμως του ηλιακού ή ορατού φωτός δεν μπορεί να δώσει τα ίδια αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό περιορίζει σχετικά την εφαρμογή της μεθόδου, γιατί η υν ακτινοβολία αντιστοιχεί μόνο στο 4-5% του φάσματος του φωτός. Ταυτόχρονα η χρησιμοποίηση λάμπτηρων υν ανεβάζει σημαντικά το κόστος της όλης προσπάθειας.

Για τη βελτίωση αυτής της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO_2 , αναπτύχθηκαν διάφορες ερευνητικές προσπάθειες οι οποίες περιέλαβαν την ανάμιξη μεταλλικών οξειδίων με TiO_2 , την απόθεση ευγενών μετάλλων στο TiO_2 , την ενίσχυση (doping) των φωτοκαταλυτών με ιόντα μετάλλων και αμετάλλων, καθώς και τη χρησιμοποίηση μείγματος διαφορετικών ημιαγωγών (Donen και Kudo 1986, Desilverstro και Neumannspalart 1985, Mackor και Blass 1991, Sayama και Arakawa 1996).

Για παράδειγμα η χρησιμοποίηση μεταλλικών ιόντων ή ενίσχυση (doping) του καταλύτη όπως ονομάζεται, έχει ως στόχο την ενίσχυση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 . Η δράση των ιόντων αυτών έγκειται στο γεγονός, ότι αναστέλουν την επανασύνδεση των φορέων φορτίου, δεσμεύοντας τους ενεργειακούς φορείς που δημιουργούνται. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται ο διαχωρισμός τους. Η γενικότερη επίδραση των ιόντων μετάλλου τα οποία χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση του φωτοκαταλύτη, εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων όπως για παράδειγμα η συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου, αλλά και ο τρόπος διασποράς τους. Αναφορές για τα στοιχεία τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί (σε συνδυασμό με το TiO_2), δείχνουν τη χρησιμοποίηση μεταλλικών ιόντων τα οποία ανήκουν κυρίως στα στοιχεία μεταπτώσεως, σε ευγενή μέταλλα και σε σπάνιες γαίες.

Τα τελευταία χρόνια εξετάζεται η δυνατότητα ενίσχυσης του διοξειδίου του τιτανίου με ανιόντα τα οποία περιλαμβάνουν άτομα αζώτου (N), φθορίου (F), άνθρακα (C), θείου (S) και φωσφόρου (P). Η ενίσχυση με τα ιόντα αυτά μπορεί να επεκτείνει την απορρόφηση του φωτός από την τιτάνια, προς την ορατή περιοχή του φωτός. Επιπλέον τα ιόντα αυτά σε σχέση με τα ιόντα μετάλλων, έχουν το πλεονέκτημα να μην μπορούν να λειτουργήσουν ως κέντρα επανασύνδεσης. Η

επίδραση την οποία έχουν όταν εισαχθούν στη δομή του διοξειδίου του τιτανίου, είναι να μετατοπίζουν την ζώνη σθένους υψηλότερα. Έχει βρεθεί ότι το φθόριο ο άνθρακας και ο φώσφορος, δεν είναι τόσο αποτελεσματικά όσο το θείο και το άζωτο. Το θείο όμως λόγω του μεγάλου του όγκου, είναι δύσκολο να εισαχθεί με επιτυχία στην κρυσταλλική δομή του διοξειδίου του τιτανίου.

Η προσθήκη ευγενών μετάλλων όπως ο λευκόχρυσος (Pt), ο χρυσός (Au) το παλλαδιο (Pd), ο άργυρος (Ag), ο χαλκός (Cu) και άλλα έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην αύξηση του ρυθμού της φωτολυτικής διάσπασης του νερού, από την τιτάνια. Τα μέταλλα αυτά λειτουργούν ως καταλύτες για επιμέρους αντιδράσεις αυξάνοντας το συνολικό ρυθμό διάσπασης. Το πρόβλημα με τη χρήση των μετάλλων αυτών, είναι η κατακόρυφος αύξηση του κόστους του φωτοκαταλύτη, ειδικά στην περίπτωση της πλατίνας, που είναι και η πιο αποτελεσματική.

Μια ακόμη μέθοδο η οποία έχει ως στόχο να μειώσει το ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων –οπών, είναι η προσθήκη μορίων που είναι δότες ηλεκτρονίων. Οι ενώσεις αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως ‘θυσιαζόμενες ενώσεις’ (sacrificed reagents). Ο τρόπος λειτουργίας των ενώσεων αυτών είναι να αντιδρούν με τις φωτοπαραχθέντες οπές με αποτέλεσμα την ενίσχυση του διαχωρισμού. Με δεδομένο όμως ότι αυτοί οι δότες ηλεκτρονίων καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή, η συνεχής αναπλήρωσή τους είναι απαραίτητη για τη διατήρηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου (Galinski and Walendziewski 2005).

Ένα ακόμη παράδειγμα επιτυχούς τροποποίησης του καταλύτη είναι και η χρησιμοποίηση ανθρακικού νατρίου, σε αιώρημα TiO_2/Pt . Με την επιλογή του παραπάνω φωτοκαταλυτικού συστήματος έχουμε στοιχειομετρική φωτοδιάσπαση του νερού (Fujishima et al 2002). Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε και σε άλλα συστήματα με ανάλογη επιτυχία. Ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει θα πρέπει να γίνει στη στοιχειομετρική διάσπαση του νερού προς υδρογόνο και οξυγόνο, με τη χρήση 3% w/w $\text{NiO}_x/\text{TiO}_2$, στο οποίο έχει διασπαρεί ανθρακικό νάτριο. Είναι σημαντικό ότι η παραπάνω φωτοδιάσπαση, πραγματοποιείται με την απευθείας χρήση ηλιακού φωτός

Πίνακας 2.2: Τα σημαντικότερα γεγονότα στην ιστορία της φωτοκατάλυσης.

Έτος	Γεγονός	Ερευνητές
1972	Φωτοκαταλυτική δράση ηλεκτροδίων από TiO_2 .	Honda-Fujishima
1980	Διάσπαση νερού με TiO_2 /Pt	Sato-White
1984	Δημιουργία νέων φωτοκαταλυτών TiO_2 σταθεροποιημένων σε πορώδες γυαλί (SiO_2)	Aneo-Kabokara
1991	Ηλιακή κυψελίδα με χρήση σωματιδίων TiO_2	Gratzel
1994	Φωτοκαταλύτες TiO_2 ενισχυμένοι με μεταλλικά ιόντα.	Choi Hoffman
1995	Εφαρμογές φωτοκατάλυσης σε γενικότερα περιβαλλοντικά θέματα.	Hashimoto-Fujishima
1997	Υδροφιλική δράση λεπτών υμενίων TiO_2	Hashimoto-Fujishima
1999	Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών δευτερης γενιάς που απορροφούν σε ακτινοβολία ορατού φωτός	Ampo-Yamashito
2001	Ενίσχυση TiO_2 με ανιόντα N ,C, S	Asahi
2002	Σταθεροί φωτοκαταλύτες $SmTi_2S_2O_5$	Domen
2004	Ξεχωριστή παραγωγή H_2 και O_2 από νερό με τη χρήση λεπτών υμενίων TiO_2 φωτοευαίσθητων σε ηλιακή ακτινοβολία	Anpo-Matsuoka
2005	Δημιουργία αποτελεσματικών για διάσπαση του νερού στο ορατό φως λεπτών υμενίων $TiO_2 \cdot \chi N \chi$	Kitano-Anpo

2.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μια σημαντική προσπάθεια για την παραγωγή υδρογόνου και θείου από θειούχες ενώσεις και ειδικά από υδροθείο (H_2S) . Για την αντίδραση αυτή χρησιμοποιούνται μια σειρά διαδικασιών οι οποίες περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο θερμικές, θερμοχημικές και φωτοχημικές μεθόδους (Zaman και Chakma 1995).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαδικασία παραλαβής υδρογόνου από θειούχες ενώσεις, έχει πρακτική αξία όταν μπορεί να παραληφθεί όχι μόνο το υδρογόνο, αλλά και το παραγώμενο θείο.

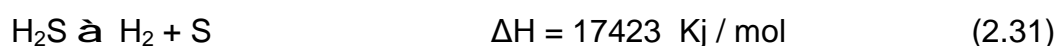
Η πιο άμεση μέθοδος παραλαβής υδρογόνου και θείου από υδροθείο, είναι αυτή της καταλυτικής ή μη καταλυτικής θερμικής διάσπασης αυτού. Η παραπάνω διαδικασία έχει μελετηθεί εκτεταμένα από διάφορες ερευνητικές ομάδες (Clark et al 1995, Zaman και Chakma 1995). Οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι εξαιρετικά ενδόθερμες. Η μετατροπή σε ένα ευρος θερμοκρασιών 1100-1140 °K είναι εξαιρετικά χαμηλή και κυμαίνεται μεταξύ του 10 % και του 30 %. Φυσικά η ισορροπία της αντίδρασης μπορεί να μετατοπισθεί, είτε με τη χρήση καταλύτη, είτε με την απομάκρυνση του υδρογόνου και του θείου τα οποία παραγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Ειδικά στην περίπτωση χρησιμοποίησης καταλύτη, στη βιβλιογραφία έχουν παρουσιασθεί περιπτώσεις, στις οποίες η διαδικασία της διάσπασης πραγματοποιείται ταχύτατα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων περιπτώσεων είναι η χρησιμοποίηση πλατίνας-κοβαλτίου σε 1275 °K, η χρησιμοποίηση δισουλφιδίων του μολυβδαινίου ή του βολφραμίου σε 1075 °K και η χρησιμοποίηση σουλφιδίων άλλων στοιχείων μεταπτώσεως σε στερεό υπόστρωμα αλούμινας σε θερμοκρασίες 775-1075 °K.

Σε μια λίγο μεταγενέστερη προσπάθεια η απευθείας θερμολυτική διάσπαση του υδροθείου, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μείγμα υδροθείου-αργού σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (1030-1070 °K). Το μείγμα αργού-υδροθείου είχε σύσταση από 20-100% σε υδροθείο (Adesina et al 1995).

Μια παράλληλη προσέγγιση έχει γίνει με την μελέτη της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του υδροθείου, προς υδρογόνο και θείο (Petron 1991). Η αντίδραση αυτή χρησιμοποίησε ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας φωτοβολταϊκά και αιολικά συστήματα.

Μια από τις πιο σημαντικές προσπάθειες για την εκμεταλευση του υδροθείου είναι η θερμική διάσπασή προς υδρογόνο και στοιχειακό θείο, με μερική οξειδωση ενός πλούσιου σε υδροθείο αέριο (Slimane et al 2004). Σε αυτήν τη διαδικασία ένα μικρό μέρος του υδροθείου καίγεται πλήρως προς θείο και νερό. Η αντίδραση συνοδεύεται από έκλυση σημαντικού ποσού θερμότητας. Αυτό το ποσό της θερμότητας χρησιμοποιείται για τη διάσπαση της υπόλοιπης ποσότητας του υδροθείου προς υδρογόνο και θείο. Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται είναι :



Όπως φαίνεται και από τις παραπάνω εξισώσεις, κάθε μόριο υδροθείου αντιδρά με το οξυγόνο δίνοντας αρκετή ενέργεια ώστε να διασπασθούν 10 πρόσθετα μόρια υδροθείου.

Μία ακόμη μέθοδο αξιοποίησης του υδροθείου βασίζεται στον θερμοχημικό κύκλο θείου-ιωδίου (S-I), ο οποίος είχε χρησιμοποιηθεί ως μέθοδο διάπασης του νερού προς παραγωγή υδρογόνου (Wang 2007).

Ο θερμοχημικός αυτός κύκλος θείου-ιωδίου αποτελεί έναν από τους πιο καλομελετημένους κύκλους για την παραγωγή υδρογόνου. Ακολουθώντας τον κύκλο αυτό, η παραγωγή υδρογόνου περνάει μέσα από τέσσερα στάδια.

- ∅ Την παραγωγή και τον διαχωρισμό του οξέος καθώς και την απομόνωση του οξυγόνου.
- ∅ Τη συμπίκνωση του θειικού οξέος και την διασπάσή του.
- ∅ Την συμπίκνωση του υδροϊωδικού οξέος (HI).
- ∅ Τη διάπαση του υδροϊωδικού (HI) οξέος και την παραλαβή του οξυγόνου.

Από τα παραπάνω στάδια το δεύτερο στάδιο είναι μία εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση, η οποία για να πραγματοποιηθεί απαιτείται ενέργεια από από μία πηγή που μπορεί να αποδώσει υψηλές θερμοκρασίες. Κατά το παρελθόν και για τη μελέτη της αντίδρασης είχε χρησιμοποιηθεί η ενέργεια από πυρηνικές αντιδρασεις ενώ τελευταίες μελέτες έχουν δείξει ότι η αναπτυξη συστημάτων που μπορούν να εκμεταλευθούν την ηλιακή ενέργεια, μπορεί να προσφέρει την απαιτούμενη ενέργεια.

Σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται είναι :



Στην περίπτωση μας η αντίδραση διάσπασης του θειικού οξέος αντικαθίσταται από μια αντίδραση μεταξύ θειικού οξέος και υδροθείου, από την οποία τα προϊόντα λαμβάνουν μέρος σε ένα νέο κύκλο αντιδράσεων και διασπάσεων, οι οποίες έχουν ως τελικό αποτέλεσμα την παραλαβή υδρογόνου και φυσικά θείου. Οι επιτελούμενες αντιδράσεις είναι τελικά:



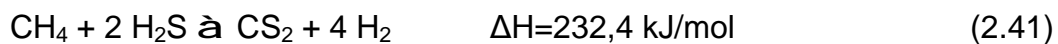


Οι παραπάνω αντιδράσεις συνδυάζονται με αυτές που ακολουθούν και οι οποίες πραγματοποιούνται για να επανακτηθεί το χρησιμοποιούμενο θειικό οξύ.



Το υδρογόνο το οποίο παράγεται με τη μέθοδο αυτή είναι ένα καθαρό καύσιμο, χωρίς να έχει προσμίξεις από ανθρακα και οργανικές ενώσεις.

Μια τελευταία εφαρμογή του υδροθείου για την παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζεται στην αντίδραση (2.41) η οποία ακολουθεί. Στη διαδικασία αυτή, η ενδοθερμη αντίδραση μεθανίου και υδροθείου οδηγεί στην παραλαβή διθειάνθρακα (CS_2) και υδρογόνου.



Η παραπάνω αντίδραση είναι ήδη γνωστή ως βασική αντίδραση παραγωγής διθειάνθρακα. Συγκρινόμενη με την μέθοδο αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, αποδίδει μικρότερα ποσά υδρογόνου ανά mol υδροθείου. Επιπλέον πολλές από τις διαδικασίες που πραγματοποιούνται με βάση την παραπάνω αντίδραση, χρησιμοποιούν καταλύτη που συνήθως είναι αργίλιο και ενώσεις του σε silica. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 775-925 °K και σε ένα εύρος πιέσεων 4-7 atm.

3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

3.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Το υδρογόνο συγκρινόμενο με οποιαδήποτε άλλη καύσιμη ύλη έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους, εξαιρούμενης βέβαια της πυρηνικής ενέργειας (Πίν. 3.1).

Το πρώτο πρόβλημα όμως που συναντάμε στη χρησιμοποίησή του, είναι ότι το υδρογόνο σε πίεση μίας ατμόσφαιρας καταλαμβάνει όγκο σχεδόν 11 m³. Το γεγονός αυτό καθιστά με μια πρώτη εκτίμηση, δύσκολη την ευχερή αποθήκευσή του, αφού θα χρειασθούν εξαιρετικά μεγάλου όγκου, αποθηκευτικοί χώροι.

Προς επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος έχουν αναπτυχθεί μια σειρά προσεγγίσεων οι οποίες έχουν ως στόχο την επιλύση όχι μόνο του προβλήματος της αποθήκευσής του, αλλά και της μεταφοράς του. Οι προσεγγίσεις αυτές περιλαμβάνουν:

- ∅ Την αποθήκευση του αερίου υπό πίεση (800 bar).
- ∅ Την αποθήκευσή του υδρογόνου ως υγρού (σε θερμοκρασία 21 °K).
- ∅ Την αποθήκευσή του με τη μορφή στερεάς ενώσεως.

Πίνακας 3.1: Ενεργειακή πυκνότητα υδρογόνου και άλλων ενεργειακών φορέων

Ενεργειακός Φορέας	Τρόπος Αποθήκευσης	Ενεργειακή Πυκνότητα κατά βάρος (KWh/Kg)	Ενεργειακή Πυκνότητα κατά όγκο (KWh/L)
Υδρογόνο	Αέριο (20 MPa)	33,3	0,53
	Αέριο (24,8 MPa)	33,3	0,64
	Αέριο (30 MPa)	33,3	0,75
	Υγρό (-253 °C)	33,3	2,36
	Υδρίδιο Μετάλλου	0,58	3,18
Φυσικό αέριο	Αέριο (20 MPa)	13,9	2,58
	Αέριο (24,8 MPa)	13,9	3,01
	Αέριο (30 MPa)	13,9	3,38
	Υγρό (-162 °C)	13,9	5,8
LPG	Υγρό	12,9	7,5
Μεθανόλη	Υγρό	5,6	4,42
Βενζίνη	Υγρό	12,7	8,76
Πετρέλαιο Diesel	Υγρό	11,6	9,7
Ηλεκτρισμός	Μπαταρίες Pb	0,03	0,09

Ως προς τις δύο πρώτες προσεγγίσεις έχουν αναπτυχθεί, εδώ και πάρα πολύ καιρό, οι καταλληλές διαδικασίες με κύριο όμως μειονέκτημα την διατήρηση της ενεργειακής ευαισθησίας (και ως εκ τούτου τη διατήρηση και του κινδύνου ατυχήματος) του αερίου. Έτσι έχουν αναπτυχθεί κατάλληλα συστήματα αποθήκευσης, τα οποία βασίζονται ουσιαστικά στη χρησιμοποίηση των κλασσικών δεξαμενών υψηλής πίεσης. Η συμπίεση του υδρογόνου μοιάζει με τη συμπίεση του φυσικού αερίου. Μόνο που επειδή το υδρογόνο έχει πολύ μικρότερη πυκνότητα και υπάρχει ο κίνδυνος διαφυγής του, απαιτείται πολύ καλή μόνωση του συστήματος.

Οι φιάλες αποθήκευσης του υδρογόνου αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα και διπλά τοιχώματα ανάμεσα στα οποία υπάρχει κενό.

Το σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι οι φιάλες από ανοξείδωτα υλικά μετάλλων όπως ο σίδηρος ή το τιτάνιο δεν είναι οι πιο κατάλληλες, αφού το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει τη θραύση αυτών. Αυτό γιατί όπως έχουμε αναφέρει και στην παράγραφο 1.3, το υδρογόνο μπορεί να διαχέεται μέσω των πόρων ενός στερεού και σε χαμηλές πιέσεις να συγκεντρώνεται σε χώρους όπου υπάρχουν ατέλειες στην κρυσταλλική δομή. Παραμένοντας εκεί το υδρογόνο αντιδρά με τις προσμίξεις του υλικού σχηματίζοντας τα αντίστοιχα υδρίδια. Τα υδρίδια παραμένουν στο χώρο όπου σχηματίζονται και με την αύξηση της συγκεντρώσεώς τους, ασκούν πιέσεις στο γύρω χώρο. Όταν αυτές οι πιέσεις ξεπεράσουν ένα συγκεκριμένο, ανάλογα με το υλικό, όριο προκαλούν τη θραύση του υλικού. Μεχρι το σημείο της θραύσης, το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό στην περίπτωση που απομακρυνθεί το υδρογόνο. Σε υψηλές πιέσεις υπάρχει σχετική διαφοροποίηση της διαδικασίας. Έτσι το υδρογόνο συσσωρεύεται στα όρια των κόκκων του μετάλλου και η θραύση του υλικού ξεκινάει από τις περιοχές αυτές

Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης των υλικών λόγω του υδρογόνου (Hydrogen induced embrittlement), πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη στην κατασκευή φιαλών αποθήκευσης του.

Η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου, δημιουργεί και την ανάγκη κατασκευής δεξαμενών αποθήκευσης, με πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις συγκρινόμενες για παράδειγμα με αντίστοιχες του φυσικού αερίου. Ως εκ τούτου η χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε εφαρμογές που αναφέρονται στην κίνηση οχημάτων, καθίσταται εφικτή μόνο όταν το αέριο συμπιεσθεί υπερβολικά ή υπάρχει δυνατότητα αποθηκυσής του ως υγρό σε χώρο χαμηλών θερμοκρασιών, ή τέλος χρησιμοποιηθεί με κάποια στερεά μορφή. Ειδικά για την περίπτωση χρησιμοποίησης υγροποιημένου υδρογόνου, θα

πρέπει να σημειωθεί ότι πρόκειται για μια διαδικασία η οποία παρουσιάζει συγκεκριμένα ενεργειακά μειονεκτήματα. Έτσι κατά τη διαδικασία υδροποίησης θα απαιτηθεί η κατανάλωση ενέργειας ίση με το 30% αυτής η οποία περιέχεται στο μόριο του υδρογόνου. Ταυτόχρονα, πρόσθετη ενέργεια θα απαιτηθεί προκειμένου να μπορούμε να διατηρούμε το υδρογόνο σε υγρή κατάσταση. Συνολικά υπολογίζεται ότι το 40 % της ενέργειας που θα αποδοθεί από το υδρογόνο, θα έχει απωλεσθεί λόγω των ενεργειακών απαιτήσεων της μεθόδου. Για το λόγο αυτό η υδροποίηση του υδρογόνου αποτελεί μια πολύ ακριβή μέθοδο χρησιμοποίησής του. Φυσικά το υδρογόνο το οποίο χρησιμοποιείται σε αυτή την μορφή διατηρεί την πολύ υψηλή ενεργειακή του απόδοση, η οποία είναι τριπλάσια αυτής της βενζίνης.

Συνολικά το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευθεί με επτά διαφορετικούς μεθόδους, χρησιμοποιώντας σε κάθε μέθοδο διαφορετικές φυσικοχημικές αρχές. Στον Πιν. 3.2 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέθοδοι αυτοί.

Πίνακας 3.2: Μέθοδοι και συνθήκες αποθήκευσης του υδρογόνου.

Μέθοδος αποθήκευσης	Συνθήκες αποθήκευσης
Υγρό H ₂ σε δοχεία χαμηλών θερμοκρασιών	21 °K
Ως αέριο σε υψηλή πίεση	Σε 800 bar
Απορροφημένο σε διάφορα υλικά	Χαμηλότερα από 100 °K
Απορροφημένο σε μέταλλο	Μέση θερμοκρασία και πίεση
Χημικά ενωμένο με άνθρακα, μέταλλα ή υδρίδια	Μέση θερμοκρασία και πίεση
Με την ενωσή του με το οξυγόνο προς νερό, από το οποίο απελευθερώνεται ύστερα από επίδραση ενός δραστικού μετάλλου (π.χ. Li, Na)	Μέση θερμοκρασία

Όπως παρατηρούμε και από τον παραπάνω πίνακα, οι μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου με διαδικασίες οι οποίες πραγματοποιούνται μέσω χημικών διεργασιών, προσφέρουν σαφώς σημαντικότερα λειτουργικά πλεονεκτήματα, συγκρινόμενες με τις κλασσικές διαδικασίες της υδροποίησης ή της συμπίεσης. Έτσι έχουν προταθεί μια σειρά από μεταλλικά υδρίδια, σύμπλοκα υδρίδια και άλλα υλικά με δυνατότητα συγκράτησης του υδρογόνου. Στις επόμενες ενότητες θα αναπτυχθούν τα κυριότερα σημεία από τις παραπάνω διαδικασίες αποθήκευσης του υδρογόνου.

