



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
MSc in Oil and Gas Process Systems Engineering
Διπλωματική Εργασία

Τίτλος: Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση
Υδρογόνου

Μεταπτυχιακός Δόντης Γεώργιος
Φοιτητής :

Αριθμός Μητρώου: 20200026

Επιβλέπουσα: Dr. Διονυσία Κυριακοπούλου

Ημερομηνία: Ιούνιος, 2024

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου

DISSERTATION ASSESSMENT AND GRADING COMMITTEE

Dr. Emilia M. Kondili, Professor, Department of Mechanical Engineering

(Name)

(Signature)

Dr. John (Ioannis) K. Kaldellis, Professor, Department of Mechanical Engineering

(Name)

(Signature)

DECLARATION OF AUTHORSHIP

I, Georgios Dontis confirm that the report entitled “Production, transportation, and storage of hydrogen” is my work. I have not copied other material verbatim except in explicit quotes, and I have identified the sources of the material clearly.

Handwritten signature in blue ink, reading "Γ. Δόντις".

Athens, June 2024

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Δόντης Γεώργιος του Νικολάου, με αριθμό μητρώου 20200026 φοιτητής του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Βιομηχανικά Συστήματα Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου» του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών της σχολής Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο Δηλών



ABSTRACT

This study deals with the production, transportation, and storage of hydrogen, examining all related technologies and methods. Initially, it presents a general introduction to the physical and chemical properties of hydrogen, as well as its various forms, such as gray, brown, blue, and green hydrogen. Subsequently, it thoroughly analyzes the hydrogen production processes from hydrocarbons, coal, nuclear, wind, and solar energy, as well as from biomass, with a particular emphasis on the technology and cost of each method.

The study also examines hydrogen separation and purification methods, such as pressure swing adsorption, CO₂ absorption systems, membrane separation, and cryogenic separation. In the section on hydrogen transportation, pipelines, road transport, and ship transport are analyzed, presenting the advantages and challenges of each method.

Hydrogen storage is a significant part of the study, with a focus on different storage types, such as pressure vessels, underground storage, liquid hydrogen storage, cryocompressed hydrogen storage, and metal hydride storage. Finally, the study examines hydrogen as an energy fuel, analyzing its potential to replace traditional fuels in various applications, such as transportation and heating, aiming to reduce pollutant emissions and achieve a more sustainable energy solution.

Keywords: Hydrogen production, hydrogen transportation, hydrogen storage, Hydrogen purification, Sustainable energy

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την παραγωγή, τη μεταφορά και την αποθήκευση υδρογόνου, εξετάζοντας όλες τις σχετικές τεχνολογίες και μεθόδους. Αρχικά, παρουσιάζεται μια γενική εισαγωγή στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου, καθώς και στις διάφορες μορφές του, όπως το γκρίζο, καφέ, μπλε και πράσινο υδρογόνο. Στη συνέχεια, αναλύονται διεξοδικά οι διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου από υδρογονάνθρακες, άνθρακα, πυρηνική, αιολική και ηλιακή ενέργεια, καθώς και από βιομάζα, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην κάθε τεχνολογία και το κόστος κάθε μεθόδου.

Η εργασία εξετάζει επίσης τις μεθόδους διαχωρισμού και καθαρισμού του υδρογόνου, όπως η προσρόφηση ταλάντευσης πίεσης, τα συστήματα απορρόφησης CO₂, ο διαχωρισμός με μεμβράνες και ο κρυογονικός διαχωρισμός. Στο κομμάτι της μεταφοράς υδρογόνου, αναλύονται οι αγωγοί, η οδική μεταφορά και η μεταφορά με πλοία, παρουσιάζοντας τα πλεονεκτήματα και οι προκλήσεις κάθε μεθόδου.

Η αποθήκευση υδρογόνου αποτελεί σημαντικό μέρος της μελέτης, με έμφαση στους διαφορετικούς τύπους αποθήκευσης, όπως τα δοχεία πίεσης, η υπόγεια αποθήκευση, η αποθήκευση υγρού υδρογόνου, η αποθήκευση κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου και η αποθήκευση σε υδρίδια μετάλλων. Τέλος, η εργασία εξετάζει το υδρογόνο ως ενεργειακό καύσιμο, αναλύοντας τις δυνατότητές του να αντικαταστήσει τα παραδοσιακά καύσιμα σε διάφορες εφαρμογές, όπως η μεταφορά και η θέρμανση, με στόχο τη μείωση των εκπομπών ρύπων και την επίτευξη μιας πιο βιώσιμης ενεργειακής λύσης.

Λέξεις – Κλειδιά: Παραγωγή υδρογόνου, μεταφορά υδρογόνου, αποθήκευση υδρογόνου, καθαρισμός υδρογόνου, βιώσιμη ενέργεια

ACKNOWLEDGMENT - SPONSORS

I would like to express my gratitude to the *MSc Oil and Gas Process Systems Engineering* sponsors HELLENIQ ENERGY SA, Aspropyrgos Municipality, and the University of West Attica for their funding and continuous support. The attendance and success of this Course would not be possible without their invaluable contribution.

Πίνακας Περιεχομένων

Declaration of Authorship.....	IV
Δήλωση Συγγραφέα Μεταπτυχιακής Εργασίας	V
Abstract.....	VI
Περίληψη	VII
ACKNOWLEDGMENT - Sponsors.....	VIII
Λίστα Πινάκων	XIII
Λίστα Σχημάτων	XIV
Γλωσσάρι ορων και Ακρωνυμίων	XIX
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2: Γενικά για το Υδρογόνο.....	5
2.1 Φυσικές Ιδιότητες	5
2.2 Χημικές Ιδιότητες.....	7
2.3 Ιδιότητες ως καύσιμο	10
2.4 Τα “Χρώματα” του Υδρογόνου	11
2.4.1 Γκρίζο Υδρογόνο.....	12
2.4.2 Καφέ Υδρογόνο	12
2.4.3 Μπλε Υδρογόνο	13
2.4.4 Πράσινο Υδρογόνο.....	13
Κεφάλαιο 3: Διεργασίες Παραγωγής Υδρογόνου	14
3.1 Διεργασίες Παραγωγής Υδρογόνου από Υδρογονάνθρακες	15
3.1.1 Οξειδωτικές Διεργασίες Παραγωγής Υδρογόνου από Υδρογονάνθρακες.....	18
3.1.1.1 Αναμόρφωση Μεθανίου με ατμό (SMR).....	18
3.1.1.1.1 Κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο	25
3.1.1.2 Αναμόρφωση Νάφθας με ατμό.....	26
3.1.2 Παραγωγή Υδρογόνου με Μερική Οξείδωση Υδρογονανθράκων	27
3.1.2.1 Μερική Οξείδωση (Μη Καταλυτική) Βαρέων Υπολειμμάτων Λαδιού	28
3.1.2.2 Καταλυτική μερική οξείδωση	31
3.1.2.3 Αναμόρφωση με μεμβράνη οξυγόνου	33
3.1.2.4 Μερική οξείδωση μέσω οξειδίων μετάλλων.....	35
3.1.3 Αυτοθερμική αναμόρφωση	36

3.1.3.1	Συνδυασμένη αναμόρφωση.....	39
3.1.4	Αναμόρφωση μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα.....	41
3.1.5	Διεργασία ατμού-σιδήρου.....	46
3.1.5.1.1	Διεργασία ατμού-σιδήρου με χρήση μεθανίου ως πρώτη ύλη 47	
3.1.5.1.2	Παραγωγή υδρογόνου από υπολειμματικό πετρέλαιο με χρήση συστήματος ατμού-σιδήρου	52
3.1.6	Αναμόρφωση πλάσματος.....	55
3.1.7	Μη οξειδωτική επεξεργασία υδρογονανθράκων	56
3.1.7.1	Θερμική αποσύνθεση του μεθανίου.....	56
3.1.7.2	Καταλυτική αποσύνθεση μεθανίου	58
3.1.7.3	Διάσπαση υδρογονανθράκων με τη βοήθεια πλάσματος.....	59
3.1.7.4	Διεργασίες παραγωγής υδρογόνου στο διωλιστηρίου	60
3.2	Διεργασίες Παραγωγής Υδρογόνου από Άνθρακα	63
3.2.1	Διεργασίες που χρησιμοποιούν υδρογόνο προερχόμενο από άνθρακα 67	
3.2.1.1	Σύνθεση της αμμωνίας.....	67
3.2.1.2	Σύνθεση υγρού καυσίμου	68
3.2.1.3	Παραγωγή μεθανίου από άνθρακα	68
3.2.2	Παραγωγή μεθανόλης από άνθρακα	69
3.2.3	Τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα.....	70
3.2.3.1	Αεριοποίηση άνθρακα.....	71
3.2.3.2	Τεχνολογία αεριοποίησης με παρασυρόμενη κλίνη.....	72
3.2.3.2.1	Τεχνολογία αεριοποίησης Shell	73
3.2.3.2.2	Τεχνολογία αεριοποίησης Texaco (GE).....	76
3.2.3.2.3	Τεχνολογία αεριοποίησης EAGLE.....	77
3.3	Παραγωγή υδρογόνου από Πυρηνική Ενέργεια.....	79
3.3.1	Ηλεκτρόλυση ατμού υψηλής θερμοκρασίας	79
3.3.2	Θερμοχημική διάσπαση νερού με τον κύκλο ιωδίου-θείου.....	81
3.3.3	Παραγωγή υδρογόνου με αντιδραστήρα πολύ υψηλής θερμοκρασίας 82	
3.3.4	Συστήματα παραγωγής υδρογόνου σε πυρηνικούς αντιδραστήρες ..	83
3.4	Παραγωγή υδρογόνου από αιολική ενέργεια.....	88

3.4.1	Ηλεκτρόλυση Νερού	88
3.4.2	Διατάξεις παραγωγής υδρογόνου από αιολική ενέργεια.....	95
3.5	Παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια.....	104
3.5.1	Συστήματα ημιαγωγών	107
3.5.1.1	Φωτοβολταϊκά - Συστήματα Ηλεκτρολύτη	107
3.5.2	Τεχνολογία ηλεκτρολύτη για την παραγωγή υδρογόνου	108
3.5.3	Φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες για άμεση παραγωγή υδρογόνου ..	109
3.6	Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα.....	111
3.6.1	Διαθεσιμότητα της βιομάζας.....	112
3.6.2	Ενεργειακές ιδιότητες της βιομάζας	113
3.6.3	Διεργασίες μετατροπής βιομάζας	115
3.6.3.1	Υδρογόνο από θερμοχημική αεριοποίηση βιομάζας.....	116
3.6.3.2	Πυρόλυση βιοελαίου για την παραγωγή υδρογόνου	117
3.7	Κόστος Παραγωγής υδρογόνου στην Ελλάδα.....	119
Κεφάλαιο 4 : Διαχωρισμός και Καθαρισμός Υδρογόνου		121
4.1	Εισαγωγή.....	121
4.2	Διαχωρισμός Υδρογόνου	122
4.2.1	Προσρόφηση ταλάντευσης πίεσης (PSA).....	126
4.2.2	Συστήματα απορρόφησης CO ₂	128
4.2.3	Διαχωρισμός με μεμβράνες	130
4.2.4	Κρυογονικός διαχωρισμός.....	131
Κεφάλαιο 5: Μεταφορά Υδρογόνου		132
5.1	Εισαγωγή.....	132
5.2	Αγωγοί για τη μεταφορά υδρογόνου	133
5.3	Οδική μεταφορά υδρογόνου.....	139
5.3.1	Ρυμουλκούμενο με πεπιεσμένο αέριο υδρογόνο.....	139
5.3.2	Ρυμουλκούμενο υγρού υδρογόνου	140
5.3.3	Μεταφορά υδρογόνου με πλοίο	141
5.3.3.1	Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή CGH ₂	143
5.3.3.2	Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή LH ₂	144
5.3.3.3	Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή αμμωνίας	147
5.3.3.4	Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή LOHC.....	148

Κεφάλαιο 6: Αποθήκευση Υδρογόνου	150
6.1 Εισαγωγή.....	150
6.2.1 Δοχεία Πίεσης	151
6.2.2 Υπόγεια αποθήκευση υδρογόνου	153
6.3 Αποθήκευση υγρού υδρογόνου (LH ₂)	156
6.4 Αποθήκευση κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου (CCH ₂)	163
6.5 Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρό-οργανικό φορέα υδρογόνου (LOHC)	165
6.6 Αποθήκευση υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλων.....	170
6.6 Αποθήκευση υδρογόνου ως ενεργειακό καύσιμο	173
6.6.1 Αμμωνία.....	174
6.6.2 Μεθανόλη	177
Συμπερασματα.....	180
Βιβλιογραφία	181

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Ιδιότητες Υδρογόνου (Pfennig, 1992).....	5
Πίνακας 2 Σύγκριση Υδρογόνου με άλλα καύσιμα (Andre Lanz & James Heffel, 2001).	11
Πίνακας 3 Σημαντικές αντιδράσεις αεριοποίησης (Ram B. Gurta, 2008).	116
Πίνακας 4 Κατηγοριοποίηση και σύγκριση των διαφόρων τύπων δοχείων πίεσης (Yang et al., 2023)	152
Πίνακας 5 Κατάλογος ορισμένων έργων υπόγειας αποθήκευσης υδρογόνου σε όλο τον κόσμο (Zivar et al., 2021).....	155
Πίνακας 6 Βολική θέση αποθήκευσης και εφαρμογή της ενέργειας με βάση τη σύνθεση του εγχυόμενου ρεύματος (ποσοστό υδρογόνου σε στο αέριο μείγμα) (Yang et al., 2023)	155
Πίνακας 7 Βασικές παράμετροι υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης των συστημάτων LOHC (Rao & Yoon, 2020).....	169

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Μέση Προσφορά και Ζήτηση Υδρογόνου Παγκοσμίως, σε εκατομμύρια τόνους (IEA, 2019).....	2
Σχήμα 2: Μέση Προσφορά και Ζήτηση Υδρογόνου Παγκοσμίως, σε εκατομμύρια τόνους (W. J. Nuttall & Bakenne, 2020)	3
Σχήμα 3 Γενική ταξινόμηση των τεχνολογιών μετατροπής υδρογονανθράκων σε υδρογόνο (Ram B. Gupta, 2008).....	16
Σχήμα 4 Απλοποιημένα διαγράμματα παραγωγής υδρογόνου από SMR (Ram B. Gupta, 2008).	18
Σχήμα 5 Μοριακό κλάσμα ισορροπίας CO και CO ₂ σε μείγμα CO–H ₂ O–H ₂ –CO ₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όπου θ είναι η αρχική μοριακή αναλογία H ₂ O/CO (Kermode, 2018).	23
Σχήμα 6 Κόστος παραγωγής υδρογόνου με χρήση φυσικού αερίου σε διάφορες περιοχές, 2018 (IEA, 2019)	26
Σχήμα 7 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου από POx θειούχου HRO (Ram B. Gupta, 2008).....	30
Σχήμα 8 Θερμοδυναμική σύνθεση ισορροπίας των προϊόντων POx που λαμβάνονται από μίγμα CH ₄ :O ₂ = 2:1 (μοριακό) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Πίεση - ατμοσφαιρική. (Ram B. Gupta, 2008).....	32
Σχήμα 9 Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα μεμβράνης οξυγόνου για καταλυτική POx του μεθανίου. Σε ένα μεγεθυμένο τμήμα στην αριστερή πλευρά φαίνονται οι λεπτομέρειες του τοιχώματος της κεραμικής μεμβράνης που εξηγεί τον μηχανισμό διαπερατότητας του οξυγόνου διαμέσου της μεμβράνης. μ είναι το χημικό δυναμικό του οξυγόνου και σί και σε είναι η ιοντική και η ηλεκτρονιακή συνιστώσα της αγωγιμότητας, αντίστοιχα (Ram B. Gupta, 2008).	34
Σχήμα 10 Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα για την ATR υδρογονανθράκων. 1 = αυτοθερμικός αναμορφωτής, 2 = τμήμα καυστήρα, 3 = θάλαμος καύσης, 4 = καταλύτης και 5 = θερμαντήρας (Ram B. Gupta, 2008).	37
Σχήμα 11 Σχηματική αναπαράσταση του τμήματος αναμορφωτή της συνδυασμένης αναμόρφωσης του NG. 1 =σωληνωτός αναμορφωτής με καύση, 2 = κλίβανος και 3 = αυτοθερμικός αναμορφωτής.(Ram B. Gupta, 2008).....	40
Σχήμα 12 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία της σύνθεσης θερμοδυναμικής ισορροπίας των προϊόντων που λαμβάνονται από μίγμα CH ₄ :CO ₂ = 1:1 (μοριακό) σε ατμοσφαιρική πίεση. (Ram B. Gupta, 2008)	41
Σχήμα 13 Σχηματική αναπαράσταση κυκλικού (α) και συνεχούς (β) αντιδραστήρα για την παραγωγή υδρογόνου με τη διεργασία ατμο-σίδηρου. Τα I-IV υποδηλώνουν τις ζώνες του αντιδραστήρα.	50

Σχήμα 14 Διάγραμμα ροής της διεργασίας για την παραγωγή υδρογόνου και αποσταγμένου καυσίμου από υπολειμματικό πετρέλαιο με χρήση οξειδίων του σιδήρου και ατμού. 1 = αντιδραστήρας πυρόλυσης, 2 = στήλη απόσταξης, 3 = γεννήτρια υδρογόνου και 4 = αντιδραστήρας υδρογονοαποθείωσης.....	51
Σχήμα 15 Δεδομένα θερμοδυναμικής ισορροπίας για την αντίδραση διάσπασης του μεθανίου σε ατμοσφαιρική πίεση.(Ram B. Gupta, 2008).....	56
Σχήμα 16 Θερμοδυναμικό μοριακό κλάσμα ισορροπίας του υδρογόνου σε διάφορες πιέσεις σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Ram B. Gupta, 2008).....	57
Σχήμα 17 Σύνοψη δεδομένων σχετικά με τους καταλύτες διάσπασης του μεθανίου και το προτιμώμενο εύρος θερμοκρασιών. Καταλύτες: 1 = νικέλιο, 2 = σίδηρος, 3 = άνθρακας και 4 = άλλα μέταλλα μετάπτωσης (Co, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo, W). (Ram B. Gupta, 2008)	59
Σχήμα 18 Παγκόσμια κατανάλωση άνθρακα (IEA, 2022).	64
Σχήμα 19 Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής, ζήτησης και αποθεμάτων άνθρακα (World Energy Council, 2013).	65
Σχήμα 20 Παραγωγή υδρογόνου από αεριοποίηση άνθρακα (Ram B. Gupta, 2008).	66
Σχήμα 21 Τρέχουσες χρήσεις του υδρογόνου που προέρχεται από άνθρακα (Ram B. Gupta, 2008).	67
Σχήμα 22 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα (Ram B. Gupta, 2008).....	70
Σχήμα 23 Καμπύλες ισορροπίας για το σύστημα αντίδρασης C-O ₂ -H ₂ O σε συνολική πίεση 0,1 και 10 MPa (C/O ₂ /H ₂ O =3/1/1 mol) (Ram B. Gupta, 2008).....	72
Σχήμα 24 Κύρια χαρακτηριστικά της διαδικασίας αεριοποίησης άνθρακα της Shell.	74
Σχήμα 25 Σύσταση, κατανάλωση και προϊόντα διεργασίας αεριοποίησης άνθρακα της Shell (Hailong, 2004).....	75
Σχήμα 26 Προϊόντα αεριοποιητή Texaco (Ram B. Gupta, 2008).....	76
Σχήμα 27 Διαδικασία αεριοποίησης της Texaco (GE) (Ram B. Gupta, 2008).	77
Σχήμα 28 Αεριοποιητής EAGLE (Ram B. Gupta, 2008).	78
Σχήμα 29 Αρχή της ηλεκτρόλυσης ατμού υψηλής θερμοκρασίας (αντίστροφη αντίδραση του SOFC) (Ram B. Gupta, 2008).	80
Σχήμα 30 Ζήτηση ενέργειας για ηλεκτρόλυση νερού και ατμού (Ram B. Gupta, 2008)	81
Σχήμα 31 Αντιδραστήρας HTTR της JAEA's.....	83
Σχήμα 32 Οι παραλλαγές του συστήματος GTHTR300 παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, υδρογόνο ή ταυτόχρονα και τα δύο (Ram B. Gupta, 2008).	84

Σχήμα 33 Διαδικασία παραγωγής πυρηνικής ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου με βάση την VHTR (Ram B. Gupta, 2008).	85
Σχήμα 34 Οι μεταβλητές αναλογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου του GTHTR300.	87
Σχήμα 35 Σχηματική απεικόνιση ενός αλκαλικού ηλεκτρολυτικού κελιού (Ram B. Gupta, 2008).	90
Σχήμα 36 Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας ενός ηλεκτρολύτη αλκαλικού νερού (Saxe & Alvfors, 2007).	95
Σχήμα 37 Σύγκριση των τοπολογιών συστημάτων ηλεκτρόλυσης του ανέμου (Neugebauer, 2023).	97
Σχήμα 38 Διάγραμμα αυτόνομου σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αιολική ενέργεια και υδρογόνο, συμπεριλαμβανομένων των βασικών μονάδων. (Ram B. Gupta, 2008).	99
Σχήμα 39 Το διάγραμμα ροής ενός αυτόνομου ενεργειακού συστήματος αιολικής ενέργειας-υδρογόνου. (Ram B. Gupta, 2008)	101
Σχήμα 40 Απλοποιημένο διάγραμμα μιας μονάδας παραγωγής υδρογόνου μέσα σε ένα WF (Ram B. Gupta, 2008)	103
Σχήμα 41 Μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλιακής ενέργειας (Luzzi et al., 2004).	105
Σχήμα 42 Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρόλυσης (Ture, 2007)	108
Σχήμα 43 Μονολιθικό PEC (Luzzi et al., 2004).	110
Σχήμα 44 Διαδρομές από τη βιομάζα στο υδρογόνο (Ram B. Gupta, 2008).	115
Σχήμα 45 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό με PSA για παραγωγή υδρογόνου (Ram B. Gupta, 2008).	124
Σχήμα 46 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό με απορρόφηση CO ₂ για παραγωγή υδρογόνου (Ram B. Gupta, 2008).	124
Σχήμα 47 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό με πολυμερή μεμβράνη για παραγωγή υδρογόνου (Ram B. Gupta, 2008).	125
Σχήμα 48 Διαθέσιμες επιλογές μεταφοράς υδρογόνου (Yang et al., 2023).	132
Σχήμα 49 Απεικόνιση των υφιστάμενων και μελλοντικών δικτύων μεταφοράς υδρογόνου (REPowerEU Plan, 2024).	134
Σχήμα 50 Η ιδέα του «Vision Hydrogen Network» για τη Γερμανία συνδέει σημαντικούς παραγωγούς και καταναλωτές και έχει μήκος ~5900 km (FNB Gas, 2022)	135
Σχήμα 51 Διαδρομή παροχής αέριου υδρογόνου μέσω αγωγών και ρυμουλκούμενων (Ram B. Gupta, 2008).	137

Σχήμα 52 Σύγκριση επιλογών για τη μεταφορά υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις (Brändle et al., 2021)	141
Σχήμα 53 Σκίτσο της αλυσίδας εφοδιασμού υδρογόνου με βάση τη μεταφορά CGH ₂ , LH ₂ , αμμωνίας και LOHC (Yang et al., 2023).....	142
Σχήμα 54 Κόστος παράδοσης υδρογόνου για μια απλή διαδρομή μεταφοράς (από σημείο σε σημείο), για 1 Mt H ₂ και ένα σενάριο χαμηλού κόστους ηλεκτρικής ενέργειας 2050 (Ortiz-Cebolla R et al., 2021).....	145
Σχήμα 55 Επισκόπηση των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου (Yang et al., 2023).	151
Σχήμα 56 Σχηματική περιγραφή (α) του κύκλου Linde-Hampson και (β) του συστήματος Claude για την υγροποίηση αέρα/υδρογόνου.(Yang et al., 2023).....	157
Σχήμα 57 Διάγραμμα ροής της μονάδας υγροποίησης υδρογόνου της Linde στη Leuna (Yang et al., 2023).....	159
Σχήμα 58 Διάγραμμα της μετατροπής του παρα-ορθοϋδρογόνου σε σωλήνα στροβίλου Ranque-Hilsch (Matveev & Leachman, 2021).	160
Σχήμα 59 (α) Ένα τυπικό σύστημα δεξαμενής υγρού υδρογόνου επί του οχήματος (β) ένα σκίτσο για τις ροές θερμότητας στη κρυογονική δεξαμενή.	161
Σχήμα 60 Απλοποιημένο λειτουργικό διάγραμμα του συστήματος IRAS που χρηματοδοτείται από τη NASA και χρησιμοποιείται στο έργο «Ground Operations Demonstration Unit for LH ₂ » (Swanger et al., 2017).....	162
Σχήμα 61 α) ισοβαρείς πυκνότητες υδρογόνου σε διάφορες θερμοκρασίες β) πυκνότητα υδρογόνου ανά συνολική κατανάλωση ισχύος σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις (Yanxing et al., 2019).....	163
Σχήμα 62 Απλοποιημένο διάγραμμα της διεργασίας παρασκευής και αποθήκευσης κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου με χρήση αέριου υδρογόνου (Yang et al., 2023). .	164
Σχήμα 63 Απεικόνιση των αντιδράσεων υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης (Yang et al., 2023).	169
Σχήμα 64 (α) Επίδραση του μεγέθους των κόκκων στην απορρόφηση υδρογόνου από σκόνες μαγνησίου με σφαιρική άλεση (β) κυκλική σταθερότητα του χημικού Mg με πρόσμιξη Ni (στους 503-643 K και 4,0 bar) (Zaluska et al., 1999).....	172
Σχήμα 65 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής διεργασιών για τη μετατροπή ενέργειας ή/και υδρογόνου σε καύσιμα ενέργειας και τα κύρια πεδία εφαρμογής τους (Yang et al., 2023)	174
Σχήμα 66 Ροή διεργασίας αποθήκευσης του παραγόμενου από την ηλεκτρόλυση υδρογόνου με τη μορφή αμμωνίας και καύσης αμμωνίας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας («ενέργεια από αμμωνία σε ενέργεια») (Rouwenhorst et al., 2019)	177
Σχήμα 67 Πηγή διοξειδίου του άνθρακα ως φορέας υδρογόνου (IRENA, 2021)	178

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου

ΓΛΩΣΣΑΡΙ ΟΡΩΝ ΚΑΙ ΑΚΡΩΝΥΜΙΩΝ

CCS	Carbon Capture and Storage	Δεύσμευση και Αποθήκευση Άνθρακα
CGH ₂	Compressed Gaseous Hydrogen	Συμπιεσμένο Αέριο Υδρογόνο
LH ₂	Liquid Hydrogen	Υγροποιημένο Υδρογόνο
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier	Υγρός Οργανικός Φορέας Υδρογόνου
PSA	Pressure Swing Adsorption	Προσρόφηση Μεταβολής Πίεσης
SMR	Steam Methane Reforming	Αναμόρφωση Μεθανίου με Ατμό
UHS	Underground Hydrogen Storage	Υπόγεια Αποθήκευση Υδρογόνου
WF	Wind Farm	Αιολικό Πάρκο
PEC	Photoelectrochemical Cell	Φωτοηλεκτροχημικό κελί
REPowerEU	European Union's Renewable Energy Plan	Σχέδιο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας της Ευρωπαϊκής Ένωσης
LNG	Liquefied Natural Gas	Υγροποιημένο Φυσικό Αέριο
GHG	Greenhouse Gas	Αέριο του Θερμοκηπίου
DOE	Department of Energy	Υπουργείο Ενέργειας ΗΠΑ
EU	European Union	Ευρωπαϊκή Ένωση
IEA	International Energy Agency	Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας
H ₂	Hydrogen	Υδρογόνο
CO ₂	Carbon Dioxide	Διοξείδιο του Άνθρακα
O ₂	Oxygen	Οξυγόνο
CH ₄	Methane	Μεθάνιο
PV	Photovoltaic	Φωτοβολταϊκό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

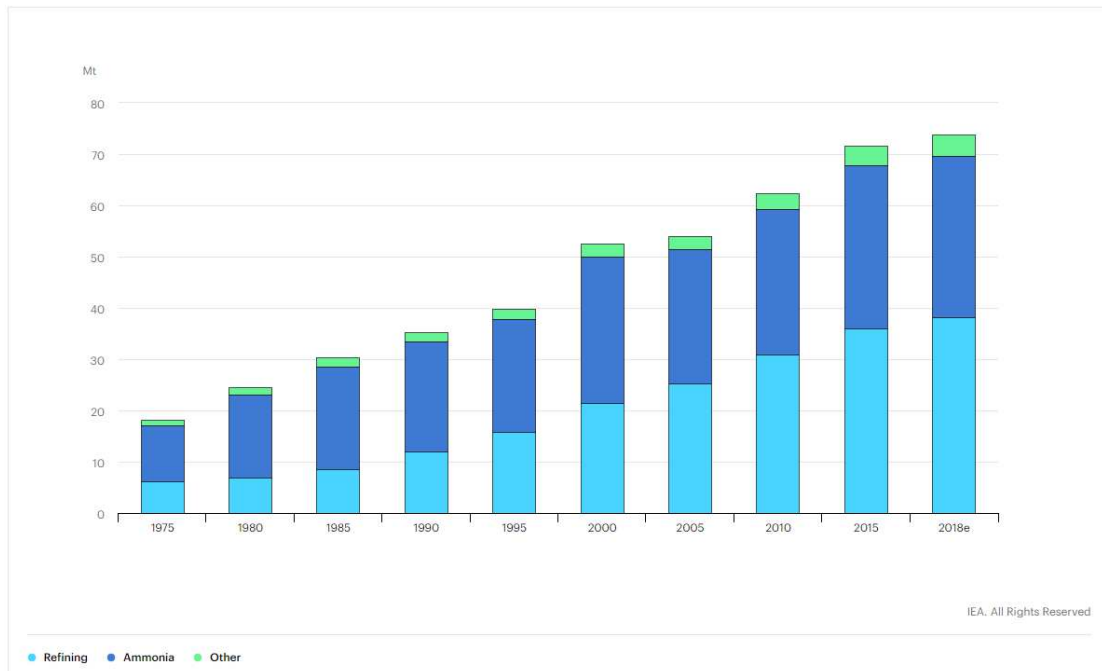
Λόγω του αυξανόμενου παγκόσμιου πληθυσμού και των απαιτήσεων για υψηλότερο βιοτικό επίπεδο και καλύτερη ποιότητα ατμοσφαιρικού αέρα, η μελλοντική ζήτηση ενέργειας αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά. Η επίτευξη αυτής της ζήτησης θέτει μεγάλες προκλήσεις. Επί του παρόντος, το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης προέρχεται από την μεταφορά και την θέρμανση (που αντιστοιχεί στα 2/3 της ζήτησης πρωτογενούς ενέργειας από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο). Αυτά τα δύο καύσιμα ευνοούνται γενικά λόγω της ευκολίας μεταφοράς σε υγρή ή αέρια μορφή. Όμως, η καύση των υδρογονανθράκων για τη μεταφορά και τη θέρμανση συμβάλλει πάνω από το ήμισυ στις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου και σε μεγάλο βαθμό σε εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων κρίνεται επείγουσα. Μεταξύ των διαφόρων εναλλακτικών λύσεων, το καύσιμο υδρογόνου προσφέρει τα υψηλότερα πιθανά οφέλη από την άποψη της διαφοροποιημένης προσφοράς και των μειωμένων εκπομπών ρύπων. Τα τελευταία χρόνια, διάφορα κράτη και εταιρίες ενέργειας προωθούν το καύσιμο υδρογόνου ως λύση στα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και της παγκόσμιας υπερθέρμανσης.

Τα βασικά κριτήρια για ένα ιδανικό καύσιμο είναι η αφθονία, η ευκολία στην μεταφορά και την χρήση καθώς και η ανεξαρτησία από τον ξένο έλεγχο. Το υδρογόνο διαθέτει όλες αυτές τις ιδιότητες, και αξιολογείται και προωθείται παγκοσμίως ως περιβαλλοντικά αποδεκτό καύσιμο για την αντικατάσταση της βενζίνης, του πετρελαίου θέρμανσης, του φυσικού αερίου και άλλων καυσίμων τόσο στις μεταφορές όσο και σε άλλες εφαρμογές.

Παρόμοια με την ηλεκτρική ενέργεια, το υδρογόνο είναι ένας φορέας ενέργειας υψηλής ποιότητας, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με υψηλή απόδοση και μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές εκπομπές στο σημείο χρήσης του. Έχει γίνει τεχνικά αποδεκτό ότι το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά, τη θέρμανση και την παραγωγή ενέργειας, και θα μπορούσε να αντικαταστήσει τα τρέχοντα καύσιμα σε όλες τις τρέχουσες χρήσεις τους. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας μια ποικιλία πρώτων υλών, που προέρχονται τόσο από

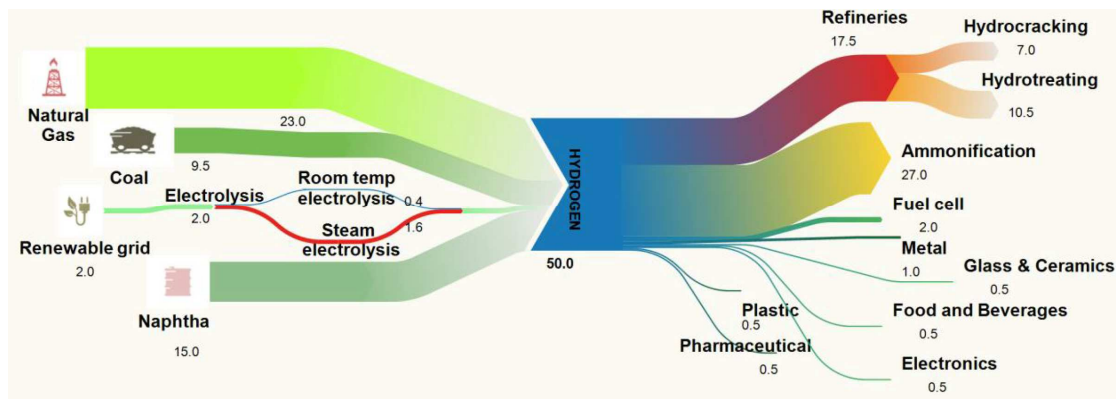
ανανεώσιμες όσο και από μη ανανεώσιμες πηγές, μέσα από πολλές διαφορετικές διεργασίες. Προς το παρόν, δύο βασικές τεχνολογίες διεργασιών— (1) αναμόρφωση του φυσικού αερίου και (2) ηλεκτρόλυση νερού - χρησιμοποιούνται ευρέως.

Η παραγωγή υδρογόνου είναι μια μεγάλη και αναπτυσσόμενη βιομηχανία. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η ζήτηση του υδρογόνου ανήλθε στους 74 εκατομμύρια τόνους το 2018, που ισοδυναμούν με περίπου 250 εκατομμύρια τόνους πετρελαίου. Επιπλέον, η ζήτηση αυξάνεται κατά περίπου 10% κάθε χρόνο (IEA, 2019).



Σχήμα 1: Μέση Προσφορά και Ζήτηση Υδρογόνου Παγκοσμίως, σε εκατομμύρια τόνους (IEA, 2019)

Ένα ακόμα ενδιαφέρον γράφημα το οποίο απεικονίζει τις πηγές από τις οποίες παράγεται το υδρογόνο και τους τελικούς καταναλωτές δίνεται στο Σχήμα 2. Το τελευταίο, αποκαλύπτει την κλίμακα της βιομηχανίας παραγωγής υδρογόνου σήμερα και απεικονίζει περαιτέρω το μικρό ποσοστό του παραγόμενου "Green Hydrogen-Πράσινο Υδρογόνο" (υδρογόνο που προέρχεται ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια σε κυψέλες καυσίμου) σε σχέση το συνολικά παραγόμενο υδρογόνο (κατά μάζα). Στο Σχήμα 2, το ποσοστό από ηλεκτρόλυση από ανανεώσιμες πηγές εμφανίζεται στο 2%.



Σχήμα 2: Μέση Προσφορά και Ζήτηση Υδρογόνου Παγκοσμίως, σε εκατομμύρια τόνους (W. J. Nuttall & Bakkenne, 2020)

Η σημερινή κατάσταση της παραγωγής υδρογόνου στην Ελλάδα χαρακτηρίζεται από αυξανόμενο ενδιαφέρον και προσπάθεια για τη μετάβαση στο πράσινο υδρογόνο ως μέρος της ενεργειακής στρατηγικής της χώρας. Η Ελλάδα στοχεύει στην επίτευξη ουδετερότητας ως προς τον άνθρακα έως το 2050 και είναι ευθυγραμμισμένη με τους φιλόδοξους κλιματικούς και ενεργειακούς στόχους που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Το ελληνικό εθνικό σχέδιο για την ενέργεια και το κλίμα περιγράφει στόχους για την εγκατάσταση ηλεκτρολυτών, με σχέδια για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου για διάφορους τομείς, όπως οι μεταφορές, τα διυλιστήρια και η βιομηχανία. Μέχρι το 2030, η Ελλάδα σχεδιάζει να έχει εγκαταστήσει 1,7 GW ηλεκτρολυτών, οι οποίοι θα παράγουν 135.000 τόνους πράσινου υδρογόνου, ενώ μέχρι το 2050, η δυναμικότητα αυτή αναμένεται να αυξηθεί σε 30,6 GW, παράγοντας 2,3 εκατομμύρια τόνους πράσινου υδρογόνου ετησίως.

Η παραγωγή πράσινου υδρογόνου στην Ελλάδα θεωρείται ένα κρίσιμο βήμα προς τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και τη μετάβαση σε καθαρότερες πηγές ενέργειας. Η χώρα στοχεύει στην ενσωμάτωση του πράσινου υδρογόνου στο ενεργειακό της μείγμα, με σχέδια αντικατάστασης του φυσικού αερίου και εν μέρει του πετρελαίου στα διυλιστήρια, τη βιομηχανία και τους τομείς των μεταφορών έως το 2030. Αυτή η στροφή προς το πράσινο υδρογόνο αποτελεί μέρος της στρατηγικής της Ελλάδας να επιτύχει τους στόχους της για την απαλλαγή από τον άνθρακα και να συμβάλει σε ένα πιο βιώσιμο ενεργειακό σύστημα (Nanaki et al., 2024).

Παρά τις δυνατότητες και τους στόχους που έχει θέσει η Ελλάδα, η τρέχουσα κατάσταση της παραγωγής υδρογόνου αντιμετωπίζει προκλήσεις που σχετίζονται με το υψηλό κόστος παραγωγής, τις περιορισμένες υποδομές και την εκκολαπτόμενη παγκόσμια αγορά πράσινου υδρογόνου. Το κόστος της παραγωγής πράσινου υδρογόνου στην Ελλάδα είναι επί του παρόντος υψηλότερο σε σύγκριση με το γκρίζο ή το μπλε υδρογόνο, γεγονός που απαιτεί σημαντικές επενδύσεις σε υποδομές, τεχνολογία και κίνητρα για την προώθηση της ζήτησης σε βιομηχανίες που είναι δύσκολο να σταματήσουν, όπως η διύλιση. Η αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων απαιτεί διαρκή δέσμευση για την ανάπτυξη της βιομηχανίας πράσινου υδρογόνου, την προώθηση της καινοτομίας για τη μείωση του κόστους, την εφαρμογή της φορολογίας του άνθρακα και την υπέρβαση των κανονιστικών και πολιτικών περιορισμών για την υποστήριξη της ενεργειακής μετάβασης προς το πράσινο υδρογόνο στην Ελλάδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

2.1 Φυσικές Ιδιότητες

Το άτομο του υδρογόνου είναι το ελαφρύτερο στοιχείο, με το πιο κοινό ισότοπό του να αποτελείται μόνο από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Τα άτομα υδρογόνου σχηματίζουν εύκολα μόρια H_2 , τα οποία είναι μικρότερα σε μέγεθος σε σύγκριση με τα περισσότερα άλλα μόρια. Το υδρογόνο είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο, είναι περίπου 14 φορές ελαφρύτερο από τον αέρα, και διαχέεται γρηγορότερα από οποιοδήποτε άλλο αέριο. Κατά την ψύξη, το υδρογόνο συμπυκνώνεται σε υγρό στους $-253\text{ }^\circ\text{C}$ και στερεοποιείται στους $-259\text{ }^\circ\text{C}$. Οι φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου συνοψίζονται στον Πίνακα 1 Ιδιότητες Υδρογόνου.

Το υδρογόνο έχει πυκνότητα $0,09\text{ kg/m}^3$. Ως εκ τούτου, είναι η πιο ελαφριά ουσία που είναι γνωστή με πλευστότητα στον αέρα $1,2\text{ kg/m}^3$. Το στερεό μεταλλικό υδρογόνο έχει μεγαλύτερη ηλεκτρική ολκιμότητα από οποιοδήποτε άλλο στερεό στοιχείο. Επίσης, το αέριο υδρογόνο έχει μεγάλη θερμοχωρητικότητα ($14,4\text{ kJ/kg K}$) (Pfennig, 1992).

Πίνακας 1 Ιδιότητες Υδρογόνου (Pfennig, 1992)

Ιδιότητα	Τιμή
Μοριακό βάρος	2.01594
Πυκνότητα αερίου στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και 1 atm	0.08987 kg/m^3
Πυκνότητα στερεού στους $-259\text{ }^\circ\text{C}$ 858 kg/m^3	858 kg/m^3
Πυκνότητα υγρού στους $-253\text{ }^\circ\text{C}$ 708 kg/m^3	708 kg/m^3
Θερμοκρασία τήξης	-259°C
Θερμοκρασία βρασμού σε 1 atm	-253°C
Κρίσιμη θερμοκρασία	-240°C

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου

Κρίσιμη πίεση	12.8 atm
Κρίσιμη πυκνότητα	31.2 kg/m ³
Θερμότητα σύντηξης στους -259 ° C	58 kJ/kg
Θερμότητα εξάτμισης στους -253 ° C	447 kJ/kg
Θερμική αγωγιμότητα στους 25 ° C	0.019 kJ/(ms°C)
Ιξώδες στους 25 ° C	0.00892 centipoise
Θερμική ικανότητα (Cp) αερίου στους 25 ° C	14.3 kJ/(kg°C)
Θερμική ικανότητα (Cp) υγρού στους -256 ° C	8.1 kJ/(kg°C)
Θερμική ικανότητα (Cp) του στερεού στους -259,8 ° C	2.63 kJ/(kg°C)

Το άτομο του υδρογόνου (H) αποτελείται από έναν πυρήνα θετικού φορτίου και ένα μόνο ηλεκτρόνιο. Έχει ατομικό αριθμό ίσο με 1 και ατομικό βάρος 1,00797. Το υδρογόνο είναι ένα κύριο συστατικό του νερού, όλων των οργανικών ενώσεων και είναι ευρέως διαδεδομένο όχι μόνο στη γη αλλά και σε όλο το σύμπαν. Υπάρχουν τρία ισότοπα υδρογόνου: (1) πρώτιο, αποτελεί το 99,98% του φυσικού στοιχείου. (2) δευτέριο, αποτελεί περίπου το 0,02%. και (3) τρίτιο, εμφανίζεται σε εξαιρετικά μικρές ποσότητες στη φύση, αλλά μπορεί να παραχθεί τεχνητά από διάφορες πυρηνικές αντιδράσεις. Το δυναμικό ιοντισμού του ατόμου του υδρογόνου είναι 13,54 V (Pfennig, 1992).

Το υδρογόνο είναι ένα μείγμα ορθο- και παρα- υδρογόνου σε ισορροπία, που διακρίνεται από την σχετική περιστροφή του πυρηνικού σπιν των μεμονωμένων ατόμων στο μόριο. Μόρια περιστρεφόμενα στην ίδια κατεύθυνση (παράλληλα) ονομάζονται ορθο-υδρογόνο και αυτά με αντίθετη κατεύθυνση ονομάζονται παρα-υδρογόνο. Αυτές οι δύο μοριακές μορφές έχουν ελαφρώς διαφορετικές φυσικές ιδιότητες αλλά έχουν ισοδύναμες χημικές ιδιότητες. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος,

το κανονικό υδρογόνο περιέχει 75% ορθο-υδρογόνο και 25% παρα-υδρογόνο. Η μετατροπή από ορθό- σε παρά- σχετίζεται με την απελευθέρωση θερμότητας. Για παράδειγμα, στους 20 K, μια ενέργεια σε μορφή θερμότητας 703 kJ/kg απελευθερώνεται κατά την μετατροπή από ορθό- σε παρά-. Η μετατροπή είναι αργή αλλά λαμβάνει χώρα σε πεπερασμένο ρυθμό (χρειάζονται αρκετές ημέρες για να ολοκληρωθεί) και συνεχίζει ακόμα και σε στερεά κατάσταση. Οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιτάχυνση της μετατροπής για την παραγωγή υγρού υδρογόνου, που είναι περισσότερο από 95% παρα-υδρογόνο. Η τάση ατμών του υγρού κανονικού υδρογόνου δίνεται από την σχέση:

$$P \text{ (Pa)} = 10 \left[-\frac{44.9569}{T \text{ (K)}} + 6.79177 + 0.0205377 \text{ (K)} \right]$$

Το υδρογόνο έχει χαμηλή διαλυτότητα σε διαλύτες. για παράδειγμα, σε συνθήκες περιβάλλοντος, μόνο 0,018 και 0,078 mL αερίου H₂ διαλύονται σε κάθε ml νερού και αιθανόλης, αντίστοιχα. Ωστόσο, η διαλυτότητα είναι πολύ πιο έντονη στα μέταλλα. Το παλλάδιο είναι ιδιαίτερα αξιοσημείωτο διότι διαλύει περίπου 1000 φορές τον όγκο του αερίου. Η προσρόφηση του υδρογόνου στον χάλυβα μπορεί να προκαλέσει «ευθραυστότητα υδρογόνου», η οποία μερικές φορές οδηγεί σε αστοχία του εξοπλισμού (Pfennig, 1992).

2.2 Χημικές Ιδιότητες

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το υδρογόνο δεν αντιδρά εκτός εάν έχει ενεργοποιηθεί με κάποιο τρόπο. Αντίθετα, το άτομο του υδρογόνου είναι χημικά πολύ αντιδραστικό και γι' αυτό δεν βρίσκεται χημικά ελεύθερο στη φύση. Στην πραγματικότητα, απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες για τη διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό υδρογόνο. Για παράδειγμα, ακόμη και στους 5000 K, περίπου το 5% του υδρογόνου παραμένει αδιάσπαστο. Στη φύση, ως επί το πλείστον το υδρογόνο συνδέεται είτε με άτομα οξυγόνου είτε με άτομα άνθρακα. Ως εκ τούτου, για να ληφθεί υδρογόνο από φυσικές ενώσεις, απαιτείται ενεργειακή

δαπάνη. Έτσι, το υδρογόνο θεωρείται φορέας ενέργειας και ένα μέσο αποθήκευσης και μετάδοσης ενέργειας που προέρχεται από μια πρωτογενή πηγή ενέργειας.

Το ατομικό υδρογόνο είναι ένας ισχυρός αναγωγικός παράγοντας, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Για παράδειγμα, αντιδρά με τα οξείδια και τα χλωρίδια πολλών μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου του αργύρου, του χαλκού, του μόλυβδου, του βισμούθιου και του υδραργύρου, για την παραγωγή των ελεύθερων μετάλλων. Μειώνει ορισμένα άλατα, όπως τα νιτρικά, νιτρώδη και κυανιούχα νάτριο και κάλιο, σε μεταλλική κατάσταση. Επίσης, αντιδρά με έναν αριθμό στοιχείων, τόσο μέταλλα όσο και αμέταλλα, για να δώσει υβρίδια όπως NH_3 , NaH , KH και PH_3 . Το θείο σχηματίζει έναν αριθμό υβριδίων, το απλούστερο είναι το H_2S . Συνδυάζεται με το οξυγόνο και παράγει υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 . Με τις οργανικές ενώσεις, το ατομικό υδρογόνο αντιδρά και παράγει ένα πολύπλοκο μείγμα προϊόντων. Για παράδειγμα, κατά την αντίδραση με το αιθυλένιο, το ατομικό υδρογόνο παράγει C_2H_6 και C_4H_{10} . Το υδρογόνο αντιδρά βίαια με οξειδωτικά όπως υποοξείδιο του αζώτου, αλογόνα (ιδιαίτερα με φθόριο και χλώριο) και ακόρεστους υδρογονάνθρακες (π.χ. ακετυλένιο) με έντονη εξώθερμη θερμότητα. Όταν το υδρογόνο αντιδρά με το οξυγόνο σε μια διεργασία καύσης ή ηλεκτροχημικής μετατροπής για να παράξει ενέργεια, το προϊόν της αντίδρασης είναι υδρατμός. Σε θερμοκρασία δωματίου αυτή η αντίδραση είναι πολύ αργή, αλλά επιταχύνεται με καταλύτες, όπως η πλατίνα, ή από έναν ηλεκτρικό σπινθήρα. Από την άποψη της ασφάλειας, οι ακόλουθες είναι οι πιο σημαντικές ιδιότητες του υδρογόνου σε σύγκριση με άλλα συμβατικά καύσιμα (Ram B. Gupta, 2008):

- *Διάχυση.* Το υδρογόνο διαχέεται στον αέρα πολύ πιο γρήγορα από άλλα αέρια καύσιμα. Με συντελεστή διάχυσης στον αέρα $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$, ο γρήγορος ρυθμός διασποράς του υδρογόνου είναι το μεγαλύτερο πλεονέκτημα από πλευράς της ασφαλείας του.
- *Πλευστότητα.* Το υδρογόνο έχει μεγαλύτερη άνωση από το μεθάνιο (η πυκνότητα σε τυπικές συνθήκες είναι $1,32 \text{ kg/m}^3$), το προπάνιο ($4,23 \text{ kg/m}^3$) ή τον ατμό της βενζίνης ($5,82 \text{ kg/m}^3$).

- *Χρώμα, οσμή, γεύση και τοξικότητα.* Το υδρογόνο είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο και μη τοξικό όπως και το μεθάνιο.
- *Αναφλεξιμότητα.* Η αναφλεξιμότητα του υδρογόνου είναι συνάρτηση του επιπέδου συγκέντρωσης και είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του μεθανίου ή άλλων καυσίμων. Το υδρογόνο καίγεται με φλόγα χαμηλής ορατότητας. Τα όρια αναφλεξιμότητας των μιγμάτων υδρογόνου με αέρα, οξυγόνο ή άλλα οξειδωτικά εξαρτώνται από την ενέργεια ανάφλεξης, τη θερμοκρασία, την πίεση, το μέγεθος και τη διαμόρφωση του εξοπλισμού ή της εγκατάστασης. Το όριο ευφλεκτότητας του υδρογόνου στον αέρα σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι 4–75%, το μεθάνιο στον αέρα είναι 4,3–15 vol%, και η βενζίνη στον αέρα είναι 1,4–7,6 vol%.
- *Ενέργεια ανάφλεξης.* Όταν η συγκέντρωσή του είναι στο εύρος αναφλεξιμότητας, το υδρογόνο μπορεί να αναφλεγεί με πολύ μικρή ποσότητα ενέργειας λόγω της χαμηλής ενέργειας ανάφλεξής του 0,02 mJ σε σύγκριση με 0,24 mJ για τη βενζίνη και 0,28 mJ για το μεθάνιο.
- *Σημείο έκρηξης.* Το υδρογόνο είναι εκρηκτικό σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων όταν είναι σε περιορισμένο χώρο. Ωστόσο, είναι δύσκολο να εκραγεί εάν δεν είναι περιορισμένο, παρόμοια με άλλα συμβατικά καύσιμα.
- *Ταχύτητα φλόγας.* Το υδρογόνο έχει μεγαλύτερη ταχύτητα φλόγας (1,85 m/s) από άλλα καύσιμα (ατμοί βενζίνης—0,42 m/s· μεθάνιο—0,38 m/s).
- *Θερμοκρασία φλόγας.* Η φλόγα υδρογόνου-αέρα είναι θερμότερη από τη φλόγα μεθανίου-αέρα και ψυχρότερη από τη βενζίνη σε στοιχειομετρικές συνθήκες (2207°C σε σύγκριση με 1917°C για το μεθάνιο και 2307°C για τη βενζίνη).

2.3 Ιδιότητες ως καύσιμο

Το υδρογόνο είναι πολύ εύφλεκτο σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων. Αν και η απόδοση καύσης του είναι καλή και ευπρόσδεκτη ως καύσιμο επιλογής για το μέλλον, αναπόφευκτα όμως υπάρχουν πολλές σημαντικές τεχνολογικές προκλήσεις, όπως η ασφάλεια στη παραγωγή, στην αποθήκευση και στη μεταφορά του. Κατά την αντίδραση με το οξυγόνο, το υδρογόνο απελευθερώνει ενέργεια σε μορφή έκρηξης σε κινητήρες εσωτερικής καύσης ή αθόρυβα σε κυψέλες καυσίμου και παράγεται μόνο νερό σαν προϊόν της αντίδρασης. Σε αντίθεση με τον άνθρακα ή τους υδρογονάνθρακες, το υδρογόνο δεν είναι διαθέσιμο σε ελεύθερη μορφή στη γη. Ωστόσο, είναι διαθέσιμο σε μορφή χημικών ενώσεων με το οξυγόνο και τον άνθρακα. Για παράδειγμα, υδρογόνο υπάρχει στο νερό, στους ορυκτούς υδρογονάνθρακες όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Επίσης είναι διαθέσιμο σε μορφή βιομάζας όπως στους υδατάνθρακες, τις πρωτεΐνες και την κυτταρίνη. Το υδρογόνο έχει και ομοιότητες αλλά και διαφορές σε σύγκριση με τα συμβατικά καύσιμα όπως το μεθάνιο (φυσικό αέριο), το υγραέριο (LPG) και τα υγρά καύσιμα όπως η βενζίνη. Οι τεχνικές και οι οικονομικές προκλήσεις για την εφαρμογή μιας «οικονομίας υδρογόνου» απαιτούν λύση στο θεμελιώδες πρόβλημα παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Υπάρχουν πολλές ανησυχίες προτού το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα παγκόσμιο ενεργειακό μέσο, οι οποίες περιλαμβάνουν τις δυσκολίες στην παραγωγή, την μεταφορά, την αποθήκευση, την διανομή και την τελική χρήση του υδρογόνου (Romm, 2004; Scholz, 1993).

Παρακάτω παρατίθεται ένας συγκριτικός πίνακας με τις ιδιότητες καύσης του υδρογόνου σε σχέση με άλλα καύσιμα.

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
 Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου

Πίνακας 2 Σύγκριση Υδρογόνου με άλλα καύσιμα (Andre Lanz & James Heffel, 2001).

Καύσιμο	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)	Στοιχειομετρικός Λόγος Αέρα/Καυσίμου (Kg)	Κλίμακα Αναφλεξιμότητας %	Θερμοκρασία Φλόγας (°C)	Ελαχ. Ενέργεια Ανάφλεξης (MJ)	Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης (°C)
Μεθάνιο	50	55,5	17,2	5-15	1914	0,3	540-630
Προπάνιο	45,6	50,3	15,6	2,1-9,5	1925	0,3	450
Οκτάνιο	47,9	15,1	0,31	0,95-6	1980	0,26	415
Μεθανόλη	18	22,7	6,5	6,7-36	1870	0,14	460
Βενζίνη	44,5	47,3	14,6	1,3-7,1	2307	0,29	260-460
Ντίζελ	42,5	44,8	14,5	0,6-5,5	2327	0,25	180-320
Υδρογόνο	119,9	141,6	34,3	4,0-75,0	2207	0,017	585

2.4 Τα “Χρώματα” του Υδρογόνου

Υπάρχουν πολλές διεργασίες για τη παραγωγή αερίου υδρογόνου, αλλά το αποτύπωμα άνθρακα αυτών ποικίλλει σημαντικά. Η παραγωγή πράσινου υδρογόνου μετατρέπει τους ανανεώσιμους ενεργειακούς πόρους, όπως η αιολική, η ηλιακή και η βιομάζα, σε καθαρό, ανανεώσιμο καύσιμο. Σήμερα, μόνο το 0,1% της παραγωγής υδρογόνου είναι «πράσινο». Για να καθορίσουμε τον τύπο παραγωγής υδρογόνου, εξετάζουμε:

1. Την πρώτη ύλη υδρογόνου
2. Την εισροή ενέργειας στη διεργασία παραγωγής
3. Την επεξεργασία των εκπομπών άνθρακα που ενδέχεται να προκύψουν

Πίνακας 1 "Χρώματα" Υδρογόνου και Ανθρακικό Αποτύπωμα (Zhou et al., 2022)

Υδρογόνο	Ανθρακικό αποτύπωμα (kg CO ₂ /kg H ₂)
Γκρίζο: Φυσικό αέριο SMR	8 - 12
Καφέ: Αεριοποίηση Άνθρακα + SMR	18 - 20
Μπλε: Φυσικό αέριο SMR+ Δέσμευση άνθρακα	0.6 - 3.5
Πράσινο: Ηλεκτρόλυση με ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργειας	0

2.4.1 Γκρίζο Υδρογόνο

Περίπου το 71% του υδρογόνου που παράγεται σήμερα θεωρείται "γκρίζο". Το γκρίζο υδρογόνο προκύπτει από τη χρήση ορυκτών καυσίμων όπως το φυσικό αέριο, η αιθανόλη ή το προπάνιο ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου, καθώς και από τη χρήση ορυκτών καυσίμων ως πηγή ενέργειας για τη διεργασία διαχωρισμού του υδρογόνου.

Το γκρίζο υδρογόνο παράγεται με την διεργασία που είναι γνωστή ως αναμόρφωση με ατμό, μεθανίου (SMR). Κατά τη διάρκεια της SMR, το μεθάνιο (CH₄) αντιδρά με ατμό υψηλής πίεσης για την παραγωγή υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα. Οι ακαθαρσίες (CO, CO₂ κτλ.) στη συνέχεια αφαιρούνται από το ρεύμα αερίου, αφήνοντας καθαρό αέριο υδρογόνο. Η αναμόρφωση με ατμό είναι ενδόθερμη αντίδραση.

2.4.2 Καφέ Υδρογόνο

Το «καφέ» υδρογόνο αντιπροσωπεύει περίπου το 23% της παραγωγής υδρογόνου σήμερα. Το «καφέ» υδρογόνο παράγεται με αεριοποίηση στερεών ορυκτών καυσίμων όπως ο άνθρακας ή ο λιγνίτης και στη συνέχεια συλλέγεται υδρογόνο από το αέριο που προκύπτει μέσω SMR. Τα ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται ως εισροή ενέργειας για τη θέρμανση και την αεριοποίηση της πρώτης ύλης στερεού καυσίμου.

2.4.3 Μπλε Υδρογόνο

Το «μπλε» υδρογόνο είναι μια μέθοδος παραγωγής υδρογόνου χαμηλότερου άνθρακα επειδή χρησιμοποιεί τεχνολογία δέσμευσης άνθρακα (CCS) για τη μείωση των εκπομπών του. Όπως το «γκρίζο» και το «καφέ» υδρογόνο, τα ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη και πηγή ενέργειας για τη διεργασία παραγωγής υδρογόνου, (SMR), αλλά ένα μέρος των εκπομπών που προκύπτουν δεσμεύεται. Οι τεχνολογίες δέσμευσης άνθρακα μπορούν να μειώσουν τις εκπομπές άνθρακα κατά 71-92%, αλλά αυτή η τεχνολογία δεν είναι ακόμη ευρέως εμπορική.

2.4.4 Πράσινο Υδρογόνο

Το «πράσινο» υδρογόνο ορίζεται ως το υδρογόνο που δημιουργείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως ηλιακή, αιολική, υδροηλεκτρική ενέργεια, βιομάζα, βιοαέριο ή αστικά απόβλητα. Πράσινο υδρογόνο μπορεί να δημιουργηθεί με τις ακόλουθες μεθόδους:

1. Ηλεκτρόλυση νερού με ανανεώσιμη ενέργεια
2. Αναμόρφωση με ατμό (SMR) βιοαερίου
3. Θερμική μετατροπή ή αεριοποίηση οργανικής ύλης και άλλων ρευμάτων αποβλήτων

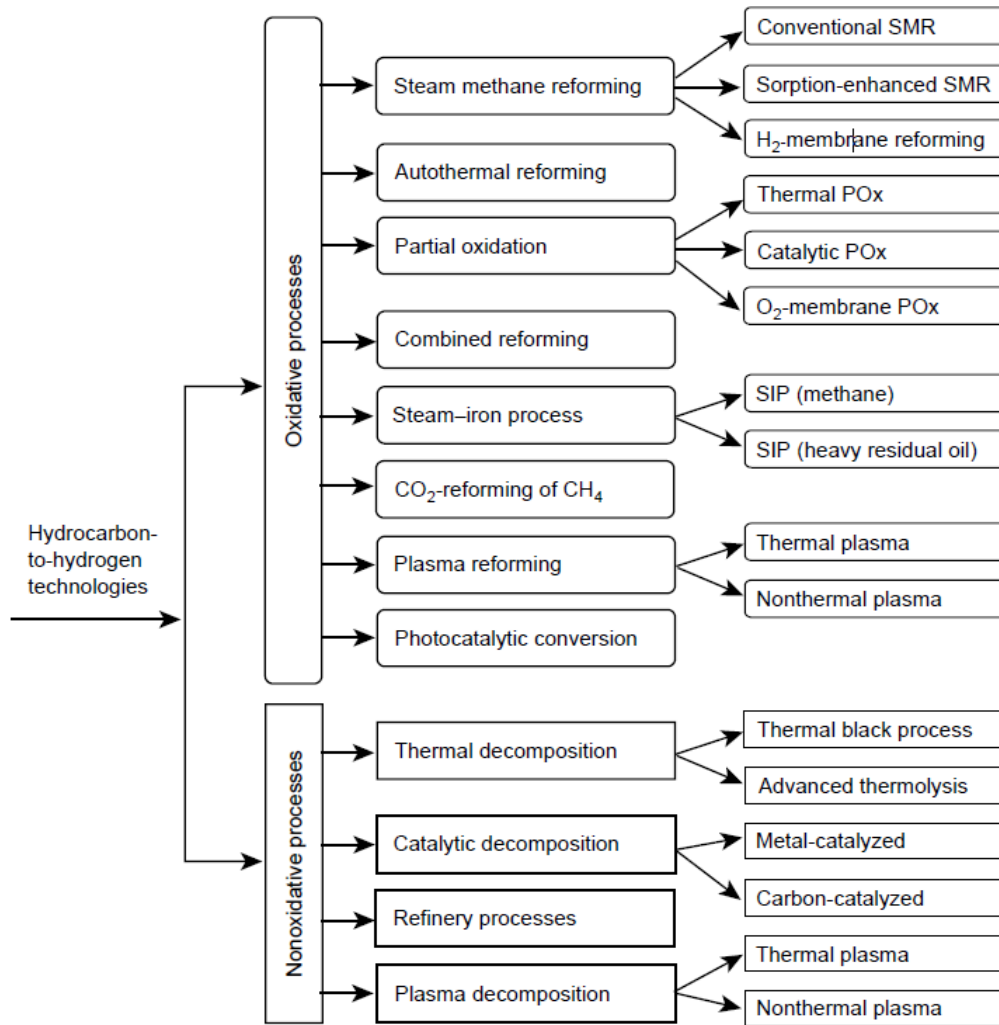
Όλες αυτές οι μέθοδοι είναι διαθέσιμες στο εμπόριο σήμερα και έχουν τη δυνατότητα να καταστήσουν την παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου άκρως ανταγωνιστική και δυνητικά εναλλακτική λύση χαμηλότερου κόστους έναντι του υδρογόνου που παράγεται από ορυκτά καύσιμα. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να επωφεληθεί από την πολύ χαμηλού κόστους αιολική και ηλιακή ηλεκτρική ενέργεια. Σήμερα, η ηλιακή και αιολική ενέργεια είναι η χαμηλότερη πηγή κόστους ηλεκτρικής ενέργειας σε πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο και σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, είναι απεριόριστη. Στις άλλες δύο περιπτώσεις παραγωγής, η παραγωγή πράσινου υδρογόνου μπορεί να συμβάλει στην επίλυση ζητημάτων αποβλήτων μετατρέποντας τα απόβλητα σε προϊόν μεγάλης αξίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οι κύριες διεργασίες παραγωγής υδρογόνου μπορούν να ταξινομηθούν σε ηλεκτρολυτικές, φωτολυτικές, και θερμολυτικές. Οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρολυτικού υδρογόνου περιλαμβάνουν την χρήση ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας για την ενεργοποίηση μιας χημικής αντίδρασης για τη διάσπαση των μορίων του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Τα κύρια παραδείγματα ηλεκτρολυτικών διεργασιών είναι η ηλεκτρόλυση νερού (συμβατική διεργασία) και η θερμόλυση (ηλεκτρόλυση ατμού). Οι φωτολυτικές διεργασίες περιλαμβάνουν τεχνολογίες που χρησιμοποιούν την ενέργεια του φωτός, με κυριότερα παραδείγματα τα φωτοβιολογικά και φωτοηλεκτροχημικά συστήματα. Η παραγωγή του υδρογόνου μέσω θερμοχημικών διεργασιών περιλαμβάνει ουσιαστικά την πρώτη ύλη, προερχόμενη είτε από ορυκτές είτε από ανανεώσιμες πηγές, θερμότητα και καταλύτες έτσι ώστε να ενεργοποιηθούν οι χημικές αντιδράσεις για τη μετατροπή της πρώτης ύλης (για παράδειγμα, αιθανόλη, φυσική αέριο, μεθανόλη, βενζίνη) σε υδρογόνο. Η κύρια θερμοχημική διεργασία παραγωγής υδρογόνου είναι η αεριοποίηση-πυρόλυση βιομάζας, αναμόρφωση με ατμό, μερική οξείδωση, αυτοθερμική και οξειδωτική αναμόρφωση (Brenna G, 2010).

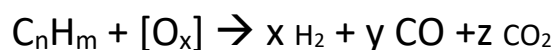
3.1 Διεργασίες Παραγωγής Υδρογόνου από Υδρογονάνθρακες

Πριν προχωρήσουμε σε μια λεπτομερή ανάλυση των διεργασιών για τη μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο, θα ήταν χρήσιμο να δοθεί μια γενική ταξινόμηση των διεργασιών αυτών. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατηγοριοποίησης αυτών των τεχνολογιών, για παράδειγμα, από θερμοδυναμικής σκοπιάς (ενδόθερμη έναντι εξώθερμης), με τη χρήση ή μη καταλυτών (καταλυτική έναντι μη καταλυτικών) ή από το ρόλο των οξειδωτικών (οξειδωτικών έναντι μη οξειδωτικών). Η τελευταία αναφερθείσα ταξινόμηση θα χρησιμοποιηθεί σε αυτήν την ανασκόπηση επειδή αποκαλύπτει καλύτερα τις διαφορές στη χημεία των διεργασιών, το είδος της εισροής ενέργειας, τον ρόλο των καταλυτών και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αυτών των τεχνολογιών. Το Σχήμα 3 παρέχει τη γενική ταξινόμηση όλων των μεγάλων τεχνολογιών και μεθόδων παραγωγής υδρογόνου από πρώτες ύλες που βασίζονται σε υδρογονάνθρακες. Η οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως, πάνω από 700°C) παρουσία οξειδωτικών όπως οξυγόνο (αέρας), ατμός, CO₂ ή συνδυασμό αυτών. Γενικά, οι διεργασίες για την οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο είναι οι πιο καθιερωμένες τεχνολογίες και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της βιομηχανικής παραγωγής υδρογόνου (π.χ. αναμόρφωση μεθανίου με ατμό [SMR], μερική οξείδωση [POx], αυτοθερμική αναμόρφωση [ATR], διεργασία ατμού-σιδήρου [SIP] ανήκουν σε αυτή την κατηγορία).



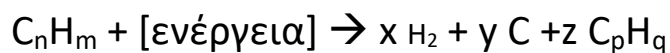
Σχήμα 3 Γενική ταξινόμηση των τεχνολογιών μετατροπής υδρογονανθράκων σε υδρογόνο (Ram B. Gupta, 2008).

Η οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο μπορεί να αντιπροσωπευτεί από την ακόλουθη γενική χημική εξίσωση:



όπου το C_nH_m είναι ένας υδρογονάνθρακας ($n \geq 1, m \geq n$) και το $[O_x]$ είναι ένα οξειδωτικό όπως O_2, H_2O και CO_2 . Ανάλογα με τη φύση του οξειδωτικού $[O_x]$ η οξειδωτική αντίδραση μπορεί να είναι εξώθερμη (π.χ., όταν $[O_x] = O_2$), ενδόθερμη (όταν $[O_x] =$ μίγμα H_2O, CO_2 ή H_2O-CO_2), ή θερμοουδέτερη (όταν $[O_x] = O_2-H_2O$ ή O_2-CO_2 , ή μίγμα $O_2-H_2O-CO_2$ με την κατάλληλη μοριακή αναλογία των αντιδραστηρίων).

Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των οξειδωτικών διεργασιών μετατροπής οφείλονται στη σχετική «αδράνεια» του μεθανίου και άλλων κορεσμένων υδρογονανθράκων ή αλκενίων που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της τροφοδοσίας για την παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, το H₂O και το CO₂ είναι επίσης πολύ αδρανείς ενώσεις που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για την ενεργοποίηση και την αλληλεπίδρασή τους με άλλες χημικές ενώσεις. Έτσι, η άμεση θερμική αλληλεπίδραση (δηλαδή, μη καταλυτική) του μεθανίου με τον ατμό ή το CO₂ θα απαιτούσε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1000°C), επομένως, οι καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως για την πραγματοποίηση τέτοιων αντιδράσεων στο πρακτικό εύρος θερμοκρασιών (750–950°C). Η μη οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο συμβαίνει γενικά από το διάσπαση των δεσμών C-H των υδρογονανθράκων ως απόκριση σε μια εισροή ενέργειας (θερμότητα, πλάσμα, ακτινοβολία, κ.λπ.), και δεν απαιτεί την παρουσία οξειδωτικών παραγόντων. Μεταξύ των μη οξειδωτικών διεργασιών μετατροπής των υδρογονανθράκων σε H₂ είναι οι θερμικές, οι καταλυτικές και οι διεργασίες αποσύνθεσης με τεχνική πλάσματος. Η ακόλουθη γενική χημική αντίδραση περιγράφει το μη οξειδωτικό μετασχηματισμό των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο:



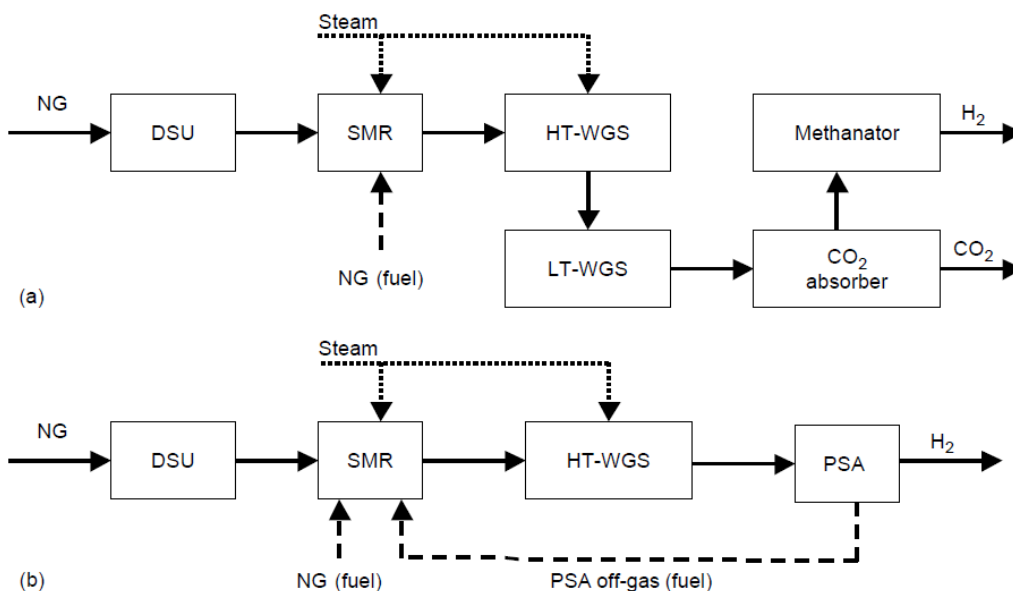
όπου το C_nH_m είναι η αρχική πρώτη ύλη υδρογονανθράκων (n ≥ 1, m ≥ n), το C_pH_q αντιπροσωπεύει σχετικά σταθερά προϊόντα πυρόλυσης της πρώτης ύλης (z ≥ 0, p ≥ 1, q ≥ p, στις περισσότερες περιπτώσεις το C_pH_q είναι CH₄ ή C₂H₂), και [ενέργεια] είναι μια εισροή ενέργειας, για παράδειγμα, θερμική ενέργεια ή ηλεκτρική ενέργεια (π.χ. πλάσμα) ή ενέργεια από ακτινοβολία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μη οξειδωτικές μετατροπής διεργασίες είναι ενδόθερμες και απαιτούν κάποιου μορφής εισροής ενέργειας για την επίτευξη της αντίδρασης αποσύνθεσης. Σε γενικές γραμμές, αυτές οι διεργασίες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες (>500°C), ειδικά όταν χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη μεθάνιο ή ελαφριά αλκάνια (Ram B. Gupta, 2008).

