

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
ΣΕ ΚΛΙΝΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ

ΒΙΤΚΑΣ ΑΓΓΕΛΟΣ

Α.Ε.Μ: 132

ΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ ΑΝΤΩΝΗΣ

Α.Ε.Μ: 226

Α.Π.Θ. - ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
Αριθμ. Εισαγ.: 1622
Ημερομηνία: 19/4/06

Επιβλέπων Καθηγητής
ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε κάτω από την καθοδήγηση του επιβλέποντα καθηγητή κ. Κικκινίδη Ευστάθιο στον οποίο εκφράζουμε τις θερμές μας ευχαριστίες. Επίσης από την θέση αυτή θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε και τους κ. Μακρίδη Σοφοκλή, κ. Πολίτη Μαυρίκιο, κ. Ιωαννίδου Αλεξάνδρα για την πολύτιμη βοήθεια που μας πρόσφεραν.

Πρόλογος

Η απελευθέρωση της ενέργειας στις ευρωπαϊκές χώρες, σύμφωνα με την τελευταία οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, έχει αναδιαμορφώσει το προφίλ των επενδύσεων στον τομέα της ενέργειας. Έχοντας αυτό ως δεδομένο και λαμβάνοντας υπόψη τη σταδιακή εφαρμογή των οδηγιών του πρωτοκόλλου του Kyoto, η διείσδυση νέων τεχνολογιών για την παραγωγή κάθε μορφής ενέργειας προβλέπεται να είναι η μόνη εν δυνάμει επιλογή που να ανταποκρίνεται στους στόχους για μια αειφόρο ανάπτυξη.

Το φυσικό αέριο, η βενζίνη και το πετρέλαιο είναι μέχρι στιγμής τα πιο σημαντικά καύσιμα για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο λόγω της πρόσβασης που υπάρχει σε αυτά, αλλά και λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν. Όπως είναι όμως γνωστό, τα αποθέματα των παραπάνω ορυκτών καυσίμων είναι περιορισμένα για να δώσουν λύση στο ολοένα αυξανόμενο ενεργειακό πρόβλημα, το οποίο δεν έχει μόνο να κάνει με την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, αλλά και με τις περιβαλλοντικές συνέπειες από την μη ορθολογική εκμετάλλευση και μετατροπή της εκάστοτε μορφής ενέργειας. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρυπά του όζοντος, η υπερθέρμανση του πλανήτη, είναι άμεσα συνδεμένα με τις εκπομπές που προέρχονται από την καύση των παραπάνω καύσιμων. Όλα τα παραπάνω υπήρξαν η αφορμή για να στραφεί το ενδιαφέρον των επιστημόνων σε τεχνολογίες εναλλακτικών, ανανεώσιμων και περιβαλλοντικά φιλικών καυσίμων, όπως είναι το υδρογόνο το οποίο αποτελεί, σε σχέση με άλλα καύσιμα, το ιδανικότερο φορέα ενέργειας, τόσο για κινητές, όσο και για σταθερές εφαρμογές. Αυτό, γιατί το υδρογόνο όταν καίγεται παράγει μόνο υδρατμούς, αλλά και επειδή η παραγωγή του υδρογόνου έχει μεγάλη απόδοση και είναι σχετικά χαμηλού κόστους.

Μια από τις σπουδαιότερες εφαρμογές του υδρογόνου αναμένεται να υπάρξει στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας. Πρώτα όμως θα πρέπει να ξεπεραστούν κάποια προβλήματα, που έχουν να κάνουν εκτός των άλλων, με την αποθήκευση. Μέχρι στιγμής υπάρχουν πέντε τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου:

1. Σε φιάλες σε αέρια μορφή.
2. Σε κρυογονικές δεξαμενές σε υγρή μορφή .
3. Σε χημικά υδρίδια (LiH).
4. Σε συμπλοκοποιημένα μεταλλικά υδρίδια (complex metal hydrides alanates)
5. Σε μεταλλικά υδρίδια (metal hydrides, LaNi_5)
6. Σε νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes)

Καθεμία από τις παραπάνω μεθόδους θα πρέπει να ικανοποιεί τις προδιαγραφές ασφάλειας, κόστους, μέγιστου βάρους δεξαμενής αποθήκευσης και απόδοσης. Από τις παραπάνω τεχνολογίες αποθήκευσης, αυτές που φαίνεται ότι μπορούν να ικανοποιήσουν τις παραπάνω προδιαγραφές, είναι οι τέσσερις τελευταίες.

Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση της διεργασίας αποθήκευσης υδρογόνου σε κλίνη LaNi₅. Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος γίνεται μια γενική αναφορά γύρω από την οικονομία υδρογόνου και τις διαθέσιμες μεθόδους για την παραγωγή και αποθήκευση του, ενώ στο δεύτερο μέρος, μελετάται η αποθήκευση υδρογόνου σε μια κυλινδρική κλίνη και εξετάζεται πως μπορεί να βελτιστοποιηθεί η διεργασία αποθήκευσης, μεταβάλλοντας κάποιες παραμέτρους που έχουν να κάνουν με τις διαστάσεις της κλίνης, το σύστημα ψύξης, τις συνθήκες φόρτισης, και την αγωγιμότητα του υλικού της κλίνης.