3.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΥΔΡΙΔΙΟΥ.

Τα μέταλλα, οι διαμεταλλικές ενώσεις αλλά και τα κράματα μπορούν να αντιδράσουν με το υδρογόνο και να σχηματίσουν στερεές, κυρίως, ενώσεις μεταλλου–υδρογόνου (MH_n). Οι ενώσεις αυτές είναι γνωστές ως υδρίδια. Η ιδιότητα αυτή του υδρογόνου είναι γνωστή από πολύ παλιά και έχει ήδη εφαρμοσθεί στις μπαταρίες μεταλλικών υδριδίων.

Η Εξ. 3.1 είναι αυτή η οποία περιγράφει την παρακάτω αντίδραση.



Τα υδρίδια διακρίνονται ουσιαστικά σε τρεις κατηγορίες.

- ∅ Στα ιοντικά υδρίδια, στα οποία το άτομο του υδρογόνου συνδέεται με ιοντικό δεσμό με ένα εξαιρετικά ηλεκτροθετικό μέταλλο όπως είναι ένα αλκάλιο, μια αλκαλική γαία, αλλά και μερικά ηλεκτροθετικά στοιχεία που ανήκουν στις λανθανίδες και τις ακτινίδες. Στην τελευταία αυτή περίπτωση τα υδρίδια τα οποία προκύπτουν δεν έχουν στοιχειομετρική αναλογία και για το λόγο αυτό μπορούμε να υποθεσούμε ότι είναι ουσιαστικά κράματα.
- ∅ Στα ομοιοπολικά υδρίδια, τα οποία μπορούν να δημιουργηθούν με ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ ενός (κατά βάση) αμέταλλου στοιχείου και του υδρογόνου. Με εξαίρεση το βόριο, το αλουμίνιο και το γάλλιο, τα υπόλοιπα ομοιοπολικά υδρίδια δίνουν απλά μονοπυρηνικά υδρίδια του τύπου (XH_{8-n}) όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του αμετάλλου στοιχείου.
- ∅ Στα μεταλλικά υδρίδια, τα οποία συγκρατούν το υδρογόνο με απορρόφηση. Οι μέχρι σήμερα ενδείξεις δείχνουν ότι το υδρογόνο το οποίο απορροφάται, δεν επιφέρει μεταβολές στο μεταλλικό πλέγμα, αλλά καταλαμβάνει κενά (οπές) τα οποία βρίσκονται μεταξύ ατόμων ή ιόντων του μετάλλου. Για τα υδρίδια αυτά έχουν αναφερθεί οι όροι ενδιάμεσα (interstitial) υδρίδια, ενδιάμεσες ενώσεις, αλλά και στερεά διαλύματα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πολλές από τις ενώσεις αυτές αποκλίνουν από την κανονική στοιχειομετρική αναλογία ($n=1,2,3 \dots$), και υφίστανται ως πολυφασικά συστήματα.

Η ανάγκη για να στραφούμε στα υδρίδια πηγάζει από το γεγονός ότι ως υλικά τα οποία βρίσκονται σε στερεή μορφή, συγκεντρώνουν μια σειρά από προτερήματα όπως αυξημένη ασφάλεια χειρισμών, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και καλύτερη ενεργειακή επίδοση. Έχουν μάλιστα τη δυνατότητα να απορροφούν και να εκροφούν το υδρογόνο με μικρές μεταβολές της πίεσης. Η χρησιμοποίηση των υδριδίων, προσφέρει επίσης τη δυνατότητα της ασφαλούς αποθήκευσης του υδρογόνου στο μέσο στο οποίο χρησιμοποιείται. Ταυτόχρονα η χρήση νεών νανουλικών προσφέρει τη δυνατότητα να αποθηκευτεί υδρογόνο (όπως και άλλα αέρια) μέσα στη δομή του υλικού (Fakioglu et al 2004).

Στον Πιν. 3.3 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται διάφορα μεταλλικά υδρίδια, και η ποσότητα του υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευθεί σε αυτά.

Πίνακας 3.3: Περιεχόμενο μεταλλικών υδριδίων σε υδρογόνο

Μεταλλικό υδρίδιο	Περιεκτικότητα σε H ₂ (% w/w)
LiBH ₄	21,5
Al(BH ₄)	16,8
LiAlH ₂ (BH ₄) ₂	15,2
Mg(BH ₄)	14,8
Ti(BH ₄)	13,0
Fe(BH ₄)	11,9
Ca(BH ₄)	11,5
Zr(BH ₄)	8,8

Από τα πιο κοινά μεταλλικά κράματα τα οποία χρησιμοποιούνται για να δεσμεύσουν το υδρογόνο, είναι τα κράματα σιδήρου–τιτανίου. Το κράμα σιδήρου–τιτανίου λειτουργεί σαν σπόγγος και μετατρέπεται σε μεταλλικό υδρίδιο, δεσμεύοντας το υδρογόνο κυρίως στην επιφανειά του. Το υδρίδιο το οποίο προκύπτει (FeTiH_{1.6}) μοιάζει εξωτερικά με ασημένια σκόνη.

Όταν το υδρογόνο ενώνεται με ένα μεταλλικό στοιχείο ή κράμα, λαμβάνει χώρα εξώθερμη αντίδραση η οποία περιγράφεται από την αντίδραση (3.1). Το προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι η αποθήκευση του αερίου στα μεταλλικά σωματίδια. Η αποθήκευση αυτή διαρκεί μέχρις ότου προσφερθεί στο σύστημα θερμότητα, η οποία μπορεί να απελευθερώσει το υδρογόνο αλλά και να αυξήσει την

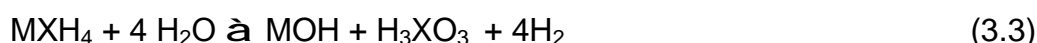
πίεση στο χώρο. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχουν δύο ειδών συστήματα μεταλλικών υδριδίων. Αυτά τα οποία διατηρούν το υδρογόνο σχετικά χαλαρά και μπορεί να το απελευθερώσουν ακόμη και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (υδρίδια χαμηλών θερμοκρασιών) και αυτά τα οποία για να το απελευθερώσουν χρειάζονται υψηλές θερμοκρασίες (υδρίδια υψηλών θερμοκρασιών). Χαρακτηριστικά παραδείγματα για την πρώτη περίπτωση είναι τα υδρίδια του FeTiH₂ και του LaNi₅H₇, ενώ για τη δεύτερη αυτά του MgH και του MgNiH₄ (Dinga 1998).

Στον Πίν. 3.4 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται οι ιδιότητες ορισμένων μεταλλικών υδριδίων.

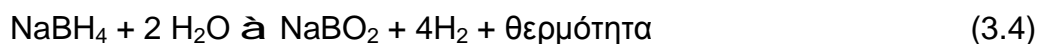
Πίνακας 3.4: Ιδιότητες μεταλλικών υδριδίων

Κράμα	Βάρος (Kg)	Βάρος H ₂ (Kg)	Ενέργεια (MJ/Kg)
Fe Ti	563	5,4	1,362
Ti Mn TiF	568	6,0	1,492
LaNi ₅	180	2,5	1,962
Fe Mn Ti	433	5,0	1,629

Μια άλλη διαδικασία μέσω της οποίας απελευθερώνεται το υδρογόνο, είναι η υδρόλυση του υδριδίου. Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται είναι ανάλογες με το χρησιμοποιούμενο υδρίδιο και περιγράφονται άπο τις παρακάτω εξισώσεις:



Για παράδειγμα το NaBH₄ διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αναφορά στα υδρίδια του βορίου γίνεται γιατί οι παραπάνω ενώσεις συγκεντρώνουν μερικά σημαντικά χαρακτηριστικά και δημιουργούν νέα υποσχόμενα υλικά.

Έτσι τα σύμπλοκα του βορίου όπως το υδρίδιο του βορίου-νατρίου (NaBH₄) και το αντίστοιχο του λιθίου (LiBH₄), μπορούν αντιστρεπτά να απορροφούν και να εκροφούν το υδρογόνο σε μεσες σχετικά θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας (Zutter et al 2003).

Επιπλέον το LiBH_4 είναι η ένωση με τη μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου ανά μονάδα βάρους. Για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο υδρίδιο θα μπορούσε να αποτελεί το ιδανικότερο μέσο για τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμου υλικού, ειδικά στις περιπτώσεις που περιλαμβάνουν κίνηση οχήματος. Το LiBH_4 αποδίδει τρία ή τέσσερα άτομα υδρογόνου και διασπάται στους $553\text{ }^\circ\text{K}$ προς υδρίδιο του λιθίου (LiH) και βόριο (B). Αυτή η διαδικασία εκρόφησης μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τη χρησιμοποίηση καταλύτη (όπως για παράδειγμα SiO_2) οπότε και σημαντική ποσότητα υδρογόνου λαμβάνεται στους $373\text{ }^\circ\text{K}$ (Zutter et al 2003). Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή και έτσι το υδρίδιο του λιθίου και το βόριο μπορούν σε θερμοκρασία $900\text{ }^\circ\text{K}$ και πίεση 200 bar , να απορροφήσουν υδρογόνο σχηματίζοντας το LiBH_4 .

Η σύνθεση των παραπάνω υδριδίων γίνεται απευθείας από το μέταλλο το βόριο και το υδρογόνο, σε θερμοκρασία $825\text{-}975\text{ }^\circ\text{K}$ και πίεση υδρογόνου $30\text{-}150\text{ bar}$. Η χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση είναι:



Η παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιείται για όλα σχεδόν τα μέταλλα της IA και IIA ομάδας του περιοδικού συστήματος (Goerig 1958).

Η αντίστοιχη διαδικασία διάσπασης των ενώσεων αυτών, μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις



3.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΔΟΜΩΝ ΑΠΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το 1997 στο περιοδικό Nature, δημοσιεύτηκε η πρώτη προσπάθεια σχετικά με τη δυνατότητα αποθήκευσης του υδρογόνου σε υλικά κατασκευασμένα από άνθρακα. Τα υλικά αυτά ήταν κατασκευασμένα από νανοσωλήνες άνθρακα απλού τοιχώματος, και θα μπορούσαν να απορροφήσουν σημαντικές ποσότητες υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου και μέση πίεση (Dilon et al 1997). Με το άρθρο αυτό ξεκίνησε μια σημαντική ερευνητική προσπάθεια να χρησιμοποιηθούν οι διάφορες δομές άνθρακα, για ασφαλή αποθήκευση του υδρογόνου.

Ο ενεργός άνθρακας έχει εκτεταμένως μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί ως μέσο προσρόφησης διαφόρων αερίων. Το υλικό αυτό όμως, ουσιαστικά κρίθηκε αναποτελεσματικό για την αποθήκευση του υδρογόνου, εξαιτίας του μικρού ποσοστού της επιφάνειάς του το οποίο σε μέση θερμοκρασία και πίεση, αλληλεπιδρά με τα μόρια υδρογόνου (Dilon και Heben 2001). Εντούτοις η πρόσφατη ανακάλυψη νανοσωληνών με βάση τον άνθρακα, όπως νανοσωλήνες από άνθρακα (CNTs) και νανοϊνες από γραφίτη (GNFs) έχουν ανανεώσει το ενδιαφέρον για τη χρήση του άνθρακα ως απορροφητικού υλικού.

3.3.1 Νανοσωλήνες από άνθρακα

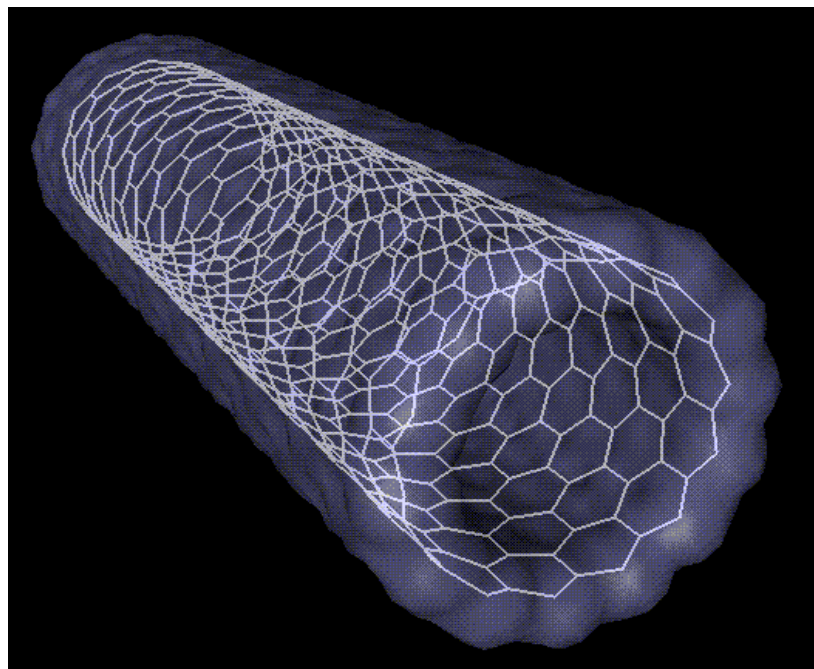
Η τεχνολογία παρασκευής νανοσωληνών από άνθρακα αποτελεί μία ακόμη επιλογή για την επιτυχή αποθήκευση του υδρογόνου. Μετά από την ανακάλυψή τους το 1991 από τον Ιάπωνα Sumio Iijima, έχει ξεκινήσει μια σημαντική προσπάθεια για να βελτιωθούν οι συνθετικές μέθοδοι παρασκευής τους, αλλά και να μελετηθούν σε βάθος οι μοναδικές χημικές και φυσικές τους ιδιότητες. Οι νανοσωλήνες υφίστανται ως απλού ή πολλαπλού τοιχώματος και μπορεί να ενισχυθούν όσον αφορά τη δραστηριότητά τους, με τη χρησιμοποίηση αλκαλιμετάλλων. Με την επίδραση των υφιστάμενων δυνάμεων van der Waals δημιουργούνται τμήματα στα οποία το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευθεί.

Οι νανοσωλήνες από άνθρακα είναι μικροσκοπικοί σωλήνες με μήκος δύο νανομέτρων. Μέσα σε αυτούς τους σωλήνες υπάρχουν μικροσκοπικοί πόροι οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση του υδρογόνου. Το μεγάλο πλεονέκτημα των νανοσωληνών, είναι ότι θεωρητικά μπορούν να αποθηκεύσουν από 4,2 – 6,5 % του βάρους τους σε υδρογόνο.

3.3.2 Νανοϊνες από άνθρακα και φουλαρένια

Μια παραλλαγή στα νανοϊνικά από άνθρακα είναι οι νανοϊνες από άνθρακα. Τα υλικά αυτά δημιουργούνται από την αποσύνθεση των υδρογονανθράκων ή του μονοξειδίου του άνθρακα, πάνω από ένα μεταλλικό καταλύτη. Οι ίνες οι οποίες δημιουργούνται αποτελούνται από ένα set φύλλων γραφίτη, διευθετημένως προς

συγκεκριμένη κατεύθυνση. Οι νανοϊνες από γραφίτη αποτελούν ιδανικό υπόστρωμα για εκλεκτική απορρόφηση αερίων σύμφωνα με σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές. Σύμφωνα με αυτές τις αναφορές οι νανοϊνες από άνθρακα οι οποίες παράγονται από θερμικό cracking μπορούν να απορροφήσουν υδρογόνο μέχρι και 10% του βάρους τους.



Εικόνα 3.1:Νανοσωλήνας άνθρακα

Τα φουλαρένια τέλος με 60 και 70 άτομα άνθρακα (C_{60} και C_{70}) έχουν δείξει σημαντική δυνατότητα αντιστρεπτής σύνδεσης του υδρογόνου. Θεωρητικά το φουλαρένιο C_{60} μπορεί να υδρογονωθεί με 60 άτομα υδρογόνου γεγονός το οποίο σημαίνει ότι μπορεί να δεσμευθεί υδρογόνο σε ποσοστό 7,7%.

3.4 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΑΜΟΡΦΟ ΒΟΡΙΟ

Το υδρογόνο μπορεί να απορροφηθεί από άμορφο βόριο, με μια διαδικασία η οποία περιλαμβάνει μηχανική ανάμιξη του βορίου σε ατμοσφαιρα υδρογόνου. Το ποσοστό το οποίο μπορεί να απορροφηθεί φθάνει το 2,3 % της μάζας του βορίου, σε ένα χρονικό διάστημα περίπου 80 ωρών. Το παγιδευμένο υδρογόνο μπορεί να

εκροφηθεί μόνο ως μοριακό υδρογόνο, σε μια θερμοκρασία η οποία κύμνεται μεταξύ των 330 και 1000 °K. Με τη διαδικασία αυτή η εκρόφηση του υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, με το υδρογόνο να είναι το μοναδικό προϊόν (Wang 2003). Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί έναντι των αντιστοίχων οι οποίες χρησιμοποιούν νανοϋλικά, στο γεγονός ότι η εκρόφηση του υδρογόνου από τα νανοϋλικά πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ συνοδεύεται και από την εκρόφηση υδρογονανθράκων.

Ως αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι αυτές οι σημαντικές ιδιότητες του βορίου να έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, με το βόριο να θεωρείται ως ένα από τα πιο σημαντικά υλικά για την αποθήκευση του υδρογόνου.

4. ΒΙΟΪΔΡΟΓΟΝΟ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, η βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου, πραγματοποιείται σχεδόν κατά 95 % με τη χρησιμοποίηση υδρογονανθράκων ως πρώτη ύλη. Για αυτήν την παραγωγή υδρογόνου, ακολουθούνται μια σειρά μεθόδων, οι σημαντικότερες εκ των οποίων θεωρείται ότι είναι :

- Ø Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με υδρατμούς.
- Ø Η αεριοποίηση του άνθρακα.
- Ø Η διάσπαση του νερού με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο στις περισσότερες των περιπτώσεων παραγείται από την κατεργασία ορυκτών καυσίμων.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις υπάρχει σημαντική κατανάλωση ενέργειας και κυρίως σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο

διοξειδίο του άνθρακα, αλλά και στους υπόλοιπους αέριους ρύπους οι οποίοι εκκλύονται κατά το σύνολο των διαδικασιών. Για το λόγο αυτό η παραγωγή του υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, στις οποίες η συμμετοχή των ορυκτών καυσίμων (υδρογονανθράκων) να είναι ουσιαστικά μηδενική, αποτελεί μια σημαντική πρόκληση τόσο σε οικονομικό όσο και σε περιβαλλοντικό επίπεδο.

Στην προσπάθεια για την εύρεση αυτών των εναλλακτικών πηγών παραγωγής υδρογόνου, η βιομάζα αποτελεί ασφαλώς τη σημαντικότερη επιλογή.

Με τον όρο βιομάζα αναφερόμαστε στο σύνολο των μη ορυκτών και βιοαποικοδομήσιμων οργανικών υλικών, τα οποία προέρχονται από φυτά, ζώα, μικροοργανισμούς. Η βιομάζα μπορεί ως εκτούτου να περιλαμβάνει γεωργικά ή βιομηχανικά απόβλητα, ενεργειακά φυτά, αλλά και υγρά ή στερεά οργανικά απόβλητα.

Το μεγάλο πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης της βιομάζας, είναι προφανώς, ότι είναι διαθέσιμη σε κάθε σημείο του πλανήτη. Για το λόγο αυτό αποτελεί και μια ενεργειακή πηγή, η εκμετάλευση της οποίας είναι ιδιαίτερα δημοφιλής στις αναπτυσσόμενες χώρες. Επιπλέον θα πρέπει να επισημανθεί ότι η χρησιμοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια ουδέτερη πηγή αναφορικά με την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.

Το υδρογόνο το οποίο παράγεται από χημικές, θερμοχημικές, βιολογικές, βιοχημικές και βιοφωτοκαταλυτικές μεθόδους κατέργασίας της βιομάζας (αλλά και κάθε άλλης ανανεώσιμης πηγής ενέργειας) καλείται βιοϋδρογόνο. Με δεδομένο ότι το υδρογόνο (και κατά συνέπεια και το βιοϋδρογόνο) αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς ενεργειακούς φορείς, η παραγωγή του με τις παραπάνω διαδικασίες είναι σε θέση να ενισχύσει σε μεγάλο βαθμό την προσπάθεια περιορισμού της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ταυτόχρονα μπορεί να βοηθήσει σημαντικά ένα κράτος, στους τομείς του περιορισμού των δαπανών του, αλλά και της εξοικονόμησης συναλλάγματος.

Είναι προφανές βέβαια ότι η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά με πάρα πολλούς τρόπους και να οδηγηθούμε στην παραλαβή μιας σειράς άλλων βιοκαυσίμων. Στα πλαίσια όμως της παρούσας εργασίας θα εστιάσουμε το ενδιαφέρον μας στη χρησιμοποίηση της βιομάζας για την παραλαβή βιοϋδρογόνου.

Η παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση της βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί με μια σειρά διαδικασιών τις οποίες επιγραμματικά αναφέραμε

στην προηγούμενη σελίδα. Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ευρύτερες κατηγορίες:

- ∅ Τις βιολογικές – βιοχημικές.
- ∅ Τις θερμοχημικές

Οι βιοχημικές και βιολογικές διαδικασίες συγκεντρώνουν μια σειρά από πλεονεκτήματα. Μεταξύ άλλων κατά την εφαρμογή τους, δεν παράγονται ανεπιθύμητα ή τοξικά παραπροϊόντα, πραγματοποιούνται σε μέση θερμοκρασία και πίεση, δεν απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός και είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Στον αντίποδα οι θερμοχημικές μέθοδοι παρουσιάζονται τεχνο-οικονομικά ως περισσότερο προσιτοί, ενώ η έρευνα στον τομέα αυτό έχει αναπτυχθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και έχει παρουσιασθεί σημαντικός αριθμός προσπαθειών, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για την επιτυχή παραγωγή υδρογόνου (Nath και Das 2003).

Στις επόμενες παραγράφους αναλύονται κατά σειρά οι δύο παραπάνω προσεγγίσεις.

4.2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ – ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

Η βιολογική παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται με τη βοήθεια μιας σειράς προσεγγίσεων οι οποίες χρησιμοποιούν συγκεκριμένες βιολογικές διαδικασίες (Αντωνοπούλου 2006). Οι διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν:

- ∅ Άμμεση βιοφωτόλυση.
- ∅ Έμμεση βιοφωτόλυση.
- ∅ Βιολογική αναγωγή ατμού με CO.
- ∅ Φωτοετεροτροφικές διαδικασίες.
- ∅ Ετεροτροφική ζυμωτική διαδικασία.