3.1.1 Οξειδωτικές Διεργασίες Παραγωγής Υδρογόνου από Υδρογονάνθρακες

Το μεγαλύτερο μέρος του βιομηχανικού υδρογόνου παράγεται από το ακόλουθες οξειδωτικές διεργασίες: αναμόρφωση ελαφρών υδρογονανθράκων με ατμό (π.χ. φυσικό αέριο και νάφθα), μερική οξείδωση (POx) βαρέων κλασμάτων πετρελαίου και αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR). Κάθε μία από αυτές τις τεχνολογικές προσεγγίσεις έχει πολλές τροποποιήσεις ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, τις επιλογές εισαγωγής θερμότητας, την επεξεργασία των υποπροϊόντων, την καθαρότητα υδρογόνου, κ.λπ (Ram B. Gurta, 2008).

3.1.1.1 Αναμόρφωση Μεθανίου με ατμό (SMR)

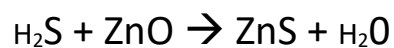
Με περίπου 40% της παγκόσμιας παραγωγής, η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR) είναι μακράν η πιο σημαντική και δημοφιλής βιομηχανική διεργασία για τη παραγωγή υδρογόνου (Häussinger et al., 2011). Από 1 t/h H₂ για μικρές αποκεντρωμένες μονάδες έως περίπου 100 t/h H₂ για μεγάλες μονάδες παραγωγής αμμωνίας, η τεχνολογία είναι καλά αναπτυγμένη και εμπορικά προσβάσιμη σε μεγάλο εύρος δυναμικοτήτων (Ibsen, 2006).



Σχήμα 4 Απλοποιημένα διαγράμματα παραγωγής υδρογόνου από SMR (Ram B. Gurta, 2008).

Το Σχήμα 4 απεικονίζει το απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας SMR σε δύο κύριες τεχνολογικές παραλλαγές που διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως από την τελική επεξεργασία του τελικού προϊόντος της αντίδρασης: (i) SMR συμπεριλαμβανομένης της απομάκρυνσης CO₂ με την χρήση διαλύτη και ενός μεθαντήρα (Σχήμα 4 α) και ii) SMR εξοπλισμένο με σύστημα προσρόφησης υπό πίεσης (PSA) (Σχήμα 4 β). Τα κύρια στάδια μιας μονάδας SMR περιλαμβάνουν την αποθείωση της πρώτης ύλης, την καταλυτική αναμόρφωση, τη μετατροπή του CO μέσω της αντίδρασης WGS (water-gas shift) και τον διαχωρισμό του προϊόντος αερίου δηλαδή τον καθαρισμό του H₂.

Λόγω της υψηλής ευαισθησίας των καταλυτών αναμόρφωσης στη δηλητηρίαση από θείο, απαιτείται υψηλός βαθμός αποθείωσης της πρώτης ύλης όπου πραγματοποιείται στη μονάδα αποθείωσης (DSU). Οι οργανικές ενώσεις του θείου (π.χ. θειόλες) μετατρέπονται αρχικά σε H₂S με καταλυτική αντίδραση υδρογόνωσης (καταλύτης Co–Mo, 290–370°C) (Armor, 1999a). Ένα μικρό ποσοστό από το διαχωρισμένο ρεύμα του προϊόντος H₂ χρησιμοποιείται ως παράγοντας υδρογόνωσης σε αυτό το στάδιο. Αυτό ακολουθείται από τον καθαρισμό του H₂S μέσα από κλίνη οξειδίου του ψευδαργύρου ZnO (στους 340–390°C) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Μετά την αποθείωση (DSU), το φυσικό αέριο (NG) τροφοδοτείται σε μια μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης όπου αντιδρά με τον ατμό και παράγει αέριο σύνθεσης (υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα). Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες (C₂+), στο φυσικό, μπορεί να υπάρξει ένα πρόσθετο στάδιο, που ονομάζεται προ-αναμόρφωση (prereforming), το οποίο έχει σχεδιαστεί για να αφαιρέσει τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες (C₂+). Οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες αντιδρούν ευκολότερα από το μεθάνιο και αποσυντίθενται πάνω στον καταλύτη, οδηγώντας σε εναπόθεση κοκ στην επιφάνειά του, έτσι κατά συνέπεια, ο καταλύτης απενεργοποιείται. Η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες C₂+ στο φυσικό αέριο θα μπορούσε να φτάσει έως και 10 vol% ακόμα και υψηλότερα (Perry, 1942). Η διεργασία προ-αναμόρφωσης μετατρέπει τους βαρύν

υδρογονάνθρακες στην τροφοδοσία σε CH₄, COx και H₂ σε αδιαβατικό αντιδραστήρα στους 300–525°C χρησιμοποιώντας καταλύτες Ni-Al (νικελίου-αλουμίνιας) (Armor, 1999). Το πλεονέκτημα της χρήσης προ-αναμόρφωσης σε μονάδες SMR είναι διπλό: (1) η διεργασία επιτρέπει στους παραγωγούς H₂ να λειτουργούν με ποικιλία πρώτων υλών (δηλαδή ευελιξία καυσίμου) και (2) η απομάκρυνση των βαρέων υδρογονανθράκων C₂₊ επιτρέπει τη μείωση της συνολικής αναλογίας ατμού/άνθρακα της μονάδας SMR (λόγω μικρότερου σχηματισμού κοκ) και ως αποτέλεσμα αυξάνει την απόδοση της διεργασίας.

Το φυσικό αέριο μετά το στάδιο της αποθείωσης αναμιγνύεται με ατμό (2,6 MPa), το μείγμα που προκύπτει προθερμαίνεται στους 500°C και εισάγεται στον αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης. Στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, το μείγμα ατμού-μεθανίου διέρχεται από εξωτερικά θερμαινόμενες σωλήνες αναμόρφωσης πληρωμένους με καταλύτη Ni, και μετατρέπεται σε CO και H₂ στους 850–900°C σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση :

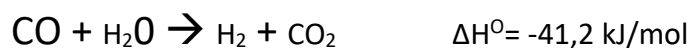


Η αντίδραση είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και ευνοείται από χαμηλές πιέσεις (διότι 2 mol αερίου παράγουν 4 mol αερίου). Ωστόσο, στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές, το υδρογόνο απαιτείται να έχει πίεση τουλάχιστον 2,0 MPa. Επομένως, οι αναμορφωτές λειτουργούν σε αυξημένες πιέσεις (συνήθως, 2,0–2,6 MPa). Οι υψηλές πιέσεις επιτρέπουν έναν πιο συμπαγή σχεδιασμό του αντιδραστήρα, αυξάνοντας έτσι την απόδοση του αντιδραστήρα και μειώνοντας το κόστος των υλικών. Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, δηλαδή 2 προς 4, η μοριακή αναλογία ατμού προς μεθάνιο είναι H₂O:CH₄ = 1:1, Ωστόσο, στην πράξη: χρησιμοποιείται περίσσεια ατμού (συνήθως, αναλογία ατμού/μεθανίου 2,5:3) για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα (κοκ) στην επιφάνεια του καταλύτη. Δύο αντιδράσεις είναι υπεύθυνες για την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη αναμόρφωσης (1) αποσύνθεση μεθανίου σε H₂ και άνθρακα και (2) δυσαναλογία CO

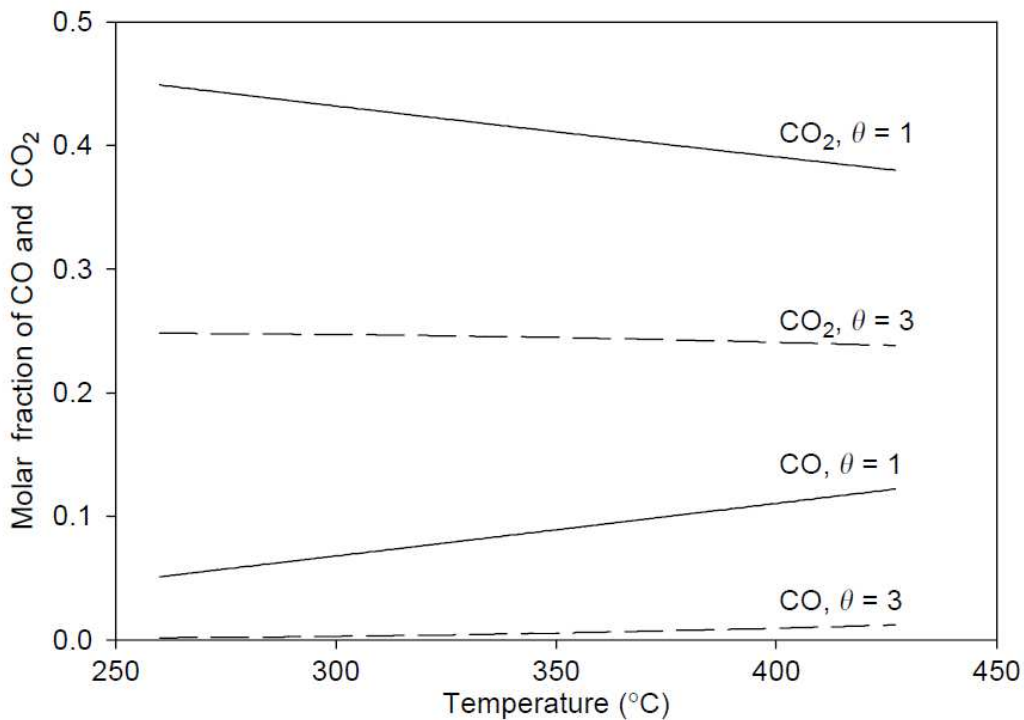


Η περίσσια ατμού μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης αναμόρφωσης μακριά από το σχηματισμό άνθρακα. Για την παροχή θερμότητας για την ενδόθερμη αντίδραση SMR, ο καταλύτης φορτώνεται σε μια δέσμη από σωλήνες (με τυπικό μήκος περίπου 15 m και εσωτερικής διαμέτρου 12 cm) κατασκευασμένους από ανθεκτικό στη θερμότητα κράμα νικελίου. Αυτοί οι σωλήνες που περιέχουν καταλύτη τοποθετούνται μέσα σε ένα κλίβανο με πολλαπλούς καυστήρες τοποθετημένους κατά μήκος των εσωτερικών τοιχωμάτων. Οι τυπικές θερμοκρασίες εισόδου είναι 450–650°C, με το προϊόν αέριο να φεύγει από τον αναμορφωτή στους 700–950°C, ανάλογα την εφαρμογή (Rostrup-Nielsen, 1993). Σε έναν σωληνωτό κλίβανο αναμόρφωσης, περίπου το 50% της θερμότητας που παράγεται μεταφέρεται μέσω των τοιχωμάτων των σωλήνων και χρησιμοποιείται από την διεργασία της αναμόρφωσης. Το υπόλοιπο 50% χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του φυσικού αερίου και την παραγωγή ατμού καθώς πρέπει να συνυπολογίζονται και οι απώλειες που έχει ο κλίβανος.

Το αέριο μείγμα που περιέχει H₂, CO και ατμό (και συνήθως περίπου 4% μη μετατρεπόμενο μεθάνιο) απομακρύνεται από τον αναμορφωτή στους περίπου 800–900°C. Εν συνεχεία ψύχεται στους 350°C περίπου σε εναλλάκτη θερμότητας με ταυτόχρονη παραγωγή ατμού και τροφοδοτείται σε αντιδραστήρες WGS, όπου το CO αντιδρά με τον ατμό σε καταλυτική κλίνη και παράγει H₂ και CO₂:



Η παραπάνω αντίδραση υποδεικνύει ότι πρόκειται για μια μέτρια εξώθερμη αντίδραση. Το Σχήμα 5 απεικονίζει τις συγκεντρώσεις ισορροπίας CO και CO₂ στο μείγμα CO–H₂O–H₂–CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε διαφορετικές αναλογίες H₂O/CO (Kermode, 2018) . Η αύξηση της θερμοκρασίας του καταλύτη, ενώ αυξάνει ευνοϊκά τον ρυθμό αντίδρασης, τείνει να μετατοπίσει τη θερμοδυναμική ισορροπία προς τα αριστερά. Για να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή CO, χρησιμοποιούνται συνήθως δύο αντιδραστήρες σε σειρά: αντιδραστήρες HT- WGS (υψηλής θερμοκρασίας) και LT-WGS (χαμηλής θερμοκρασίας), αντίστοιχα (Σχήμα 4 α). Ο αντιδραστήρας HT-WGS λειτουργεί σε θερμοκρασίες εισόδου 340–360°C και χρησιμοποιεί καταλύτη με βάση σίδηρο-χρώμιο (90–95% οξείδιο σιδήρου μαγνητίτη, σταθεροποιημένο με 5–10% χρώμιο, Cr₂O₃) (Armor, 1999b). Ένας τυπικός καταλύτης LT-WGS αποτελείται από CuO: 15–30%, ZnO: 30–60%, και Al₂O₃, έτσι προάγει ευνοϊκά την ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ 200 και 300°C (Kermode, 2018). Ο συνδυασμός αντιδραστήρων HT- WGS και LT-WGS επιτρέπουν τη μετατροπή του 92% του CO στο αναμορφωμένο αέριο σε H₂ (Spath & Mann, 2000a) μειώνοντας την περιεκτικότητα σε CO στο αέριο σε περίπου 0,1 vol%. Το H₂ διαχωρίζεται από το CO₂ και καθαρίζεται στο τελικό στάδιο της διεργασίας. Παλαιότερες παραλλαγές της διεργασίας SMR (Σχήμα 4 α) χρησιμοποιούσαν διαλύτες για την απομάκρυνση του όξινου αερίου (CO₂) από το αέριο ρεύμα μετά από τους αντιδραστήρες WGS.. Η μονάδα διαχωρισμού περιλαμβάνει μονοαιθανολαμίνη (τον πιο προτιμώμενο και ευρέως χρησιμοποιούμενο διαλύτη), νερό, διαλύματα αμμωνίας, διαλύματα ανθρακικού καλίου και μεθανόλη. Αυτή η λειτουργία επιτρέπει τη μείωση της συγκέντρωσης CO₂ στο αέριο διεργασίας σε περίπου 100 ppm. Το υπόλοιπο CO₂ και CO απομακρύνονται στον αντιδραστήρα μεθανίωσης όπου μετατρέπονται σε CH₄ παρουσία H₂ σε θερμοκρασία 320°C, παρουσία καταλύτη: Ni ή Ru σε υποστήριξη οξειδίου (Ram B. Gupta, 2008).



Σχήμα 5 Μοριακό κλάσμα ισορροπίας CO και CO₂ σε μείγμα CO–H₂O–H₂–CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όπου θ είναι η αρχική μοριακή αναλογία H₂O/CO (Kermode, 2018).

Οι σύγχρονες μονάδες SMR (Σχήμα 4 β) ενσωματώνουν μια μονάδα PSA για τον καθαρισμό του υδρογόνου από προσμείξεις CO₂, CO και CH₄ (η υγρασία αφαιρείται προκαταρκτικά από το αέριο διεργασίας).

Η μονάδα PSA αποτελείται από πολλαπλές (παράλληλες) κλίνες προσρόφησης, που συνήθως γεμίζουν με μοριακά κόσκινα κατάλληλου μεγέθους πόρων. Οι μονάδες αυτές λειτουργούν σε πίεση περίπου 20 atm. Τα απαέρια των μονάδων PSA αποτελούνται από CO₂–55, H₂–27, CH₄–14, CO–3, N₂–0,4 (mol%) και λίγο νερό το οποίο καίγεται στο φούρνο του αναμορφωτή (Spath & Mann, 2000b). Γενικά, οι εγκαταστάσεις SMR με την μονάδα PSA χρειάζονται μόνο ένα στάδιο HT-WGS, το οποίο απλοποιεί κάπως τη διεργασία.

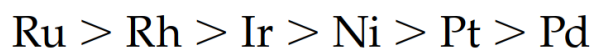
Η απόδοση της μονάδας υδρογόνου ορίζεται ως η συνολική ενέργεια που παράγεται από το υδρογόνο διαιρούμενη με τη συνολική ενέργεια που καταναλώνει η μονάδα παραγωγής υδρογόνου και προσδιορίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\eta = \frac{E_{H_2} + E_{\text{steam}, 4.8 \text{ MPa}}}{E_{\text{NG}} + \text{electricity} + E_{\text{steam}, 2.6 \text{ MPa}}}$$

όπου η είναι η ενεργειακή απόδοση, E_{H_2} η ενέργεια στο προϊόν H_2 , $E_{\text{steam}, 4.8 \text{ MPa}}$ τα 4,8 MPa ενέργειας ατμού (εξαγόμενη), E_{NG} η ενέργεια του φυσικού αερίου και $E_{\text{steam}, 2.6 \text{ MPa}}$ ο ατμός 2,6 MPa που απαιτείται.

Υπολογίζεται ότι για μια μονάδα υδρογόνου με δυναμικότητα $1,5 \times 10^6 \text{ Nm}^3/\text{ημέρα}$, η ενεργειακή απόδοση είναι 89% (με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη [HHV]). Αν ο ατμός δεν συμπεριληφθεί στην εξίσωση (π.χ., ο ατμός 4,8 MPa δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί από άλλη πηγή), η ενεργειακή απόδοση μειώνεται στο 79,2%. Τέλος, η απόδοση της μονάδας υδρογόνου πέφτει στο 69,1% εάν ο ατμός 2,6 MPa θεωρείται ως εισροή ενέργειας (δηλαδή, δεν παράγεται εσωτερικά). Ο Scholz υπολόγισε την ενεργειακή απόδοση της μονάδας SMR σε 81,2% (Scholz, 1993).

Λόγω της μεγάλης πρακτικής σημασίας της SMR ως μιας βασικής βιομηχανικής διεργασίας για την παραγωγή H_2 , η ανάπτυξη αποδοτικών καταλυτών αναμόρφωσης ατμού είναι ένας πολύ ενεργός τομέας έρευνας. Το νικέλιο (Ni) και τα ευγενή μέταλλα είναι γνωστά καταλυτικά ενεργά μέταλλα στην SMR. Η σχετική καταλυτική δραστηριότητα των μετάλλων στην αντίδραση SMR (στους 550°C, 0,1 MPa και αναλογία ατμού/άνθρακα = 4) έχει ως εξής (Ogden, 1996):



Αν και το Ni είναι λιγότερο ενεργό από ορισμένα ευγενή μέταλλα και πιο επιρρεπές σε απενεργοποίηση (π.χ με οξυανθρακοποίηση), είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος καταλύτης για τη διεργασία SMR λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους. Η ενεργότητα ενός καταλύτη σχετίζεται με την επιφανειακή συγκέντρωση των ενεργών θέσεων, πράγμα που σημαίνει ότι, γενικά, η καταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται με την αύξηση της διασποράς στην τοποθέτηση μεταλλικών σωματιδίων

πάνω από την επιφάνεια στήριξης. Το τυπικό μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων στους καταλύτες της SMR είναι στην περιοχή των 20–50 nm (Szklo & Schaeffer, 2007). Αν και η επιφάνεια του Ni αυξάνεται με υψηλότερα φορτία μετάλλων, υπάρχει ένα βέλτιστο (περίπου 15–20 wt%) πέρα από το οποίο μια αύξηση σε Ni δεν οδηγεί σε αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας-ενεργότητας.

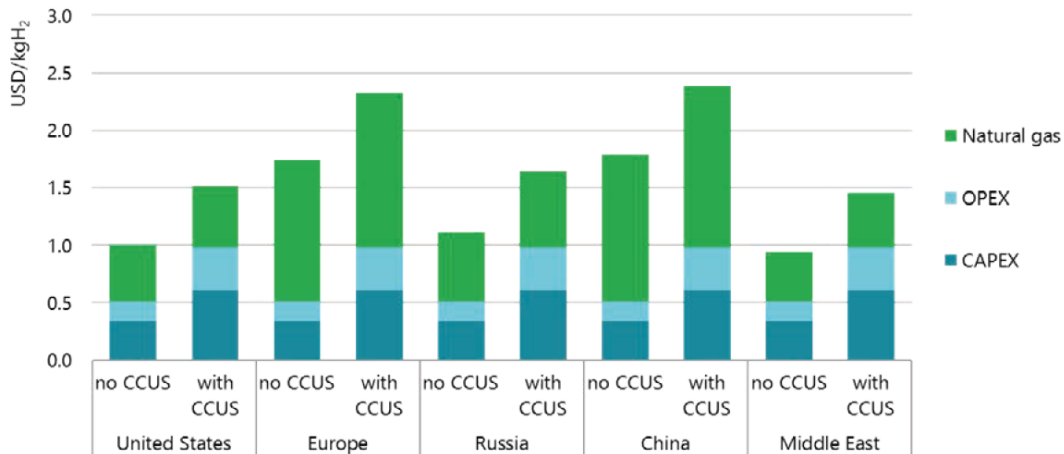
Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται πιο συχνά στην αντίδραση αναμόρφωσης είναι ο καταλύτης Ni υψηλής περιεκτικότητας (~12–20% Ni ως NiO) που υποστηρίζεται σε ένα πυρίμαχο υλικό (π.χ. α -Al₂O₃) και περιέχει ποικιλία προαγωγών. Οι βασικοί προαγωγοί περιλαμβάνουν ιόντα αλκαλίου καλίου ή ασβεστίου που έχουν σχεδιαστεί για την καταστολή της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο καταλύτης Ni κατασκευάζεται σε μια ποικιλία σχημάτων για την εξασφάλιση υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο, βέλτιστη θερμότητα και μεταφορά μάζας, χαμηλή πτώση πίεσης, υψηλή αντοχή, κ.λπ. Οι βιομηχανικοί καταλύτες αναμόρφωσης αποδίδουν πάνω από 50.000 ώρες (ή 5 χρόνια) συνεχούς λειτουργία πριν από την αντικατάστασή τους (Wikipedia contributors, 2023).

3.1.1.1.1 Κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο

Το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από φυσικό αέριο επηρεάζεται από διάφορους τεχνικούς και οικονομικούς παράγοντες, με τις τιμές του φυσικού αερίου και τις κεφαλαιουχικές δαπάνες (CAPEX) να είναι οι δυο πιο σημαντικές δαπάνες.

Το κόστος των καυσίμων είναι η μεγαλύτερη συνιστώσα κόστους σε όλες τις περιοχές και αντιπροσωπεύει μεταξύ του 45% και 75% του κόστους παραγωγής (Σχήμα 6). Οι χαμηλές τιμές φυσικού αερίου στη Μέση Ανατολή, τη Ρωσία και τη Βόρεια Αμερική δημιουργούν χαμηλότερα κόστη παραγωγής υδρογόνου. Εισαγωγείς φυσικού αερίου όπως η Ιαπωνία, η Κορέα, η Κίνα και η Ινδία πρέπει να αντιμετωπίσουν υψηλότερες τιμές εισαγωγής φυσικού αερίου, και αυτό ανακλάται και στο κόστος παραγωγής υδρογόνου.

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
 Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου



Σχήμα 6 Κόστος παραγωγής υδρογόνου με χρήση φυσικού αερίου σε διάφορες περιοχές, 2018 (IEA, 2019)

3.1.1.2 Αναμόρφωση Νάφθας με ατμό

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, η ελαφριά νάφθα ήταν διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες για διοχέτευση αερίου σύνθεσης, αστικού αερίου, αμμωνίας και μεθανόλης. Γενικά, η αναμόρφωση της νάφθας δεν διαφέρει από την αναμόρφωση φυσικού αερίου. Όπως και στο φυσικό αέριο, πραγματοποιείται αναμόρφωση της νάφθας σε εξωτερικά θερμαινόμενους αυλούς πάνω από καταλύτη Ni, και παράγεται ένα μείγμα που αποτελείται από H₂, CO, CO₂, CH₄ και ατμό. Λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα στην τροφοδοσία της διεργασίας, η αναμόρφωση της νάφθας παράγει ένα αέριο με αυξημένη περιεκτικότητα σε CO και CO₂ σε σύγκριση με την τροφοδοσία φυσικού αερίου. Οι μονάδες αναμόρφωσης νάφθας διακρίνονται από αυτές που βασίζονται σε φυσικό αέριο από τα εξής χαρακτηριστικά (Kirk-Othmer, 2004):

1. Πιο πολύπλοκο σύστημα αποθείωσης
2. Χρήση ειδικού καταλύτη στον σωληνοειδές αναμορφωτή και ειδικό σύστημα εκκίνησης
3. Λιγότεροι αυλοί αναμόρφωσης ανά ποσότητα υδρογόνου και μεγαλύτερη παραγωγή CO σε ίδια θερμικά φορτία ανά μονάδα επιφάνειας
4. Μεγαλύτερο σύστημα πλύσης CO₂

Επί του παρόντος, η αναμόρφωση της νάφθας είναι δευτερεύουσας σημασίας. Κάποια ποσότητα παραγωγής υδρογόνου και αερίου σύνθεσης με πρώτη ύλη τη νάφθα εξακολουθεί να πραγματοποιείται σε μερικές τοποθεσίες χωρίς πρόσβαση στο φυσικό αέριο.

3.1.2 Παραγωγή Υδρογόνου με Μερική Οξείδωση Υδρογονανθράκων

Η Μερική Οξείδωση (POx) των υδρογονανθράκων είναι μια άλλη σημαντική διεργασία για την παραγωγή υδρογόνου σε εμπορική κλίμακα. Στη διεργασία POx, ένα καύσιμο και το οξυγόνο (ή ο αέρας) συνδυάζονται σε αναλογίες έτσι ώστε να μετατραπούν σε ένα μείγμα H₂ και CO. Υπάρχουν αρκετές τροποποιήσεις της διεργασίας POx, ανάλογα με τη σύνθεση της τροφοδοσίας και τον τύπο του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται. Η συνολική διεργασία είναι εξώθερμη και μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά ή μη.

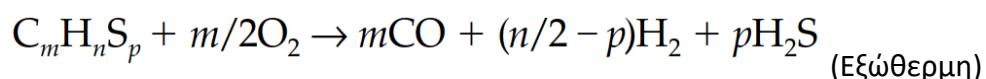
Η μη καταλυτική διεργασία POx λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (1100–1500°C) και μπορεί να χρησιμοποιήσει οποιαδήποτε πιθανή ανθρακούχα πρώτη ύλη συμπεριλαμβανομένων των βαρέων υπολειμματικών ελαίων (HROs) και του άνθρακα. Η καταλυτική διεργασία πραγματοποιείται σε σημαντικά χαμηλότερο εύρος θερμοκρασιών (600–900°C) και, γενικά, χρησιμοποιεί ελαφρά καύσιμα υδρογονανθράκων ως πρώτη ύλη, για παράδειγμα, φυσικό αέριο και νάφθα. Εάν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο στη διεργασία, πρέπει να παραχθεί και να αποθηκευτεί, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το κόστος του συστήματος. Αντίθετα, εάν η διεργασία POx χρησιμοποιεί αέρα ως οξειδωτικό, το αέριο εκροής θα αραιωθεί

σε μεγάλο βαθμό με άζωτο με αποτέλεσμα μεγαλύτερους αντιδραστήρες WGS και χρήση μονάδας καθαρισμού αερίου (Ram B. Gupta, 2008).

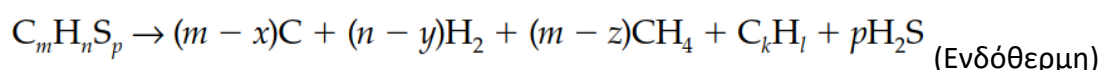
3.1.2.1 Μερική Οξείδωση (Μη Καταλυτική) Βαρέων Υπολειμμάτων Λαδιού

Ένα βασικό πλεονέκτημα μιας μη καταλυτικής διεργασίας POx είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιήσει όλα τα είδη πρώτων υλών με βάση το πετρέλαιο, από ελαφρούς υδρογονάνθρακες έως HROs και ακόμη και οπτάνθρακα πετρελαίου. Τα βαριά υπολείμματα από τα διυλιστήρια είναι οι προτιμώμενες πρώτες ύλες για την παραγωγή υδρογόνου για τους εξής δύο λόγους: (1) τα υπολειμματικά έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο και βαρέα μέταλλα (π.χ. Νί και V) είναι πολύ δύσκολο και δαπανηρό να αναβαθμιστούν (π.χ. με υδρογόνωση) και (2) υπάρχουν περιβαλλοντικοί περιορισμοί στη χρήση τους ως καυσίμων (λόγω μεγάλων εκπομπών SOx και NOx). Η παραγωγή υδρογόνου από POx βαρέων υπολειμμάτων είναι μια οικονομικά βιώσιμη διεργασία και εφαρμόζεται στο εμπόριο εδώ και δεκαετίες από την Texaco και τη Shell (Haussinger et al., 2012).

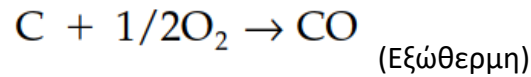
Η κύρια αντίδραση κατά τη διάρκεια της POx των θειούχων κλασμάτων βαρέος ελαίου μπορεί να παρουσιαστεί από την ακόλουθη γενική χημική αντίδραση:



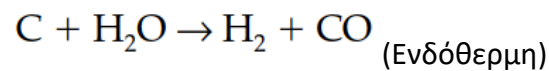
Εκτός από αυτή την εξώθερμη αντίδραση, μια σειρά από άλλες (τόσο εξώθερμες όσο και ενδόθερμες) αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα POx συμπεριλαμβανομένης της αντίδρασης της πυρόλυσης:



Της ατελούς καύσης άνθρακα (κοκ):



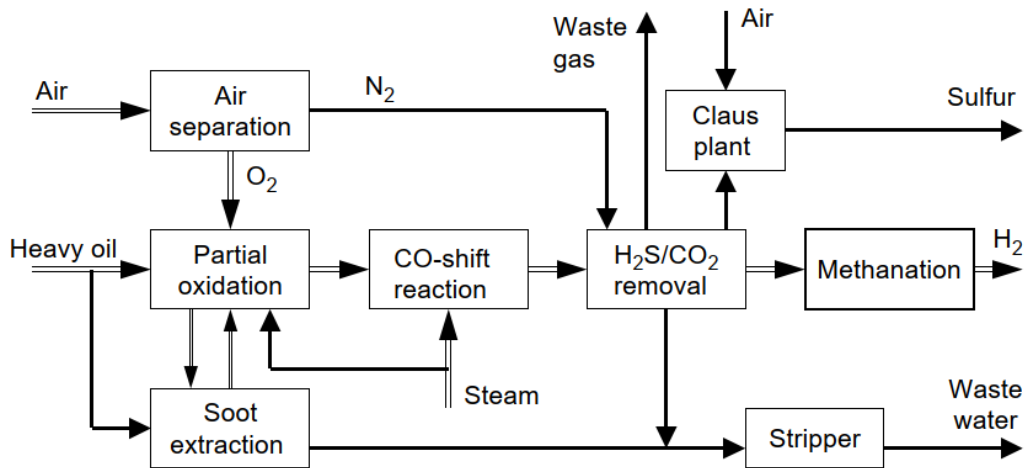
Της αεριοποίησης του σπένθρακα (κοκ):



Καθώς και αντιδράσεις WGS και αναμόρφωσης μεθανίου.

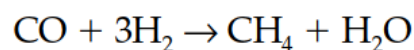
Μια τυπική μονάδα POx επεξεργάζεται περίπου 44 t/h υπόλειμμα κενού με περιεκτικότητα σε θείο έως και 5 wt%, παράγοντας 116.000 m³/h 96 vol% καθαρού υδρογόνου (Haussinger et al., 2012). Το Σχήμα 7 απεικονίζει το απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγής υδρογόνου με POx από υπόλειμμα κενού, υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Το υπόλειμμα κενού τροφοδοσίας προθερμαίνεται, ψεκάζεται με ατμό και καίγεται μερικώς με οξυγόνο σε ειδικό καυστήρα. Το οξυγόνο υπό πίεση (>95 vol%), που παρέχεται από μια μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU), χρησιμοποιείται στη διεργασία POx, η οποία πραγματοποιείται κυρίως στη φλόγα σε έναν άδειο αντιδραστήρα με επένδυση από τούβλα. Το τυπικό εύρος θερμοκρασίας και πίεσης είναι 1250–1500°C και 3–12 MPa, αντίστοιχα (η πίεση ρυθμίζεται συχνά για να εξυπηρετεί τις επόμενες διεργασίες) (Haussinger et al., 2012). Σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας, η κινητική των αντιδράσεων είναι πολύ γρήγορη, επομένως, δεν χρησιμοποιείται καταλύτης. Περίπου το 2% του άνθρακα της τροφοδοσίας εξέρχεται από τον αντιδραστήρα με τη μορφή αιθάλης. Η αιθάλη εξάγεται από το ρεύμα νερού πλύσης και τροφοδοτείται πίσω στον αντιδραστήρα με το υπόλειμμα κενού τροφοδοσίας. Στην συνέχεια το αέριο της διεργασίας περιέχει αρκετή ποσότητα υδρατμών για την καταλυτική μετατροπή του CO σε H₂ και CO₂ μέσω ενός καταλύτη Co–Mo που έχει μεγάλη αντοχή στο θείο. Το νερό που δεν αντέδρασε απομακρύνεται από το ρεύμα σε έναν συμπυκνωτή και το συμπύκνωμα

ανακυκλώνεται στη διεργασία. Σε αυτό το σημείο, το αέριο διεργασίας περιέχει 30 vol% CO₂, περίπου 1 vol% H₂S και έως 0,5 vol% CO (η ισορροπία - υδρογόνο). (Λόγω των καθαρών αναγωγικών συνθηκών εντός του αντιδραστήρα, το μεγαλύτερο μέρος του θείου πρώτης ύλης μετατρέπεται σε H₂S.)



Σχήμα 7 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου από POx θειούχου HRO (Ram B. Gupta, 2008).

Τα όξινα αέρια: CO₂ και H₂S απομακρύνονται από το ρεύμα χρησιμοποιώντας μια διεργασία επιλεκτικής απορρόφησης (πλύσης), η οποία ονομάζεται Rectisol, και χρησιμοποιεί ψυχρή μεθανόλη ως διαλύτη. Τα όξινα αέρια απομακρύνονται σε δύο στάδια: το H₂S ακολουθούμενο από το CO₂ ξεπλένεται από το ρεύμα. Ο διαλύτης αναγεννάται χρησιμοποιώντας άζωτο (από την μονάδα ASU) ως αέριο απομάκρυνσης. Το αέριο που περιέχει H₂S υποβάλλεται σε επεξεργασία στην μονάδα Claus για την παραγωγή στοιχειακού θείου. Στο τελικό στάδιο καθαρισμού, το υπολειμματικό CO μετατρέπεται καταλυτικά σε CH₄ παρουσία H₂ μέσω αντίδρασης μεθανίου (που είναι το αντίστροφο της αντίδρασης αναμόρφωσης μεθανίου):

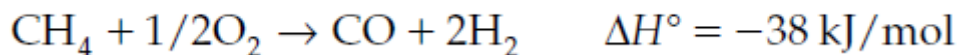


Το νερό που προκύπτει απομακρύνεται με προσρόφηση και το τελικό προϊόν είναι ξηρό υδρογόνο με καθαρότητα περίπου 98,6 vol% (υπόλοιπο: CH₄, N₂ και Ar) στα 5,0

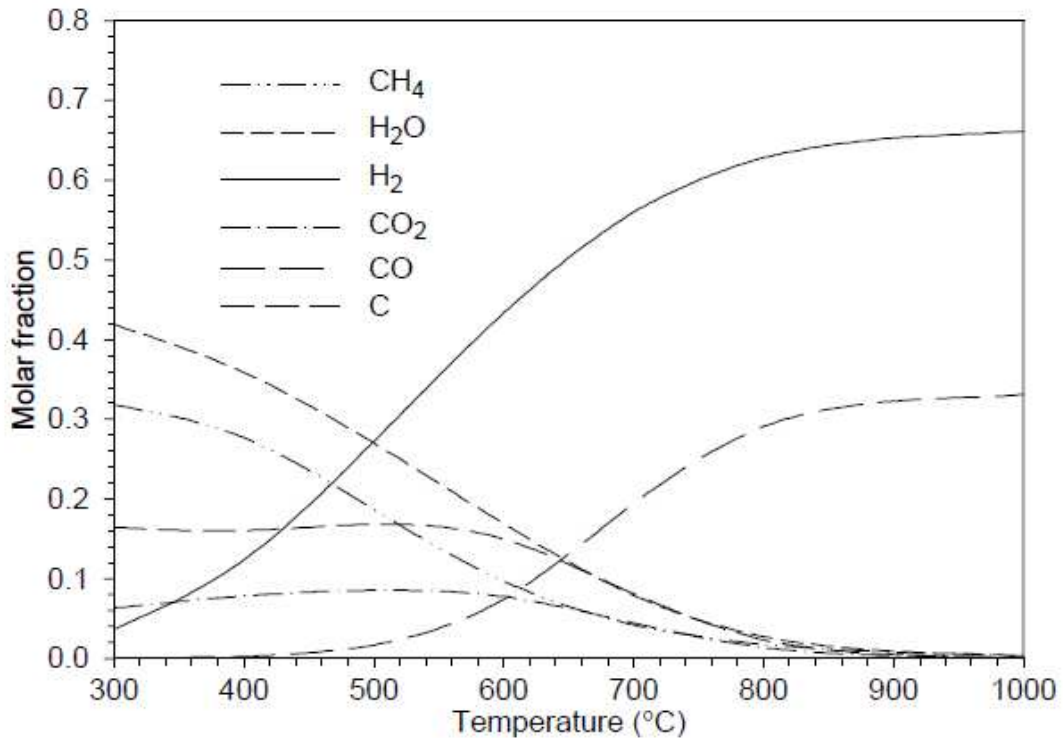
MPa. Η θερμική απόδοση της διεργασίας είναι 69,5% (Scholz, 1993). Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της διεργασίας POx είναι 1) η ανάγκη για μεγάλες ποσότητες καθαρού οξυγόνου (συνεπώς, απαιτείται μια ακριβή μονάδα διαχωρισμού αέρα) και 2) η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων εκπομπών CO₂ (0,53-0,63 Nm³ CO₂ ανά Nm³ προϊόντος H₂).

3.1.2.2 Καταλυτική μερική οξείδωση

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης που βασίζεται σε ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις με τη χρήση O₂ (αέρας) ως οξειδωτικό αναφέρεται ως καταλυτική POx (CPO). Αν και η διεργασία είναι δυνητικά ικανή να επεξεργαστεί ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων υδρογονανθράκων, οι περισσότερες πληροφορίες στη βιβλιογραφία αφορούν την CPO του μεθανίου (ή NG). Η CPO του μεθανίου μπορεί να παρουσιαστεί με την ακόλουθη εξίσωση:



Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται το μοριακό κλάσμα θερμοδυναμικής ισορροπίας των προϊόντων της CPO του μεθανίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Είναι προφανές ότι σε θερμοκρασίες άνω των 800°C, το υδρογόνο και το CO (σε μοριακή αναλογία 2:1) είναι τα δύο κύρια προϊόντα της αντίδρασης. Το οξυγόνο (οξυγόνο ή αέρας) και η πρώτη ύλη υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο) αναμιγνύονται εκ των προτέρων σε έναν αναμικτήρα πριν η τροφοδοσία εισέλθει στην κλίνη καταλύτη. Στο καταλυτικό τμήμα, οι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται με διάφορες ετερογενείς αντιδράσεις, όπως η μερική και πλήρης συνένωση, η αναμόρφωση με ατμό και οι αντιδράσεις WGS. Αυτές οι αντιδράσεις βρίσκονται συνήθως σε (ή κοντά σε) ισορροπία στην έξοδο του αντιδραστήρα (Ram B. Gupta, 2008).



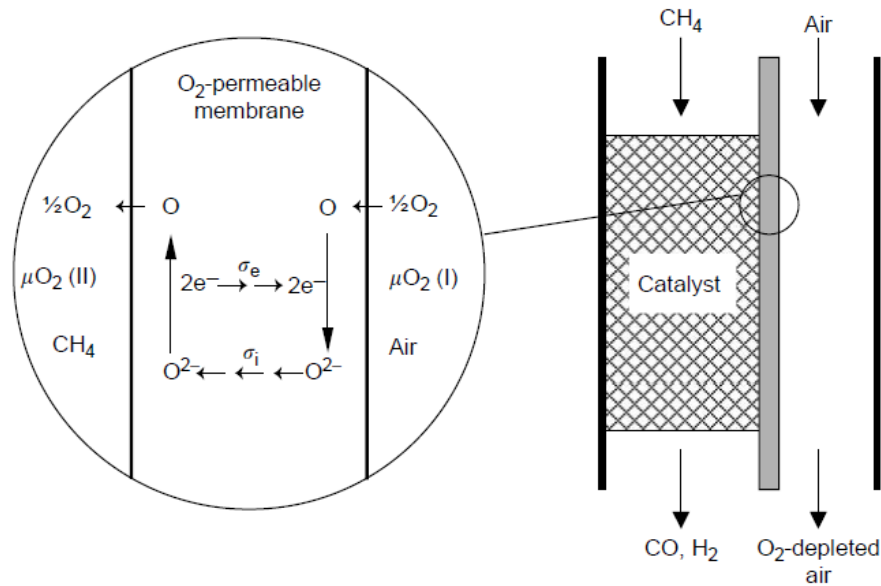
Σχήμα 8 Θερμοδυναμική σύνθεση ισορροπίας των προϊόντων POx που λαμβάνονται από μίγμα CH₄:O₂ = 2:1 (μοριακό) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Πίεση - ατμοσφαιρική. (Ram B. Gupta, 2008)

Μπορεί να υπάρξει πρόβλημα υπερθέρμανσης του καταλύτη στο μπροστινό στρώμα της κλίνης καταλύτη λόγω της υπερβολικής καύσης της πρώτης ύλης (η θερμοκρασία του καταλύτη μπορεί να αυξηθεί στους 1000°C και υψηλότερα). Η αντίδραση θα πρέπει να διεξάγεται εκτός των εκρηκτικών ορίων του μίγματος CH₄-O₂. Για λόγους ασφαλείας, οι θερμοκρασίες εισόδου του υδρογονάνθρακα και του οξυγόνου πρέπει να διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα. Αυτό, ωστόσο, αυξάνει την κατανάλωση οξυγόνου (Aasberg-Petersen et al., 2004). Τόσο ο αέρας όσο και το καθαρό οξυγόνο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην αντίδραση CPO. Ωστόσο, οποιαδήποτε πρακτική εφαρμογή της CPO με αέρα θα απαιτούσε μια πολύπλοκη μονάδα διαχωρισμού και καθαρισμού του υδρογόνου.

3.1.2.3 Αναμόρφωση με μεμβράνη οξυγόνου

Παρόλο που η ΡΟx των υδρογονανθράκων με αέρα ως οξειδωτικό φαίνεται να είναι οικονομικά πλεονεκτικότερη από τη διεργασία με καθαρό οξυγόνο (επειδή αποφεύγεται το πολύ υψηλό κόστος κεφαλαίου μιας μονάδας ASU), οι απαιτήσεις της μεταγενέστερης διεργασίας αναιρούν τα οφέλη της χρήσης αέρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην ΡΟx με εμφύσηση αέρα, το αέριο σύνθεσης αραιώνεται σε μεγάλο βαθμό με άζωτο, το οποίο απαιτεί μια πιο πολύπλοκη και ακριβή μονάδα διαχωρισμού αερίων. Επίσης, το κόστος συμπίεσης του αραιωμένου με N₂ αερίου σύνθεσης σε πιέσεις >2,0 MPa (η οποία συνήθως απαιτείται για την πλειονότητα των βιομηχανικών διεργασιών στα επόμενα στάδια) είναι υψηλή (Hu & Ruckenstein, 2004). Συνεπώς, η κύρια εστίαση των πρόσφατων ερευνών αποσκοπεί στην ανάπτυξη συστημάτων ΡΟx που μπορούν να χρησιμοποιούν αέρα, αλλά δεν περιλαμβάνουν την αραιώση του αερίου σύνθεσης με N₂. Πρόσφατα, έχουν σημειωθεί σημαντικές πρόοδοι στην τεχνολογία παραγωγής αερίου σύνθεσης με τη χρήση μεμβρανών διαπερατών από οξυγόνο (OPM). Η χρήση των OPM επιτρέπει την ενσωμάτωση των διεργασιών διαχωρισμού οξυγόνου και ΡΟx σε έναν αντιδραστήρα (αποφεύγοντας έτσι μια δαπανηρή μονάδα οξυγόνου, η οποία θα μπορούσε να μειώσει το κόστος παραγωγής αερίου σύνθεσης κατά 25-40% (Hu & Ruckenstein, 2004)). Για να είναι ένα βιώσιμο υλικό μεμβράνης για τη διεργασία ΡΟx, πρέπει να πληροί διάφορες αυστηρές απαιτήσεις. Ειδικότερα, η μεμβράνη πρέπει να είναι χημικά και μηχανικά σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 1000°C και υψηλότερες) με τη μία πλευρά της μεμβράνης να εκτίθεται στην οξειδωτική ατμόσφαιρα (αέρας) και την άλλη πλευρά στα αναγωγικά μέσα (H₂, CH₄ και CO).

Είναι γνωστό ότι οι πυκνές κεραμικές μεμβράνες από μίγμα ιοντικών και ηλεκτρονιακών αγωγών είναι διαπερατές από το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, τα οξείδια τύπου περοβοσκίτη (π.χ. συστήματα μικτών οξειδίων La-Sr-Fe-Co, Sr-Fe-Co και Ba-Sr-Co-Fe) είναι καλά κεραμικά που διαπερνούν το οξυγόνο. Το Σχήμα 9 απεικονίζει ένα εννοιολογικό σχέδιο ενός αντιδραστήρα μεμβρανών οξυγόνου που είναι εξοπλισμένος με ένα OPM (Ram B. Gupta, 2008).

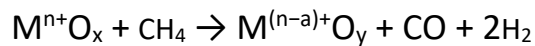


Σχήμα 9 Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα μεμβράνης οξυγόνου για καταλυτική ΡΟx του μεθανίου. Σε ένα μεγεθυμένο τμήμα στην αριστερή πλευρά φαίνονται οι λεπτομέρειες του τοιχώματος της κεραμικής μεμβράνης που εξηγεί τον μηχανισμό διαπερατότητας του οξυγόνου διαμέσου της μεμβράνης. μ είναι το χημικό δυναμικό του οξυγόνου και σ_i και σ_e είναι η ιοντική και η ηλεκτρονιακή συνιστώσα της αγωγιμότητας, αντίστοιχα (Ram B. Gupta, 2008).

Λεπτομέρεια του τοιχώματος της κεραμικής μεμβράνης που απεικονίζει τον μηχανισμό διαπερατότητας του οξυγόνου μέσω της μεμβράνης δίνεται στην αριστερή πλευρά του Σχήμα 9. Η κλίση της πίεσης του οξυγόνου (ή το χημικό δυναμικό του, μ) είναι η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά οξυγόνου μέσω της κεραμικής μεμβράνης. Στη δεξιά πλευρά της μεμβράνης εισάγεται αέρας, μέσω του οποίου το οξυγόνο μεταφέρεται με τη μορφή ιόντων O_2^- στην άλλη πλευρά της κεραμικής μεμβράνης. Στην αριστερή πλευρά της μεμβράνης, το οξυγόνο οξειδώνει το μεθάνιο σε αέριο σύνθεσης παρουσία καταλύτη (ο καταλύτης μπορεί να είναι σε μορφή σκόνης, σφαιριδίων ή κινητοποιημένος στην επιφάνεια της μεμβράνης). Το πλεονέκτημα είναι ότι οι κεραμικές μεμβράνες διαπερατές από O_2 λειτουργούν αποτελεσματικά στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας με τη διεργασία ΡΟx (δηλ. 800-900°C).

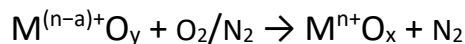
3.1.2.4 Μερική οξείδωση μέσω οξειδίων μετάλλων

Η οξείδωση του μεθανίου με τη μεσολάβηση οξειδίων μετάλλων χρησιμοποιώντας αέρα ως πρωτογενές οξειδωτικό μέσο είναι ένας εναλλακτικός τρόπος για την παραγωγή αερίου σύνθεσης χωρίς N_2 . Η ιδέα βασίζεται στην οξείδωση του μεθανίου από οξείδια μετάλλων μετάπτωσης σε κατάσταση υψηλής οξείδωσης που αποδίδει αέριο σύνθεσης και αντίστοιχα οξείδιο μετάλλου σε κατάσταση χαμηλής οξείδωσης:



όπου $x, y, a \geq 1$.

Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας, το οξείδιο του μετάλλου σε κατάσταση χαμηλής οξείδωσης επαναοξειδώνεται από τον αέρα στο αρχικό οξείδιο του μετάλλου σε κατάσταση υψηλής οξείδωσης:

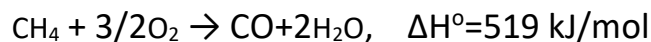


Επειδή και τα δύο στάδια πραγματοποιούνται σε ξεχωριστούς αντιδραστήρες, το παραγόμενο αέριο σύνθεσης δεν αραιώνεται με N_2 . Ένας αριθμός οξειδίων μεταβατικών μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη PO_x του μεθανίου, με κυριότερο το οξείδιο του χαλκού. Ο Lewis κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας τη διεργασία για την παραγωγή αερίου σύνθεσης με ελεγχόμενη αντίδραση μεταξύ των υδρογονανθράκων και των οξειδίων των μετάλλων (Lewis, 1952). Αποδείχθηκε ότι το οξείδιο του χαλκού, CuO , οξειδώνει το μεθάνιο σε αέριο σύνθεσης με υψηλή εκλεκτικότητα και μετατροπή (>90%). Στους περίπου 1090-1300°C, η υποκύπτουσα ανηγμένη μορφή του οξειδίου (Cu_2O) μπορεί να επαναοξειδωθεί αποτελεσματικά στην αρχική οξειδωμένη μορφή με αέρα. Η διεργασία χρησιμοποίησε CuO (3-30 wt%) υποστηριγμένο σε silica gel. Σύμφωνα με την κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας διεργασία, η συνεχής PO_x του μεθανίου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο αντιδραστήρες ταχείας αναπαραγωγής FBR: έναν αντιδραστήρα οξείδωσης (όπου το μεθάνιο οξειδώνεται σε αέριο σύνθεσης) και έναν αναγεννητή (όπου λαμβάνει χώρα η επαναοξείδωση μιας

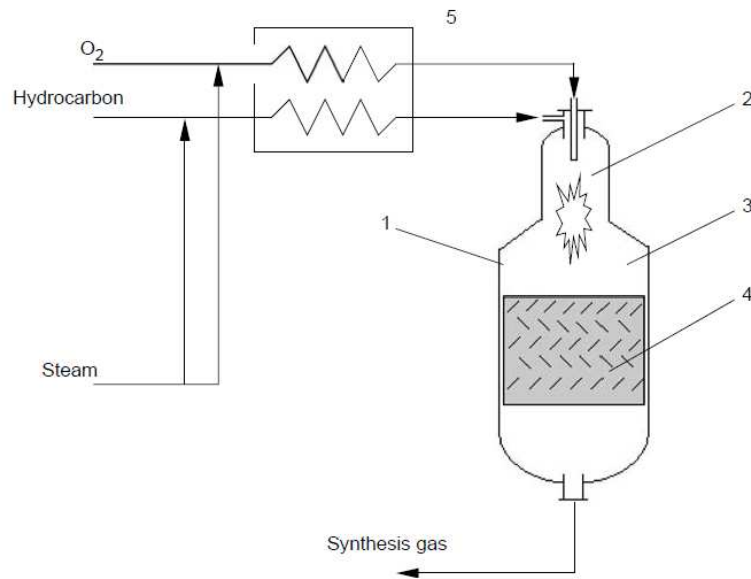
ανηγμένης μορφής του οξειδίου). Τα σωματίδια CuO κυκλοφορούν μεταξύ αυτών των δύο αντιδραστήρων σε ρευστοποιημένη κατάσταση. Η σύνθεση του αερίου του αναμορφωτή έχει ως εξής (vol%, σε ξηρή βάση): H₂ -58,3, CO-29,9, CO₂ -3,5, CH₄ -8,3. Παρά ορισμένα ελκυστικά χαρακτηριστικά, η διεργασία δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα (Ram B. Gupta, 2008).

3.1.3 Αυτοθερμική αναμόρφωση

Η διεργασία αυτοθερμικής αναμόρφωσης (ATR) είναι ένας συνδυασμός των τεχνολογιών SMR και POx, δεδομένου ότι η θερμική ενέργεια για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης παρέχεται από την POx (καύση) της τροφοδοσίας υδρογονανθράκων σε αδιαβατικό αντιδραστήρα. Η διεργασία ATR χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες για την παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιου σε υδρογόνο και CO. Στις δεκαετίες του 1950 και 1960, οι αυτοθερμικοί αναμορφωτές χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή αερίου σύνθεσης στην παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης (Aasberg-Petersen et al., 2004). Ο αυτοθερμικός αναμορφωτής που παρουσιάζεται στο Σχήμα 10 αποτελείται από τρεις ζώνες: την καύση, τη θερμική και την καταλυτική ζώνη. Η τροφοδοσία εισάγεται στη ζώνη καύσης (η οποία είναι, ουσιαστικά, μια τυρβώδης φλόγα διάχυσης με θερμοκρασία που φτάνει τους 3000°C στον πυρήνα) και αναμιγνύεται εντατικά με ατμό και μια υποστοιχειομετρική ποσότητα οξυγόνου ή αέρα. Η προκύπτουσα αντίδραση καύσης μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:



Στη θερμική ζώνη, πάνω από την κλίση του καταλύτη, πραγματοποιείται περαιτέρω μετατροπή με ομογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης, δηλαδή αντιδράσεις SMR και μετατόπισης.



Σχήμα 10 Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα για την ATR υδρογονανθράκων. 1 = αυτοθερμικός αναμορφωτής, 2 = τμήμα καυστήρα, 3 = θάλαμος καύσης, 4 = καταλύτης και 5 = θερμαντήρας (Ram B. Gupta, 2008).

Στη θερμική ζώνη μπορούν επίσης να λάβουν χώρα αντιδράσεις μεταξύ N_2 και ριζών υδρογονανθράκων που οδηγούν στο σχηματισμό παραπροϊόντων όπως NH_3 και HCN . Με την κατάλληλη ρύθμιση των λόγων O_2/CH_4 και H_2O/CH_4 , η μερική καύση στη θερμική ζώνη παρέχει θερμότητα για την επακόλουθη ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης ατμού που λαμβάνει χώρα στην καταλυτική ζώνη (Joensen & Rostrup-Nielsen, 2002). Έτσι, απλοποιημένα, η ATR του μεθανίου σε θερμοκρασία T μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



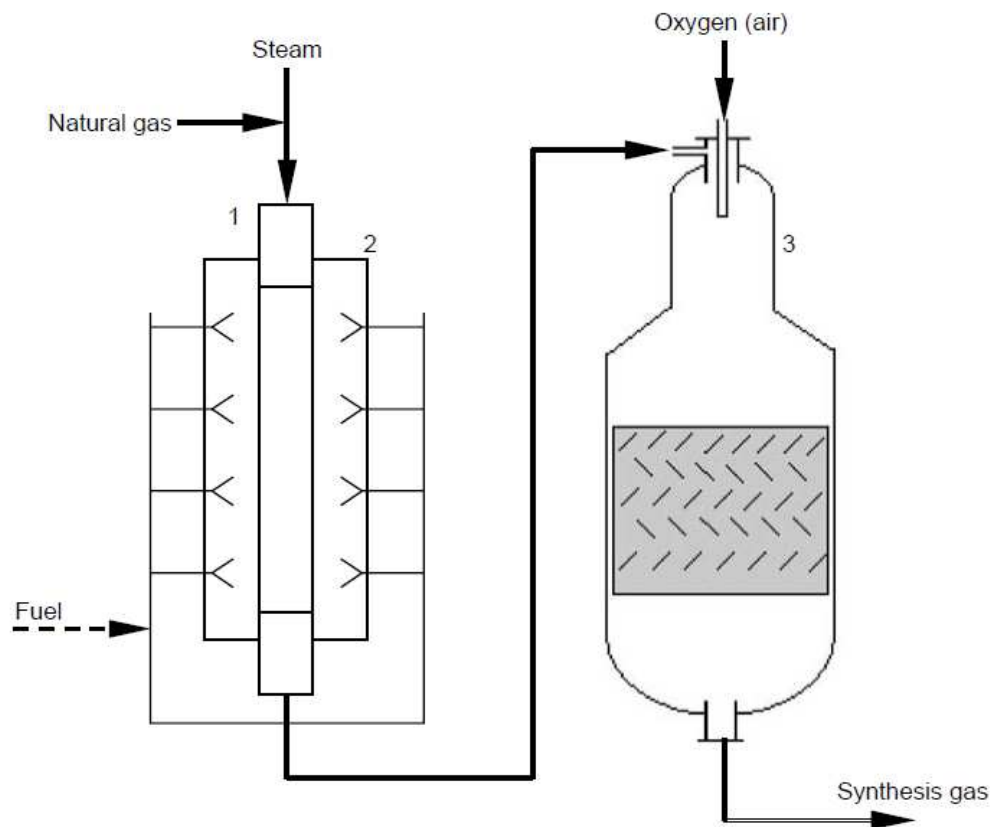
Στην καταλυτική ζώνη, μια κλίνη καταλύτη αναμόρφωσης (συνήθως καταλύτης Ni με υποστήριξη αλουμίνιας) εκτελεί αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό σε πίεση λειτουργίας στην περιοχή 1,8-6,7 MPa. Λόγω της υψηλής ενδοθερμικότητας της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό, η θερμοκρασία μειώνεται από τυπικά $1200^\circ C$ έως $1300^\circ C$ στην είσοδο της κλίνης καταλύτη σε περίπου $1000^\circ C$ στην έξοδο της κλίνης του καταλύτη. Έτσι, η σύνθεση του αερίου προϊόντος καθορίζεται θερμοδυναμικά μέσω της πίεσης, της θερμοκρασίας εξόδου και των λόγων O_2/CH_4 και H_2O/CH_4 . Η διεργασία έχει υψηλή δραστηριότητα μετατόπισης του CO που οδηγεί

σε σημαντική ποσότητα CO₂ στο αέριο προϊόν. Η κατανάλωση οξυγόνου είναι υψηλή λόγω της ταυτόχρονης αδιαβατικής αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό (συνήθως, η μετατροπή του O₂ προς άνθρακα είναι της τάξης του 0,60-0,65 (Solbakken, 1991)). Επειδή η ATR χρησιμοποιεί λιγότερο οξυγόνο από την POx (ανά μονάδα παραγόμενου H₂), τα οικονομικά στοιχεία είναι λιγότερο ευαίσθητα στην τιμή του οξυγόνου (Armor, 1999). Εάν το υδρογόνο του προϊόντος προορίζεται για την παραγωγή αμμωνίας (NH₃), μπορεί να χρησιμοποιηθεί τροφοδοσία αέρα αντί για καθαρό οξυγόνο. Η ATR δεν απαιτεί εξωτερικό καύσιμο, ενώ προσφέρει κάποια ευελιξία στην πρώτη ύλη (αν και η ATR δεν προσφέρεται για βαριές πρώτες ύλες υδρογονανθράκων). Ένα από τα πλεονεκτήματα της διεργασίας ATR είναι ότι η πίεση μπορεί να αυξηθεί σε σύγκριση με τη συμβατική αναμόρφωση με ατμό, με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερη ενέργεια για τη συμπίεση του αερίου σύνθεσης. Τα βασικά στοιχεία της τεχνολογίας ATR είναι ο καυστήρας και ο καταλύτης. Ο καυστήρας εξασφαλίζει τη σωστή ανάμιξη των ρευμάτων τροφοδοσίας και η καύση πλούσιου καυσίμου λαμβάνει χώρα ως φλόγα τυρβώδους διάχυσης. Η εντακτική ανάμιξη είναι απαραίτητη για την αποφυγή του σχηματισμού αιθάλης (από ρίζες C₂ και πολυαρωματικά ως πρόδρομες ουσίες της αιθάλης) (Aasberg-Petersen et al., 2004). Ο καταλύτης εξισορροπεί το αέριο σύνθεσης και καταστρέφει τις πρόδρομες ουσίες αιθάλης. Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων του καταλύτη βελτιστοποιούνται ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή δραστηριότητα και χαμηλή πτώση πίεσης και να ελαχιστοποιείται το μέγεθος του αντιδραστήρα. Γενικά, ένας καταλύτης ATR είναι ανθεκτικός με υψηλή θερμική σταθερότητα, ωστόσο μπορεί να εμφανιστεί κάποια απενεργοποίηση, κυρίως λόγω πυροσυσσωμάτωσης, δηλητηρίασης από θείο ή ρύπανσης. Ο προσεκτικός σχεδιασμός του καυστήρα, του θαλάμου καύσης και της κλίνης καταλύτη είναι εξαιρετικά σημαντικός για να εξασφαλιστεί η αποδοτική και ασφαλής λειτουργία της μονάδας ATR. Ο σχεδιασμός της μονάδας διευκολύνεται από τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα με τη χρήση προσομοιωτών χημικών διεργασιών και εργαλείων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD).

3.1.3.1 Συνδυασμένη αναμόρφωση

Εάν ο στόχος της διεργασίας είναι ο έλεγχος του λόγου H_2 / CO στο αέριο σύνθεσης ή η αύξηση της πίεσης και η ταυτόχρονη μείωση της κατανάλωσης οξυγόνου, ο συνδυασμός αναμόρφωσης με ατμό και αντιδραστήρων ATR μπορεί να είναι επωφελής. Σε αυτή την περίπτωση, ο πρώτος αντιδραστήρας είναι ένας σχετικά μικρός αναμορφωτής ατμού από τον οποίο το αναμορφωμένο αέριο πηγαίνει σε έναν δευτερεύοντα αντιδραστήρα ATR. Η συνδυασμένη αναμόρφωση (που ονομάζεται επίσης "δευτερογενής αναμόρφωση") είναι η κυρίαρχη διεργασία για την παρασκευή αερίου σύνθεσης για την παραγωγή NH_3 από φυσικό αέριο και νάφθα. Το τμήμα αναμόρφωσης της διεργασίας φαίνεται στο Σχήμα 11. Σε αυτή τη διεργασία, το φυσικό αέριο αποθειώνεται, αναμιγνύεται με ατμό (η αναλογία ατμού/άνθρακα είναι 2,5:3,5) και διοχετεύεται σε ένα σωληνωτό αναμορφωτή με καύση (τον "πρωτογενή αναμορφωτή", ρεύμα 1). Το αέριο προϊόν από τον πρωτογενή αναμορφωτή αντιδρά με τον αέρα στον δευτερογενή αναμορφωτή 3 για την παραγωγή του ακατέργαστου αερίου σύνθεσης, το οποίο υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία με μετατόπιση του CO , απομάκρυνση του CO_2 και μεθανοποίηση. Έτσι παράγεται ένα μίγμα ένα N_2 και H_2 (με μικρές ποσότητες Ar και CH_4) (Aasberg-Petersen et al., 2004). Η ποσότητα του αέρα που προστίθεται στον δευτερογενή αναμορφωτή ρυθμίζεται ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός λόγος H/N_2 (ο οποίος είναι κοντά στο 3 για τη σύνθεση NH_3). Ο δευτερογενής αναμορφωτής είναι παρόμοιος με τον αυτοθερμικό αναμορφωτή που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Η πίεση στην έξοδο του δευτερογενούς αναμορφωτή κυμαίνεται μεταξύ 2,5-3,5 MPa. Οι θερμοκρασίες εξόδου από τον πρωτεύοντα και τον δευτερεύοντα αναμορφωτή είναι 750-850°C και 950-1050°C, αντίστοιχα. Όταν το H_2 δεν προορίζεται για τη σύνθεση αμμωνίας (δηλ. το N_2 δεν είναι επιθυμητό συστατικό του αερίου σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθαρό οξυγόνο στον δευτερογενή αναμορφωτή. Αυτό συμβαίνει όταν το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται για την επακόλουθη παραγωγή μεθανόλης, διμεθυλαιθέρα ή χρησιμοποιείται στη σύνθεση Fischer-Tropsch (FT). Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της συνδυασμένης αναμόρφωσης είναι ότι η πίεση μπορεί

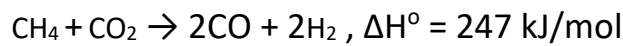
να αυξηθεί έως και 3,5-4,5 MPa λόγω της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας εξόδου του πρωτογενούς αναμορφωτή. Αυτό θα μείωνε το μέγεθος του συμπιεστή σχεδόν στο μισό σε σύγκριση με τη συμβατική διεργασία αναμόρφωσης με ατμό. Οι εκπομπές NOx από τη συνδυασμένη αναμόρφωση είναι σημαντικά μικρότερες από ό,τι από μια συμβατική διεργασία SMR (επειδή το H₂ δεν αποτελεί μέρος του καυσίμου που καίγεται στον κλίβανο) (Solbakken, 1991).