Περιεχόμενα

Μέρος Ι Παραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου

Κεφάλαιο 1^ο Ενέργεια Υδρογόνου

1.1 Αυγή της οικονομίας του υδρογόνου	11
1.2 Εισαγωγή στην οικονομία υδρογόνου.....	13

Κεφάλαιο 2^ο Υδρογόνο

2.1 Γενικά για το υδρογόνο.....	16
2.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες υδρογόνου.....	17
2.3 Χρήσεις του υδρογόνου.....	20
2.4 Το υδρογόνου ως φορέα ενέργειας.....	20
2.5 Πλεονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας.....	21
2.6 Μειονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας	22

Κεφάλαιο 3^ο Παραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου

3.1 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου.....	24
3.1.1 Επεξεργασία φυσικού αερίου	24
3.1.2 Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας.....	24
3.1.3 Ηλεκτρόλυση νερού.....	25
3.1.4 Φωτοβιολογική παραγωγή	27
3.1.5 Φωτοηλεκτρόλυση	27
3.2 Διανομή υδρογόνου.....	29
3.3 Αποθήκευσης υδρογόνου σε αέρια και υγρή φάση.....	30
3.3.1 Αποθήκευση υδρογόνου σε αέρια φάση	30
3.3.2 Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή φάση.....	31

Κεφάλαιο 4^ο Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων

4.1 Φαινόμενα Υδρογόνωγης.....	33
4.1.1 Το σύστημα Pd-H	33
4.1.2 Σχηματισμός μεταλλικών υδριδίων.....	34
4.1.3 Μηχανισμός απορρόφησης υδρογόνου από το μέταλλο.....	39
4.1.4 Το υδρογόνο στο μεταλλικό κρυσταλλικό πλέγμα	42
4.1.5 Διάχυση υδρογόνου	44
4.1.6 Σύνθετα συμπλόκοποιμένα μεταλλικά υδρίδια μετάλλων	45
4.2 Νανοκρυσταλλικά μεταλλικά υδρίδια.....	46
4.2.1 Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου	46

Μέρος II

Μοντελοποίηση και Βελτιστοποίηση Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Κλίνη LaNi₅

Κεφάλαιο 5^ο Μοντελοποίηση, Προσομοίωση και Βελτιστοποίηση Διεργασίας Αποθήκευσης H₂

5.1 Εισαγωγή.....	51
5.2 Το Μαθηματικό μοντέλο	52
5.2.1 Κλίνη με σύστημα ψύξης-εξωτερικό Jacket.....	59
5.2.2 Κλίνη με σύστημα ψύξης-εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο.....	61
5.3 Εξεταζόμενοι παράμετροι της προσομοίωσης	61
5.4 Πρόγραμμα προσομοίωσης και βελτιστοποίηση με το gPROMS.....	65
5.4.1 Τι είναι το gPROMS	65
5.4.2 Προσομοίωση με το gPROMS	66
5.4.3 Βελτιστοποίηση με το gPROMS	70
5.4.3.1 Το μαθηματικό πρόβλημα της βελτιστοποίησης.....	71
5.4.3.2 Προσδιορισμός του προβλήματος βελτιστοποίησης στο gPROMS.....	75
5.5 Αποτελέσματα προσομοίωσης και βελτιστοποίησης	76
5.6 Συμπεράσματα.....	92
5.7 Θέματα προς περαιτέρω μελέτη.....	93

Μέρος III Παραρτήματα

A. Αποδείξεις Εξισώσεων του Μαθηματικού Μοντέλου.....	96
B. Διαγράμματα προσομοιώσεων.....	104
Βιβλιογραφία.....	119

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
ΣΕ ΚΛΙΝΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ**

ΜΕΡΟΣ Ι

Παραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου

Κεφάλαιο 1^ο

Ενέργεια υδρογόνου

1.1 Αυγή της οικονομίας του υδρογόνου

Το 1874, ο Ιούλιος Βερν, ο δημοφιλής συγγραφέας επιστημονικής φαντασίας, δημοσίευσε ένα παράξενο βιβλίο, με τίτλο «Η μυστηριώδης νήσος». Το βιβλίο διηγούνταν τις περιπέτειες πέντε Βορείων, κατά τη διάρκεια του Αμερικανικού Εμφυλίου Πολέμου, οι οποίοι παρέκλιναν από την πορεία τους ταξιδεύοντας με ένα αερόστατο, καθώς δραπέτευαν από ένα στρατόπεδο συγκέντρωσης των Νοτίων. Τελικά προσγειώθηκαν 11.000 χιλιόμετρα μακριά, πάνω σε ένα μικρό νησί. Μια ημέρα συζητούσαν γενικά, και όταν ρωτήθηκε ο μηχανικός της παρέας τι θα συνέβαινε στο εμπόριο και τη βιομηχανία αν τελείωνε ο άνθρακας στην Αμερική απάντησε: «Νερό! Νερό το οποίο θα έχει διασπαστεί στα συστατικά του μέρη με τη χρήση ηλεκτρισμού. Το νερό μια μέρα θα χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Το υδρογόνο και το οξυγόνο που το αποτελούν, χρησιμοποιημένα αυτόνομα ή σε συνδυασμό θα προσφέρουν μια ανεξάντλητη πηγή θερμότητας και φωτός. Το νερό θα είναι ο άνθρακας του μέλλοντος!».