Για την παραγωγή των παραπάνω διαδικασιών και την παραλαβή του υδρογόνου χρησιμοποιούνται συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί οι οποίοι έχουν καταταχθεί (Gray και Gest 1967), ως ακολούθως:

- ∅ Σε αυστηρά αναερόβιους που δεν περιέχουν κυτοχρώματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί αφομοιώνουν τον άνθρακα από οργανικές πηγές και οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι τα κλωστρίδια (clostridia).
- ∅ Σε προαιρετικά αναερόβιους οι οποίοι περιέχουν κυτοχρώματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί αποικοδομούν το μυρμηγκικό οξύ, παράγοντας υδρογόνο. Το σημαντικότερο ίσως από αυτά είναι η *Escherichia coli*.
- ∅ Σε αυστηρά αναερόβιους με το μικροοργανισμό *Desulfofibrion desulficans* να αποτελεί τον μοναδικό του εκπρόσωπο.
- ∅ Σε φωτοσυνθετικά βακτήρια όπου η παραγωγή του υδρογόνου πραγματοποιείται μέσω μηχανισμών που περιλαμβάνουν την ανηγμένη μορφή του συνενζύμου NADH. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα κυανοβακτήρια και τα φύκη.

Η διαδικασία σύνθεσης του υδρογόνου περιλαμβάνει τη συμμετοχή ενός ενζύμου, με τη βοήθεια του οποίου καταλύεται η αντίδραση η οποία στη γενική της μορφή είναι:



Τα γνωστά μέχρι σήμερα ένζυμα, τα οποία μπορούν μέσω ανάλογων αντιδράσεων να παράγουν υδρογόνο, συνίστανται από σύνθετες ομάδες μετάλλων οι οποίες αποτελούν το ενεργό κέντρο του ενζύμου. Ανάμεσα στα ένζυμα αυτά τα πιο γνωστά είναι η νιτρογονάση, η σίδηρο-νιτρογονάση, και η νικέλιο-σίδηρο υδρογονάση.

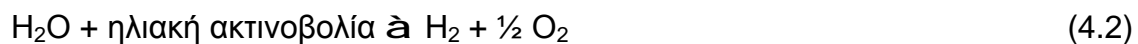
Η βασική λειτουργία των νιτρογονάσεων είναι η αναγωγή του αζώτου σε αμμωνία. Απουσία όμως αζώτου ή άλλων αζωτούχων υποστρωμάτων, είναι σε θέση να ανάγουν τα πρωτόνια σε υδρογόνο. Τα μεταλλικά συστατικά τους μπορεί να είναι σίδηρος (Fe), ή μολυβδαίνιο (Mo) και σίδηρος (Fe). Η βέλτιστη θερμοκρασία για τη λειτουργία τους είναι οι 30 °C, ενώ η βέλτιστη τιμή του pH είναι από 7,1-7,3. Ενεργοποιούνται από το φως, ενώ προφανώς οι σημαντικότεροι παρεμποδιστές τους είναι το άζωτο, το οξυγόνο, η παραγωγή υδρογόνου και τα ιόντα αμμωνίου.

Οι υδρογονάσεις απαντώνται στους περισσότερους φωτοσυνθετικούς και ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Διακρίνονται ανάλογα με τη συμπεριφορά τους έναντι του υδρογόνου, στις υδρογονάσεις πρόσληψης και στις αντιστρεπτές υδρογονάσεις. Τα μεταλλικά συστατικά που απαντώνται στα ένζυμα αυτά, περιλαμβάνουν το νικέλιο (Ni) και το σίδηρο (Fe). Ανάλογα με το είδος, η βέλτιστη

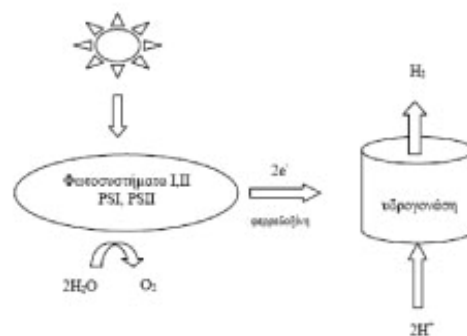
θερμοκρασία κάτω από την οποία λειτουργούν είναι από 55 °C μέχρι 70 °C. Η βέλτιστη τιμή του pH λειτουργίας τους είναι από 6,5-7,5. Ενεργοποιούνται από το υδρογόνο και την απουσία οργανικών συστατικών, ενώ η δράση τους παρεμποδίζεται από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το οξυγόνο (O₂) και την παρουσία οργανικών μορίων.

4.2.1 Παραγωγή υδρογόνου με άμεση βιοφωτόλυση

Η βιοφωτόλυση είναι η δράση του φωτός πάνω στα βιολογικά συστήματα, η οποία προκαλεί τη διάσπαση ενός υποστρώματος (το οποίο συνήθως είναι το νερό) σε μοριακό οξυγόνο και υδρογόνο.



Η διαδικασία της βιοφωτόλυσης εκδηλώνεται στα πράσινα φύκη τα οποία περιέχουν υδρογονάση και ως εκ τούτου είναι σε θέση να παράγουν υδρογόνο (Benamman et al 1973). Στο Σχ. 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία της άμεσης βιοφωτόλυσης.

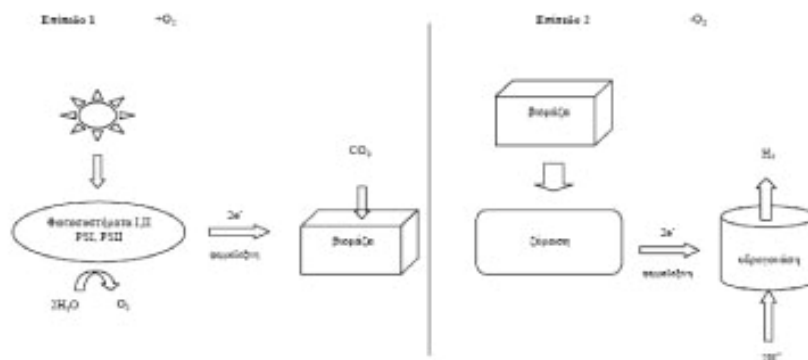


Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση άμεσης βιοφωτόλυσης

Ακολουθώντας τη διαδικασία αυτή, με την απορρόφηση ηλιακής ενέργειας τα ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται από τη διάσπαση του νερού μεταφέρονται μέσω της φερρεδοξίνης στην υδρογονάση, με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου.

4.2.2 Παραγωγή υδρογόνου με έμμεση βιοφωτόλυση

Η έμμεση βιοφωτόλυση οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου μέσω μιας διαδικασίας τεσσάρων σταδίων (Gaudernack 1998). Στο Σχ. 4.2 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η διαδικασία της έμμεσης βιοφωτόλυσης. Ανάμεσα στα στάδια αυτά, τα δύο τελευταία τα οποία είναι και τα σημαντικότερα, περιλαμβάνουν τη ζύμωση της βιομάζας (η οποία βρίσκεται υπό την μορφή υδρογονανθράκων) απουσία φωτός, από τα κύτταρα των φυκών. Προϊόν της ζύμωσης αυτής είναι το υδρογόνο είτε άπευθείας, είτε με μετατροπή του οξικού οξέος το οποίο παράγεται ενδιάμεσα.



Σχήμα 4.2: Έμμεση βιοφωτόλυση

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η έρευνα σχετικά με τη διαδικασία της έμμεσης βιοφωτόλυσης και η τεχνολογική εκμετάλλευση αυτής, βρίσκεται σε εξαιρετικά πρώιμο στάδιο.

4.2.3 Παραγωγή υδρογόνου μέσω βιολογικής αντίδρασης μετατόπισης

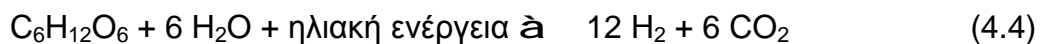
Μια σειρά από φωτοσυνθετικά βακτήρια όπως τα ροδοβακτήρια (*Rhodobacter*), μπορούν να χρησιμοποιήσουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών υποστρωμάτων σαν πηγή ενέργειας και άνθρακα, χρησιμοποιώντας τη φωτεινή ακτινοβολία. Εντούτοις και κάτω από συνθήκες όπου έχουμε απουσία φωτός μπορούν, χρησιμοποιώντας το μονοξειδίο του άνθρακα, να επιβιώσουν. Η διαδικασία

περιλαμβάνει αρχικά την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) προς διοξείδιο και την παραγωγή υδρογόνου. Η αντίδραση η οποία περιγράφει τη διαδικασία είναι:



4.2.4 Παραγωγή υδρογόνου μέσω φωτοετεροτροφικής ζύμωσης

Τα φωτοετερότροφα βακτήρια χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια και βιομάζα (ή γενικότερα οργανικά υποστρώματα), μπορούν μέσω της νιτρογονάσης να παράγουν υδρογόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



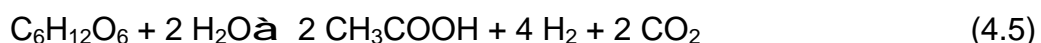
Αν και η παραπάνω διαδικασία έχει προκαλέσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον, παρουσιάζει αρκετά πρόβλήματα τα οποία συνδέονται κατά βάση με :

- ∅ Τη χρήση του ενζύμου νιτρογονάση το οποίο έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις
- ∅ Τη χαμηλή ικανότητα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας
- ∅ Τις μεγάλες εκτάσεις οι οποίες απαιτούνται εξαιτίας των μικρών αποδόσεων των αναερόβιων φωτοβιοαντιδραστήρων

4.2.5 Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

Η ζύμωση με αναερόβια βακτήρια, όπως και με φύκη, μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή υδρογόνου κάτω από συνθήκες έλλειψης φωτός και σε θερμοκρασία 30-80 °C. Αντίθετα με τη βιοφωτόλυση όπου παράγεται αποκλειστικά υδρογόνο, στη συγκεκριμένη διαδικασία εκτός από το υδρογόνο, παράγονται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), αλλά και άλλα αέρια όπως υδρόθειο (H₂S) και μεθάνιο (CH₄), ανάλογα με τις συνθήκες και το χρησιμοποιούμενο υποστρώμα (Ni et al 2006).

Χρησιμοποιώντας τη γλυκόζη ως πρότυπο υπόστρωμα για τα πειράματα, έχειδειχθεί ότι το μέγιστο των 4 mol υδρογόνου που μπορούμε να πάρουμε από τη ζύμωση της γλυκόζης σε οξικό οξύ, δεν είναι εφικτό να ληφθούν.



Το ποσό του υδρογόνου το οποίο παράγεται με τη συγκεκριμένη διαδικασία εξαρτάται από το pH, τη μερική πίεση των αερίων και το χρόνο της διεργασίας. Το βέλτιστο pH για τη διαδικασία είναι από 5 μέχρι 6. Ταυτόχρονα αν η μερική πίεση του υδρογόνου αυξηθεί, τότε η αντίδραση ωθείται σε άλλους μεταβολικούς οδούς και η παραγωγή υδρογόνου ελαττώνεται. Ο χρόνος διάρκειας της όλης διαδικασίας, προκειμένου να έχουμε βέλτιστα αποτελέσματα είναι της τάξης της μισής μέρας. Σε αυτήν την περίπτωση, λαμβάνεται η μέγιστη ποσότητα υδρογόνου η οποία είναι 14mmol/g υδατόανθρακα

4.3 ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

Η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μέσω θερμοχημικών αντιδράσεων, πραγματοποιείται με διαδικασίες οι οποίες περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

- ∅ Πυρόλυση.
- ∅ Αεριοποίηση.
- ∅ Αναμόρφωση με ατμό των βιοελαίων.
- ∅ Αεριοποίηση της βιομάζας με ατμο, σε υπερκρίσιμη κατάσταση.

Συμπληρωματικά με τα παραπάνω μια αρκετά υποσχόμενη παράλληλη διαδικασία, η οποία μπορεί να δώσει συγκεκριμένες λύσεις, είναι η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας προς παραγωγή βιοελαίου και η καταλυτική αναμόρφωση με ατμό του βιοελαίου προς υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Προκειμένου οι παραπάνω διαδικασίες να είναι οικονομικά συμφέρουσες, θα πρέπει μαζί με το υδρογόνο να παράγεται και ένα ακόμη προϊόν (Wang et al 1998).

Αυτό γιατί η ποσότητα του υδρογόνου η οποία μπορεί να παραχθεί από τη βιομάζα είναι αρκετά μικρή, μόλις το 12-14 % του βάρους της (Demirbas 2005) με συνέπεια η όλη διαδικασία να μην έχει σημαντικό οικονομικό όφελος. Είναι χαρακτηριστικό ότι το κόστος του υδρογόνου από άμεση αεριοποίηση βιομάζας με βάση τη λιγνοκελλουλόζη, είναι τρεις φορές υψηλότερο από το κόστος του υδρογόνου με αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό (Nath και Das 2003).

Εντούτοις επειδή η βιομάζα έχει, όπως είπαμε, το θεωρητικό πλεονέκτημα έναντι των ορυκτών καυσίμων, της μη περαιτέρω επιβαρύνσης του περιβάλλοντος με αέριους ρύπους, η έρευνα για τη χρησιμοποίησή της στην παραγωγή υδρογόνου αποτελεί τεχνολογία αιχμής.

Μέχρι σήμερα έχει καταγραφεί ένας σημαντικός αριθμός προσπαθειών για την οικονομική εκμετάλλευση της βιομάζας για την παραγωγή υδρογόνου (Milne et al 2002). Οι προσπάθειες αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας που χρησιμοποιείται, τον τύπο του αντιδραστήρα, την προσθήκη ή όχι καταλυτών, τα τελικά προϊόντα, το μέσο της αεριοποίησης, αλλά και τη προέλευση της αρχικής ενέργειας η οποία απαιτείται για τη διαδικασία. Με βάση τα αποτελέσματα τα οποία έχουν προκύψει, είναι πολύ πιθανό στο άμεσο ή στο κοντινό μέλλον να έχουμε παραγωγή υδρογόνου με αρκετά συμφέρουσες και φιλικές προς το περιβάλλον διαδικασίες.

Συγκριτικά η πυρόλυση παραγματοποιείται σε μέση σχετικά θερμοκρασία, ενώ η αεριοποίηση σε υψηλότερη. Σε οικονομική βάση η πυρόλυση αποτελεί προς το παρόν την πιο προσιτή οικονομικά διαδικασία, αφού υπάρχει η δυνατότητα παραλαβής και πρόσθετων προϊόντων.

4.3.1 Παραγωγή υδρογόνου με πυρόλυση βιομάζας

Η πυρόλυση παρουσιάσθηκε για πρώτη φορά από τους αρχαίους Αιγύπτιους, οι οποίοι επένδυναν τη βάση των πλοίων τους με το πισσώδες υπόλειμμα της διαδικασίας. Η διαδικασία αποτελεί την πιο παλαιά ίσως διαδικασία με την οποία χρησιμοποιούμε ένα καύσιμο υλικό για να παρουμε ένα άλλο. Η όλη διεργασία αναπτύχθηκε ιδιαίτερα τη δεκαετία του 1980 με την εισαγωγή της ταχείας πυρόλυσης (Mohan et al 2006).

Η πυρόλυση είναι η ταχεία αποσύνθεση της οργανικής ύλης που επιτυγχάνεται με μια σειρά διαδικασιών, οι οποίες κατά βάση περιλαμβάνουν απουσία οξυγόνου ή ελάχιστη παρουσία αυτού. Θα πρέπει εντούτοις να σημειωθεί ότι υπάρχουν πάρα πολλές περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται νερό, υδρογόνο, ή και άλλο αέριο.

Ο αρχικός σχεδιασμός της πυρόλυσης ήταν για την παραλαβή υγρών καυσίμων, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην κατάσταση στην οποία

λαμβάνονται, ή να μετατραπούν σε άλλα πιο καθαρά καυσίμα και να χρησιμοποιηθούν σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Συμπληρωματικά, ανάμεσα στα προϊόντα της πυρόλυσης υπάρχει σημαντικός αριθμός ενώσεων οι οποίες και αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τη χημική βιομηχανία. Στον Πίν. 4.1 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται οι διάφορες πυρολυτικές διαδικασίες και τα προϊόντα τα οποία μπορούν να ληφθούν.

Πίνακας 4.1: Μέθοδοι πυρόλυσης.

Μέθοδος	Χρόνος παραμονής	Θερμοκρασία °K	Ταχύτητα Θέρμανσης	Προϊόντα
Ανθρακοποίηση	Μέρες	675	Πολύ χαμηλή	Κάρβουνο
Τυπική Πυρόλυση	5-30 min	875	Χαμηλή	Έλαιο, αέριο, τέφρα
Ταχεία	0,5-5 s	925	Πολύ υψηλό	Βιοέλαιο
Flash (υγρή)	<1 s	<925	Υψηλό	Βιοέλαιο
Flash (αέρια)	<1 s	<925	Υψηλό	Χημικά, αέριο
Υδροπυρόλυση	<10 s	<775	Υψηλό	Βιοέλαιο
Μεθανοπυρόλυση	<10 s	>975	Υψηλό	Χημικά
Πολυπυρόλυση	<0,5 s	1275	Πολύ υψηλό	Χημικά, αέριο
Πυρόλυση υπό κενό	2-30 s	675	Μέτριο	Βιοέλαιο

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα εάν ο στόχος της πυρόλυσης είναι να αυξηθεί η απόδοση των υγρών προϊόντων, τότε η πυρόλυση θα πρέπει πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, με χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μικρή παραμονή του αερίου στον αντιδραστήρα.

Σε αντίθετη περίπτωση εάν ο στόχος είναι να μεγιστοποιηθεί η απόδοση του αερίου καυσίμου, τότε θα πρέπει να έχουμε υψηλότερη θερμοκρασία, υψηλό ρυθμό θέρμανσης, και υψηλή παραμονή στον αντιδραστήρα.

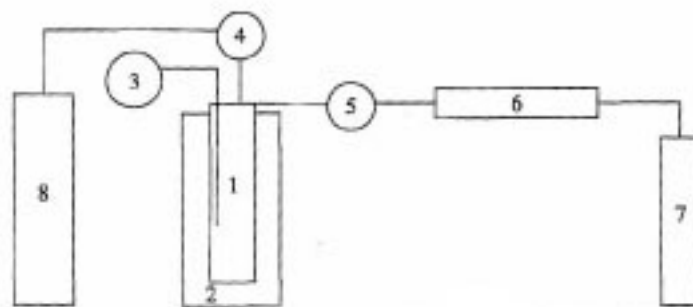
Σε γενικές γραμμές κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης η βιομάζα θερμαίνεται απουσία οξυγόνου (ή καιγεται μερικώς από αυτό) παράγοντας εκτός από υδρογόνο, ένα αέριο πλούσιο σε υδρογονάνθρακες, ένα ελαιώδες υγρό και ένα υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα. Τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορεί ως εκ τούτου να

βρίσκονται σε αέρια υγρή ή στερεή μορφή. Η αντίδραση η οποία περιγράφει γενικά τη διαδικασία της πυρόλυσης είναι:



Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι οι υδρογονάνθρακες οι οποίοι λαμβάνονται από την πυρόλυση, μπορούν με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου, με τις κλασσικές μεθόδους που έχουμε περιγράψει.

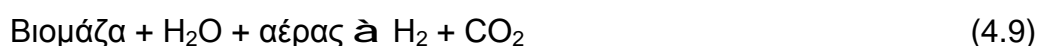
Στο Σχ. 4.3 το οποίο ακολουθεί, παρουσιάζεται μια αναπαράσταση συσκευής η οποία χρησιμοποιείται για την πυρόλυση.



Σχήμα 4.3: Απλό διάγραμμα πυρόλυσης. 1 Χώρος από ανοξειδωτο ατσάλι, 2 ηλεκτρικός θερμαντήρας, 3 οθόνη ελέγχου θερμοκρασίας, 4 οθόνη ελέγχου πίεσης αερίου, 5 βαλβίδα εξόδου προϊόντος, 6 συμπυκνωτής, 7 δοχείο συλλογής ελαιωδών προϊόντων, 8 σωλήνας αζώτου

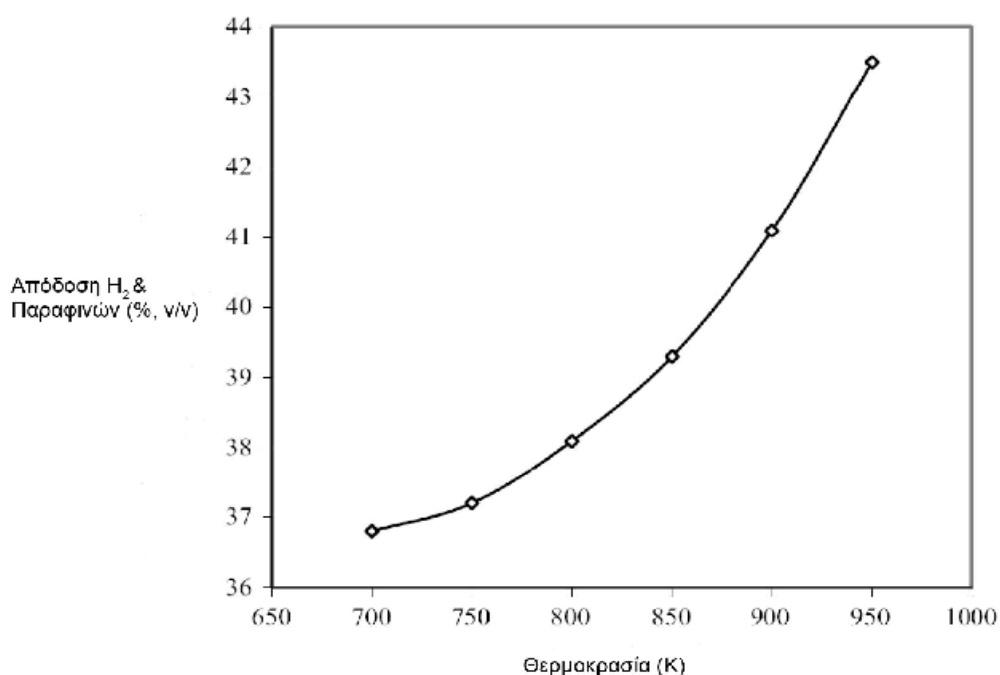
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αρχικά η κύρια πηγή βιομάζας για την πραγματοποίηση της μετατροπής της σε καύσιμα ή χημικά προϊόντα, ήταν το ξύλο. Αυτό γιατί αποτελεί την πιο κοινή και προσιτή πηγή βιομάζας. Έκτοτε έχουν δοκιμασθεί περισσότερα από 100 είδη βιομάζας με σημαντικότερα τα αγροτικά απόβλητα (άχυρο, ελαιόσποροι, κέλυφος από καρύδια κ.α.) και τους ενεργειακούς καρπούς (μίσχανθος, σόργος).

Αναλογα με το είδος της οργανικής πρώτης ύλης που χρησιμοποιούμε, η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να συνοδεύεται από τα παρακάτω προϊόντα (Demirbas και Arin 2004).