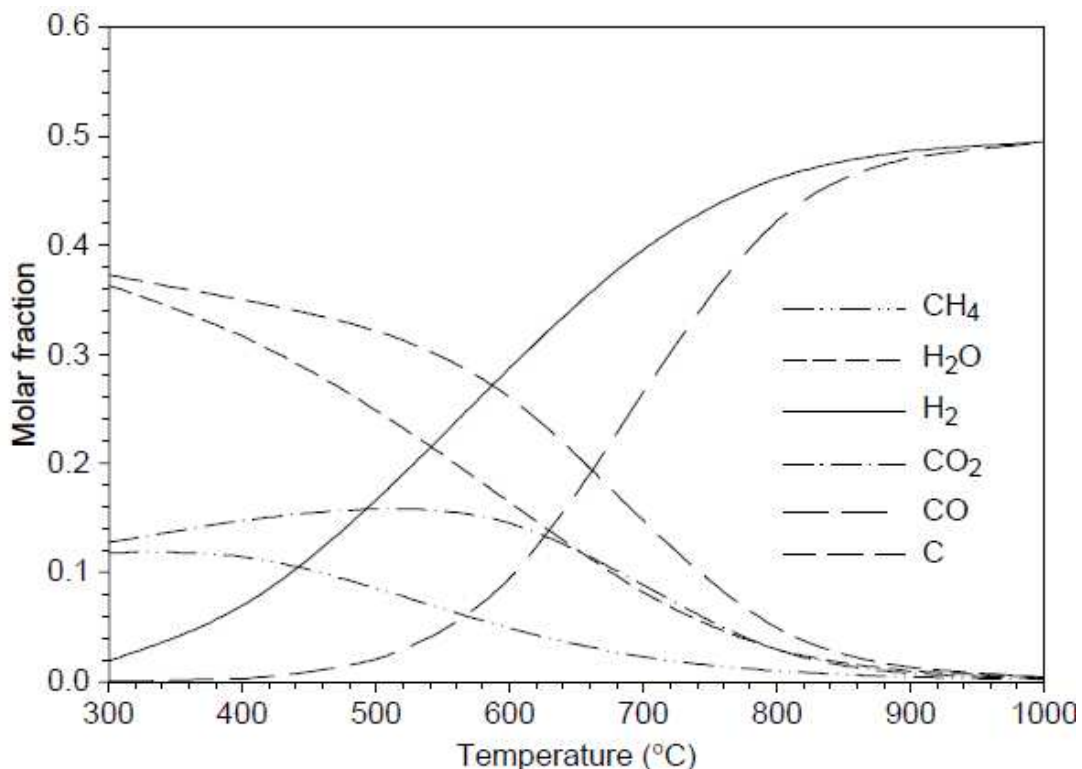
Σχήμα 11 Σχηματική αναπαράσταση του τμήματος αναμορφωτή της συνδυασμένης αναμόρφωσης του NG. 1 =σωληνωτός αναμορφωτής με καύση, 2 = κλίβανος και 3 = αυτοθερμικός αναμορφωτής. (Ram B. Gupta, 2008)

3.1.4 Αναμόρφωση μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα

Η αναμόρφωση του μεθανίου με CO₂ είναι μια εναλλακτική λύση στις διεργασίες SMR και POx, όπου το CO₂ παίζει το ρόλο του οξειδωτικού. Ορισμένες φορές η διεργασία ονομάζεται επίσης στοιχειομετρική αναμόρφωση, αλλά συχνότερα αναφέρεται ως ξηρή αναμόρφωση. Όπως και η SMR, πρόκειται για μια ιδιαίτερα ενδόθερμη διεργασία που απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας 800-1000°C. Λόγω της παρουσίας CO₂ στην πρώτη ύλη, η διεργασία παράγει αέριο σύνθεσης με υψηλό λόγο CO/H₂ (1:1) σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Στο Σχήμα 12 απεικονίζονται τα δεδομένα θερμοδυναμικής ισορροπίας που σχετίζονται με την αναμόρφωση μεθανίου με CO₂ σε ατμοσφαιρική πίεση. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C, ο στοιχειακός

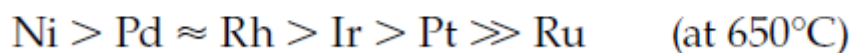
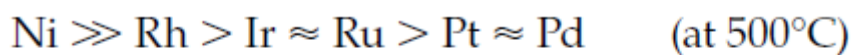


Σχήμα 12 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία της σύνθεσης θερμοδυναμικής ισορροπίας των προϊόντων που λαμβάνονται από μίγμα CH₄:CO₂ = 1:1 (μοριακό) σε ατμοσφαιρική πίεση. (Ram B. Gupta, 2008)

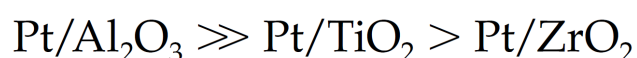
άνθρακας είναι ένα από τα κύρια συστατικά του μίγματος ισορροπίας. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($>800^{\circ}\text{C}$), το μοριακό κλάσμα άνθρακα στο μείγμα μειώνεται δραματικά και τα μοριακά κλάσματα H_2 και CO κυριαρχούν και φτάνουν στο πλατώ. Λόγω των αυξανόμενων ανησυχιών σχετικά με τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις του CO_2 (π.χ. υπερθέρμανση του πλανήτη), η τεχνολογία αναμόρφωσης του CO_2 λαμβάνει όλο και μεγαλύτερη προσοχή. Θα πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι εάν ο στόχος ήταν να παραχθεί μόνο H_2 , η εν λόγω διεργασία δεν θα είχε ως αποτέλεσμα τη συνολική μείωση των εκπομπών CO_2 σε σύγκριση με την SMR (επειδή το CO_2 παράγεται στο στάδιο WGS της διεργασίας). Ωστόσο, εάν η διεργασία στοχεύει στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε CO (π.χ. για σύνθεση Fischer–Tropsch (FT)), τότε η προσέγγιση αυτή μπορεί να συμβάλει στην αύξηση του λόγου CO/H_2 στο αέριο σύνθεσης. Στην περίπτωση αυτή, το CO_2 από την πρώτη ύλη θα δεσμευτεί με τη μορφή συνθετικών καυσίμων (π.χ. βενζίνη ή ντίζελ FT) ή οξυγονωμένων ενώσεων (αλκοόλες, εστέρες κ.λπ.). Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης σχετίζεται με το γεγονός ότι το καθαρό CO_2 παράγεται ως παραπροϊόν της διεργασίας αναμόρφωσης μεθανίου (Armor, 1999). Η πρακτική εφαρμογή της αναμόρφωσης του μεθανίου με CO_2 αντιμετωπίζει αρκετές βασικές προκλήσεις, τεχνικές και οικονομικές. Στην προτιμώμενη (από οικονομικής άποψης) πίεση της μονάδας παραγωγής αερίου σύνθεσης (2,0-4,0 MPa), η αναμόρφωση CO_2 θα οδηγήσει σε μη πλήρη μετατροπή του μεθανίου λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών (Rostrup-Nielsen, 2000). Επιπλέον, η οικονομία της διεργασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πίεση και το κόστος του διαθέσιμου CO_2 . Ωστόσο, το σοβαρότερο πρόβλημα που εμποδίζει την πρακτική εφαρμογή της αναμόρφωσης του CO_2 είναι η απενεργοποίηση των μεταλλικών καταλυτών λόγω της εναπόθεσης άνθρακα (ή κοκ). Ο σχηματισμός άνθρακα μπορεί να αποδοθεί σε δύο αντιδράσεις: αποσύνθεση του μεθανίου και δυσαναλογία του CO . Η δυσαναλογία του CO είναι μια εξώθερμη αντίδραση-ευνοείται από θερμοκρασίες κάτω των 700°C και υψηλές πιέσεις. Από πρακτικής άποψης, είναι προτιμότερο να λειτουργεί η αναμόρφωση του μεθανίου με CO_2 σε μέτριες θερμοκρασίες και με τον λόγο $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ κοντά στη μονάδα, γεγονός που θα

απαιτούσε έναν καταλύτη που εμποδίζει κινητικά τον σχηματισμό άνθρακα υπό συνθήκες που είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκές για την εναπόθεση άνθρακα (Hu & Ruckenstein, 2004). Οι καταλύτες με βάση το σίδηρο, το κοβάλτιο και το νικέλιο είναι ιδιαίτερα δραστικοί στην αντίδραση διάσπασης του μεθανίου και αναλογίας του CO και η αξιοσημείωτη εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια αυτών των καταλυτών θα συνέβαινε σε θερμοκρασίες μόλις 350°C. Η μορφή του άνθρακα που εναποτίθεται στις μεταλλικές επιφάνειες ελέγχεται από τη θερμοκρασία της αντίδρασης: στο χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος 350-600°C, οι άμορφοι και νηματοειδείς άνθρακες είναι η κυρίαρχη μορφή άνθρακα, ενώ στις θερμοκρασίες άνω των 700°C κυριαρχεί μια διατεταγμένη γραφιτική δομή (Hu & Ruckenstein, 2004). Οι περισσότερες από τις αναφερόμενες έρευνες για την αναμόρφωση του μεθανίου με CO₂ αφορούν καταλύτες με βάση το Ni, επειδή το Ni παρουσιάζει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα (συγκρίσιμη με εκείνη των ευγενών μετάλλων) με μικρότερο κόστος. Ωστόσο, οι καταλύτες Ni είναι επιρρεπείς σε εναπόθεση άνθρακα και απενεργοποίηση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ως εκ τούτου, έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες για τη βελτίωση της αντοχής των καταλυτών Ni στην απενεργοποίηση και την εξάλειψη της εναπόθεσης άνθρακα κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Πρόσφατα δημοσιεύθηκαν από τους Hu και Ruckenstein (Hu & Ruckenstein, 2004) και Bradford και Vannice (Bradford & Vannice, 1999) εκτενείς ανασκοπήσεις για το θέμα της αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂ χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση το Ni και άλλους καταλύτες μη πολύτιμων μετάλλων. Η κρυσταλλογραφική δομή της επιφάνειας και η οξύτητα της επιφάνειας είναι δύο κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την εναπόθεση άνθρακα. Διαπιστώθηκε, για παράδειγμα, ότι οι επιφάνειες Ni(100) και Ni(110) είναι πιο καταλυτικά ενεργές στη διάσπαση του μεθανίου και, ως εκ τούτου, επιρρεπείς στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με την επιφάνεια Ni(111) (Schouten et al., 1979). Ελέγχοντας το μέγεθος των συνόλων των ατόμων μετάλλων στην επιφάνεια του καταλύτη (δεδομένου ότι τα μεγαλύτερα σύνολα ευνοούν τον σχηματισμό άνθρακα), θα ήταν δυνατόν να ανασταλεί η εναπόθεση άνθρακα. Η εναπόθεση κοκ στον εμπορικό καταλύτη Ni (που χρησιμοποιείται στην SMR) μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την επιλεκτική

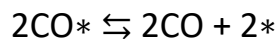
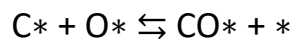
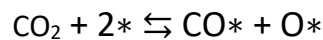
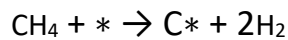
παθητικοποίηση των καταλυτικά ενεργών περιοχών (π.χ. με θείωση του καταλύτη). Η καταστολή της εναπόθεσης άνθρακα με την παθητικοποίηση του θείου αποδίδεται στην ισχυρή προσρόφηση του θείου που ελέγχει το μέγεθος των ενεργών μεταλλικών συνόλων (δηλ. εξαλείφει τα μεγαλύτερα σύνολα που ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα). Η Haldor Topsøe λειτούργησε τη διεργασία SPARG, η οποία χρησιμοποίησε ένα μερικώς θειούχο καταλύτη Ni (Rostrupnielsen & Hansen, 1993). Ωστόσο, η προσθήκη θείου στον καταλύτη μειώνει τη δραστικότητα του καταλύτη και τη συνολική απόδοση της διεργασίας (Armor, 1999b). Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την εναπόθεση άνθρακα είναι η βασικότητα της επιφάνειας του καταλύτη. Συγκεκριμένα, αποδείχθηκε ότι ο σχηματισμός άνθρακα μπορεί να μειωθεί ή ακόμη και να κατασταλεί όταν το μέταλλο υποστηρίζεται σε φορέα οξειδίου μετάλλου με έντονη βασικότητα Lewis (Zhang & Verykios, 1994). Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η υψηλή βασικότητα Lewis του φορέα ενισχύει τη χημειορόφηση του CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα την απομάκρυνση του άνθρακα (μέσω αντιδράσεων επιφανειακής αεριοποίησης). Σύμφωνα με τους Rostrup-Nielsen και Hansen (Rostrupnielsen & Hansen, 1993), η ποσότητα του άνθρακα που εναποτίθεται στους μεταλλικούς καταλύτες μειώνεται με την ακόλουθη σειρά:



Οι φορείς και οι προωθητές των καταλυτών έχουν σημαντική επίδραση στο ρυθμό απόθεσης άνθρακα. Ειδικότερα, το ZrO₂ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως φορέας για Pt λόγω του χαμηλότερου ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα σε σύγκριση με άλλους φορείς (Bitter et al., 1999). Οι συγγραφείς απέδειξαν την ακόλουθη σειρά του ρυθμού σχηματισμού άνθρακα:



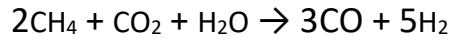
Αποδείχθηκε ότι το οξείδιο του βαναδίου είχε προωθητική επίδραση στον καταλύτη Rh/SiO₂ μειώνοντας το ρυθμό εναπόθεσης άνθρακα, ενώ παράλληλα ενίσχυε την καταλυτική του δραστηριότητα (BRADFORD & VANNICE, 1999b). Η επίδραση αποδόθηκε στο σχηματισμό επικάλυψης VO_x στην επιφάνεια του Rh, που μειώνει το μέγεθος των συνόλων των ατόμων Rh και, ως εκ τούτου, παρεμποδίζει το σχηματισμό κωκ. Διαπιστώθηκε ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες SiO₂ - και ZrO₂ - με υποστήριξη Pt-Au, Pt-Sn ήταν λιγότερο επιρρεπείς στην εναπόθεση άνθρακα κατά τη διάρκεια της αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂ από τους αντίστοιχους μονομεταλλικούς καταλύτες Pt (Stagg & Resasco, 1997). Αν και οι καταλύτες με βάση ευγενή μέταλλα είναι λιγότερο ευαίσθητοι στην απενεργοποίηση από την εναπόθεση άνθρακα σε σύγκριση με τους καταλύτες μη ευγενών μετάλλων, το υψηλό κόστος τους εμποδίζει την εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. Ένας σχετικά απλός μηχανισμός για την αναμόρφωση του μεθανίου με CO₂ έχει προταθεί από τους Lercher et al. (Lercher et al., 1996):



όπου * είναι ενεργό κέντρο.

Αυτή η ακολουθία βημάτων προέκυψε από μια σειρά πειραμάτων παλμικής προσρόφησης, στα οποία το CH₄ διασπάστηκε στοιχειομετρικά σε άνθρακα και H₂, ενώ το CO₂ φάνηκε να αντιδρά στοιχειομετρικά με τον επιφανειακό άνθρακα, αποδίδοντας CO. Η προσθήκη ατμού στην πρώτη ύλη CH₄ /CO₂ για την αποφυγή υπερβολικού σχηματισμού άνθρακα είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως σε πρακτικά συστήματα (Armor, 1999c). Η προκύπτουσα διεργασία αεριοποίησης

του μεθανίου με CO₂ και ατμό μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Ο λόγος H₂ :CO στο παραγόμενο αέριο σύνθεσης είναι περίπου 1,7. Ωστόσο, λόγω της σχετικά υψηλής περιεκτικότητας CO στο αέριο σύνθεσης, η εναπόθεση άνθρακα μπορεί να εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα, ιδίως για καταλύτες με βάση το Ni που χρησιμοποιούνται ευρέως για την αναμόρφωση με ατμό.

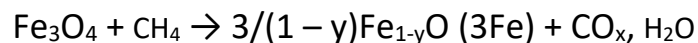
3.1.5 Διεργασία ατμού-σιδήρου

Η παραγωγή υδρογόνου με τη μέθοδο Steam-Iron Process (SIP) είναι μία από τις παλαιότερες εμπορικές μεθόδους παραγωγής H₂. Η SIP εφαρμόστηκε από τις αρχές της δεκαετίας του 1900 μέχρι και τη δεκαετία του 1930 για την παροχή μικρών ποσοτήτων (μικρότερων από περίπου 1000 m³/h) καθαρού υδρογόνου σε ορισμένες βιομηχανίες (π.χ. πετρελαϊκή βιομηχανία) (R. I. Cox, 2018). Αργότερα, η SIP αντικαταστάθηκε από την αποδοτικότερη και οικονομικότερη διεργασία SMR, η οποία παρήγαγε υδρογόνο σε μεγαλύτερες ποσότητες και υψηλότερη πίεση. Η SIP παράγει υδρογόνο υψηλής καθαρότητας διαχωρίζοντας τα στάδια παραγωγής υδρογόνου και οξείδωσης της πρώτης ύλης με τη χρήση αναγεννητικού συστήματος αναγωγής-οξείδωσης οξειδίου του σιδήρου. Έτσι, δεν απαιτεί στάδια απομάκρυνσης WGS και CO₂, γεγονός που απλοποιεί σημαντικά τη διεργασία. Πρόσφατα, υπήρξε ενδιαφέρον για τη διεργασία, ιδίως για εφαρμογές μικρής κλίμακας, λόγω της απλότητας, της καθαρότητας του παραγόμενου υδρογόνου, της ευελιξίας της πρώτης ύλης και άλλων παραγόντων. Απλουστευτικά, η SIP βασίζεται σε δύο επακόλουθες αντιδράσεις: στο πρώτο στάδιο, το οξείδιο του σιδήρου (μαγνητίτης, Fe₃O₄) ανάγεται σε βουσίτη, FeO, ή ακόμη και σε μεταλλικό σίδηρο, από ένα αναγωγικό αέριο (π.χ. υδρογονάνθρακες και αέριο σύνθεσης), και στο δεύτερο στάδιο, ο βουσίτης (ή ο μεταλλικός σίδηρος) αντιδρά με ατμό παράγοντας αέριο υδρογόνο και την αρχική μορφή του οξειδίου του σιδήρου (μαγνητίτης). Στην πραγματικότητα, η

διεργασία είναι πολύ πιο πολύπλοκη λόγω της παρουσίας διαφόρων αναγωγικών μορφών οξειδίων του σιδήρου και της ταυτόχρονης εμφάνισης μεγάλου αριθμού αντιδράσεων αποσύνθεσης/οξειδωσης της πρώτης ύλης.

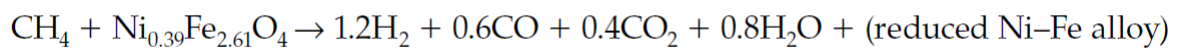
3.1.5.1.1 Διεργασία ατμού-σιδήρου με χρήση μεθανίου ως πρώτη ύλη

Η παραγωγή υδρογόνου με SIP μπορεί να επιτευχθεί μέσω της άμεσης και έμμεσης χρησιμοποίησης πρώτων υλών υδρογονανθράκων (π.χ. φυσικό αέριο). Στη μέθοδο άμεσης χρησιμοποίησης, το οξείδιο του σιδήρου αντιδρά άμεσα με μεθάνιο ή άλλους υδρογονάνθρακες για την παραγωγή της ανηγμένης μορφής του οξειδίου του σιδήρου και προϊόντων οξειδωσης του μεθανίου, σύμφωνα με την ακόλουθη γενική αντίδραση:



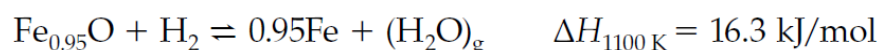
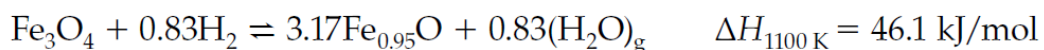
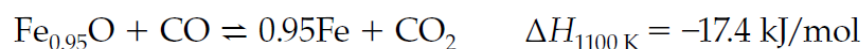
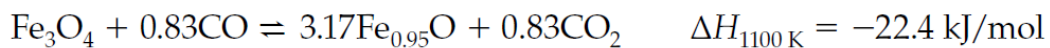
όπου το "γ" σχετίζεται με το κενό κατιόντων στον βουσίτη, που κυμαίνεται από 0,05 έως 0,17 (Cox, 2018b). Η άμεση αναγωγή του μαγνητίτη με μεθάνιο έχει αναφερθεί σε διάφορες εργασίες (Steinfeld et al., 1993). Η παραπάνω αντίδραση περιπλέκεται από το γεγονός ότι η διάσπαση του CH₄ σε άνθρακα και υδρογόνο είναι θερμοδυναμικά και κινητικά ευνοϊκή (επειδή ο Fe καταλύει τη διάσπαση του μεθανίου) σε θερμοκρασίες άνω των 600°C περίπου. Ο άνθρακας που επικάθεται στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου μπορεί να δράσει ως αναγωγικός παράγοντας ή να αντιδράσει άμεσα με το οξείδιο του σιδήρου και να σχηματίσει καρβίδιο του σιδήρου (τσιμεντίτης, Fe₃C). Περαιτέρω, επιπλοκές προκύπτουν από την πιθανότητα σχηματισμού υδρογονανθράκων C₂ (με αντίδραση οξειδωτικής σύζευξης) και την ταυτόχρονη εμφάνιση πολλών ανταγωνιστικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν CO₂, μεθάνιο, άνθρακα και υδρογόνο. Οι (Takenaka et al., 2004) μελέτησαν την παραγωγή υδρογόνου μέσω άμεσης αντίδρασης του μεθανίου με οξείδια σιδήρου με πρόσμιξη μετάλλων μετάπτωσης ως έναν τρόπο παραγωγής καθαρού υδρογόνου με SIP. Οι συγγραφείς έδειξαν ότι η αναγωγή του Fe₃O₄ με

μετάλλευμα με μεθάνιο σε θερμοκρασία 750°C είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεταλλικού σιδήρου και ενός αέριου μίγματος που αποτελείται από H₂, CO και CO₂. Αναφέρθηκε ότι τα οξειδία σιδήρου με προσθήκη Ni-Cr παρουσίασαν εξαιρετική αντοχή στη συσσωμάτωση και αυξημένη απόδοση στην αντίδραση με το μεθάνιο. Το σύστημα οξειδοαναγωγής Ni-Cr-FeOx παρήγαγε επανειλημμένα καθαρό H₂ με υψηλή αναπαραγωγικότητα μέσω της αναγωγής με μεθάνιο και της επακόλουθης οξείδωσης με ατμό. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα είδη Ni στο Ni-Cr-FeOx ήταν παρόντα ως κράματα Ni-Fe μετά την αναγωγή με μεθάνιο και ως μεταλλικοί κρυσταλλίτες Ni μετά την οξείδωση με ατμό. Οι (Kodama et al., 2002) απέδειξαν την παραγωγή αερίου σύνθεσης με οξείδωση του μεθανίου με Ni_{0.39}Fe_{2.61}O₄/ZrO₂ στους 800-900°C ως εξής:

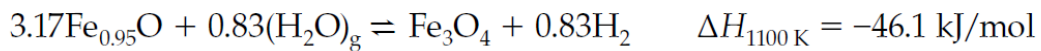
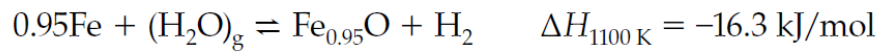


Το μειωμένο κράμα Ni-Fe οξειδώθηκε πίσω στον αρχικό φερρίτη παρουσία ατμού.

Η έμμεση χρήση υδρογονανθράκων περιλαμβάνει μια προκαταρκτική μετατροπή (π.χ. με αναμόρφωση με ατμό) των υδρογονανθράκων σε αέριο σύνθεσης και στη συνέχεια την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με H₂ και CO του αερίου σύνθεσης. Οι ακόλουθες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά την αναγωγή του μαγνητίτη με H₂ και CO (η θερμότητα των αντιδράσεων αναφέρεται σε ένα μόριο οξειδίου του σιδήρου):

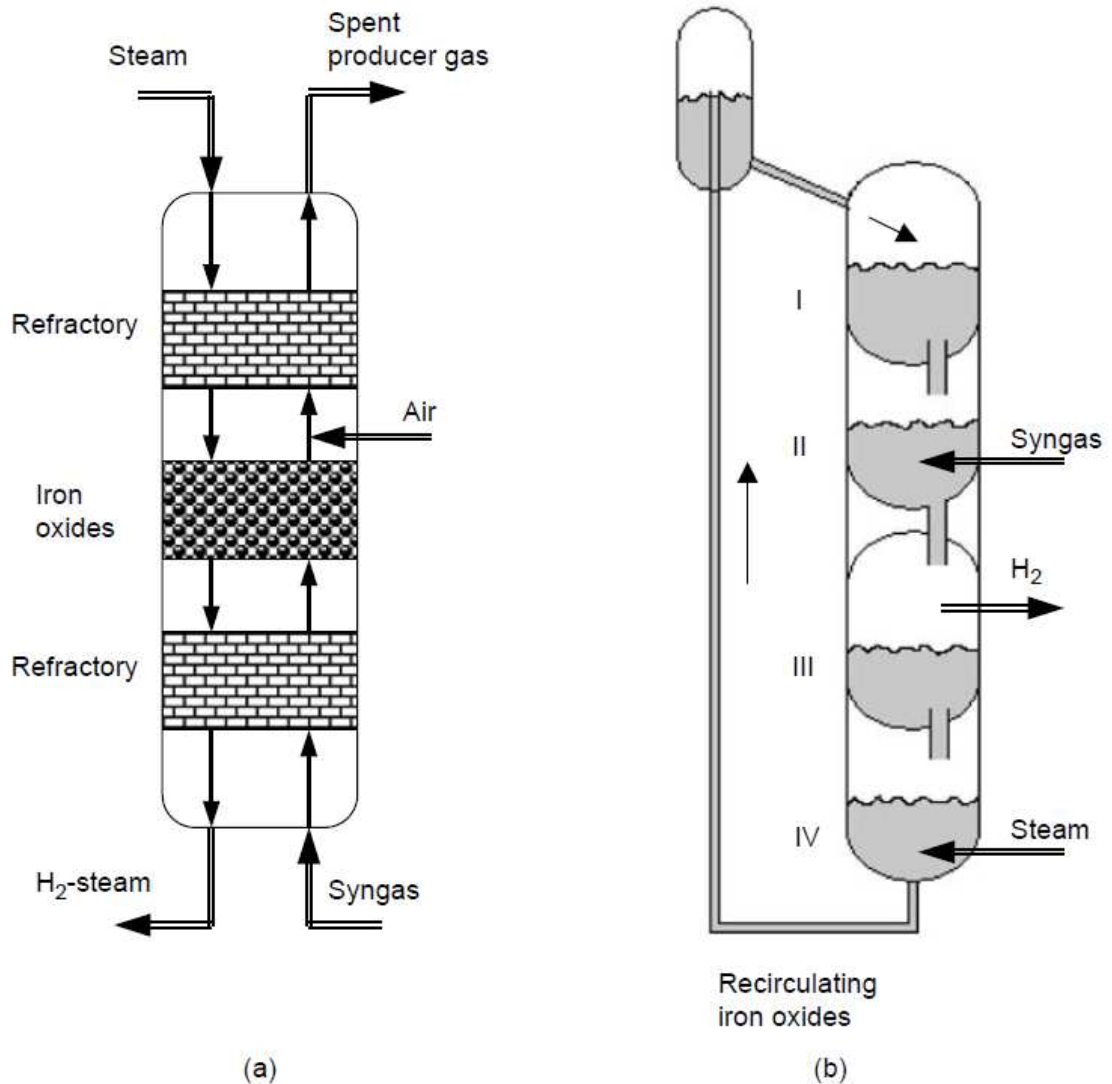


Η επακόλουθη αντίδραση του ανηγμένου οξειδίου του σιδήρου με ατμό αναγεννά την αρχική οξειδωμένη μορφή του οξειδίου του σιδήρου (δηλ. μαγνητίτη) και παράγει καθαρό υδρογόνο (αναμεμειγμένο με ατμό που δεν έχει αντιδράσει) ως εξής:



Πρέπει να σημειωθεί ότι η επιλογή του $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ (βουσίτιης) αντί του FeO στις προηγούμενες αντιδράσεις δεν είναι αυθαίρετη (Cox, 2018b). Η αντίδραση ατμού-σιδήρου θα παρήγαγε πολύ λίγο υδρογόνο σε αυτές τις θερμοκρασίες εάν ο μαγνητίτης αναχθεί σε FeO αντί για $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$. Οι (Hacker et al., 1998) προσδιόρισαν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αναγωγής του μαγνητίτη με H_2 και CO είναι ίση με 95 και 98 kJ/mol, αντίστοιχα. Η ενέργεια ενεργοποίησης της οξείδωσης του βουσίτη με ατμό βρέθηκε ίση με 29 kJ/mol. Τα Σχήμα 13 α και β απεικονίζουν τους κυκλικούς και τους συνεχείς αντιδραστήρες, αντίστοιχα, για την παραγωγή υδρογόνου με SIP μέσω της έμμεσης χρήσης μιας πρώτης ύλης υδρογονανθράκων (Cox, 2018b)). Στον κυκλικό αντιδραστήρα (Σχήμα 13 α), το αέριο σύνθεσης εισέρχεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα, όπου αποκτά πρόσθετη θερμότητα με την επαφή με ένα θερμό πυρίμαχο υλικό και στη συνέχεια, απελευθερώνει αυτή τη θερμική ενέργεια για να παρέχει την εισροή θερμότητας που απαιτείται για τις αντιδράσεις αναγωγής του μαγνητίτη. Στη συνέχεια, ο αέρας αναμιγνύεται με το υπόλοιπο H_2 - CO , αυξάνοντας τη θερμοκρασία του αερίου καθώς εξέρχεται από την κλίνη οξειδίου του σιδήρου και θερμαίνοντας το ανώτερο πυρίμαχο υλικό. Η ροή του αερίου σύνθεσης διακόπτεται στη συνέχεια, και αφού καθαριστεί η κλίνη, εισάγεται ατμός στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Το ανώτερο (θερμό) πυρίμαχο υλικό υπερθερμαίνει τον ατμό, ο οποίος στη συνέχεια οξειδώνει το $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ και το Fe . Το μείγμα θερμού ατμού- H_2 θερμαίνει στη συνέχεια το πυρίμαχο υλικό του πυθμένα. Η χρήση πολλών κλινών σε συνδυασμό με ένα δοχείο καταβύθισης επιτρέπει τη συνεχή ροή υδρογόνου. Στο Σχήμα 13 β απεικονίζεται ο αντιδραστήρας συνεχούς ροής (σχεδιασμένος από το Institute of Gas Technology), που αποτελείται από τέσσερις ρευστοποιημένες κλίνες

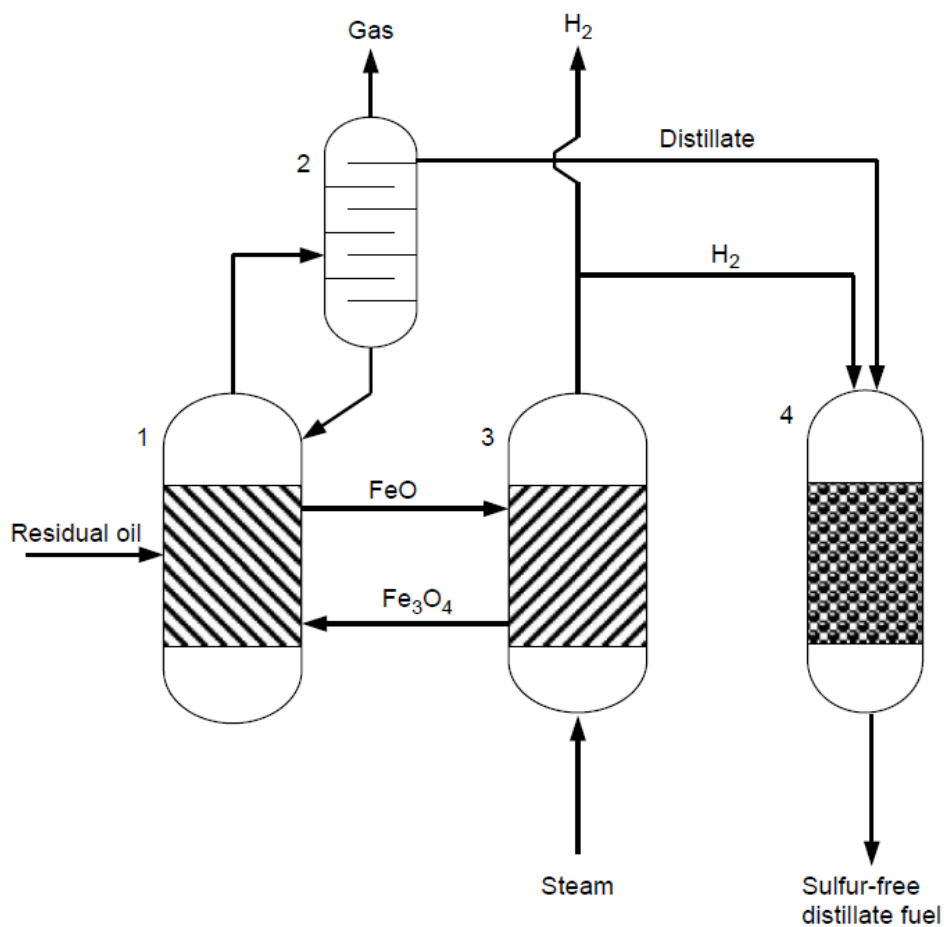
σωματιδίων οξειδίου του σιδήρου μέσα σε ένα ενιαίο υπό πίεση δοχείο που λειτουργεί σε πίεση 6,7 MPa και θερμοκρασία περίπου 770°C (Cox, 2018b).



Σχήμα 13 Σχηματική αναπαράσταση κυκλικού (α) και συνεχούς (β) αντιδραστήρα για την παραγωγή υδρογόνου με τη διεργασία ατμο-σίδηρου. Τα I-IV υποδηλώνουν τις ζώνες του αντιδραστήρα.

Οι κλίνες I και II είναι ο άνω και ο κάτω αναγωγέας, αντίστοιχα, όπου λαμβάνουν χώρα οι αναγωγικές αντιδράσεις. Οι κλίνες III και IV είναι οι δύο οξειδωτές, όπου παράγεται H₂ από τις αντιδράσεις του ατμού με τα αναγωγικά οξείδια του σιδήρου. Στις προηγούμενες συνθήκες λειτουργίας, μπορεί να παραχθεί μίγμα ατμού-H₂ με αναλογία 60:40. Τα πλεονεκτήματα της SIP είναι τα εξής:(α) μετά τη συμπύκνωση του

νερού παράγεται H_2 με καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%, (β) επειδή το αραιωμένο με N_2 αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναγωγέας για τα οξείδια του σιδήρου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αέρας αντί για οξυγόνο (έτσι, εξαλείφεται η ανάγκη για μια ακριβή μονάδα O_2), (γ) το μείγμα H_2 -ατμού περιέχει σημαντική θερμική ενέργεια, έτσι μπορεί να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια (π.χ. μέσω ενός στροβίλου), και (δ) ευελιξία στην πρώτη ύλη (αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν οποιαδήποτε πρώτη ύλη που περιέχει άνθρακα).



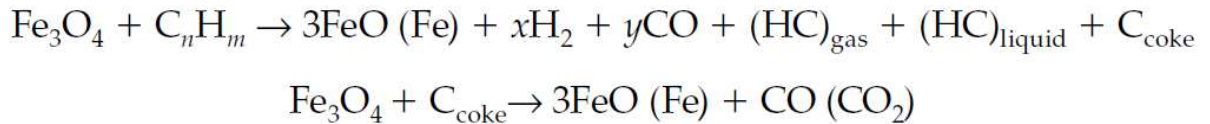
Σχήμα 14 Διάγραμμα ροής της διεργασίας για την παραγωγή υδρογόνου και αποσταγμένου καυσίμου από υπολειμματικό πετρέλαιο με χρήση οξειδίων του σιδήρου και ατμού. 1 = αντιδραστήρας πυρόλυσης, 2 = στήλη απόσταξης, 3 = γεννήτρια υδρογόνου και 4 = αντιδραστήρας υδρογονοαποθείωσης.

Πρόσφατα, το SIP τροποποιήθηκε για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου και κυψελών καυσίμου (FC). Οι συγγραφείς (Hacker et al., 1998) πρότειναν την αποθήκευση της ενέργειας του αερίου σύνθεσης με τη μορφή σπόγγου και την παραγωγή υδρογόνου κατά απαίτηση με την αντίδραση του σπόγγου με ατμό. Η ενεργειακή πυκνότητα του συστήματος εκτιμήθηκε σε 575 kJ(H₂)/kg (σφαιρίδιο σπόγγου). Ο σπογγοσίδηρος οξειδώνεται σε έναν αντιδραστήρα για την παροχή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας σε μια κυψέλη καυσίμου, ενώ οι ήδη εξαντλημένες κλίνες αναγεννώνται (ανάγονται) με τη χρήση αερίου σύνθεσης. Οι (Otsuka, 2001) πρότειναν μια μέθοδο για την αποθήκευση και την παραγωγή υδρογόνου από μεθάνιο με τη μεσολάβηση οξειδίων του ινδίου και του σιδήρου. Αρχικά, το μεθάνιο διασπάται σε H₂ και άνθρακα πάνω σε καταλύτες Ni και το H₂ ανάγει τα οξείδια των μετάλλων σε μειωμένα οξείδια. Στη συνέχεια, παράγεται H₂ στους 400°C από την αντίδραση των αναγωγικών οξειδίων In και Fe με ατμό.

3.1.5.1.2 Παραγωγή υδρογόνου από υπολειμματικό πετρέλαιο με χρήση συστήματος ατμού-σιδήρου

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της διεργασίας ατμού-σιδήρου αφορά την υψηλή ευελιξία των πρώτων υλών: μπορεί να εφαρμοστεί όχι μόνο σε αέριες, αλλά και σε στερεές (άνθρακας, βιομάζα) και υγρές πρώτες ύλες υδρογονανθράκων. Στην παρούσα ενότητα θα εξετάσουμε την εφαρμογή της SIP σε υπολειμματικό πετρέλαιο (HRO). Παρόλο που τα HRO θα μπορούσαν να μετατραπούν σε υδρογόνο μέσω μιας μη καταλυτικής διεργασίας POx (όπως συζητήθηκε στην ενότητα 3.1.2.1), η εφαρμογή της έννοιας SIP στην επεξεργασία HRO προσφέρει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι της τεχνολογίας POx, δηλαδή παράγει αποσταγμένα καύσιμα μαζί με H₂. Το Σχήμα 14 απεικονίζει την έννοια παρέχοντας τα απλουστευμένα σχήματα της πυρόλυσης HRO με ταυτόχρονη παραγωγή H₂ με SIP. Το HRO τροφοδοτείται σε αντιδραστήρα πυρόλυσης 1 όπου πυρόλυση γίνεται πάνω στον μαγνητίτη του καταλύτη με την παραγωγή αέριων και υγρών προϊόντων και κοκ που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ταυτόχρονα, ο μαγνητίτης του καταλύτη

ανάγεται σε βουσίτη (και ενδεχομένως σε μεταλλικό σίδηρο) από τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης και το κωκ ως εξής:



όπου C_nH_m είναι HRO, HC είναι ένα μείγμα υδρογονανθράκων (αέριο ή υγρό) και coke είναι το πετρελαϊκό κοκ.

Η μειωμένη μορφή του καταλύτη οδηγείται στην στήλη παραγωγής υδρογόνου 3, όπου οξειδώνεται με ατμό, παράγοντας καθαρό υδρογόνο και την αρχική μορφή μαγνητίτη του καταλύτη, η οποία ανακυκλώνεται πίσω στον αντιδραστήρα πυρόλυσης. Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης εισέρχονται στη στήλη απόσταξης 2, όπου ανακτώνται τα ελαφρά και μεσαία αποσταγμένα καύσιμα από τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης HRO. Επειδή η HRO περιέχει συνήθως μεγάλη ποσότητα θειούχων ενώσεων (έως και 5 % κ.β.ή και περισσότερο), ένα ορισμένο ποσοστό του θείου καταλήγει στα αποσταγμένα καύσιμα. Η υδροαποθείωση των αποσταγμένων καυσίμων πραγματοποιείται στον αντιδραστήρα υδρογόνου 4, ο οποίος χρησιμοποιεί το υδρογόνο που παράγεται στη γεννήτρια υδρογόνου 3. Στην πράξη, το σύστημα είναι πολύ περίπλοκο, επειδή τα οξείδια του σιδήρου θειώνονται παρουσία θειούχου HRO. Επιπλέον, μια ορισμένη ποσότητα κοκ παραμένει στην επιφάνεια του καταλύτη όταν εισέρχεται στη γεννήτρια υδρογόνου, μολύνοντας έτσι το υδρογόνο με οξείδια του άνθρακα. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, οι ερευνητικές ομάδες στην Ιαπωνία και στις ΗΠΑ. μελέτησαν αυτή τη διεργασία ως μέσο για την αύξηση της απόδοσης των αποσταγμένων καυσίμων από βαρέα καύσιμα πετρελαίου (Fukase & Suzuka, 1994). Ειδικότερα, οι συγγραφείς ανέφεραν την ανάπτυξη μιας διεργασίας που αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: (1) πυρόλυση του HRO (υπολειμματικό πετρέλαιο κενού) στους 450-600°C πάνω σε καταλύτη με βάση τον μαγνητίτη με σχηματισμό προϊόντων πυρόλυσης (αέριο, υγρό και κωκ), (2) μερική καύση του κωκ σε CO, η οποία ανάγει τον μαγνητίτη στη μορφή βουσίτη του καταλύτη στους 800-850°C (αυτό παρέχει επίσης εισροή θερμότητας

για τη διεργασία), και (3) παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση του ατμού με τη μορφή βουσίτη του καταλύτη στους 650°C (Muradov & Veziroglu, 1991). Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης HRO, οι ενώσεις του θείου θειώνουν μερικώς τον καταλύτη οξειδίου του σιδήρου σε FeS. Παρουσία ατμού στη στήλη υδρογόνου, ο FeS μετατρέπεται σε μαγνητίτη και απελευθερώνει H₂ και H₂ S ως εξής:



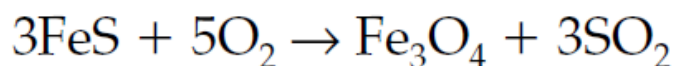
Το H₂ S μπορεί να καθαριστεί από το αέριο υδρογόνο με έτοιμες τεχνολογίες. Η κατανομή των προϊόντων της πυρόλυσης HRO στους 600°C είχε ως εξής (wt%): αέριο-25,6, κλάσμα 60-200°C-8,1, κλάσμα 200-350°C-6,1, κλάσμα >350°C-41,5, κοκ-18,7. Η απόδοση του αερίου υδρογόνου με καθαρότητα 98% που έφτασε έως και 400 L/kg HRO. Οι (Fukase & Suzuka, 1993) ανέφεραν την ανάπτυξη της διεργασίας που περιλαμβάνει την πυρόλυση HRO με παραγωγή H₂ παρουσία οξειδίων σιδήρου. Η διεργασία αποτελείται από τρία κύρια στάδια που λαμβάνουν χώρα σε FBR:

1. Στο cracker, η HRO πυρόλυση γίνεται σε καταλύτη οξειδίου του σιδήρου στους 540°C παρουσία ατμού με παραγωγή αερίου, υγρών προϊόντων, κωκ (12-16%) και υδρογόνου (από αντίδραση του βουσίτη με ατμό).

2. Στον αναγεννητή (830°C), το κοκ που εναποτίθεται στον καταλύτη οξειδώνεται εν μέρει σε CO, μειώνοντας έτσι τον μαγνητίτη σε βουσίτη. Το διοξείδιο του θείου που παράγεται από το POx του θειούχου κωκ δεσμεύεται στον καταλύτη ως εξής:



3. Στον αποθειωτή, το FeS μετατρέπεται σε μαγνητίτη με την παρουσία αέρα:



Διαπιστώθηκε ότι η ενεργότητα παραγωγής υδρογόνου των καταλυτών μειώθηκε κατά τη διάρκεια των επακόλουθων κύκλων αναγωγής και οξείδωσης. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη θα μπορούσε να

αποφευχθεί με προσεκτική εξισορρόπηση της στοιχειομετρίας των αντιδράσεων αναγωγής-οξειδωσης. Η ποσότητα του παραγόμενου H_2 εκτιμήθηκε σε $210 \text{ Nm}^3/\text{kL HRO}$ κενού (Fukase & Suzuka, 1994).

Αυτή η ποσότητα υδρογόνου είναι περίπου διπλάσια από την ποσότητα που απαιτείται για την αποθείωση του κρακεταρισμένου πετρελαίου που λαμβάνεται στο στάδιο της πυρόλυσης της διεργασίας.

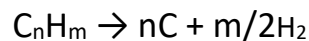
3.1.6 Αναμόρφωση πλάσματος

Υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και υδρογόνου με τη βοήθεια του ηλεκτρισμού. Σε αυτές τις διεργασίες, η ηλεκτρική ενέργεια μόνη της ή μια μικτή πηγή ενέργειας (π.χ. ηλεκτρική και χημική) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παράσχει στη διεργασία παραγωγής αερίου σύνθεσης την απαιτούμενη ενεργειακή εισροή. Η χρήση του ηλεκτρισμού επιτρέπει καλύτερο έλεγχο του εξοπλισμού παραγωγής αερίου σύνθεσης. Το εργαστήριο τεχνολογικής έρευνας της Hydro Quebec (LTE) ανέπτυξε μια προσέγγιση που βασίζεται στην από κοινού χρήση της μεταφοράς ηλεκτρονίων και της κατάλυσης. Αναπτύχθηκε ένα κινητικό μοντέλο για την ανάλυση αερίων, ομογενών και ετερογενών σύνθετων αντιδραστικών συστημάτων. Το μοντέλο επιτρέπει τον υπολογισμό των ρυθμών αντίδρασης κατά την αναζήτηση ενός υλικού με τις επιθυμητές καταλυτικές ιδιότητες στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με ηλεκτρική υποβοήθηση. Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρικού τόξου που χρησιμοποιείται και το χημικό περιβάλλον στον αντιδραστήρα του αναμορφωτή, τα συστήματα με ηλεκτρική υποβοήθηση για την παραγωγή υδρογόνου μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής: θερμικά έναντι μη θερμικού πλάσματος και οξειδωτικά έναντι συστημάτων πλάσματος χωρίς οξειδωτικά (Ram B. Gupta, 2008).

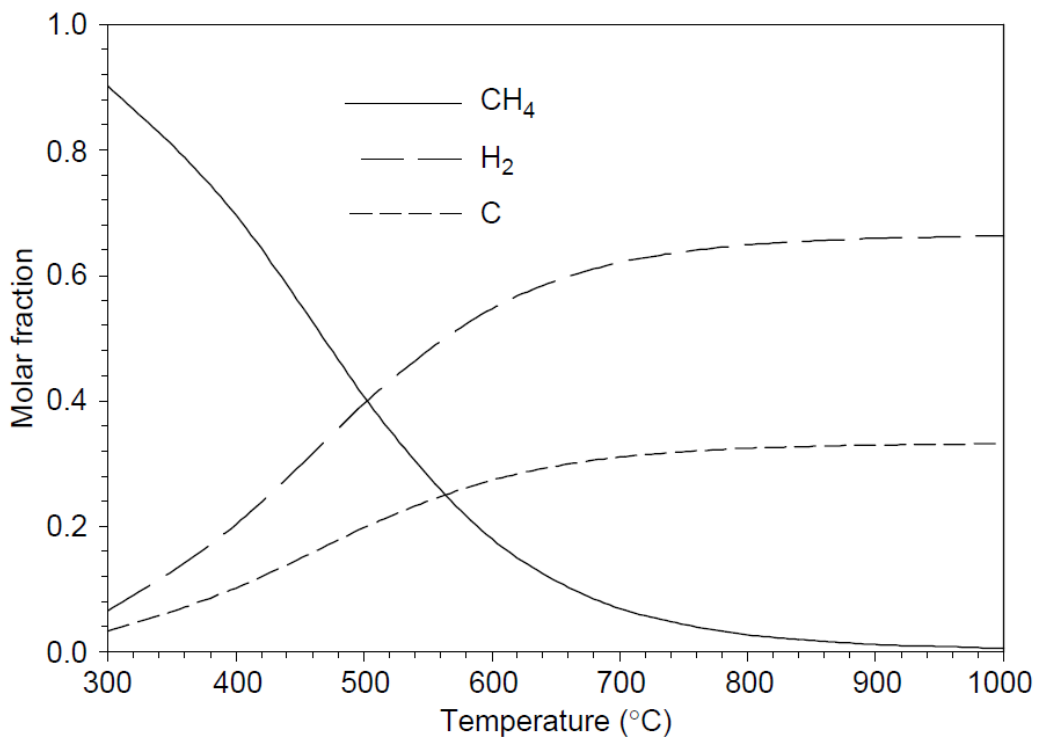
3.1.7 Μη οξειδωτική επεξεργασία υδρογονανθράκων

3.1.7.1 Θερμική αποσύνθεση του μεθανίου

Όταν οι υδρογονάνθρακες θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία, διασπώνται θερμικά στα συστατικά τους στοιχεία: υδρογόνο και άνθρακα,



Το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την πραγματοποίηση αυτής της διεργασίας εξαρτάται από τη φύση του υδρογονάνθρακα: είναι το υψηλότερο για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (αλκάνια, κυκλοαλκάνια) και χαμηλό για τους ακόρεστους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (στην πραγματικότητα, η διάσπαση του ακετυλενίου και του βενζολίου είναι εξώθερμες αντιδράσεις). Το μεθάνιο είναι ένα από τα πιο θερμικά σταθερά οργανικά μόρια.



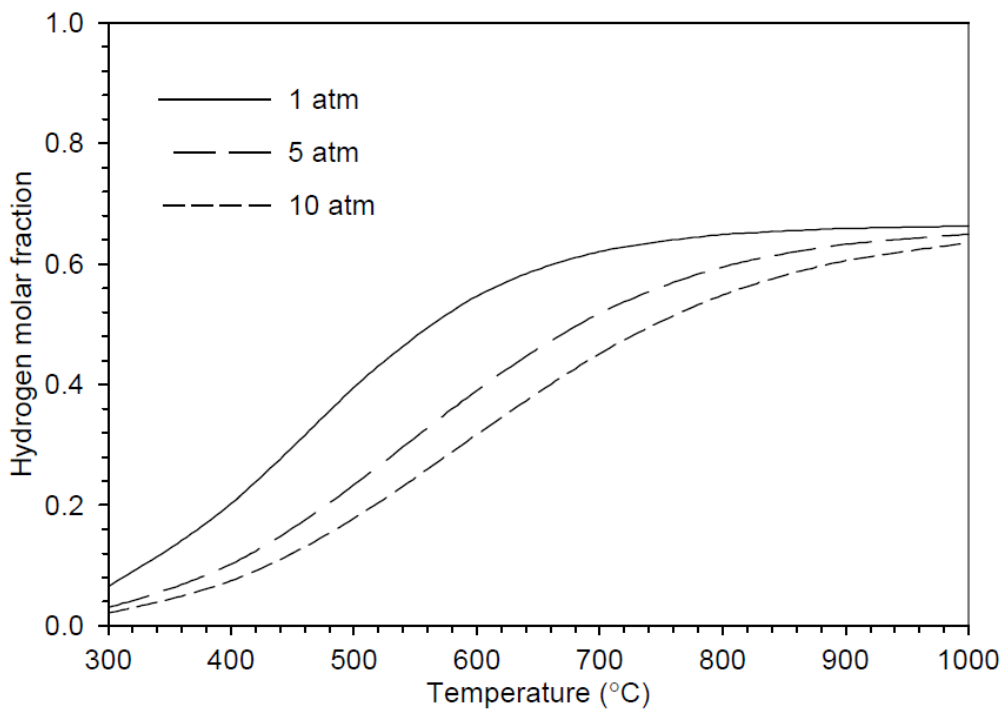
Σχήμα 15 Δεδομένα θερμοδυναμικής ισορροπίας για την αντίδραση διάσπασης του μεθανίου σε ατμοσφαιρική πίεση. (Ram B. Gupta, 2008)

Η ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H στο μεθάνιο ($E = 436 \text{ kJ/mol}$) είναι μία από τις υψηλότερες μεταξύ όλων των οργανικών ενώσεων. Η ηλεκτρονιακή του δομή (δηλαδή η έλλειψη π- και ν- ηλεκτρονίων), η έλλειψη πολικότητας και οποιαδήποτε λειτουργική ομάδα καθιστούν εξαιρετικά δύσκολη τη θερμική διάσπαση του μορίου του μεθανίου στα συστατικά του στοιχεία.

Η αντίδραση διάσπασης του μεθανίου είναι μια μέτρια ενδόθερμη διαδικασία:



Το Σχήμα 15 παρέχει τα δεδομένα θερμοδυναμικής ισορροπίας για την αντίδραση διάσπασης του μεθανίου. Σε θερμοκρασίες άνω των 800°C , τα μοριακά κλάσματα των προϊόντων υδρογόνου και άνθρακα προσεγγίζουν τη μέγιστη τιμή ισορροπίας τους.



Σχήμα 16 Θερμοδυναμικό μοριακό κλάσμα ισορροπίας του υδρογόνου σε διάφορες πιέσεις σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Ram B. Gupta, 2008).

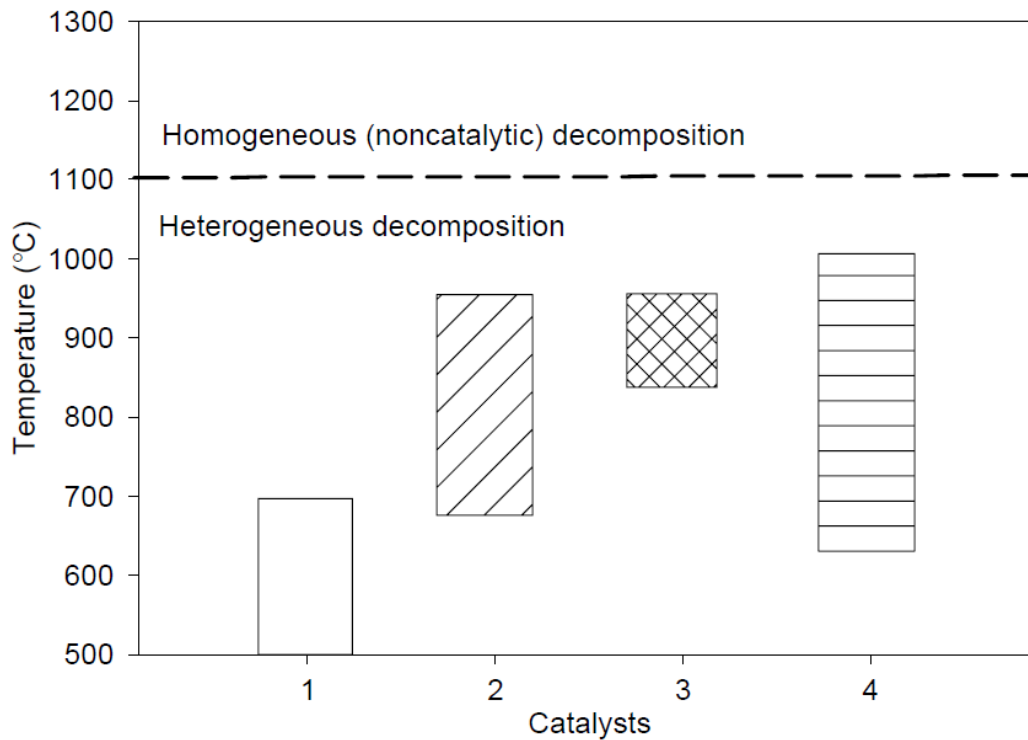
Η επίδραση της πίεσης στο μοριακό κλάσμα του H_2 σε διάφορες θερμοκρασίες παρουσιάζεται στο Σχήμα 16. Είναι προφανές ότι η απόδοση παραγωγής H_2 ευνοείται από τη χαμηλή πίεση. Η απαιτούμενη ενέργεια ανά mol παραγόμενου υδρογόνου ($37,8\text{kJ/mol H}_2$) είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνη της αντίδρασης SMR ($68,7$

kJ/mol H₂). Εκτός από το υδρογόνο ως κύριο προϊόν, η διεργασία παράγει ένα πολύ σημαντικό υποπροϊόν, τον καθαρό άνθρακα. Επειδή κατά την αντίδραση δεν σχηματίζεται CO, δεν υπάρχει ανάγκη για την αντίδραση WGS και τα ενεργοβόρα στάδια διαχωρισμού των αερίων. Από τη δεκαετία του 1950, η θερμική διάσπαση του φυσικού αερίου εφαρμόζεται για την παραγωγή αιθάλης (CB) με το υδρογόνο να αποτελεί παραπροϊόν και συμπληρωματικό καύσιμο της διεργασίας (Labrecque, 2001). Η διεργασία (που ονομάστηκε διεργασία θερμικής αιθάλης) λειτουργούσε σε ημι-συνεχή λειτουργία με τη χρήση δύο παράλληλων αντιδραστήρων που λειτουργούσαν σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Αφού ο ένας από τους αντιδραστήρες θερμάνθηκε σε θερμοκρασία πυρόλυσης περίπου 1400°C με φλόγα καυσίμου-αέρα, ο αέρας διακόπηκε και ο υδρογονάνθρακας πυρολύθηκε πάνω από τη θερμαινόμενη επαφή (πυρότουβλο) σε υδρογόνο και σωματίδια CB. Ταυτόχρονα, ο άλλος αντιδραστήρας θερμάνθηκε σε θερμοκρασία πυρόλυσης, ακολουθούμενος από την αντίστροφη ροή της πρώτης ύλης υδρογονανθράκων από τον αντιδραστήρα πυρόλυσης στον θερμαινόμενο αντιδραστήρα και η διεργασία συνεχίστηκε με κυκλική λειτουργία. Το παραγόμενο CB χρησιμοποιήθηκε κυρίως στις βιομηχανίες ελαστικών και χρωστικών ουσιών. Επί του παρόντος, η διεργασία της θερμικής αιθάλης, ως πηγή CB, έχει πολύ περιορισμένη εφαρμογή, αφού έχει αντικατασταθεί από μια αποδοτικότερη, συνεχή διεργασία που βασίζεται σε POx βαρέων πετρελαϊκών πρώτων υλών (Ram B. Gupta, 2008).

3.1.7.2 Καταλυτική αποσύνθεση μεθανίου

Επειδή η αντίδραση διάσπασης του μεθανίου απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, έχουν γίνει προσπάθειες να χρησιμοποιηθούν καταλύτες για τη μείωση της θερμοκρασίας της θερμικής διάσπασης του μεθανίου. Στο Σχήμα 17 συνοψίζονται τα αναφερόμενα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με διάφορους καταλύτες για τη διάσπαση του μεθανίου και το προτιμώμενο εύρος θερμοκρασιών. Φαίνεται ότι τα μέταλλα μετάπτωσης καταλύουν τη διάσπαση του μεθανίου σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (500-1000°C), ενώ οι καταλύτες με βάση τον άνθρακα είναι αποτελεσματικοί σε ένα κάπως υψηλότερο φάσμα θερμοκρασιών (850-950°C). Σε

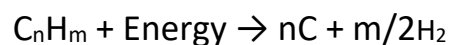
Θερμοκρασίες άνω των 1000-1100°C, η συμβολή των αντιδράσεων ελεύθερων ριζών σε αέρια φάση (ή ομογενών) που οδηγούν στη διάσπαση του μεθανίου αυξάνεται δραματικά.



Σχήμα 17 Σύνοψη δεδομένων σχετικά με τους καταλύτες διάσπασης του μεθανίου και το προτιμώμενο εύρος θερμοκρασιών. Καταλύτες: 1 = νικέλιο, 2 = σίδηρος, 3 = άνθρακας και 4 = άλλα μέταλλα μετάπτωσης (Co, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo, W). (Ram B. Gupta, 2008)

3.1.7.3 Διάσπαση υδρογονανθράκων με τη βοήθεια πλάσματος

Στόχος της διάσπασης υδρογονανθράκων με τη βοήθεια πλάσματος είναι η παραγωγή υδρογόνου και άνθρακα σε περιβάλλον χωρίς οξειδωτικά (σε αντίθεση με την POx με τη βοήθεια πλάσματος και την αναμόρφωση με ατμό που παράγουν υδρογόνο και CO₂), σύμφωνα με την ακόλουθη γενική αντίδραση:



Η διεργασία αποσύνθεσης με πλάσμα εφαρμόζεται σε οποιοδήποτε καύσιμο υδρογονανθράκων, από μεθάνιο έως βαριούς υδρογονάνθρακες. Παρόμοια με την οξειδωτική αναμόρφωση πλάσματος, οι διεργασίες διάσπασης πλάσματος χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα θερμικά και τα μη θερμικά συστήματα πλάσματος (Gaudernack & Lynum, 1998; Mizeraczyk et al., 2014).

3.1.7.4 Διεργασίες παραγωγής υδρογόνου στο διυλιστήριο

Στα διυλιστήρια, το υδρογόνο παράγεται με αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό (π.χ. SMR) ή με την ανάκτησή του από αέρια πλούσια σε υδρογόνο και απόβλητα διυλιστηρίων (που παλαιότερα χρησιμοποιούνταν ως αέρια καύσιμα για σκοπούς θέρμανσης). Με τις αυξανόμενες απαιτήσεις ποιότητας για καύσιμα μεταφοράς και άλλα προϊόντα διυλιστηρίου και με την αυξανόμενη χρήση βαρέων θειούχων πρώτων υλών, η ζήτηση του υδρογόνου εντός του διυλιστηρίου αυξάνεται (Haussinger et al., 2012). Οι ακόλουθες διεργασίες διυλιστηρίου παράγουν αέρια ρεύματα από τα οποία η ανάκτηση υδρογόνου θα μπορούσε να είναι οικονομικά βιώσιμη:

1. Διεργασίες θερμικής πυρόλυσης (π.χ. κοκκοποιητές και ιξωδοθραύστες)
2. Καταλυτική πυρόλυση
3. Καταλυτική αναμόρφωση
4. Παραγωγή ολεφινών
5. Παραγωγή ακετυλενίου

Διεργασίες θερμικής πυρόλυσης.

Στους κοκκοποιητές (cockers) και τους ιξωδοθραυστήρες (visbreakers), το βαρύ αργό πετρέλαιο και τα υπολείμματα μετατρέπονται σε πετρελαϊκό κοκ, πετρέλαιο, ελαφρά κλάσματα (βενζόλιο, νάφθα, υγραέριο) και αέριο. Ανάλογα με τη συγκεκριμένη διεργασία, το υδρογόνο είναι παρόν στα αέρια της διεργασίας σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Η διεργασία PSA ενδείκνυται καλύτερα για την ανάκτηση H_2 από αυτά τα αέρια, επειδή διαθέτουν H_2 υψηλής καθαρότητας και το απαέριο είναι κατάλληλο ως καύσιμο για σκοπούς θέρμανσης της διεργασίας. Εάν απαιτείται

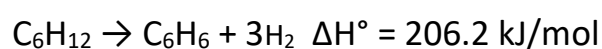
περισσότερο H₂ στο διυλιστήριο, μπορεί να παραχθεί με αναμόρφωση με ατμό ελαφρών κλασμάτων (υγραέριο και νάφθα) ή ακόμη και με αεριοποίηση πετρελαϊκού οπτάνθρακα.

Καταλυτική πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση έχει σχεδιαστεί για την παραγωγή ελαφρών προϊόντων από βαρύτερους υδρογονάνθρακες όπως το υπόλειμμα κενού. Κατά τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης, η μοριακή μάζα του κύριου κλάσματος της πρώτης ύλης μειώνεται, ενώ το υπόλοιπο μέρος μετατρέπεται σε κωκ, το οποίο εναποτίθεται στον καταλύτη. Ο καταλύτης αναγεννάται με την καύση του κοκ με αέρα, ο οποίος παρέχει επίσης την εισροή θερμότητας για τη διεργασία ενδοθερμικής πυρόλυσης. Κατά τη διάρκεια των διεργασιών πυρόλυσης (1) οι παραφίνες και τα ναφθένια μετατρέπονται σε ολεφίνες και ελαφρύτερα αλκάνια, (2) τα μονο αρωματικά αποακυλιώνονται χωρίς διάσπαση δακτυλίου και (3) τα πολυαρωματικά αποακυλιώνονται και μετατρέπονται σε κοκ (Haussinger et al., 2012). Το υδρογόνο παράγεται μόνο στην τελευταία διεργασία, ενώ οι δύο πρώτες διεργασίες παράγουν ελαφρούς υδρογονάνθρακες και, επομένως, χρειάζονται ορισμένη ποσότητα υδρογόνου. Η αύξηση της παραγωγής κωκ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής απόδοσης υδρογόνου.

Καταλυτική αναμόρφωση

Η καταλυτική αναμόρφωση είναι ένα σημαντικό βήμα για τη βελτίωση της ποιότητας της βενζίνης. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας της αναμόρφωσης, τα ναφθένια αφυδρογονώνονται σε αρωματικά. Ως αντιπροσωπευτικό παράδειγμα, το υδρογόνο παράγεται με αφυδρογόνωση κυκλοεξανίου σε βενζόλιο ως εξής:



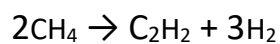
Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και ευνοείται από χαμηλή πίεση. Στην πράξη, ωστόσο, η διεργασία διεξάγεται σε πίεση 1-3 MPa (λόγω της ταυτόχρονης αντίδρασης υδρογονοπυρόλυσης) και σε θερμοκρασία 300-450°C με καταλύτες με βάση τον Pt (Haussinger et al., 2012). Η πρώτη ύλη για τη διεργασία της αναμόρφωσης πρέπει να καθαρίζεται προσεκτικά από ενώσεις S και N (κάτω από 1 ppm), οι οποίες μπορεί να καταναλώσουν σημαντικό μέρος του παραγόμενου υδρογόνου. Η τυπική σύνθεση του απαερίου από την καταλυτική αναμόρφωση της νάφθας έχει ως εξής (vol%): H₂-82, CH₄-7, C₂-5, C₃-4, and C₄-2 (Haussinger et al., 2012).

Παραγωγή ολεφινών

Κατά την παραγωγή αιθυλενίου και προπυλενίου με τη διεργασία πυρόλυσης ατμού, σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες υδρογόνου ως παραπροϊόν. Η συγκέντρωση του H₂ στα ακατέργαστα αέρια από την ατμοπυρόλυση αιθανίου, νάφθας και υδρογονωμένου αεριελαίου κενού είναι (mol%) 33, 16 και 10 αντίστοιχα. Επειδή το αιθάνιο, το αιθυλένιο, το προπάνιο και το προπυλένιο κλασματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, το υδρογόνο διαχωρίζεται συνήθως από το μεθάνιο με συμπύκνωση, κρυογονικά. Το αέριο που προκύπτει έχει την ακόλουθη σύνθεση (mol%): H₂ -80-95, CO-0,5-1, CH₄ -4,5-19 και C₂ -0,1 (Haussinger et al., 2012).

Παραγωγή ακετυλενίου

Το υδρογόνο παράγεται ως παραπροϊόν κατά την παραγωγή ακετυλενίου με θερμική πυρόλυση υψηλής θερμοκρασίας. Σε απλουστευμένη μορφή,

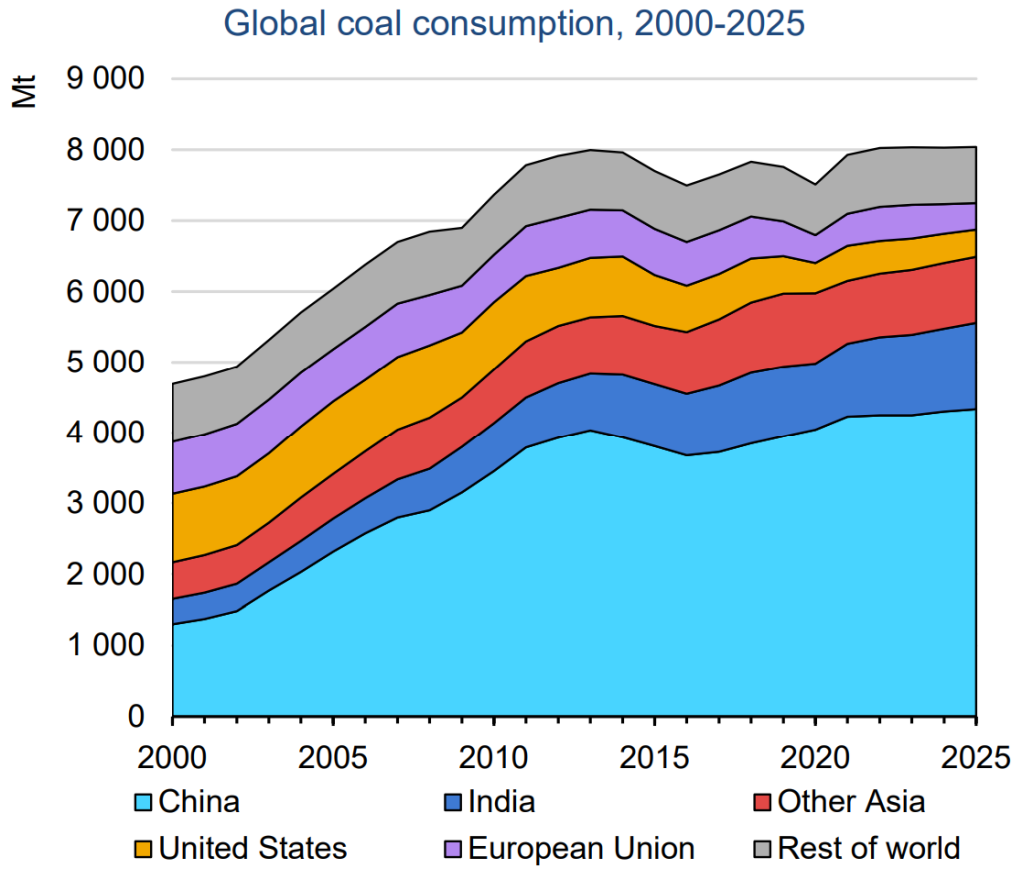


Λόγω των εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών στη ζώνη της αντίδρασης, η συγκέντρωση υδρογόνου στο αέριο πυρόλυσης είναι ιδιαίτερα υψηλή. Για παράδειγμα, η διεργασία ηλεκτρικού τόξου Hüls παράγει περίπου 3000 Nm³ υδρογόνου ανά τόνο παραγόμενου ακετυλενίου (Haussinger et al., 2012). Το ακετυλένιο διαχωρίζεται από το ακατέργαστο αέριο με απορρόφηση και το καθαρό

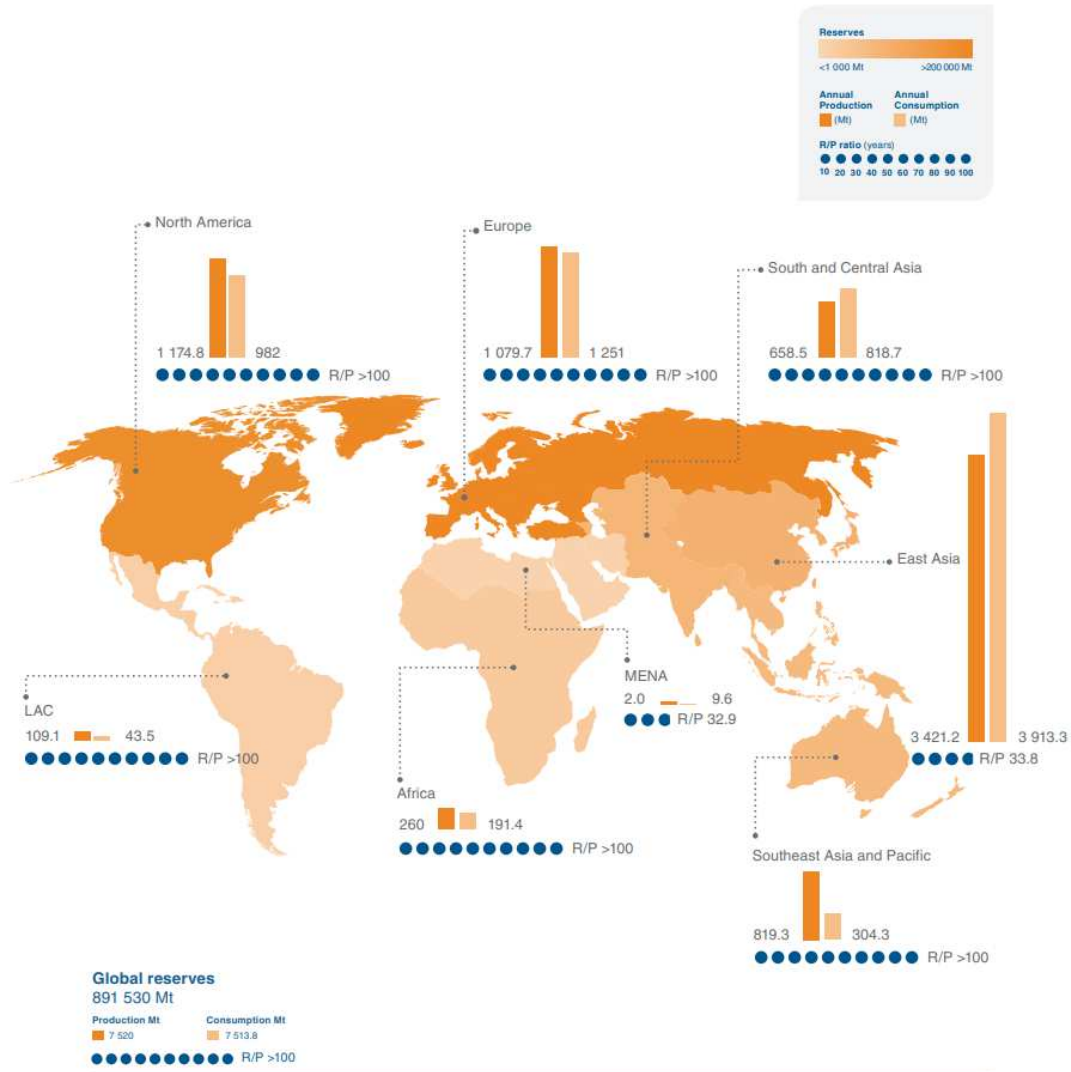
H₂ ανακτάται από το εναπομένον αέριο με κρυογενετικές διεργασίες, μερικές φορές σε συνδυασμό με διεργασίες προσρόφησης.

3.2 Διεργασίες Παραγωγής Υδρογόνου από Άνθρακα

Ο άνθρακας είναι το πιο άφθονο ορυκτό καύσιμο στη Γη και αναμένεται να συνεχίσει να αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας για τα επόμενα χρόνια. Τα κοιτάσματα άνθρακα είναι ευρέως κατανεμημένα στη Γη, και λίγες περιοχές δεν έχουν εύλογη πρόσβαση σε άνθρακα. Επί του παρόντος, περίπου το 23% της πρωτογενούς ενέργειας στον κόσμο προέρχεται από τον άνθρακα και ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας αναμένει ότι η κατανάλωση άνθρακα θα συνεχίσει να αυξάνεται στο μέλλον. Για παράδειγμα, προβλέπεται ότι το 2025 θα χρησιμοποιηθούν περίπου 8 δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα. Η ποσότητα αυτή, η οποία περιλαμβάνει τον άνθρακα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου, θα είναι σχεδόν διπλάσια από την ποσότητα που καταναλώθηκε το 2004 (Σχήμα 18). Ο άνθρακας σχηματίζεται από φυτικά υλικά με τη διαδικασία της απανθρακοποίησης, η οποία λαμβάνει χώρα κάτω από το έδαφος για μεγάλες χρονικές περιόδους. Ο άνθρακας είναι ένα πολύπλοκο μείγμα οργανικών χημικών ουσιών που αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και μικρότερες ποσότητες αζώτου και θείου, καθώς και υγρασία και ανόργανα άλατα. Ανάλογα με το βαθμό απανθρακοποίησής του, ο άνθρακας κατατάσσεται σε διάφορες τάξεις: λιγνίτης (καφέάνθρακας), υποβιτουμινικός άνθρακας, ασφαλούχος άνθρακας και ανθρακίτης, καθέννας από τους οποίους έχει διαφορετική θερμογόνο δύναμη. Στον Σχήμα 19 απεικονίζεται η κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής, ζήτησης και αποθεμάτων άνθρακα

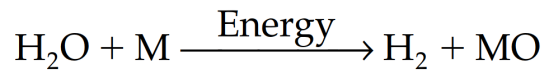


Σχήμα 18 Παγκόσμια κατανάλωση άνθρακα (IEA, 2022).

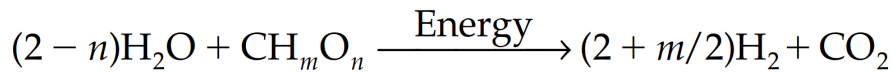


Σχήμα 19 Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής, ζήτησης και αποθεμάτων άνθρακα (World Energy Council, 2013).

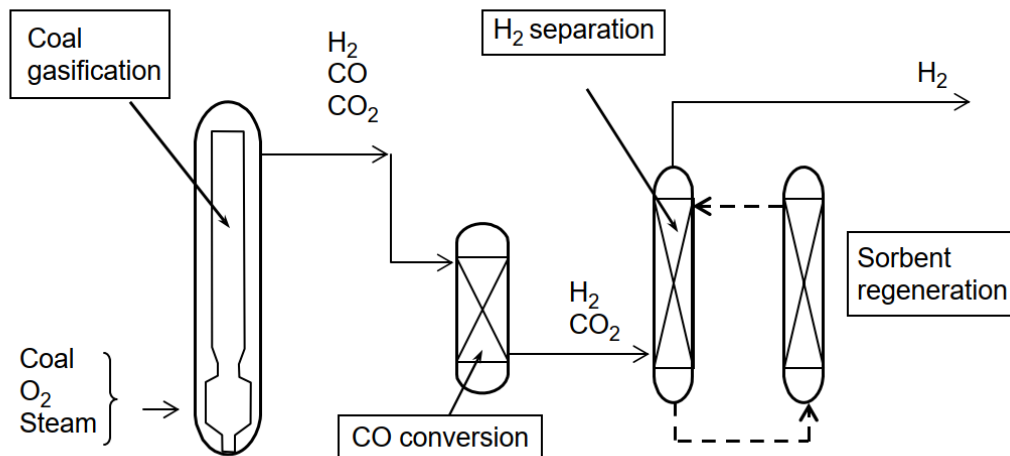
Το υδρογόνο παράγεται κυρίως από το νερό (H₂O) με τη διάσπαση του μορίου του νερού σε H₂ και O. Οι βασικές πτυχές της παραγωγής υδρογόνου από το νερό είναι η παροχή επαρκούς ενέργειας για τη διάσπαση του μορίου του νερού και ο καθορισμός του παραγόμενου υδρογόνου. Μια μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό περιλαμβάνει τη χρήση ενός αναγωγικού M σε μια αντίδραση οξειδωσης-αναγωγής.



Το M μπορεί να είναι μέταλλο ή άνθρακας, C. Ευτυχώς, ο άνθρακας C είναι εύκολα διαθέσιμος από άφθονα υλικά όπως ο άνθρακας (CH_mO_n).

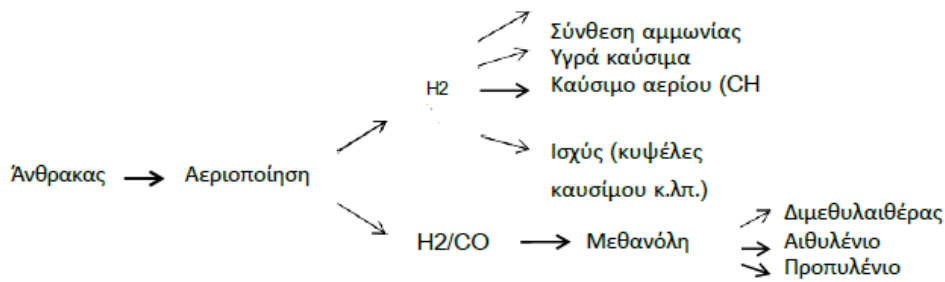


Η παραπάνω εξίσωση προσφέρει μια μέθοδο μεγάλης κλίμακας για την παραγωγή υδρογόνου από νερό και άνθρακα, τα οποία λαμβάνονται εύκολα και ανέξοδα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών σε υδρογόνο παγκοσμίως. Η παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία, κατά την οποία το O₂ ή ο ατμός περνάει πάνω από άνθρακα για να παραχθεί ένα μείγμα H₂, CO και CO₂ από το οποίο διαχωρίζεται το H₂ (Σχήμα 20). Τις τελευταίες δεκαετίες, το υδρογόνο από άνθρακα χρησιμοποιείται κυρίως σε περιοχές για την παραγωγή χημικών προϊόντων όπως αμμωνία, μεθανόλη, μεθάνιο και προϊόντα Fischer-Tropsch (Σχήμα 21) (Ram B. Gupta, 2008).



Σχήμα 20 Παραγωγή υδρογόνου από αεριοποίηση άνθρακα (Ram B. Gupta, 2008).

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου



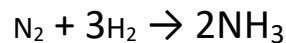
Σχήμα 21 Τρέχουσες χρήσεις του υδρογόνου που προέρχεται από άνθρακα (Ram B. Gupta, 2008).

Αν και η παραγωγή του υδρογόνου από άνθρακα δεν είναι τόσο αποδοτική όσο η παραγωγή υδρογόνου από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, ο άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκεί όπου το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο δεν είναι άμεσα διαθέσιμα και όπου ο άνθρακας είναι άφθονος.

3.2.1 Διεργασίες που χρησιμοποιούν υδρογόνο προερχόμενο από άνθρακα

3.2.1.1 Σύνθεση της αμμωνίας

Η αμμωνία συντίθεται από υδρογόνο και άζωτο με βάση την παρακάτω αντίδραση:

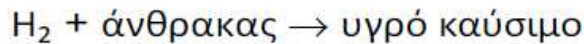


Το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου για τη σύνθεση της αμμωνίας προέρχεται από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο- ωστόσο, στην Ασία, τη Βόρεια Αμερική και την Ανατολική Ευρώπη, όπου το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο δεν είναι διαθέσιμα και όπου ο άνθρακας είναι άφθονος, έχουν τεθεί σε λειτουργία ορισμένες οικονομικά αποδοτικές εγκαταστάσεις αεριοποίησης άνθρακα.

3.2.1.2 Σύνθεση υγρού καυσίμου

Άμεση υγροποίηση άνθρακα

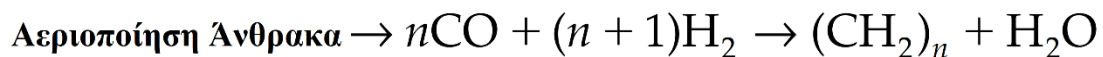
Τα υγρά καύσιμα μπορούν να συντεθούν με την άμεση αντίδραση μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου.



Οι πιο γνωστές διεργασίες είναι η IGOR (Γερμανία), η HTI (Αμερική) και η NEDOL(Ιαπωνία). Ο Οργανισμός Ανάπτυξης Νέας Ενέργειας και Βιομηχανικής Τεχνολογίας(NEDO) ολοκλήρωσε μια πιλοτική μονάδα υγροποίησης άνθρακα 150 τόνων ανά ημέρα το 1998. Η Shenhua Group Corporation κατασκευάζει μια εμπορική μονάδα 4000 τόνων άνθρακα ανά ημέρα (1 Mt πετρελαίου/έτος) στην Κίνα (Ram B. Gupta, 2008).

Έμμεση υγροποίηση άνθρακα

Η έμμεση υγροποίηση άνθρακα είναι μια τεχνολογία κατά την οποία ο άνθρακας πρώτα αεριοποιείται σε αέριο σύνθεσης ("syngas", $\text{CO} + \text{H}_2$), το οποίο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση υγρού καυσίμου με τη διαδικασία Fischer-Tropsch.

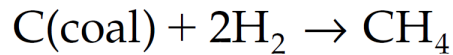


Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται κυρίως από τη Sasol, στην Νότια Αφρική.

3.2.1.3 Παραγωγή μεθανίου από άνθρακα

Άμεση μεθανοποίηση άνθρακα

Η άμεση παραγωγή μεθανίου από άνθρακα ονομάζεται υδρογονοποίηση άνθρακα. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες για την παραγωγή αερίου πόλης από άνθρακα. Η κύρια αντίδραση στην υδροαεριοποίηση άνθρακα είναι:



Έμμεση μεθανοποίηση άνθρακα

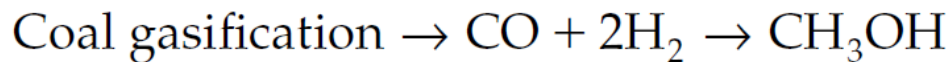
Σε αυτή τη διαδικασία, ο άνθρακας αεριοποιείται πρώτα σε CO και H₂, τα οποία αντιδρούν στη συνέχεια για να σχηματίσουν CH₄ ως εξής:



Εργαστηριακά και πιλοτικά έργα έχουν αποδείξει τη δυνατότητα παραγωγής αερίου υψηλής θερμιδικής αξίας από άνθρακα (Ram B. Gupta, 2008).

3.2.2 Παραγωγή μεθανόλης από άνθρακα

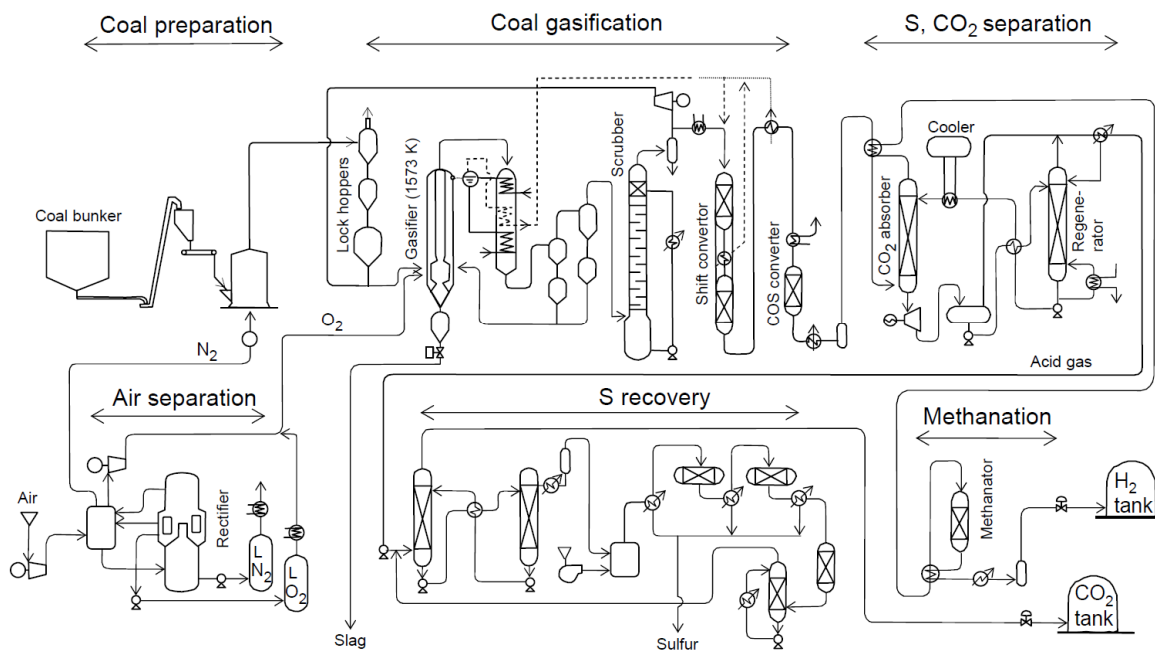
Η μεθανόλη μπορεί να συντεθεί από αέριο σύνθεσης που προέρχεται από άνθρακα.



Αν και η περισσότερη μεθανόλη παράγεται από φυσικό αέριο, έχουν τεθεί σε λειτουργία ορισμένες οικονομικά αποδοτικές εγκαταστάσεις παραγωγής αερίου άνθρακα σε περιοχές όπου το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο δεν είναι άμεσα διαθέσιμα και όπου ο άνθρακας είναι άφθονος. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται απευθείας σε κλιβάνους ή αναμιγνύεται με βενζίνη για την τροφοδοσία αυτοκινήτων και αποτελεί επίσης σημαντικό υλικό για την παραγωγή DME και πλαστικών (διεργασίες μεθανίου σε ολεφίνη [MTO] και μεθανίου σε προπυλένιο [MTP]) (Ram B. Gupta, 2008).

3.2.3 Τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης που περιέχει υδρογόνο με την αεριοποίηση του άνθρακα, τον καθαρισμό του αερίου, την αντίδραση μετατόπισης του CO και τη μεθανοποίηση απεικονίζεται στο Σχήμα 22. Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία, αλλά δεν είναι ακόμη οικονομικά ανταγωνιστική σε σχέση με την αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου (LPG) ή της νάφθας για την παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, ένας αριθμός οικονομικά αποδοτικών εγκαταστάσεων αεριοποίησης άνθρακα έχει τεθεί σε λειτουργία σε περιοχές όπου το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο δεν είναι άμεσα διαθέσιμα και όπου ο άνθρακας είναι άφθονος. Για παράδειγμα, η Sasol (Νότια Αφρική) χρησιμοποιεί άνθρακα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης για τη σύνθεση της βενζίνης (Fischer-Tropsch).



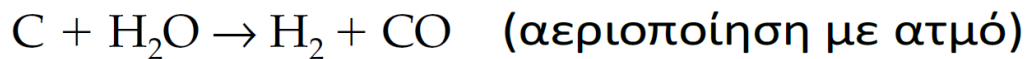
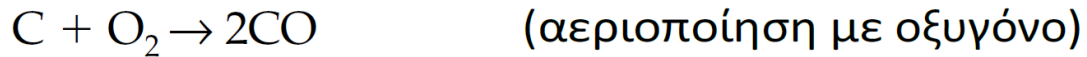
Σχήμα 22 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα (Ram B. Gupta, 2008).

Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η πλήρης διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα. Η διαδικασία αποτελείται από τα ακόλουθα στοιχεία: προετοιμασία άνθρακα, διαχωρισμός αέρα, αεριοποίηση άνθρακα, ψύξη του syngas, μετατροπή του CO σε CO₂, διαχωρισμός CO₂ / θείου, ανάκτηση θείου, και μεθανοποίηση.

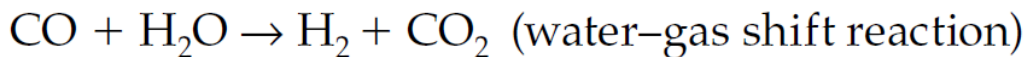
Παρακάτω θα εστιάσουμε στις τρέχουσες τεχνολογίες αεριοποίησης άνθρακα.

3.2.3.1 Αεριοποίηση άνθρακα

Σε έναν αεριοποιητή, ο άνθρακας (στερεός άνθρακας) μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης με τις ακόλουθες αντιδράσεις αεριοποίησης:

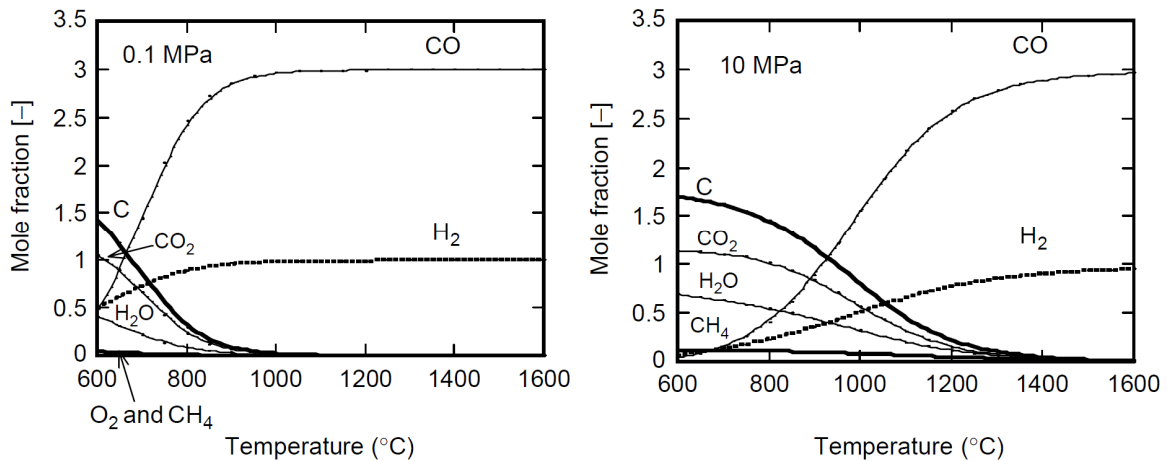


Η αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (WGS- Water Gas shift) στην αέρια φάση είναι μια σημαντική αντίδραση που ελέγχει την ισορροπία μεταξύ CO, H₂, CO₂ και H₂O.



Στο Σχήμα 23 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά ισορροπίας για το σύστημα αντίδρασης C-O₂-H₂O. Για να ευνοηθεί η παραγωγή CO και H₂ από τον άνθρακα, οι αντιδράσεις πρέπει να διεξάγονται σε συγκριτικά χαμηλή πίεση και θερμοκρασία. Ωστόσο, κατά την πραγματική παραγωγή, η σύνθεση των χημικών ουσιών πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές πιέσεις CO και H₂ και, επομένως, ο αεριοποιητής θα πρέπει να λειτουργεί σε υψηλή πίεση και υψηλή θερμοκρασία για να επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση της διεργασίας. Ένα ιδιαίτερο πρόβλημα στην αεριοποίηση είναι η τέφρα του άνθρακα. Η περιεκτικότητα του άνθρακα σε τέφρα είναι περίπου 10% ή περισσότερο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η τέφρα υφίσταται αλλαγή φάσης, από στερεό σε ένα ενδιάμεσο μαλακό στάδιο σαν υγρό. Επειδή η μαλακωμένη τέφρα έχει υψηλό ιξώδες και προσκολλάται στο τοίχωμα του αεριοποιητή, με αποτέλεσμα να υπάρχουν δυσκολίες στην παραγωγή. Η αεριοποίηση του άνθρακα πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασία κάτω ή πάνω

από το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο μαλακώνει η τέφρα. Ένας αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης χρησιμοποιείται για την αεριοποίηση του άνθρακα κάτω από τη θερμοκρασία μαλάκυνσης της τέφρας, ενώ ένας αεριοποιητής παρασυρόμενης κλίνης χρησιμοποιείται πάνω από τη θερμοκρασία μαλάκυνσης της τέφρας.



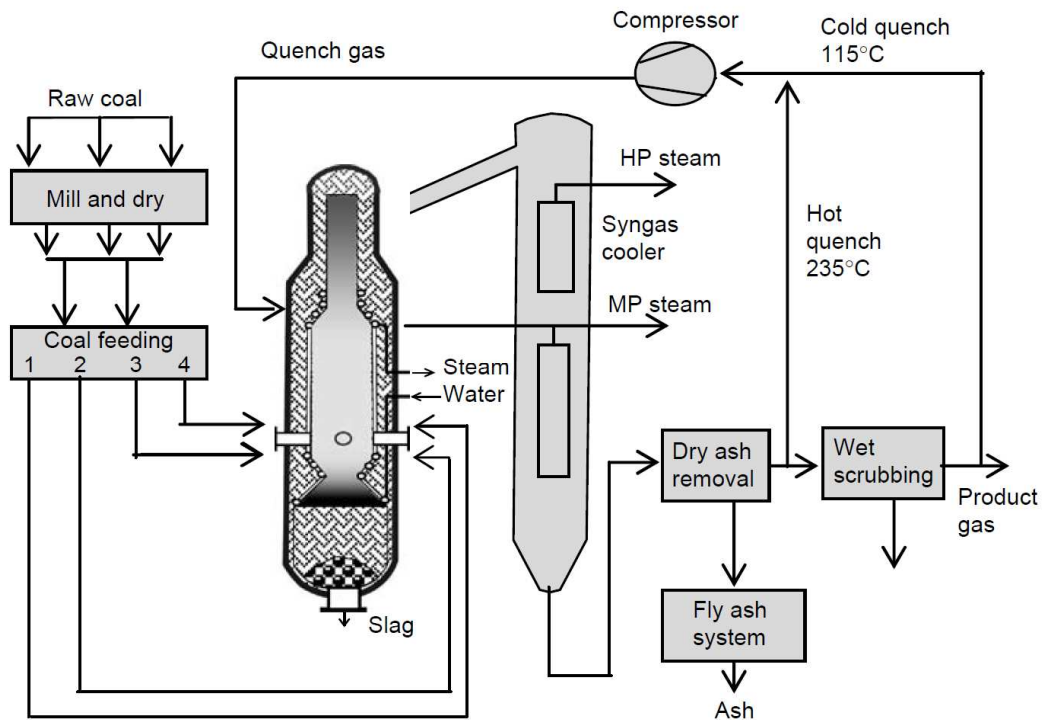
Σχήμα 23 Καμπύλες ισορροπίας για το σύστημα αντίδρασης C-O₂-H₂O σε συνολική πίεση 0,1 και 10 MPa (C/O₂/H₂O = 3/1/1 mol) (Ram B. Gupta, 2008).

3.2.3.2 Τεχνολογία αεριοποίησης με παρασυρόμενη κλίνη

Ο άνθρακας περιέχει διάφορα συστατικά που πρέπει να αφαιρεθούν ή να τροποποιηθούν σημαντικά για να προκύψουν αποδεκτά καύσιμα αέρια. Η θερμότητα πρέπει να προστεθεί και να αφαιρεθεί σε διάφορα στάδια της διαδικασίας. Τέλος, επειδή ο άνθρακας είναι στερεό, πρέπει να εφαρμόζονται ειδικές τεχνικές για την εισαγωγή του στον αεριοποιητή, ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή με τα αντιδρώντα αέρια και να απομακρύνεται η τέφρα. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι αεριοποιητών: Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης και αεριοποιητές με παρασυρόμενη κλίνη (Shell, Texaco-General Electric-GE)]. Η ακόλουθη ενότητα επικεντρώνεται στις τεχνολογίες αεριοποίησης της Shell και της Texaco.

3.2.3.2.1 Τεχνολογία αεριοποίησης Shell

Η διεργασία αεριοποίησης της Shell βασίζεται σε έναν αεριοποιητή με παρασυρόμενη ανοδική ροή, εισαγωγή οξυγόνου και σκωρίαση με χρήση συστήματος ξηρής τροφοδοσίας, στο οποίο ο κονιοποιημένος άνθρακας εισάγεται στον αεριοποιητή με αέριο άζωτο. Ο αεριοποιητής είναι εξοπλισμένος με πολλαπλούς καυστήρες διαμορφωμένους σε ζεύγη και ένα εσωτερικό τοίχωμα μεμβράνης που αποτελείται από σωλήνες μέσω των οποίων κυκλοφορεί νερό. Μια ξεχωριστή μονάδα διαχωρισμού αέρα παρέχει οξυγόνο για την αεριοποίηση και άζωτο για τη μεταφορά του άνθρακα. Το αέριο σύνθεσης που εξέρχεται από τον αεριοποιητή αποσβένεται από κρύο, ανακυκλωμένο αέριο σύνθεσης και ψύχεται περαιτέρω σε έναν ψύκτη αερίου σύνθεσης. Το ακατέργαστο αέριο σύνθεσης καθαρίζεται με φιλτράρισμα και πλύση με νερό για την απομάκρυνση της υπτάμενης τέφρας και με επεξεργασία όξινων αερίων, συμπεριλαμβανομένης της ανάκτησης θείου. Τα κύρια χαρακτηριστικά της διεργασίας αεριοποίησης της Shell απεικονίζονται στο Σχήμα 24. Η διεργασία της Shell χρησιμοποιεί αεριοποίηση με μερικό οξυγόνο. Επειδή δεν υπάρχει επαρκές οξυγόνο για πλήρη καύση (χρησιμοποιείται το 20-30% του οξυγόνου που απαιτείται για πλήρη καύση), μόνο ένα μέρος του άνθρακα οξειδώνεται πλήρως σε CO_2 . Η θερμότητα που απελευθερώνεται από αυτή την καύση παρέχει το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που απαιτείται για τις ενδόθερμες αντιδράσεις αεριοποίησης του άνθρακα και αυξάνει τη θερμοκρασία του αεριοποιητή. Συνήθως προστίθεται λίγος ατμός για να αποφευχθεί η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 24 Κύρια χαρακτηριστικά της διαδικασίας αεριοποίησης άνθρακα της Shell.

Η αντιδραστικότητα του άνθρακα και η τάση συσσωμάτωσης είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την επιλογή της τεχνολογίας αεριοποίησης του άνθρακα. Το αέριο σύνθεσης περιέχει περίπου 80-83% της ενέργειας της τροφοδοσίας άνθρακα (απόδοση ψυχρού αερίου). Αυτή η υψηλή απόδοση οφείλεται στην υψηλή μετατροπή του άνθρακα (>96%) κατά την αεριοποίηση (Σχήμα 25)

Coal Used in the Shell Gasifier

Moisture	3.7–34%
Ash	0.5–30%
Sulfur	0.5–5.2%
High heating value	23–33 MJ/kg
Ash melting point	1090–1500°C

Consumption of Feedstock and Utility during Shell Gasification

Coal (18 wt% ash and 28 MJ/kg high heating value; both moisture free)	0.59 kg/Nm ³ (CO + H ₂)
Oxygen	0.48 kg/Nm ³ (CO + H ₂)

Gas Products from the Shell Gasifier

Gases	Volume (%)
H ₂	26.7
CO	63.3
CO ₂	1.5
H ₂ O	2.0
H ₂ S	1.3
N ₂	4.1
Ar	1.1
CH ₄	0.0

Σχήμα 25 Σύσταση, κατανάλωση και προϊόντα διεργασίας αεριοποίησης άνθρακα της Shell (Hailong, 2004).

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας αεριοποίησης της Shell ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1970, κυρίως λόγω των υψηλών τιμών του πετρελαίου και της στρατηγικής σημασίας που είχε η εξασφάλιση αξιόπιστου εφοδιασμού με πρώτη ύλη μακροπρόθεσμα. Το 1987 τέθηκε σε λειτουργία μια μεγαλύτερη μονάδα στο συγκρότημα παραγωγής Deer Park της Shell Oil κοντά στο Χιούστον. Η μονάδα αυτή σχεδιάστηκε για την αεριοποίηση 250 τόνων/ημέρα ασφαλούχου άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο ή 400 τόνων/ημέρα άνθρακα υψηλής υγρασίας ως λιγνίτη. Το 1998 τέθηκε σε λειτουργία ένας αεριοποιητής 2000 τόνων/ημέρα της Shell στο Demkolec για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με συνδυασμένο κύκλο αεριοποίησης (IGCC). Επί του παρόντος, η αεριοποίηση της Shell χρησιμοποιείται κυρίως στην Κίνα για την παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης και προϊόντων μετατροπής άνθρακα σε υγρό (CTL).

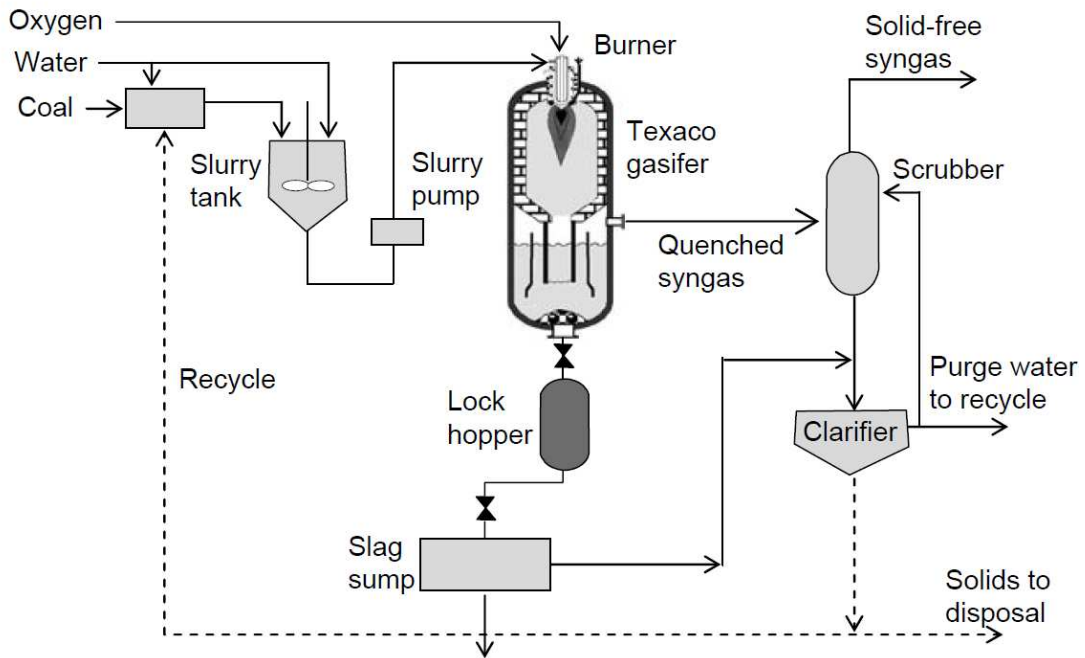
3.2.3.2.2 Τεχνολογία αεριοποίησης Texaco (GE)

Η διεργασία αεριοποίησης της Texaco (GE) χρησιμοποιεί έναν αεριοποιητή καθοδικής ροής με εισροή πολτού που βασίζεται σε σχεδιασμό παρόμοιο με αυτόν ενός αεριοποιητή φυσικού αερίου ή βαρέως υπολειμματικού μαζούτ (Σχήμα 27). Ένα αιώρημα κονιοποιημένου άνθρακα και νερού τροφοδοτείται στον αεριοποιητή από την κορυφή μέσω μιας αντλίας αιωρήματος. Το οξυγόνο εισάγεται επίσης μέσω της κορυφής του αεριοποιητή και προστίθεται ατμός για τη συγκράτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Ο χρόνος παραμονής στον αεριοποιητή είναι μερικά δευτερόλεπτα. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αντίδρασης (1573-1773 K), το αέριο προϊόν αποτελείται κυρίως από CO και H₂ (Σχήμα 26). Το αέριο και τα μη μετατρέπόμενα στερεά από τον πυθμένα του θαλάμου του αεριοποιητή ψύχονται με νερό. Η σκωρία στερεοποιείται και απομακρύνεται περιοδικά από τον πυθμένα του δοχείου μέσω μιας χοάνης κλεισίματος. Το 1956, κατασκευάστηκε ένας αεριοποιητής 100 τόνων/ημέρα της Texaco στο Morgantown Ordnance Works στη Δυτική Βιρτζίνια. Το 1980, κατασκευάστηκε κοντά στο Dagget της Καλιφόρνιας μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας IGCC ισχύος 100 MW (1000 t/ημέρα) που χρησιμοποιεί τη διαδικασία αεριοποίησης της Texaco. Το 2004, η GE απέκτησε την τεχνολογία αεριοποίησης της Texaco (Ram B. Gupta, 2008).

Gas Products from the Texaco (GE) Gasifier

Gases	Volume (%)
H ₂	34
CO	48
CO ₂	17
N ₂ + Ar	1

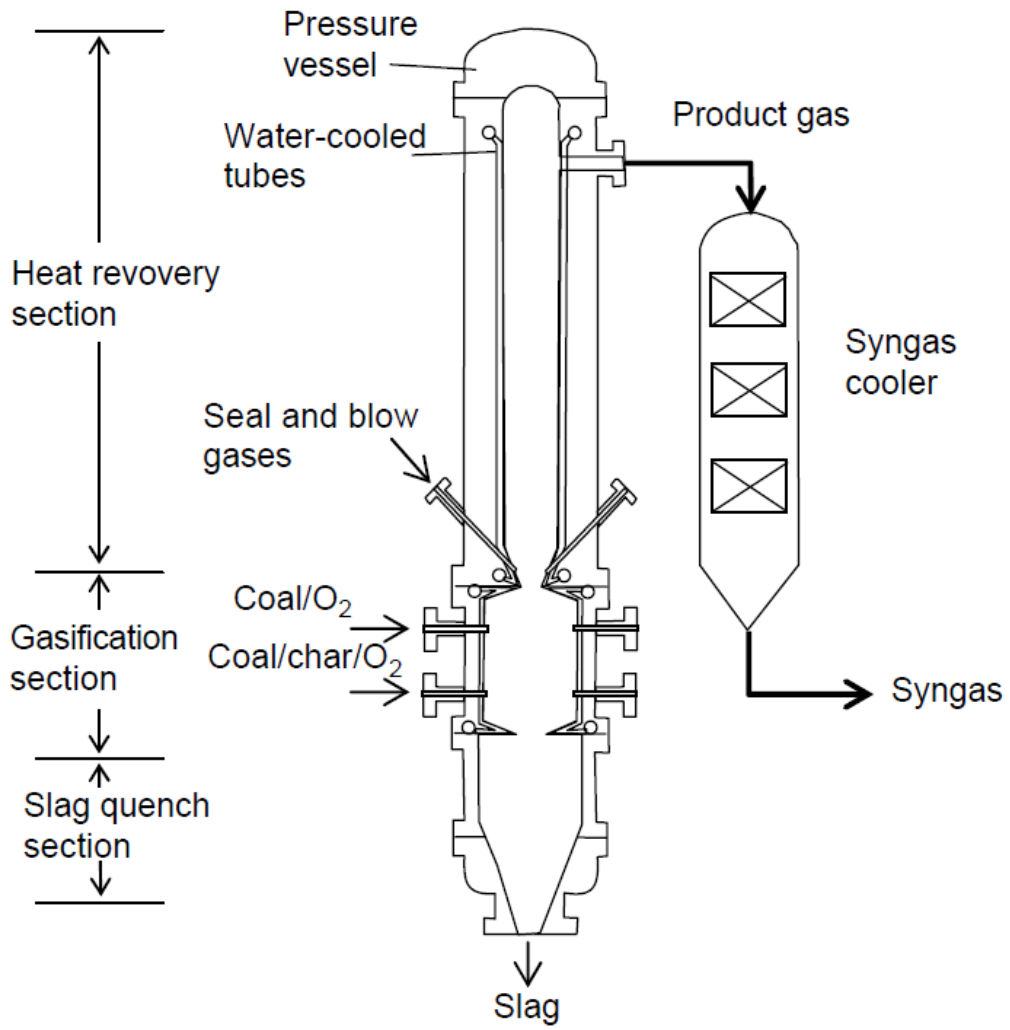
Σχήμα 26 Προϊόντα αεριοποιητή Texaco (Ram B. Gupta, 2008).



Σχήμα 27 Διαδικασία αεριοποίησης της Texaco (GE) (Ram B. Gupta, 2008).

3.2.3.2.3 Τεχνολογία αεριοποίησης EAGLE

Η EAGLE είναι μια τεχνολογία αεριοποίησης άνθρακα με εισροή (150 τόνοι/ημέρα). Η τεχνολογία αεριοποίησης EAGLE είναι ευρέως εφαρμόσιμη για την παραγωγή διαφόρων χημικών προϊόντων, υδρογόνου, συνθετικών υγρών καυσίμων και ηλεκτρικής ενέργειας. Ο αεριοποιητής EAGLE (Σχήμα 28) είναι ένας παρασυρόμενος αεριοποιητής ανοδικής ροής με καυστήρα στροβιλισμού δύο σταδίων σε ενιαίο θάλαμο. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής απόδοσης έχει επιτευχθεί συνδυάζοντας την τεχνολογία αεριοποίησης EAGLE με αεριοστρόβιλους, ατμοστρόβιλους και κυψέλες καυσίμου.



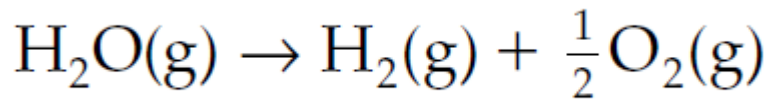
Σχήμα 28 Αεριοποιητής EAGLE (Ram B. Gupta, 2008).

3.3 Παραγωγή υδρογόνου από Πυρηνική Ενέργεια

Η παραγωγή υδρογόνου από νερό με χρήση πυρηνικής ενέργειας αποτελεί μια από τις πιο ελκυστικές ενεργειακές στρατηγικές μηδενικών εκπομπών και τη μόνη που είναι πρακτική σε σημαντική κλίμακα. Πρόσφατα, παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για την παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση θερμότητας ενός αερόψυκτου αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας (HTGR), ή αλλιώς αντιδραστήρα πολύ υψηλής θερμοκρασίας (VHTR). Ο HTGR είναι ιδιαίτερα ελκυστικός επειδή έχει μοναδική ικανότητα, μεταξύ των πιθανών επιλογών πυρηνικής ενέργειας μελλοντικής γενιάς, να παράγει θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας, ιδανική για την παραγωγή υδρογόνου με πυρηνική θέρμανση, εκτός του ότι είναι εγγενώς και παθητικά ασφαλής και βραχυπρόθεσμα αναπτύξιμος. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου με HTGR, η ηλεκτρόλυση ατμού υψηλής θερμοκρασίας (HTE) και η θερμοχημική διάσπαση του νερού με τη διαδικασία ιωδίου-θείου (IS), καθώς και η σύνδεση των μεθόδων αυτών με τον HTGR για την οικονομική και ασφαλή παραγωγή υδρογόνου από πυρηνική ενέργεια.

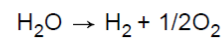
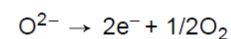
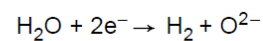
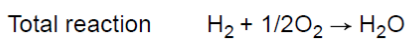
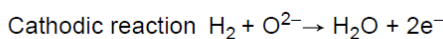
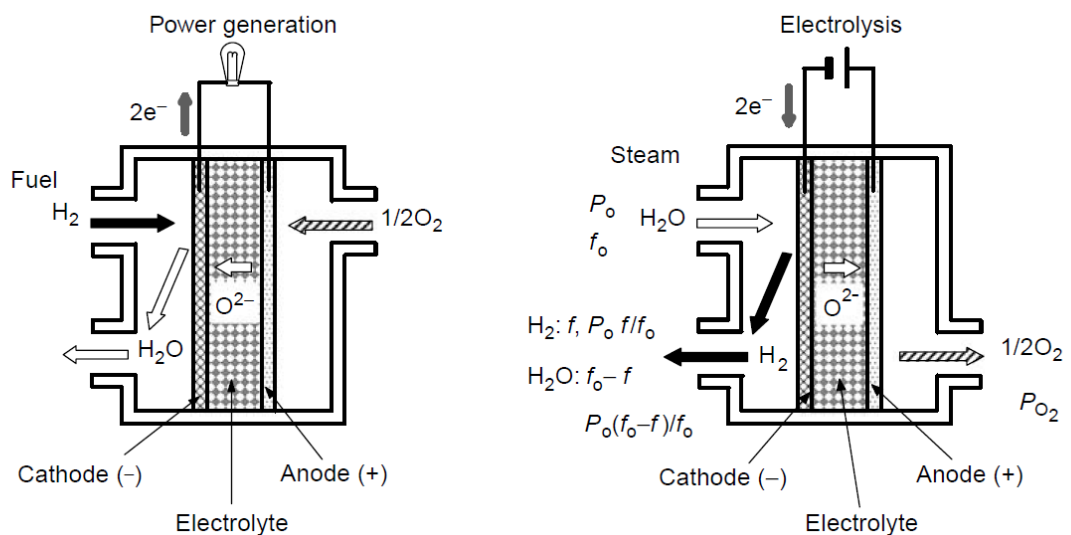
3.3.1 Ηλεκτρόλυση ατμού υψηλής θερμοκρασίας

Η διαδικασία της HTE είναι μια αντίστροφη αντίδραση της κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC): ένας ιοντικός αγωγός οξυγόνου χρησιμοποιείται συνήθως ως ηλεκτρολύτης στερεού οξειδίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 29. Ο ατμός (H_2O) διαλύεται στην κάθοδο με μόρια υδρογόνου (H_2) που σχηματίζονται στην κάθοδο, ενώ τα ιόντα οξυγόνου μεταναστεύουν ταυτόχρονα μέσω κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του ηλεκτρολυτικού υλικού. Μόρια οξυγόνου (O_2) σχηματίζονται στην επιφάνεια της ανόδου με την απελευθέρωση ηλεκτρονίων: $O_2^- \rightarrow 1/2O_2(g) + 2e^-$. Τα προϊόντα, υδρογόνο και οξυγόνο, διαχωρίζονται από τον αεροστεγή ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις στα δύο ηλεκτρόδια αθροίζονται ως εξής:

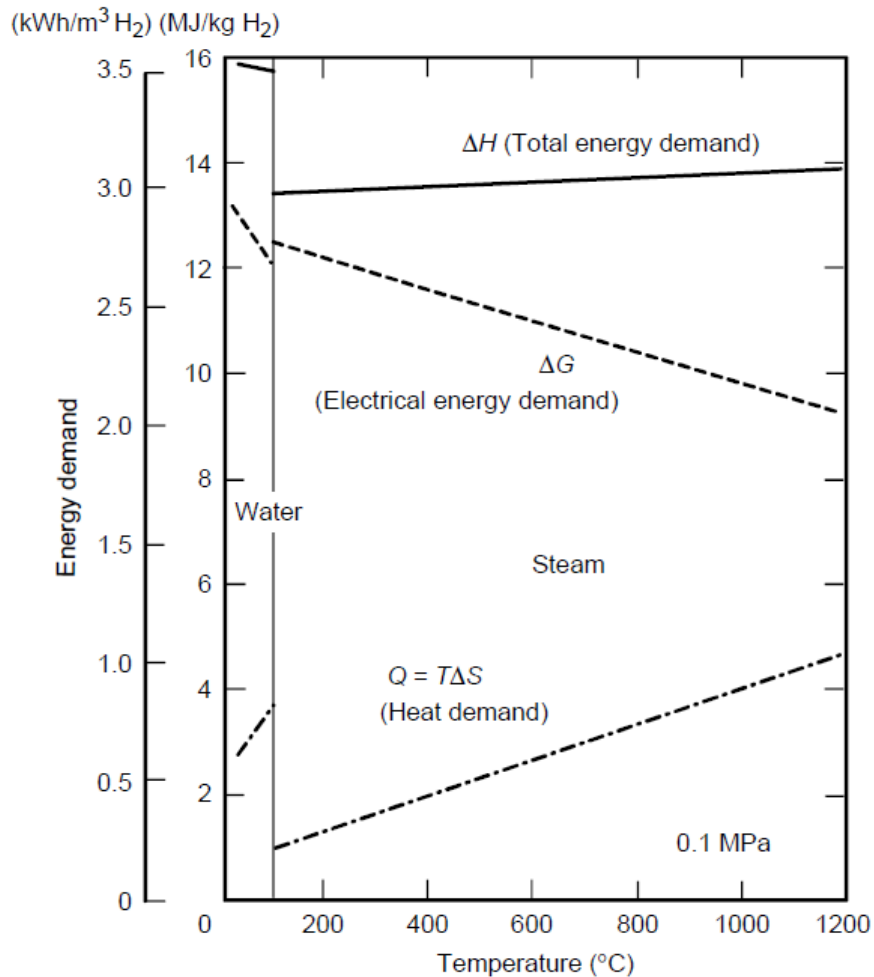


Στην παραπάνω αντίδραση, η θεωρητική ζήτηση ενέργειας (ΔH) για τη διάσπαση του νερού και του ατμού είναι το άθροισμα της ενέργειας Gibbs (ΔG) και της θερμικής ενέργειας ($T\Delta S$). Στο Σχήμα 30 παρουσιάζεται η ενεργειακή ζήτηση για την ηλεκτρόλυση νερού και ατμού. Η απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας, ΔG , μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο σχήμα- ο λόγος της ΔG προς τη ΔH είναι περίπου 93% στους 100°C και περίπου 70% στους 1000°C. Συνεπώς, η ΗΤΕ απαιτεί λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου από τη συμβατική ηλεκτρόλυση νερού. Η αντίδραση αυτή μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$



Σχήμα 29 Αρχή της ηλεκτρόλυσης ατμού υψηλής θερμοκρασίας (αντίστροφη αντίδραση του SOFC) (Ram B. Gupta, 2008).



Σχήμα 30 Ζήτηση ενέργειας για ηλεκτρόλυση νερού και ατμού (Ram B. Gupta, 2008)

3.3.2 Θερμοχημική διάσπαση νερού με τον κύκλο ιωδίου-θείου

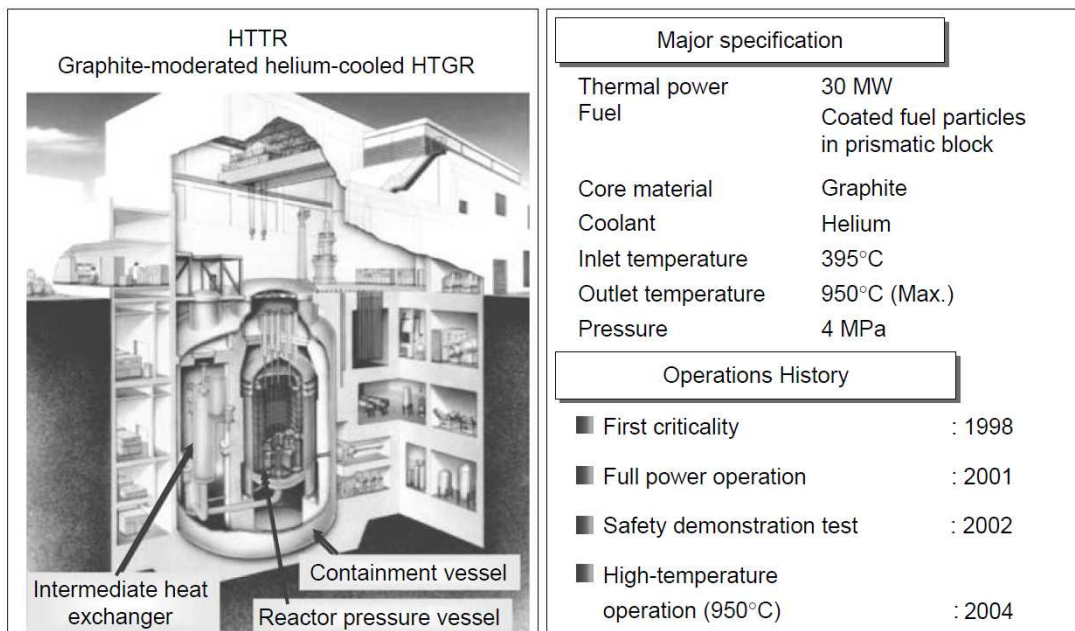
Ο θερμοχημικός κύκλος διάσπασης νερού μελετήθηκε για πρώτη φορά από τον Funk (Funk & Reinstrom, 1966) και ένα πραγματικό παράδειγμα προτάθηκε από ερευνητές του CEC, στην εγκατάσταση του JRC Ispra, στις αρχές της δεκαετίας του 1970 (Beghi, 1986). Έκτοτε, έχουν προταθεί διάφοροι θερμοχημικοί κύκλοι που υποθέτουν ως πηγή θερμότητας το HTGR, το οποίο μπορεί να παρέχει θερμότητα με μέγιστη θερμοκρασία κοντά στους 1000°C. Μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1980, οι δραστηριότητες στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική επιβραδύνθηκαν σύμφωνα με την επιβράδυνση των έργων HTGR. Πρόσφατα, ωστόσο, με το αναδυόμενο

ενδιαφέρον για το "σύστημα ενέργειας υδρογόνου" σύμφωνα με την πρόοδο της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου, η θερμοχημική μέθοδος προσελκύει και πάλι αυξανόμενο ενδιαφέρον. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Γαλλία, την Κορέα, καθώς και την Ιαπωνία, συνεχίζεται η E&A για τη θερμοχημική διαδικασία διάσπασης του νερού, ιδίως για τον κύκλο IS (Shiozawa et al., 2006).

3.3.3 Παραγωγή υδρογόνου με αντιδραστήρα πολύ υψηλής θερμοκρασίας

Ο VHTR είναι σε θέση να αναλάβει τον παραδοσιακό ρόλο της πυρηνικής ενέργειας, δηλαδή την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τύπων πυρηνικών αντιδραστήρων. Το κυριότερο πλεονέκτημα μεταξύ αυτών είναι η μοναδική ικανότητά του να παράγει θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας περίπου 950°C, η οποία αυξάνει τη θερμική απόδοση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στο 50% με τον κύκλο Brayton από το σημερινό 34% στον αντιδραστήρα ελαφρού νερού με κύκλο Rankine και επεκτείνει το ρόλο της πυρηνικής ενέργειας σε διάφορους άλλους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της μαζικής παραγωγής υδρογόνου που θα συμβάλει στην τροφοδοσία μιας βιώσιμης παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης. Εθνικά προγράμματα βρίσκονται σε εξέλιξη για την ανάπτυξη και εγκατάσταση του αντιδραστήρα και των εφαρμογών του στην Κίνα, τη Γαλλία, τη Νότια Κορέα και τις Ηνωμένες Πολιτείες (Xu & Zuo, 2002). Πολλές ακόμη χώρες συμμετέχουν στην έρευνα και ανάπτυξη μέσω του τεχνολογικού δικτύου αντιδραστήρων υψηλής θερμοκρασίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης και του GIF που περιλαμβάνει τις 10 χώρες-μέλη (Zohuri, 2020). Η κατασκευή αντιδραστήρων επίδειξης πλήρους κλίμακας για εμπορικούς σκοπούς σχεδιάζεται ενεργά σε διάφορες χώρες όπως η Νότια Αφρική (Matzner, 2004) και οι Ηνωμένες Πολιτείες [38]. Στην Ιαπωνία, η JAEA συνεργάστηκε με τις εγχώριες βιομηχανίες πυρηνικών καυσίμων, υλικών και βαρέων καυσίμων για την επιτυχή ανάπτυξη και επίδειξη του HTTR που παρουσιάζεται στο Σχήμα 31 (Ogawa & Nishihara, 2004; Shiozawa et al., 2004). Μια παρόμοια συνεργασία της JAEA με την βιομηχανία αναπτύσσει το

σχεδιασμό εγκαταστάσεων εμπορικής κλίμακας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου εδώ και σχεδόν μια δεκαετία. Μια αρχική μελέτη σκοπιμότητας αποκάλυψε οικονομικές δυνατότητες και αποκάλυψε κρίσιμα ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν μέσω της ανάπτυξης του σχεδιασμού. Ο επόμενος εννοιολογικός σχεδιασμός καθιέρωσε την αρχική πρώτη παραλλαγή του συστήματος – το GTHTR300 (X. Yan et al., 2003). Η μονάδα συνδυάζει έναν αντιδραστήρα 600 MW και έναν αεριοστρόβιλο άμεσου κύκλου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

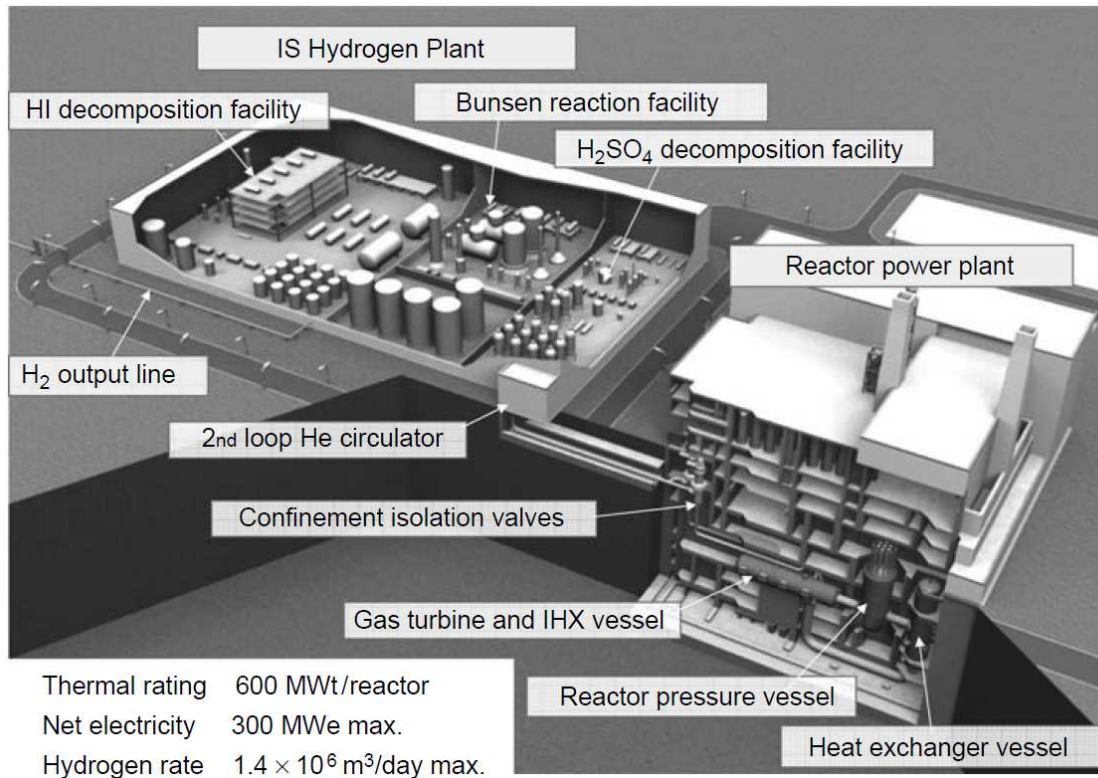


Σχήμα 31 Αντιδραστήρας HTTR της JAEA's.

3.3.4 Συστήματα παραγωγής υδρογόνου σε πυρηνικούς αντιδραστήρες

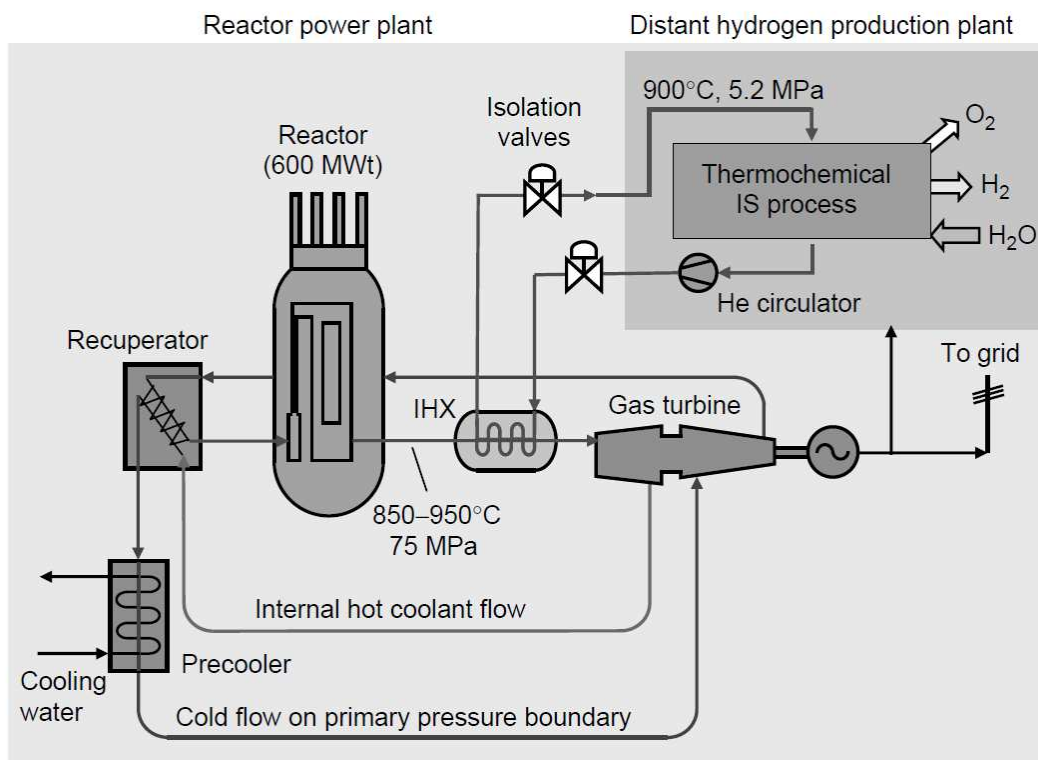
Ο εμπορικός σχεδιασμός του JAEA αποσκοπεί στην ανάπτυξη μιας οικογένειας εγκαταστάσεων ικανών να παράγουν ανταγωνιστική ηλεκτρική ενέργεια, υδρογόνο ή ένα μεταβλητό μείγμα και των δύο, αλλά και να μπορούν να αναπτυχθούν σύντομα ή μεσοπρόθεσμα. Η ταυτόχρονη ανάπτυξη πολλαπλών συστημάτων δεν σημαίνει απαραίτητα ότι οι επενδύσεις και ο κίνδυνος πολλαπλασιάζονται. Αντίθετα, η ανάπτυξη έχει ελαχιστοποιηθεί χάρη στα τρία επίπεδα μιας φιλοσοφίας σχεδιασμού

της SECO: απλότητα, οικονομική ανταγωνιστικότητα και πρωτοτυπία. Η απλούστευση του σχεδιασμού βασίζεται στην παραδοχή ότι όλες οι παραλλαγές εγκαταστάσεων μοιράζονται ένα κοινό σύστημα αντιδραστήρα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και το σύστημα διεργασίας IS για την παραγωγή υδρογόνου σε μια ενιαία διάταξη εγκατάστασης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 32.



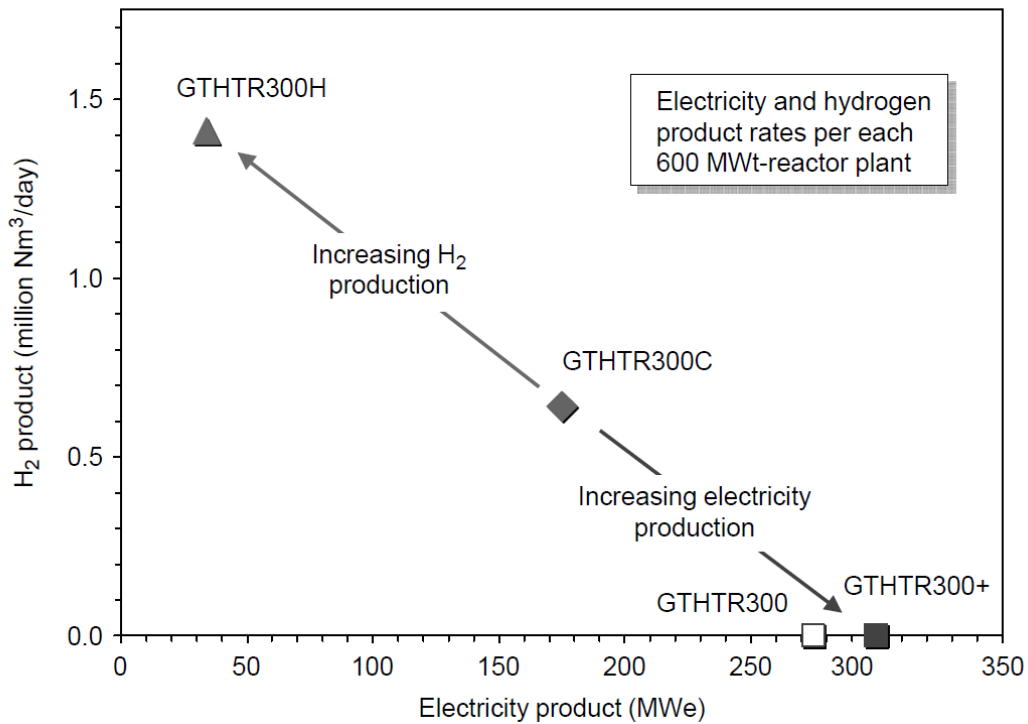
Σχήμα 32 Οι παραλλαγές του συστήματος GTHTR300 παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, υδρογόνο ή ταυτόχρονα και τα δύο (Ram B. Gupta, 2008).

Σημειώνεται ότι η μονάδα υδρογόνου μαζί με τον δεύτερο βρόχο μεταφοράς θερμότητας δεν υπάρχει στη μονάδα εάν η ηλεκτρική ενέργεια είναι η μόνη επιθυμητή μορφή προϊόντος. Για την επίτευξη ανταγωνιστικής οικονομίας, υιοθετούνται τα χαρακτηριστικά του αρχικού σχεδιασμού που είναι λιγότερο απαιτητικά για τις τεχνολογίες του συστήματος, όπως το συμβατικό χαλύβδινο δοχείο πίεσης του αντιδραστήρα, ο οριζόντιος αεριοστρόβιλος και η κατανεμημένη αρθρωτή διάταξη του συστήματος, μεταξύ άλλων. Η επιδίωξη της απλούστευσης της τεχνολογίας και του σχεδιασμού οδήγησε σε ένα εστιασμένο πεδίο ανάπτυξης που συνοδεύεται από χαμηλό συνολικό κίνδυνο. Επιπλέον, δεδομένου ότι οι τεχνολογίες που θα αναπτυχθούν είναι κοινές, το όφελος από την επένδυση σε οποιαδήποτε ανάπτυξη αυξάνεται. Ο συνδυασμός ενός VHTR με έναν ανακτημένο κύκλο Brayton αποτελεί τη βασική διαδικασία παραγωγής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 33



Σχήμα 33 Διαδικασία παραγωγής πυρηνικής ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου με βάση την VHTR (Ram B. Gupta, 2008).

Ο αεριοστρόβιλος άμεσου κύκλου παράγει ηλεκτρική ενέργεια και κυκλοφορεί το ψυκτικό υγρό του αντιδραστήρα, εκτελώντας και τις δύο εργασίες πιο αποτελεσματικά σε σχέση με όλες τις άλλες μορφές διάταξης της διεργασίας. Η συμπαραγωγή υδρογόνου επιτρέπεται με την προσθήκη ενός ενδιάμεσου εναλλάκτη θερμότητας (IHX) σε σειρά μεταξύ του αντιδραστήρα και του αεροστροβίλου. Η συγκεκριμένη σειριακή διάταξη επιτρέπει μεγάλη λογαριθμική μέση διαφορά θερμοκρασίας (LMTD) μεταξύ του πρωτεύοντος και του δευτερεύοντος ρευστού, δημιουργώντας μια επιθυμητή συνθήκη για έναν συμπαγή IHX. Ένας δευτερεύων βρόχος παρέχει θερμό ήλιο από τον IHX στη μονάδα υδρογόνου σε επαρκή απόσταση, η οποία σε συνδυασμό με τις βαλβίδες απομόνωσης που βρίσκονται στα κυκλώματα του δευτερεύοντος βρόχου παρέχει ασφαλή και περιβαλλοντικό διαχωρισμό μεταξύ της πυρηνικής μονάδας και της μονάδας υδρογόνου. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται με βαθμό απόδοσης 45-50% στους GTHTR300 και GTHTR300+ με βάση τη θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου του αντιδραστήρα 850°C και 950°C, αντίστοιχα. Στο GTHTR300C, ονομαστικά 170 MWt της συνολικής θερμικής ισχύος των 600 MWt του αντιδραστήρα εξάγονται από τον IHX ως θερμότητα διεργασίας 900°C για την τροφοδοσία της διεργασίας υδρογόνου και το υπόλοιπο της θερμικής ισχύος του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στην είσοδο του αεριοστροβίλου 850°C. Ένα μέρος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας 200 MWe τροφοδοτεί τις εσωτερικές λειτουργίες, κυρίως τις λειτουργίες της μονάδας υδρογόνου, για την τροφοδοσία ηλεκτρολυτών, κυκλοφορητών, αντλιών και άλλων βοηθητικών εγκαταστάσεων, ενώ ένα σημαντικότερο μέρος εξάγεται στο δίκτυο. Στον GTHTR300H, η θερμότητα διεργασίας που εξάγεται από τον IHX αυξάνεται σε 371 MWt, ενώ παράγεται ηλεκτρική ενέργεια στην είσοδο του αεριοστροβίλου 730°C και 38% αποδοτικότητα κυρίως για να καλυφθεί η σημαντική ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου. Στο Σχήμα 34 απεικονίζεται το μεταβλητό εύρος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου από την οικογένεια μονάδων GTHTR300. Η πίεση του αντιδραστήρα συμπαραγωγής μειώνεται στα 5 MPa από 7 MPa για τα συστήματα μόνο ισχύος λόγω δύο παραμέτρων.



Σχήμα 34 Οι μεταβλητές αναλογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου του GTHTR300

Η πρώτη είναι η μείωση των φορτίων πίεσης σε μια σειρά από εναλλάκτες θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας, συμπεριλαμβανομένων του IHX και των χημικών αντιδραστήρων, ώστε να διασφαλιστεί η οικονομική διάρκεια ζωής αυτών των εξαρτημάτων έντασης κόστους. Η δεύτερη είναι η διατήρηση της γεωμετρικής ομοιότητας των αεριοστροβίλων με τη βασική μονάδα του GTHTR300. Αν και η χαμηλότερη πίεση αυξάνει το ειδικό κόστος του εξοπλισμού του αεριοστροβίλου, τα οφέλη που προκύπτουν από την εξοικονόμηση κόστους ζωής του εναλλάκτη θερμότητας και από την απλούστευση της τεχνολογίας του αεριοστροβίλου προσφέρουν περισσότερο ένα επιτακτικό πλεονέκτημα σχεδιασμού.

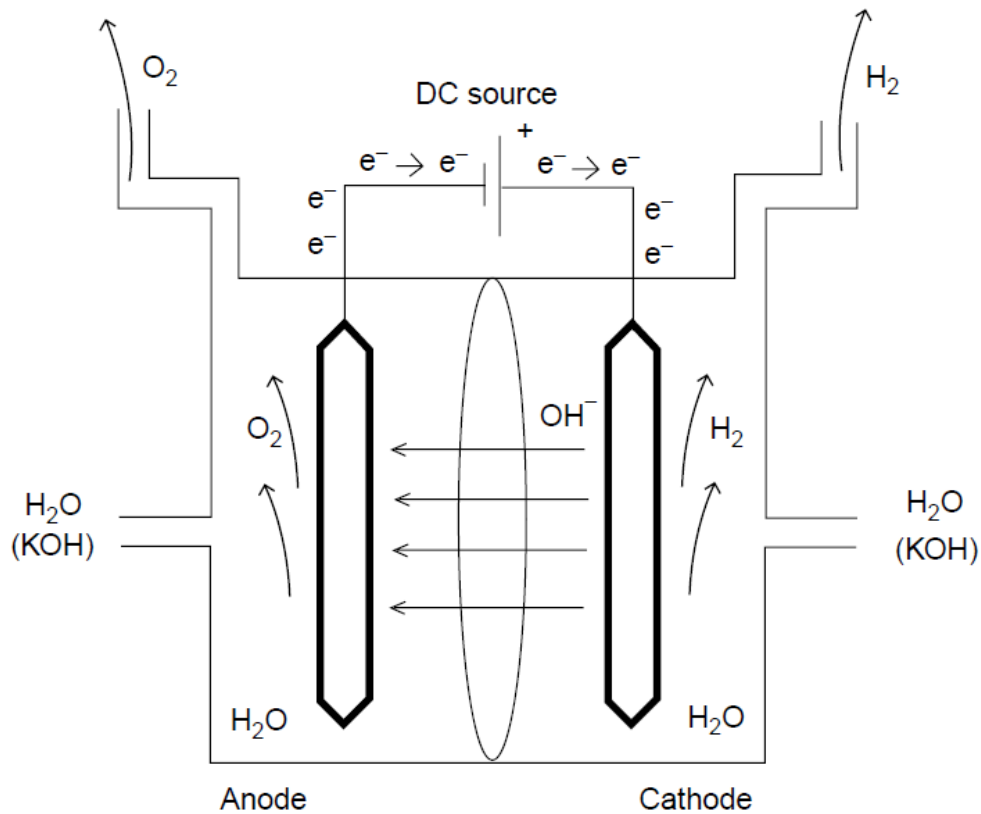
3.4 Παραγωγή υδρογόνου από αιολική ενέργεια

Η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από αιολική ενέργεια είναι, πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση νερού, όπου η κύρια εισροή ενέργειας είναι η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τη μετατροπή της αιολικής ενέργειας. Ως ιδέα, είναι ένας πολλά υποσχόμενος τρόπος παραγωγής υδρογόνου όχι μόνο επειδή και οι δύο διαδικασίες είναι ανανεώσιμες και μη ρυπογόνες, αλλά και επειδή τα συστήματα μετατροπής της αιολικής ενέργειας μπορούν να γίνουν πιο αποτελεσματικά με την ενσωμάτωση ενός μέσου αποθήκευσης ενέργειας με έναν τόσο ευέλικτο φορέα ενέργειας. Η διεύθυνση της αιολικής ενέργειας στα ηλεκτρικά δίκτυα έχει αυξηθεί σημαντικά και εξακολουθεί να επεκτείνεται ακόμη και χωρίς την υιοθέτηση οποιασδήποτε κατάλληλης τεχνικής αποθήκευσης ενέργειας, η οποία θα έλυσε πολλά προβλήματα που σχετίζονται με την ασταθή απόδοση των συστημάτων αιολικής ενέργειας. Τα αιολικά πάρκα (ΑΠ) μπορούν να χρησιμοποιήσουν μέρος της ενεργειακής τους παραγωγής για αποθήκευση, εξισορροπώντας το φορτίο τους σε σχέση με τις τρέχουσες συνθήκες ανέμου και τη ζήτηση ενέργειας του δικτύου για επιτόπια παραγωγή και διανομή υδρογόνου.

3.4.1 Ηλεκτρόλυση Νερού

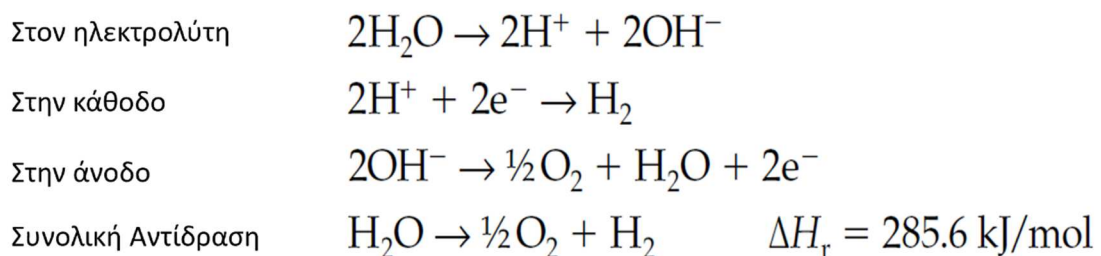
Στις αρχές του δέκατου ένατου αιώνα λειτουργούσαν περισσότεροι από 400 βιομηχανικοί ηλεκτρολύτες νερού. Το 1939 τέθηκε σε λειτουργία η πρώτη μεγάλη μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού δυναμικότητας $10.000 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ και το 1948 οι Zdzansky/Lonza κατασκεύασαν τον πρώτο βιομηχανικό ηλεκτρολύτη υπό πίεση (KREUTER, 1998). Το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου που παράγεται παγκοσμίως καταναλώνεται στην επεξεργασία πετροχημικών προϊόντων και στην παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης. Το ηλεκτρολυτικό υδρογόνο χρησιμοποιείται γενικά σε μικρότερες αγορές και ειδικές εφαρμογές, όπου απαιτείται υψηλότερη καθαρότητα. Στην επεξεργασία τροφίμων, το υδρογόνο χρησιμοποιείται για την αύξηση του βαθμού κορεσμού σε λίπη και έλαια, αυξάνοντας το σημείο τήξης και την αντοχή τους στην οξείδωση. Στην ηλεκτρονική βιομηχανία, χρησιμοποιείται ως αναγωγικός

παράγοντας στην ανάπτυξη πολυπυριτίου και στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Στην πυρηνική βιομηχανία, χρησιμοποιείται ως μέσο απορρόφησης οξυγόνου για την απομάκρυνση ιχθών οξυγόνου, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές διάβρωσης λόγω τάσης (RAMACHANDRAN, 1998). Στην κατασκευή γυαλιού float, χρησιμοποιείται ως προστατευτική ατμόσφαιρα. Μικρές ποσότητες υδρογόνου καταναλώνονται στη φαρμακευτική βιομηχανία και στη βιομηχανία πλάσματος. Λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητάς του, χρησιμοποιείται επίσης ως ψυκτικό μέσο για τις ηλεκτρικές γεννήτριες στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης συνίσταται στην ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού στα συστατικά του, δηλαδή το υδρογόνο και το οξυγόνο. Ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται για την αγωγή του ηλεκτρισμού κατά τη διαδικασία, διακρίνονται τέσσερις τύποι ηλεκτρόλυσης του νερού. Οι πρώτες μονάδες ηλεκτρόλυσης στις αρχές του περασμένου αιώνα χρησιμοποιούσαν όξινο ηλεκτρολύτη, αλλά αργότερα το όξινο μέσο εγκαταλείφθηκε λόγω σοβαρών προβλημάτων διάβρωσης. Οι ηλεκτρολύτες με μεμβράνη πολυμερούς χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μια μεμβράνη που οδηγεί πρωτόνια, η οποία παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι είναι αδιαπέραστη από το οξυγόνο, αλλά δεν υπάρχουν στην πραγματικότητα μεγάλοι ηλεκτρολύτες επειδή πρόκειται για μια σχετικά νέα τεχνολογία. Η ηλεκτρόλυση με ατμό σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας κεραμικό ηλεκτρολύτη που οδηγεί ιόντα οξυγόνου, μπορεί να επιτύχει πολύ υψηλές αποδόσεις στο μέλλον, αλλά βρίσκεται ακόμη υπό διερεύνηση σε εργαστηριακή κλίμακα. Σήμερα, οι περισσότεροι εμπορικοί ηλεκτρολύτες νερού χρησιμοποιούν αλκαλικό ηλεκτρολύτη (Σχήμα 35).