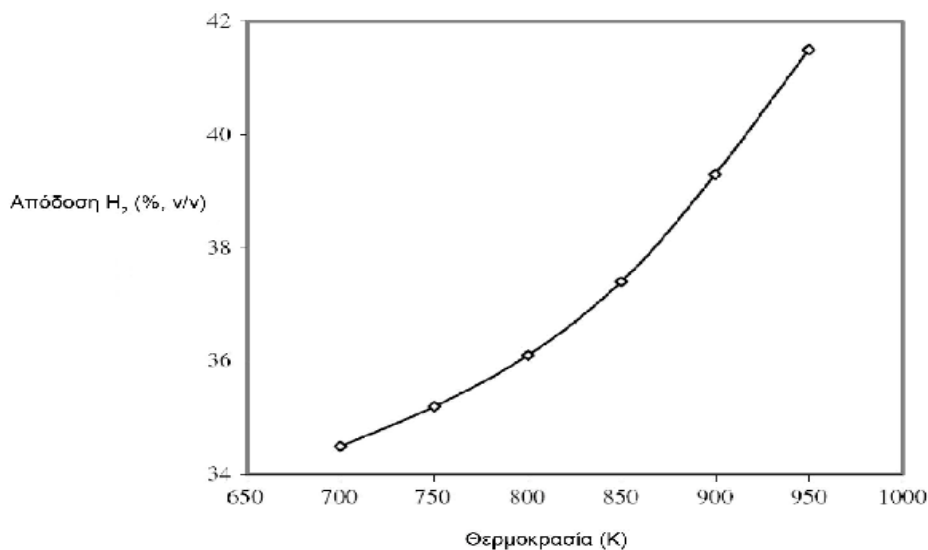
Με δεδομένη την ευαισθησία των χρησιμοποιούμενων μεθόδων, οποιαδήποτε προσπάθεια για τη γενίκευση των αποτελεσμάτων σχετικά με τα αναμενόμενα ποσοστά από κάθε προϊόν θα ήταν παρακινδυνευμένο, αφού κάτι τέτοιο αποτελεί συνισταμένη πολλών ευμετάβλητων παραμέτρων.

Χαρακτηριστικές είναι οι καμπύλες των σχημάτων που ακολουθούν. Στην καμπύλη του Σχ. 4.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της σύστασης των προϊόντων της πυρόλυσης σε διάφορες θερμοκρασίες όταν αυτή πραγματοποιείται με κέλυφος από καρύδια.



Σχήμα 4.4 : Απόδοση υδρογόνου και παραφινών από διαδικασία πυρόλυσης με κέλυφη καρυδιού

Αντίστοιχα στο Σχ. 4.5 παρουσιάζεται η μεταβολή της σύστασης των προϊόντων της πυρόλυσης σε διάφορες θερμοκρασίες, όταν αυτή πραγματοποιείται με άχρηστο υλικό από καλλιέργεια τσαγιού.



Σχήμα 4.5: Απόδοση υδρογόνου και παραφινών από διαδικασία πυρόλυσης με άχρηστο υλικό από καλλιέργεια τσαγιού.

4.3.2 Παραγωγή υδρογόνου με αεριοποίηση της βιομάζας.

Η αεριοποίηση της βιομάζας έχει αποτελέσει εδώ και δύο δεκαετίες το αντικείμενο πολλών ερευνητικών προσπαθειών. Αυτό γιατί συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες θερμοχημικές διαδικασίες διακρίνεται από πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις, Εξαιρέση ίσως αποτελεί η στιγμιαία-πυρόλυση (flash), η οποία όμως είναι σε καθαρά πειραματικό στάδιο. Για παράδειγμα η αεριοποίηση πλεονεκτεί έναντι της καύσης αφού διακρίνεται από περισσότερο οικονομικές και αποδοτικές χρήσεις, ενώ τα προϊόντα της έχουν σημαντικό πεδίο εφαρμογών. Ταυτόχρονα είναι πολύ πιο φιλική για το περιβάλλον ειδικά όταν συνδυάζεται και με άλλες διαδικασίες.

Σήμερα έχουν κατασκευασθεί αεριοποιητές μεγάλης κλίμακας, ενώ είναι σε λειτουργία αρκετές μονάδες εμπορικής χρήσεως. Η τεχνολογία στους αεριοποιητές επιτρέπει πλέον τη μετατροπή ανανεώσιμων πρώτων υλών σε καθαρό αέριο καύσιμο ή σε αέριο σύνθεσης (Maschio et al 1994). Σε οποιαδήποτε περίπτωση το αποτέλεσμα της όλης διαδικασίας είναι η παραγωγή αερίου καυσίμου, το οποίο μπορεί να βρεί εφαρμογή σε βιομηχανίες, σε οικιακές χρήσεις αλλά και σε χρήσεις όπου μπορεί να αποτελέσει σημαντική ενεργειακή πηγή με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτό των αεροτουρμπινών (Σχ. 4.6).

Η αεριοποίηση των στερεών καυσίμων με στόχο την παραλαβή αερίου σύνθεσης (H₂ και CO) αποτελεί μια πολύ καλά μελετημένη διαδικασία (Patil 1987). Η

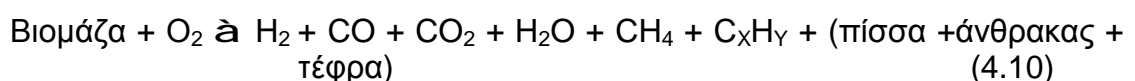
όλη διαδικασία συνοδεύεται από την αντίδραση μετατόπισης με νερό και την τελική παραλαβή H₂ και CO₂.

Η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί όμως μια σύνθετη θερμοχημική διαδικασία η οποία αρχίζει με την μερική οξείδωση της βιομάζας από το μέσο της αεριοποίησης. Το μέσο της αεριοποίησης συνήθως είναι αέρας, οξυγόνο ή ατμός. Οι αντιδράσεις που ακολουθούν περιλαμβάνουν μια σειρά διαφορετικών αντιδρώντων και μηχανισμών. Οι σημαντικότερες κατηγορίες αντιδράσεων περιλαμβάνουν την εξάτμιση της υγρασίας η οποία περιέχεται στο καυσίμο υλικό, την πυρόλυση των βαρύτερων υδρογονθράκων, την πυρόλυση και την αναμόρφωση με ατμό .

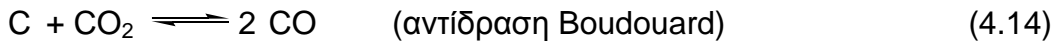
Ουσιαστικά αν θα θέλαμε να απλοποιήσουμε τα πράγματα θα λέγαμε ότι η αεριοποίηση αποτελεί μια μορφή πυρόλυσης, η οποία, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή αερίου, πραγματοποιείται παρουσία μικρών ποσοτήτων οξυγόνου, σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι κατά τη διαδικασία της αεριοποίησης ένα τμήμα της βιομάζας καίγεται πλήρως δίδοντας το ποσό θερμότητας το οποίο απαιτείται για την αεριοποίηση της υπόλοιπης. Παρά το γεγονός ότι με τον τρόπο αυτό το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου προϊόντος μειώνεται, η διεργασία πλέον γίνεται ευκολότερη αφού δεν απαιτείται άλλη πηγή θερμότητας

Τελικά η βιομάζα θερμαίνεται κάτω από συνθήκες πυρόλυσης σχηματίζοντας άνθρακα (ή ξυλάνθρακα όταν έχουμε ξύλο) απελευθερώνοντας ταυτόχρονα πτητικές ενώσεις. Στη συνέχεια ένα ή περισσότερα από τα αντιδρώντα τα οποία χρησιμοποιούμε και τα οποία μπορεί να είναι οξυγόνο, ατμός ή και υδρογόνο ακόμα, αντιδρούν στις υψηλότερες θερμοκρασίες εξαέρωσης με τον άνθρακα ο οποίος υπάρχει. Αποτέλεσμα της παραπάνω αντίδρασης είναι, αφενός μεν η κατανάλωσή του, αφετέρου δε η αύξηση της παραγωγής αερίου (Speight 2007, Mokhatab 2007).

Η γενική αντίδραση με την οποία μπορούμε να περιγράψουμε την όλη διαδικασία παρουσιάζεται στην εξίσωση :



Αναλυτικότερα οι αντιδράσεις οι οποίες αναγνωρίζονται στην όλη διεργασία είναι η αντίδραση μεταξύ μεθανίου και ατμού (Εξ. 4.10), η αντίδραση μετατόπισης με ατμό (Εξ. 4.11), η μετατροπή του άνθρακα σε μεθάνιο (Εξ. 4.12), και ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα από την αντίδραση με το διοξείδιο του άνθρακα (Εξ.4.13).



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αεριοποίηση του άνθρακα (ή του ξυλάνθρακα αν η μορφή της βιομάζας είναι το ξύλο), αποτελεί το περιοριστικό στάδιο για την όλη διεργασία. Ο άνθρακας μπορεί να οξειδωθεί μερικώς, ή να αεριοποιηθεί σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις.



Σε αυτές θα προσθέσουμε και την αντίδραση η οποία περιγράφεται από την Εξ. 4.14 (αντίδραση Boudouard).

Για την βελτιστοποίηση της ταχύτητας της αντίδρασης, έχει προταθεί η χρησιμοποίηση καταλυτών με βάση το κάλιο (K) και το νάτριο (Na). Η προσθήκη τέτοιων καταλυτών, αποδείχθηκε πολύ αποτελεσματική στην περίπτωση της αεριοποίησης βιομάζας με βάση το ξύλο. Βέβαια η μέγιστη καταλυτική δράση, επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση καταλυτών με βάση το σίδηρο (Fe) και το νικέλιο (Ni). Το μειονέκτημα στην τελευταία αυτή περίπτωση, είναι ότι οι καταλύτες χάνουν την αποτελεσματικότητά τους πριν την πλήρη μετατροπή του άνθρακα.

Ανάλογα με το μέσο της αεριοποίησης η διαδικασία διακρίνεται σε αεριοποίηση με ατμό, αεριοποίηση με αέρα, αεριοποίηση με ατμό και αέρα, αεριοποίηση με ατμό και οξυγόνο, ενώ έχουν προταθεί και άλλες μεθοδολογίες. Σε γενικές γραμμές κατά την αεριοποίηση χρησιμοποιούμε αέρα ή καθαρό οξυγόνο. Στις περισσότερες των περιπτώσεων προτιμάται τελικά να χρησιμοποιηθεί αέρας παρά καθαρό οξυγόνο, αφού με τη χρήση αέρα τα επίπεδα θερμοκρασίας της αντίδρασης είναι χαμηλότερα γεγονός το οποίο βρίσκεται σε άμεση σύνδεση με το κόστος κατασκευής της μονάδας. Ταυτόχρονα και το κόστος του καθαρού οξυγόνου είναι αρκετά υψηλότερο συγκρινόμενο με αυτό του αέρα. Επιπλέον το άζωτο το οποίο υπάρχει στον αέρα συμπεριφέρεται ως ένας εσωτερικός σταθεροποιητής ο οποίος κατά κάποιον τρόπο περιορίζει ανεξέλεγκτες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας της αντίδρασης οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε τυχόν μεταβολές στη ροή των αερίων. Ως μειονέκτημα της παραπάνω διαδικασίας, είναι το γεγονός ότι η ύπαρξη αζώτου

στο παραγόμενο αέριο, μειώνει τη θερμογόνο ικανότητα του παραγόμενου αερίου καυσίμου.

Το ποσοστό του υδρογόνου (H_2), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), των υδρατμών και των άλλων αερίων εξαρτάται από την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Η αναλογία αέρα / καυσίμου κατά τη διαδικασία της αεριοποίησης, είναι συνήθως από 0,25 έως 0,35. Εάν χρησιμοποιηθεί ατμός αυτή η αναλογία φτάνει την τιμή της μονάδας.

Στην περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί αέρας σαν μέσο αεριοποίησης τότε προφανώς το μισό από το προϊόν θα είναι άζωτο. Το αέριο το οποίο προκύπτει αποτελεί όπως αναφέραμε μείγμα υδρογόνου (H_2), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), μεθανίου (CH_4), αλλά και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), και αζώτου (N_2).

Μια τυπική σύσταση των αερίων προϊόντων, μετά τη διαδικασία της αεριοποίησης δείχνει ποσοστά για το υδρογόνο (H_2) από 10-19%, για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) από 15-30%, για το μεθάνιο (CH_4) από 1-7%, για το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) από 10-15%, και για το άζωτο (N_2) από 43-60%.

Ως διαδικασία τα βασικά στάδια της αεριοποίησης περιλαμβάνουν:

- ∅ Τη μεταφορά της βιομάζας με τη βοήθεια ανακυκλωμένου αερίου σύνθεσης ή ατμού (απουσία αέρα ή οξυγόνου) στον αεριοποιητή.
- ∅ Την αναμόρφωση του υλικού σε θερμό αέριο σύνθεσης το οποίο περιέχει το ανόργανο υλικό (τέφρα) της βιομάζας και μικρή ποσότητα μη αναμορφωμένου άνθρακα.
- ∅ Η θερμότητα του θερμού αερίου σύνθεσης ανακτάται και χρησιμεύει προκειμένου να παραχθεί θερμότητα για την προηγούμενη αντίδραση αναμόρφωσης.
- ∅ Το ψυχρό πλέον αέριο σύνθεσης διέρχεται μέσω φίλτρου δίδοντας τελικά αέριο σύνθεσης, με καταλληλα χαρακτηριστικά για χρήση σε μηχανές εσωτερικής καύσης τουρμπίνες, καυστήρες και άλλες εφαρμογές.

Στο Σχ. 4.6 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η παραπάνω διαδικασία.



Σχήμα 4.6 : Εφαρμογή της αεριοποίησης

Οι αεριοποιητές οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τις παραπάνω διεργασίες, χρησιμοποιούν όπως έχουμε αναφέρει ξύλο, υπολείμματα ρυζοκαλλιεργειών και τροπικών καρπών και μια πληθώρα άλλων πρώτων υλών. Συνήθως η αποδιδόμενη ισχύ φτάνει τα 80 W αφού η επίτευξη μεγαλύτερων επιδόσεων δεν είναι πάντα οικονομικά συμφέρουσα.

Για την αεριοποίηση της βιομάζας έχουν χρησιμοποιηθεί αντιδραστήρες οι οποίοι κατηγοριοποιούνται ανάλογα με:

- ∅ Την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το μείγμα του πληρωτικού υλικού της κλίνης και του καυσίμου (ρευστοποιημένη, σταθερή ή αναβράζουσα κλίνη).
- ∅ Το σημείο τροφοδοσίας της βιομάζας σε σχέση με το σημείο τροφοδοσίας του μέσου το οποίο χρησιμοποιείται για τη ρευστοποίηση της κλίνης.
- ∅ Την πίεση κάτω από την οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία.
- ∅ Την δυνατή ή μη, ύπαρξη επανακυκλοφορίας μέσα στον αντιδραστήρα.

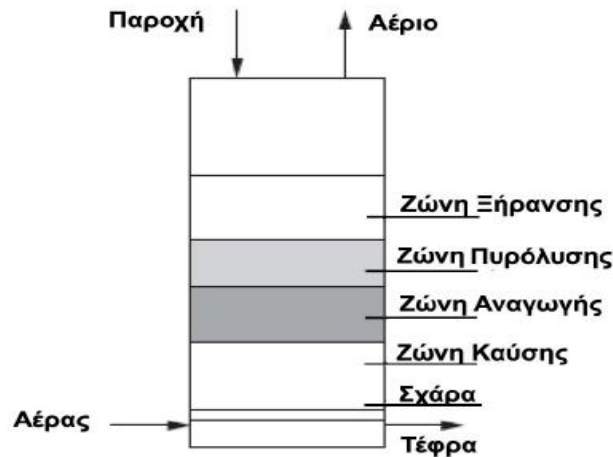
Οι συσκευές αεριοποίησης που υπάρχουν, μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως πρώτη ύλη άνθρακα ή ξύλο. Στις περισσότερες των περιπτώσεων βέβαια, μια καλή συσκευή αεριοποίησης για άνθρακα μπορεί να μετατραπεί σχετικά εύκολα σε αντίστοιχη συσκευή για ξύλο, παρά τις διαφορές τους οι οποίες οφείλονται στη διαφορετικότητα της πρώτης ύλης.

Με βάση τα παραπάνω οι βασικοί τύποι αντιδραστήρων οι οποίοι χρησιμοποιούνται είναι :

- ∅ Σταθερής κλίνης, οι οποίοι ανάλογα με τη διεύθυνση ροής του αερίου διαχωρίζονται σε: i) *ανερχόμενης ροής* (updraft fixed bed gasifier) ii) *κατερχόμενης ροής* (downraft fixed bed gasifier) και iii) σε *οριζόντιας ροής*.
- ∅ Ρευστοποιημένης κλίνης.
- ∅ Πολλαπλών εστιών.

Ø Περιστρεφόμενου κλιβάνου.

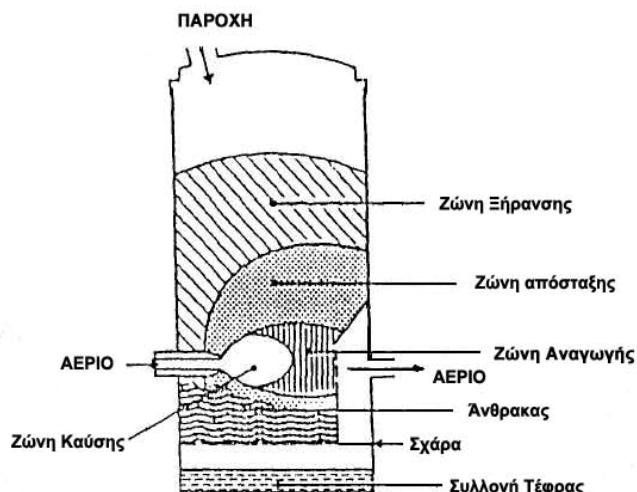
Ανάμεσα σε αυτούς οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης, θεωρούνται ίσως οι πιο χαρακτηριστικοί και για το λόγο αυτό θα αναφερθούμε λίγο εκτενέστερα. Στο Σχ. 4.7 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται ένας αεριοποιητής ανερχόμενης ροής. Στον αεριοποιητή αυτόν ο αέρας εισέρχεται από τον πυθμένα της κλίνης και το παραγόμενο αέριο απομακρύνεται από το πάνω μέρος της συσκευής.



Σχήμα 4.7: Αεριοποιητής ανερχόμενης ροής

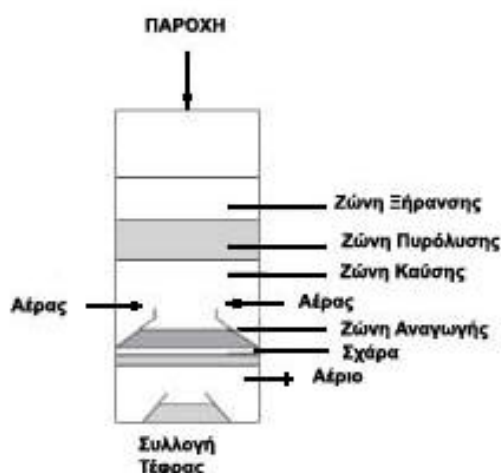
Το μεγάλο πλεονέκτημα των αεριοποιητών αυτής της κατηγορίας, είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιήσουν υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία με αποτέλεσμα να είναι ιδανικοί για παραγωγή υγρών καυσίμων από απόβλητα βιομάζας. Το μειονέκτημά τους είναι ότι παράγεται μεγάλη ποσότητα πίσσας, η οποία αποτελεί πηγή προβλημάτων σε ένα αεριοποιητή και πολλές φορές είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθεί.

Στον αεριοποιητή οριζόντιας ροής (Σχ. 4.8), η ροή του αέρα γίνεται οριζόντια και κεκλιμένα, διαμέσου της κλίνης με θερμοκρασία λειτουργίας της συσκευής πολύ υψηλή (2000°C). Για το λόγο αυτό απαιτείται πολύ καλό σύστημα ψύξης ενώ η παραγωγή πίσσας είναι περιορισμένη.



Σχήμα 4.8: Αεριοποιητής οριζόντιας ροής

Η επόμενη κατηγορία αεριοποιητών αφορά τους αεριοποιητές κατερχόμενης ροής (Σχ. 4.9). Οι συγκεκριμένοι αεριοποιητές, αναπτύχθηκαν με την προοπτική να διασπούν τη σχηματιζόμενη πίσσα βοηθώντας έτσι το παραγόμενο αέριο να κινηθεί σε δίκτυα μεγάλων αποστάσεων, αλλά και να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Αν χρησιμοποιήσουμε μάλιστα ξύλο με περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη του 25%, τότε το παραγόμενο αέριο δεν περιέχει καθόλου πίσσα. Οι συσκευές αυτές έχουν τη ζώνη πυρόλυσης και ξήρανσης πάνω από τη ζώνη καύσης, ενώ η ζώνη αναγωγής βρίσκεται κάτω από την ζώνη καύσης. Αυτή η οριοθέτηση των ζωνών είναι και η αιτία αναγωγής της πίσσας μέσα στον αντιδραστήρα. Κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα και σύμφωνα με όσα έχουμε αναφέρει παραπάνω, ο αέρας εκχύεται μέσω ακροφύσιων πυρολύοντας την καύσιμη ύλη δίδοντας ξυλάνθρακα (αν φυσικά έχουμε ξύλο ως πρώτη ύλη) και πίσσα. Μέρος των προϊόντων της πυρόλυσης καίγονται πλήρως παράγοντας θερμότητα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Τα προϊόντα της τέλει καύσης ανάγονται καταναλίσκοντας τα υπόλοιπα προϊόντα της πυρόλυσης. Με τον τρόπο αυτό το περιεχόμενο της πίσσας μειώνεται σε 0.1% κατά βάρος ως προς τη συνολική ποσότητα του ξύλου. Το παραγόμενο αέριο είναι κατ' αυτόν τον τρόπο ικανό να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης και αεριοστρόβιλους αν και μπορεί να περιέχει κάποια προϊόντα πυρόλυσης ή και ατμό. Η θερμοκρασία του παραγόμενου αερίου στην έξοδο της συσκευής είναι περίπου 300 έως 400°C και με δεδομένο τις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες οι οποίες αναπτύσσονται κατά τη διεργασία, δεν απαιτείται σύστημα ψύξης.



Σχήμα 4.9 : Αντιδραστήρας κατερχόμενης ροής

4.3.3 Παραγωγή υδρογόνου με αεριοποίηση της βιομάζας με υδρατμό-αέρα

Η αεριοποίηση της βιομάζας με αέρα και ατμό, θεωρείται ότι μπορεί να αποτελεσει μια μέθοδο με σημαντικά οικονομικά οφέλη, συγκρινόμενη με τις άλλες μεθόδους αεριοποίησης της βιομάζας (Li et al 2006). Ακολουθώντας το γενικό κανόνα της αεριοποίησης, η θερμοκρασία της όλης διαδικασίας είναι υψηλότερη αυτής της πυρόλυσης και ως εκ τούτου και η απόδοση του λαμβανόμενου υδρογόνου θα είναι μεγαλύτερη. Είναι χαρακτηριστικό ότι υπάρχουν αναφορές που δείχνουν αύξηση κατά περίπου 15 % του ποσοστού του παραγόμενου υδρογόνου όταν η θερμοκρασία της αεριοποίησης με ατμό-οξυγόνο ανέλθει από τους 900 στους 1250 K (Demirbas και Arin 2004).

Η διαδικασία προχωρεί με μερική οξείδωση των παραγόμενων υδρογονανθράκων με οξυγόνο και ατμό σύμφωνα με το γενικό παράδειγμα της αντίδρασης που περιγράφεται από την Εξ. 4.16.



Με την προσεκτική ρύθμιση των ποσοτήτων οξυγόνου και νερού, η διεργασία προχωρεί χωρίς την ανάγκη εξωτερικής προσφοράς ενέργειας, αφού αυτή μπορεί να αντληθεί από την παραπάνω εξώθερμη αντίδραση.

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) το οποίο παράγεται απομακρύνεται με την απορρόφησή του σε ειδικές μεμβράνες, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) απομακρύνεται με τη διοχετευσή του σε νερό.

Η αυξημένη απόδοση σε υδρογόνο αποδίδεται στις αντιδράσεις μεταξύ του άνθρακα ο οποίος σχηματίζεται από την αποικοδόμηση των ενδιαμέσων προϊόντων με το νερό.

Θα πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι η απόδοση αναφορικά με το υδρογόνο των αέριων προϊόντων της αεριοποίησης βιομάζας με ατμό-οξυγόνο, αυξάνει όσο αυξάνει το ποσοστό της λιγνίνης και της ημικελουλόζης στη βιομάζα.

4.3.4 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα με αεριοποίηση με νερό σε υπερκρίσιμη κατάσταση (SCWG).

Η αεριοποίηση της βιομάζας με τη χρησιμοποίηση νερού σε υπερκρίσιμη κατάσταση, είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία η οποία έχει αναπτυχθεί τα τελευταία 20 περίπου χρόνια (Lu et al 2007).

Η χρησιμοποίηση σε αντιδράσεις αναμόρφωσης, νερού σε υπερκρίσιμη κατάσταση, συγκεντρώνει μια σειρά από πλεονεκτήματα εξαιτίας των ασυνήθιστων ιδιοτήτων του νερού σε αυτές τις συνθήκες. Συγκεκριμένα σε υπερκρίσιμη κατάσταση η θερμική αγωγιμότητα και η ειδική θερμότητα του νερού είναι τέτοια, που μπορεί να βοηθήσει στην πραγματοποίηση ενδόθερμων αντιδράσεων αναμόρφωσης (Gadhe και Gupta 2007). Ταυτόχρονα η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι πολύ χαμηλότερη και επιπλέον ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου είναι πολύ μικρότερος με την ισχύ τους σημαντικά μειωμένη. Ως αποτέλεσμα όλων αυτών είναι το νερό σε υπερκρίσιμη κατάσταση να συμπεριφέρεται περισσότερο ως οργανικός διαλύτης, βοηθώντας σημαντικά στη διαλυτοποίηση οργανικών ενώσεων που περιέχουν μεγάλες μη πολικές ομάδες. Το γεγονός αυτό έχει σημαντική θετική επίπτωση στην ταχύτητα των αντιδράσεων οι οποίες επιτελούνται.

Αναφορικά με την πρώτη ύλη και συγκρινόμενη με τις άλλες θερμοχημικές μεθόδους αεριοποίησης της βιομάζας, η αεριοποίηση με νερό σε υπερκρίσιμη κατάσταση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς καθόλου ξήρανση της πρώτης ύλης, ή με βιομάζα σε υγρή μορφή. Επιπλέον η αποδοσή της είναι πολύ υψηλή ακόμη και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αεριοποίησης (Yan et al 2006).

Εντούτοις το κόστος της όλης διαδικασίας είναι πολύ υψηλότερο σε σχέση με το κόστος παραγωγής υδρογόνου από αναμόρφωση του μεθανίου.

Η αεριοποίηση της βιομάζας πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 875-1075 °K για μικρούς χρόνους αντίδρασης (2-6 s). Και στη συγκεκριμένη διεργασία έχει παρατηρηθεί ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία από τους 875 στους 1075 °K αυξάνει και η απόδοση, αναφορικά με την παραγωγή υδρογόνου, από 53 σε 73 % v/v αντίστοιχα.

Σε πειραματικές τώρα μελέτες γλυκόζη και βιομάζα (υπολείμματα καλαμποκιού) αεριοποιήθηκαν με νερό σε υπερκρίσιμη κατάσταση, εντός ειδικού αεριοποιητή ρευστομένης κλίνης παράγοντας αέριο το οποίο περιείχε υδρογόνο (H_2), μονοξειδίο του άνθρακα (CO), μεθανίο (CH_4), διοξειδίο του άνθρακα (CO_2), καθώς και μικρές ποσότητες αιθανίου (C_2H_6) και αιθενίου (C_2H_4). Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν μεγαλύτερη των 875 °K και η πίεση μεγαλύτερη αυτής του κρίσιμου σημείου του νερού. Σε αυτές τις συνθήκες το νερό γίνεται ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας και το οξυγόνο του νερού μπορεί να μεταφερθεί στα άτομα άνθρακα της βιομάζας. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής, είναι ο αρχικός σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα (CO), το οποίο αντιδρά με τον ατμό παράγοντας μέσω μιας αντίδρασης μετατόπισης, πρόσθετη ποσότητα υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Δηλαδή το υδρογόνο το οποίο παράγεται προέρχεται από τα άτομα υδρογόνου που υπάρχουν στη βιομάζα και στο νερό.

Κατά τη διαδικασία της αεριοποίησης με νερό σε υπερκρίσιμη κατάσταση, η χρησιμοποίηση καταλυτών βοηθάει στην σημαντική ελάττωση του ποσοστού του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και μεθανίου (CH_4) (Byrd et al 2007). Σε γενικές γραμμές όταν η διεργασία πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, τότε οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνδυασμοί ενώσεων μετάλλων με βάση το νικέλιο και το ρουθίνιο, σε φορείς όπως για παράδειγμα ο άνθρακας, η ζirkονία και η τιτανία. Χωρίς τη χρήση αυτών των καταλυτών η απόδοση σε υδρογόνο είναι σχετικά χαμηλή. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν χρησιμοποιηθεί ομογενείς καταλύτες με βάση τα αλκαλιμέταλλα (Kruse et al 2000).

4.3.5 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα με μη συμβατικές μεθόδους

Η παραγωγή υδρογόνου από την αεριοποίηση της βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί με μη συμβατικές μεθόδους και συγκεκριμένα με τη χρήση σπογγωδους σιδήρου (Nath και Das 2003). Κατά τη χρησιμοποίηση αυτής της διαδικασίας προσφέρεται η δυνατότητα να αποθηκευθεί η ενέργεια του αερίου σύνθεσης, το οποίο παραγεται από την πυρόλυση της βιομάζας. Η διαδικασία περιλαμβάνει δύο σταδια. Στο πρώτο σταδιο γίνεται καθαρισμός του αερίου από στερεή βιομάζα, άνθρακα και μεθάνιο και στη συνέχεια έχουμε αποθήκευση της ενέργειας σε σίδηρο που βρίσκεται σε σπογγωδη μορφή.

Ακολουθως ο σίδηρος μπορεί να αποδώσει την ενέργεια αυτή με επίδραση ατμού. Οι αντιδράσεις των εξισώσεων 4.18 και 4.19 περιγράφουν τη παραπάνω διαδικασία.



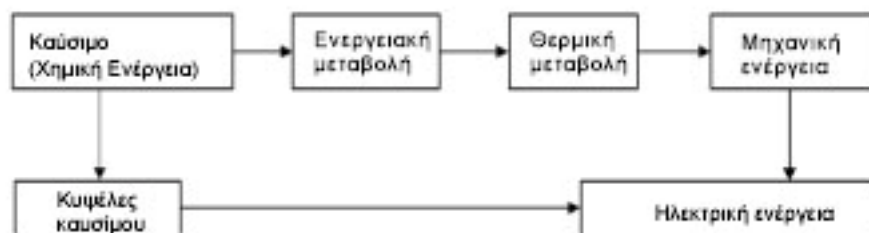
5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

5.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμης ύλης και γενικότερα ως φορέα ενέργειας, μπορεί να γίνει, κατά κύριο λόγο, με τρεις διαφορετικές διαδικασίες:

- ∅ Με τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου.
- ∅ Με την απευθείας χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης.
- ∅ Με την μετατροπή του σε άλλες μορφές καύσιμων υλών.

Στο Σχ. 5.1 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται συνοπτικά αυτή η διαδρομή του υδρογόνου.



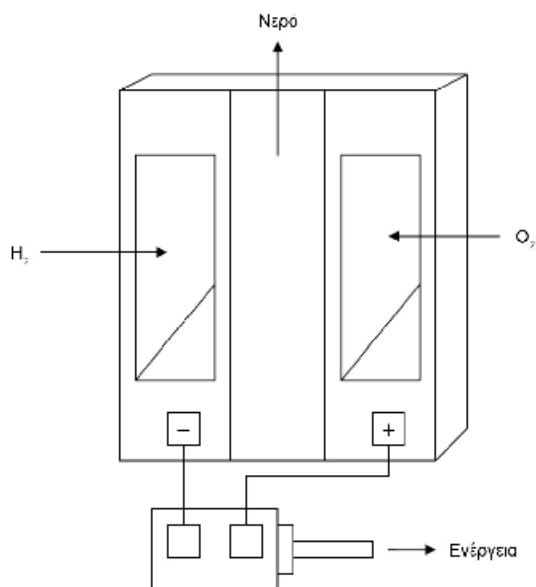
Σχήμα 5.1: Ενεργειακή Εκμετάλευση του υδρογόνου

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω διεργασίες αφορούν την ενεργειακή αξιοποίηση του υδρογόνου και όχι το σύνολο των βιομηχανικών ή ερευνητικών εφαρμογών στις οποίες το υδρογόνο μπορεί να συμμετέχει και οι οποίες είναι εξίσου σημαντικές.

Στις παραγράφους οι οποίες ακολουθούν αναλύονται οι αρχές, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης του υδρογόνου στις διεργασίες παραγωγής ενέργειας.

5.2 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) είναι διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιούνται, με σκοπό τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (Σχ. 5.2). Κατά αντιστοιχία με όλες τις ηλεκτροχημικές διατάξεις τα βασικά τους στοιχεία είναι η άνοδος, η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης.



Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου

Πριν προχωρήσουμε στην αναλυτική παρουσίαση της λειτουργίας τους, θα αναφέρθουμε στα σημαντικότερα στοιχεία από την ιστορία των διατάξεων αυτών, οι οποίες χωρίς να είναι καινούριες, έχουν τα τελευταία 20 χρόνια αποκτήσει μια εξαιρετική δυναμική στον χώρο της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Έτσι το 1800 οι Βρεττανοί επιστήμονες Sir William Nicholson και Anthony Carlisle περιέγραψαν τη διαδικασία με την οποία χρησιμοποιώντας τον ηλεκτρισμό, μπόρεσαν να διασπασούν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Σαν συνέχεια αυτών των πειραμάτων ο Christian Friedrich Schoenbein παρουσίασε το 1838 τις βασικές αρχές μιας κυψέλης καυσίμου. Εντούτοις αυτός στον οποίο καταγράφεται η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου είναι ο Βρετανός William Grove, ο οποίος το 1839 βασιζόμενος στη δουλειά του Schoenbein παρουσίασε την πρώτη κυψέλη καυσίμου.

Χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο, το ένα άκρο των οποίων ήταν βυθισμένο σε θειικό οξύ και το άλλο με αεροστεγή σφράγιση σε δοχείο το οποίο περιείχε οξυγόνο και υδρογόνο αντίστοιχα για το κάθε ηλεκτρόδιο, παρατήρησε τη δημιουργία συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος. Συνδυάζοντας διάφορους συνδυασμούς ηλεκτροδίων σε σειρά, δημιούργησε αυτό το οποίο ονόμασε μπαταρία αερίων.

Ο Friedrich William Ostwald ερευνητής στο χώρο της φυσικοχημείας, διατύπωσε το 1893, τις πρώτες επιστημονικά τεκμηριωμένες απόψεις για το πώς λειτουργούν οι κυψέλες καυσίμων. Τα συμπεράσματα τα οποία διετύπωσε,

βασίσθηκαν με μια σειρά πειραμάτων πάνω στα ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη και τα οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα.

Ακολούθησαν μια σειρά πειραμάτων και δημοσιεύσεων από διαφορετικούς ερευνητές, στις οποίες παρουσιάστηκαν βελτιωμένες απόψεις σχετικά με τη λειτουργία αυτών των διατάξεων. Αν και η όλη προσπάθεια αποτελούσε πάντα ένα ελκυστικό ερευνητικό πεδίο, στη δεκαετία του 1950 με τη λειτουργία της ΝΑΣΑ το ενδιαφέρον για της κυψέλες καυσίμου αναθερμάνθηκε.

Η ΝΑΣΑ προσπαθούσε να αναπτύξει ένα νέο ενεργειακό σύστημα για τις αεροδιαστημικές της πτήσεις, αφού η χρήση των τότε μπαταριών ήταν προβληματική λόγω του βάρους τους, η ηλιακή ενέργεια ήταν εξαιρετικά ακριβή και η πυρηνική ενέργεια πολύ επικίνδυνη. Η χρησιμοποίηση των κυψελών καυσίμου αποτέλεσε μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική επιλογή και η έρευνα στον τομέα αυτό χρηματοδοτήθηκε από τη ΝΑΣΑ. Αποτέλεσμα της όλης προσπάθειας ήταν η παρουσίαση της πρώτης κυψέλης με μεμβρανή ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Το 1960 παρουσιάστηκε από την Pratt και Whitney κυψέλη καυσίμων με τη χρησιμοποίηση αλακτικού ηλεκτρολύτη. Η ιδέα άνηκε στον Βρετανό Francis T. Bakon, ο οποίος την είχε πατενταρεί ανάμεσα σε άλλες από την εποχή του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου. Η Pratt και Whitney εξαγόρασε τις πατέντες του Bakon και υπέγραψε συμβόλαιο με τη ΝΑΣΑ για την κατασκευή αυτών των κυψελών, για τα διαστημόπλοια Apollo. Μετά τη δεκαετία του 1970 η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου χρησιμοποιήθηκε και για πιο συμβατές εφαρμογές. Σε αυτό συντέλεσε και η πετρελαϊκή κρίση του 1973 και 1979, οπότε και οι κυβερνήσεις των ισχυροτέρων κρατών ενθάρρυναν την έρευνα για παραγωγή εναλλακτικών ενεργειακών συστημάτων. Στη δεκαετία του 1980 η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου άρχισε να εφαρμόζεται σε περιπτώσεις κίνησης οχημάτων. Το 1993 μετά από μια σειρά ερευνητικών δοκιμών παρουσιάστηκε από την канаδική εταιρία Ballard το πρώτο όχημα το οποίο κινείται με κυψέλες καυσίμου. Επιπλέον μια σειρά από σπίτια, νοσοκομεία και εταιρείες ειδικά στις Η.Π.Α. κατασκευάζονται με στόχο να ελαχιστοποιήσουν τις ενεργειακές τους ανάγκες, χρησιμοποιώντας κυψέλες καυσίμου. Οι πρώτες κατασκευές χρησιμοποιούσαν κυψέλλες καυσίμου 250 -300 KW ενώ υπάρχουν και διατάξεις 1MW που αποτελούνται συνήθως από πολλαπλές διατάξεις των 250 KW.

Μετά από αυτή τη σύντομη ιστορική αναδρομή, θα αναπτύξουμε τις βασικές αρχές της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου. Όπως αναφέρθηκε στην αρχή της

παραγράφου, οι κυψέλες καυσίμου μετατρέπουν τη χημική ενέργεια ενός καύσιμου υλικού, σε ηλεκτρική ενέργεια και ειδικότερα σε συνεχές ρεύμα.

Κατά την παραπάνω διαδικασία λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές διεργασίες, χωρίς να υπάρχουν μηχανικές ή θερμοχημικές μετατροπές όπως για παράδειγμα καύση του υλικού. Ουσιαστικά η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος προέρχεται από την αντίδραση του καυσίμου με ένα οξειδωτικό, παρουσία ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις γίνονται στην άνοδο και στην κάθοδο, ενώ τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την άνοδο στη κάθοδο, μέσω εξωτερικού κυκλώματος, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα.

Οι κυψέλες καυσίμου διαφέρουν από τις μπαταρίες, στο γεγονός ότι κατά τη λειτουργία τους το καύσιμο και το οξειδωτικό δεν υπάρχουν εντός της διάταξης, αλλά παρέχονται από μια εξωτερική πηγή. Το υδρογόνο προέρχεται από δεξαμενή καυσίμου, ενώ το οξυγόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Αντίθετα οι μπαταρίες είναι κλειστά συστήματα, στα οποία η άνοδος και η κάθοδος αποτελούν τα αντιδρώντα υλικά, τα οποία καταναλώνονται με το πέρας της λειτουργίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι μετά τη λειτουργία τους οι κυψέλες καυσίμου δεν επαναφορτίζονται ηλεκτρικά, αλλά επανατροφοδοτούνται με καύσιμο υλικό. Για το λόγο αυτό ο χρόνος ζωής μιας κυψέλης καυσίμου είναι πολύ μεγαλύτερος από κάθε μπαταρίας. Μεταξύ μπαταριών και κυψελών καυσίμου υπάρχουν όμως και άλλες διαφορές. Έτσι στις μπαταρίες η άνοδος και η κάθοδος είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων μεταλλικές. Αντίθετα στις κυψέλες καυσίμου η άνοδος και η κάθοδος είναι ουσιαστικά αέρια, δηλαδή το οξυγόνο για την κάθοδο και το υδρογόνο για την άνοδο.

Κατ' ουσίαν οι κυψέλες καυσίμου προσομοιάζουν με μια μηχανή εσωτερικής καύσης, καθώς λειτουργούν μόνο όσο υπάρχει διαθέσιμο καύσιμο υλικό. Επίπλέον και οι δύο διατάξεις χρησιμοποιούν, ως επί το πλείστον, καύσιμα πλούσια σε υδρογόνο. Οι μεν κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν καθαρό υδρογόνο, οι δε μηχανές εσωτερικής καύσης, βενζίνη και πετρέλαιο, τα οποία είναι ορυκτά καύσιμα, πλούσια σε υδρογόνο. Επίσης και οι δύο διατάξεις χρησιμοποιούν πεπιεσμένο αέρα σαν οξειδωτικό μέσο. Στις κυψέλες καυσίμου ο αέρας συμπιέζεται από εξωτερικό συμπιεστή, ενώ στις μηχανές εσωτερικής καύσης ο αέρας συμπιέζεται κατά την κίνηση του εμβόλου. Τέλος και στις δύο διατάξεις χρησιμοποιείται εξωτερικό σύστημα ψύξης, αν και στις Μ.Ε.Κ. η θερμότητα η οποία παράγεται είναι πολύ μεγαλύτερη.

Η χρησιμοποίηση των κυψελών καυσίμου προσφέρει την καθαρότερη πηγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν μόνο ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και

νερό. Ακόμα και όταν το υδρογόνο το οποίο χρησιμοποιούν, προέρχεται από κατεργασία ορυκτών καυσίμων, η συνολική ρύπανση η οποία προκαλείται είναι πολύ μικρότερη από αυτή που θα είχαμε με λειτουργία ενός κινητήρα με συμβατικά καύσιμα. Η λειτουργία τους δεν ηχορυπαίνει αφού τα μηχανικά μέρη από τα οποία αποτελούνται είναι πολύ λίγα. Η χρήση τους είναι ασφαλής και αξιόπιστη, ενώ λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Εντούτοις η χρησιμοποίησή τους συνοδεύεται και από σημαντικά μειονεκτήματα. Το σημαντικότερο ίσως πρόβλημα, σχετίζεται με το γεγονός ότι η παραγωγή, μεταφορά και αποθήκευση του υδρογόνου παρουσιάζει ακόμα πολλά προβλήματα. Με δεδομένο ότι η δημιουργία δικτύων υποδομών διανομής υδρογόνου, βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, το κόστος του όλου εγχειρήματος είναι πολύ υψηλό. Στα μειονεκτήματα συμπεριλαμβάνεται ο βαρύς και ογκώδης συνολικός εξοπλισμός, ο οποίος μπορεί να φτασει τελικά να είναι 3 φορές μεγαλύτερος της κυψέλης καυσίμου. Τελικά τόσο η ενεργειακή πυκνότητα (Wh/L) της όλης διάταξης όσο και η ειδική ενέργεια (Wh/Kg) θα είναι πολύ χαμηλότερη συγκρινόμενη με αυτήν των μπαταριών. Στα μειονεκτήματα τέλος της όλης προσέγγισης περιλαμβάνεται και η περιορισμένη διαθεσιμότητα των συσκευών. Στον Πίν. 5.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα αλλά και τα μειονεκτήματα μιας κυψέλης καυσίμου.

Πίνακας 5.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ενεργειακών κυψελών

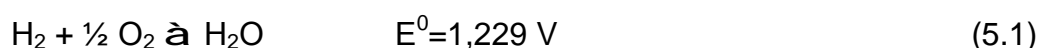
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλή ενεργειακή απόδοση	Σύνθετη λειτουργία
Μηδενική ρύπανση του Περιβάλλοντος	Υψηλό κόστος
Ασφαλή χρήση	Περιορισμένη διαθεσιμότητα
Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα	Χρήση πολύ καθαρών αερίων
Χαμηλή ηχορύπανση	

Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου βασίζεται όπως έχουμε αναφέρει, στη χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως αερίου για τη λειτουργία της ανόδου. Η χρησιμοποίηση άλλων καυσίμων υλικών και ειδικότερα υδρογονανθράκων απαιτεί τη μετατροπή τους σε υδρογόνο προκειμένου να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν από την κυψέλη. Ειδικά για το μεθάνιο (CH₄) και τη μεθανόλη (CH₃OH), η απευθείας

μετατροπή τους είναι κάτι το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί, κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις.

Κάθε διαφορετικό σύστημα κυψελών έχει τις δικές του λειτουργικές ιδιαιτερότητες και διαδικασίες, μέσω των οποίων πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις που επιτελούνται σε αυτό. Στους πίνακες 5.2 και 5.3 παρουσιάζονται εν συντομία τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διαφόρων κυψελών.

Η βασική αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου περιγράφεται από την αντίδραση της Εξ. 5.1.



Για την αντίδραση αυτή η τιμή της $\Delta G^0 = -235,76 \text{ KJ/mol}$ και η τιμή της $\Delta H^0 = -285,15 \text{ KJ/mol}$.

Ένας πρώτος διαχωρισμός των κυψελών καυσίμου μπορεί να γίνει με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $200 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ οι αντίστοιχες των υψηλών θερμοκρασιών σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Οι κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούν αλκαλικό ή όξινο ηλεκτρολύτη.