Σχήμα 35 Σχηματική απεικόνιση ενός αλκαλικού ηλεκτρολυτικού κελιού (Ram B. Gupta, 2008).

Τρεις από τους μεγαλύτερους ηλεκτρολύτες στον κόσμο εγκαταστάθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1940, παρέχοντας υδρογόνο σε μονάδες παραγωγής αμμωνίας για τη βιομηχανία λιπασμάτων στην Ινδία (De Nora), τη Νορβηγία (Norsk-Hydro) και την Αίγυπτο (Demag) (Laskin, 1978). Σε μια κυψέλη ηλεκτρόλυσης λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες απλοποιημένες αντιδράσεις:



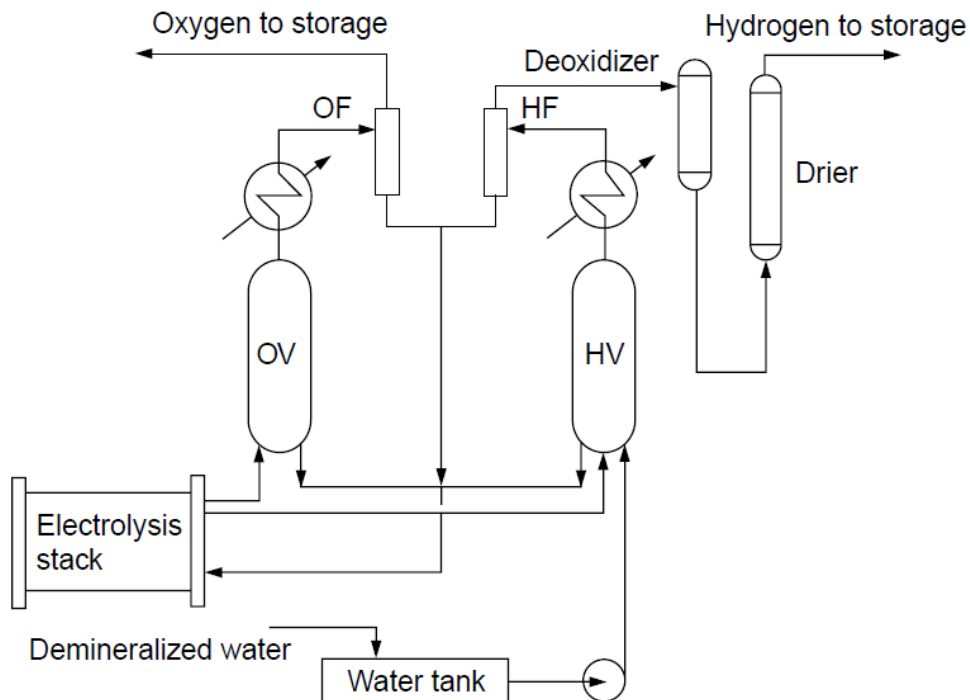
όπου ΔH_r είναι η ενθαλπία της αντίδρασης.

Στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες, το υδρογόνο λαμβάνεται στην κάθοδο με καθαρότητα περίπου 98 vol%, με το οξυγόνο και τους υδρατμούς ως τις μόνες προσμίξεις. Το υδρογόνο μπορεί να καθαριστεί περαιτέρω σε ποσοστό σχεδόν 100% με την απομάκρυνση του οξυγόνου σε καταλυτικό από-οξειδωτή και την επακόλουθη απομάκρυνση των υδρατμών σε ξηραντήρα. Στο στάδιο του καθαρισμού, μπορεί να χαθεί 5-10% του παραγόμενου υδρογόνου- επομένως, η χρήση ηλεκτρολυτικού υδρογόνου χωρίς καθαρισμό πρέπει πάντα να εξετάζεται κατά προτεραιότητα για κάθε εφαρμογή. Στους διπολικούς ηλεκτρολύτες, περισσότερες από 100 κυψέλες μπορούν να τοποθετηθούν μαζί σε διάταξη, ώστε να σχηματίσουν μια στοίβα με κοινές εξόδους υδρογόνου και οξυγόνου. Οι κυψέλες συνδέονται μεταξύ τους ηλεκτρικά σε σειρά και υδραυλικά παράλληλα. Το ρεύμα ρέει από το ένα άκρο της στοίβας στο άλλο και επομένως είναι το ίδιο για κάθε κυψέλη. Η συνολική τάση είναι ίση με το άθροισμα όλων των επιμέρους τάσεων των κυψελών της στοίβας. Η τάση κάθε κυψέλης εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα του ρεύματος, δηλαδή το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου, και τη θερμοκρασία ηλεκτρόλυσης. Στην πράξη, η καμπύλη ρεύματος-τάσης ($I-V$) ενός ηλεκτρολύτη είναι μάλλον μοναδική, ανάλογα με τη δραστηριότητα των ηλεκτροδίων, τη θερμική απόδοση και διάφορα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη. Δεν υπάρχουν ηλεκτρολύτες που να έχουν αναπτυχθεί ειδικά για λειτουργία με ανεμογεννήτριες. Ωστόσο, η ταχεία απόκριση των ηλεκτροχημικών συστημάτων στις μεταβολές της ισχύος τα καθιστά κατάλληλα "φορτία" για τις ανεμογεννήτριες. Οι βιομηχανικοί ηλεκτρολύτες σχεδιάζονται για συνεχή λειτουργία, κυρίως επειδή το αυξημένο κόστος επένδυσης απαιτεί συντελεστές υψηλής δυναμικότητας για λογικούς χρόνους απόσβεσης, αλλά υπόκεινται σε σημαντικό αριθμό διακοπών ρεύματος κατά τη διάρκεια της ζωής τους λόγω περιστασιακών διακοπών ρεύματος, τυχαίων ενεργοποιήσεων των συστημάτων ασφαλείας και προγραμματισμένων διακοπών για συντήρηση. Οι διακοπές ρεύματος είναι συχνότερες σε ειδικές εφαρμογές, όπου οι ηλεκτρολύτες παρέχουν υδρογόνο "κατά παραγγελία". Επομένως, η ασυνεχής χρήση του εξοπλισμού δεν είναι κάτι καινούργιο και οι περισσότεροι εμπορικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διακοπτόμενη λειτουργία, αν και αναμένεται

σημαντική μείωση της απόδοσης με την πάροδο του χρόνου. Στην πραγματικότητα, δεν είναι η διακύμανση της ισχύος, αλλά οι διακοπές ρεύματος που μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα διάβρωσης στα ηλεκτρόδια, εάν τα τελευταία δεν προστατεύονται με την εφαρμογή ρεύματος πόλωσης όταν βρίσκονται σε αδράνεια. Η έρευνα και η ανάπτυξη στον τομέα της ηλεκτρόλυσης του νερού παρουσίασε εντυπωσιακή άνθιση τη δεκαετία του 1970, μετά την πρώτη πετρελαϊκή κρίση, αλλά στη συνέχεια μειώθηκε λόγω της μείωσης των τιμών του πετρελαίου. Η ενεργειακή απόδοση των πραγματικών ηλεκτρολυτών εξαρτάται κυρίως από τις εξελίξεις αυτών των ετών (APPLEBY et al., 1978). Οι συμβατικοί ηλεκτρολύτες νερού λειτουργούσαν σε διαλύματα KOH 25-35 % κ.β. με ηλεκτρόδια νικελίου, απαιτώντας τάση κυψέλης 2,0-2,2 V σε πυκνότητα ρεύματος 2000A/m² στους 80 °C (SRINIVASAN & SALZANO, 1977). Οι Murray και Yaffe μελέτησαν αλκαλικούς ηλεκτρολύτες και υλικά για λειτουργία σε θερμοκρασίες έως 150°C. Εκείνη την εποχή, η μακροχρόνια αστάθεια του διαχωριστή αμιάντου που χρησιμοποιήθηκε στην κυψέλη απαιτούσε τον περιορισμό της θερμοκρασίας λειτουργίας σε <82°C. Ως εκ τούτου, αξιολογήθηκαν διάφορα μηχανικά θερμοπλαστικά πολυμερή ως διαχωριστές ηλεκτροδίων σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες, προς αντικατάσταση του αμιάντου, για σταθερότητα μάλλον παρά για λόγους τοξικότητας. Οι ίνες πολυσουλφόνης αναγνωρίστηκαν ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την εφαρμογή (Murray & Yaffe, 1979). Τα σχετικά φθηνά ηλεκτρόδια από συρμάτινο πλέγμα νικελίου έδειξαν λογική ηλεκτροχημική δραστηριότητα και χαμηλά ποσοστά διάβρωσης. Μια τυπική τάση κυψέλης 1,9 V DC σε πυκνότητα ρεύματος 4000A/m² ελήφθη με διαχωριστή αμιάντου στους 100°C και παρατηρήθηκε γραμμική συμπεριφορά θερμικής τάσης, ελαφρώς εξαρτώμενη από την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε μέση είσοδο DC 50 kWh/kg H₂. Στη συνέχεια σχεδιάστηκε ένας αλκαλικός ηλεκτρολύτης φίλτρου, υπό πίεση, με διάλυμα KOH 25 % κ.β., που παράγει 52 kg/h H₂ στα 0,7 MPa, ικανός να λειτουργεί από 32% έως 145% της ονομαστικής χωρητικότητας (Murray & Yaffe, 1979). Ήδη από το 1977, η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού με στερεό πολυμερή ηλεκτρολύτη (SPE) είχε επιδείξει αποδόσεις άνω του 90% σε πυκνότητες ρεύματος έως και 5380 A/m² (L. Nuttall, 1977). Είχαν αναπτυχθεί πρωτότυπα συστήματα για

την παραγωγή οξυγόνου για τη διατήρηση της ζωής σε διαστημόπλοια, αλλά είχε επίσης μελετηθεί μια μονάδα παραγωγής υδρογόνου 62.500 τυποποιημένων κυβικών ποδιών ανά ώρα (SCFH) ($1770\text{m}^3/\text{h}$), η οποία λειτουργούσε στο εύρος 0-100% της ονομαστικής ισχύος, για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας. Το υδρογόνο θα αποθηκευόταν σε μεταλλικά υδρίδια για να τροφοδοτήσει μια κυψέλη καυσίμου 26 MWe (L. Nuttall, 1977). Χρησιμοποιήθηκαν κυψέλες τάσης $<1,6\text{ V DC}$ σε 4.000 A/m^2 και $1,7\text{ V DC}$ σε 10.000 A/m^2 πυκνότητα ρεύματος στους 80°C , και η απόδοση αυτή είναι πολύ υψηλότερη από οποιοδήποτε εμπορικό ηλεκτρολύτη που είναι διαθέσιμος σήμερα. Για να αντιμετωπιστεί το υψηλό λειτουργικό κόστος της ηλεκτρόλυσης του νερού, τα τελευταία 30 χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για την ανάπτυξη σταθερών, αποδοτικών ηλεκτροδίων (Angelinetta et al., 1986; Nidola, 1984; Schiller, 1998) με χαμηλό υπερδυναμικό, τόσο για τις αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου όσο και για τις αντιδράσεις παραγωγής οξυγόνου στην κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα. Λιγότερες προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη κατάλληλων διαφραγμάτων για την ηλεκτρόλυση αλκαλικού νερού (Wendt & Hofmann, 1985), με χαμηλή ωμική αντίσταση, χαμηλούς ρυθμούς διαπερατότητας αερίων και υψηλή μηχανική και χημική σταθερότητα. Ο αμίαντος ήταν το υλικό επιλογής για δεκαετίες, αλλά οι περισσότεροι εμπορικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν σήμερα διαφράγματα χωρίς αμίαντο λόγω της υψηλής τοξικότητάς του. Δεδομένου ότι η παραγωγή οξυγόνου από τον αέρα είναι πολύ απλούστερη και φθηνότερη, η ηλεκτρόλυση του νερού δεν θεωρείται γενικά ως μέθοδος παραγωγής οξυγόνου, εκτός από ειδικές εφαρμογές όπως η "υποστήριξη ζωής" σε υποβρύχια. Ωστόσο, η ανάκτηση οξυγόνου από τους ηλεκτρολύτες νερού θεωρείται συχνά ως μέσο για την αύξηση της συνολικής ενεργειακής και οικονομικής απόδοσης της διεργασίας. Οι Saxe και Alvfors αξιολόγησαν πρόσφατα τα πλεονεκτήματα της χρήσης οξυγόνου που ανακτάται από έναν ηλεκτρολύτη νερού σε μια βιομηχανία χαρτοπολτού και χαρτιού. Ένα απλουστευμένο διάγραμμα διεργασίας ενός βιομηχανικού ηλεκτρολύτη αλκαλικού νερού παρουσιάζεται στο Σχήμα 36 (Saxe & Alvfors, 2007). Το υδρογόνο και το οξυγόνο εξέρχονται χωριστά από τη στοίβα ηλεκτρόλυσης, όπου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, και

διέρχονται από ξεχωριστά δοχεία HV και OV, αντίστοιχα, όπου διαχωρίζονται από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης και τα αέρια ψύχονται για την απομάκρυνση της θερμότητας της αντίδρασης. Από τα δοχεία περνούν από πρόσθετα φίλτρα HF και OF για την απομάκρυνση των ιχνών του ηλεκτρολύτη. Το οξυγόνο στη συνέχεια αποθηκεύεται ή εκτονώνεται ανάλογα με την εφαρμογή. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί απευθείας μετά το φίλτρο. Στην περίπτωση που παρουσιάζεται στο Σχήμα 36, υπάρχει ένα πρόσθετο τμήμα καθαρισμού, αποτελούμενο από έναν αποξειδωτή όπου το περιεχόμενο οξυγόνο στο υδρογόνο καίγεται για να παραχθούν υδρατμοί και υπάρχει ένας ξηραντήρα για την απομάκρυνση της αρχικής υγρασίας του κορεσμένου αερίου υδρογόνου και του πρόσθετου νερού της αντίδρασης από τον αποξειδωτή. Η αξιοποίηση του παραπροϊόντος οξυγόνου από την ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου μπορεί να μειώσει την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή οξυγόνου με τεχνολογίες διαχωρισμού αέρα, ενισχύοντας τη συνολική απόδοση και βελτιώνοντας την οικονομία της ηλεκτρόλυσης νερού. Οι Kato κ.ά. συνέκριναν το σχετικό κόστος της παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης νερού και αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό, λαμβάνοντας υπόψη τη χρήση καθαρού ηλεκτρολυτικού οξυγόνου για ιατρικούς σκοπούς (Saxe & Alvfors, 2007).



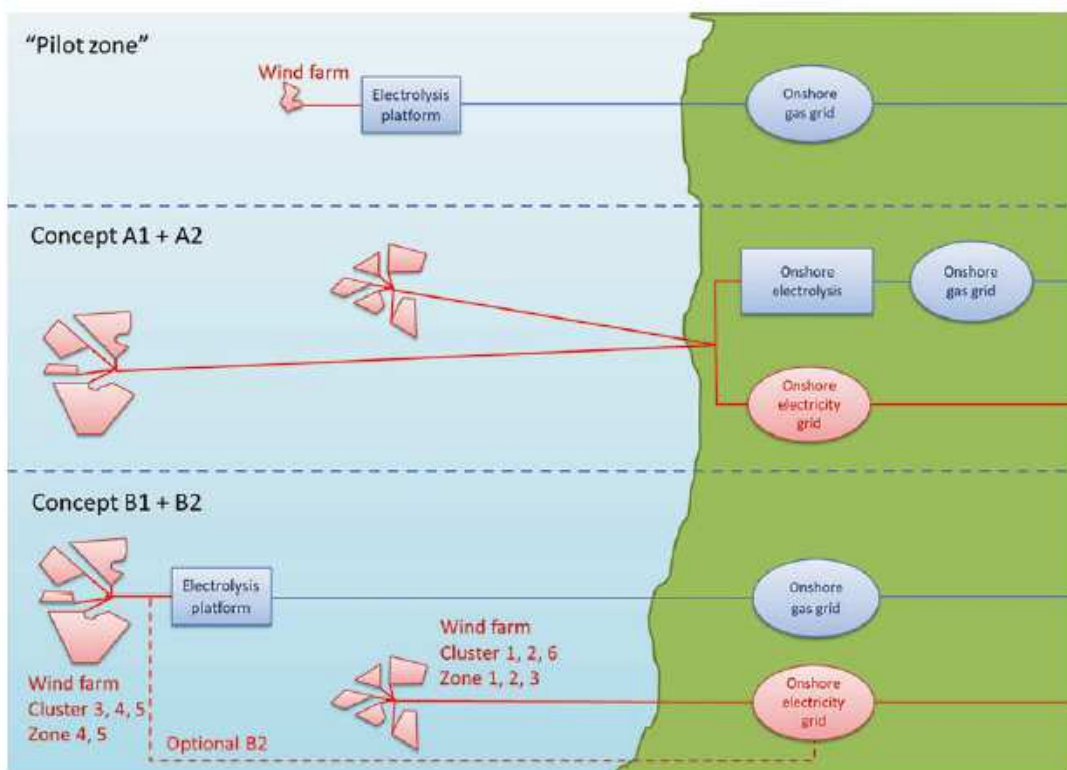
Σχήμα 36 Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας ενός ηλεκτρολύτη αλκαλικού νερού (Saxe & Alvfors, 2007).

3.4.2 Διατάξεις παραγωγής υδρογόνου από αιολική ενέργεια

Άνεμος είναι η κίνηση των αερίων μαζών που προκαλείται από τις διαφορετικές θερμικές συνθήκες που εμφανίζονται πάνω από την επιφάνεια της γης ως αποτέλεσμα της μετάδοσης της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ενέργεια του ανέμου ορίζεται ως η κινητική ενέργεια του ανέμου που μετατρέπεται σε μηχανικό έργο. Αυτό το μηχανικό έργο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κίνηση μιας ηλεκτρικής γεννήτριας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μια μηχανή που εκτελεί αυτή τη μετατροπή ονομάζεται ανεμογεννήτρια και μια ομάδα αυτών, συμπεριλαμβανομένου του βοηθητικού εξοπλισμού, αποτελεί ένα αιολικό πάρκο. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον άνεμο έχει κερδίσει μεγάλη υποστήριξη από τις κυβερνήσεις προς μια πολιτική μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η υποστήριξη αυτή δεν εκφράζεται μόνο με επιδοτήσεις αλλά σε

πολλές χώρες, οι αιολικοί σταθμοί καθώς και άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) έχουν ειδικά προνόμια στην κατανομή και, γενικά, στον ανταγωνισμό της αγοράς ενέργειας (Hatziaργyριου & Zervos, 2001). Την τελευταία δεκαετία, η αιολική ενέργεια ήταν η ταχύτερα αναπτυσσόμενη πηγή ενέργειας στον κόσμο. Έχει εξελιχθεί σε τέτοιο βαθμό που πλέον μπορεί να χαρακτηριστεί ως ώριμη τεχνολογία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Zervos, 2003). Η αιολική ενέργεια υπάρχει σχεδόν σε κάθε μέρος του κόσμου. Είναι μια ασφαλής, καθαρή και ανεξάντλητη πηγή ενέργειας με μικρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούνται κυρίως κατά τη διάρκεια της εγκατάστασης του εξοπλισμού της (Ackermann, 2000). Παράλληλα, η ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται σε όλο τον κόσμο αν και τα προβλήματα της χρήσης ορυκτών καυσίμων είναι ήδη εμφανή. Ωστόσο, υπάρχουν πολλά εμπόδια που αποτρέπουν τη χρήση των συστημάτων αιολικής ενέργειας από το να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια σε πολύ υψηλό ποσοστό και είναι εκμεταλλεύσιμη μόνο σε ορισμένες περιοχές με υψηλό αιολικό δυναμικό και κατάλληλες τοπογραφικές συνθήκες, όπου η επένδυση της όλης εγκατάστασης και λειτουργίας είναι βιώσιμη. Ο στοχαστικός χαρακτήρας του ανέμου είναι υπεύθυνος για τη διαλείπουσα λειτουργία των συστημάτων αιολικής ενέργειας- φαινόμενο που δεν επιτρέπει τη χρήση της αιολικής ενέργειας αποκλειστικά για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των καταναλωτών. Ωστόσο, ο άνεμος δεν παύει ποτέ στη Γη και υπάρχει πάντα ένα τμήμα, τουλάχιστον μιας ηπείρου, όπου το δυναμικό του είναι πάντα σημαντικό. Υπάρχουν συστήματα αιολικής ενέργειας που είναι συνδεδεμένα με ένα σύστημα μεταφοράς ενέργειας ή λειτουργούν σε αυτόνομη μονάδα παραγωγής ενέργειας, τα "συνδεδεμένα με το δίκτυο" και τα "αυτόνομα" συστήματα, αντίστοιχα. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα επίγεια και παράκτια Α/Γ διαφόρων χωρητικοτήτων, τα οποία τροφοδοτούν τα συστήματα μεταφοράς ενέργειας σε συνεχή βάση. Τα αυτόνομα συστήματα αιολικής ενέργειας χρησιμοποιούν την παραγόμενη από τον άνεμο ηλεκτρική ενέργεια για άμεση χρήση ή για τη φόρτιση μιας συστοιχίας μπαταριών βαρέως τύπου, όταν η ζήτηση φορτίου είναι μικρότερη από την παραγωγή ενέργειας.

Στο χαμηλότερο άκρο του φάσματος ισχύος, έως περίπου 15 MW, τα συστήματα ηλεκτρόλυσης έχουν σχεδιαστεί για εγκατάσταση σε μεμονωμένες πλατφόρμες ανεμογεννητριών. Αυτό επιτρέπει την ευκολότερη δυνατή δομική ενσωμάτωση των συστημάτων ηλεκτρόλυσης, τα οποία είναι σχεδιασμένα ειδικά για την ισχύ των ανεμογεννητριών. Η παραγωγή ηλεκτρόλυσης αυξάνεται παράλληλα με την ισχύ της αιολικής ενέργειας- ωστόσο, απαιτείται μια λύση μεταφοράς του υδρογόνου σε επίπεδο εγκατάστασης. Καθώς οι ανεμογεννήτριες συνδέονται απευθείας με τους ηλεκτρολύτες, δεν απαιτούνται συνδέσεις ηλεκτρικών γραμμών - αυτό δημιουργεί νέα απαιτήσεις για το σχεδιασμό ανεμογεννητριών.



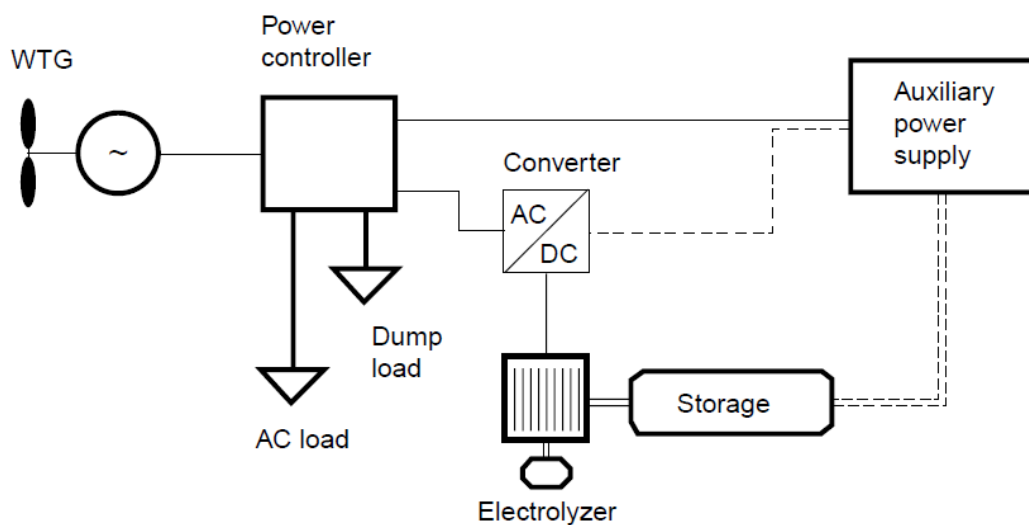
Σχήμα 37 Σύγκριση των τοπολογιών συστημάτων ηλεκτρόλυσης του ανέμου (Neugebauer, 2023).

Μέχρι σήμερα, οι ανεμογεννήτριες έχουν χρησιμοποιηθεί για παράλληλη λειτουργία στο δίκτυο, με έμφαση στην επίτευξη του χαμηλότερου δυνατού κόστους ανά κιλοβατώρα και στη συμβολή στη σταθερότητα του δικτύου. Αυτό οδηγεί σε τοπολογίες με πολύπλοκα ηλεκτρονικά ισχύος, τα οποία μπορούν να επιτύχουν τους

επιθυμητούς στόχους όταν συνδυάζονται με διαμέτρους ρότορα πολύ μεγάλες σε σύγκριση με την ισχύ της γεννήτριας. Η λειτουργία των ηλεκτρολυτών ανεξάρτητα από το δίκτυο επιτρέπει άλλες προσεγγίσεις: συνήθως υπάρχει διαθέσιμη σύνδεση συνεχούς ρεύματος και έτσι το ζήτημα της ηλεκτρικής σύζευξης μπορεί να αντιμετωπιστεί με πολύ λιγότερη προσπάθεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους και την αύξηση της αξιοπιστίας λόγω του μικρότερου αριθμού ευαίσθητων ηλεκτρονικών στοιχείων ισχύος που εμπλέκονται. Ο σχεδιασμός της ίδιας της ανεμογεννήτριας και η βέλτιστη αναλογία της διαμέτρου του ρότορα προς το μέγεθος της γεννήτριας ή του ηλεκτρολύτη, συμπεριλαμβανομένης της πρόσθετης υποδομής - όπως για την επεξεργασία του νερού - πρέπει πλέον να θεωρείται ως ένα ενιαίο σύστημα μέχρι το σημείο παραγωγής υδρογόνου. Αυτό θα επιτρέψει τη χρήση της απορριπτόμενης θερμότητας από τους στρόβιλους για σκοπούς όπως η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού. Ανάλογα με το αντίστοιχες απαιτήσεις των ηλεκτρολυτών και της ευαισθησίας τους στα κυμαινόμενα επίπεδα παραγωγής από τις ανεμογεννήτριες, πρέπει να βρεθεί η πιο οικονομική ρύθμιση που είναι βέβαιο ότι θα δημιουργήσει διαφορετικά αποτελέσματα από τις κλασικές ανεμογεννήτριες - για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας ακόμη μεγαλύτερους ρότορες για να λειτουργούν χωρίς να προκαλούν μεγάλες διακυμάνσεις στην απόδοση. Όταν οι εγκαταστάσεις αιολικής ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου λειτουργούν σε νησιωτική λειτουργία, απαιτείται μια εντελώς διαφορετική προσέγγιση όσον αφορά την τεχνολογία ελέγχου και τα ηλεκτρονικά. Απαιτούνται νέα λειτουργικά μοντέλα, καθώς η σταθερότητα του δικτύου πρέπει να διασφαλίζεται και σε διαμορφώσεις όπου τα συστήματα συνδέονται άμεσα, και ο συνδυασμός ανεμογεννητριών και ηλεκτρολυτών πρέπει να λειτουργεί στα βέλτιστα σημεία λειτουργίας ανάλογα με την εκάστοτε ταχύτητα ανέμου (Neugebauer, 2023).

Για κάθε κατηγορία συστήματος αιολικής ενέργειας, υπάρχει μια συγκεκριμένη προσέγγιση για τον τρόπο εφαρμογής μιας μονάδας παραγωγής υδρογόνου με ηλεκτρολύτη. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή που μελετάται σήμερα είναι το αυτόνομο σύστημα αιολικής ενέργειας σε συνδυασμό με έναν ηλεκτρολύτη. Ο τελευταίος συνδέεται στη θέση της συστοιχίας μπαταριών. Η μονάδα ηλεκτρολύτη

μπορεί να είναι είτε PEM είτε αλκαλικού τύπου όπου υπάρχει συνεχής τροφοδοσία με νερό. Το παραγόμενο υδρογόνο αποθηκεύεται συνήθως σε μια δεξαμενή στην πίεση εξόδου του ηλεκτρολύτη ή συμπιέζεται σε υψηλότερη πίεση από συμπιεστή αερίου. Το μέσο αποθήκευσης για μια τέτοια εφαρμογή μπορεί επίσης να είναι μια συσκευή μεταλλικού υδριδίου στην οποία οι συνθήκες αποθήκευσης και απελευθέρωσης δεν επιβαρύνουν την κατανάλωση φορτίου του συστήματος.

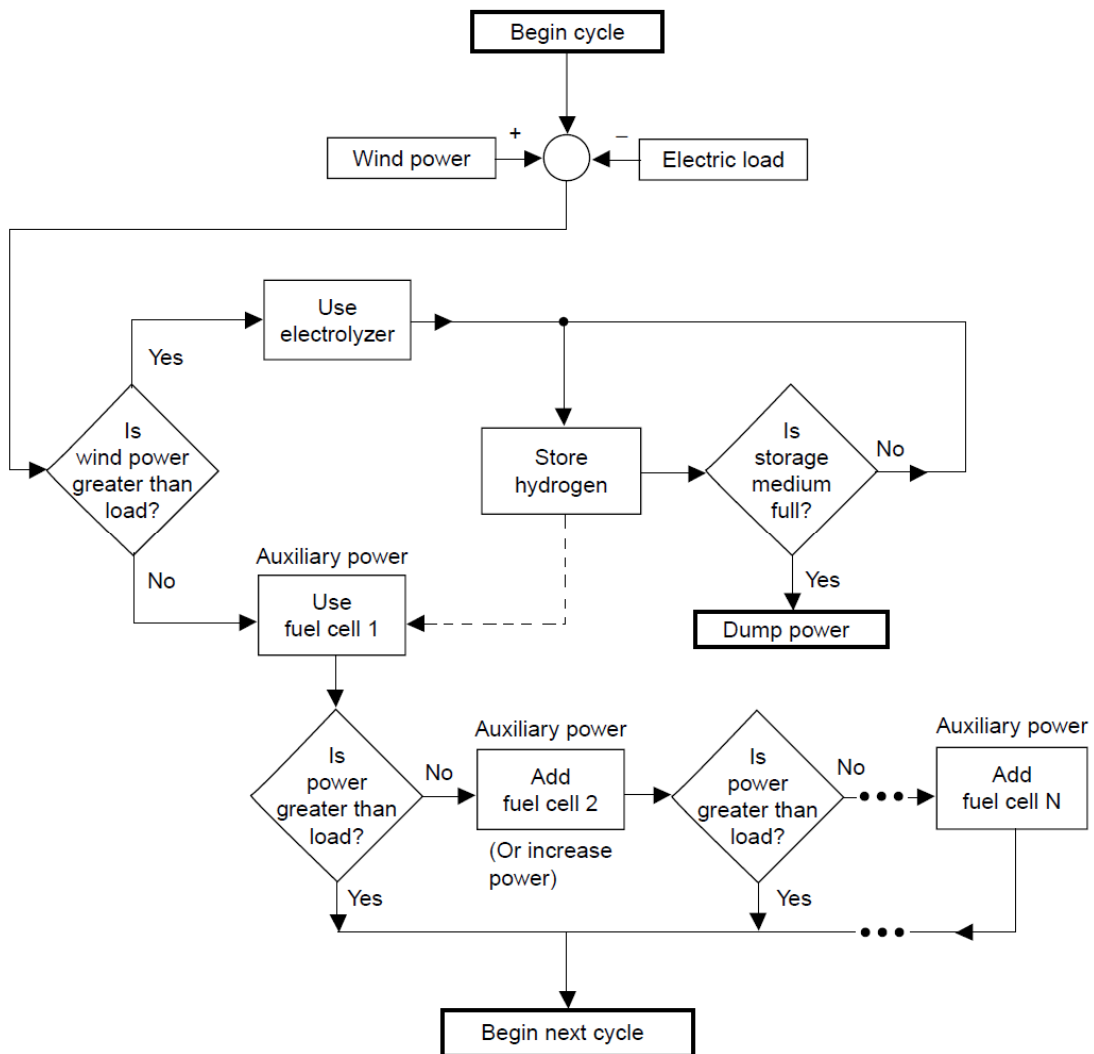


Σχήμα 38 Διάγραμμα αυτόνομου σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αιολική ενέργεια και υδρογόνο, συμπεριλαμβανομένων των βασικών μονάδων. (Ram B. Gupta, 2008)

Για λόγους ενεργειακής ασφάλειας, είναι απαραίτητη η παρουσία μιας βοηθητικής μονάδας τροφοδοσίας. Η μονάδα αυτή μπορεί να είναι κατά προτίμηση είτε μια μηχανή εσωτερικής καύσης υδρογόνου (H_2 ICE) είτε μια κυψέλη καυσίμου αντίστοιχης χωρητικότητας ώστε να καλύπτει τουλάχιστον τις ελάχιστες ανάγκες του συστήματος. Στην περίπτωση αυτή, το σύστημα είναι μια αυτόνομη μονάδα παραγωγής ενέργειας. Στο Σχήμα 38 παρουσιάζεται ένα σύστημα αιολικής ενέργειας-παραγωγής υδρογόνου που είναι αυτόνομο. Η διακεκομμένη γραμμή σε ορισμένα σημεία του υποδηλώνει ότι μπορεί να μην υπάρχουν και αυτές οι συνδέσεις. Ο μετατροπέας/ρυθμιστής DC/AC θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί αντίστροφα και να τροφοδοτεί τις γραμμές μέσω του ρυθμιστή ισχύος. Εναλλακτικά,

η βοηθητική συσκευή ισχύος μπορεί να είναι κάποια άλλη ΑΠΕ με τον κατάλληλο εξοπλισμό ή ένας κινητήρας ντίζελ, ο οποίος μπορεί να διατίθεται σε διάφορα μεγέθη και προδιαγραφές. Θεωρείται ότι σε ένα αυτόνομο σύστημα οι απαιτήσεις για την ποιότητα ισχύος δεν είναι ίδιες με αυτές ενός συνδεδεμένου στο δίκτυο (Boulouiha et al., 2017).

Το διάγραμμα ροής της λειτουργίας ενός αυτόνομου συστήματος αιολικής ενέργειας-υδρογόνου, όπου η βοηθητική πηγή ενέργειας είναι μια συστοιχία κυψελών καυσίμου PEM, δίνεται στο Σχήμα 39. Ο ελεγκτής λαμβάνει υπόψη τη διαθέσιμη ισχύ στον ηλεκτρολύτη (ισχύς ανέμου μείον το ηλεκτρικό φορτίο) και τα επίπεδα υδρογόνου στη δεξαμενή. Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί όταν η διαθέσιμη ισχύς για τον ηλεκτρολύτη είναι ίση με την ονομαστική ισχύ ή εντός του εύρους λειτουργίας του και η δεξαμενή δεν είναι γεμάτη. Επίσης, ενώ η διαθέσιμη ισχύς για τον ηλεκτρολύτη είναι μεγαλύτερη από την ονομαστική ισχύ και η δεξαμενή αποθήκευσης δεν είναι γεμάτη, ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί με πλήρη ισχύ και η πλεονάζουσα ισχύς απορρίπτεται. Εάν η δεξαμενή αποθήκευσης είναι πλήρης, η διαθέσιμη στον ηλεκτρολύτη ισχύς απορρίπτεται επίσης. Η απορριπτόμενη ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε άλλες εγκαταστάσεις όπως η θέρμανση νερού ή η άντληση νερού. Στην περίπτωση που υπάρχει έλλειψη στην παροχή ενέργειας, η χρήση μιας πρώτης στοιβάς κυψελών καυσίμου είναι επιβεβλημένη. Εάν η έλλειψη παραμένει, επιλέγεται η δεύτερη συστοιχία και ούτω καθεξής. Η ταυτόχρονη χρήση όλων των συστοιχιών κυψελών καυσίμου αποφεύγεται για την αποτελεσματικότερη διαχείριση της κατανάλωσης και την αύξηση της διάρκειας ζωής ορισμένων εξαρτημάτων της. Σε σταθερή βάση, η χρήση κυψελών καυσίμου μπορεί επίσης να συμβάλει στην παραγωγή θερμικής ενέργειας για οικιακές εφαρμογές.

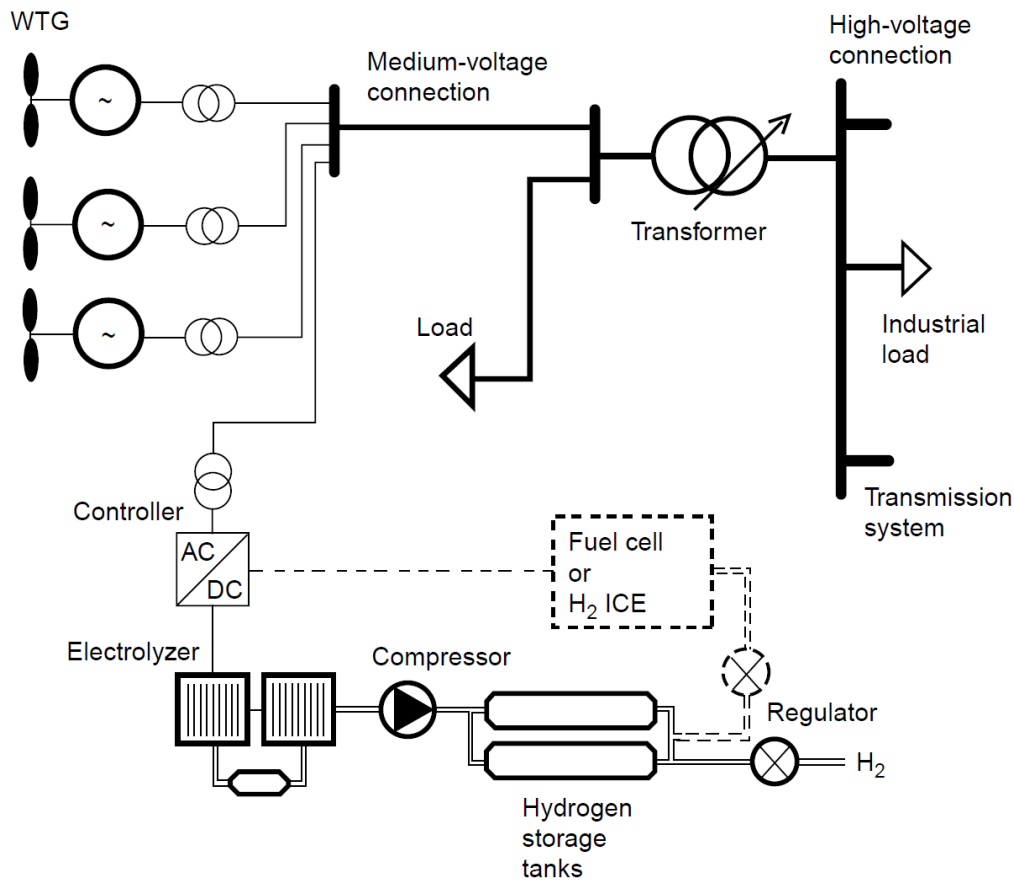


Σχήμα 39 Το διάγραμμα ροής ενός αυτόνομου ενεργειακού συστήματος αιολικής ενέργειας-υδρογόνου. (Ram B. Gupta, 2008)

Ο καθορισμός του μεγέθους του εξοπλισμού υδρογόνου για τους σταθμούς αυτούς είναι πολύ σημαντικός για τη μείωση του συνολικού κόστους και του ποσού του απορριπτόμενου φορτίου λόγω τεχνικών περιορισμών (Bechrakis et al., 2006). Ο προσδιορισμός αυτός μπορεί να επιτευχθεί με την προσομοίωση της λειτουργίας ολόκληρου του συστήματος με βάση τα πραγματικά ανεμολογικά δεδομένα της περιοχής και λαμβάνοντας υπόψη όλες τις πιθανές απώλειες ενέργειας που μπορεί να προκύψουν. Η παραγωγή υδρογόνου από αιολική ενέργεια δεν έχει ακόμη εφαρμοστεί σε μεγάλης κλίμακας αιολικά πάρκα. Ο κύριος λόγος γι' αυτό, εκτός από το υψηλό κόστος, είναι ότι οι σημερινοί εμπορικά διαθέσιμοι ηλεκτρολύτες είναι

σχεδιασμένοι για να λειτουργούν σε χαμηλότερες δυναμικότητες. Η αύξηση του μεγέθους ενός ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται με τη σύνδεση συστοιχιών ηλεκτρόλυσης σε σειρά.

Στο Σχήμα 40 παρουσιάζεται μια διάταξη για την εφαρμογή ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης σε ένα αιολικό πάρκο (WF) που είναι συνδεδεμένο με ένα σύστημα μεταφοράς. Η ίδια διαμόρφωση μπορεί να εφαρμοστεί και σε ένα μη διασυνδεδεμένο δίκτυο. Ο ηλεκτρολύτης συνδέεται με τη ράβδο μέσης τάσης, η οποία συγκεντρώνει το σύνολο ή μέρος των ανεμογεννητριών ενός WF. Ο ηλεκτρολύτης τροφοδοτείται μέσω ενός ελεγκτή εναλλασσόμενου/συνεχούς ρεύματος μαζί με έναν μετασχηματιστή που παρέχει το κατάλληλο επίπεδο τάσης στη συσκευή. Στην έξοδο του ηλεκτρολύτη, υπάρχει ένας συμπιεστής που συμπιέζει το αέριο σε υψηλότερη πίεση για να αποθηκευτεί σε χαλύβδινες δεξαμενές. Από αυτό το σημείο, το υδρογόνο είναι διαθέσιμο για να διανεμηθεί μέσω ενός ρυθμιστή σε άλλο μέσο αποθήκευσης ή για να τροφοδοτηθεί σε μια βοηθητική μονάδα παροχής ενέργειας στο WF, η οποία μπορεί να είναι είτε μια κυψέλη καυσίμου είτε ένα σύμπλεγμα H_2 ICE. Η τοπολογία του εξοπλισμού κατανάλωσης υδρογόνου που μπορεί να προστεθεί σε ένα WF σχεδιάζεται με τη διακεκομμένη γραμμή. Μέχρι τη στιγμή που οι τεχνολογίες υδρογόνου θα γίνουν ανταγωνιστικές σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, η ενέργεια υδρογόνου που παράγεται από WF μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βοηθητική υπηρεσία κατά τη διάρκεια συμβάντων αιχμής φορτίου. Αυτό το τερματικό σημείο παραγωγής υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ανεφοδιασμό υδρογόνου κινητών οχημάτων ή οχημάτων μεταφοράς υδρογόνου. Υπάρχει επίσης η δυνατότητα διοχέτευσης υδρογόνου σε αγωγό φυσικού αερίου (NG), εφόσον η απόσταση από το WF είναι αρκετά μικρή. Η έγχυση υδρογόνου σε αγωγούς φυσικού αερίου μπορεί να βελτιώσει τις ενεργειακές ιδιότητες του φυσικού αερίου (Ram B. Gupta, 2008).



Σχήμα 40 Απλοποιημένο διάγραμμα μιας μονάδας παραγωγής υδρογόνου μέσα σε ένα WF (Ram B. Gupta, 2008)

Λαμβάνοντας υπόψη τις διατάξεις του κώδικα δικτύου για τις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που θέτουν ένα όριο παραγωγής γύρω στο 90% της μέγιστης διαθέσιμης ενεργού ισχύος, μια μονάδα ηλεκτρολύτη με κατανάλωση ισχύος ίση τουλάχιστον με το 1,5% της εγκατεστημένης ισχύος της μονάδας μπορεί να είναι πάντα σε λειτουργία όσο διαρκεί η λειτουργία της ανεμογεννήτριας. Σε ασθενή δίκτυα με υψηλή διείσδυση αιολικής ενέργειας ή σε μη διασυνδεδεμένα δίκτυα, το ποσοστό της αιολικής ενέργειας που πρέπει να μετατραπεί μπορεί να είναι ακόμη υψηλότερο. Οι προηγούμενοι υπολογισμοί αφορούν την τυπική λειτουργία μιας ανεμογεννήτριας για την τροφοδότηση του δικτύου. Υπό την προϋπόθεση ότι η παραγωγή υδρογόνου θα αποτελέσει σημαντικό μέρος της αιολικής ενέργειας, η αποστολή αυτών των αριθμών θα αυξηθεί με άλλα κριτήρια που βασίζονται στη

βέλτιστη λειτουργία ενός ενιαίου σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αιολική ενέργεια και υδρογόνο.

3.5 Παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια

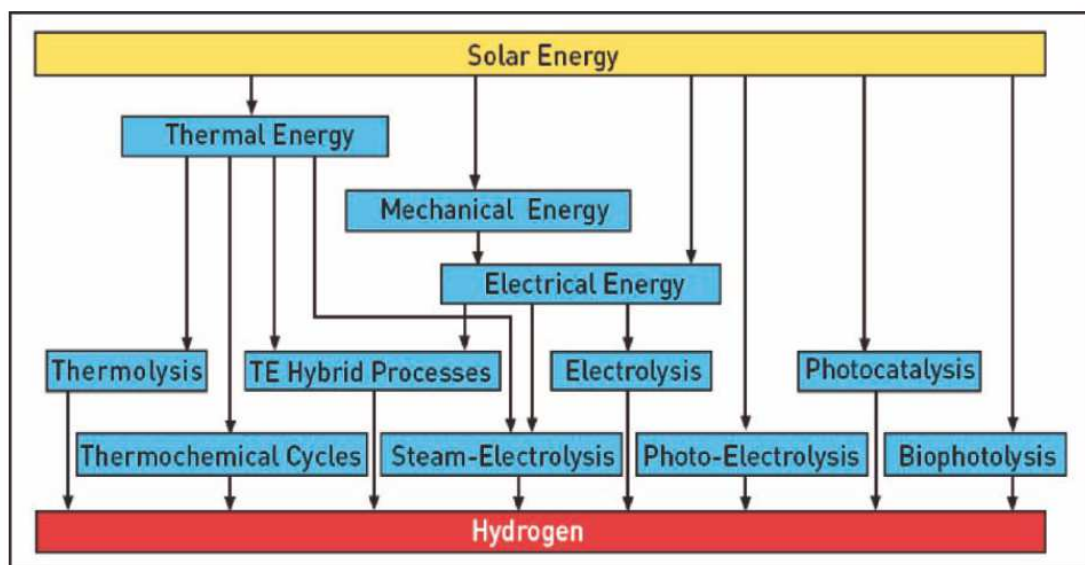
Η ηλιακή ενέργεια είναι δυνητικά η πιο άφθονη ανανεώσιμη ενέργεια που έχουμε στη διάθεσή μας και η παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια θεωρείται η απόλυτη λύση για ένα βιώσιμο ενεργειακό μέλλον. Οι διάφορες μέθοδοι αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου εξετάζονται και συγκρίνονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους. Η τεχνολογία της διάσπασης του νερού με χρήση ηλιακής ενέργειας μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα κύρια θέματα: φωτοχημικά συστήματα, συστήματα ημιαγωγών, φωτοβιολογικά συστήματα, και υβριδικά και άλλα συστήματα. Η συγκεντρωμένη ηλιακή ενέργεια μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την άμεση διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα των μεγάλων δυνατοτήτων που υπόσχονται οι τεχνολογίες ηλιακής ενέργειας, χαμηλού κόστους, υψηλής συστήματα παραγωγής υδρογόνου με χρήση ηλιακής ενέργειας είναι το αντικείμενο έντονης έρευνας. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος υδρογόνου με βάση την ηλιακή ενέργεια χρησιμοποιεί φωτοβολταϊκές (ΦΒ) κυψέλες σε συνδυασμό με ηλεκτρόλυση νερού.

Σε αυτό το σύστημα, οι φωτοβολταϊκές κυψέλες χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας ηλεκτρολύτης περνάει αυτό το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από το νερό, προκαλώντας τα μόρια του νερού να διαχωριστούν σε αέρια υδρογόνου και οξυγόνου. Παλαιότερα σχέδια ηλεκτρολυτών λειτουργούν χρησιμοποιώντας νερό αναμεμειγμένο με έναν καυστικό ηλεκτρολύτη, συχνότερα υδροξείδιο του καλίου. Ενώ ο σχεδιασμός αυτός έχει αποδειχθεί σχετικά αποδοτικός, η διαβρωτική φύση του ηλεκτρολύτη αυξάνει τις λειτουργικές πολυπλοκότητες του συστήματος. Σχεδόν όλοι οι σύγχρονοι ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν ένα σύστημα ανταλλαγής πρωτονίων μεμβράνης (PEM) ως καταλύτη στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης. Σε σύγκριση με ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούν υγρό ηλεκτρολύτη που χρειάζεται συχνή

αναπλήρωση, οι ηλεκτρολύτες PEM έχουν το πλεονέκτημα ότι παράγουν πολύ καθαρό υδρογόνο και ταυτόχρονα απαιτούν πολύ λιγότερη συντήρηση. Ωστόσο, πρέπει να χρησιμοποιηθεί αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό αντί για νερό της βρύσης (Ram B. Gurta, 2008).

Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης κυψελών ηλεκτρολύτη PEM είναι ότι είναι εύκολα επεκτάσιμη με την απλή προσθήκη περισσότερων κυψελών, το σύστημα μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί στον επιθυμητό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου ή στην ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από το φωτοβολταϊκό σύστημα. Άλλα συστήματα που χρησιμοποιούν φωτοχημικές ή βιολογικές τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου είναι οι μονάδες μικρής κλίμακας που προορίζονται επί του παρόντος για εκπαιδευτικούς και ερευνητικούς σκοπούς μόνο. Τα συστήματα αυτά παράγουν μικρές ποσότητες υδρογόνου και χρησιμοποιούνται συχνά για την τροφοδοσία μικρών κυψελών καυσίμου λίγων μόνο watt. Υπάρχει επίσης ένας αριθμός συστημάτων που έχουν σχεδιαστεί για τη δημιουργία μεγαλύτερων ποσοτήτων υδρογόνου από την ηλιακή ενέργεια, αλλά τα συστήματα αυτά βρίσκονται ακόμη υπό ανάπτυξη.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου με χρήση ηλιακής ενέργειας και μια σύνοψη αυτών παρουσιάζεται στο Σχήμα 41.



Σχήμα 41 Μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλιακής ενέργειας (Luzzi et al., 2004).

Η φωτοπαραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού με τη χρήση ενέργειας που προέρχεται από την ηλιακή ενέργεια ήταν ο στόχος επιστημόνων και μηχανικών από τις αρχές της δεκαετίας του 1970, όταν οι Fujishima και Honda ανέφεραν για πρώτη φορά την παραγωγή αερίου υδρογόνου και οξυγόνου σε φωτοηλεκτροχημική κυψέλη (PEC) χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου που φωτίζεται με σχεδόν υπεριώδη ακτινοβολία (Bolton, 1996). Σε τέτοιες ηλιακές φωτονικές διεργασίες, τα φωτόνια προσπίπτουν απευθείας σε έναν απορροφητή, ο οποίος μπορεί να μετατρέψει μέρος της ενέργειας των φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια (PV κυψέλη) ή να αποθηκεύσει μέρος της ως χημική ενέργεια σε μια ενδοεργειακή χημική αντίδραση (μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο).

Έχουν προσδιοριστεί τέσσερις τύποι ηλιακών φωτοχημικών συστημάτων υδρογόνου που υπόσχονται πολλά για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη:

1. Συστήματα ημιαγωγών
2. Φωτοχημικά συστήματα
3. Φωτοβιολογικά συστήματα
4. Υβριδικά και άλλα συστήματα

Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η μόνη τεχνική που έχει αναπτυχθεί επαρκώς για εμπορευματοποίηση, είναι εκείνη όπου η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ηλιακά φωτοβολταϊκά πάνελ τροφοδοτείται σε έναν ηλεκτρολύτη για την παραγωγή αερίου υδρογόνου.

3.5.1 Συστήματα ημιαγωγών

Εάν φωτόνια επαρκούς ενέργειας προσπέσουν σε έναν ημιαγωγό, περίσσεια ηλεκτρονίων και οπές δημιουργούνται στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα. Επιπλέον, εάν ο ημιαγωγός κατασκευαστεί ώστε να περιέχει μία ή περισσότερες επαφές p-n, το χημικό δυναμικό των πλεοναζόντων φορέων μπορεί να μετατραπεί σε ροή φορτίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτό το ρεύμα μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για την άμεση ηλεκτρόλυση του νερού. Εναλλακτικά, οι πλεονάζοντες φορείς φορτίου μπορούν να μεταναστεύσουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου ξεκινούν χημικές αντιδράσεις και παράγουν H₂ ή/και O₂ στο περιβάλλον, είτε σε PEC είτε σε εναιώρημα σωματιδίων ημιαγωγού.

3.5.1.1 Φωτοβολταϊκά - Συστήματα Ηλεκτρολύτη

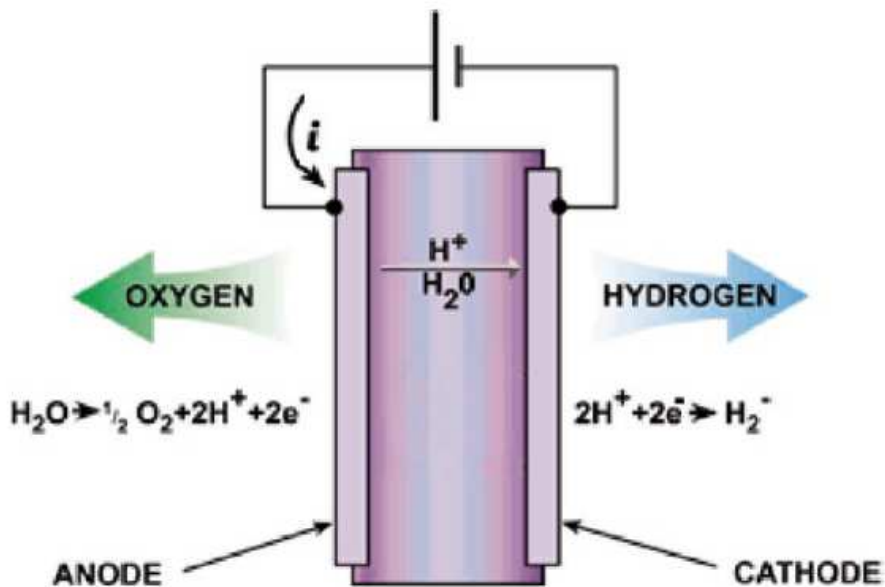
Αυτή είναι η πιο ανεπτυγμένη επιλογή επί του παρόντος, δεδομένου ότι η τυπική απόδοση των φωτοβολταϊκών κυψελών πυριτίου είναι μεγαλύτερη από 15% και η απόδοση των ηλεκτρολυτών είναι συχνά μεγαλύτερη από 75%. Υπάρχει εκτεταμένη έρευνα σε εξέλιξη για τη βελτίωση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ωστόσο, απαιτείται έρευνα για να διερευνηθούν οι ειδικές απαιτήσεις ενός συζευγμένου συστήματος φωτοβολταϊκών στοιχείων/ηλεκτρολύτη (Ture, 2007).

3.5.2 Τεχνολογία ηλεκτρολύτη για την παραγωγή υδρογόνου

Οι ηλεκτρολύτες μετατρέπουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια. Όταν τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στο νερό και μια αρκετά μεγάλη τάση εφαρμόζεται μεταξύ τους, γίνεται ενεργειακά ευνοϊκό για το αέριο οξυγόνο να σχηματιστεί στο ένα ηλεκτρόδιο και αέριο υδρογόνο στο άλλο. Το νερό ανάγεται σε αέριο υδρογόνο στην κάθοδο, ενώ το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο στην άνοδο, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 42. Η θεωρητική ελάχιστη τάση που απαιτείται για την οδήγηση αυτή τη διαδικασία διάσπασης νερού είναι 1,23V. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια είναι οι εξής:

Κάθοδος (θετική τάση): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Άνοδος (αρνητική τάση): $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



Σχήμα 42 Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρόλυσης (Ture, 2007)

Επί του παρόντος υπάρχουν δύο βασικές τεχνολογίες καταναμημένων ηλεκτρολυτών σε ανάπτυξη και χρήση: (1) ηλεκτρολύτες αλκαλικού ηλεκτρολύτη (AEL) και (2) ηλεκτρολύτες ανταλλαγής πρωτονίων ηλεκτρολύτες μεμβρανών (PEM). Οι ηλεκτρολύτες αλκαλικού ηλεκτρολύτη αντιπροσωπεύουν μια πολύ ώριμη τεχνολογία. Τα υλικά ανόδου και καθόδου σε αυτά τα συστήματα είναι συνήθως κατασκευασμένα από νικελωμένο χάλυβα και γυμνό χάλυβα, αντίστοιχα. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα υγρό με βάση το εξαιρετικά καυστικό διάλυμα KOH.

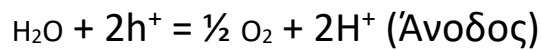
Οι ηλεκτρολύτες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) είναι μια νεότερη και ταχέως εξελισσόμενη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού. Η τεχνολογία PEM είναι μια τεχνολογία στερεάς κατάστασης, με κάθοδο και άνοδο που αποτελούνται η καθεμία από ένα εξαιρετικά πορώδες δίκτυο υλικού που μοιάζει με γραφίτη και έχει μικρά πλατινένια σωματίδια ενσωματωμένα στο εσωτερικό της. Το υλικό που μοιάζει με γραφίτη χρησιμεύει ως αγωγίμο ηλεκτρόδιο, ενώ τα ενσωματωμένα σωματίδια πλατίνας χρησιμεύουν ως καταλύτης της ηλεκτροχημικής αντιδράσεως. Οι ηλεκτρολύτες PEM είναι πιο αποδοτικοί και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, αλλά είναι επίσης πιο ακριβοί. Οι ηλεκτρολύτες AEL είναι φθηνότεροι και μπορούν να παράγουν υδρογόνο με υψηλότερο ρυθμό, αλλά το διάλυμα ηλεκτρολύτη είναι πιο διαβρωτικό και τα ηλεκτρόδια έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής.

3.5.3 Φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες για άμεση παραγωγή υδρογόνου

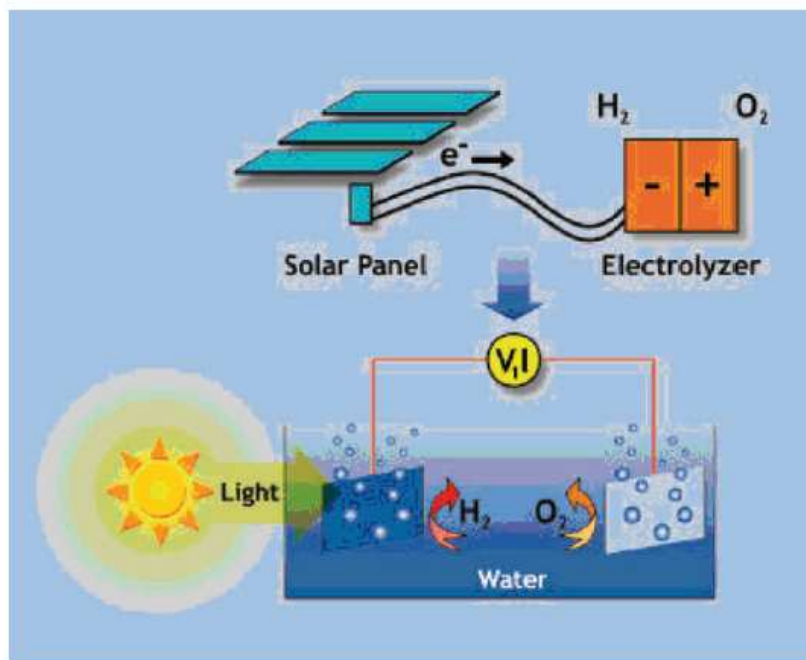
Η αρχή λειτουργίας ενός PEC είναι ότι η φωτοβολταϊκή ηλεκτρική ενέργεια και η ηλεκτρολυτική αποσύνθεση του νερού ενσωματώνονται σε μια ενιαία συσκευή. Στην απλούστερη μορφή της, μια κυψέλη παραγωγής υδρογόνου PEC αποτελείται από έναν ημιαγωγό που απορροφά το φως και ένα ηλεκτρόδιο συνδεδεμένο ηλεκτρικά με ένα μεταλλικό αντιηλεκτρόδιο, και τα δύο βυθισμένα σε ηλεκτρολύτη.

Όταν φως επαρκούς ενέργειας προσπίπτει στον ημιαγωγό, δημιουργούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές. Παρόμοια με την περίπτωση της p-n επαφής, εμφανίζεται πτώση δυναμικού στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού-υγρού ως

αποτέλεσμα της ηλεκτρονικής ασυμμετρίας και του επακόλουθου σχηματισμού αντίθετων φορισμένων στρωμάτων στη διεπιφάνεια. Για υλικό τύπου n, αυτά έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρονίων και οπών που οδηγούνται προς τη διεπιφάνεια και ελεύθερα ηλεκτρόνια προς οδηγούνται προς τα έξω από τον ημιαγωγό προς το αντιηλεκτρόδιο. Για ημιαγωγό τύπου p η κατάσταση είναι αντίστροφη με ηλεκτρόνια και οπές να οδηγούνται σε στη διεπιφάνεια και στο αντιηλεκτρόδιο αντίστοιχα. Για την περίπτωση n-τύπου, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι:



Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ρέουν προς το αντιηλεκτρόδιο και μειώνουν τα ιόντα υδρογόνου σε αέριο υδρογόνο. Με αυτόν τον τρόπο, ο φωτοβολταϊκός ημιαγωγός παράγει και την απαιτούμενη τάση για την ηλεκτρόλυση και συμμετέχει στην απαιτούμενη ηλεκτροχημική αντίδραση (Fernandez & Turner, 2010).



Σχήμα 43 Μονολιθικό PEC (Luzzi et al., 2004).

3.6 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η βιομάζα θεωρείται μια κορυφαία πρακτική και βιώσιμη επιλογή ως πηγή παραγωγής υδρογόνου για το εγγύς και μεσοπρόθεσμο μέλλον, σύμφωνα με διάφορες μελέτες (European Commission, 2003; Milne et al., 2002; Turner, 1999). Παρόλα αυτά, έχουν διατυπωθεί επικριτικά σχόλια σχετικά με το κόστος και την προμήθεια βιομάζας (National Research Council, 2004). Πριν από την ανακάλυψη των φθηνών ορυκτών καυσίμων, η κοινωνία εξαρτιόταν σε μεγάλο βαθμό από τη φυτική βιομάζα για την κάλυψη των ενεργειακών της αναγκών.

Για να γίνει δυνατή η εισαγωγή του βιώσιμου παραγόμενου υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα, πρέπει να αντιμετωπιστούν ορισμένα τεχνικά και μη τεχνικά ζητήματα, όπως η διαμόρφωση της τεχνολογικής αλυσίδας παραγωγής, οι επιλογές αποθήκευσης, η ομαλή ενσωμάτωση στο υφιστάμενο ενεργειακό σύστημα και η κοινωνική αποδοχή. Η μετάβαση από το σημερινό ενεργειακό σύστημα που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα σε ένα βιώσιμο ενεργειακό σύστημα που βασίζεται στο υδρογόνο αναμένεται να είναι κατακερματισμένη και να περιλαμβάνει ένα ποικίλο μείγμα ορυκτών και ανανεώσιμων πηγών και φορέων ενέργειας. Η χρήση υδρογόνου που παράγεται από ορυκτά καύσιμα θα αποτελέσει πιθανότατα ένα αρχικό βήμα προς την υλοποίηση ενός βιώσιμου ενεργειακού συστήματος βασισμένου στο υδρογόνο.

Το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στις "τεχνολογίες μετατροπής βιομάζας σε υδρογόνο". Μια ποικιλία πόρων βιομάζας μπορεί να μετατραπεί για την παροχή ενέργειας. Μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις γενικές κατηγορίες: ενεργειακές καλλιέργειες, γεωργικά υπολείμματα και απόβλητα, δασικά απόβλητα και υπολείμματα, βιομηχανικά και δημοτικά απόβλητα.

3.6.1 Διαθεσιμότητα της βιομάζας

Η βιομάζα είναι διαθέσιμη σε αφθονία και, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, κατανέμεται πιο ομοιόμορφα γεωγραφικά σε παγκόσμια κλίμακα. Πρόκειται για την ηλιακή ενέργεια που αποθηκεύεται στα ζωντανά υλικά και είναι επίσης η παλαιότερη πηγή ενέργειας που γνωρίζει η ανθρωπότητα. Επί του παρόντος, η χρήση της εξακολουθεί να είναι κυρίως παραδοσιακή, και συχνά έχουν καθιερωθεί ανθυγιεινές και επίπονες πρακτικές για την καύση και την παραγωγή θερμότητας.

Στις σύγχρονες κοινωνίες, η χρήση της βιομάζας ως ενεργειακής πηγής εγκαταλείφθηκε σταδιακά μετά την ανακάλυψη τεράστιων ποσοτήτων φθηνών ορυκτών καυσίμων, τα οποία όχι μόνο ήταν φθηνότερα αλλά και ευκολότερα στην επεξεργασία και τη χρήση. Επιπλέον, τα "νέα" καύσιμα επέτρεψαν εφαρμογές που δεν ήταν τόσο εύκολο να υλοποιηθούν με τη βιομάζα, όπως οι μεταφορές με βάση υγρά καύσιμα από αργό πετρέλαιο και η μαγειρική με ορυκτά αέρια.

Η βιομάζα φαινόταν να μην έχει πλέον μέλλον ως πηγή ενέργειας. Η αντιμετώπιση των περιορισμών στη διαθεσιμότητα του πετρελαίου στις αρχές της δεκαετίας του 1970 λόγω πολιτικών λόγων (πρώτη πετρελαϊκή κρίση) και οικολογικών ανησυχιών (McGinnis et al., 1973) προκάλεσαν ένα πρώτο ανανεωμένο ενδιαφέρον για τη βιομάζα και, μαζί με αυτήν, για όλες σχεδόν τις μορφές ανανεώσιμης ενέργειας.

Μετά την κρίση αυτή, ωστόσο, οι τιμές των ορυκτών καυσίμων μειώθηκαν και πάλι λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας, και αυτό εμπόδισε την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας της βιοενέργειας. Στις δεκαετίες του 1980 και του 1990, αυξήθηκε η ανησυχία ότι η υπερθέρμανση του πλανήτη και η επακόλουθη κλιματική αλλαγή ενισχύθηκαν από τις εκπομπές CO₂. Αυτό οδήγησε στο Πρωτόκολλο του Κιότο με στόχο τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η εξέλιξη αυτή έδωσε και πάλι ώθηση στην έρευνα στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και, ειδικότερα, της βιομάζας.

3.6.2 Ενεργειακές ιδιότητες της βιομάζας

Η φύση της ποικιλόμορφης πρώτης ύλης της βιομάζας δεν εξετάζεται εδώ με μεγάλη λεπτομέρεια. Η πρώτη ύλη της βιομάζας ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό όσον αφορά τη χημική σύνθεση και τη φυσική εμφάνιση. Τα δομικά συστατικά της περιλαμβάνουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη, λιπίδια, πρωτεΐνες, απλά σάκχαρα, άμυλα, υγρασία, υδρογονάνθρακες και ανόργανα συστατικά ("τέφρα"). Τα τυπικά ποσοστά (ξηρού) βάρους για C, H και O είναι 30-60%, 5-7% και 30-45%, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σύγκριση με τους άνθρακες, ενώ η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι πολύ υψηλότερη. Κατά συνέπεια, οι τιμές θερμογόνου δύναμης των διαφόρων ειδών βιομάζας είναι γενικά χαμηλότερες από εκείνες των ανθράκων: συνήθως (LHV) 10-18 MJ/kg έναντι περίπου 30 MJ/kg για τον μαύρο άνθρακα. Η πτητικότητα της βιομάζας, γενικά, είναι υψηλότερη από εκείνη του άνθρακα και, λόγω της πλούσιας σε οξυγόνο δομής της, το καύσιμο είναι πιο αντιδραστικό από φύσης του.

Η βιομάζα έχει σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η απόδοση σε υδρογόνο δεν εξαρτάται μόνο από το δεσμευμένο υδρογόνο, αλλά και από τη χημική διάσπαση του νερού κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό - αυτό αποτελεί μειονέκτημα σε σύγκριση για παράδειγμα, με το φυσικό αέριο ως πηγή υδρογόνου, ιδίως λόγω του χαμηλότερου ενεργειακού περιεχομένου ανά μονάδα μάζας.

Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία ποικίλλει ευρέως - μπορεί να κυμαίνεται από 10% έως 70%. Αυτή η περιεκτικότητα σε νερό επηρεάζει τη θερμοχημική μετατροπή και τον όγκο των αερίων που παράγονται ανά μονάδα ενέργειας. Η θερμογόνος δύναμη μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία. Επίσης, μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα ανάφλεξης και μειώνει τη θερμοκρασία καύσης. Αυτή η παρουσία υγρασίας επηρεάζει τη σύνθεση των πτητικών ουσιών που απελευθερώνονται στα πρώτα στάδια της μετατροπής των σωματιδίων (Demirbas, 2004).

Ένα ευρύ φάσμα περιεκτικότητας σε τέφρα, όσον αφορά τη σύνθεση και την ποσότητα, είναι χαρακτηριστικό για τη βιομάζα. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα μειώνει επίσης τη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Τα ανόργανα συστατικά της βιομάζας μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα διάβρωσης, συσσωμάτωσης και σκωρίασης/βρωμίματος του εξοπλισμού υψηλών θερμοκρασιών. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα καύσιμα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες αλκαλίων σε συνδυασμό με χλώριο. Το θείο είναι ως επί το πλείστον λιγότερο προβληματικό για τη βιομάζα σε σύγκριση με τον άνθρακα.

Οι ιδιότητες ενός μεγάλου εύρους ειδών βιομάζας αναφέρονται στη βάση δεδομένων Phyllis Web που παρέχεται από το Κέντρο Ενεργειακών Ερευνών των Κάτω Χωρών (ECN).

Επιπλέον, η βιομάζα έχει συνήθως χαμηλή πυκνότητα μάζας και ενέργειας. Για παράδειγμα, η πυκνότητα μάζας του ψιλοκομμένου άχυρου και των φλοιών ρυζιού κυμαίνεται μεταξύ 50-120 και 100-125 kg/m³ αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι χαμηλές σε σύγκριση με τις πυκνότητες μάζας των ανθράκων, που κυμαίνονται μεταξύ 560-600 kg/m³ για τους καφέ άνθρακες και μεταξύ 800 και 900 kg/m³ για τους ασφαλούχους άνθρακες (Werther et al., 2000).

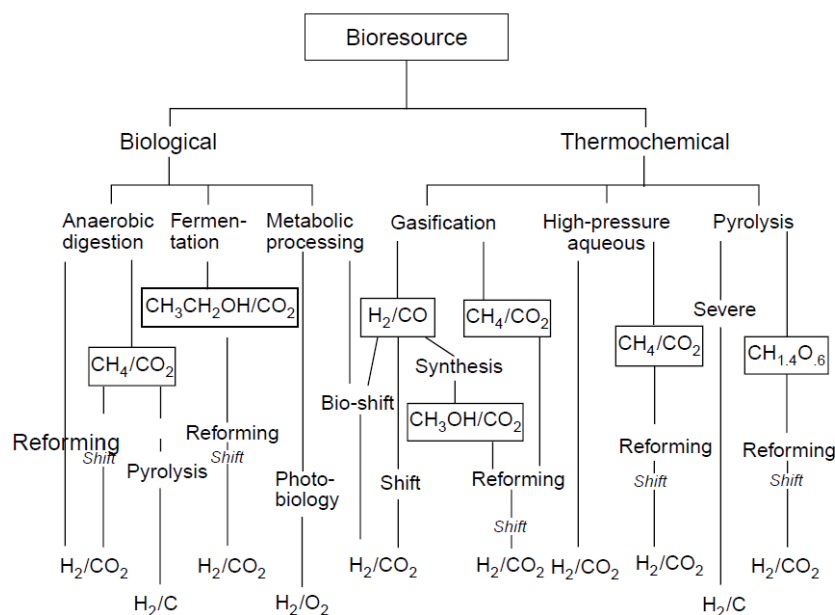
Στις χαμηλότερες πυκνότητες όγκου της βιομάζας αποδίδονται ορισμένα μειονεκτήματα, όπως σχετικά χαμηλές θερμικές τιμές ανά μονάδα όγκου, δυσκολίες στον έλεγχο της διεργασίας όσον αφορά την τροφοδοσία, απαίτηση μεγάλων εγκαταστάσεων αποθήκευσης, δαπανηρή μεταφορά και περιορισμός των εφαρμοζόμενων τεχνολογιών μετατροπής καυσίμου. Η συμπύκνωση είναι γνωστό ότι ξεπερνά αυτά τα προβλήματα, αφαιρώντας τα κενά τόσο μεταξύ όσο και εντός των σωματιδίων. Οι τρεις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι η δεματοποίηση, η μπρικετοποίηση και η πελλετοποίηση.

Κατά την εφαρμογή ενός συστήματος θερμοχημικής μετατροπής με βάση τη βιομάζα, είναι σημαντικό να αξιολογούνται τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, όπως το κόστος, η κατανομή, η μάζα και οι φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες της

πρώτης ύλης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την αντιστοίχιση των πρώτων υλών με την κατάλληλη τεχνολογία μετατροπής.

3.6.3 Διεργασίες μετατροπής βιομάζας

Στο Σχήμα 44 παρουσιάζεται μια σχηματική επισκόπηση των διαφόρων διαδρομών μετατροπής της βιομάζας σε υδρογόνο. Διακρίνονται δύο ομάδες τεχνολογιών μετατροπής: η βιολογική και η θερμοχημική. Η κύρια διαφορά μεταξύ αυτών των διαδρομών είναι το επίπεδο θερμοκρασίας. Οι βιολογικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε επίπεδα θερμοκρασίας περιβάλλοντος έως και ελαφρώς υψηλότερα, ενώ οι θερμοχημικές διαδρομές μετατροπής λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες αρκετών εκατοντάδων βαθμών Κελσίου.



Σχήμα 44 Διαδρομές από τη βιομάζα στο υδρογόνο (Ram B. Gupta, 2008).

3.6.3.1 Υδρογόνο από θερμοχημική αεριοποίηση βιομάζας

Η θερμοχημική αεριοποίηση με μερική οξείδωση αποτελεί μια ιδιαίτερα παλιά τεχνική (πάνω από 150 χρόνια), η οποία έχει αναπτυχθεί για να μεταφέρει ουσιαστικά την ενέργεια καύσης μιας στερεάς πρώτης ύλης σε έναν αέριο ενεργειακό φορέα σε μορφή χημικής ενέργειας. Αυτό συμβαίνει διότι το αέριο προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα ως φορέας θερμότητας. Η αεριοποίηση της βιομάζας παράγει το λεγόμενο βιοσυνεκτικό αέριο, το οποίο περιέχει CO και H₂ σε ποσότητες που εξαρτώνται από την εφαρμοζόμενη διεργασία, το μέσο οξείδωσης και την αναλογία καυσίμου/οξειδωτή (Molino et al., 2016). Συγκριτικά, οι διεργασίες αεριοποίησης σε χαμηλές θερμοκρασίες (<1000°C) παράγουν αέριο προϊόν που περιέχει σημαντικές ποσότητες ενώσεων υδρογονανθράκων. Οι υψηλότερες-θερμοκρασιακές διεργασίες δίνουν ένα βιοσυνθετικό αέριο που δεν περιέχει σχεδόν καθόλου υδρογονάνθρακες πλέον.

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση περιγράφονται στον Πίνακα 3 και συμβαίνουν ταυτόχρονα με την εξάτμιση της υγρασίας και την απαεροποίηση του καυσίμου, στην οποία περιλαμβάνονται αέρια, πίσσα, και κάρβουνο.

Ένας συγκριτικά απλός τρόπος αναπαράστασης της διαδικασίας σχηματισμού υδρογόνου από βιομάζα με αεριοποίηση (με ατμό/O₂) είναι οι ακόλουθες προσεγγιστικές αντιδράσεις (Balat, 2010).

Πίνακας 3 Σημαντικές αντιδράσεις αεριοποίησης (Ram B. Gupta, 2008).

	Reaction	ΔH_r (298.15 K) (kJ/mol)	ΔG_r (298.15 K) (kJ/mol)	Reaction Name
R1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.5	-394.4	Complete carbon oxidation
R2	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-110.5	-137.2	Partial oxidation of carbon
R3	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$	131.3	91.4	Water-gas reaction
R4	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	172.5	120.1	Boudouard reaction
R5	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74.8	-50.8	Carbon hydrogenation
R6	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	-41.2	-28.7	Water-gas shift reaction
R7	$CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$	-206.1	-142.2	Reverse methane reforming reaction

Η μέγιστη στοιχειομετρική απόδοση του H_2 φαίνεται να είναι περίπου 14,3% wt. Ωστόσο, οι πρακτικές αποδόσεις είναι σημαντικά χαμηλότερες διότι, στην πραγματικότητα, ένα μέρος της βιομάζας μετατρέπεται σε κάρβουνο, πίσσα και υδρογονάνθρακες (όλα τα είδη που περιέχουν H) και CO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του διαθέσιμου CO για την παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου. Επιπλέον, η ισορροπία θεωρήθηκε ότι βρίσκεται στη δεξιά πλευρά της εξίσωσης, κάτι που δεν ισχύει στις πρακτικές συνθήκες της διεργασίας.

Ένα πλεονέκτημα της αεριοποίησης με βάση το οξυγόνο είναι ότι δεν απαιτεί εξωτερική πηγή ενέργειας. Παρόλα αυτά, οι μεγαλύτερες αποδόσεις υδρογόνου μπορούν να επιτευχθούν κατά την αεριοποίηση μόνο με ατμό (περίπου 19,3% wt, θεωρητικά), αλλά πρόκειται για μια ιδιαίτερα ενδόθερμη διεργασία. Αυτή η διεργασία συνοδεύεται από την παραγωγή υδρογονανθράκων που πρέπει να υποστούν επιπλέον αναμόρφωση (καταλυτικά) πριν από το στάδιο της αντίδρασης μετατόπισης νερού-αερίου (Hofbauer & Rauch, 2000).

3.6.3.2 Πυρόλυση βιοελαίου για την παραγωγή υδρογόνου

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι μια θερμοχημική διεργασία που πραγματοποιείται σε τυπικές θερμοκρασίες της τάξης των 650-800 K και ατμοσφαιρικής πίεσης ή πίεσης μερικών bar, κατά την οποία το καύσιμο μετατρέπεται υπό την παροχή θερμότητας και κυρίως με αποκλεισμό του οξυγόνου. Η διεργασία παράγει ένα υγρό προϊόν που ονομάζεται βιοέλαιο. Πρόκειται για ένα πολύπλοκο μείγμα ενώσεων που περιλαμβάνει οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες και (οξυγονωμένα) αρωματικά, τα οποία μπορούν να μετατραπούν περαιτέρω σε διάφορα καύσιμα, χημικά και υλικά.

Η διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να ταξινομηθεί περαιτέρω σε αργή και γρήγορη. Η αργή πυρόλυση, που ονομάζεται επίσης απανθράκωση, χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση σε ξυλάνθρακα και δεν λαμβάνεται υπόψη για διεργασίες παραγωγής υδρογόνου. Η αργή πυρόλυση του ξύλου (τυπικός χρόνος παραμονής 24 ώρες) ήταν μια κοινή βιομηχανική τεχνολογία για την παραγωγή ξυλάνθρακα, οξικού οξέος, μεθανόλης και αιθανόλης από ξύλο μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1900. Η ταχεία πυρόλυση είναι μια διεργασία υψηλής θερμοκρασίας, ταχείας θέρμανσης, κατά την οποία παράγονται ατμοί, οι οποίοι στη συνέχεια συμπυκνώνονται ως σκούρο καφετί υγρό, βιοέλαιο, με κάποια συμπαραγωγή από κάρβουνο και αέρια. Μπορούν να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις ατμών πυρόλυσης/βιοελαίου με την κατάλληλη επιλογή της διαμόρφωσης του αντιδραστήρα, του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας και των ρυθμών μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Οι ερευνητικές δραστηριότητες στον τομέα της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας ξεκίνησαν προς το τέλος της δεκαετίας του 1970.

Μια εμπειριστατωμένη επισκόπηση των βασικών αρχών και της τρέχουσας κατάστασης της τεχνολογίας δίνεται από τους Bridgwater και Peacocke (Bridgwater & Peacocke, 2000), και Mohan et al (D. Mohan et al., 2006). Οι διεργασίες πυρόλυσης έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα. Το παραγόμενο βιοέλαιο μεταφέρεται ευκολότερα από την ακατέργαστη βιομάζα, εφόσον σταθεροποιείται έτσι ώστε να έχει τις ελάχιστες δυνατές απώλειες. Επίσης, για να βελτιωθούν τα οικονομικά για μεγαλύτερης κλίμακας επεξεργασία, μπορούν να μεταφερθούν πολτοί βιοελαίου/άνθρακα. Μια σειρά από μικρού μεγέθους μονάδες πυρόλυσης θα μπορούσαν να κατασκευαστούν σε τοποθεσίες όπου υπάρχουν διαθέσιμες πρώτες ύλες χαμηλού κόστους, όπως γεωργικά υπολείμματα. Στην περίπτωση αυτή, το βιοέλαιο θα μεταφερόταν σε μια κεντρική μονάδα αναμόρφωσης ατμού σε βιομηχανική τοποθεσία με υποδομή αποθήκευσης και διανομής υδρογόνου. Επίσης, από το πετρέλαιο πυρόλυσης θα μπορούσαν να παραχθούν συμπρωϊόντα υψηλότερης αξίας. Βασικά, σήμερα υπάρχουν πέντε διεργασίες που βασίζονται σε παραγωγική ικανότητα αρκετών τόνων ημερησίως. Αυτές είναι: 1. Η διαδικασία BioTherm™ της εταιρείας Dynamotive (Βανκούβερ, Καναδάς). 2. Η ταχεία θερμική

επεξεργασία (RTP)TM της εταιρείας Ensyn Group Inc. 3. Η διαδικασία της Biomass Technology Group (BTG, Enschede, Κάτω Χώρες). 4. Η διαδικασία Biolig του ερευνητικού κέντρου Karlsruhe FZK, Γερμανία. 5. Η διεργασία BTO της εταιρείας PYTEC στο Lüneburg της Γερμανίας (Ram B. Gupta, 2008).

3.7 Κόστος Παραγωγής υδρογόνου στην Ελλάδα

Το κόστος του υδρογόνου στην Ελλάδα αποτελεί κρίσιμη πτυχή της μετάβασης της χώρας προς ένα ενεργειακό σύστημα βασισμένο στο υδρογόνο. Σύμφωνα με μελέτη που δημοσιεύθηκε στο περιοδικό *Energies*, το ισοσταθμισμένο κόστος του υδρογόνου (LCOH) στην Ελλάδα διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την τεχνολογία παραγωγής και τη χρησιμοποιούμενη πηγή ενέργειας. Το 2023, το κόστος της παραγωγής πράσινου υδρογόνου δεν είναι τόσο ανταγωνιστικό όσο το κόστος του γκρίζου και του μπλε υδρογόνου, με το τελευταίο να αποτελεί τη φθηνότερη εναλλακτική λύση χαμηλών εκπομπών άνθρακα σε βιομηχανίες που είναι δύσκολο να σταματήσουν, όπως τα διυλιστήρια. Η παραγωγή πράσινου υδρογόνου επηρεάζεται από τον τύπο του ηλεκτρολύτη καθώς και από τον τύπο της ενέργειας, με το ελάχιστο κόστος LCOH το 2023 να είναι 5,54 EUR/kgH₂ για ηλεκτρόλυση μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) συνδεδεμένο με φωτοβολταϊκό, και το μέγιστο LCOH να είναι 24,00 EUR/kgH₂ για κυψέλη ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOEC) συνδεδεμένη με φωτοβολταϊκό (Nanaki et al., 2024).

Ωστόσο, η μελέτη δείχνει ότι μέχρι το 2050, η παραγωγή υδρογόνου με SOEC μέσω ηλιακής ενέργειας μπορεί να γίνει εξίσου ανταγωνιστική με την παραγωγή υδρογόνου PEM μέσω ηλιακής ενέργειας, φθάνοντας σε κόστος 3,88 EUR/kgH₂. Αυτή η μείωση του κόστους αναμένεται να προέλθει από την πρόοδο των τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την αύξηση της αποδοτικότητας, η οποία θα διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στην ενίσχυση της οικονομικής ανταγωνιστικότητας της παραγωγής υδρογόνου. Τα ευρήματα της μελέτης υπογραμμίζουν τη σημασία της ευθυγράμμισης των προγραμμάτων σύμπραξης δημόσιου και ιδιωτικού τομέα στην παραγωγή υδρογόνου, ώστε να δημιουργηθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την προσέλκυση και την ανάπτυξη επενδύσεων.

Το ελληνικό Εθνικό Σχέδιο για την Ενέργεια και το Κλίμα στοχεύει στην επίτευξη ουδετερότητας ως προς τον άνθρακα έως το 2050, με φιλόδοξους στόχους για την εγκατάσταση ηλεκτρολυτών και την παραγωγή πράσινου υδρογόνου. Το σχέδιο προβλέπει την εγκατάσταση 1,7 GW ηλεκτρολυτών έως το 2030, με παραγωγή 135.000 τόνων πράσινου υδρογόνου, και 30,6 GW ηλεκτρολυτών έως το 2050, με παραγωγή 2,3 εκατομμυρίων τόνων πράσινου υδρογόνου. Η συνολική κατανάλωση πράσινου υδρογόνου στην Ελλάδα αναμένεται να φτάσει τις 63,6 TWh ετησίως μέχρι το 2050, με το 70% του καυσίμου να χρησιμοποιείται στις μεταφορές. Το φυσικό αέριο στο ελληνικό σύστημα θα αναμιχθεί με πράσινο υδρογόνο σε ποσοστό 5,6% έως το 2030 και σε ποσοστό 15,4% έως το 2050, ενώ το βιομεθάνιο αναμένεται επίσης να συμβάλει στην καθαρότερη κατανάλωση φυσικού αερίου.

Συνολικά, το κόστος του υδρογόνου στην Ελλάδα αναμένεται να μειωθεί σημαντικά τις επόμενες δεκαετίες, λόγω της προόδου της τεχνολογίας και της αυξανόμενης απόδοσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Αυτή η μείωση του κόστους θα έχει καθοριστική σημασία για την ενίσχυση της οικονομικής ανταγωνιστικότητας της παραγωγής υδρογόνου και τη διευκόλυνση της μετάβασης της Ελλάδας προς ένα ενεργειακό σύστημα βασισμένο στο υδρογόνο (Nanaki et al., 2024).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

4.1 Εισαγωγή

Η υλοποίηση του οράματος της "οικονομίας του υδρογόνου" και η χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακού φορέα απαιτεί την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου κατά περισσότερο από μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τα σημερινά επίπεδα παραγωγής. Σήμερα παράγονται παγκοσμίως περίπου 42 εκατομμύρια τόνοι υδρογόνου ετησίως. Το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου χρησιμοποιείται επιτόπου για την παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης και άλλων χημικών προϊόντων, καθώς και για υδροεπεξεργασία σε διωλιστήρια πετρελαίου, κυρίως για την απομάκρυνση του θείου και την αναβάθμιση των βαρύτερων κλασμάτων σε πιο πολύτιμα προϊόντα. Η παραγωγή υδρογόνου στις Ηνωμένες Πολιτείες εκτιμάται σε περίπου 9 εκατομμύρια τόνους ετησίως, εκ των οποίων τα 7,5 εκατομμύρια καταναλώνονται επιτόπου. Οι υπόλοιποι 1,5 εκατομμύρια τόνοι παραγωγής υδρογόνου μπορούν να θεωρηθούν ως μεταφερόμενοι και διαθέσιμοι για άλλες εφαρμογές. Για τη χρήση σε αυτοκίνητα που κινούνται με υδρογόνο, θα πρέπει να παραχθούν σχεδόν 40 εκατομμύρια τόνοι υδρογόνου ετησίως για να μπορέσουν να υποστηριχθούν 100 εκατομμύρια αυτοκίνητα στις Ηνωμένες Πολιτείες (U.S. Department of Energy, 2012). Η ζήτηση για υδρογόνο θα κλιμακωθεί ακόμη περισσότερο εάν το υδρογόνο χρησιμοποιηθεί ως ενεργειακός μεταφορέας για εφαρμογές παραγωγής ενέργειας, όπως φορητή ή καταναλωμένη ενέργεια. Κεντρικές καθώς και καταναλωμένες μονάδες παραγωγής υδρογόνου θα είναι πιθανώς απαραίτητες για την κάλυψη της προβλεπόμενης ζήτησης υδρογόνου. Για την επιτυχή μετάβαση στην οικονομία του υδρογόνου, το υδρογόνο πρέπει επίσης να είναι προσιτό με τον μέγιστο βαθμό καθαρότητας.

4.2 Διαχωρισμός Υδρογόνου

Τέσσερις τεχνολογίες έχουν χρησιμοποιηθεί συχνότερα για το διαχωρισμό του υδρογόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του μονοξειδίου του άνθρακα από το αέριο σύνθεσης:

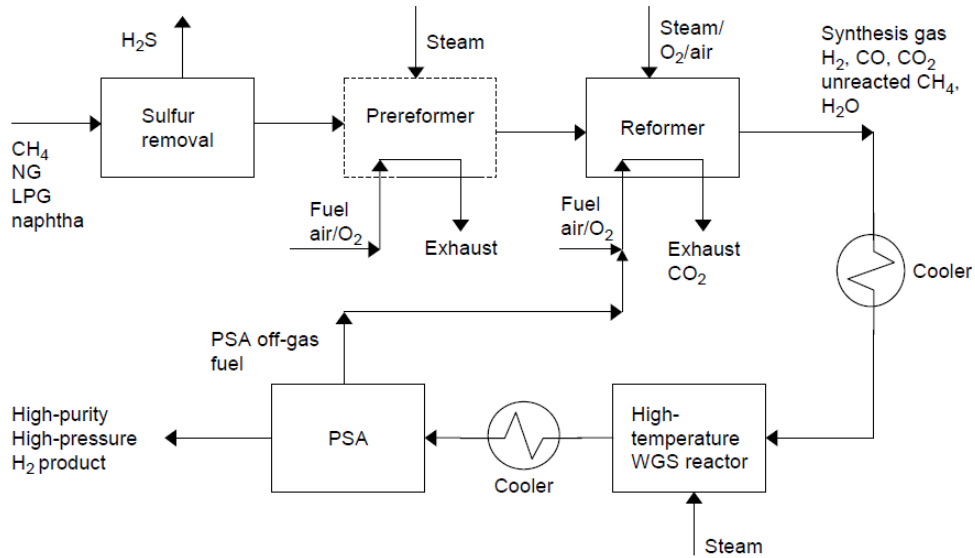
1. Απορρόφηση άλλων αερίων εκτός του υδρογόνου, η οποία παράγει καθαρό υδρογόνο ως προϊόν.
2. Απορρόφηση (φυσική ή χημική) του CO₂, η οποία παράγει καθαρό διοξείδιο του άνθρακα ως προϊόν.
3. Πολυμερικές μεμβράνες, οι οποίες προσφέρουν διαχωρισμό του υδρογόνου.
4. Κρυογενικός διαχωρισμός, ο οποίος μπορεί να παρέχει πολλαπλά καθαρά προϊόντα και χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για το διαχωρισμό του καθαρού μονοξειδίου του άνθρακα.

Η απορρόφηση του CO₂ σε κατάλληλους διαλύτες, ακολουθούμενη από μεθανοποίηση του υπολειπόμενου CO και του CO₂, ήταν η τεχνολογία επιλογής πριν από το 1980 για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου ως προϊόν. Για τις εγκαταστάσεις που κατασκευάστηκαν μετά το 1980, η προσρόφηση υπό πίεση (PSA) ήταν η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας ως προϊόν με SMR (Ritter & Ebner, 2005). Ο εκ των υστέρων διαχωρισμός PSA αντικατέστησε επίσης τα συστήματα πλύσης CO₂ σε αρκετές υφιστάμενες εγκαταστάσεις για την παραγωγή υδρογόνου. Η πλύση του CO₂ εξακολουθεί να χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή αερίου σύνθεσης N₂-H₂ για την παραγωγή αμμωνίας, και διατίθενται διάφοροι διαλύτες για την απορρόφηση του CO₂, τόσο φυσικοί όσο και χημικοί. Οι διεργασίες απορρόφησης αμίνης απομακρύνουν επίσης τις ενώσεις θείου που μπορεί να υπάρχουν στο αέριο σύνθεσης. Ο διαχωρισμός με μεμβράνες είναι μια σχετικά νέα τεχνολογία για το διαχωρισμό του υδρογόνου. Η μεμβράνη πρίσματος εισήχθη το 1979 από τη Monsanto και τώρα διατίθεται από την Air Products and Chemicals, Inc (Gunardson, 1997). Οι μεμβράνες διαχωρισμού υδρογόνου έχουν επίσης εισαχθεί από διάφορες

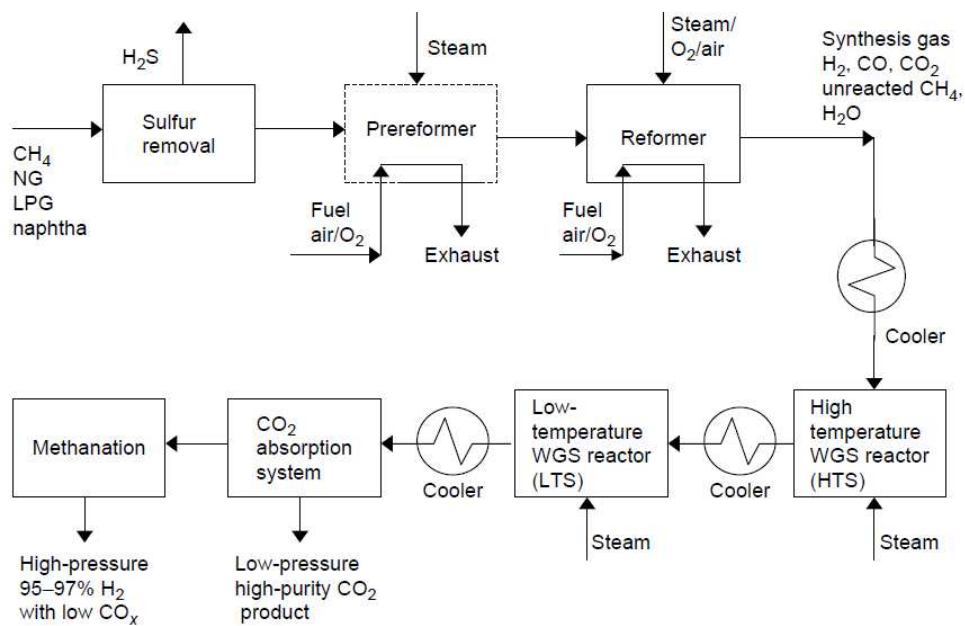
άλλες εταιρείες, όπως η PolySep της UOP, Inc., και χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανάκτηση υδρογόνου από διάφορα ρεύματα αποβλήτων που περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο σε διυλιστήρια και διαδικασίες χημικής επεξεργασίας. Οι διεργασίες με πολυμερικές μεμβράνες δεν παράγουν υδρογόνο υψηλής καθαρότητας σε ένα μόνο στάδιο και για την παραγωγή ενός προϊόντος υδρογόνου υψηλής καθαρότητας απαιτούνται πολλαπλά στάδια με χαμηλή συνολική ανάκτηση υδρογόνου. Ωστόσο, οι πολυμερικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες και μπορούν να συνδυαστούν με άλλη διεργασία, για παράδειγμα το PSA, σε μια υβριδική διάταξη για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας. Οι κρυογονικές διεργασίες διαχωρισμού έχουν πλέον αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό από τα συστήματα PSA και χρησιμοποιούνται μόνο για εξειδικευμένες εφαρμογές για την παραγωγή πολλαπλών καθαρών προϊόντων, όπως το CO.

Τα διαγράμματα ροής των διεργασιών που χρησιμοποιούν SMR με PSA, απορρόφηση CO₂ και συστήματα διαχωρισμού υδρογόνου με βάση μεμβράνες παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 45, Σχήμα 46 και Σχήμα 47, αντίστοιχα. Η επιλογή της εφαρμοστέας τεχνολογίας διαχωρισμού υδρογόνου εξαρτάται συχνά από τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη υδρογονανθράκων και τη σύνθεση του αερίου σύνθεσης που προκύπτει. Το PSA έχει επικρατήσει για τις εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη το φυσικό αέριο, το οποίο είναι σήμερα συχνά η καλύτερη επιλογή βάσει του μικρότερου κόστους και της διαθεσιμότητας. Το αέριο σύνθεσης που παράγεται από SMR περιέχει υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου, γεγονός που καθιστά τα οικονομικά δεδομένα ευνοϊκά για ένα σύστημα PSA. Για πρώτες ύλες που περιέχουν υψηλή αναλογία άνθρακα προς υδρογόνο, όπως για παράδειγμα τα βαρέα καύσιμα υδρογονανθράκων και ο άνθρακας, άλλα συστήματα διαχωρισμού υδρογόνου, όπως συστήματα με βάση την απορρόφηση CO₂ ή συστήματα διαχωρισμού με μεμβράνες, μπορεί να γίνουν ελκυστικά είτε ως μεμονωμένα είτε σε υβριδική διαμόρφωση που συνδυάζει δύο ή περισσότερες προσεγγίσεις. Η σημερινή έμφαση στον έλεγχο του παγκόσμιου

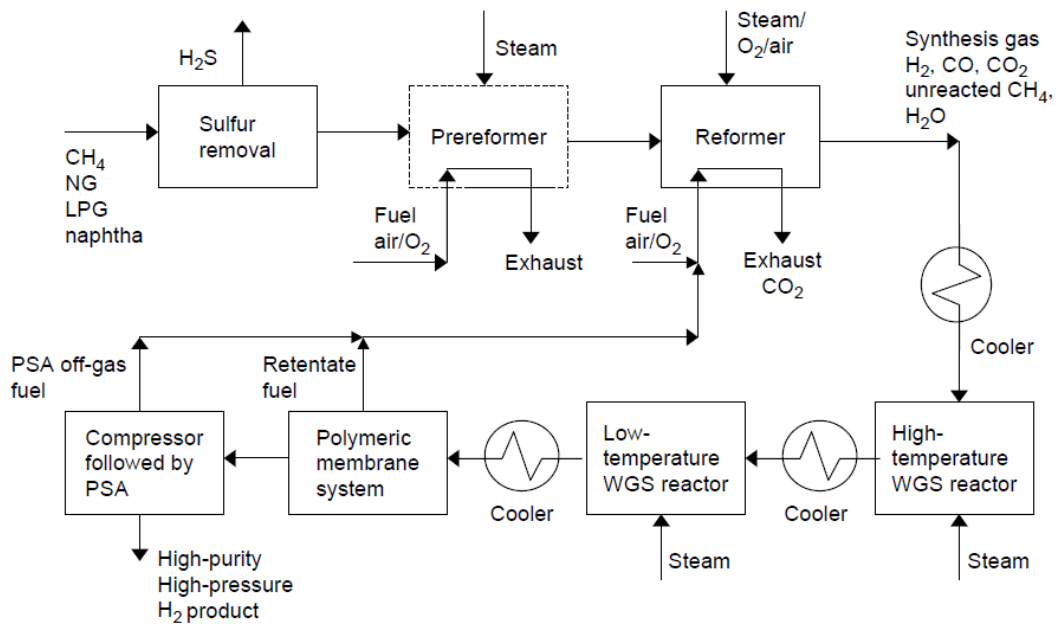
κλίματος θα έχει επίσης ισχυρό αντίκτυπο στην επιλογή των προσεγγίσεων διαχωρισμού υδρογόνου.



Σχήμα 45 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό με PSA για παραγωγή υδρογόνου (Ram B. Gupta, 2008).



Σχήμα 46 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό με απορρόφηση CO₂ για παραγωγή υδρογόνου (Ram B. Gupta, 2008).



Σχήμα 47 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό με πολυμερή μεμβράνη για παραγωγή υδρογόνου (Ram B. Gupta, 2008).

Παρόλο που, στις εγκαταστάσεις υδρογόνου μεγάλης κλίμακας, το κόστος παραγωγής υδρογόνου είναι μεγαλύτερο από το κόστος της πρώτης ύλης (συνήθως φυσικό αέριο) και το κόστος του καυσίμου που χρησιμοποιείται για την παροχή θερμότητας στην αντίδραση αναμόρφωσης, ο εξοπλισμός διαχωρισμού και καθαρισμού του υδρογόνου αντιπροσωπεύει τουλάχιστον το 50%, και μερικές φορές έως και το 80%, του κόστους της επένδυσης. Συνεπώς, η επένδυση στον διαχωρισμό και καθαρισμό του υδρογόνου θα έχει σημαντικό αντίκτυπο στις αποσβέσεις και στο κόστος λειτουργίας της μονάδας.

Η συνολική ενέργεια που καταναλώνεται εντός της εγκατάστασης για την παραγωγή υδρογόνου με τη διεργασία SMR εκτιμάται σε περίπου 56.200 Btu/lb παραγόμενου H₂, με την ενέργεια που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία διαχωρισμού να αντιστοιχεί σε περίπου 12.400 Btu/lb παραγόμενου H₂ (ORNL, 2005). Συνεπώς, η διεργασία διαχωρισμού και καθαρισμού του υδρογόνου συμβάλλει σημαντικά στο λειτουργικό κόστος της παραγωγής υδρογόνου.

Η μείωση της απαιτούμενης ενέργειας για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό του υδρογόνου, καθώς και του κόστους του εξοπλισμού διαχωρισμού, θα οδηγήσει σε σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής υδρογόνου. Ως εκ τούτου, υπάρχουν σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες για την εξερεύνηση νέων ιδεών διαχωρισμού του υδρογόνου, αλλά και για τη βελτίωση των υφιστάμενων δοκιμασμένων μεθόδων, ιδίως της PSA (U.S. Department of Energy, 2007). Στις ενότητες που ακολουθούν περιγράφονται οι υφιστάμενες διαδικασίες που εφαρμόζονται εμπορικά για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό του υδρογόνου, καθώς και νέες υποσχόμενες έννοιες που βρίσκονται υπό διερεύνηση.

4.2.1 Προσρόφηση ταλάντευσης πίεσης (PSA)

Από το 1980, τα συστήματα PSA έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τα συστήματα απομάκρυνσης του CO₂ που βασίζονται στην απορρόφηση αμίνης ακολουθούμενη από μεθανοποίηση, καθώς και τα συστήματα κρυογενικού διαχωρισμού, ως η τεχνολογία επιλογής για νέες μονάδες παραγωγής υδρογόνου. Τα συστήματα PSA έχουν επίσης αντικαταστήσει τα συστήματα απορρόφησης CO₂ σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου. Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων PSA έναντι του συστήματος απορρόφησης αμίνης περιλαμβάνουν χαμηλότερο κόστος εξοπλισμού, απλούστερη λειτουργία, λιγότερη λειτουργική συντήρηση και δυνατότητα παροχής προϊόντος υδρογόνου υψηλής καθαρότητας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 45, σε μια διεργασία βασισμένη σε PSA, ο αντιδραστήρας LTS (Αντιδραστήρας Χαμηλής Θερμοκρασίας) γενικά εξαλείφεται μαζί με το τελικό στάδιο μεθανοποίησης για τον καθαρισμό του υδρογόνου. Το σύστημα PSA εγκαθίσταται μετά τον αντιδραστήρα HTS (Αντιδραστήρας Υψηλής Θερμοκρασίας) και τον ψύκτη αερίων στη συμβατική διεργασία παραγωγής υδρογόνου SMR. Παρόλο που τα συστήματα PSA παράγουν υδρογόνο υψηλής καθαρότητας, η ανάκτηση υδρογόνου είναι σχετικά χαμηλή. Ωστόσο, το υπολειπόμενο αέριο PSA έχει σημαντική αξία καυσίμου, καθώς περιέχει μη αντιδρών μεθάνιο, μη ανακτημένο H₂, καθώς και μη αντιδρών CO που παραμένει μετά τον αντιδραστήρα HTS. Συνεπώς, το

τελικό αέριο καίγεται στον αναμορφωτή για να καλύψει σχεδόν όλες τις απαιτήσεις θερμότητας για τη διεργασία αναμόρφωσης υδρογονανθράκων.

Οι μονάδες PSA χρησιμοποιούνται ευρέως όχι μόνο για την παραγωγή υδρογόνου με τη διεργασία SMR, αλλά και για την ανάκτηση υδρογόνου από μια ποικιλία ρευμάτων αερίου πλούσιων σε υδρογόνο που περιέχουν ένα ευρύ φάσμα προσμίξεων. Η PSA είναι κατάλληλη για το διαχωρισμό του υδρογόνου από ρεύματα αερίου πλούσια σε υδρογόνο, δεδομένου ότι το υδρογόνο δύσκολα προσροφάται στα περισσότερα προσροφητικά. Έτσι, μπορεί να ανακτηθεί υδρογόνο υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιώντας σχεδόν οποιοδήποτε προσροφητικό. Τα προσροφητικά επιλέγονται με βάση τα είδη εκτός του υδρογόνου που υπάρχουν στο ρεύμα αερίου για την αποτελεσματική απομάκρυνσή τους από το υδρογόνο.

Η διαδικασία PSA για τον καθαρισμό του υδρογόνου εμπορευματοποιήθηκε για πρώτη φορά από την UOP το 1966. Έκτοτε, έχουν εγκατασταθεί πάνω από 530 μονάδες παγκοσμίως, εκ των οποίων το 40% εγκαταστάθηκε για την παραγωγή υδρογόνου από τη διεργασία SMR (Stocker et al., 1998). Επειδή η διεργασία PSA για το διαχωρισμό υδρογόνου προσροφά όλα τα είδη αερίου εκτός από το υδρογόνο, ο διαχωρισμός υδρογόνου με PSA είναι ελκυστικός όταν το αέριο τροφοδοσίας περιέχει υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου. Με ένα αραιό ρεύμα υδρογόνου, η PSA μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε μια υβριδική διαμόρφωση διεργασίας, χρησιμοποιώντας μια άλλη διεργασία για τον εμπλουτισμό υδρογόνου, για παράδειγμα, απορρόφηση CO₂, για την παραγωγή ενός πλούσιου σε υδρογόνο αέριου τροφοδοσίας υψηλής πίεσης για το σύστημα PSA.

Τα στερεά προσροφητικά μέσα, όπως τα μοριακά κόσκινα, ο ζεόλιθος 5A, ο ενεργός άνθρακας, η αλουμίνα και το πήκτωμα διοξειδίου του πυριτίου, είναι αποτελεσματικότερα σε υψηλότερη μερική πίεση αερίου από ό,τι σε χαμηλότερη μερική πίεση. Το υδρογόνο ουσιαστικά δεν προσροφάται από τα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία PSA για τον καθαρισμό του υδρογόνου. Για παράδειγμα, για τον καθαρισμό του υδρογόνου από αέριο προϊόν SMR, όλα τα άλλα είδη αερίου εκτός από το υδρογόνο (π.χ. CO, CO₂, CH₄ και H₂O) προσροφώνται σε

υψηλή πίεση, παράγοντας προϊόν υδρογόνου υψηλής καθαρότητας. Χρησιμοποιώντας επαρκή ποσότητα προσροφητικού υλικού και ρυθμίζοντας τον ρυθμό ροής αερίου και τον χρόνο του κύκλου προσρόφησης, μπορεί να επιτευχθεί πολύ υψηλή καθαρότητα υδρογόνου. Μετά τον κορεσμό της σταθερής κλίνης από τους ρύπους, η προσροφητική κλίση αναγεννάται με την απομάκρυνση των ρύπων με μείωση της πίεσης (ταλάντωση πίεσης) στην κλίση. Οι προσμίξεις μπορούν επίσης να απομακρυνθούν με αύξηση της θερμοκρασίας της κλίνης σε σταθερή πίεση σε μια διεργασία θερμικής ταλάντευσης προσρόφησης (TSA)- ωστόσο, οι χρόνοι κύκλου για την TSA είναι συνήθως πολύ μεγαλύτεροι λόγω της αργής μεταφοράς θερμότητας προς/από μια στερεή κλίση. Έτσι, τα συστήματα PSA προτιμώνται έναντι της TSA για εφαρμογές διαχωρισμού υδρογόνου. Οι αρχές και η θεωρία της λειτουργίας της διεργασίας PSA είναι καθιερωμένες και περιγράφονται στη βιβλιογραφία (π.χ. Thomas and Crittenden, 1998- Ruthven et al., 1994).

4.2.2 Συστήματα απορρόφησης CO₂

Παρόλο που τα συστήματα PSA έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τον διαχωρισμό του υδρογόνου με βάση την απορρόφηση CO₂ στη διαδικασία SMR, τα συστήματα PSA δεν είναι κατάλληλα για τη δέσμευση του CO₂, όπως μπορεί να επιβάλλει η ανάγκη ελέγχου των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (κυρίως CO₂) για την αναχαίτιση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 45, το σχήμα διεργασίας για την παραγωγή υδρογόνου με βάση το PSA, όλος ο άνθρακας που υπάρχει αρχικά στην πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου συσσωρεύεται στο απαέριο του PSA, το οποίο καίγεται για να παράγει θερμότητα για τον αναμορφωτή. Εάν η δέσμευση του άνθρακα είναι επιθυμητή σε διεργασίες για την παραγωγή υδρογόνου με χρήση ανθρακούχων πρώτων υλών, τα συστήματα με βάση την απορρόφηση CO₂ θα ήταν ελκυστικά, καθώς επιτρέπουν την παραγωγή καθαρών ρευμάτων προϊόντων υδρογόνου και καθαρού CO₂. Για συστήματα διαχωρισμού υδρογόνου με απορρόφηση CO₂, μπορεί να χρησιμοποιηθεί τελικός καθαρισμός υδρογόνου με PSA για τη χρήση του ρεύματος υδρογόνου

προϊόντος σε εφαρμογές που απαιτούν αυστηρές προδιαγραφές προϊόντος υδρογόνου (π.χ. παραγωγή ενέργειας με κυψέλες καυσίμου PEM). Το μέγεθος αυτών των μονάδων θα είναι, ωστόσο, πολύ μικρότερο από τις συμβατικές μονάδες PSA για την απομάκρυνση ρύπων. Η διεργασία μεθανοποίησης χρησιμοποιείται συνήθως για τη μετατροπή τυχόν CO ή CO₂ που υπάρχει στο υδρογόνο του προϊόντος που εξέρχεται από τη διεργασία απορρόφησης CO₂ σε μεθάνιο, το οποίο είναι συχνά ένα αποδεκτό, στη σύνθεση αμμωνίας ή για μια κυψέλη καυσίμου PEM. Μια κλίση PSA μπορεί να προτιμάται εάν υπάρχουν άλλα ίχνη ρύπων στο αέριο προϊόν, για παράδειγμα ενώσεις θείου. Τα συστήματα με βάση την απορρόφηση CO₂ χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης σε μονάδες αμμωνίας και η τεχνολογία θεωρείται ώριμη λόγω της ευρείας χρήσης της πριν από το 1980 (Ram B. Gupta, 2008).

Επειδή το θείο που περιέχεται στις ανθρακούχες πρώτες ύλες, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου, συνήθως απομακρύνεται πριν από την διεργασία της αναμόρφωσής τους, ο διαχωρισμός του υδρογόνου από το αέριο προϊόν πρέπει να εστιάζει κυρίως στην απομάκρυνση του CO₂ και όχι στην απομάκρυνση του CO₂ και του H₂S. Τα υγρά απορροφητικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί στο εμπόριο για την απομάκρυνση του CO₂ περιλαμβάνουν διαλύματα αμίνης αιθανόλης, διαλύματα αμμωνίας, διαλύματα ανθρακικού καλίου, μεθανόλη και νερό (Kermode, 1977). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 46, η απορρόφηση του CO₂ προηγείται τόσο της HTS όσο και της LTS για να μετατραπεί σχεδόν όλο το CO του αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο και CO₂. Ένα υγρό απορροφητικό μέσο που επιλέγεται για την απομάκρυνση του CO₂ από το αέριο προϊόν μετά την LTS θα πρέπει να :

- Να είναι ιδιαίτερα επιλεκτικό στην απορρόφηση CO₂ σε σχέση με H₂, CH₄ και CO
- Έχει χαμηλή πίεση ατμών, η οποία θα ελαχιστοποιήσει τις απώλειες του απορροφητικού υλικού στο στάδιο της αναγέννησης.
- Να μην δηλητηριάζεται μη αναστρέψιμα από άλλους ρύπους στο ρεύμα του αερίου, για παράδειγμα COS και HCN.

- Να αναγεννάται εύκολα με απογύμνωση με ατμό
- Να μην είναι διαβρωτικό για τον ήπιο χάλυβα
- Να είναι οικονομικό

4.2.3 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Ορισμένες από τις πολυμερικές μεμβράνες είναι κατάλληλες για μαζικό διαχωρισμό υδρογόνου από ακαθαρσίες και για τον εμπλουτισμό ενός αραιού ρεύματος υδρογόνου. Τα πυκνά πολυμερή διαπερνούν τα αέρια με μηχανισμό διάλυσης. Ο ρυθμός διαπερατότητας ενός αερίου μέσω μιας πολυμερικής μεμβράνης είναι, επομένως, ανάλογος της διαλυτότητας του αερίου στο πολυμερές καθώς και της διαχυτικότητας του διαλυμένου αερίου στο πολυμερές. Το υδρογόνο, που είναι ένα μικρό μόριο, είναι συνήθως πολύ πιο διαπερατό μέσω ενός πολυμερούς σε σύγκριση με άλλα είδη που υπάρχουν στα ρεύματα αερίων του αναμορφωτή. Ωστόσο, η διαλυτότητά του είναι συχνά χαμηλότερη από άλλα συμπυκνούμενα και πολικά είδη, όπως το CO₂ και το νερό. Τα υαλώδη πολυμερή κυριαρχούν στην εκλεκτικότητα διάχυσης και, ως εκ τούτου, παρουσιάζουν μεγαλύτερους συντελεστές διαχωρισμού για το υδρογόνο, όπως για παράδειγμα οι μεμβράνες πολυιμιδίου. Τα ελαστικά πολυμερή, ωστόσο, τείνουν να έχουν χαμηλότερους συντελεστές διαχωρισμού για το υδρογόνο. Οι πολυμερικές μεμβράνες είναι ευαίσθητες στη θερμοκρασία και λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή σε ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία. Η διαπερατότητα των μεμβρανών γενικά αυξάνεται με τη θερμοκρασία για όλα τα είδη, ενώ η εκλεκτικότητα των μεμβρανών συχνά μειώνεται με τη θερμοκρασία λόγω της μείωσης της διαλυτότητας με τη θερμοκρασία (Ram B. Gupta, 2008).

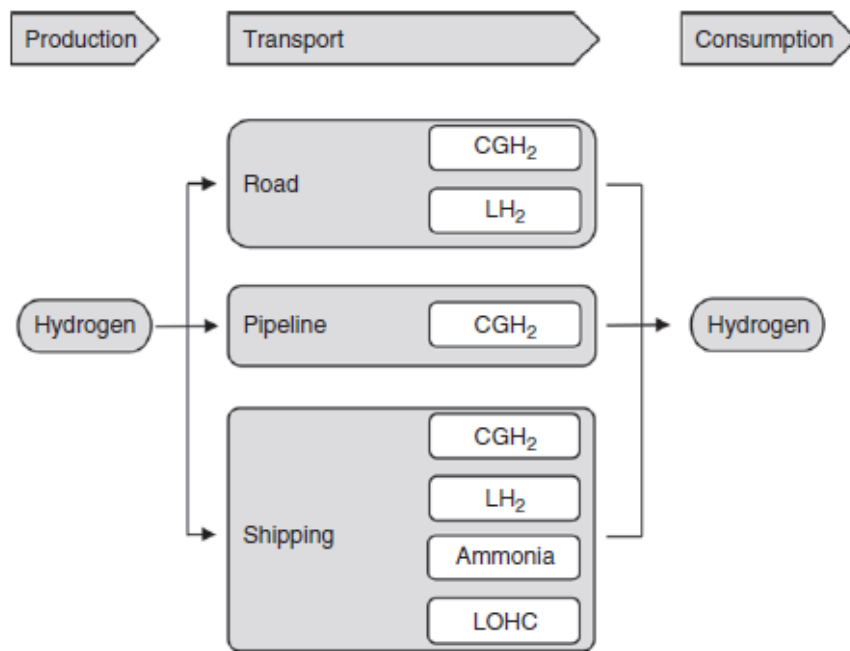
4.2.4 Κρυογονικός διαχωρισμός

Ο κρυογονικός διαχωρισμός χρησιμοποιεί τη διαφορά στα σημεία βρασμού των συστατικών ενός αερίου τροφοδοσίας για να διαχωρίσει τα συμπυκνώσιμα συστατικά με μερική συμπύκνωση του ρεύματος αερίου. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται συχνά για το διαχωρισμό του υδρογόνου από τους υδρογονάνθρακες C₂ +. Ο κρυογονικός διαχωρισμός έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό CO υψηλής καθαρότητας ως προϊόν από το ρεύμα αερίου σύνθεσης. Αν και ο κρυογονικός διαχωρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου από αέριο σύνθεσης μαζί με άλλα κλασματοποιημένα προϊόντα, κυρίως CO, τα προηγούμενα κρυογονικά συστήματα έχουν αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό από συστήματα PSA όταν το καθαρό υδρογόνο είναι επιθυμητό ως το κύριο προϊόν (Gunardson, 1997).

Κεφάλαιο 5: Μεταφορά Υδρογόνου

5.1 Εισαγωγή

Ανάλογα με τον όγκο του υδρογόνου, τις αποστάσεις παράδοσης και τις τοπικές συνθήκες (Ball & Weeda, 2015), το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί από την παραγωγή και να διανεμηθεί στον τελικό καταναλωτή με πολλαπλούς τρόπους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 48, επί του παρόντος, υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες με βάση τις υφιστάμενες και ώριμες τεχνολογίες μεταφοράς: οδική μεταφορά, μεταφορά με αγωγούς και ναυτιλία.



Σχήμα 48 Διαθέσιμες επιλογές μεταφοράς υδρογόνου (Yang et al., 2023).

Στην περίπτωση της οδικής μεταφοράς, το υδρογόνο μεταφέρεται είτε σε συμπιεσμένη αέρια μορφή είτε σε υγρή μορφή με φορτηγά/ρυμουλκούμενα. Ομοίως με το φυσικό αέριο, το πεπιεσμένο αέριο υδρογόνο μπορεί επίσης να μεταφερθεί μέσω αγωγών. Αν και το κόστος επένδυσης για τη μεταφορά με αγωγούς είναι υψηλό, είναι οικονομικά αποτελεσματική για τη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου και είναι επομένως κατάλληλη ως μέθοδος μεταφοράς για την παράδοση

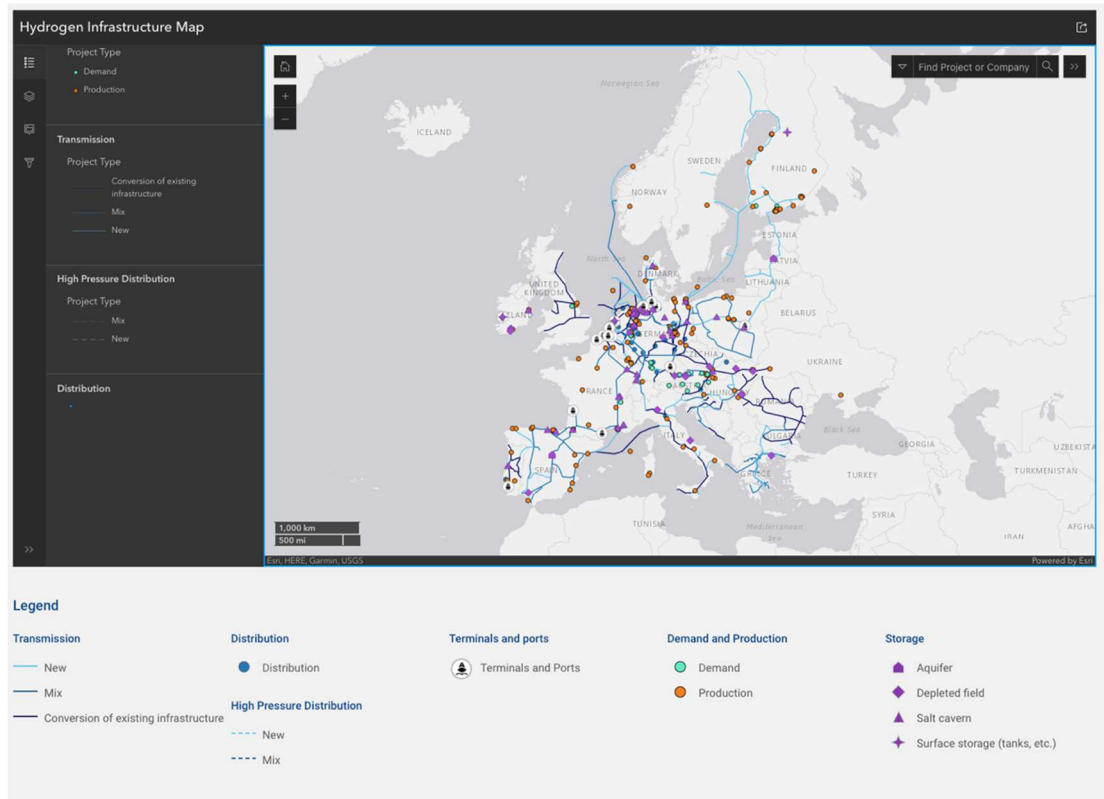
υδρογόνου σε μεγάλους βιομηχανικούς χρήστες. Η ναυτιλία είναι ένας εναλλακτικός τρόπος για τη μεταφορά υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες και είναι ιδιαίτερα βολικός για διηπειρωτικές μεταφορές. Επομένως, το υδρογόνο μπορεί να παραδίδεται όχι μόνο στη στοιχειακή του μορφή (C_2H_2 , LH_2) αλλά και στην σύνθετη μορφή του (LOHC , αμμωνία).

Εκτός από αυτές τις κύριες επιλογές μεταφοράς υδρογόνου, υπάρχουν και άλλες καινοτόμες μέθοδοι και ιδέες, όπως η αερομεταφορά μεταφορά υδρογόνου μέσω αερόπλοιων Zeppelin. Ωστόσο, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν πρακτικά παραδείγματα ή σχετικά δεδομένα, αποκλείονται από το παρόν έγγραφο (Yang et al., 2023).

5.2 Αγωγοί για τη μεταφορά υδρογόνου

Σύμφωνα με δεδομένα του Δεκεμβρίου του 2023, η Γερμανία διέθετε την μεγαλύτερη προτεινόμενη υποδομή αγωγών μεταφοράς υδρογόνου στην Ευρώπη, με σχέδια για 8.027 χιλιόμετρα. Η Γαλλία σχεδιάζει επίσης να προσθέσει αγωγούς υδρογόνου μήκους 2.384 χιλιομέτρων (Statista, 2023). Επιπλέον, αναπτύσσεται μια πανευρωπαϊκή υποδομή υδρογόνου η οποία, έως το 2040, θα μπορούσε να έχει συνολικό μήκος σχεδόν 53.000 χιλιομέτρων, αποτελούμενη κατά 60% περίπου από επαναχρησιμοποιημένες υφιστάμενες υποδομές και κατά 40% από νέους αγωγούς υδρογόνου (European Hydrogen Backbone, 2022). Οι εξελίξεις αυτές αποτελούν μέρος της ευρύτερης στρατηγικής της Ευρώπης για την ενίσχυση της ενεργειακής της ασφάλειας και τη μετάβαση σε καθαρότερες πηγές ενέργειας.

Παρακάτω το Σχήμα 49 απεικονίζει το υφιστάμενο και μελλοντικό δίκτυο της μεταφοράς του υδρογόνου για την Ευρώπη όπως διαμορφώνεται μέχρι σήμερα.

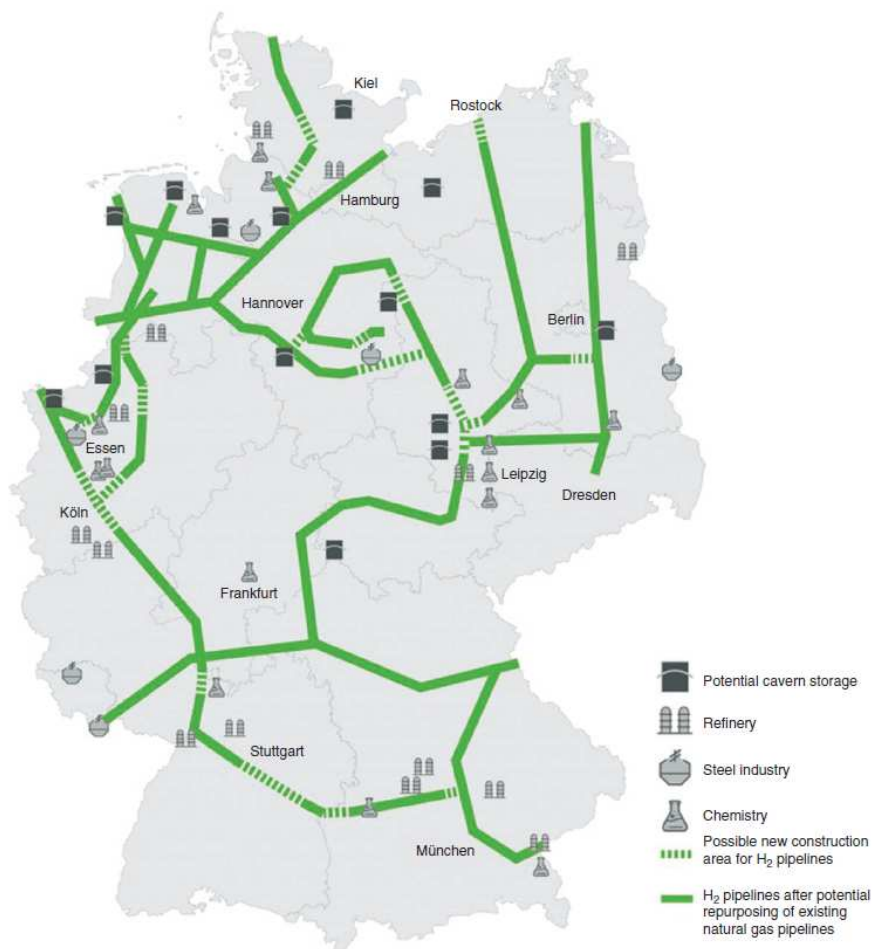


Σχήμα 49 Απεικόνιση των υφιστάμενων και μελλοντικών δικτύων μεταφοράς υδρογόνου (REPowerEU Plan, 2024).

Στη Γερμανία, για παράδειγμα, υπάρχουν ήδη τρία δίκτυα αγωγών για τη μεταφορά υδρογόνου (αλλά μόνο γκρίζου H_2) κυρίως για βιομηχανικούς σκοπούς. Το μακρύτερο αποκλειστικό δίκτυο αγωγών υδρογόνου λειτουργεί στην περιοχή του Ρουρ από την εταιρεία βιομηχανικού αερίου Air Liquide. Εκτείνεται από τις εγκαταστάσεις της εταιρείας στο χημικό πάρκο Marl έως το Castrop-Rauxel και το Leverkusen, με συνολικό μήκος 240 χλμ. Το λεγόμενο χημικό τρίγωνο της Κεντρικής Γερμανίας γύρω από τις μεγάλες εγκαταστάσεις Bitterfeld, Schkopau και Leuna έχει επίσης ιδιαίτερα υψηλή ζήτηση για H_2 και, ως εκ τούτου, το δίκτυό του υπάρχει ήδη εδώ και δεκαετίες. Ο αγωγός H_2 στην περιοχή αυτή ανήκει στην Linde και έχει συνολικό μήκος 150 χλμ.

Ο τρίτος γερμανικός αγωγός υδρογόνου βρίσκεται στο Σλέσβιχ-Χόλσταϊν και καλύπτει 30 χλμ. από το διυλιστήριο Heide έως το Chemcoast Park στο Brunsbüttel (Yang et al., 2023).

Το 2020, ο διαχειριστής του συστήματος μεταφοράς φυσικού αερίου (FNB Gas e.V.) παρουσίασε την ιδέα του «Vision Hydrogen Network» - ένα σχέδιο που προβλέπει συνολικό μήκος ~5900 χλμ. αγωγών που συνδέουν τις κύριες μονάδες παραγωγής και κατανάλωσης υδρογόνου κέντρα στη Γερμανία, καθώς και πολυάριθμες υπόγειες εγκαταστάσεις αποθήκευσης εγκαταστάσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 50. Το κυριότερο στοιχείο της πρότασης αυτής είναι ότι >90% αυτού του οραματικού συστήματος αγωγών βασίζεται στο υφιστάμενο δίκτυο φυσικού αερίου, γεγονός που μειώνει το συνολικό κόστος (FNB Gas, 2022).

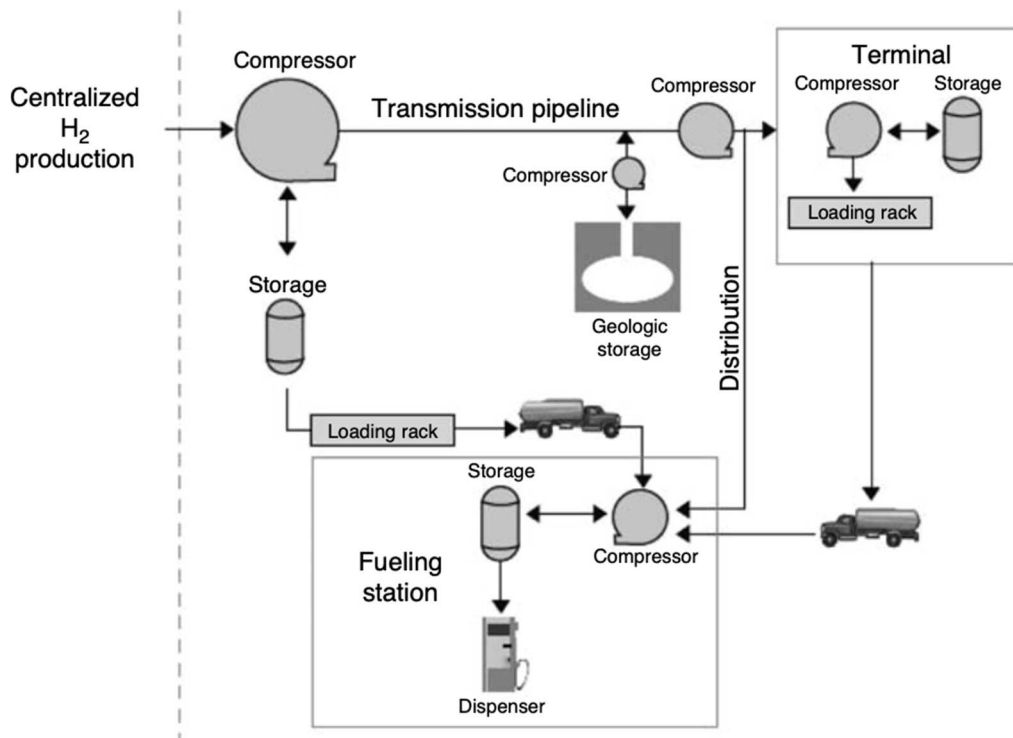


Σχήμα 50 Η ιδέα του «Vision Hydrogen Network» για τη Γερμανία συνδέει σημαντικούς παραγωγούς και καταναλωτές και έχει μήκος ~5900 km (FNB Gas, 2022)

Το σήμα εκκίνησης για αυτό το πανεθνικό δίκτυο πρόκειται να δοθεί στη βορειοδυτική Γερμανία. Μέχρι το 2030, το «H₂ Start Grid 2030» με ένα μήκος 1200 χλμ. αναμένεται να κατασκευαστεί στη Βόρεια Ρηνανία-Βεστφαλία και την Κάτω Σαξονία.

Η «ευρωπαϊκή ραχοκοκαλιά υδρογόνου» ('European Hydrogen Backbone') είναι μια πρωτοβουλία που περιλαμβάνει 31 ευρωπαϊκούς φορείς εκμετάλλευσης ενεργειακών υποδομών που έχουν ως στόχο να αναπτύξουν την ευρωπαϊκή αγορά υδρογόνου καθορίζοντας την υποδομή με βάση τους υφιστάμενους και τους νέους αγωγούς. Σύμφωνα με το όραμά της πρωτοβουλίας, το σύστημα αγωγών υδρογόνου θα γίνει ένα πανευρωπαϊκό δίκτυο που θα συνδέει 25 ευρωπαϊκές χώρες (συμπεριλαμβανομένης της Νορβηγίας, του Ηνωμένου Βασιλείου και της Ελβετίας) με συνολικό μήκος σχεδόν 53 000 χιλιομέτρων μέχρι το 2040. Η συνολική επένδυση για την υλοποίηση αυτό το όραμα εκτιμήθηκε μεταξύ 80 και 143 δισεκατομμυρίων ευρώ. Εάν το σύστημα αγωγών ολοκληρωθεί, το κόστος για τη μεταφορά 1 κιλού υδρογόνου σε απόσταση 1000 χιλιομέτρων θα είναι μεταξύ 0,11 και 0,32 ευρώ, ανάλογα με τη θέση του αγωγού (van Rossum R et al., 2022).

Το Σχήμα 51 απεικονίζει τη μεταφορά υδρογόνου μέσω αγωγών από το κέντρο παραγωγής υδρογόνου στους τερματικούς σταθμούς ή στις δεξαμενές αποθήκευσης, και στη συνέχεια την διανομή του υδρογόνου στους σταθμούς ανεφοδιασμού καυσίμων με τη βοήθεια ρυμουλκούμενων μέσων. Διάφοροι συμπιεστές και αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την πίεση του υδρογόνου κατά μήκος των αγωγών μεταξύ της κεντρικής μονάδας παραγωγής και των τερματικών σταθμών/δεξαμενών αποθήκευσης.



Σχήμα 51 Διαδρομή παροχής αέριου υδρογόνου μέσω αγωγών και ρυμουλκούμενων (Ram B. Gupta, 2008).

Υπάρχουν τέσσερα σημαντικά ζητήματα για την παράδοση αέριου υδρογόνου μέσω αγωγών.

Το υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την κατασκευή νέων αγωγών μεταφοράς υδρογόνου. Παρά τα τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα που προσφέρει η μεταφορά υδρογόνου μέσω αγωγών σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, η διαδικασία σχεδιασμού και κατασκευής νέων αγωγών είναι δαπανηρή. Αυτό αναγκάζει τους φορείς να επενδύουν σε έρευνα και ανάπτυξη για τη μείωση του κόστους και την τεχνική αιτιολόγηση της επένδυσης. Το Υπουργείο Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών (DOE) και άλλα προγράμματα υποστήριξης προωθούν ένα μεγάλο πρόγραμμα έρευνας, ανάπτυξης και επίδειξης για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος.

Η εναλλακτική λύση της μεταφοράς υδρογόνου μέσω των υφιστάμενων αγωγών φυσικού αερίου είναι οικονομικά πιο εφικτή για την παράδοση μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου. Με τη μετατροπή των αγωγών φυσικού αερίου για τη μεταφορά μίγματος φυσικού αερίου και υδρογόνου, μπορούν να γίνουν μικρές τροποποιήσεις στον αγωγό. Ωστόσο, για την παροχή καθαρού υδρογόνου μπορεί να απαιτηθούν πιο σημαντικές τροποποιήσεις. Επίσης, η ανάπτυξη τεχνολογιών για τη χρήση των υφιστάμενων αγωγών για την αναβάθμιση της υποδομής αποτελεί μέρος των προγραμμάτων έρευνας και ανάπτυξης.

Το δεύτερο ζήτημα είναι η ευθραυστότητα των αγωγών χάλυβα με την παρουσία υδρογόνου και οι εναλλακτικές λύσεις. Η παράδοση υδρογόνου απαιτεί υψηλά επίπεδα πίεσης και τη χρήση οικονομικών υλικών, όπως ο χάλυβας. Ωστόσο, η ευθραυστότητα σε υψηλές πιέσεις δεν είναι πλήρως κατανοητή, και οι στρατηγικές για την αντιμετώπισή της είναι κρίσιμες για την ασφάλεια των αγωγών. Εναλλακτικές λύσεις, όπως οι αγωγοί από σύνθετα υλικά, εξετάζονται για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων.

Το τρίτο ζήτημα αφορά τους αισθητήρες παρακολούθησης διαρροής υδρογόνου. Η διάχυση του υδρογόνου είναι γρηγορότερη σε σύγκριση με άλλα αέρια, κάτι που καθιστά απαραίτητη τη χρήση αισθητήρων για την ανίχνευση διαρροών και τη διασφάλιση της ακεραιότητας των αγωγών.

Τέλος, η συμπίεση του υδρογόνου είναι μια πρόκληση λόγω του μικρού μοριακού του βάρους και της χαμηλής ενεργειακής πυκνότητάς του. Οι τεχνολογίες συμπίεσης πρέπει να προσαρμοστούν για την αποτελεσματική μεταφορά του υδρογόνου μέσω αγωγών.

5.3 Οδική μεταφορά υδρογόνου

5.3.1 Ρυμουλκούμενο με πεπιεσμένο αέριο υδρογόνο

Για μικρή ζήτηση υδρογόνου, η μεταφορά δοχείων γεμάτων με συμπιεσμένο υδρογόνο είναι ο απλούστερος τρόπος μεταφοράς. Στη περίπτωση μεγαλύτερης ζήτησης υδρογόνου, αρκετά δοχεία πίεσης τύπου III ή IV μπορούν να στερεωθούν σε τυποποιημένα δοχεία ή σε ένα προστατευτικό πλαίσιο, και να ρυμουλκούνται με φορτηγό. Λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες κόστους και ασφάλειας, η πίεση του υδρογόνου διατηρείται συνήθως μεταξύ 20 και 50 MPa, πράγμα που σημαίνει ότι ένα φορτηγό μπορεί να μεταφέρει 200-1000 kg υδρογόνου. Για παράδειγμα οι μονάδες αποθήκευσης αερίου που παρέχονται από την Hexagon Purus GmbH, είναι δοχεία με ποικίλα μήκη από 3 έως 12 m που αποτελούνται από 22-103 κάθετα εγκατεστημένα δοχεία πίεσης τύπου IV και μπορούν να μεταφέρουν 240-1115 kg υδρογόνου σε πίεση 50 MPa (Hexagon Purus GmbH, 2024). Τα ρυμουλκούμενα με σωλήνες αερίου που παραδίδουν φυσικό αέριο είναι επίσης κατάλληλα για μεταφορά υδρογόνου. Έτσι, τα δοχεία τύπου III χρησιμοποιούνται ευρέως και αποτελούνται από οριζόντια δοχεία ενωμένα μεταξύ τους. Η μέγιστη πίεση υδρογόνου ρυθμίζεται συνήθως στα 25 MPa στις ΗΠΑ (US Department of Energy, 2022). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια χωρητικότητα υδρογόνου των ~380 kg ανά ρυμουλκούμενο. Κατά την αντικατάσταση των δοχείων τύπου III με τύπου IV, ένα ρυμουλκούμενο θα μπορούσε να μεταφέρει 560-900 kg υδρογόνου. Ωστόσο, τα ρυμουλκούμενα CGH₂ είναι κατάλληλα μόνο για μικρές αποστάσεις μεταφοράς υδρογόνου (100-200 χλμ.) σε πελάτες με μικρές ανάγκες σε υδρογόνο (Galassi et al., 2012), π.χ. παράδοση υδρογόνου σε εταιρείες χαμηλής χωρητικότητας σε σταθμούς ανεφοδιασμού.

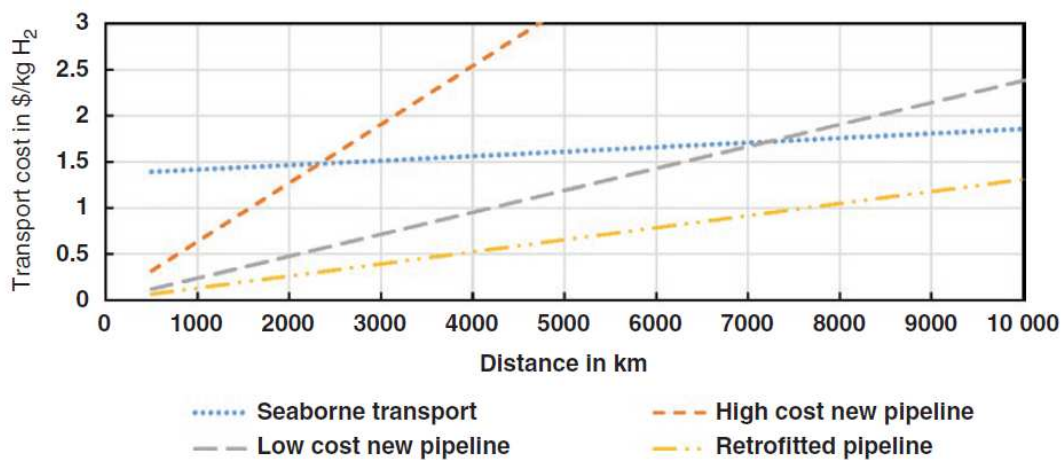
5.3.2 Ρυμουλκούμενο υγρού υδρογόνου

Εναλλακτικά, το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί σε υγρή μορφή. Η παράδοση του υδρογόνου με ρυμουλκούμενα LH₂ είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για μεσαίες αποστάσεις (>130 km σύμφωνα με μια μελέτη περίπτωσης για τη Γερμανία) (Reuß et al., 2021). Σε αυτή την περίπτωση, το υδρογόνο υγροποιείται σε ένα κέντρο υγροποίησης και παραδίδεται στους πελάτες. Δεδομένου ότι η ογκομετρική πυκνότητα αποθήκευσης του LH₂ είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη του CGH₂, ένα ρυμουλκούμενο LH₂ μπορεί να μεταφέρει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου σε σύγκριση με τα ρυμουλκούμενα CGH₂.

Το ρυμουλκούμενο LH₂ με μια κρυογονική δεξαμενή μήκους 13,7 μέτρων που παρέχεται από την Linde AG, για παράδειγμα, μπορεί να μεταφέρει ~4000 kg υδρογόνου στους 20 K (Decker L., 2022). Η εξάτμιση είναι μια ουσιαστική τεχνική πρόκληση για τη μεταφορά LH₂. Ωστόσο, η κρυογονική δεξαμενή που έχει σχεδιαστεί για τη μεταφορά μπορεί να διατηρήσει μια πίεση 12 bar, η οποία είναι τρεις έως πέντε φορές υψηλότερη από εκείνη της σταθερής δεξαμενής αποθήκευσης υδρογόνου (Decker L., 2022). Όπως σημειώνεται στην ιστοσελίδα της Linde, εάν η δεξαμενή είναι γεμάτη με 3853 kg υδρογόνου (91% γεμάτο), η τάση ατμών στο ρυμουλκούμενο αναμένεται να αυξηθεί από 2,1 σε 3,4 bar σε 158 ώρες (Petitpas, 2018). Αυτό σημαίνει ότι σε μια κανονική διαδρομή παράδοσης, το υδρογόνο που μετατρέπεται σε αέρια κατάσταση δεν θα απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα, αλλά θα μεταφερθεί πίσω στη μονάδα υγροποίησης και θα ανακυκλωθεί. Πρέπει να αναφερθεί ότι είναι αδύνατο να παραδοθεί όλο το CGH₂ και LH₂ στον τελικό πελάτη. Η υπολειπόμενη ποσότητα υδρογόνου που παραμένει στο ρυμουλκούμενο CGH₂ συσχετίζεται με το επίπεδο πίεσης της αλυσίδας εφοδιασμού. Για την παράδοση υγρών, προκειμένου να διατηρηθεί η κρυογονική θερμοκρασία, ~10% του του υγρού πρέπει να παραμείνει στη δεξαμενή LH₂ (Decker L., 2022).