Σε όξινο ηλεκτρολύτη οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται είναι:



Σύμφωνα με αυτές το οξυγόνο υφίσταται, σε δύο στάδια, μια αντίδραση αναγωγής. Ο σχηματισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) είναι μια ανεπιθύμητη αντίδραση, αφού η παρουσία του έχει ως αποτέλεσμα τη διαβρωση του υλικού των ηλεκτροδίων. Για το λόγο αυτό απαιτείται η χρησιμοποίηση βελτιωμένων καταλυτών, προκειμένου να διασπαστεί το παραγόμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου. Κατά αντίστοιχο τρόπο, ένας καταλύτης μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα διάσπασης του υδρογόνου στην άνοδο. Οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται είναι καταλύτες πλατίνας (Pt) ή ενώσεων αυτής. Η αντίδραση σχηματισμού των ιόντων πρωτονίου είναι μια ταχύτατη διαδικασία στην επιφάνεια των παραπάνω καταλυτών και ως εκ τούτου δεν χρειάζεται υψηλή ποσότητα αυτών. Αντίθετα η αναγωγή σε δύο στάδια του οξυγόνου, απαιτεί περισσότερο καταλύτη. Εξαιτίας της πολύ υψηλής τιμής της

πλατίνας, ο καταλύτης διασπείρεται σε μία πορώδη επιφάνεια η οποία συνήθως είναι άνθρακας. Οι ποσότητες του χρησιμοποιούμενου καταλύτη, ποικίλουν ανάλογα με το είδος της κυψέλης καυσίμου.

Με δεδομένο ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>400 °C) οι κινητικές διάσπασης του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι πολύ βελτιωμένες, στις θερμοκρασίες αυτές χρησιμοποιούνται χαμηλότερου κόστους καταλύτες, με βάση το νικέλιο (Ni) και τις ενώσεις του.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων σε μια κυψέλη καυσίμου, είναι πολύ πιο σύνθετες από αυτές των μπαταριών. Ουσιαστικά επιτελούν τρεις λειτουργίες:

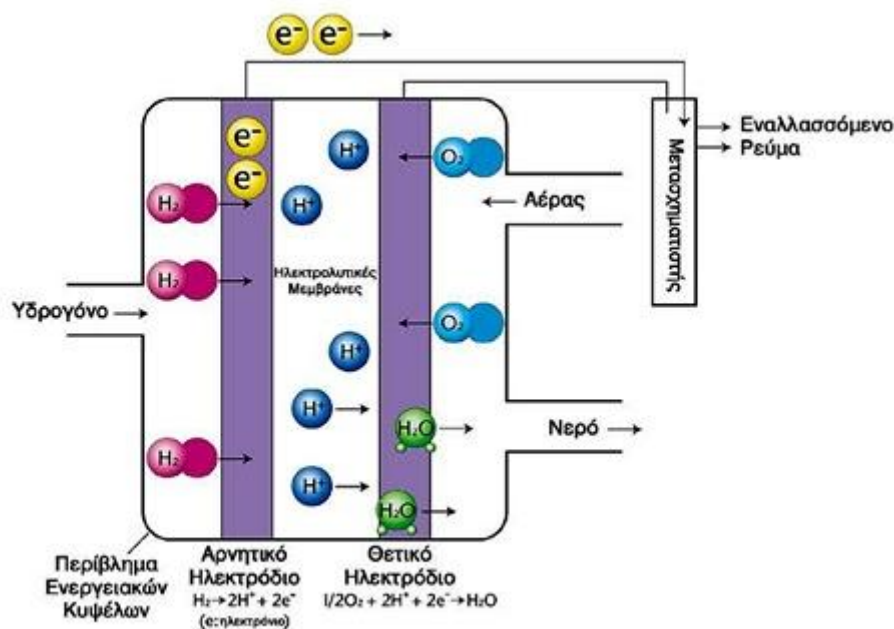
- ∅ Να δημιουργήσουν μια σταθερή επιφάνεια μεταξύ των αντιδρώντων και του ηλεκτρολύτη.
- ∅ Να συμμετάσχουν καταλυτικά στις πραγματοποιούμενες αντιδράσεις.
- ∅ Να άγουν τα ηλεκτρόνια προς ή από τα σημεία αντίδρασης.

Σε μια κυψέλη καυσίμου είναι απαραίτητη η καλή λειτουργία του λεγόμενου σημείου επαφής των τριών φάσεων, δηλαδή του σημείου όπου πραγματοποιείται η επαφή μεταξύ της καταλυτικής επιφάνειας της αέριας φάσης και του ηλεκτρολύτη. Για το λόγο αυτό πρέπει να ελεγχεται το πορώδες της καταλυτικής επιφάνειας σε συνδυασμό με τη δυνατότητα διείσδυσης του ηλεκτρολύτη σε αυτή.

Οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν με πολύ υψηλές αποδόσεις, οι οποίες είναι της τάξης του 60-70%. Εάν μάλιστα μπορούμε να εκμεταλευθούμε τη θερμότητα που παράγεται τότε η απόδοση μπορεί να φτάσει το 90%.

Το υδρογόνο είναι το αέριο της επιλογής για τις κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλή θερμοκρασία. Το βασικό βέβαιο μειονέκτημα του υδρογόνου είναι οι δυσκολίες στη διαθεσιμότητά του. Στις κυψέλες καυσίμου οι οποίες λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί και απευθείας ως καύσιμο ένας υδρογονάνθρακας. Η χρησιμοποίηση υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, προϋποθέτει πρώτα τη μετατροπή τους σε υδρογόνο σε ένα ξεχωριστό στάδιο αναμόρφωσης αυτών το οποίο πραγματοποιείται συνήθως μεταξύ της δεξαμενής του καυσίμου και της κυψέλης. Ιδιαίτερη προσοχή στην περίπτωση αυτή δίνεται στην ποιότητα του υδρογόνου, αφού κάθε πρόσμιξη από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) ή υδρόθειο (H₂S), μπορεί να δηλητηριάσει τον καταλύτη. Εκτός από τους υδρογονανθρακες άλλα καύσιμα τα οποία έχουν δοκιμαστεί είναι η υδραζίνη, η

αμμωνία και η μεθανόλη. Ανάμεσα σε αυτά η μεθανόλη χαρακτηρίζεται ως η πιο υποσχόμενη μεθοδολογία, με δυνατότητα εφαρμογής σε φορητές συσκευές και με απώτερο στόχο την αντικατάσταση των μπαταριών.



Σχήμα 5.3 : Λειτουργία κυψέλης καυσίμου

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω οι κυψέλες καυσίμου δεν είναι και τόσο απλές συσκευές αλλά έχουν ένα σύνθετο χαρακτήρα και ως εκ τούτου είναι απόλυτα δικαιολογημένο το μειονέκτημα της σύνθετης λειτουργίας, το οποίο παρουσιάζεται στον Πίν. 5.1. Έτσι σε μια κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να υπάρχει ένα πολύ αξιόπιστο σύστημα ελέγχου των χρησιμοποιούμενων καυσίμων αερίων, αλλά και της όλης διαδικασίας.

5.2.1 Κατηγορίες κυψελών καυσίμου

Ανεξάρτητα από τον τρόπο διαχωρισμού των κυψελών καυσίμου με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας, ο κύριος τρόπος κατάταξής τους πραγματοποιείται με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη τον οποίο χρησιμοποιούν. Οι κυψέλες καυσίμου

μπορούν να χρησιμοποιήσουν ηλεκτρολύτες διαφόρων κατηγοριών όπως υγροί, πολυμερείς, τήγματα αλάτων ακόμα και κεραμικά υλικά.

Αν εξαιρέσουμε κάποιες ειδικές περιπτώσεις οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται σε πέντε βασικές κατηγορίες (Larminie και Dicks 2003, Winter και Brodd 2004). Αυτές οι κατηγορίες είναι:

- ∅ Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερούς μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC).
- ∅ Οι αλκαλικές κυψέλες υδρογόνου (Alkaline Fuel Cell – AFC).
- ∅ Οι κυψέλες φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC).
- ∅ Οι κυψέλες τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC).
- ∅ Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου. (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC).

Στον Πίν. 5.2 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά λειτουργίας των κυψελών καυσίμου

Πίνακας 5.2 : Τυπικά χαρακτηριστικά κυψελών καυσίμου

Τύπος	Άνοδος	Σύσταση Ανόδου	Κάθοδος	Σύσταση καθόδου	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία (°C)
AFC	H ₂ (καθαρό)	C/Pt (καταλύτης)	O ₂ ή άερας	C/Pt (καταλύτης)	KOH (αα)	90
PEM	H ₂ (καθαρό)	C/Pt (καταλύτης)	O ₂ ή άερας	C/Pt (καταλύτης)	Όξινο πολυμερές	90
PAFC	H ₂ (καθαρό)	C/Pt (καταλύτης)	O ₂ ή άερας	C/Pt (καταλύτης)	H ₃ PO ₄	200
MCFC	H ₂ ή φυσικό αέριο	Πορώδες Ni	O ₂ ή άερας	Πορώδες NiO	Τήγμα Li ₂ CO ₃ σε LiAlO ₂ ⁻	500
SOFC	Βενζίνη ή φυσικό αέριο	Πορώδες κεραμικό Ni και ύπτρια- ζirkονία	O ₂ ή άερας	Μαγγανίτης λανθανίου - στροντίου	Κράμμα Ύττριας - ζirkονίας	900

Ανάμεσα στις παραπάνω κυψέλες καυσίμου οι σημαντικότερη ίσως από αυτές, είναι η κυψέλη καυσίμου με πολυμερή μεμβρανή (PEMFC). Αυτές οι κυψέλες καυσίμου δημιουργήθηκαν για χρήση στα διαστημικά οχήματα Gemini.

Οι PEM κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα, ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλεται μία πολυμερής μεμβρανή. Αυτή η πολυμερής μεμβράνη διαδραματίζει ρόλο του

ηλεκτρολύτη. Τα λειτουργικά και δομικά χαρακτηριστικά της είναι ίδια με την πολυμερή μεμβράνη η οποία παρουσιάστηκε στην παράγραφο 2.4.1 και η οποία χρησιμοποιείται σε διαδικασίες ηλεκτρόλυσης με στερεό ηλεκτρολύτη.

Η ενυδάτωση της μεμβράνης έχει ως αποτέλεσμα, τη διαλυτοποίηση των πρωτονίων, την κίνησή τους στην μεμβράνη και την εμφάνιση αγωγιμότητας στο σύστημα. Αυτή η ενυδάτωση εξασφαλίζεται με την ύγρανση των αερίων, διαδικασία η οποία αποτελεί βασικό λειτουργικό χαρακτηριστικό των PEM κυψελών, αφού με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται όπως είπαμε η αγωγιμότητα των μεμβρανών. Η ελλιπής ύγρανση θα έχει ως αποτέλεσμα τη συντομότερη καταστροφή τους. Συνήθως τα αέρια υγραίνονται κοντά στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης, όπως αυτή σταθεροποιείται με τη βοήθεια του συστήματος ψύξης. Σε ορισμένα συστήματα οι υγραντές είναι εσωτερικοί ενώ σε άλλα είναι εξωτερικοί.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες τελικά συμβαίνουν σε μια PEM κυψέλη καυσίμου είναι:



Κατά τις αντιδράσεις αυτές τα ιόντα H^+ μεταφέρονται με τη βοήθεια του ηλεκτρολύτη από την άνοδο στην κάθοδο και τα ηλεκτρόνια οδηγούνται στο εξωτερικό κύκλωμα. Ο συνδυασμός βέβαια των Εξ. (5.6) και (5.7) οδηγεί στο σχηματισμό νερού, το οποίο συγκεντρώνεται στην κάθοδο. Αυτό το νερό θα πρέπει να απομακρύνεται συνεχώς προκειμένου οι αντιδράσεις να μπορούν να επιτελούνται ξανά.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ των ηλεκτροδίων και της μεμβράνης έχει ενσωματωθεί ο καταλύτης από λευκόχρυσο. Επιπλέον τα ηλεκτρόδια περιλαμβάνουν τις σχετικές μονώσεις, προκειμένου να μην εφάπτονται αγωγή με τα γειτονικά εξαρτήματα.

Τα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου PEM μπορεί να θεωρηθεί ότι περιλαμβάνουν :

- ∅ Τη χρησιμοποίηση ατμοσφαιρικού αέρα ως οξειδωτικού μέσου, αφού δεν επηρεάζονται από μικρές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).
- ∅ Λειτουργούν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να μην απαιτούν για την κατασκευή τους ειδικά υλικά αυξημένης αντοχής. Επίσης δεν απαιτούν μεγάλους χρόνους προθέρμανσης.

∅ Χρησιμοποιούν στερεό μη διαβρωτικό ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν ουσιαστικά προβλήματα διαβρώσεων, απώλειας και αναπλήρωσης του ηλεκτρολύτη.

∅ Λειτουργούν σε χαμηλή πίεση και αυξημένη ως εκ τούτου ασφάλεια.

∅ Από μηχανολογικής άποψης η σχεδιασή τους είναι σχετικά απλή.

Εκτός όμως από τα πλεονεκτήματα υπάρχουν και μειονεκτήματα αναφορικά με τη λειτουργία των παραπάνω συσκευών. Έτσι και ασυμφωνα με τα όσα έχουμε αναφέρει οι PEM κυψέλες καυσίμου χαρακτηρίζονται από:

∅ Υψηλή ευαισθησία στην ύπαρξη μονοξειδίου του άνθρακα (< 50 ppm CO) και θείου (S)

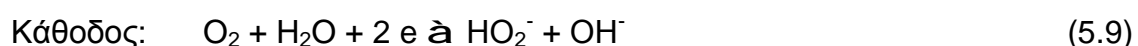
∅ Αναγκη για ύγρανση των αερίων, με συνέπεια την κατανάλωση ενέργειας και την πολυπλοκότητα του συστήματος.

∅ Υψηλό κόστος καταλύτη και μεμβράνης, η οποία δεν είναι και ιδιαίτερα υψηλής μηχανικής αντοχής.

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση των PEMFC θα σημειώναμε ότι η τάση εξόδου από τη λειτουργία μιας απλής κυψέλης είναι περίπου 0,7 V. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες και φυσικά αξιοποιήσιμες τάσεις, θα χρειαστεί να χρησιμοποιηθούν περισσότερες κυψέλες σε σειρά (fuel cell stack). Ήδη από το 1993 η εταιρία Ballard Systems του Καναδά, έχει δοκιμάσει κυψέλες PEM σε λεωφορεία.

Οι αλκαλικές κυψέλες υδρογόνου (AFC) ανήκουν στις παλαιότερες κυψέλες καυσίμου. Η ανάπτυξή τους πραγματοποιήθηκε με σκοπό να χρησιμοποιηθούν στο διαστημικό πρόγραμμα Apollo, ενώ βελτιωμένες εκδόσεις των κυψέλων αυτών χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα σε διαστημικές αποστολές.

Η λειτουργία τους βασίζεται στη χρησιμοποίηση αλκαλικού ηλεκτρολύτη και συγκεκριμένα καυστικού καλίου (KOH). Οι αντιδράσεις οι οποίες επιτελούνται παρουσιάζονται στις εξισώσεις



Ο καταλύτης ο οποίος χρησιμοποιείται είναι συνήθως ένα ευγενές μέταλλο, με υψηλή δραστηριότητα και αποτελεσματικότητα, αφού οι κινητικές για τα δύο αέρια σε

αλκαλικό περιβάλλον είναι πολύ διαφορετικές σε σχέση με αυτές οι οποίες ισχύουν σε όξινο. Το γεγονός αυτό συμβάλλει ώστε η τάση που αναπτύσσεται, να είναι μεγαλύτερη από την τάση των κυψελών PEM και φτάνει τα 0,88 V. Με δεδομένη την υψηλή δραστηριότητα του οξυγόνου και του υδρογόνου στη συγκεκριμένη εφαρμογή, και με στόχο να περιορίσουμε το κόστος, είναι πολύ συχνή η επιλογή καταλυτών χαμηλότερου κόστους, όπως για παράδειγμα Raney –Nickel.

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν εξαιρετική ευαισθησία όχι μόνο έναντι του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και του θείου (S), αλλά και έναντι του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Για το λόγο αυτό δε χρησιμοποιείται αέρας αλλά καθαρό οξυγόνο, όπως φυσικά και καθαρό υδρογόνο, με αποτέλεσμα το κόστος λειτουργίας να είναι υψηλότερο και η ευρύτερη χρήση τους να περιορίζεται.

Η θερμοκρασία λειτουργίας μιας αλκαλικής κυψέλης καυσίμου είναι 70-90 °C, γεγονός το οποίο της δίνει το πλεονέκτημα της γρήγορης εκκίνησης.

Οι κυψέλες φωσφορικού οξέος (PAFC) αποτελούν μια ακόμη εφαρμογή κυψελών καυσίμου οι οποίες λειτουργούν με όξινο ηλεκτρολύτη. Βρίσκουν πολλές φορές χρήση σε εφαρμογές όπου απαιτείται αποθήκευση ενέργειας. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης είναι περίπου στους 200 °C. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 150 °C η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη ελαττώνεται, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 220 °C το φωσφορικό οξύ αποσυντίθεται. Ο ηλεκτρολύτης περιβάλλεται στην κυψέλη από πορώδες ανθρακικό υλικό το οποίο είναι καλυμένο με Teflon. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται περιγράφονται από τις αντιδράσεις:



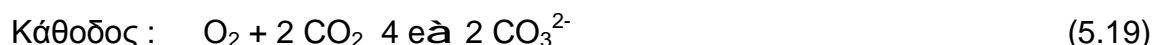
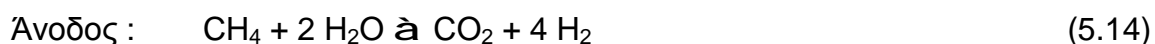
Με δεδομένη την υψηλή θερμοκρασία του συστήματος, ευνοείται η αποικοδόμηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, ενώ το νερό το οποίο παράγεται απομακρύνεται από τη θερμοκρασία του φωσφορικού οξέος με τη μορφή ατμού.

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος, μπορούν να χρησιμοποιήσουν καύσιμο υλικό με σημαντικό αριθμό προσμίξεων, γεγονός το οποίο τις κάνει πολύ πιο οικονομικές σε σχέση με τις άλλες αντίστοιχες διατάξεις. Οι κυψέλες αυτές είναι αρκετά μεγάλες και βαριές με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σε στατικές εφαρμογές και όχι σε οχήματα. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αρκετά μεγάλη επιτυχία σε νοσοκομεία ξενοδοχεία σχολεία και γενικότερα κτηριακές εγκαταστάσεις

στις οποίες αποδίδεται ισχύς η οποία κυμαίνεται από 50-500 KW, με συνηθέστερη ισχύ τα 200 KW.

Οι κυψέλες τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) βρίσκουν εφαρμογή ως συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Η θερμοκρασία λειτουργία τους φτάνει τους 560 °C και έχει πολύ υψηλότερη επίδοση συγκρινόμενες με τις PEMC και PAFC. Με δεδομένο την υψηλή αυτή θερμοκρασία οι κυψέλες καυσίμου μπορούν αναμορφώσουν αέρια όπως το μεθάνιο (CH₄). Θα πρέπει εντούτοις να δίδεται προσοχή στην ποιότητα του χρησιμοποιούμενου αερίου εξαιτίας της ευαισθησίας που παρουσιάζουν τα ηλεκτρόδια νικελίου (Ni) τα οποία χρησιμοποιούνται έναντι του θείου. Ο ηλεκτρολύτης στην περίπτωση αυτή είναι συνήθως τήγμα ανθρακικού άλατος ενός αλκαλιμετάλλου (λιθίου, καλίου ή νατρίου), το οποίο συγκρατείται σε κεραμική μήτρα. Η χρησιμοποίηση ηλεκτρολύτη με βάση το λίθιο έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η αγωγιμότητα του συστήματος, αλλά από την άλλη πλευρά να έχουμε χαμηλότερη διαλυτότητα του αερίου και υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης.

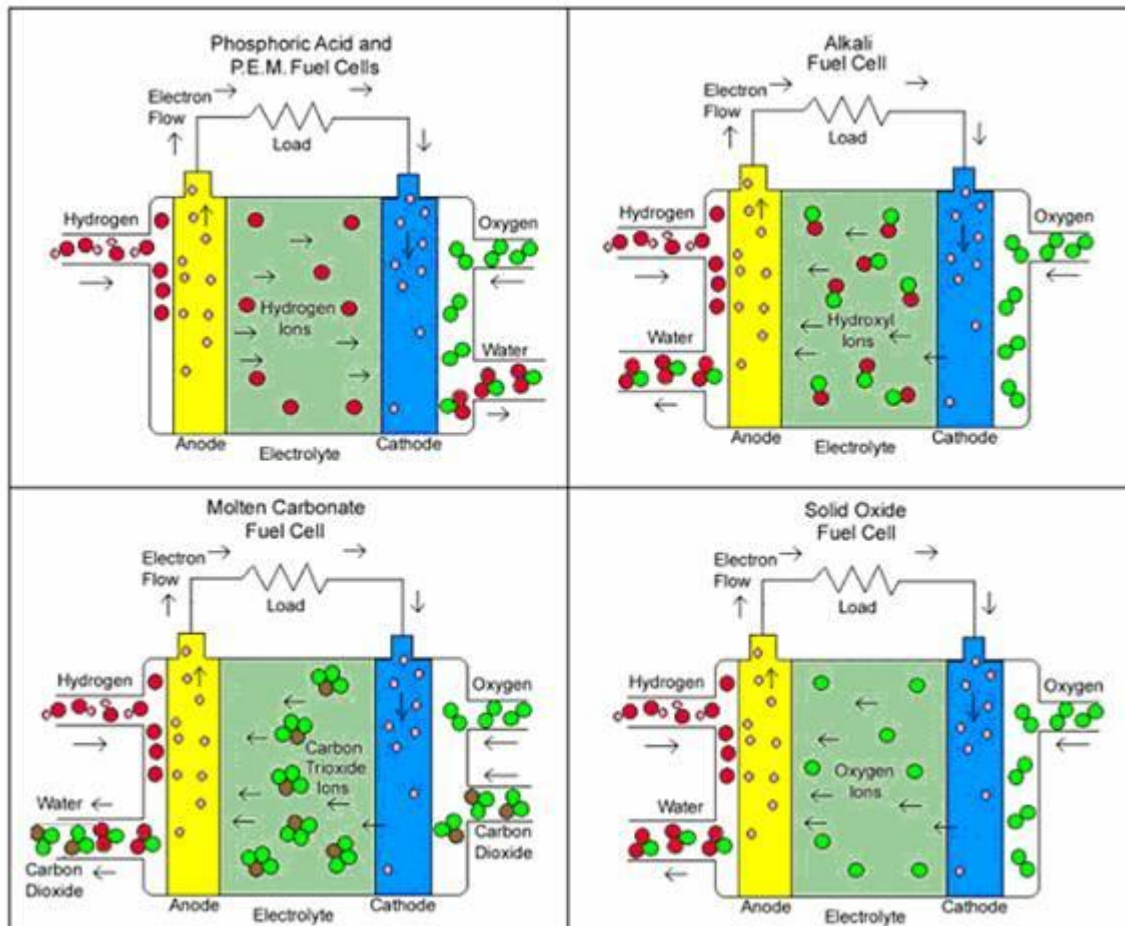
Οι αντιδράσεις οι οποίες παραγματοποιούνται στην άνοδο (στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε μεθάνιο) παρουσιάζονται στις εξισώσεις οι οποίες ακολουθούν



Όπως φαίνεται από τις παραπάνω αντιδράσεις, στην κάθοδο το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είτε υπάρχει στον αέρα είτε έχει προέλθει από την αναμόρφωση του μεθανίου, αντιδρούν μεταξύ τους και παράγουν ανθρακικά ιόντα CO₃²⁻. Τα ανθρακικά αυτά ιόντα, αφού διαπεράσουν τον ηλεκτρολύτη αντιδρούν με το υδρογόνο ή το μονοξείδιο του άνθρακα, παράγοντας νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Όπως παρατηρούμε οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων, έχουν την ιδιαιτερότητα να χρησιμοποιούν απαραίτητα, το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

Η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής αυτής της διάταξης φτάνει τις 40000 ώρες και το κόστος ανέρχεται στα 1000\$/KW. Ως συστήματα παραγωγής ενέργειας έχουν

αποδιδόμενη ισχύ από 300 KW μέχρι 1000 MW. Η μεγαλύτερη μονάδα που χρησιμοποιεί MCFC έχει ισχύ 2 MW και βρίσκεται στην Santa Clara της Καλιφόρνιας. Η μονάδα αποτελείται από 16 μονάδες ισχύος 125 KW η κάθε μία



Σχημα 5.4: Λειτουργία κυψελών καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) λειτουργεί σε θερμοκρασίες 800-1000 °C και είναι εξ ολοκλήρου στερεή κατασκευή. Αυτές οι θερμοκρασίες λειτουργίας, είναι οι μεγαλύτερες μεταξύ όλων των κυψελών καυσίμου.