5.3.3 Μεταφορά υδρογόνου με πλοίο

Σε μια παγκόσμια πράσινη οικονομία υδρογόνου, η μεταφορά υδρογόνου μέσω θαλάσσης καθίσταται αναγκαία και η πιο οικονομική επιλογή. Ιδιαίτερα για το εμπόριο υδρογόνου μεταξύ χωρών, όπου οι χώρες με μεγάλη περίσσεια ανανεώσιμης ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου προς εξαγωγή σε χώρες που πρέπει να εισάγουν υδρογόνο και απέχουν πολύ μεταξύ τους (Brändle et al., 2021).

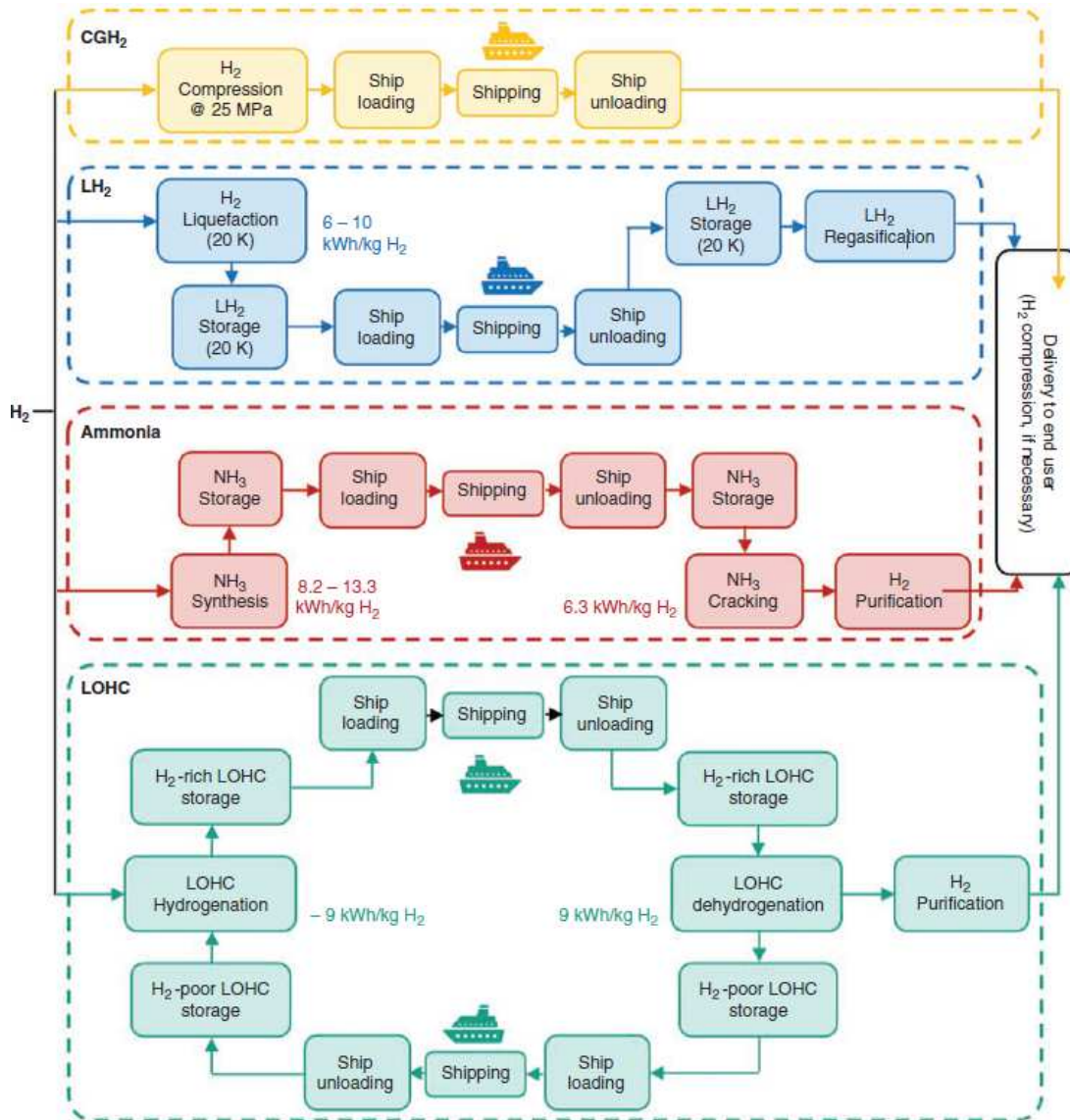


Σχήμα 52 Σύγκριση επιλογών για τη μεταφορά υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις (Brändle et al., 2021)

Το Σχήμα 52 δείχνει ότι το κόστος μεταφοράς υδρογόνου με πλοίο θα ήταν πιο οικονομικό από την κατασκευή νέας σύνδεσης με αγωγό εάν η απόσταση μεταφοράς ήταν >7000 χλμ. Αν και η μεταφορά υδρογόνου μέσω αγωγών θεωρείται ως μια βιώσιμη επιλογή για τη μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις, είναι γεωγραφικά σταθερή. Πιθανές αλλαγές στην πολιτική κατάσταση των χωρών διέλευσης μπορεί να εμποδίσει τη μακροπρόθεσμη δέσμευση για ένα έργο αγωγού. Σε σύγκριση με τη μεταφορά μέσω αγωγού, η ναυτιλία υδρογόνου είναι πιο ευέλικτη και ανεξάρτητη.

Δυστυχώς, μέχρι σήμερα υπάρχουν μόνο λίγα πιλοτικά έργα με στόχο να μεταφέρουν υδρογόνο σε χώρες και ακόμη και σε ηπείρους. Μερικές μελέτες προέβλεψαν ότι, ανάλογα με την απόσταση, η κατανάλωση ενέργειας, σχετικές υποστηρικτικές υποδομές, κ.λπ. που βασίζονται στη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου σε

στοιχειακή μορφή (LH_2 ή CGH_2) ή σε σύνθετη μορφή (αμμωνία ή LOHC), όπως φαίνεται στο Σχήμα 53, θα δημιουργηθούν στο μέλλον (Yang et al., 2023)



Σχήμα 53 Σκίτσο της αλυσίδας εφοδιασμού υδρογόνου με βάση τη μεταφορά CGH_2 , LH_2 , αμμωνίας και LOHC (Yang et al., 2023).

5.3.3.1 Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή CGH₂

Η μεταφορά υδρογόνου σε αέρια κατάσταση είναι ο ευκολότερος τρόπος, διότι η συμπίεση αερίου καταναλώνει τη χαμηλότερη ενέργεια, ~1,1 kWh/kgH₂, για τη συμπίεση του υδρογόνου από 2 έως 25 MPa (Global Energy Ventures Ltd, 2021). Επιπλέον, το υδρογόνο μετά τη συμπίεση μπορεί να εγχυθεί απευθείας στο πλοίο και έτσι χρειάζεται την απλούστερη υποστηρικτική υποδομή σε σύγκριση με άλλες ναυτιλιακές επιλογές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 53. Η κύρια πρόκληση για την προσέγγιση αυτή είναι η χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα αποθήκευσης, όπως και με την αποθήκευση CGH₂.

Το πρώτο παγκοσμίως πλοίο μεταφοράς συμπιεσμένου υδρογόνου, το C-H₂, αναπτύσσεται από την GEV (Blake Matich, 2021). Περιέχει δύο κυλινδρικές δεξαμενές με διάμετρο 12 m. Σε πίεση λειτουργίας 25 MPa, το πλοίο μπορεί να μεταφέρει 430 τόνους υδρογόνου. Το πρώτο πιλοτικό πλοίο σχεδιάζεται να κατασκευαστεί το 2023 και να είναι έτοιμο για εμπορική χρήση το 2025. Ο σχεδιασμός αυτού του έργου είναι να χρησιμοποιηθεί το C-H₂ ως πρότυπο και να αναπτυχθεί ένα μεγαλύτερο φορτηγό πλοίο με δύο κυλινδρικές δεξαμενές διαμέτρου 20 μέτρων που θα μεταφέρουν 2000 τόνους υδρογόνου. Η GEV ανακοίνωσε ότι η αλυσίδα εφοδιασμού υδρογόνου μέσω του CGH₂ είναι πολύ ανταγωνιστική μέσα σε μια απόσταση 2000 ναυτικών μιλίων (3700 χλμ., που αντιστοιχεί στη διαδρομή μεταξύ Αυστραλίας και Σιγκαπούρης) και παραμένει ανταγωνιστική για τη μεταφορά υδρογόνου από την Αυστραλία στην Ιαπωνία, τη Νότια Κορέα και την Κίνα (Blake Matich, 2021).

5.3.3.2 Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή LH₂

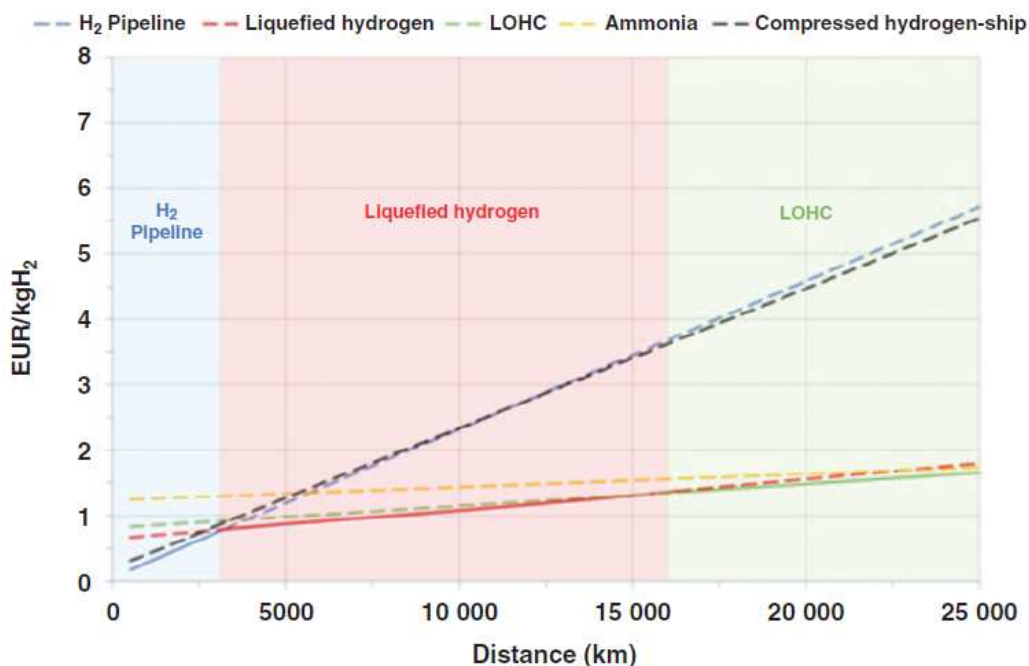
Η μεταφορά του υδρογόνου σε υγρή κατάσταση γίνεται όλο και περισσότερο ελκυστική μέθοδος τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται, αφενός, στην υψηλή ογκομετρική πυκνότητά του και αφετέρου από τεχνογνωσία που έχει αποκομιθεί από άλλες ώριμες κρυογονικές τεχνολογίες που μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν στην ανάπτυξη ενός συστήματος μεταφοράς LH₂. Για παράδειγμα, η τεχνολογία για τη μεταφορά LH₂ προέρχεται από τη ναυτιλία υγροποιημένου φυσικού αερίου (LNG) η οποία μεταφέρει φυσικό αέριο ήδη στους -162°C διεθνώς (Kimura & Li, 2019). Επιπλέον, μέχρι το τέλος του 2021, η Ευρώπη είχε 37 τερματικούς σταθμούς υγροποιημένου φυσικού αερίου μεγάλης κλίμακας, ενώ προγραμματίζονται επιπλέον 27 (Statista, 2021).

Αυτοί οι τερματικοί σταθμοί μπορούν να αναβαθμιστούν για εισαγωγή ή/και εξαγωγή LH₂ λόγω της κοινής τεχνολογίας της εγκατάστασης και της δυνατότητας αναβάθμισης των υφιστάμενων συστημάτων. Ένα άλλο πλεονέκτημα της μεταφοράς LH₂ είναι ότι οι ενεργοβόρες εγκαταστάσεις υγροποίησης βρίσκονται στην πλευρά του εξαγωγέα, όπου η ενέργεια είναι ήδη άμεσα διαθέσιμη και φθηνή (όπως η φθηνή ανανεώσιμη ενέργεια για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου). Στην πλευρά του εισαγωγέα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 53, απαιτείται μικρή ενέργεια για την αποθήκευση και επαναεριοποίηση του LH₂, και το αέριο υδρογόνο υψηλής καθαρότητας είναι άμεσα διαθέσιμο για κάθε εφαρμογή χωρίς να χρειαστεί διαδικασία καθαρισμού (McKinsey & Company, 2021). Αυτά είναι τα κύρια πλεονεκτήματα της μεταφοράς LH₂ σε σύγκριση με τη μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή αμμωνίας ή LOHC (που θα παρουσιαστούν στα επόμενα μέρη).

Σε σύγκριση με το LNG, το σημείο βρασμού του LH₂ είναι κατά 91 K χαμηλότερο, στους -253°C (1 bar). Η ναυτιλία LH₂ αντιμετωπίζει την ίδια πρόκληση με τη σταθερή τεχνολογία αποθήκευσης, την απώλεια λόγω εξάτμισης. Η επαναυγροποίηση στο πλοίο δεν είναι επί του παρόντος διαθέσιμη. Η αποθήκευση της περίσσειας σε δεξαμενή GH₂ θα απαιτούσε επιπλέον χώρο για τις δεξαμενές, και θα έπρεπε να προστεθεί ένα πλήρες σύστημα συμπίεστη στο πλοίο, σε ανταγωνισμό με το

διαθέσιμο χώρο φορτίου. Ως εκ τούτου, και οι δύο αυτές προσεγγίσεις είναι ασύμφωρες. Οι ατμοί του υδρογόνου που βράζουν θα πρέπει να εκτονώνονται στην ατμόσφαιρα μόλις η πίεσή του υπερβεί την πίεση σχεδιασμού της δεξαμενής. Στο μέλλον, δεξαμενές με υψηλότερα όρια πίεσης ή/και ενεργά συστήματα ψύξης LH₂, θα μπορούσαν να εξαλείψουν τις απώλειες από το βράσιμο επί του σκάφους.

Η πλήρης αξιοποίηση του εξατμιζόμενου υδρογόνου ως καυσίμο είναι επί του παρόντος ο πιο εφικτός τρόπος για να αντιμετωπιστεί η απώλεια βρασμού. Με την χρήση κυψελών καυσίμου, η ενέργεια του υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια που κινεί το πλοίο. Επιπλέον, ένα σύστημα μπαταριών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση της πλεονάζουσας ηλεκτρικής ενέργειας (Global Energy Ventures Ltd, 2021). Επιπρόσθετα, η άμεση καύση του υδρογόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, με τεχνολογίες που προέρχονται από τα πλοία μεταφοράς υγροποιημένου φυσικού αερίου (στροβιλοκινητήρες ή μηχανές εσωτερικής καύσης διπλής χρήσης), είναι μια εναλλακτική λύση για την κίνηση του πλοίου.



Σχήμα 54 Κόστος παράδοσης υδρογόνου για μια απλή διαδρομή μεταφοράς (από σημείο σε σημείο), για 1 Mt H₂ και ένα σενάριο χαμηλού κόστους ηλεκτρικής ενέργειας 2050 (Ortiz-Cebolla R et al., 2021)

Ωστόσο, το φαινόμενο του boil-off περιορίζει τη μέγιστη πλεύση σε χρόνο πλεύσης, και συνεπώς τη μέγιστη απόσταση πλεύσης. Όπως συγκρίνεται στο Σχήμα 54 Σχήμα 54, το τμήμα Επιστήμης και Γνώσης της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, διαπίστωσε ότι η προτιμητέα απόσταση ναυσιπλοΐας βρίσκεται μεταξύ 2500 και 16.000 km (Ortiz-Cebolla R et al., 2021). Αυτό καλύπτει τη ναυτιλιακή διαδρομή LH₂ από τη Σαουδική Αραβία έως το Ρότερνταμ.

Το HySTRA είναι το πιο επιτυχημένο έργο μεταφοράς LH₂ σε διεπειρωτικό επίπεδο. Μια συνεργασία μεταξύ της Αυστραλίας και της Ιαπωνίας επί του παρόντος χρησιμοποιεί καφέ άνθρακα για την παραγωγή υδρογόνου (γκρίζο υδρογόνο).

Σε μεταγενέστερο στάδιο, ένα σύστημα δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα (CCS) θα χρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή του σε μπλε υδρογόνο. Το έργο αυτό παρέχει ένα τεράστιο πεδίο δοκιμών για τη ναυτιλία, τη φόρτωση/εκφόρτωση και το χειρισμό του LH₂ στο λιμάνι. Το SUIISO FRONTIER, το πρώτο πλοίο LH₂ που κατασκευάστηκε από την Kawasaki, δρομολογήθηκε τον Δεκέμβριο του 2019 και ολοκληρώθηκε στα μέσα του 2020 (Kimura & Li, 2019). Το πρώτο υδρογόνο παρήχθη στις αρχές του 2021 με καθαρότητα 99,999%.

Μετά από καθυστερήσεις λόγω του COVID-19, το ταξίδι του SUIISO FRONTIER ξεκίνησε στις αρχές του 2022. Μεταφέρει 1250 m³, 75 τόνους LH₂ στους 10 K σε ένα ταξίδι 9000 km και 16 ημερών. Το SUIISO FRONTIER εξακολουθεί να είναι εξοπλισμένο με έναν τυπικό πετρελαιοκινητήρα, αλλά τα επόμενα πλοία προβλέπεται να χρησιμοποιούν υδρογόνο ως καύσιμο.

5.3.3.3 Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή αμμωνίας

Σε αντίθεση με τις ακραίες απαιτήσεις των δεξαμενών για τη διατήρηση της υψηλής πίεσης για τη ναυτιλία CGH_2 και τη διατήρηση της κρυογονικής θερμοκρασίας για τη μεταφορά LH_2 , οι απαιτήσεις για τη μεταφορά υδρογόνου σε μορφή αμμωνίας είναι πολύ πιο βολικές. Η μεταφορά σε ατμοσφαιρική πίεση στους -33°C ή στους 25°C και στα 10 bar είναι καλά αναπτυγμένη και εφαρμόζεται ήδη εδώ και ≥ 100 χρόνια. Με την υποστήριξη μιας ώριμης υποδομής, η ποσότητα της αμμωνίας που μεταφέρεται μέσω θαλάσσης παγκοσμίως είναι ήδη $\sim 17,5$ εκατομμύρια τόνοι ετησίως. 170 πλοία δραστηριοποιούνται σήμερα σε όλη τον κόσμο, φορτώνοντας σε 38 τερματικούς σταθμούς εξαγωγής και εκφορτώνοντας σε 88 τερματικούς σταθμούς εισαγωγής (Alfa Laval et al., 2020).

Το 80% της αμμωνίας που μεταφέρεται σήμερα χρησιμοποιείται ως λίπασμα ή πηγαίνει στην παραγωγή λιπασμάτων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 53, η αλυσίδα εφοδιασμού του υδρογόνου που μεταφέρεται ως αμμωνία μπορεί να ενσωματωθεί στην υπάρχουσα αλυσίδα αμμωνίας.

Η παραγωγή, η αποθήκευση και η μεταφορά της αμμωνίας είναι βιομηχανικά τυποποιημένες. Ωστόσο, η διαδικασία σύνθεσης της αμμωνίας στην πλευρά του εξαγωγέα είναι ακόμη πιο ενεργοβόρα από ό,τι η υγροποίηση του υδρογόνου. Η διαδικασία πυρόλυσης της αμμωνίας καταναλώνει πρόσθετη ενέργεια που ισοδυναμεί με $\sim 20\%$ LHV του υδρογόνου. Στη συνέχεια, το μείγμα αζώτου και υδρογόνου μετά την πυρόλυση πρέπει να διαχωριστεί πριν από την παράδοση του υδρογόνου στον τελικό καταναλωτή. Συνεπώς, η αλυσίδα εφοδιασμού υδρογόνου με βάση την αμμωνία είναι λιγότερο ελκυστική επί του παρόντος, και το σχέδιο κατασκευής της παραμένει στα χαρτιά (Global Energy Ventures Ltd, 2021).

5.3.3.4 Μεταφορά υδρογόνου με τη μορφή LOHC

Μια εναλλακτική λύση για τη μεταφορά H_2 υπό υψηλή πίεση ή σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες είναι η μετατροπή σε άλλες χημικές ουσίες. Υποσχόμενες υποψήφιος είναι η αμμωνία και το LOHC. Το LOHC μεταφέρει υδρογόνο μέσω υδρογόνωσης και το απελευθερώνει μέσω αντιδράσεων αφυδρογόνωσης. Το LOHC μπορεί να μεταφερθεί και να χειριστεί ευκολότερα και ασφαλέστερα από το LH_2 και έχει υψηλότερη πυκνότητα H_2 από το CGH_2 . Με 56 kg H_2 ανά m^3 , το H18-DBT για παράδειγμα μπορεί να περιέχει $\leq 78\%$ της ποσότητας του LH_2 . Με φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του καυσίμου ντίζελ, μπορεί να μεταφερθεί χρησιμοποιώντας τις υπάρχουσες υποδομές και τεχνολογίες μεταφοράς. Η υδρογόνωση του LOHC είναι μια εξώθερμη διεργασία. Από την άλλη πλευρά, η αφυδρογόνωση (9 kWh/kg H_2) και ο καθαρισμός είναι ενεργοβόρες ενδοθερμικές διεργασίες. Έτσι πρόσθετη ενέργεια πρέπει να επενδυθεί από την πλευρά του εισαγωγέα. Εάν δεν υπάρχει σύζευξη τομέων για την απαιτούμενη θερμότητα, οι υψηλές τιμές της ενέργειας αποτελούν ένα μεγάλο παράγοντα κόστους για το σύστημα αυτό.

Κατά τη μεταφορά, η έλλειψη βρασμού, η λιγότερο επικίνδυνη αποθήκευση και το υψηλό ωφέλιμο φορτίο ευνοούν την παροχή υδρογόνου με βάση το LOHC (Σχήμα 53). Τα μειονεκτήματα είναι το πρόσθετο σύστημα καυσίμου για το πλοίο, η οπισθομεταφορά του αφυδρογονωμένου LOHC και το αρχικό κόστος του LOHC. Ειδικά η οπισθομεταφορά του εξαντλημένου LOHC αυξάνει το OPEX του πλοίου. Όσον αφορά τις επιπτώσεις στην υγεία από το LOHC, όπως το H18-DBT ή το τολουόλιο, πρέπει να αναφερθεί ότι παράγονται από αργό πετρέλαιο και εξακολουθούν να είναι επικίνδυνες για την υγεία και επικίνδυνα για τους υδάτινους οργανισμούς. Παρά τις εκτιμήσεις του τμήματος Επιστήμης και Γνώσης της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ότι οι LOHC θα είναι η καλύτερη επιλογή για τη μεταφορά υδρογόνου σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από οικονομικής άποψης (Σχήμα 54), δεν έχει εφαρμοστεί μέχρι σήμερα. Υπάρχουν διάφορες εγκαταστάσεις που δοκιμάζουν τον κύκλο LOHC, αλλά καμία από αυτές δεν έχει κλίμακα συγκρίσιμη με εκείνη της ναυτιλίας. Περαιτέρω τεχνολογική ανάπτυξη είναι απαραίτητη για τη μείωση των

ενεργειακών αναγκών για την αφυδρογόνωση και τη σταθερότητα των καταλυτών
(Yang et al., 2023).

Κεφάλαιο 6: Αποθήκευση Υδρογόνου

6.1 Εισαγωγή

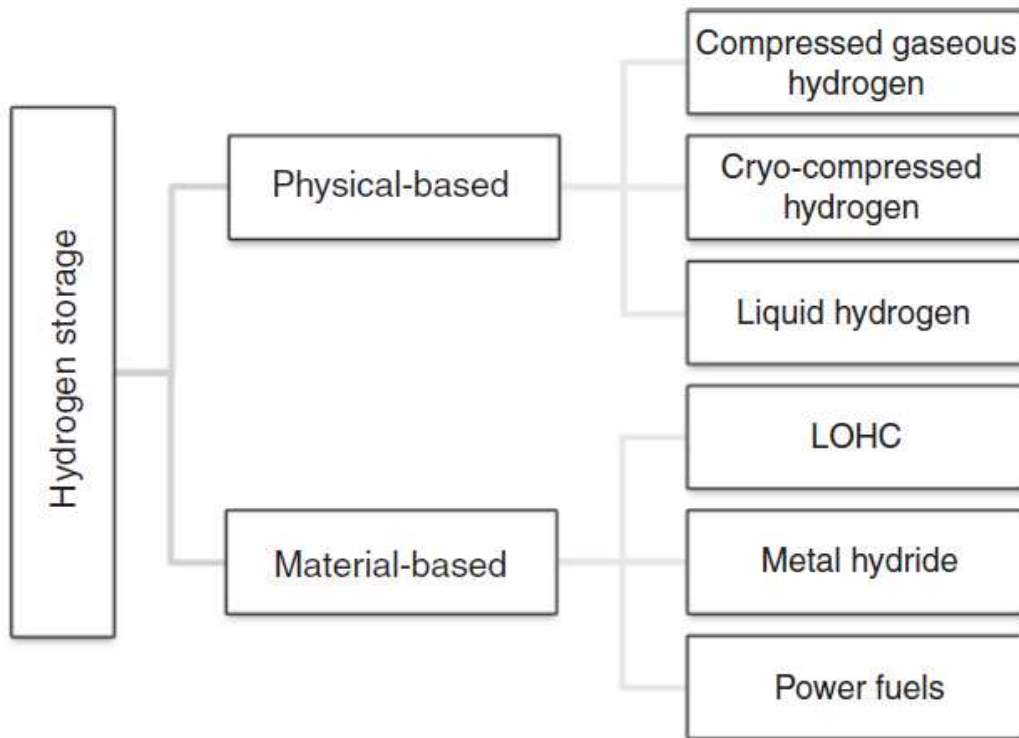
Οι τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στη δημιουργία της υποδομής του υδρογόνου. Η μορφή στην οποία αποθηκεύεται το υδρογόνο καθορίζει όχι μόνο τη μεταφορά του αλλά και τους τρόπους αξιοποίησης του υδρογόνου. Η πρόοδος στις τεχνολογίες αποθήκευσης μπορεί να προωθήσει και να επεκτείνει περαιτέρω τον τομέα των εφαρμογών του υδρογόνου. Από τεχνικής άποψης, πέντε κύριοι παράγοντες λαμβάνονται συνήθως υπόψη για τον χαρακτηρισμό του συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου (Dutta, 2014):

- βαρομετρική πυκνότητα (5,5 % κ.β.),
- ογκομετρική πυκνότητα (0,04 kg H₂/L),
- θερμοκρασία λειτουργίας (-40°C έως 60°C),
- διάρκεια ζωής κύκλου (1500 κύκλοι)
- χρόνος πλήρωσης του συστήματος (1,5 kgH₂/min).

Τα δεδομένα στην παρένθεση παραπάνω είναι οι τεχνικές προδιαγραφές της αποθήκευσης υδρογόνου για τα οχήματα κυψελών καυσίμου ελαφριού τύπου, που έχουν οριστεί από το Υπουργείο Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών (US-DOE) για το 2020 ως έτος αναφοράς (US Department of Energy, 2015).

Γενικά, τα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: αποθήκευση με φυσική βάση και αποθήκευση με βάση υλικά (Σχήμα 55). Στην πρώτη περίπτωση, το υδρογόνο αποθηκεύεται μεταβάλλοντας τη φυσική του κατάσταση, δηλαδή αυξάνοντας την πίεση (αποθήκευση συμπιεσμένου αέριου υδρογόνου, CGH₂) ή μείωση της θερμοκρασίας κάτω από την θερμοκρασία εξάτμισής του (αποθήκευση υγρού υδρογόνου, LH₂) ή με τη χρήση και των δύο μεθόδων (αποθήκευση κρυσταλλοποιημένου υδρογόνου, CCH₂). Στην περίπτωση της αποθήκευσης με βάση υλικά, χρησιμοποιούνται πρόσθετα υλικά όπως «φορείς». Οι «φορείς» αυτοί, μπορούν να συνδεθούν με τα μόρια υδρογόνου ή τα άτομα, είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο, και έτσι ενισχύουν την πυκνότητα αποθήκευσης και την

ασφάλεια σε σύγκριση με εκείνες των φυσικών συστημάτων αποθήκευσης. Ωστόσο, τα περισσότερα από τα συστήματα που βασίζονται σε υλικά βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό επίπεδο.



Σχήμα 55 Επισκόπηση των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου (Yang et al., 2023).

6.2 Αποθήκευση πεπιεσμένου αέριου υδρογόνου (CGH₂)

6.2.1 Δοχεία Πίεσης

Ο ευκολότερος και πιο ώριμος τρόπος αποθήκευσης του αέριου υδρογόνου είναι η συμπίεση και η αποθήκευση σε δοχεία πίεσης. Σήμερα υπάρχουν τέσσερις τύποι καλά ανεπτυγμένων δοχείων, όπως συγκρίνονται στον Πίνακα 4. Η επιλογή του τύπου δοχείου βασίζεται στην εφαρμογή ανάλογα με τις τεχνικές απαιτήσεις και το κόστος.

Πίνακας 4 Κατηγοριοποίηση και σύγκριση των διαφόρων τύπων δοχείων πίεσης (Yang et al., 2023)

Τύπος	Περιγραφή Υλικού	Τυπική Πίεση (MPa)	Κόστος (\$/kg H ₂)	Τυπική Βαρομετρική Πυκνότητα (wt%)	Κύρια Πεδία Εφαρμογής
I	Πλήρως μεταλλικό δοχείο πίεσης (π.χ χάλυβας, αλουμίνιο)	15-30	240	1.7	Αποθήκευση H ₂ ως βιομηχανικό αέριο
II	Μεταλλικό δοχείο πίεσης με σύνθετο υαλοβάμβακα	10-95	360	2.1	Σταθερές εφαρμογές, όπως αποθήκευση H ₂ υψηλής πίεσης σε σταθμό ανεφοδιασμού H ₂ (HRS)
III	Πλήρες σύνθετο περιτύλιγμα με μεταλλική επένδυση	30-70	700	4.2	Αποθήκευση H ₂ σε ρυμουλκούμενα μέσα
IV	Πλήρως σύνθετο (π.χ εσωτερικό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητα με γυαλί ή ανθρακονήματα)	30-70	500-1200	5.7	Αποθήκευση H ₂ σε ρυμουλκούμενα και σταθερά μέσα

Τα δοχεία πίεσης τύπου I για την αποθήκευση υδρογόνου εμφανίστηκαν στο τέλος του δέκατου ένατου αιώνα. Μπορούσαν να αποθηκεύσουν 25 Nm³ υδρογόνου στα 12 MPa χρησιμοποιώντας έναν χαλύβδινο κύλινδρο 500 κιλών. Σήμερα, η τυπική πίεση λειτουργίας έχει αυξηθεί σε 15 έως 30 MPa. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής βαρομετρικής τους πυκνότητας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σταθερές εφαρμογές, ιδίως για την επιτόπια αποθήκευση του υδρογόνου ως βιομηχανικό αέριο. Υπό δεδομένη πίεση, οι μηχανικές αναλύσεις δείχνουν ότι το κυλινδρικό σώμα ενός μεταλλικού δοχείου πίεσης με ομοιογενές πάχος τοιχώματος είναι το αδύναμο σημείο, όπου υφίσταται την υψηλότερη καταπόνηση σε σύγκριση με τους θόλους (Barthelemy et al., 2017). Επομένως, για την αποθήκευση του υδρογόνου σε υψηλότερες πιέσεις, ενισχύεται το μεταλλικό δοχείο με την περιτύλιξη του μεσαίου κυλινδρικού τμήματος με ίνες εμποτισμένες με ρητίνη. Ανάλογα κυρίως με το πάχος της περιτυλιγμένης ίνας, τα δοχεία πίεσης που παράγονται με αυτόν τον τρόπο, τα λεγόμενα δοχεία τύπου II, παρουσιάζουν την υψηλότερη ανοχή στην πίεση

λειτουργίας. Σύμφωνα με το τεχνικό δελτίο δεδομένων της FIBA Technologies, Inc, τα χαλύβδινα δοχεία χωρίς ραφή τύπου II με περιτυλιγμένες ίνες άνθρακα έχουν σχεδιαστεί για πιέσεις αερίου ≤ 100 MPa (FIBA Technologies Inc., 2014). Για το λόγο αυτό, τα δοχεία τύπου II χρησιμοποιούνται συνήθως για σταθερά δοχεία υψηλής πίεσης αποθήκευσης αερίου, όπως η αποθήκευση υδρογόνου σε κλιμακωτή διάταξη σε ένα σταθμό ανεφοδιασμού υδρογόνου (HRS) με πίεση 87,5 MPa (Parks et al., 2014). Όταν το μεταλλικό ή πολυμερές εσωτερικό είναι πλήρως τυλιγμένο με ίνες, τα δοχεία πίεσης (Τύπου III ή IV, αντίστοιχα) είναι σημαντικά ελαφρύτερα και μπορούν έτσι να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις για την βαρομετρική πυκνότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου για εν κινήσει εφαρμογές. Για τον ίδιο λόγο, τα δοχεία πίεσης τύπου III και IV προτιμώνται σε ρυμουλκούμενα μέσα για τη μεταφορά υδρογόνου. Όσον αφορά τη σταθερή αποθήκευση υδρογόνου χαμηλής πίεσης σε σταθμούς ανεφοδιασμού, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση δοχείων τύπου IV. Αν και μπορεί να αποθηκευτεί η ίδια ποσότητα υδρογόνου σε δοχεία τύπου I με παρόμοιο κόστος επένδυσης (Parks et al., 2014).

6.2.2 Υπόγεια αποθήκευση υδρογόνου

Εκτός από τα δοχεία πίεσης, μια άλλη πολλά υποσχόμενη μέθοδος αποθήκευσης συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου είναι η χρήση υφιστάμενων και κατάλληλων κοιλοτήτων άλατος, υδροφόροι ορίζοντες και εξαντλημένοι ταμειυτήρες φυσικού αερίου. Η υπόγεια αποθήκευση υδρογόνου (UHS) αναπτύχθηκε ειδικά για την μεσαία και μακροχρόνια αποθήκευση μεγάλου όγκου πλεονάζοντος υδρογόνου που προέρχεται από εισαγωγές ή παράγεται από εποχιακές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Προφανώς, τα γεωλογικά κριτήρια αποτελούν το κύριο μέλημα για τους ερευνητές και τους μηχανικούς κατά την αξιολόγηση μιας πιθανής τοποθεσίας UHS. Οι κοιλότητες άλατος είναι γενικά ο καλύτερος υποψήφιος για την αποθήκευση καθαρού υδρογόνου. Αυτό δεν οφείλεται μόνο στη στεγανότητα των κοιτασμάτων, τις ευνοϊκές μηχανικές ιδιότητες του αλατιού και την αντοχή του στις χημικές αντιδράσεις (Sainz-Garcia et al., 2017), αλλά και λόγω των ιξωδοελαστικών εβαποριτικών πετρωμάτων του, τα οποία λειτουργούν ως πολύ καλή στεγανοποίηση για τα αέρια. Επιπλέον, η αλατούχος κατάσταση καταστέλλει τη μικροβιακή

κατανάλωση του αποθηκευμένου υδρογόνου (Sainz-Garcia et al., 2017). Δυστυχώς, οι όγκοι των κοιλοτήτων άλατος είναι σχετικά μικροί και δεν είναι ευρέως κατανοημένοι. Οι εξαντλημένοι ταμειυτήρες φυσικού αερίου είναι μεγαλύτεροι σε όγκο και παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε ότι αφορά την γεωλογική δομή και τα χαρακτηριστικά τους (Tarkowski, 2019). Ωστόσο, η καθαρότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου μπορεί να μειωθεί από τα υπολειμματικά φυσικού αερίου. Εάν τα χαρακτηριστικά του πετρώματος είναι καλά, δηλαδή υπάρχει ένα αδιαπέραστο στρώμα για την αποτροπή της μετανάστευσης του αποθηκευμένου υδρογόνου, ο υδροφόρος ορίζοντας, ο οποίος έχει πολύ μεγάλο όγκο, αποτελεί καλή επιλογή για την αποθήκευση του υδρογόνου. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα είναι η πιθανή διαρροή κατά μήκος μη εντοπισμένων ρηγμάτων λόγω της πορώδους φύσης του υδροφόρου ορίζοντα, των βιοχημικών αντιδράσεων και οι αντιδράσεις του υδρογόνου με τα ορυκτά πετρώματα του ταμειυτήρα. Μέχρι στιγμής, η αποθήκευση καθαρού υδρογόνου σε υδροφόρους ορίζοντες δεν έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Οι (Zivar et al., 2021) συνόψισαν ορισμένες υπάρχουσες περιπτώσεις UHS παγκοσμίως και σύγκριναν διάφορες εφαρμογές τους. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται στους πίνακες 2 και 3, αντίστοιχα.

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου

Πίνακας 5 Κατάλογος ορισμένων έργων υπόγειας αποθήκευσης υδρογόνου σε όλο τον κόσμο (Zivan et al., 2021)

Τοποθεσία (χώρα)	Τύπος αποθήκευσης	H ₂ (%)	Συνθήκες λειτουργίας	Βάθος (m)	Όγκος (m ³)	Κατάσταση
Teesside (HB)	Κοιτάσματα αλατιού	95	4.5 MPa	365	210 000	Σε λειτουργία
Clemens (ΗΠΑ)	Θόλος αλατιού	95	7–13.7 MPa	1000	580 000	Σε λειτουργία
Moss Bluff (ΗΠΑ)	Θόλος αλατιού		5.5–15.2 MPa	1200	566 000	Σε λειτουργία
Spindletop (ΗΠΑ)	Θόλος αλατιού	95	6.8–20.2 MPa	1340	906 000	Σε λειτουργία
Kiel (Γερμανία)	Σπηλιά αλατιού	60	8–10 MPa		32 000	Κλειστό
Ketzin (Γερμανία)	Υπόγειος υδροφόρος	62	Δεν αναφέρεται	200–250	Δεν αναφέρεται	Σε λειτουργία με φυσικό αέριο
Beynes (Γαλλία)	Υπόγειος υδροφόρος	50	Δεν αναφέρεται	430	33 000 000	Σε λειτουργία με φυσικό αέριο
Lobodice (Τσεχία)	Υπόγειος υδροφόρος	50	9 MPa/34°C	430	Δεν αναφέρεται	Σε λειτουργία
Diadema (Αργεντινή)	Εξαντλημένο κοιτάσμα αερίου	10	1 MPa/50°C	600	Δεν αναφέρεται	Δεν αναφέρεται
Underground Sun Storage (Αυστρία)	Εξαντλημένο κοιτάσμα αερίου	10	7.8 MPa/40°C	1000	Δεν αναφέρεται	Σε λειτουργία

Πίνακας 6 Βολική θέση αποθήκευσης και εφαρμογή της ενέργειας με βάση τη σύνθεση του εγχυόμενου ρεύματος (ποσοστό υδρογόνου σε στο αέριο μείγμα) (Yang et al., 2023)

Ρεύμα Αερίου	Μετατροπή	Εφαρμογή	Τύπος Αποθήκευσης
Καθαρό υδρογόνο	Κυψέλες καυσίμου	Ηλεκτρισμός και οχήματα	Κοιλότητες άλατος, οι οποίες είναι σχεδόν εντελώς ερμητικά κλειστές, έχουν υψηλό βαθμό καθαριότητας και χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλό κίνδυνο πιθανής μόλυνσης αερίου από ακαθαρσίες
Φυσικό αέριο με χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο (6–15% H ₂)	Power to gas	Αεριοστρόβιλοι ή για έγχυση στο δίκτυο φυσικού αερίου	Εξαντλημένο κοιτάσμα φυσικού αερίου
Πλούσιο μείγμα υδρογόνου με CO, CH ₄ και CO ₂ (συνθετικό αέριο ή φωταέριο) (20–40% H ₂)	Power to gas to power	Ηλεκτρισμός, μέσω θερμομηχανικής μετατροπής σε αεριοστρόβιλους, και ως καύσιμο (στην περίπτωση του φωταερίου) για φωτισμό και θέρμανση χωρίς καμία μετατροπή	Υδροφόρος οριζοντας, εξαντλημένο κοιτάσμα φυσικού αερίου ή κοιλιότητες αλατιού
Μείγμα υδρογόνου και CO ₂	Power to gas	Καύσιμο και ηλεκτρισμός	Υδροφόρος οριζοντας ή εξαντλημένο κοιτάσμα φυσικού αερίου

6.3 Αποθήκευση υγρού υδρογόνου (LH₂)

Το υδρογόνο στην υγρή του μορφή έχει προφανώς πολύ υψηλότερη βαρομετρική και ογκομετρική πυκνότητα σε σύγκριση με το υδρογόνο σε συμπιεσμένη μορφή. Ωστόσο, η τεχνική για την υγροποίηση του υδρογόνου είναι πολύ πιο δύσκολη και καταναλώνει περισσότερη ενέργεια από τη συμπίεση του υδρογόνου ή την υγροποίηση άλλων συμβατικών αερίων. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι :

(i) η θερμοκρασία εξάτμισης (-252,87 °C σε 1 a.t.m.) και το κρίσιμο σημείο (-240,15 °C) του υδρογόνου είναι πολύ χαμηλά,

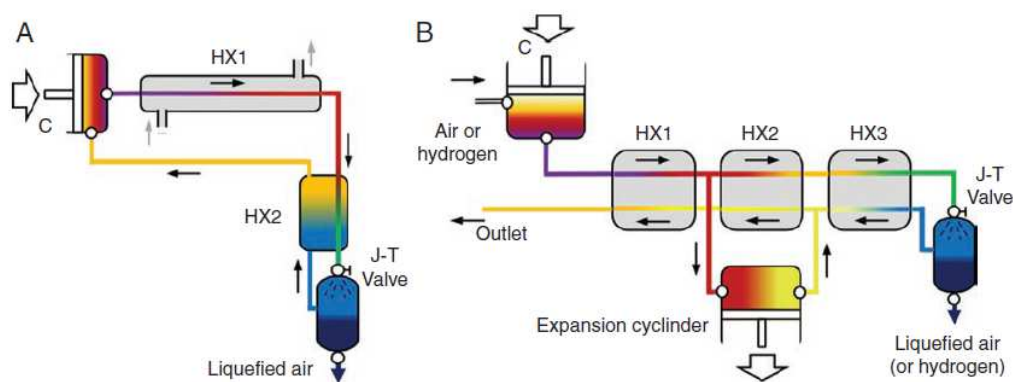
(ii) το μέγεθος των μορίων του υδρογόνου είναι τόσο μικρό που είναι πολύ κοντά στο ιδανικό αέριο σε μια σχετικά υψηλότερη θερμοκρασία – Ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός μόνο εάν η θερμοκρασία είναι <-71,15 °C (θερμοκρασία αναστροφής Joule-Thomson του υδρογόνου)- και

(iii) η ενθαλπία εξάτμισης του παρα-υδρογόνου στους -253,15 °C (447 kJ/kg) είναι μικρότερη από την ενθαλπία της εξώθερμης μετατροπής από το κανονικό υδρογόνο σε υδρογόνο ισορροπίας στην ίδια θερμοκρασία (532 kJ/kg), λόγω της μετατροπής του ορθό σε παρά υδρογόνο (Valenti, 2015).

Σημειώνεται ότι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας ενός πραγματικού αερίου σε σχέση με την ισενθαλπική πίεση ορίζεται ως ο συντελεστής Joule-Thomson (J-T). Μειώνοντας την πίεση (αυξάνοντας τον όγκο), εάν η θερμοκρασία του αερίου είναι κάτω από τη θερμοκρασία αναστροφής του, ο συντελεστής J-T είναι θετικός και το αέριο ψύχεται. Εάν η θερμοκρασία του αερίου είναι πάνω από τη θερμοκρασία αναστροφής του, ο συντελεστής J-T είναι αρνητικός και το αέριο θερμαίνεται. Η περιεκτικότητα σε παρα- (ή ορθο-) υδρογόνο $x_p\text{H}_2$ εξαρτάται από τη θερμοκρασία ισορροπίας του περιβάλλοντος. Μεταβάλλοντας την θερμοκρασία από 300 έως 20 K, το $x_p\text{H}_2$ αυξάνεται από ~25% έως 99,8%.

Το 1895, ο Carl von Linde και ο William Hampson επινόησαν ξεχωριστά μια κυκλική διεργασία για την υγροποίηση του αέρα που είναι κατάλληλη για βιομηχανική χρήση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 56 Σχήμα 56 α, ένας συμπιεστής (C) συμπιέζει τον αέρα πρώτα από 2 έως 6 MPa και στη συνέχεια μεταφέρει τον συμπιεσμένο αέρα μέσω

ενός εναλλάκτη θερμότητας νερού (HX1). Στη συνέχεια, προψυγμένος συμπιεσμένος αέρας διοχετεύεται σε εναλλάκτη θερμότητας αντίθετης ροής (HX2) και εκτονώνεται μέσω μιας βαλβίδας J-T (ισενθαλπική αύξηση του όγκου). Ένα μέρος του αέρα υγροποιείται με αυτόν τον τρόπο, ενώ το άλλο μέρος του ψυχόμενου αέρα στην αέρια μορφή του περνά από τον HX2, όπου ψύχει τον εισερχόμενο αέρα και επιστρέφει στον συμπιεστή. Ωστόσο, η διεργασία του Linde- Hampson δεν είναι σε θέση να υγροποιήσει το υδρογόνο, εκτός εάν συνδυαστεί με ένα σύστημα προ-ψύξης υγρού αζώτου (Gamble, 2019).

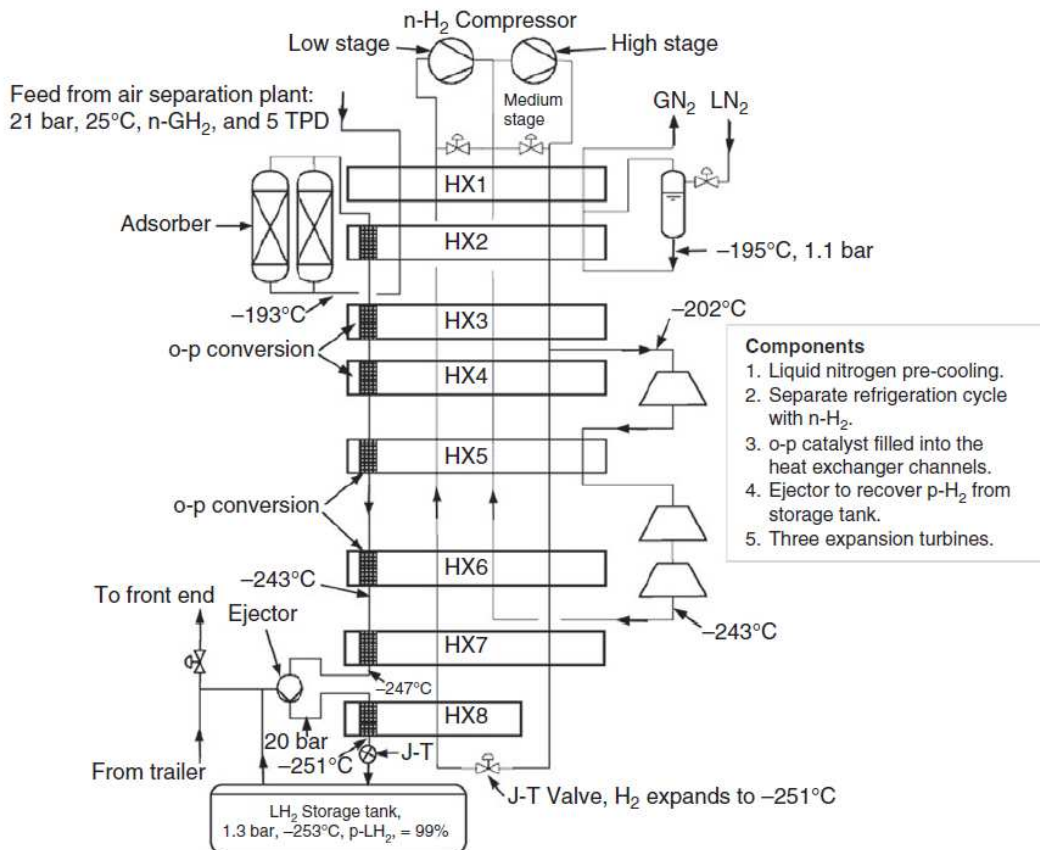


Σχήμα 56 Σχηματική περιγραφή (α) του κύκλου Linde-Hampson και (β) του συστήματος Claude για την υγροποίηση αέρα/υδρογόνου. (Yang et al., 2023)

Η βελτίωση του κύκλου Linde-Hampson με το συνδυασμό του κύκλου υγροποίησης και με τον κύλινδρο διαστολής, το σύστημα Claude, που εφευρέθηκε από τον George Claude το 1902 (Σχήμα 56 β) είναι μια άλλη μέθοδος για την υγροποίηση του υδρογόνου: το εισερχόμενο υδρογόνο συμπιέζεται στα 4 MPa πριν περάσει από τον εναλλάκτη θερμότητας I (HEX I) όπου θα ψυχθεί στους -100°C περίπου. Ένα μέρος αυτού του συμπιεσμένου και προψυχθέντος υδρογόνου ψύχεται περαιτέρω με αύξηση του όγκου του μέσω ενός κυλίνδρου διαστολής και στη συνέχεια διοχετεύεται πίσω στο εναλλάκτη θερμότητας II (HEX II). Το διογκωμένο υδρογόνο ψύχει στον HEX II το άλλο μέρος του συμπιεσμένου υδρογόνου, του οποίου το μεγαλύτερο μέρος θα υγροποιηθεί μέσω της βάννας J-T. Το φλας υδρογόνου που δημιουργείται από τον στραγγαλισμό θερμαίνεται στον εναλλάκτη θερμότητας III (HEX III), αναμιγνύεται με την εκροή από τον κύλινδρο διαστολής και θερμαίνεται περαιτέρω στους HEX II και I.

Στη Γερμανία, για παράδειγμα, υπάρχει σήμερα ένας σταθμός υγροποίησης υδρογόνου που βρίσκεται στη Λέουνα με παραγωγική δυναμικότητα 5,5 μετρικούς τόνους ανά ημέρα (mTPD) που λειτουργεί από το 2007. Ο δεύτερος υγροποιητής στη Λέουνα με την ίδια δυναμικότητα είχε τεθεί σε λειτουργία το 2021. Το εργοστάσιο στο Ίνγκολσταντ, το οποίο λειτουργεί από το 1992, τέθηκε εκτός λειτουργίας και είχε δυναμικότητα 4,4 mTPD. Όλες αυτές οι εγκαταστάσεις βασίζονται στο σύστημα Claude με υγρό αζώτου και παρέχονται και λειτουργούν από την Linde AG.

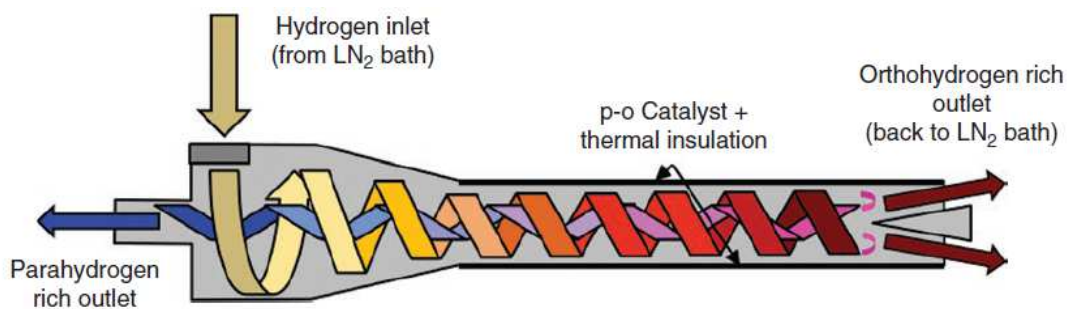
Σε σύγκριση με το αρχικό σύστημα Claude, η σύγχρονη υγροποίηση υδρογόνου (όπως φαίνεται στο Σχήμα 57) παρουσιάζει περισσότερες τουρμπίνες διαστολής που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και περισσότερους εναλλάκτες θερμότητας με ενσωματωμένο καταλυτικό ορθο-προς-παρα- μετατροπέα υδρογόνου. Επιπλέον, ο κύκλος Claude διαχωρίζεται από το τμήμα ψύξης για την υγροποίηση του υδρογόνου. Σύμφωνα με υπολογισμούς των Cardella et al. (Cardella et al., 2017), μια συμβατική σύγχρονη μονάδα με δυναμικότητας 5 mTPD καταναλώνει 10 kWh ηλεκτρικής ενέργειας για την υγροποίηση του 1 kg υδρογόνου. Αναμένεται να μειωθεί κατά 40% η κατανάλωση ενέργειας εάν η παραγωγική ικανότητα μπορεί να αυξηθεί έως και 100 mTPD με την εφαρμογή προ-ψύξης με μικτό ψυκτικό μέσο στο μέλλον .



Σχήμα 57 Διάγραμμα ροής της μονάδας υγροποίησης υδρογόνου της Linde στη Leuna (Yang et al., 2023).

Ως πιθανή εναλλακτική λύση στο ευρέως χρησιμοποιούμενο σύστημα ψύξης που βασίζεται στον κύκλο Claude, ο Dr. Jacob Leachman του Πανεπιστήμιο της Ουάσιγκτον και η ομάδα του επινόησαν ένα ενδιαφέρον σύστημα ψύξης συνδυάζοντας ένα σωλήνα δίνης Ranque-Hilsch με ενδοθερμική μετατροπή του παρα-σε-ορθοϋδρογόνου (Matveev & Leachman, 2021). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 58, ένα ρεύμα υδρογόνου υπό πίεση (~3,5 bar) ψύχεται πρώτα σε λουτρό υγρού αζώτου (LN₂) στους 77 K με σύσταση παρά ισορροπίας ~50% και στη συνέχεια εγχέεται σε σωλήνα δίνης. Στο θάλαμο στροβιλισμού, το ρεύμα του υδρογόνου επιταχύνεται σε υψηλή ταχύτητα περιστροφής και διαχωρίζεται σταδιακά σε δύο ρευστά με διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα μόρια υδρογόνου στο εξωτερικό κέλυφος του περιστρεφόμενου ρεύματος θερμαίνονται και περιστρέφονται γρηγορότερα, ενώ τα μόρια στο εσωτερικό γίνονται ψυχρότερα και περιστρέφονται πιο αργά. Η επιστροφή του καταλύτη παρα-ορθο στο εσωτερικό τοίχωμα του σωλήνα μετατρέπει περαιτέρω

ενδοθερμικά το θερμότερο παρα-υδρογόνο σε ορθο-υδρογόνο. Επειδή η μόνωση στο τοίχωμα του σωλήνα εμποδίζει τη θερμική αγωγιμότητα από το από το περιβάλλον, η θερμική ενέργεια που απαιτείται για τη μετατροπή εξάγεται από το εσωτερικό ψυχρότερο ρευστό υδρογόνο και έτσι ενισχύεται η μαζική ψύξη. Μέσω ενός κωνικού ακροφυσίου, το θερμό και το πλούσιο σε ορθοϋδρογόνο εξωτερικό ρεύμα (~120 K, 75% ορθοϋδρογόνο, 1 bar) αφήνεται να διαφύγει από το σωλήνα και ανακυκλώνεται, ενώ το ψυχρό και πλούσιο σε παραϋδρογόνο εσωτερικό ρεύμα (~30 K, 25% ορθοϋδρογόνο, 1 bar) αναγκάζεται να επιστρέψει και εγκαταλείπει το σωλήνα από την άλλη έξοδο, όπου μπορεί να οδηγηθεί σε μια δευτερεύουσα δίνη σωλήνα για περαιτέρω ψύξη ή σε μια συμβατική βάννα J-T.

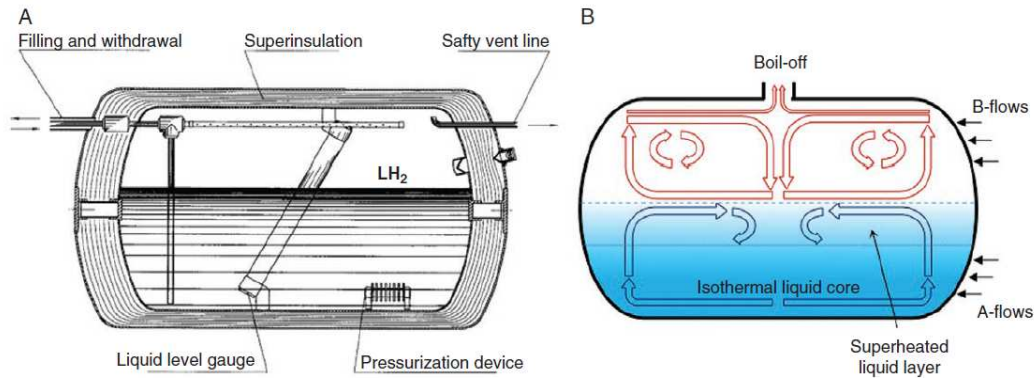


Σχήμα 58 Διάγραμμα της μετατροπής του παρα-ορθοϋδρογόνου σε σωλήνα στροβίλου Ranque-Hilsch (Matveev & Leachman, 2021).

Οι εφευρέτες δήλωσαν ότι η απόδοσή του στην υγροποίηση του υδρογόνου είναι σχεδόν μεγαλύτερη 20% σε σχέση με την τρέχουσα κατάσταση της τεχνολογίας (Matveev & Leachman, 2021).

Η σημαντικότερη τεχνολογική πρόκληση μιας κρυογονικής δεξαμενής (όπως φαίνεται στο Σχήμα 59 α) για την αποθήκευση LH₂ είναι η μείωση των απωλειών από την εξάτμιση του υδρογόνου. Η θερμότητα που απορροφάτε από το LH₂ προκαλεί την εξάτμισή του. Επειδή η μεταλλική εσωτερική επιφάνεια του δοχείου δεν είναι σχεδιασμένη να συγκρατεί υψηλή πίεση, το εξατμιζόμενο υδρογόνο πρέπει να απελευθερωθεί, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια ποσοτήτων από

βράσιμο. Η θερμική αγωγιμότητα, η ακτινοβολία, η συναγωγή και η μετατροπή από όρθο- σε παρά- είναι οι κύριες πηγές διαρροής θερμότητας.

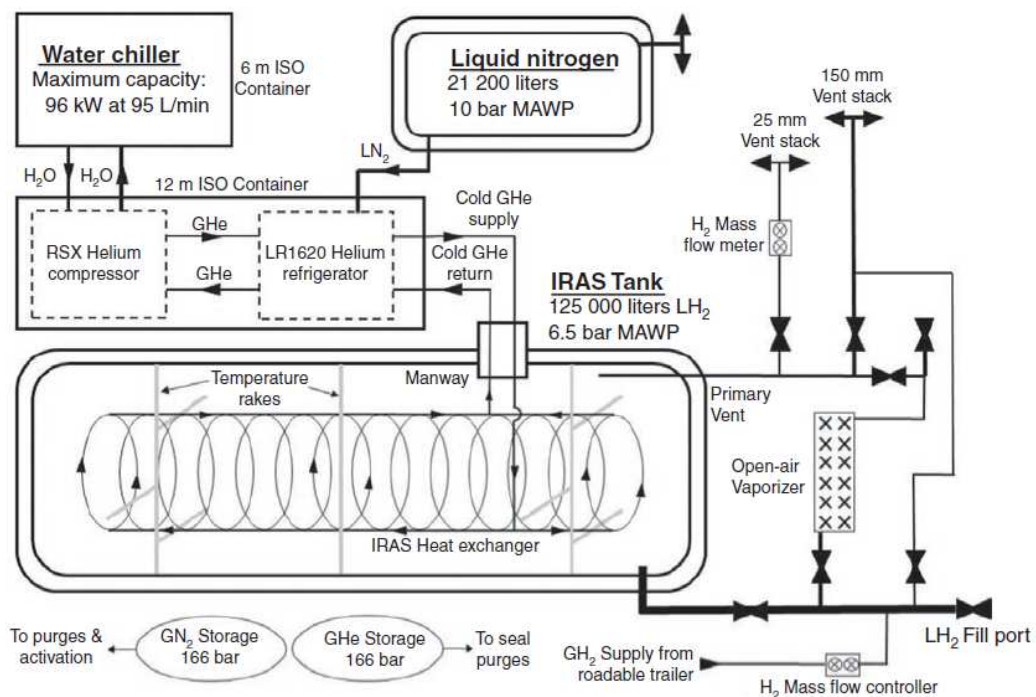


Σχήμα 59 (α) Ένα τυπικό σύστημα δεξαμενής υγρού υδρογόνου επί του οχήματος (β) ένα σκίτσο για τις ροές θερμότητας στη κρυογονική δεξαμενή.

Οι σύγχρονες κρυογονικές δεξαμενές για την αποθήκευση LH_2 προέρχονται από τη δεξαμενή αποθήκευσης που αναπτύχθηκε για το LN_2 με ελάχιστες αλλαγές. Ο περλίτης και ένα κενό $\sim 10^{-2}$ mbar χρησιμοποιούνται για τη μόνωση και δίνουν τιμή $k \sim 1,0$ mW/m²K. Οι τυπικές απώλειες από την εκτόνωση του ρεύματος LH_2 κυμαίνεται από 1% έως 5% ανά ημέρα (Derking H., 2019). Στην πράξη, γίνεται όλο και πιο δημοφιλής η επαρκής αξιοποίηση της εξατμιζόμενης ποσότητας υδρογόνου και, συνεπώς, η μείωση της πραγματικής απώλειας βρασμού. Στους σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογόνου (HRS) με LH_2 ως αποθηκευτικό χώρο, το υδρογόνο χαμηλής θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ψύξη του θερμού συμπιεσμένου αέριου υδρογόνου. Επομένως, η πραγματική απώλεια βρασμού μπορεί να διατηρηθεί σε <1% ανά ημέρα (Petitpas, 2018).

Πρόσφατα, έχουν γίνει πολλές προσεγγίσεις για την περαιτέρω μείωση των απωλειών βρασμού των δεξαμενών LH_2 . Μια αντιπροσωπευτική είναι η υιοθέτηση της τεχνολογίας της πολυστρωματικής μόνωσης σε συνδυασμό με υψηλό κενό (της τάξης των 10^{-4} mbar), η οποία χρησιμοποιείται ως πρότυπο τεχνολογία για την αποθήκευση υγρού ηλίου. Η υπολογιζόμενη απώλεια λόγω βρασμού της LH_2 που αποθηκεύεται με αυτόν τον τρόπο ανέρχεται σε 0,01% και 0,04% ανά ημέρα για μεγάλες (4×120 m³) και μικρές δεξαμενές (5 m³), αντίστοιχα. Κατά την ενσωμάτωση

ενός ψυκτικού συστήματος σε μια τέτοια πολυστρωματική μονωμένη δεξαμενή, είναι δυνατή η πλήρης εξάλειψη των απωλειών (Swanger et al., 2017). Σε αυτό το ολοκληρωμένο σύστημα ψύξης και αποθήκευσης (IRAS), το κρυογενικό αέριο ήλιο χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσο για την απορρόφηση της θερμότητας στο LH₂ μέσω ενός συστήματος σωλήνων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 60. Και οι δύο αυτές προσεγγίσεις δεν είναι κατάλληλες για αστικές εφαρμογές ακόμη.

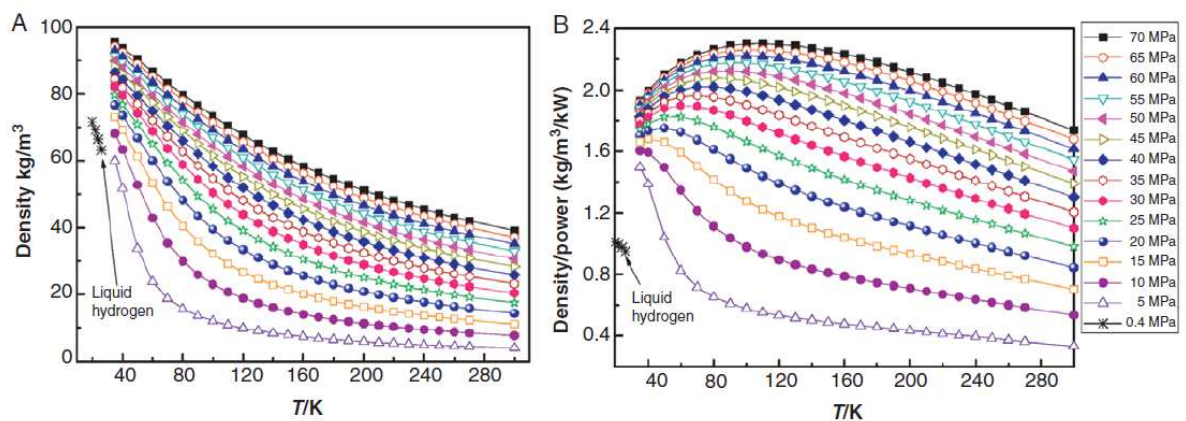


Σχήμα 60 Απλοποιημένο λειτουργικό διάγραμμα του συστήματος IRAS που χρηματοδοτείται από τη NASA και χρησιμοποιείται στο έργο «Ground Operations Demonstration Unit for LH₂» (Swanger et al., 2017).

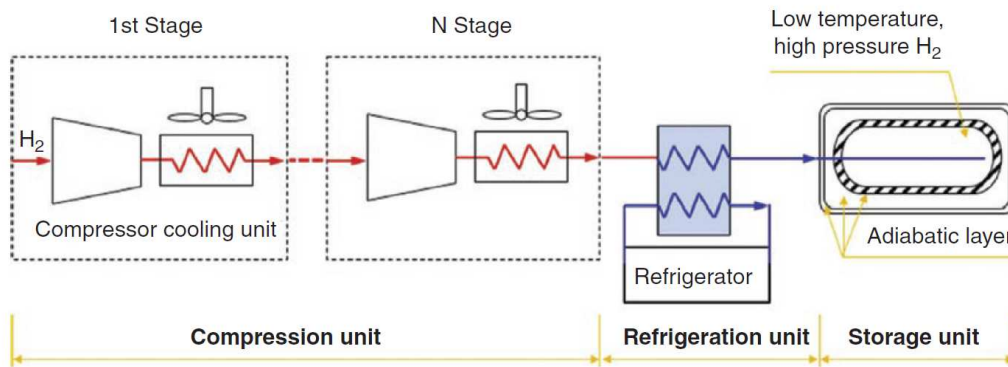
6.4 Αποθήκευση κρυσυμπιεσμένου υδρογόνου (CcH_2)

Αν και το υδρογόνο σε υγρή μορφή έχει υψηλότερη πυκνότητα ($71,0 \text{ kg/m}^3$ στους 20 K και $0,4 \text{ MPa}$) από το συμπιεσμένο σε αέρια κατάσταση ($39,1 \text{ kg/m}^3$ στους 300 K και 70 MPa), οι απώλειες λόγω βρασμού περιορίζουν την εφαρμογή του, ιδίως στην περίπτωση της αποθήκευσης επί του οχήματος για αυτοκίνητα. Ως εκ τούτου, η BMW ξεκίνησε μια μελέτη εδώ και 10 χρόνια πριν για να διερευνήσει τη δυνατότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλότερες από 20 K , και υψηλή πίεση, χαμηλότερη από 70 MPa , δηλαδή κρυσυμπιεσμένο υδρογόνο (CcH_2) (Tobias Brunner, 2011).

Το ουσιαστικό πλεονέκτημα της αποθήκευσης CcH_2 είναι ότι μπορεί να επιτύχει υψηλότερη πυκνότητα από το LH_2 σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 61 α. Στους 35 K , για παράδειγμα, η πίεση των 15 MPa αρκεί για να γίνει το υδρογόνο πυκνότερο από την υγρή του κατάσταση. Το κρυσγενικό υδρογόνο είναι έτσι υπερκρίσιμο ή στη διφασική του κατάσταση (κορεσμένο υγρό και ατμός) σε αυτές τις συνθήκες. Η προετοιμασία του CcH_2 από αέριο υδρογόνο απαιτεί συμπίεση πολλών σταδίων με επαναλαμβανόμενη συμπίεση σε συνδυασμό με επακόλουθη ψύξη μετά την συμπίεση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 62.



Σχήμα 61 α) ισοβαρείς πυκνότητες υδρογόνου σε διάφορες θερμοκρασίες β) πυκνότητα υδρογόνου ανά συνολική κατανάλωση ισχύος σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις (Yanxing et al., 2019)



Σχήμα 62 Απλοποιημένο διάγραμμα της διεργασίας παρασκευής και αποθήκευσης κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου με χρήση αέριου υδρογόνου (Yang et al., 2023).

Είναι προφανές ότι η απλή αύξηση της πίεσης και η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε πολύ υψηλή πυκνότητα υδρογόνου, αλλά είναι οικονομικά κοστοβόρα από πλευράς κατανάλωσης ενέργειας και αποθήκευσης. Οι (Yanxing et al., 2019) όρισαν μια παράμετρο ψ ως τον λόγο της πυκνότητας του υδρογόνου προς την ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή CcH₂ σε διαφορετικές πιέσεις και την απεικόνισαν ως προς τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 61 β, αυξάνοντας την πίεση από 5 έως 70 MPa, η τιμή ψ αυξάνεται με φθίνοντα ρυθμό. Αυτό σημαίνει ότι είναι οικονομικό να αυξηθεί η πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου μέσω συμπίεσης. Αλλά αυτό το πλεονέκτημα θα φθίνει σταδιακά εάν η πίεση είναι πολύ υψηλή. Σε κάθε ισοβαρική καμπύλη σε >10 MPa, υπάρχει μια μέγιστη τιμή ψ , η οποία υποδηλώνει την αντίστοιχη βέλτιστη θερμοκρασία της αποθήκευσης του CcH₂. Επιπλέον, η τιμή των περισσότερων CcH₂ που παρασκευάζονται από αέριο υδρογόνο είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του LH₂ λόγω της λανθάνουσας θερμότητας, η οποία κοστίζει αξιοσημείωτη ενέργεια κατά την διεργασία της υγροποίησης.