Ο ηλεκτρολύτης είναι μη πορώδες κεραμικό υλικό, αγωγίμο στα ανιόντα οξυγόνου (O_2^-). Για το λόγο αυτό η δομή του όλου συστήματος, είναι σχετικά πιο απλή συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα συστήματα κυψελών καυσίμου. Εντούτοις, εξαιτίας αυτών των υψηλών θερμοκρασιών, υπάρχουν σοβαρά προβλήματα αναφορικά με την επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιήσουμε. Τα υλικά θα πρέπει να έχουν ανθεκτικότητα έναντι των ισχυρών αναγωγικών και οξειδωτικών

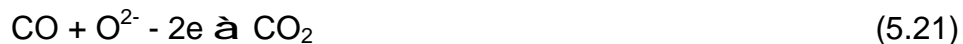
συνθηκών, αλλά και παρόμοιους συντελεστές διαστολής. Στη θερμοκρασία λειτουργίας, τα καύσιμα τα οποία μπορεί να είναι υδρογονάνθρακες, μαζί με το νερό (αν αυτό χρειαστεί) αναμορφώνονται *in situ*.

Ο ηλεκτρολύτης είναι κράμμα υτρίας (Y_2O_3) και ζirkονίου. Σε θερμοκρασίες της τάξης των $800\text{ }^\circ\text{C}$, το ζirkόνιο γίνεται αγωγός των ανιόντων οξυγόνου.

Η άνοδος είναι κεραμικό μίγμα νικελίου – ζirkονίου, με την επιλογή του νικελίου να γίνεται λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας και της σταθερότητας του, κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Ταυτόχρονα αυτή η επιλογή του νικελίου (Ni) δίνει τη δυνατότητα ώστε η αντίδραση αναμόρφωσης να γίνεται εντός της κυψέλης.

Τελος η κάθοδος είναι μαγγανίτης λανθανίου –στροντίου.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που μπορεί να πραγματοποιούνται είναι:



Μέσα στην κυψέλη τα ιόντα οξυγόνου τα οποία σχηματίζονται στην κάθοδο, από την θέρμανση των στερεών οξειδίων, μετακινούνται μέσω του αγωγίμου ηλεκτρολύτη στη διαχωριστική επιφάνεια ηλεκτρολύτη – ανόδου. Εκεί αντιδρούν με το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) που περιέχεται στο καύσιμο, παράγοντας νερό και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Τα ηλεκτρόνια προφανώς μέσω εξωτερικού κυκλώματος, οδηγούνται από την άνοδο στην κάθοδο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω διαδικασία είναι αντίθετη με ότι ισχύει σε άλλες κυψέλες καυσίμου, όπου το υδρογόνο κινείται προς τα ηλεκτρόδια και μετά προς την πηγή οξυγόνου (O_2).

Οι κυψέλες καυσίμου με στερεά οξείδια, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας κάτω από την οποία λειτουργούν, έχουν υψηλή απόδοση χωρίς να απαιτείται η χρησιμοποίηση καταλύτη υψηλού κόστους. Επιπλέον με τη χρησιμοποίηση στερεού ηλεκτρολύτη, εκλείπουν τα προβλήματα διάβρωσης και διαχείρισης των υγρών ηλεκτρολυτών. Η υψηλή θερμοκρασία όμως επιταχύνει τη φθορά των υλικών της κυψέλης, μειώνοντας το χρόνο ζωής της.

Στον Πίν 5.3 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων κυψελών καυσίμου

Πίνακας 5.3 : Κατηγορίες κελιών καυσίμου

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
PEMFC	
Μη πτητικός πολυμερής ηλεκτρολύτης. Καλή σχετικά μηχανική αντοχή. Διαθεσιμότητα των υλικών κατασκευής. Λειτουργία ανεξαρτήτου ύπαρξης CO ₂ .	Αποκλειστική χρήση πολύ καθαρού H ₂ . Απαραίτητη η παρουσία υγραντών. Υψηλό κόστος ηλεκτρολύτη. Υψηλό κόστος καταλύτη. Δηλητηρίαση καταλύτη από ύπαρξη CO.
PAFC	
Υψηλή απόδοση καυσίμου.	Περιορισμένος χρόνος ζωής. Αποκλειστική χρήση πολύ καθαρού H ₂ . Δηλητηρίαση καταλύτη από ύπαρξη CO. Χαμηλή αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη. Υψηλό κόστος καταλυτών.
AFC	
Χαμηλό κόστος ηλεκτρολύτη.	Απαραίτητη η απομάκρυνση CO ₂ και CO από το ρεύμα των αερίων. Αποκλειστική χρήση πολύ καθαρού H ₂ . Περιορισμένος χρόνος ζωής.
MCFC	
Ηλεκτρόδια με υψηλή κινητική. Χρήση CO/CH ₄ ως καυσίμων. Δυνατή η άμεση αναμόρφωση. Παραγωγή θερμότητας.	Προβλημα υλικών και χρόνου ζωής. Αναγκαία η απομάκρυνση του S. Απαιτείται ανακύκλωση του CO ₂ . Υψηλή ωμική αντίσταση
SOFC	
Μη χρήση υγρού ηλεκτρολύτη. Ηλεκτρόδια με υψηλή κινητική. Παραγωγή θερμότητας. Δυνατή in situ αναμόρφωση	Υψηλό κόστος κατασκευής. Περιορισμοί στα υλικά. Υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας.

5.2.2 Εφαρμογές των κυψελών καυσίμου

Οι εφαρμογές των κυψελών καυσίμου αποτελούν ουσιαστικά και εφαρμογές του υδρογόνου ως καύσιμου υλικού, αφού όπως παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η λειτουργία τους βασίζεται κατά κύριο λόγο στη χρησιμοποίηση του υδρογόνου.

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια εναλλακτική και ήδη πολύ διαδεδομένη ενεργειακή πηγή. Η χρησιμοποίησή τους έχει ξεφύγει από το χώρο των αεροδιαστημικών εφαρμογών και πλέον τις συναντάμε σε ολόενα και περισσότερες εφαρμογές της καθημερινής μας ζωής (Smith et al 2003). Συγκεκριμένα οι κυψέλες καυσίμου απαντώνται σε εφαρμογές που σχετίζονται με :

- ∅ Την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας.
- ∅ Την ενεργειακή καλυψη εγκαταστάσεων.
- ∅ Την κίνηση οχημάτων.

Αναφορικά με την εφαρμογή των κυψελών καυσίμων για αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας και την ενεργειακή καλυψη κτιρίων, ουσιαστικά οι πιο κατάλληλες κυψέλες είναι οι βαρύτερες εξ αυτών. Στα πλαίσια αυτά η επιλογή της κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος – η οποία είναι και η παλαιότερη – έχει ήδη γίνει από πολλές κατασκευαστικές εταιρείες. Το μεγαλύτερο σε λειτουργία εργοστάσιο με κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος, έχει κατασκευασθεί στο Τόκιο της Ιαπωνίας, από τις εταιρείες International Fuell Cells Corporation και την Toshiba, για λογαριασμό της Tokyo Power Company. Η ισχύς του φτάνει τα 11 MW.

Αντίστοιχες προσπάθειες έχουν γίνει και για τις υπόλοιπες κατηγορίες κυψελών καυσίμου. Στις περιπτώσεις των κυψελών καυσίμου με στερεά οξειδία, η ισχύς η οποία μπορούν να αποδώσουν κυμαίνεται από 1 KW μέχρι 1 MW. Οι εφαρμογές τους εστιάζονται σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και θερμότητας (συμπαραγωγή), αφού η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι εξαιρετικά υψηλή. Η μεγαλύτερη κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων, έχει κατασκευαστεί από την Σιεμενς το 2003 με ισχύ 250 KW, για την εταιρεία Kinectics Inc στο Τορόντο του Καναδά. Στον ίδιο χώρο η εταιρεία Sulzer στη Γερμανία έχει κατασκευάσει μονάδες ισχύος 1 KW για οικιακή χρήση, ενώ η εταιρεία Westinghouse έχει προχωρήσει σε κατασκευή μονάδων 25 KW.

Ανεξάρτητα από την έκταση των εφαρμογών των κυψελών καυσίμου σε εγκαταστάσεις, ο τομέας ίσως που θεωρείται πιο σημαντικός, είναι αυτός της κίνησης των οχημάτων. Η κίνηση των οχημάτων που λειτουργούν με κυψέλες καυσίμου, συνοδεύεται από μηδενική σχεδόν εκπομπή βλαβερών για το περιβάλλον ουσιών και κατά συνέπεια κρίνεται ως απόλυτα φιλική για το περιβάλλον.

Ακόμα και όταν το υδρογόνο το οποίο χρησιμοποιούμε προέρχεται από την κατεργασία ορυκτών καυσίμων, η όλη εκπομπή των καυσαερίων είναι αισθητά

χαμηλότερη. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα συγκριτικής μελέτης στην οποία χρησιμοποιήθηκε αυτοκίνητο Mercedes –Benz A-Class για μια διαδρομή 100 Km.



Εικόνα 5.1: Αυτοκίνητο με κυψέλες καυσίμου (Mercedes –Benz A-Class)

Η συνολική ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα η οποία συγκρίνεται, υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη την επεξεργασία του καυσίμου αλλά και το σταθμό παραγωγής ενέργειας. Τα αποτελέσματα αναφορικά με το διοξείδιο του άνθρακα ήταν:

- Ø 248 Kg CO₂ για χρήση βενζίνης σε βενζινοκίνητο όχημα
- Ø 237 Kg CO₂ για όχημα κινούμενο με κυψέλες καυσίμου και υδρογόνο το οποίο παρήχθη από ηλεκτρόλυση με ηλεκτρική ενέργεια προερχόμενη από κατεργασία φυσικού αερίου.
- Ø 194 Kg CO₂ για όχημα κινούμενο με κυψέλες καυσίμου και υδρογόνο, προερχόμενο από μετατροπή της βενζίνης στο όχημα.
- Ø 162 Kg CO₂ για όχημα κινούμενο με κυψέλες καυσίμου και μεθανόλη, η μετατροπή της οποίας γίνεται κατευθείαν στο όχημα.
- Ø 80 kg CO₂ για όχημα κινούμενο με κυψέλες καυσίμου και υδρογόνο προερχόμενο από μετατροπέα εκτός αυτοκινήτου.
- Ø 70 Kg CO₂ για όχημα κινούμενο με κυψέλες καυσίμου και υδρογόνο, το οποίο προέρχεται από μεγάλο μετατροπέα μεθανίου που βρίσκεται εκτός αυτοκινήτου.

Με βάση τα παραπάνω πολλές βιομηχανίες οχημάτων έχουν ήδη κατασκευάσει ηλεκτρικά ή υβριδικά αυτοκίνητα, τα οποία χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου για τη λειτουργία του ηλεκτροκινητήρα. Τα περισσότερα από τα αυτοκίνητα αυτά είναι πρωτότυπα, εντούτοις υπάρχουν πολλές εταιρείες όπως η Toyota, η Nissan και η Mazda οι οποίες διαθέτουν με leasing αριθμό αυτοκινήτων που κινούνται με υδρογόνο.

Το βασικό πρόβλημα για την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας, είναι η δημιουργία ενός δικτύου διανομής καυσίμου, ανάλογου με αυτό που υπάρχει για τη βενζίνη. Βέβαια στην Ιαπωνία, στον Καναδά και στις Η.Π.Α. έχουν ήδη κατασκευαστεί τέτοιοι πειραματικοί σταθμοί, αλλά το όλο εγχείρημα είναι προς το παρόν σε πολύ αρχικό στάδιο.

Τέλος οι κυψέλες καυσίμου έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί εκτός από λεωφορεία και αυτοκίνητα, σε μηχανές αεροπλάνων και υποβρυχίων.

Το πειραματικό μη επανδρωμένο αεροπλάνο Helios έχει συλλεκτες ηλιακής ενέργειας στα φτερά του, οι οποίοι βοηθούν στο να παράγεται με ηλεκτρόλυση υδρογόνο, το οποίο χρησιμοποιεί κατά την πτήση του.

Κυψέλες καυσίμου έχουν κατασκευαστεί για υποβρύχια με στόχο να αντικαταστήσουν τις παραδοσιακά χρησιμοποιούμενες ντιζελομηχανές. Τα πλεονεκτήματα τα οποία παρουσιάζουν είναι η αυξημένη αποδοτικότητα, σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη εκπομπή θερμότητας και θορύβου. Ειδικά στις δύο τελευταίες περιπτώσεις, η ανίχνευσή τους καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη. Ταυτόχρονα με τις κυψέλες καυσίμου η αυτονομία τους αυξάνει σημαντικά, με αποτέλεσμα να μπορούν να παραμείνουν στο βυθό για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς την ανάγκη να ανεβούν στην επιφάνεια.

5.3 ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Η χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως μέσο παραγωγής ενέργειας σε μηχανές, εσωτερικής καύσης αποτελεί μια αρκετά παλαιά προσέγγιση. Ο ίδιος ο N. Otto εμπνευστής του τετράχρονου θερμοδυναμικού κύκλου και εφευρέτης του κινητήρα εσωτερικής καύσης, χρησιμοποιούσε στα πειράματά του, αέριο καυσίμο το οποίο στη σύνθεσή του περιελάμβανε 50% τουλάχιστον υδρογόνο. Εντούτοις η όλη διαδικασία

δεν αναπτύχθηκε με το ρυθμό με τον οποίο αναπτύχθηκε η χρησιμοποίηση ορυκτών καυσίμων, αφού τα προβλήματα χρήσης, διακίνησης και ασφάλειας που συνοδεύουν το υδρογόνο καθυστέρησαν τη χρησιμοποίησή του.

Όπως όμως έχει ήδη αναφερθεί, η χρησιμοποίηση του υδρογόνου συνοδεύεται από σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη, τα οποία πλέον δεν μπορούμε να αγνοήσουμε. Ποια είναι όμως τα καύσιμα χαρακτηριστικά του υδρογόνου τα οποία το καθιστούν ως έναν από τους πιο σημαντικούς ενεργειακούς φορείς ; Στον Πίν. 1.3 έχουν ήδη παρουσιασθεί τα σημαντικότερα από αυτά για το υγρό υδρογόνο. Στον Πίν 5.5 ο οποίος ακολουθεί συγκρίνονται αυτά τα χαρακτηριστικά, με τα αντίστοιχα άλλων ενεργειακών φορέων.

Πίνακας 5.4: Συγκριτική παράθεση ιδιοτήτων καύσης υδρογόνου, μεθανίου, προπανίου

Ιδιότητα	Μονάδες	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV)	KJ/Kg	119,972	50,020	46,350
	KWh/Kg	33,33	13,90	12,88
	MJ/Nm ³	10,783	35,882	93,215
	KWh/Nm ³	2,995	9,968	25,893
Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (LHV)	KJ/Kg	141,890	55,530	50,410
	KWh/Kg	39,41	15,42	14,00
	MJ/Nm ³	12,745	39,819	101,242
	KWh/Nm ³	3,509	11,061	28,123
Κατώτερος Δείκτης Wobbe	MJ/m ³	40,898	48,17	74,744
	KWh/m ³	11,361	13,381	20,762
Ανώτερος Δείκτης Wobbe	MJ/m ³	48,34	53,454	81,181
	KWh/m ³	13,428	14,848	22,550
Πυκνότητα	Kg/m ³	0,08988	0,7175	2,011
Θερμοκρασία ανάφλεξης στον αέρα	°C	530	645	510
Όρια αναφλεξης στον αέρα	Vol %	4,1-75	5,1-13,5	2,5-9,3
Μέγιστη ταχύτητα φλόγας	Cm/s	346	43	47

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από σημαντικές καύσιμες ιδιότητες, που εξασφαλίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μηχανής στην οποία θα χρησιμοποιηθεί.

Πράγματι το υδρογόνο παρουσιάζει πολύ καλή λειτουργία τόσο σε ντιζελοκινητήρες όσο και σε μηχανές οι οποίες χρησιμοποιούν βενζίνη. Εξετάζοντας ενδεικτικά κάποια από τα παραπάνω χαρακτηριστικά, θα παρατηρούσαμε το ρόλο τον οποίο διαδραματίζουν, ώστε η καύση του υδρογόνου να πλεονεκτεί έναντι των άλλων καυσίμων υλικών.

Έτσι το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ φάσμα αναφλεξιμότητας. Η ιδιότητα αυτή του υδρογόνου εξασφαλίζει ότι η καύση του με αέρα, μπορεί να επιτευχθεί με ένα ευρύ φάσμα αναλογίας υδρογόνου-αέρα. Συνεπώς ακόμη και πολύ πτωχά μίγματα καυσίμου-αέρα αναφλέγονται εύκολα προσφέροντας θετικά αποτελέσματα τόσο σε θέματα οικονομίας καυσίμου, όσο και σε θέματα θερμικής απόδοσης.

Η χαμηλή ενέργεια αυτανάφλεξης επιτρέπει στο υδρογόνο να καίγεται σε μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας, γεγονός το οποίο εξασφαλίζει ανάφλεξη και πλήρη καύση ακόμα και με κρύο κινητήρα.

Η υψηλή θερμοκρασία αυτανάφλεξης (858 °K) παρέχει τη δυνατότητα στις μηχανές οι οποίες χρησιμοποιούν υδρογόνο, να λειτουργούν με μεγαλύτερους βαθμούς συμπίεσης σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες. Με την αύξηση του βαθμού συμπίεσης, έχουμε και αύξηση της θερμικής απόδοσης του συστήματος.

Η μεγάλη ταχύτητα καύσης του υδρογόνου, έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη απελευθέρωση ενέργειας και κατά συνέπεια τη μικρή διάρκεια της καύσης. Το γεγονός αυτό επιδρά θετικά στην αύξηση του συντελεστή απόδοσης, αφού με τον τρόπο αυτό η καύση του υδρογόνου προσεγγίζει περισσότερο τον ιδανικό θερμοδυναμικό κύκλο. Επίσης με δεδομένο τον υψηλό ρυθμό καύσης του υδρογόνου, η λειτουργία του αυτοκινήτου σε υψηλούς ρυθμούς περιστροφής, θα είναι αρκετά ικανοποιητική.

Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα του υδρογόνου, είναι ο υψηλός συντελεστής διάχυσης στον αέρα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα εξαιρετικά ομογενές μίγμα. Με τον τρόπο αυτό επηρεάζεται θετικά η λειτουργία της μηχανής, ακόμα και σε περιπτώσεις που έχουμε καύση πολύ πτωχών μιγμάτων σε υδρογόνο.

Εντούτοις η καύση του υδρογόνου δεν έχει μόνο πλεονεκτήματα, αλλά έχει και μειονεκτήματα.

Έτσι η μικρή ενέργεια ανάφλεξης έχει και αρνητικές επιπτώσεις, όπως για παράδειγμα την ευκολή εκδήλωση του φαινομένου της προανάφλεξης. Το φαινόμενο της προαναφλεξης μπορεί να εκδηλωθεί εξαιτίας υπερθερμων σημείων, ή πολύ θερμών αερίων μαζών στο θάλαμο της καύσης. Στην περίπτωση αυτή το μίγμα μπορεί να αναφλεγεί σε διαφορετικό χρόνο από την προκαθορισμένη στιγμή της ηλεκτρικής εκκένωσης του σπινθριστή.

Επιπλέον η καύση πτωχών μιγμάτων, παρά το ότι έχει θετικές επιπτώσεις στην οικονομία της διαδικασίας, έχει και αρνητικό επακόλουθο τις μικρότερες ιπποδυνάμεις σε σχέση με MEK βενζίνης αντίστοιχης χωρητικότητας.

Επίσης η σχεδόν στιγμιαία απελευθέρωση ενέργειας και η συντομη διάρκεια της καύσης μπορεί να οδηγήσει σε καταπόνηση των μηχανικών μερών, λόγω της απότομης αύξησης της πίεσης και των πολύ μεγαλύτερων απόλυτων θερμοκρασιών στον κύλινδρο της μηχανής.

Τέλος κάτι το οποίο έχουμε ήδη αναφέρει, αλλά στην περίπτωση του αυτοκινήτου αποκτά ιδιαίτερη σημασία, είναι η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου σε σχέση με άλλα αέρια καυσίμα. Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται μεγάλοι αποθηκευτικοί χώροι και εξαιρετικά δαπανηροί τρόποι αποθήκευσής του. Το σημείο αυτό αποτελεί ίσως και ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα, για τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Επιπλέον προβλήματα τα οποία αναπτύσσονται από τη χρήση του υδρογόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, είναι η παρουσία υδρατμών στα προϊόντα της καύσης, γεγονός το οποίο ενέχει τον κίνδυνο οξειδωσης για συγκεκριμένα εξαρτήματα του κινητήρα. Ως εκ τούτου θα πρέπει να επιλεγούν υλικά με αυξημένη αντοχή στην οξειδωση. Επίσης η παρουσία υδρατμών εξασθενίζει τη λιπαντική ικανότητα των χρησιμοποιούμενων λιπαντικών, αλλοιώνει το ιξώδες τους και περιορίζει σημαντικά τη διάρκεια ζωής τους. Είναι λοιπόν αναγκαία και η προσαρμογή της τεχνολογίας των λιπαντικών στα νέα αυτά δεδομένα.

Τέλος με τον υψηλό ρυθμό αύξησης της πίεσης στο θάλαμο καύσης, ως αποτέλεσμα της μεγάλης ταχύτητας καύσης του υδρογόνου, μπορεί να συσχετίζονται τα αυξημένα επίπεδα θορύβου και κραδασμών των κινητήρων υδρογόνου.

Ανεξάρτητα από τα τεχνολογικά εμπόδια και τους περιορισμούς, στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο σε MEK, η όλη διαδικασία έχει ήδη προχωρήσει αρκετά και ειδικά στις περιπτώσεις οχημάτων, έχουν παρουσιασθεί όπως έχουμε αναφέρει, αυτοκίνητα τα οποία χρησιμοποιούν υδρογόνο ως καύσιμο στον κινητήρα τους.

Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο, έχουν πραγματοποιηθεί αλλαγές και τροποποιήσεις στο σχεδιασμό και στα χαρακτηριστικά λειτουργίας των κινητήρων οι οποίοι χρησιμοποιούν πλέον υδρογόνο. Αυτές οι αλλαγές αφορούν ως επί το πλείστον:

- ∅ Το σύστημα τροφοδοσίας καυσίμων.
- ∅ Το σύστημα ανάφλεξης και σπινθιριστών (μπουζί).
- ∅ Τις τεχνικές ψύξης του θαλάμου καύσης.
- ∅ Το βαθμό συμπίεσης.
- ∅ το σχεδιασμό του θαλάμου καύσης.
- ∅ Τη στρατηγική ελέγχου του φορτίου της μηχανής.
- ∅ Το σύστημα λίπανσης.

Παρά το γεγονός ότι οι παραπάνω αλλαγές φαίνονται πολλές, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρησιμοποίηση υδρογόνου από μία ΜΕΚ χωρίς απαιτήσεις υψηλής λειτουργίας, δεν είναι κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα δύσκολο να επιτευχθεί. Το ζητούμενο είναι η ομαλή και αξιόπιστη λειτουργία της μηχανής, με βελτιστοποίηση της απόδοσης και επίτευξη ικανοποιητικής ισχύος, απουσία φαινομένων ανώμαλης καύσης.

Με βάση τα παραπάνω ήδη οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες εντείνουν την έρευνα για παραγωγή οχημάτων, τα οποία να κινούνται με υδρογόνο ως καύσιμο. Έτσι μετά τη Mazda και το Re7 και η BMW παρουσίασε πρόσφατα τη δική της εκδοχή με ένα πρωτότυπο το οποίο χρησιμοποιεί τόσο υδρογόνο όσο και συμβατικά καύσιμα.



Εικόνα 5.2

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε MEK δεν πρέπει να συνδέεται με τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου. Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου αποτελεί μια τελειώς διαφορετική διαδικασία εκμεταλευσης του υδρογόνου, η οποία πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροχημικών διαδικασιών. Αντίθετα η χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε MEK, αποτελεί κλασσική θερμοχημική παραγωγή ενέργειας και έργου.

Αν θα θέλαμε να συγκρίνουμε τις δύο προσεγγίσεις, η χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε MEK είναι μια σαφώς πιο οικονομική χρήση, ενώ η χρησιμοποίηση κυψελών καυσίμου διακρίνεται από μεγαλύτερη απόδοση.

5.4 ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Το υδρογόνο εκτός από την άμεση χρησιμοποίησή του για παραγωγή ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εμμέσως, για τη παραλαβή συνθετικών καυσίμων. Η διαδικασία αυτή επιτελείται κατά κύριο με τη χρησιμοποίηση του αερίου σύνθεσης (μείγμα CO και H₂), εντος του οποίου υπάρχει υδρογόνο.

Τα σημαντικότερα από τα καύσιμα τα οποία παραλαμβάνονται είναι συνήθως υδρογονάνθρακες και η βασική μεθοδολογία βασίζεται στη αντίδραση Fischer – Tropsch.

Η αντίδραση Fischer – Tropsch ανακαλύφθηκε από τους γερμανούς ερευνητές Franz Fischer και Hanz Tropsch στη δεκαετία του 1920. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε έχοντας ως πρώτη ύλη τον άνθρακα με σκοπό να εξυπηρετήσει τις ενεργειακές ανάγκες της Γερμανίας η οποία δεν είχε πρόσβαση σε πετρελαϊκές πηγές. Η αντίδραση η οποία περιγράφει την παραπάνω μετατροπή περιγράφεται από την εξίσωση η οποία ακολουθεί και θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι για την ολοκλήρωση της απαιτείται η χρήση καταλυτών οι κυριότεροι εκ των οποίων έχουν ως βάση το σίδηρο ή το κοβάλτιο.



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η λειτουργία των μονάδων Fischer – Tropsch συνοδεύεται από υψηλό κόστος και είναι οικονομικά συμφέρουσα μόνο όταν η τιμή του πετρελαίου είναι υψηλή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούν πλέον

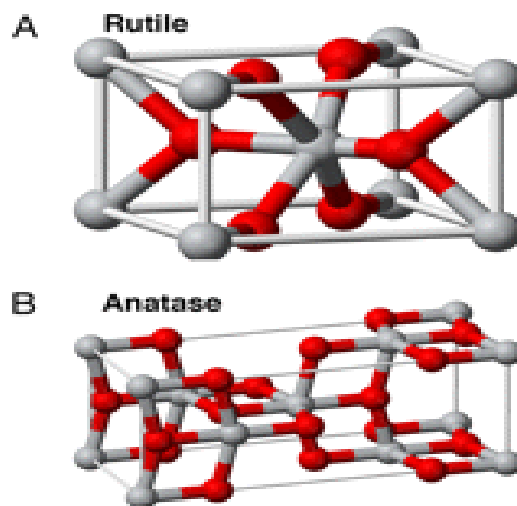
πολύ λίγες εταιρείες τεχνολογίες υγροποίησης βασισμένες στη μέθοδο αυτή. Για παράδειγμα η Shell διατηρεί μία μονάδα στη Μαλαισία η οποία παράγει ντίζελ από φυσικό αέριο.

Για τη χρησιμοποίηση βέβαια αυτού του αερίου σύνθεσης, θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν τη σύσταση του, αφού αυτό το οποίο πρώτιστα μας ενδιαφέρει είναι η μεγιστοποίηση της ποσότητας του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Η παρουσία άλλων υδρογονανθράκων καθώς και αδρανών συστατικών θα πρέπει όσο το δυνατόν να αποφεύγονται. Για το σκοπό αυτό ακολουθούνται μια σειρά διαδικασιών κατά τις οποίες τυχόν υπάρχοντες υδρογονάνθρακες, ανάγονται μέσω καταλυτικών αντιδράσεων προς μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.

ΠΡΟΣΑΡΤΗΜΑ

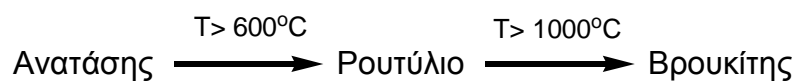
1.Εφαρμογές και χρήσεις του TiO_2

Το TiO_2 αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά, όπως θα δούμε, προϊόντα της χημικής βιομηχανίας. Απαντάται σε τρεις αλλοτροπικές μορφές, αυτές του *ανατάση* του *ρουτυλίου* και του *βρουκίτη*.



Εικόνα Π.1: Κρυσταλλική δομή ρουτυλίου (A)και ανάταση (B)

Ο ανατάσης είναι σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες, το ρουτύλιο σε υψηλότερες ενώ ο βρουκίτης υπάρχει μόνο σε ορυκτά. Η αλληλομετατροπή των τριών αυτών μορφών, συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζεται στο ΣΧ. Π.1.5 το οποίο ακολουθεί



Σχήμα Π.1:Αλλοτροπικές μορφές του TiO_2 και θερμικές μετατροπές αυτών.

Η χρησιμοποίηση του διοξειδίου του τιτανίου στις διάφορες εφαρμογές, γίνεται γιατί συγκεντρώνει μια σειρά πλεονεκτημάτων όπως:

- ∅ Είναι αδρανές
- ∅ Είναι ανθεκτικό σε διάβρωση
- ∅ Είναι σχετικά οικονομικό υλικό
- ∅ Υπάρχουν αποθέματα
- ∅ Είναι φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο
- ∅ Σε επίπεδο φωτοκατάλυσης τα υλικά με διοξείδιο του τιτανίου έχουν επιπροσθέτως πολύ καλή αντοχή και πρόσφυση

Με δεδομένη τη σημασία του φαινομένου της αυτοκατάλυσης αλλά και του ρόλου του διοξειδίου του τιτανίου σε αυτήν, πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο έχουν εστιάσει την προσοχή τους στην παραγωγή καθαρού ή τροποποιημένου TiO_2 . Μεγάλες εταιρίες όπως η Merck, η Aldrich και η Degussa διαθέτουν στο εμπόριο εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του τιτανίου. Ανάμεσα σε αυτά τα προϊόντα τα οποία διατίθενται, η Degussa (Γερμανία) παράγει σε συνεργασία με την Nippon Aerosil (Ιαπωνίας) τον καταλύτη Degussa P-25 ο οποίος θεωρείται από πολλούς ερευνητές ως ο ιδανικός φωτοκαταλύτης σε εφαρμογές όπου η ενεργοποίηση προέρχεται από τη χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Στην προκειμένη περίπτωση το TiO_2 είναι καθαρότητας μεγαλύτερης του 99,5 % και οι όποιες προσμίξεις προέρχονται από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3).

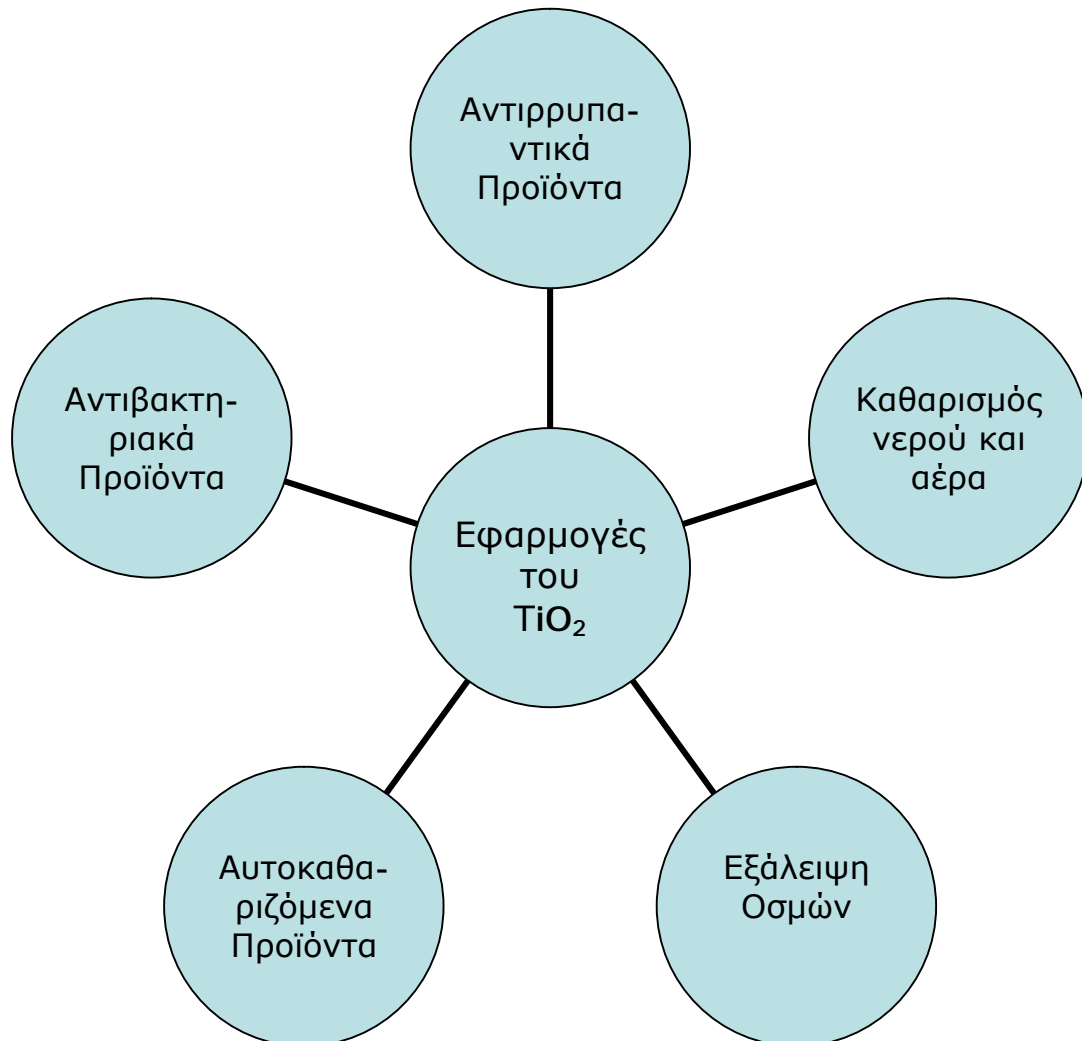
Στον καταλύτη αυτό ο ανατάσης και το ρουτύλιο είναι σε αναλογία 70:30 ενώ η μέση επιφάνεια είναι $50 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η εμπορευματοποίηση προϊόντων βασισμένων στη φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου άρχισε στα μέσα της δεκαετίας του 1990 στην Ιαπωνία και η ανάπτυξη της βιομηχανίας αυτής ήταν τόσο γρήγορη που το 2003 στην Ιαπωνία, έφθασε να αποφέρει $30 \cdot 10^9$ γεν και να αριθμεί πάνω από 2000 εταιρείες.

Αν θα θέλαμε να κατατάξουμε τις εφαρμογές τις οποίες βρίσκουν τα προϊόντα του τιτανίου θα λέγαμε ότι όπως περιγράφεται και στο Σχ.Π.2 το οποίο ακολουθεί, αυτά είναι αντιρρυπαντικά και αντιβακτηριακά προϊόντα, αυτοκαθαριζόμενα προϊόντα, εξάλειψη οσμών και προϊόντα καθαρισμού του νερού και του αέρα.

Παρουσιάζοντας τώρα τους χώρους στους οποίους έχουμε χρησιμοποίηση αυτών των υλικών θα λέγαμε ότι απαντώνται:

- ∅ Σε εξωτερικά δομικά υλικά
- ∅ Σε υλικά εσωτερικών επιπλώσεων
- ∅ Σε υλικά κατασκευής δρόμων
- ∅ Συστήματα και συσκευές καθαρισμού νερού και αέρα
- ∅ Οικιακά προϊόντα



Σχήμα Π.2: Εφαρμογές του TiO₂.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αντωνοπούλου Γ., *Αναπτυξη Ολοκληρωμένης Διεργασίας Παραγωγής Υδρογόνου και Βιοαερίου από Ενεργειακή Καλλιέργεια Γλυκού Σόργου*, Διδακτορική Διατριβή Τμήμα Χημικών Μηχανικών Παν. Πατρών 2006.
2. Adesina A. A., Meeyoo V. and Foulds G., *Thermolysis of Hydrogen Sulphide in an Open Tubular Reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 20, pp. 777-783, 1995.
3. Benamman J., Berenson S.A., Kaplan N.O., Kauren M.D., *Hydrogen Evolution by a Chloroplast-Ferredoxin system*, Proceedings of National Academy Science of USA, Vol.70, pp.2317-2330, 1973.
4. Byrd A.j., Pant K.K., Gupta R.B., *Hydrogen Production from Glycose Using Ru/Al₂O₃ Catalyst in Supercritical Water*, International English Chemical Research, Vol. 46, pp.3574-3579, 2007.
5. Caglar A. and Ozmen H., *Hydrogen: as an Attractive Fuel in Future*, Energy Education of Science and Technology, Vol. 6, pp. 1-18, 2000.
6. Clark P. D., Dowling N. I., Hyne J. B. and Moon D. L., *Production of Hydrogen and Sulphur from Hydrogen Sulphide in Refineries and Gas Processing Plants*, Alberta Sulphur Research Ltd., Quarterly Bulletin, Vol. 32, pp. 11-28, 1995.
7. Demirbas A., *Hydrogen Production via Pyrolytic Degradation of Agricultural Residues*, Energy Sources, Vol. 27, pp.1409-1417,2005
8. Demirbas A., Arin G., *Hydrogen from Biomass via Pyrolysis: Relationships Between Yield of Hydrogen and Temperature Energy Sources*, Vol. 26, pp1061-1069, 2004
9. Desilvestro J. and Neumannspallart M., *Photoredox Reactions on Semiconductors at Open Circuit Reduction of Fe³⁺ on WO₃ Electrodes and Particle Suspensions*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 89, pp. 3684-3689, 1985.
10. Dillon A. C. and Heben M. J., *Hydrogen Storage Using Carbon Adsorbents: Past, Present and Future*, Applied Physics A, Vol. 72, pp. 133-142, 2001.

11. Dinga G. P., *Hydrogen: The Ultimate Fuel and Energy Carrier*, Journal of Chemical Education, Vol. 65, pp. 688-691, 1988.
12. Domen K., Kudo A. And Onishi T., *Mechanism of Photocatalytic Decomposition of Water Into H-2 and O-2 Over NiO-SrTiO₃*, Journal of Catalysis, Vol. 102, pp. 92-98, 1986.
13. Fakioglu E., Yurum Y. and Veziroglu T. N., *A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and its Compounds*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 1371-1376, 2004.
14. Fujishima A. and Honda K., *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature, Vol. 238, pp. 37-38, 1972.
15. Fujishima A., Rao T. N. and Tryk D. A., *Titanium Dioxide Photocatalysis*, Journal of Photochemical Photobiology C and Photochemistry Reviews, Vol. 1, pp. 1-21, 2000.
16. Gadhe J.B., Gupta R.B., *Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Catalysis By In Situ-Generated Copper Nanoparticles* International Journal of Hydrogen Energy, Vol.32, pp2374-2381, 2007.
17. Galinska A. and Walendziewski J., *Photocatalytic Water Splitting Over Pt TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents*, Energy Fuels, Vol. 19, pp. 1143-1147, 2005.
18. Gaudernack B., *Photoproduction of Hydrogen*, IEA Agreement of The Production and Utilization of Hydrogen Annual Report IEA/ H₂/AR-98
- 19 Goerring D. DBP German Patent 1,077,644, 1958.
20. Gray C.T., Gest H., *Biological Formation of Molecular Hydrogen*, Science, 148-186, 1965
21. Hohmann P., *Tomorrow's energy: Hydrogen, Fuel Cells and the Prospects for a Cleaner Planet*, MIT Press, Cambridge, MA, London, UK, 2002.
22. Iijima, S., *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, Nature, Vol. 354, pp. 56-57, 1991.
23. Kiwi, J. and Morrison C., *Heterogeneous Photocatalysis-Dynamics of Charge-Transfer in Lithium-Doped Anatase-Based Catalyst Powders with Enhanced Water Photocleavage Under Ultraviolet-Irradiation*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 88, pp. 6146-6152, 1984.

24. Kruse A., Meier D., Rimbrecht P., Schacht M., *Gassification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence Of Pottasium Hydroxide*, International English Chemical Research, Vol. 39, pp.4842-4849, 2000.
25. Larminie J., Dicks A., *Fuell Cell Systems Explained*, Willey, New York, 2003
26. Li S., Xu S., Liu S., Yang C., Lu Q., *Fast Pyrolysis of Biomass in Free-Fall Reactor for Hydrogen-Rich Gas*, Fuel Proceedings Technology, Vol.85, pp 1201-1211.
27. Lu Y., Guo L., Zhang X., Yan Q., *Thermodynamic Modeling and Analysis of Biomass Gassification for Hydrogen Production in Superrcritical Water*, Chemical England Journal, Vol.131, pp233-234, 2007.
28. Mackor A. and Blasse G., *Visible-Light Induced Photocurrents in SrTiO₃-LaCrO₃ Single Crystalline Electrodes*, Chemical Physics Letters, Vol. 77, pp. 6-8, 1981.
29. Maschio G., Luccseci A., Stoppato G., *Production of Syngas From Biomass*, Bioresearch Technology Vol. 48, pp. 119-126, 1994
30. Midilli A., Ay M., Dincer I. and Rosen M. A., *On Hydrogen and Hydrogen Energy Strategies I: Current Status and Needs*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 9, pp. 255-271, 2005.
31. Miller E., Rocheleau R. and Khan S., *A Hybrid Multifunction Photoelectrode for Hydrogen Production Fabricated with Amorphous Silicon/Germanium and Iron Oxide Thin Films*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 907-914, 2004.
32. Milne T. A., Elam C.C., Evans R.J., *Hydrogen from Biomass : State of the Art and Research Challenges*, National Renewable Energy Laboratory Golden CO, pp.1-82, 2002
33. Mohan D., Pittmann C. U., Steele P.H., *Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-Oil : A Critical Review*, Energy Fuells Vol.20, pp.848-889, 2006.
34. Mokhatab, S., W. A. Poe, and J. G. Speight, *Handbook of Natural gas Transmission and Processing*.CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, 2007.
35. Nath K., Das D., *Hydrogen from Biomass*, Current Science Vol.85, No.3, pp.265-271, 2003
36. Ni M., Leung D., Leung M., Sumathy K., *An overview of Hydrogen Production from Biomass*, Fuell Proccedings Technology, Vol. 87, pp. 461-472, 2006
37. Patil K. Z., *Hydrogen*, Chemical Age India, Vol. 38, pp519-527, 1987.

38. Petrov K., *The Black Sea and Hydrogen energy*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 16, pp. 805-808, 1995.
39. Rostrup-Nielsen, J. R., *Catalytic Steam Reforming*, in Catalysis: science and technology, Vol. 5, J. R. Anderson, M. Boudart, Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 1-117, 1984.
40. Santosh, Y., T. R. Sreekrishnan, S. Kohli, and V. Rana, *66 Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Techniques—A Review*, Bioresource Technology, Vol 95, pp. 1–10, 2004.
41. Sayama K. and Arakawa H., *Effect of Carbonate Addition on the Photocatalytic Decomposition of Liquid Water Over a ZrO₂ Catalyst*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 94, pp. 67-68, 1996.
42. Slimane R. B., Lau F. S., Khinkis M., Bingue J. P., Saveliev A. V. and Kennedy L. A., *Conversion of Hydrogen Sulphide to Hydrogen by Superadiabatic Partial Oxidation: Thermodynamic consideration*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 1471-1477, 2004.
43. Smith J.A., Nehrir M.H. Gevez V., Shaw S.R., *A Broad Look at the Working Types and Applications of Fuel Cells*, Proceedings IEEE 2002 Power Engineering Society Summer Meeting Chicago, July 2002
44. Speight, J. G., *Natural Gas: A Basic Handbook*, Gulf Publishing Company, Houston, Tex., 2007.
45. Viswanathan B., *An Introduction to Energy Sources*, Indian Institute of Technology, Madras, India, 2006.
46. Wang D. Czernik S., Chornet E., *Production of Hydrogen from Biomass By catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Oils*, Energy Fuels, Vol. 12, pp19-24, 1998.
47. Wang H., *Hydrogen Production from a Chemical Cycle of H₂S splitting*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 3907-3914, 2007.
48. Wang P., Orimo S., Tanabe K and Fujii H., *Hydrogen in Mechanically Milled a Amorphous Boron*, Journal of Alloys Compounds, Vol. 350, pp. 218-221, 2003.
49. Winter M., Brodd R., *What are Batteries Fuel Cell and Supercapacitors* Chemical Reviews Vol.104, pp.4245-4269, 2004
50. Yan Q., Guo L., Lu Y., *Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production From Biomass Gasification in Supercritical Fluids*, Energy Convers Manage Vol. 47, pp.1515-1528, 2006.

51. Zaman J. and Chakma A., *Production of Hydrogen and Sulphur from Hydrogen Sulphide*, Fuel Processing Technology, Vol. 41, pp. 159-198, 1995.
52. Züttel A., Wenger P., Rentsch S., Sudan P., Maurona P and Emmenegger C., *LiBH₄ A New Hydrogen Storage Material*, Journal of Power Sources, Vol. 118, pp. 1-7, 2003.