6.5 Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρό-οργανικό φορέα υδρογόνου (LOHC)

Εκτός από τις τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου με φυσικό τρόπο, οι οποίες παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια για την αποθήκευση υδρογόνου με χημικό ή σε συνδυασμό με φυσικό τρόπο, με κατάλληλα υγρά ή στερεά υλικά (αποθήκευση υδρογόνου με βάση υλικά). Οι υγροί-οργανικοί φορείς υδρογόνου (LOHCs) είναι ένας τύπος υποσχόμενου υλικού για αυτό τον σκοπό. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, είναι υγρές ή ημι-υγρές οργανικές ουσίες και περιέχουν ακόρεστους δεσμούς που τους επιτρέπουν να αποθηκεύουν μόρια υδρογόνου μέσω μιας χημικής αντίδρασης (υδρογόνωση) παρουσία καταλυτών. Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη και πρέπει να είναι αντιστρεπτή. Για να απελευθερωθεί το υδρογόνο, η ενδόθερμη καταλυτική αντίδραση αφυδρογόνωσης λαμβάνει χώρα υπό κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Πέραν αυτού, τα κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός υλικού LOHC δίνονται παρακάτω (Rao & Yoon, 2020):

- ασφαλές και μη τοξικό κατά τη μεταφορά και τη χρήση,
- επαρκώς υψηλή ογκομετρική (π.χ. $>56 \text{ kg/m}^3$) και βαρομετρική (π.χ. $>6 \text{ wt\%}$) πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου,
- χαμηλό σημείο τήξης, π.χ. κάτω από -30°C ,
- σχετικά υψηλό σημείο βρασμού, π.χ. $>300^\circ\text{C}$,
- επαρκής χημική σταθερότητα του υδρογονωμένου LOHC και χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας για την αντίδραση αφυδρογόνωσής του (αυτό απαιτεί η ενέργεια δεσμού υδρογόνου του LOHC δεν είναι πολύ χαμηλή ή πολύ υψηλή- το βέλτιστο εύρος κυμαίνεται μεταξύ 40 και 70 kJ/mol H_2),
- εκλεκτικότητα μεταξύ της υδρογονωμένης και της αφυδρογονωμένης LOHC για μεγάλο κύκλο ζωής,
- καθόλου ή πολύ λίγα παραπροϊόντα ώστε να μην απομένουν μετά την αντίδραση αφυδρογόνωσης,

- δυνατότητα άμεσης ενσωμάτωσης στις τρέχουσες καθιερωμένες υποδομές καυσίμων,
- χαμηλό κόστος παραγωγής.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 διεξήχθησαν πολλές νέες εργασίες για τους LOHC. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι κανένα από τα διαθέσιμα LOHC δεν μπορεί να ικανοποιήσει όλα παραπάνω κριτήρια. Οι τελευταίες μελέτες επικεντρώνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες υλικών: τις ομοκυκλικές και τις ετεροκυκλικές ενώσεις.

Το ομοκυκλικό μεθυλοκυκλοεξάνιο (MCH)/ τολουόλιο διατίθεται στο εμπόριο και ήταν ένα από τα πρώτα συστήματα LOHC που διερευνήθηκαν. Το τολουόλιο μετατρέπεται με τη χρήση διαφορετικών ετερογενών καταλυτών. Υπό συνθήκες περιβάλλοντος, το υγρό MCH παρουσιάζει βαρομετρική πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου 6,2 % wt. Όμως, λόγω των σχετικά υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων (68,3 kJ/mol H₂), η αφυδρογόνωση στους 350°C συνοδεύεται πάντοτε από το σχηματισμό κοκ και άλλων παράπλευρων προϊόντων. Χρησιμοποιώντας διμεταλλικούς καταλύτες, Pt-Sn, και καταλυτικούς φορείς οξειδίου του μετάλλου Mg-Al, οι Yan et al. ανέφεραν ότι >90% του MCH μπορούσε να αφυδρογονωθεί στους 300°C με ρυθμό εξέλιξης προς υδρογόνο 262,1 mmol/g_{met}/min (J. Yan et al., 2018). Έτσι, ένας ρυθμός εξέλιξης υδρογόνου 262,1 mmol/g_{met}/min σημαίνει ότι για κάθε γραμμάριο καταλύτη παράγονται 262,1 mmol αερίου υδρογόνου κάθε λεπτό. Ο ρυθμός αυτός είναι ένας δείκτης της απόδοσης ή της δραστηριότητας του καταλύτη στην παραγωγή υδρογόνου. Η δεκαλίνη/ναφθαλίνη είναι ένα ενδιαφέρον ομοκυκλικό σύστημα LOHC. Αυτό δεν οφείλεται μόνο στην υψηλή βαρομετρική πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου στη δεκαλίνη (7,3 % κ.β.) αλλά και λόγω του γεγονότος ότι η αφυδρογονωμένη ένωση, ναφθαλίνη, είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου. Το χαρακτηριστικό αυτό διευρύνει το πεδίο εφαρμογής του συστήματος LOHC δεκαλίνης/ναφθαλίνης μέσω του καινοτόμου σχεδιασμού του καταλύτη και του υποστρώματος. Με την χρήση ενός διμεταλλικού καταλύτη σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα (Pt-Re/C) σε κατάσταση «υπέρθερμου υγρού φιλμ», οι Hodoshima κ.ά. ανέπτυξαν έναν αντιδραστήρα δέσμης και έναν αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας

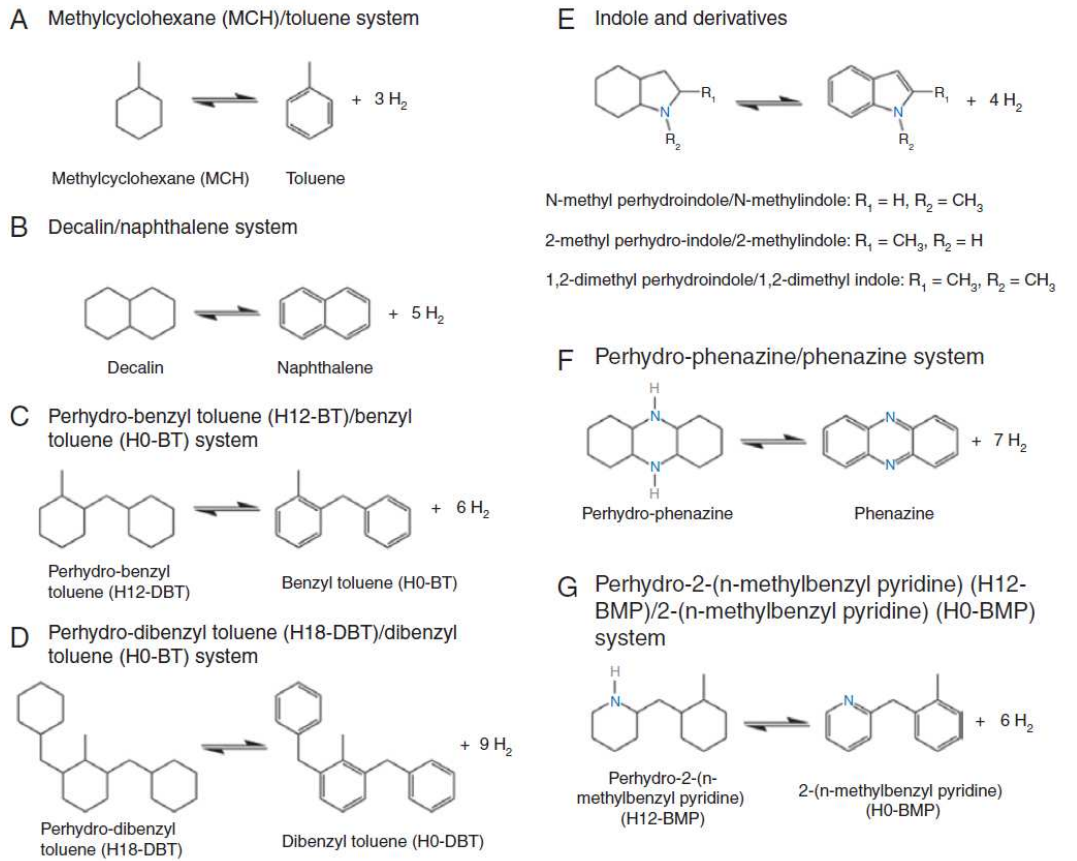
για την αφυδρογόνωση της δεκαλίνης σε εύρος θερμοκρασιών 210-280°C (Hodoshima et al., 2005). Με τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας, το υδρογόνο μπορεί να μετατρέπεται συνεχώς από τη δεκαλίνη με ισχύ 50 kW (>70% μετατροπή), επιτρέποντας έτσι στο σύστημα δεκαλίνης/ ναφθαλίνης να αποτελεί μια πιθανή αποθήκευση υδρογόνου για ηλεκτρικό όχημα κυψελών καυσίμου (FCEV). Ο πιο υποσχόμενος ομοκυκλικός LOHC είναι ένας σύστημα πολλαπλών συστατικών που περιέχει υπερυδροβενζυλοτολουόλιο (H12-BT)/βενζυλοτολουόλιο (H0-BT) και υπερυδροδιβενζυλοτολουόλιο (H18-DBT)/διβενζυλοτολουόλιο (H0-DBT). Σε σύγκριση με το H18-DBT (65,4 kJ/mol H₂, 370°C), η αφυδρογόνωση του H12-BT απαιτεί λιγότερη ενέργεια (63,5 kJ/mol H₂). Επιπλέον, η H12-BT έχει χαμηλότερο ιξώδες, απελευθερώνει ταχύτερα υδρογόνο χρησιμοποιώντας καταλύτη Pt/Al₂O₃ στους 270°C και παράγει λιγότερα πολύπλοκα ενδιάμεσα προϊόντα κατά την υδρογόνωση και αφυδρογόνωση. Ωστόσο, το σημείο βρασμού του στους 270°C είναι χαμηλότερο από εκείνο του H18-DBT (370°C) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη πίεση ατμών σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, οι Jorschick et al., πρότειναν την ανάμειξη H18-BT με 20% H12-BT για να επιτευχθεί ένα βελτιστοποιημένο ιξώδες σε χαμηλή θερμοκρασία (10°C) και ένας υψηλότερος ρυθμός απελευθέρωσης υδρογόνου με αποδεκτή πίεση ατμών (Jorschick et al., 2020).

Ως ανταγωνιστής των ομοκυκλικών LOHCs, οι ετεροκυκλικοί LOHCs, ειδικά οι LOHCs με βάση τα N-ετεροκυκλικά, έχουν προσελκύσει όλο και μεγαλύτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω της αντιστρεψιμότητάς τους, της ευνοϊκής κινητικής και θερμοδυναμικής, της χαμηλής θερμοκρασίας αφυδρογόνωσης, κ.λπ. Ένα παράδειγμα με αυτά τα πλεονεκτήματα είναι η ινδόλη και τα παράγωγά της, όπως η N-μεθυλο-περχυδροϊνδόλη/μεθυλιδόλη, 2-μεθυλο-περγυδρο-ινδόλη/2-μεθυλο-ινδόλη, 1,2-διμεθυλο υπερυδροϊνδόλη/1,2-διμεθυλοϊνδόλη. Ωστόσο, η συνολικά χαμηλότερη βαρομετρική πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου (<6 wt%) μπορεί να τα περιορίσει σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας.

Αντίθετα, όπως διερευνήθηκε από τους Forberg et al., το σύστημα υπερυδροφαιναζίνης/ φαιναζίνη είναι ένα ενδιαφέρον ετεροκυκλικό σύστημα LOHC με πυκνότητα αποθήκευσης 7,2 wt%, σε στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία δωματίου (Forberg et al., 2016). Ως εκ τούτου, η υδρογόνωσή του (στους 150°C) και η αφυδρογόνωσή του (στους 190°C) απαιτούν υδατο-οργανικό (διοξάνιο/ νερό) και οργανικό διαλύτη (διγλύμη), αντίστοιχα. Το 2018, ο Oh et al. διαπίστωσαν ότι το σύστημα περγυδρο-2-(n-μεθυλοβενζυλοπυριδίνη) (H12-BMP)/2-(n-μεθυλοβενζυλοπυριδίνη) (H0-BMP), το οποίο είναι υγρό σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και παρουσιάζει υψηλότερη πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου (6,15 wt%), έχει μεγάλες δυνατότητες στην ενσωμάτωσή του στις τρέχουσες υποδομές μεταφορών. Η διάβρωση των H0-BMP και H12-BMP εκτιμήθηκε σε 1a ή 1b («ελαφρά αμαύρωση») σύμφωνα με τα αποτελέσματα της διάβρωσης με χαλκοταινίες δοκιμής (ASTM D130-12). Ο εμπορικός καταλύτης Ru/Al₂O₃ λειτουργεί καλά για την υδρογόνωσή του και το ίδιο ισχύει και για την αφυδρογόνωσή του με Pd/C (Oh, Jeong, et al., 2018; Oh, Kim, et al., 2018).

Για καλύτερη μετατροπή, εκλεκτικότητα και υψηλότερο απόδοση υδρογόνου, οι συγγραφείς πρότειναν την εφαρμογή ενός ετερογενούς καταλύτη με βάση το Pd με φορέα αλουμίνας επικαλυμμένο με άνθρακα (Pd/CCA). Άλλοι τύποι ετεροκυκλικών ενώσεων, όπως οι ετεροκυκλικές ενώσεις O και S, είναι συγκριτικά λιγότερο ευνοϊκές για LOHC ως αποτέλεσμα του σχηματισμού δυσάρεστων προϊόντων κατά την αφυδρογόνωση. Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης των LOHC απεικονίζονται στο Σχήμα 63. Οι θερμοκρασίες αντίδραση, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται και οι βασικές φυσικές ιδιότητες των υλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 7.

MSc Oil and Gas Process Systems Engineering
 Παραγωγή, Μεταφορά και Αποθήκευση Υδρογόνου



Σχήμα 63 Απεικόνιση των αντιδράσεων υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης (Yang et al., 2023).

Πίνακας 7 Βασικές παράμετροι υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης των συστημάτων LOHC (Rao & Yoon, 2020).

LOHC system		Hydrogenation		Storage density (wt%)	Dehydrogenation			Melting point (°C)				Boiling point (°C)		Flash point (°C)	
H ₂ -lean	H ₂ -rich	Temperature (°C)	Catalyst		Temperature (°C)	Catalyst	ΔH (kJ/mol H ₂)	H ₂ -lean	H ₂ -rich	H ₂ -lean	H ₂ -rich	H ₂ -lean	H ₂ -rich	H ₂ -lean	H ₂ -rich
Toluene	Methyl-cyclohexane	n/a	n/a	6.2	300	PtSn-5/Mg-Al-O-350	68.3	-95	-126	111	101	6	-3		
Naphthalene	Decalin			7.3	210-280	Pt-Re/C	63.9	79	-37	218	189	80	57		
Dibenzyl toluene	Perhydro-dibenzyl toluene			6.2	370	Pt/Al ₂ O ₃	65.4	-34	n/a	398	370	190	n/a		
Benzyl toluene	Perhydro-benzyl toluene	80-300		6.2	270	Pt/Al ₂ O ₃	63.5	-30	n/a	280	270	n/a	n/a		
1-Methyl indole	1-Methylperhydro indole	160-190	Ru/Al ₂ O ₃	5.8	190	Pd/Al ₂ O ₃	51.9	95	n/a	238	180	110	60		
2-Methyl indole	2-Methylperhydro indole	120-170	Ru/Al ₂ O ₃	5.8	190	Pd/Al ₂ O ₃	n/a	60	n/a	272	178	141	58		
1,2-Dimethyl indole	1,2-Dimethyl perhydroindole		Ru/Al ₂ O ₃	5.23		Pd/Al ₂ O ₃	n/a	55	<-15	260.5	≥260.5	≥230	≥230		
Phenazine	Perhydro-phenazine	150		7.2	190		n/a	174-177	n/a	357.2	NA	160.3	n/a		
2-(n-Methylbenzyl pyridine)	Perhydro-2-(n-methylbenzyl pyridine)		Ru/Al ₂ O ₃	6.15		Pd/CCA	67.3	-50.1	-19.3	291	293	n/a	n/a		

6.6 Αποθήκευση υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλων

Σε γενικές γραμμές, εφόσον ένα στερεό υλικό μπορεί φυσικά ή χημικά να συνδεθεί με το υδρογόνο και η προκύπτουσα ένωση να είναι σταθερή σε συνήθεις θερμοκρασίες αποθήκευσης και ικανή να απελευθερώσει το υδρογόνο σε μέτρια θερμοκρασία και πίεση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου σε στερεά μορφή. Είναι προφανές ότι η αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά κατάσταση είναι η ασφαλέστερη και μπορεί να επιτύχει την υψηλότερη ογκομετρική πυκνότητα αποθήκευσης. Ορισμένες διαμεταλλικές ενώσεις, όπως ο τύπος AB_2 (φάσεις Laves), ο τύπος AB_5 (π.χ. $LaNi_5$ με 1,28 wt% πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου (Zaluski et al., 1995)) και κράματα με βάση το Ti (π.χ. $FeTi$ με πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου 1,9 wt% (Zaluski et al., 1995)), έχουν θεωρηθεί ότι αποτελούν δυνητικά υλικά αποθήκευσης υδρογόνου από τη δεκαετία του 1980.

Οι φάσεις Laves για την αποθήκευση υδρογόνου είναι ενώσεις AB_2 με Ti και Zr στη θέση A και έναν συνδυασμό τρισδιάστατων ατόμων μετάπτωσης (V, Cr, Mn και Fe) στη θέση B. Σε θερμοκρασία δωματίου και 1 MPa, ένα κράμα V-7,4% Zr-7,4% Ti-7,4% Ni (77,78%V), για παράδειγμα, απορροφά ~2 wt% υδρογόνου μετά τον 10ο κύκλο (Kuriiwa et al., 1999). Αυτό οφείλεται κυρίως στην ιδιαίτερη κρυσταλλική δομή με τις μεγάλες ενδιάμεσες θέσεις, οι οποίες διευκολύνουν τα διαχωρισμένα άτομα υδρογόνου στην επιφάνεια να διαχυθούν στο υλικό. Το ουσιαστικό μειονέκτημα των διαμεταλλικών ενώσεων είναι, η χαμηλή βαρομετρική τους πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου. Ο πορώδης/νανοδομημένος άνθρακας, όπως ο νανοσωλήνας άνθρακα, θεωρήθηκε επίσης ότι είναι ένα πιθανό υλικό αποθήκευσης υδρογόνου. Ωστόσο, η ποσότητα του προσροφημένου υδρογόνου και η ενέργεια σύνδεσης C-H (EB) εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ειδική επιφάνεια και την τοπική διάταξη του άνθρακα (EB(κανάλια) > EB(αυλακώσεις) > EB(πόροι) > EB(επιφάνεια) (Williams & Eklund, 2000)). Επιπλέον, δεδομένου ότι η παραγωγή μιας μεγάλης παρτίδας καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα με στενές μορφολογικές αποκλίσεις και με μια αξιόπιστη μέθοδο εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση. Ως αποτέλεσμα, τα

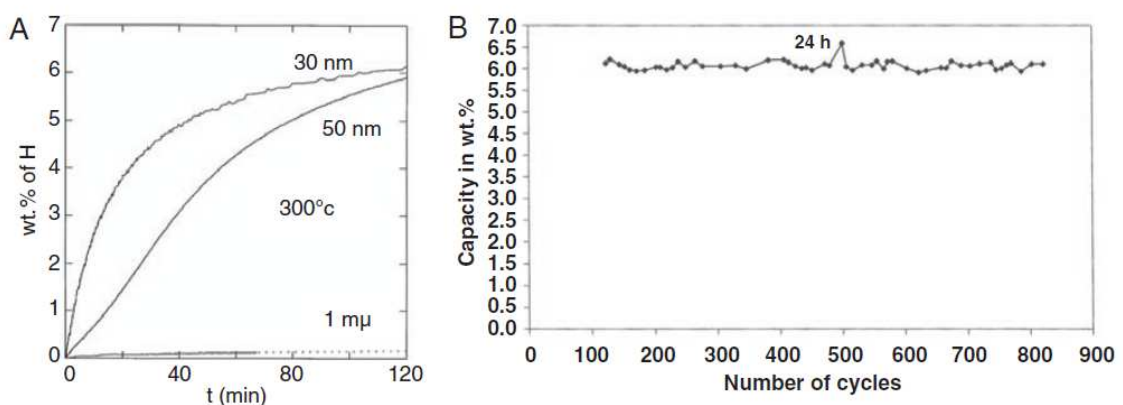
πειραματικά αποτελέσματα για την πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου ποικίλλουν ευρέως και είναι δύσκολο να αναπαραχθούν (Cheng et al., 2001; M. Mohan et al., 2019).

Ως εκ τούτου, προκειμένου να επιτευχθεί μια σχετικά υψηλότερη βαρομετρική πυκνότητα, η επιλογή των υλικών αποθήκευσης πρέπει να περιορίζεται στα ελαφρά στερεά στοιχεία, δηλαδή Li, Be, B, Na, Mg και Al. Εκτός από την εξέταση της πυκνότητα αποθήκευσης, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι ακόλουθες ιδιότητες (Sakintuna et al., 2007):

- χαμηλή θερμοκρασία διάσπασης και μέτρια πίεση,
- χαμηλή διάχυση θερμότητας κατά τον εξώθερμο σχηματισμό υδριδίων,
- χαμηλή θερμότητα σχηματισμού προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια που απαιτείται για την απελευθέρωση υδρογόνου,
- περιορισμένη απώλεια ενέργειας κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση του υδρογόνου (περιορισμένη αυθόρμητη απελευθέρωση υδρογόνου),
- γρήγορη κινητική,
- σταθερότητα κύκλου,
- υψηλή σταθερότητα έναντι του οξυγόνου και της υγρασίας για μεγαλύτερο κύκλο διάρκεια ζωής,
- χαμηλό κόστος υποδομής ανακύκλωσης και φόρτισης,
- ασφάλεια.

Λόγω του υψηλού δυναμικού απορρόφησης υδρογόνου, του σχετικά χαμηλότερου κόστους και της καλής αντιστρεψιμότητας, τα υδρίδια μετάλλων με βάση το Mg είναι τα πλέον υποσχόμενα υλικά για στερεά αποθήκευση υδρογόνου. Σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, π.χ. 400°C και 3 MPa, μόρια υδρογόνου αντιδρούν με το Mg και σχηματίζουν υδρίδιο μαγνησίου (MgH₂). Θεωρητικά, το MgH₂ περιέχει 7,6 %wt υδρογόνο. Αλλά δεν μπορεί ποτέ να επιτευχθεί στο χύδην υλικό. Η πρόσληψη του υδρογόνου από το Mg είναι μια διαχωριστική χημειορόφηση στην επιφάνεια του

Mg που ακολουθείται από διάχυση υδρογόνου. Καθώς η αντίδραση εξελίσσεται, το στρώμα MgH_2 αναπτύσσεται, το οποίο είναι σχεδόν αδιαπέραστο και έτσι τερματίζει την περαιτέρω υδρογόνωση. Επιπλέον, λόγω της υψηλής συγγένειας οξυγόνου του Mg, το συμπαγές στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται μετά από σύντομη έκθεση σε αέρα εμποδίζει τη διάχυση του υδρογόνου. Η αύξηση της επιφάνειας προς όγκο είναι ο ευκολότερος τρόπος αύξησης της πυκνότητας αποθήκευσης υδρογόνου και του ρυθμού υδρογόνωσης. Πριν από δύο δεκαετίες διαπιστώθηκε ότι μετά από 120 λεπτά στους $300^\circ C$, η προσρόφηση υδρογόνου σε σωματίδια μαγνησίου με κόκκους μεγέθους μικρομέτρων ήταν αμελητέα, ενώ τα νανοκρυσταλλικά σωματίδια με μέγεθος κόκκων 20-30 nm προσρόφησαν ≤ 6 wt% υδρογόνου με αυξημένο ρυθμό υδρογόνωσης σε σύγκριση με εκείνα με μέγεθος κόκκων 50 nm (64) (Zaluska et al., 1999). Η σφαιρική άλεση εφαρμόστηκε, όχι μόνο για τη δημιουργία νέων επιφανειών και νανοκρυσταλλικών δομών αλλά και για την εισαγωγή ατελειών στις στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του μαγνησίου, οι οποίες προάγουν σημαντικά διάχυση του υδρογόνου. Για να διατηρηθεί η σταθερότητα του κύκλου του MgH_2 , τα σωματίδια μαγνησίου πρέπει να προστατεύονται καλά από αέριες προσμίξεις που επιβραδύνουν ή αναστέλλουν την πρόσληψη υδρογόνου, όπως το N_2 , O , CO_2 και CO (PEDERSEN & LARSEN, 1993).



Σχήμα 64 (α) Επίδραση του μεγέθους των κόκκων στην απορρόφηση υδρογόνου από σκόνες μαγνησίου με σφαιρική άλεση (β) κυκλική σταθερότητα του χημικού Mg με πρόσμιξη Ni (στους 503-643 K και 4,0 bar) (Zaluska et al., 1999)

Τέλος τα αλανικά και βορικά άλατα, κυρίως NaAlH_4 , LiAlH_4 και LiBH_4 , παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητά τους να επιτύχουν υψηλότερη βαρομετρική πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου. Ωστόσο, η υδρογόνωσή τους είναι μια αντίδραση τριών σταδίων.

Λαμβάνοντας ως παράδειγμα το NaAlH_4 :

στους 185-230 °C : $3\text{NaAlH}_4 \leftrightarrow \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$

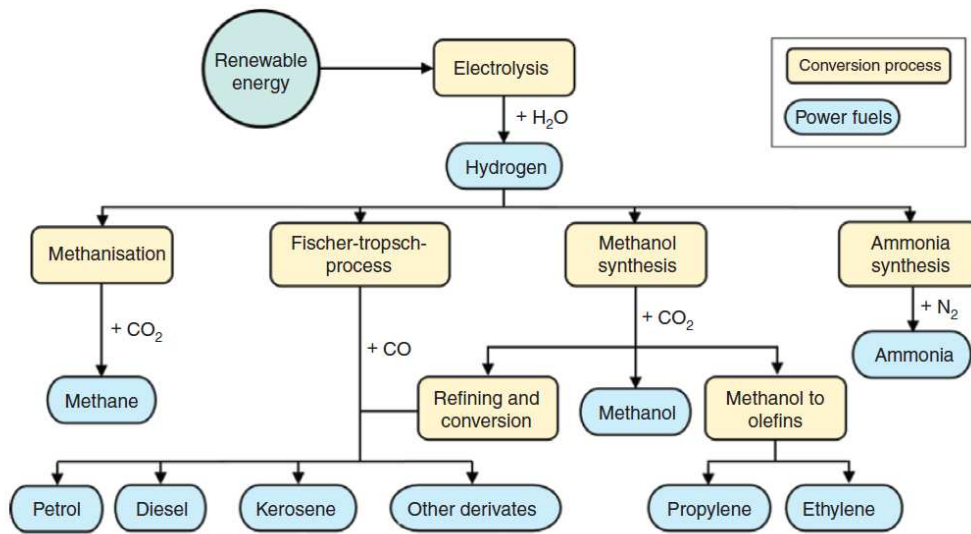
στους 260 °C : $2\text{Na}_3\text{AlH}_6 \leftrightarrow 6\text{NaH} + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$

στους 425 °C : $2\text{NaH} \leftrightarrow 2\text{Na} + \text{H}_2$

Τόσο οι υψηλές θερμοκρασίες (425°C για το NaH και 680°C για το LiH) όσο και οι καταλύτες είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για την πλήρη αφυδρογόνωση των σύνθετων υδριδίων (Sakintuna et al., 2007).

6.6 Αποθήκευση υδρογόνου ως ενεργειακό καύσιμο

Υπάρχει μια ειδική κατηγορία φορέων υδρογόνου που βασίζονται σε υλικά, είτε σε αέρια είτε σε υγρή μορφή, που μπορούν όχι μόνο να συνδεθούν με μόρια υδρογόνου και να τα απελευθερουν ανάλογα με τις απαιτήσεις, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και ως καύσιμα. Αυτοί οι φορείς υδρογόνου ονομάζονται «καύσιμα ενέργειας» (power fuels) ή «E-καύσιμα» (E-fuels), εάν το υδρογόνο παράγεται με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, το ηλεκτροχημικά συντιθέμενο μεθάνιο, τα καύσιμα Fischer-Tropsch (συμπεριλαμβανομένου του συνθετικού ντίζελ, της βενζίνης, κ.λπ.), η μεθανόλη και τα παράγωγά της, η αμμωνία και το ίδιο το υδρογόνο υπολογίζονται ως καύσιμα ενέργειας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 65.

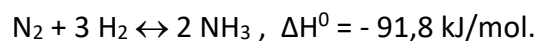


Σχήμα 65 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής διεργασιών για τη μετατροπή ενέργειας ή/και υδρογόνου σε καύσιμα ενέργειας και τα κύρια πεδία εφαρμογής τους (Yang et al., 2023)

Ωστόσο, εκτός από την αμμωνία και τη μεθανόλη με υψηλότερη βαρομετρική και ογκομετρική πυκνότητα αποθήκευσης (αμμωνία: 17,7 % wt., 123 g/L, μεθανόλη: 12,5 wt%, 99 g/L) (Andersson & Grönkvist, 2019) καθώς και σχετικά χαμηλότερη ενέργεια κατανάλωσης και μικρότερη πολυπλοκότητα στην υδρογόνωση και αφυδρογόνωση αντιδράσεων, τα περισσότερα από τα καύσιμα ενέργειας δεν είναι οικονομικά κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως φορείς υδρογόνου.

6.6.1 Αμμωνία

Η διεργασία Haber-Bosch είναι μια ώριμη διεργασία και η κύρια βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή αμμωνίας σε όλο τον κόσμο. Χρησιμοποιώντας έναν μεταλλικό καταλύτη, π.χ. Fe, μετατρέπει το αέριο υδρογόνο και άζωτο σε αμμωνία σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. (συνήθως 300-500°C και 20-35 MPa (Klerke et al., 2008)):



Η παραδοσιακή διεργασία Haber-Bosch συνδέεται συνήθως την διεργασία αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό, η οποία παρέχει υδρογόνο ως αντιδρών. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας για την εν λόγω διεργασία είναι ~7,78-9,06 kWh/kg αμμωνίας (Liu, 2013). Εναλλακτικά, η ηλεκτρόλυση παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής πράσινου υδρογόνου. Έργα επίδειξης από βιομηχανίες και

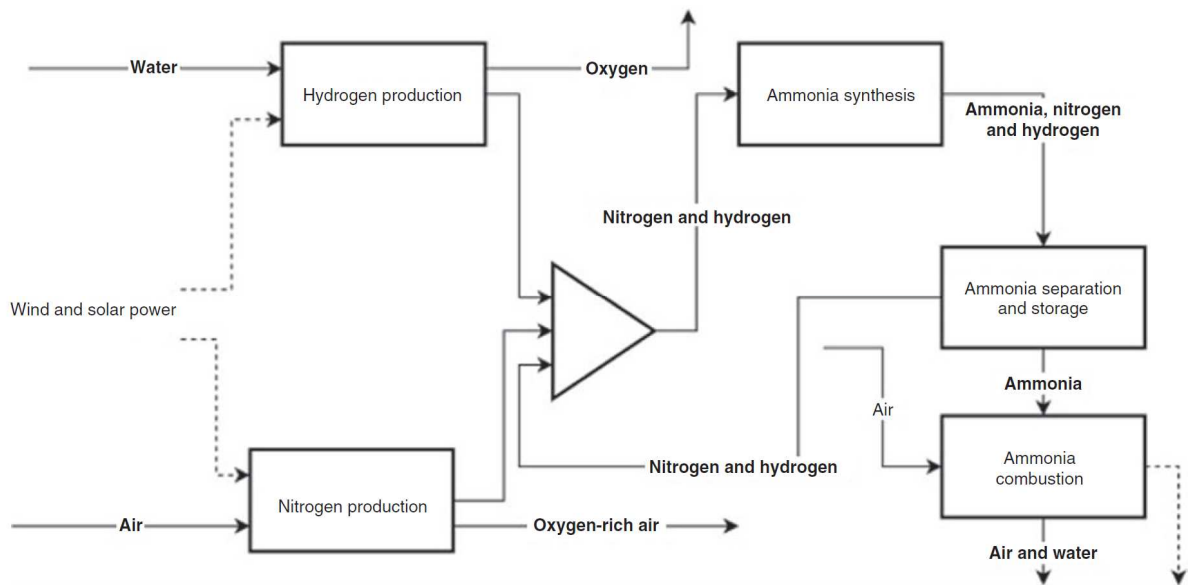
πανεπιστήμια, συμπεριλαμβανομένων των ThyssenKrupp, Proton Ventures BV και Morris Plant από το Πανεπιστήμιο της Μινεσότα, έδειξαν ότι η μεγάλης κλίμακας αλκαλική-ηλεκτρόλυση με βάση τις συμβατικές εγκαταστάσεις Haber-Bosch (παραγωγική ικανότητα: 103-105 kg αμμωνίας ανά ώρα) απαιτούν ~9-11 kWh για τη σύνθεση 1 kg αμμωνίας (Rouwenhorst et al., 2019). Λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση νερού (~3,8-4,4 kWh/Nm³ υδρογόνου, που αντιστοιχεί σε 7,3-8,4 kWh/kg αμμωνίας) και για το διαχωρισμό/παραγωγή αζώτου αερίου από τον αέρα (0,25 kWh/kg), μπορεί να εκτιμηθεί ότι η καθαρή εισροή ενέργειας για την παραγωγή 1 kg αμμωνίας απευθείας με χρήση και αζώτου ως πρώτη ύλη είναι ~1,45-2,35 kWh (Rouwenhorst et al., 2019). Αυτό ισοδυναμεί με 8,2-13,3 kWh για την αποθήκευση 1 kg υδρογόνου με τη μορφή αμμωνίας. Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) 1 kg υδρογόνου είναι 39,4 kWh/kgH₂.

Σε αντίθεση με το υδρογόνο, η αμμωνία μπορεί εύκολα να υγροποιηθεί στους -33°C υπό ατμοσφαιρική πίεση ή στους 20°C υπό πίεση 7,5 bar. Ως εκ τούτου, είναι ο πιο συμβατικός τρόπος αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων αμμωνίας (μεταξύ 4.500 και 45.000 τόνων) σε υγρή μορφή. Ανάλογα με την ποσότητα αποθήκευσης, τα πεδία εφαρμογής και τις απαιτήσεις του πελάτη, η αποθήκευση υπό πίεση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε δοχεία πίεσης (συνήθως στα 16-18 bar) και σε μικρή πίεση σε θερμοκρασία ~0°C σε μονωμένα δοχεία πίεσης (συνήθως σε 3-5 bar) είναι συνήθεις εναλλακτικοί τρόποι για την αποθήκευση αμμωνίας με μικρότερη χωρητικότητα (<270 t και μεταξύ 450 και 2.700 t, αντίστοιχα) (Appl, 2011).

Η πυρόλυση της αμμωνίας σε υδρογόνο και άζωτο λαμβάνει χώρα αργά στους 200°C. Για την πλήρη αφυδρογόνωση της αμμωνίας σε αποδεκτό ρυθμό, απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία (>650°C) και καταλύτης (Ru/ SiO₂) (Cheddie, 2012). Αυτή η διεργασία καταναλώνει ~6,3 kWh για να για την απελευθέρωση 1 kg υδρογόνου (Andersson & Grönkvist, 2019). Με μια σημαντικά χαμηλότερη θεωρητική θερμοδυναμική κατανάλωση ενέργειας 1,55 kWh/kgH₂, η ηλεκτρόλυση ή η ηλεκτρο-οξείδωση της αμμωνίας θεωρήθηκε ότι είναι μια πιθανή εναλλακτική λύση έναντι της θερμικής πυρόλυσης. Ωστόσο, αυτή η τιμή δεν λαμβάνει υπόψη την κινητική της

αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας καταλύτες βασισμένους σε Pt- (Pt-Rh, Pt-Ir και Pt-Ir-Rh), η πρακτική κατανάλωση ενέργειας είναι περίπου μια τάξη μεγέθους υψηλότερη (14-18 kWh/kgH₂) (Boggs & Botte, 2010; Bonnin et al., 2008; Cooper & Botte, 2006).

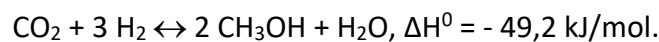
Σε σύγκριση με αυτά τα έμμεσα σενάρια εφαρμογής, η άμεση καύση της αμμωνίας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση μιας αμμωνιακής κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) ή ενός αεριοστρόβιλου είναι πιο ευνοϊκή λόγω της αποτελεσματικότητάς της (Rouwenhorst et al., 2019). Παρόλο που και οι δύο βρίσκονται επί του παρόντος σε πιλοτικό στάδιο, πιστεύεται ότι είναι πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες χωρίς CO₂ για μικρές και μεγάλες κλίμακες παραγωγής ενέργειας, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την δανική εταιρεία Haldor Topsøe, η ηλεκτρική απόδοση μέσω της άμεσης χρήσης αμμωνίας για SOFC θα είναι >60% της κατώτερης θερμότητας δύναμής της (LHV) (Hansen JB, 2019). Ως αποτέλεσμα της χαμηλής στρωτής ταχύτητας καύσης, της υψηλής θερμοκρασίας ανάφλεξης, της αργής ταχύτητας καύσης και της σταθερότητας της φλόγας, η αμμωνία πρέπει να αναμιγνύεται με άλλες καύσιμα, π.χ. μεθάνιο και άνθρακα, πριν καεί στον αεριοστρόβιλο. Στο μέλλον αναμένεται περαιτέρω ανάπτυξη υπερσύγχρονων αεριοστροβίλων που είναι ικανοί για χρήση 100% αμμωνίας (Patel S., 2021). Το Σχήμα 66 απεικονίζει μια επισκόπηση των κύριων συστατικών του «ενέργεια από αμμωνία σε ενέργεια».



Σχήμα 66 Ροή διεργασίας αποθήκευσης του παραγόμενου από την ηλεκτρόλυση υδρογόνου με τη μορφή αμμωνίας και καύσης αμμωνίας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας («ενέργεια από αμμωνία σε ενέργεια») (Rouwenhorst et al., 2019)

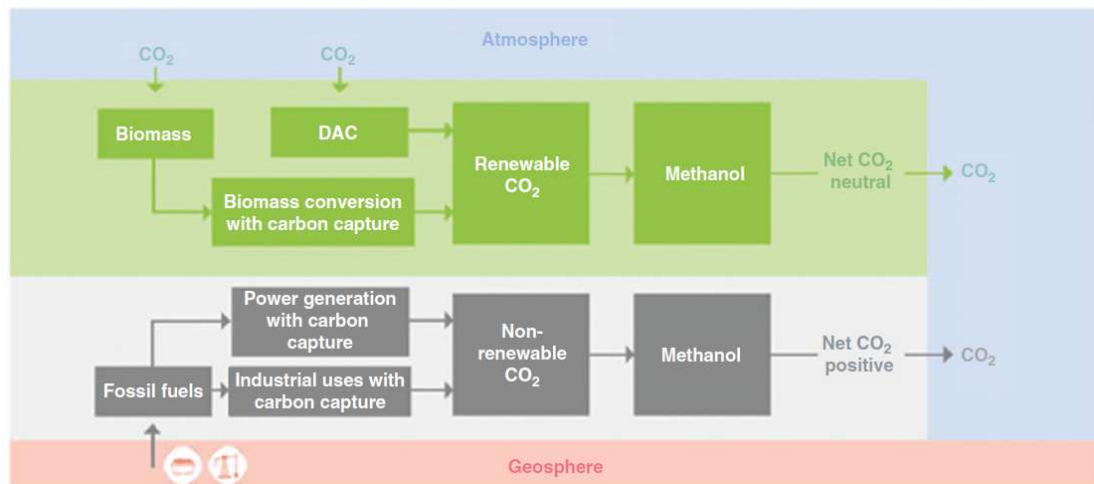
6.6.2 Μεθανόλη

Η διεργασία αποθήκευσης του υδρογόνου με τη μορφή μεθανόλης είναι ώριμη και έχει ήδη εμπορευματοποιηθεί από τις αρχές του εικοστού αιώνα. Στην διεργασία αυτή το διοξείδιο του άνθρακα υδρογονώνεται στην επιφάνεια ετερογενών καταλυτών με βάση τον Cu, όπως οι καταλύτες Cu/ZrO₂, Cu-ZnO/ZrO₂, κ.λπ., σε θερμοκρασία ~200-300°C και πίεση ~5-10 MPa (van der Ham et al., 2012):



Επομένως, ο μηχανισμός είναι ο ίδιος για τη σύνθεση της μεθανόλης από αέριο σύνθεσης με βάση ορυκτά καύσιμα, όπως επιβεβαιώθηκε και πειραματικά (Goerppert et al., 2014). Το διοξείδιο του άνθρακα, ως φορέας υδρογόνου, μπορεί να συλλεχθεί με πολλούς τρόπους. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το σημερινό χαμηλού κόστους διοξείδιο του άνθρακα από διάφορες βιομηχανικές πηγές, όπως τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, εργοστάσια χάλυβα και τσιμέντου, είναι ορυκτής προέλευσης. Αν και ο άνθρακας χρησιμοποιείται δύο φορές σε αυτό το σενάριο, το αποτύπωμα άνθρακα της συνολικής διεργασίας είναι θετικό εφόσον το διοξείδιο του

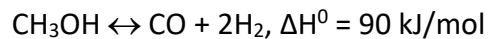
άνθρακα που παράγεται από την αφυδρογόνωση και/ή την καύση της μεθανόλης απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Η επαναχρησιμοποίηση του εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα μειώνει το αποτύπωμα άνθρακα, αλλά η τεχνολογία δέσμησης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα μειώνει την ανταγωνιστικότητά της ως προς το κόστος. Ως εκ τούτου, είναι ευρέως αποδεκτό ότι, μακροπρόθεσμα, το διοξείδιο του άνθρακα που λαμβάνεται από την ατμόσφαιρα είτε απευθείας με άμεση δέσμηση στον αέρα (DAC) είτε μέσω της βιομάζας θα γίνει όλο και πιο ελκυστικό. Το Σχήμα 67 απεικονίζει αυτές τις δύο κατηγορίες ανατροφοδότησης του διοξειδίου του άνθρακα για την παραγωγή μεθανόλης.



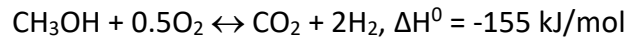
Σχήμα 67 Πηγή διοξειδίου του άνθρακα ως φορέας υδρογόνου (IRENA, 2021)

Επειδή η αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι εξώθερμη, η διεργασία μπορεί να συνδεθεί με εναλλάκτη θερμότητας για την απόσταξη της μεθανόλης από το υδατικό της διάλυμα. Η καθαρισμένη μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιομηχανική πρώτη ύλη για την παραγωγή ολεφινών (μεθανόλη-ολεφίνες ή MTO), μεθυλο-τερτ-βουτυλαιθέρα, φορμαλδεΐδη, οξικό οξύ, μεθυλο-ολεφίνες, μεθυλο-ολεφίνες, μεθυλο-τερτ-βουτυλαιθέρα οξύ, διμεθυλαιθέρα, κ.λπ., ή ως εναλλακτικό καύσιμο για οχήματα και θέρμανση. Εάν η μεθανόλη παράγεται μόνο για την αποθήκευση υδρογόνου, δεν χρειάζεται να διαχωριστεί από το νερό. Κατά μήκος της αντίστροφης κατεύθυνση της αντίδρασης, στους 230-330°C, ο ατμός από

το μείγμα μεθανόλης-νερού θα μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, παρουσία ενός χαλκού με βάση ενός ετερογενούς καταλύτη Cu. Σε σύγκριση με άλλες καταλυτικές αντιδράσεις της μεθανόλης για την απελευθέρωση υδρογόνου, η αναμόρφωση μεθανόλης με ατμό είναι η πιο ευνοϊκή λόγω της υψηλότερης απόδοσης υδρογόνου ανά μεθανόλη και σχετικά χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας (αντίστροφη κατεύθυνση της εξίσωσης με 6,7 kWh/kg H₂) (Behrens & Armbrüster, 2012). Η αντίδραση διάσπασης της μεθανόλης (MD) είναι:



και η αντίδραση της μερικής οξείδωσης της μεθανόλης (POM):



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αναδεικνύει την παραγωγή, τη μεταφορά και την αποθήκευση υδρογόνου ως θεμελιώδη στοιχεία για την επίτευξη μιας βιώσιμης ενεργειακής λύσης. Μέσα από την ανάλυση διάφορων τεχνολογιών και μεθόδων, διαπιστώθηκε ότι η χρήση υδρογόνου μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μείωση των εκπομπών και στην αντικατάσταση παραδοσιακών καυσίμων σε εφαρμογές όπως η μεταφορά και η θέρμανση αλλά και την χρήση του υδρογόνου ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας.

Οι πιο αποδοτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου περιλαμβάνουν την ηλεκτρόλυση ατμού υψηλής θερμοκρασίας και τη θερμοχημική διάσπαση νερού, ειδικά όταν συνδυάζονται με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αυτές οι μέθοδοι προσφέρουν οικονομική και ασφαλή παραγωγή υδρογόνου με υψηλή απόδοση.

Η μεταφορά υδρογόνου παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις, αλλά και δυνατότητες ανάπτυξης ενός ολοκληρωμένου συστήματος διανομής. Απαιτείται η ανάπτυξη κατάλληλων υποδομών για την ευρεία χρήση του υδρογόνου.

Η αποθήκευση υδρογόνου παραμένει ένα από τα μεγαλύτερα τεχνικά προβλήματα. Διάφορες τεχνολογίες, όπως τα δοχεία πίεσης, η υπόγεια αποθήκευση και τα υδρίδια μετάλλων, προσφέρουν λύσεις, κάθε μία με τα δικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ανάλογα με την εφαρμογή.

Συνολικά, η εργασία καταλήγει ότι μια ολοκληρωμένη προσέγγιση στην παραγωγή, μεταφορά και αποθήκευση υδρογόνου είναι εφικτή και απαραίτητη για την προώθηση μιας πιο βιώσιμης και καθαρής ενεργειακής μελλοντικής κατεύθυνσης. Η ευρεία εφαρμογή του υδρογόνου ως ενεργειακού καυσίμου μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική περιβαλλοντική βελτίωση και ενεργειακή ασφάλεια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aasberg-Petersen, K., Christensen, T. S., Dybkjær, I., Sehested, J., Østberg, M., Coertzen, R. M., Keyser, M. J., & Steynberg, A. P. (2004). Synthesis gas production for FT synthesis. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 152). [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(04\)80461-0](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80461-0)
- Ackermann, T. (2000). Wind energy technology and current status: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(4), 315–374. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(00\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(00)00004-6)
- Alfa Laval, Hanfia, Haldor Topsøe, Vestas, & Siemens Gamesa. (2020). Ammonfuel - An Industrial View of Ammonia as a Marine Fuel. *Hafnia BW, August*.
- Andersson, J., & Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11901–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- Andre Lanz, & James Heffel. (2001). *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*. College of the Desert, Palm Desert, CA, USA.
- Angelinetta, C., Trasatti, S., Atanososka, Lj. D., & Atanasoski, R. T. (1986). Surface properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 214(1–2), 535–546. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)80122-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)80122-X)
- Appl, M. (2011). Ammonia, 1. Introduction. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub3
- APPLEBY, A., CREPY, G., & JACQUELIN, J. (1978). High efficiency water electrolysis in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3(1), 21–37. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(78\)90054-X](https://doi.org/10.1016/0360-3199(78)90054-X)
- Armor, J. N. (1999a). The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, 176(2), 159–176. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00244-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00244-0)
- Armor, J. N. (1999b). The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, 176(2), 159–176. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00244-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00244-0)
- Armor, J. N. (1999c). The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, 176(2), 159–176. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00244-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00244-0)
- Balat, M. (2010). Thermochemical Routes for Biomass-based Hydrogen Production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(15), 1388–1398. <https://doi.org/10.1080/15567030802706796>

- Ball, M., & Weeda, M. (2015). The hydrogen economy - Vision or reality? *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(25). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.032>
- Barthelemy, H., Weber, M., & Barbier, F. (2017). Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>
- Bechrakis, D. A., McKeogh, E. J., & Gallagher, P. D. (2006). Simulation and operational assessment for a small autonomous wind-hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management*, 47(1), 46–59. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.03.014>
- Beghi, G. E. (1986). A decade of research on thermochemical hydrogen at the Joint Research Centre, Ispra. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11(12). [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(86\)90172-2](https://doi.org/10.1016/0360-3199(86)90172-2)
- Behrens, M., & Armbrüster, M. (2012). Methanol Steam Reforming. In *Catalysis for Alternative Energy Generation* (pp. 175–235). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0344-9_5
- Bitter, J. H., Seshan, K., & Lercher, J. A. (1999). Deactivation and coke accumulation during CO₂/CH₄ reforming over Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, 183(2). <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2402>
- Blake Matich. (2021). GEV to construct 430t hydrogen cargo ship for small scale grid blending market. <https://www.pv-magazine-australia.com/2021/06/08/GeV-to-Construct-430t-Hydrogen-Cargo-Ship-for-Small-Scale-Grid-Blending-Market/>.
- Boggs, B. K., & Botte, G. G. (2010). Optimization of Pt–Ir on carbon fiber paper for the electro-oxidation of ammonia in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 55(19), 5287–5293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.040>
- Bolton, J. R. (1996). *Solar Photoproduction of Hydrogen, IEA Technical Report, IEA Agreement on the Production and Utilisation of Hydrogen*.
- Bonnin, E. P., Biddinger, E. J., & Botte, G. G. (2008). Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents. *Journal of Power Sources*, 182(1), 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.046>
- Boulouiha, H. M., Allali, A., & Denai, M. (2017). Grid Integration of Wind Energy Systems. In *Clean Energy for Sustainable Development* (pp. 239–335). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805423-9.00009-0>
- BRADFORD, M. C. J., & VANNICE, M. A. (1999a). CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41(1), 1–42. <https://doi.org/10.1081/CR-100101948>
- BRADFORD, M. C. J., & VANNICE, M. A. (1999b). CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41(1), 1–42. <https://doi.org/10.1081/CR-100101948>

- Brändle, G., Schönfisch, M., & Schulte, S. (2021). Estimating long-term global supply costs for low-carbon hydrogen. *Applied Energy*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117481>
- Brenna G. (2010). New catalyst for the H₂ production by water-gas shift reaction processes. *Curso Química Industrial. Faculdade de Química Industrial. Universidade de Bologna*.
- Bridgwater, A. V., & Peacocke, G. V. C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1). [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)
- Cardella, U., Decker, L., & Klein, H. (2017). Economically viable large-scale hydrogen liquefaction. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 171(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/171/1/012013>
- Cheddie, D. (2012). Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review. In *Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*. InTech. <https://doi.org/10.5772/47759>
- Cheng, H. M., Yang, Q. H., & Liu, C. (2001). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39(10). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00306-7)
- Cooper, M., & Botte, G. G. (2006). Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(10), A1894. <https://doi.org/10.1149/1.2240037>
- Cox, R. I. (2018a). *Hydrogen: Its Technology and Implications* (K. E. Cox & K. D. Williamson, Eds.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351073271>
- Cox, R. I. (2018b). *Hydrogen: Its Technology and Implications* (K. E. Cox & K. D. Williamson, Eds.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351073271>
- Decker L. (2022). Liquid hydrogen distribution technology. https://www.sintef.no/globalassets/project/hyper/presentations-day-2/day2_1105_decker_liquid-hydrogen-distribution-technology_linde.pdf/.
- Demirbas, A. (2004). Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.10.008>
- Derking H. (2019). Liquid hydrogen storage: status and future perspectives. *Cryogenic Heat and Mass Transfer (CHMT)*.
- Dutta, S. (2014). A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 20, Issue 4). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>
- European Commission. (2003). Hydrogen Energy and Fuel Cells. In *Directorate-General for Research 2003 Directorate-General for Energy and Transport*.

- European Hydrogen Backbone. (2022). *A european hydrogen infrastructure vision covering 28 countries* .
- Fernandez, A. M., & Turner, J. A. (2010). Preparation and photoelectrochemical characterization of GaN thin films for hydrogen production. *Solar Hydrogen and Nanotechnology V*, 7770. <https://doi.org/10.1117/12.860829>
- FIBA Technologies Inc. (2014). *High Pressure Hydrogen Type II Vessel*.
- FNB Gas. (2022). <https://fnb-gas.de/en//en/press-material/visionaryhydrogen-network/>.
- Forberg, D., Schwob, T., Zaheer, M., Friedrich, M., Miyajima, N., & Kempe, R. (2016). Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia. *Nature Communications*, 7(1), 13201. <https://doi.org/10.1038/ncomms13201>
- Fukase, S., & Suzuka, T. (1993). Residual oil cracking with generation of hydrogen: Deactivation of iron oxide catalyst in the steam-iron reaction. *Appl. Catal. A: General*, 100.
- Fukase, S., & Suzuka, T. (1994). Residual oil cracking combined with hydrogen production by steam-iron reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72(2), 272–278. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720214>
- Funk, J. E., & Reinstrom, R. M. (1966). Energy requirements in the production of hydrogen from water. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 5(3). <https://doi.org/10.1021/i260019a025>
- Galassi, M. C., Baraldi, D., Acosta Iborra, B., & Moretto, P. (2012). CFD analysis of fast filling scenarios for 70 MPa hydrogen type IV tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.041>
- Gamble, A. (2019). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. *The Charleston Advisor*, 20(4). <https://doi.org/10.5260/chara.20.4.46>
- Gaudernack, B., & Lynum, S. (1998). Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(12). [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00004-4)
- Global Energy Ventures Ltd. (2021). GEV Scoping Study Delivers Zero Emission Supply Chain for Green Hydrogen. <https://Buyhydrogen.Com.Au/Wp-Content/Uploads/2021/04/H2-Supply-Chain-Scoping-Study-Issued-GEV-210301.Pdf>.
- Goeppert, A., Czaun, M., Jones, J.-P., Surya Prakash, G. K., & Olah, G. A. (2014). Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. *Chem. Soc. Rev.*, 43(23), 7995–8048. <https://doi.org/10.1039/C4CS00122B>

- Gunardson, H. (1997). *Industrial Gases in Petrochemical Processing* (H. H. Gunardson, Ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420001150>
- Hacker, V., Faleschini, G., Fuchs, H., Fankhauser, R., Simader, G., Ghaemi, M., Spreitz, B., & Friedrich, K. (1998). Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process. *Journal of Power Sources*, 71(1–2), 226–230. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02718-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02718-3)
- Hailong, X. (2004). *International Hi-Tech Symposium on Coal Chemical Industry & Coal Conversion*.
- Hansen JB. (2019, November 14). Solid oxide technology for ammonia production and use. *Ammonia Energy Conference*.
- Hatziaargyriou, N., & Zervos, A. (2001). Wind power development in Europe. *Proceedings of the IEEE*, 89(12), 1765–1782. <https://doi.org/10.1109/5.975906>
- Haussinger, P., Lohmuller, R., & Watson, A. (2012). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Choice Reviews Online*, 50(03). <https://doi.org/10.5860/choice.50-1224>
- Häussinger, P., Lohmüller, R., & Watson, A. M. (2011). Hydrogen, 2. Production. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.o13_o03
- Hexagon Purus GmbH. (2024). X-STORE® GAS. Modules-Version- ADR-V2-Full-Carbon-Design-500Bar-H2-1.Pdf'. https://www.californiahydrogen.org/wp-content/uploads/2021/06/Hexagon-Purus-X-STORE-Gas_Container-Modules-Version-ADR-V2-Full-Carbon-Design-500Bar-H2-1.Pdf (.)
- Hodoshima, S., Takaiwa, S., Shono, A., Satoh, K., & Saito, Y. (2005). Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 283(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.010>
- Hofbauer, H., & Rauch, R. (2000). Hydrogen rich gas from biomass steam gasification. ... *Biomass for Energy and*
- Hu, Y. H., & Ruckenstein, E. (2004). Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. In *Advances in Catalysis* (Vol. 48). [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
- Ibsen, K. (2006). *Equipment design and cost estimation for small modular biomass systems, synthesis gas cleanup, and oxygen separation equipment*.
- IEA. (2019). *The Future of Hydrogen*.
- IEA. (2022). *Coal 2022*.
- IRENA. (2021). *Innovation Outlook: Renewable Methanol*.

- Joensen, F., & Rostrup-Nielsen, J. R. (2002). Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(2). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00939-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00939-9)
- Jorschick, H., Geißelbrecht, M., Eßl, M., Preuster, P., Bösmann, A., & Wasserscheid, P. (2020). Benzyltoluene/dibenzyltoluene-based mixtures as suitable liquid organic hydrogen carrier systems for low temperature applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(29). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.210>
- Kermode, R. I. (2018). Hydrogen from Fossil Fuels. In *Hydrogen: Its Technology and Implications*. <https://doi.org/10.1201/9781351073271-3>
- Kimura, S., & Li, Y. (2019). Demand and Supply Potential of Hydrogen Energy in East Asia. *Economic*, 01.
- Kirk-Othmer. (2004). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th Vol.2. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Klerke, A., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., & Vegge, T. (2008). Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 18(20). <https://doi.org/10.1039/b720020j>
- Kodama, T., Shimizu, T., Satoh, T., Nakata, M., & Shimizu, K.-I. (2002). Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using a Ni(II)–ferrite redox system. *Solar Energy*, 73(5), 363–374. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(02\)00112-3](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(02)00112-3)
- KREUTER, W. (1998). Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8), 661–666. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00109-2)
- Kuriawa, T., Tamura, T., Amemiya, T., Fuda, T., Kamegawa, A., Takamura, H., & Okada, M. (1999). New V-based alloys with high protium absorption and desorption capacity. *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295, 433–436. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00325-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00325-4)
- Labrecque, R. (2001). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961>
- Laskin, J. (1978). Recent development of large electrolytic hydrogen generators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3(3), 311–320. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(78\)90036-8](https://doi.org/10.1016/0360-3199(78)90036-8)
- Lercher, J. A., Bitter, J. H., Hally, W., Niessen, W., & Seshan, K. (1996). *Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming* (pp. 463–472). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80257-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80257-6)
- Lewis, W. . (1952). *Control method in reactions between hydrocarbons and metal oxides*. U.S. Patent.

- Liu, H. (2013). *Ammonia Synthesis Catalysts*. WORLD SCIENTIFIC / CHEMICAL INDUSTRY PRESS, CHINA. <https://doi.org/10.1142/8199>
- Luzzi, A., Bonadio, L., & McCann, M. (2004). In pursuit of the future – 25 years of IEA research towards the realisation of hydrogen energy systems. *International Energy Agency – Hydrogen Implementing Agreement*;
- Matveev, K. I., & Leachman, J. (2021). Numerical simulations of cryogenic hydrogen cooling in vortex tubes with smooth transitions. *Energies*, 14(5). <https://doi.org/10.3390/en14051429>
- Matzner, D. (2004). Pbm Project Status and the Way Ahead. *Design*.
- McGinnis, R., Meadows, D. H., Meadows, D. L., Randers, J., & Behren, W. W. (1973). The Limits to Growth: A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind. *Demography*, 10(2). <https://doi.org/10.2307/2060820>
- McKinsey & Company. (2021). *Hydrogen Insights: An Updated Perspective on Hydrogen Investment, Market Development and Momentum in China*.
- Milne, T. A., Elam, C. C., & Evans, R. J. (2002). Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges. *Other Information: PBD: 1 Feb 2002*.
- Mizeraczyk, J., Urashima, K., Jasinski, M., & Dors, M. (2014). Hydrogen production from gaseous fuels by plasmas - A review. In *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology* (Vol. 8, Issue 2).
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. In *Energy and Fuels* (Vol. 20, Issue 3). <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A., & Gayathri, V. (2019). Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*, 1(2). <https://doi.org/10.1002/est2.35>
- Molino, A., Chianese, S., & Musmarra, D. (2016). Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 25(1). <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>
- Muradov, N., & Veziroglu, N. (1991). Environmentally compatible processing of residual oil with simultaneous hydrogen production. *Energy and Environmental Progress*, Vol. D, 105.
- Murray, J., & Yaffe, M. (1979). Testing aqueous caustic electrolyzers at high temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4(3), 193–204. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90024-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90024-7)
- Nanaki, E. A., Kiartzis, S., & Xydis, G. (2024). Is Greece Ready for a Hydrogen Energy Transition?—Quantifying Relative Costs in Hard to Abate Industries. *Energies*, 17(7), 1722. <https://doi.org/10.3390/en17071722>

- National Research Council. (2004). *The Hydrogen Economy*. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10922>
- Neugebauer, R. (Ed.). (2023). *Hydrogen Technologies*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22100-2>
- Nidola, A. (1984). Water electrolysis in alkaline solutions. New electrode materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9(5), 367–375. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90056-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90056-9)
- Nuttall, L. (1977). Conceptual design of large scale water electrolysis plant using solid polymer electrolyte technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2(4), 395–403. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(77\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(77)90046-5)
- Nuttall, W. J., & Bakken, A. T. (2020). *Fossil Fuel Hydrogen*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-30908-4>
- Ogawa, M., & Nishihara, T. (2004). Present status of energy in Japan and HTR project. *Nuclear Engineering and Design*, 233(1–3), 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2004.07.018>
- Ogden, J. M., T. K. S. K. and L. I. (1996). *Assessment of Technologies for Producing Hydrogen from Natural Gas at Small Scale*.
- Oh, J., Jeong, K., Kim, T. W., Kwon, H., Han, J. W., Park, J. H., & Suh, Y. (2018). 2-(N-Methylbenzyl)pyridine: A Potential Liquid Organic Hydrogen Carrier with Fast H₂ Release and Stable Activity in Consecutive Cycles. *ChemSusChem*, 11(4), 661–665. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702256>
- Oh, J., Kim, T. W., Jeong, K., Park, J. H., & Suh, Y. (2018). Enhanced Activity and Stability of a Carbon-Coated Alumina-Supported Pd Catalyst in the Dehydrogenation of a Liquid Organic Hydrogen Carrier, Perhydro 2-(n-methylbenzyl)Pyridine. *ChemCatChem*, 10(17), 3892–3900. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800537>
- ORNL. (2005). *Materials for Separation Technologies. Energy and Emission Reduction Opportunities*. <https://doi.org/10.2172/1218755>
- Ortiz-Cebolla R, Dolci F, & Weidner E. (2021). Assessment of Hydrogen Delivery Options. *The European Commission's Science and Knowledge Service*.
- Otsuka, K. (2001). Production of hydrogen from methane without CO₂-emission mediated by indium oxide and iron oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(3), 191–194. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00070-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00070-7)
- Parks, G., Boyd, R., Cornish, J., & Remick, R. (2014). Hydrogen Station Compression, Storage, and Dispensing Technical Status and Costs: Systems Integration. In *Related Information: Independent review published for the U.S. Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program*.
- Patel S. (2021). Mitsubishi power developing 100% ammonia-capable gas turbine. *POWER Magazine*.

- PEDERSEN, A., & LARSEN, B. (1993). The storage of industrially pure hydrogen in magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 18(4), 297–300. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)90042-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)90042-9)
- Perry, J. H. , ed. (1942). Chemical Engineers' Handbook. Second edition . *Journal of Chemical Education*, 19(9), 449. <https://doi.org/10.1021/ed019p449.2>
- Petitpas, G. (2018). Simulation of boil-off losses during transfer at a LH2 based hydrogen refueling station. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.132>
- Pfennig, A. (1992). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1. Herausgeg. von J. I. Kroschwitz und M. Howe-Grant. John Wiley & Sons, New York - Chichester - Toronto 1991.4. Aufl., XXXII, 1087 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., Subskriptionspreis US-\$ 225,-. *Chemie Ingenieur Technik*, 64(12), 1134–1134. <https://doi.org/10.1002/cite.330641225>
- Ram B. Gupta. (2008). *Hydrogen Fuel* (R. B. Gupta, Ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420045772>
- RAMACHANDRAN, R. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(7), 593–598. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00112-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00112-2)
- Rao, P. C., & Yoon, M. (2020). Potential liquid-organic hydrogen carrier (Lohc) systems: A review on recent progress. *Energies*, 13(22). <https://doi.org/10.3390/en13226040>
- REPowerEU Plan. (2024). Hydrogen Infrastructure Map. <https://www.H2inframap.eu/#introduction>.
- Reuß, M., Dimos, P., Léon, A., Grube, T., Robinius, M., & Stolten, D. (2021). Hydrogen road transport analysis in the energy system: A case study for germany through 2050. *Energies*, 14(11). <https://doi.org/10.3390/en14113166>
- Ritter, J. A., & Ebner, A. D. (2005). *Separation technology R&D needs for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries*.
- Romm, J. J. (2004). *The Hype About Hydrogen: Fact and Fiction in the Race to Save the Climate*. Island Press.
- Rostrup-Nielsen, J. R. (1993). Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, 18(4), 305–324. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80059-A](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80059-A)
- Rostrup-Nielsen, J. R. (2000). New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, 63(2–4). [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00455-7)
- Rostrupnielsen, J. R., & Hansen, J. H. B. (1993). CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals. *Journal of Catalysis*, 144(1), 38–49. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1312>

- Rouwenhorst, K. H. R., Van der Ham, A. G. J., Mul, G., & Kersten, S. R. A. (2019). Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 114). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109339>
- Sainz-Garcia, A., Abarca, E., Rubi, V., & Grandia, F. (2017). Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.076>
- Sakintuna, B., LAMARIDARKRIM, F., & HIRSCHER, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
- Saxe, M., & Alvfors, P. (2007). Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production. *Energy*, 32(1), 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.01.021>
- Schiller, G. (1998). High performance electrodes for an advanced intermittently operated 10-kW alkaline water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(9), 761–765. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00122-5)
- Scholz, W. H. (1993). Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effects. *Gas Separation & Purification*, 7(3), 131–139. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)80001-D](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)80001-D)
- Schouten, F. C., Gijzeman, O. L. J., & Bootsma, G. A. (1979). Reaction of methane with nickel single crystal surfaces and the stability of surface nickel carbides. *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*, 88(7–8). <https://doi.org/10.1002/bscb.19790880707>
- Shiozawa, S., Fujikawa, S., Iyoku, T., Kunitomi, K., & Tachibana, Y. (2004). Overview of HTTR design features. *Nuclear Engineering and Design*, 233(1–3), 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2004.07.016>
- Shiozawa, S., Ogawa, M., & Hino, R. (2006). Development Status on Hydrogen Production Technology using High-temperature Gas-cooled Reactor at JAEA, Japan. *Revue Générale Nucléaire*, 1. <https://doi.org/10.1051/rgn/20061155>
- Solbakken, Å. (1991). *Synthesis Gas Production* (pp. 447–455). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60111-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60111-1)
- Spath, P. L., & Mann, M. K. (2000a). *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming*. <https://doi.org/10.2172/764485>
- Spath, P. L., & Mann, M. K. (2000b). Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming. In *ECOS 2005 - Proceedings of the 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization*,

- Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems.*
<https://doi.org/10.2172/764485>
- SRINIVASAN, S., & SALZANO, F. (1977). Prospects for hydrogen production by water electrolysis to be competitive with conventional methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2(1), 53–59.
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(77\)90066-0](https://doi.org/10.1016/0360-3199(77)90066-0)
- Stagg, S. M., & Resasco, D. E. (1997). *Effects of promoters and supports on coke formation on Pt catalysts during CH₄ reforming with CO₂* (pp. 543–550).
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80198-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80198-X)
- Statista. (2021). *LNG-Terminals in Europa 2021*
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1154199/umfrage/lng-terminals-in-europa/>.
- Statista. (2023, December). *Countries with longest proposed hydrogen transmission pipeline network in Europe in 2023.*
<https://www.statista.com/statistics/1389658/proposed-hydrogen-pipeline-infrastructure-length-in-europe-by-country/>
- Steinfeld, A., Kuhn, P., & Karni, J. (1993). High-temperature solar thermochemistry: Production of iron and synthesis gas by Fe₃O₄-reduction with methane. *Energy*, 18(3), 239–249. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(93\)90108-P](https://doi.org/10.1016/0360-5442(93)90108-P)
- Swanger, A. M., Notardonato, W. U., Fesmire, J. E., Jumper, K. M., Johnson, W. L., & Tomsik, T. M. (2017). Large scale production of densified hydrogen to the triple point and below. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 278(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/278/1/012013>
- Szklo, A., & Schaeffer, R. (2007). Fuel specification, energy consumption and CO₂ emission in oil refineries. *Energy*, 32(7), 1075–1092.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.08.008>
- Takenaka, S., Hanaizumi, N., Son, V. T. D., & Otsuka, K. (2004). Production of pure hydrogen from methane mediated by the redox of Ni- and Cr-added iron oxides. *Journal of Catalysis*, 228(2), 405–416.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.015>
- Tarkowski, R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 105).
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>
- Tobias Brunner. (2011). Cryo-compressed Hydrogen Storage. *Hydrogen Storage Workshop*.
- Ture, E. (2007). Hydrogen production from solar energy. *NATO Security through Science Series C: Environmental Security*. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6442-5_12

- Turner, J. A. (1999). A realizable renewable energy future. In *Science* (Vol. 285, Issue 5428). <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.687>
- US Department of Energy. (2015). *Hydrogen Storage (Chapter 3.3 from Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan)*.
- US Department of Energy. (2022). Hydrogen Tube Trailers. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-tube-trailers>.
- Valenti, G. (2015). Hydrogen liquefaction and liquid hydrogen storage. In *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure: Volume 2*. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00002-X>
- vam Rossum R, Jens J, & La Guardia G. (2022). *European Hydrogen Backbone* <https://ehb.eu/files/downloads/ehb-report-220428-17h00-interactive-1.pdf>.
- van der Ham, A. G. J., van den Berg, H., Benneker, A. M., Simmelink, G., Timmer, J. M., & van Weerden, S. (2012). Hydrogenation of carbon dioxide for methanol production. *Chemical Engineering Transactions*, 29, 181–186. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:38072681>
- Wendt, H., & Hofmann, H. (1985). Cermet diaphragms and integrated electrode-diaphragm units for advanced alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(6), 375–381. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90063-1)
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E. U., Ogada, T., & Siagi, Z. (2000). Combustion of agricultural residues. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 26, Issue 1). [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(99\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(99)00005-2)
- Wikipedia contributors. (2023). Hydrogen economy. In *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. (1145166034th ed.).
- Williams, K. A., & Eklund, P. C. (2000). Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes. *Chemical Physics Letters*, 320(3–4), 352–358. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00225-6)
- World Energy Council. (2013). *World Energy Resources*.
- Xu, Y., & Zuo, K. (2002). Overview of the 10 MW high temperature gas cooled reactor - Test module project. *Nuclear Engineering and Design*, 218(1–3). [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(02\)00181-4](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(02)00181-4)
- Yan, J., Wang, W., Miao, L., Wu, K., Chen, G., Huang, Y., & Yang, Y. (2018). Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt-Sn supported on Mg-Al mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(19). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.003>

- Yan, X., Kunitomi, K., Nakata, T., & Shiozawa, S. (2003). GTHT300 design and development. *Nuclear Engineering and Design*, 222(2–3), 247–262. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(03\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(03)00030-X)
- Yang, M., Hunger, R., Berrettoni, S., Sprecher, B., & Wang, B. (2023). A review of hydrogen storage and transport technologies. *Clean Energy*, 7(1). <https://doi.org/10.1093/ce/zkad021>
- Yanxing, Z., Maoqiong, G., Yuan, Z., Xueqiang, D., & Jun, S. (2019). Thermodynamics analysis of hydrogen storage based on compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen and cryo-compressed hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.207>
- Zaluska, A., Zaluski, L., & Ström–Olsen, J. O. (1999). Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 288(1–2), 217–225. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00073-0)
- Zaluski, L., Zaluska, A., Str, J., & Schulz, R. (1995). ALLOY5 AND COMPOUNDS Effects of relaxation on hydrogen absorption in Fe-Ti produced by ball-milling. In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 227).
- Zervos, A. (2003). Developing wind energy to meet the Kyoto targets in the European union. *Wind Energy*, 6(3), 309–319. <https://doi.org/10.1002/we.93>
- Zhang, Z. L., & Verykios, X. E. (1994). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. *Catalysis Today*, 21(2–3), 589–595. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80183-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80183-5)
- Zhou, L., Zhang, F., Wang, L., & Zhang, Q. (2022). Flexible hydrogen production source for fuel cell vehicle to reduce emission pollution and costs under the multi-objective optimization framework. *Journal of Cleaner Production*, 337, 130284. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.130284>
- Zivar, D., Kumar, S., & Foroozesh, J. (2021). Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138>
- Zohuri, B. (2020). Generation IV nuclear reactors. In *Nuclear Reactor Technology Development and Utilization*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818483-7.00006-8>