Εκατόν τριάντα ένα χρόνια, αφότου ο Βερν έκανε για πρώτη φορά νύξη για ένα μέλλον όπου οι ενεργειακές ανάγκες του πολιτισμού θα καλύπτονται από το υδρογόνο, το υδρογόνο είναι πλέον αντικείμενο έντονου ενδιαφέροντος στις αίθουσες συνεδριάσεων κορυφαίων εταιριών ενέργειας.

ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Το υδρογόνο έχει ρίζες τις λέξεις της αρχαίας ελληνικής γλώσσας "ύδωρ" και "γένομαι", και ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Βρετανό επιστήμονα Henry Cavedish. Σε ένα κείμενο που παρουσίασε το 1776, ανάφερε ένα πείραμα με το οποίο είχε παραγάγει H_2O συνθέτοντας οξυγόνο και υδρογόνο, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού σπινθήρα. Καθώς τα στοιχεία δεν είχαν ονομαστεί ακόμα, ονόμασε το ένα «ζωογόνο αέρα» και το άλλο «εύφλεκτο αέρα». Ο Γάλλος χημικός Lavoisier, επανέλαβε με επιτυχία το πείραμα το 1785 και ονόμασε το «ζωογόνο αέρα» οξυγόνο και τον «εύφλεκτο αέρα» υδρογόνο [1].

Η πρώτη πρακτική χρήση του υδρογόνου, όπως είναι αναμενόμενο, ήταν στον πόλεμο. Το υδρογόνο είναι επίσης και το κύριο συστατικό (σε περιεκτικότητα 50%) του

φωταερίου, το οποίο χρησιμοποιούνταν ως καύσιμο ήδη από τον περασμένο αιώνα στις πόλεις. Μετά την ανακάλυψη όμως του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, η χρήση του φωταερίου άρχισε να μειώνεται σταδιακά.

Το καθαρό υδρογόνο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως καύσιμο στην αεροναυτιλία, τις δεκαετίες του 1920 και 1930. Γερμανοί μηχανικοί το χρησιμοποίησαν ως ενισχυτικό καύσιμο στα Ζέπελιν, τα γερμανικά πηδαλιούχα αερόπλοια που μετέφεραν επιβάτες στις δύο όχθες του Ατλαντικού. Το κυρίως καύσιμο του αερόπλοιου ήταν ένα μείγμα βενζόλης και βενζίνης. Οι κινητήρες του όμως, ήταν έτσι τροποποιημένοι, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιούν σαν επιπρόσθετο καύσιμο το υδρογόνο, που έπρεπε να απελευθερωθεί από το αερόπλοιο για να επιτευχθεί η καλύτερη πλευστότητα του. Τις δεκαετίες του 1930 και 1940 το υδρογόνο χρησιμοποιούταν ήδη στη Γερμανία και την Αγγλία ως πειραματικό καύσιμο αυτοκινήτων, τρένων ακόμη και υποβρυχίων και τορπιλών χωρίς ίχνη.

Το ενδιαφέρον για το υδρογόνο άρχισε να ανανεώνεται κατά τη δεκαετία του 1990, κατά τη δημοσίευση ανησυχητικών ερευνών και εκθέσεων που προειδοποιούσαν ότι οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, από την καύση ορυκτών καυσίμων, αύξαναν τη θερμοκρασία του πλανήτη και ενδεχομένως αποτελούσαν σοβαρή απειλή για τη βιόσφαιρα της γης [2,4]. Όλο και μεγαλύτερος αριθμός επιστημόνων άρχισε να κάνει λόγο για τη σκοπιμότητα μετάβασης από τα ορυκτά καύσιμα, που αποτελούνται από υδρογονάνθρακες, στο υδρογόνο, ως ένα τρόπο αντιμετώπισης του προβλήματος του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η «από-ανθράκωση» αποτέλεσε σημείο αναφοράς για γεωλόγους, μετεωρολόγους και περιβαλλοντολόγους. «Από-ανθράκωση» είναι ο όρος που χρησιμοποιούν οι επιστήμονες, για να αναφερθούν στην αλλαγή της αναλογίας ατόμων άνθρακα προς άτομα υδρογόνου. Εν τω μεταξύ, η πειραματική έρευνα, τόσο στον ακαδημαϊκό, όσο και στον εμπορικό τομέα άρχιζε να θέτει τις τεχνικές βάσεις για την μελλοντική χρήση του υδρογόνου ως κύριας πηγής ενέργειας.

Το 1988, η Σοβιετική Ένωση τροποποίησε με επιτυχία ένα επιβατικό αεροσκάφος, ώστε να κινείται εν μέρει με υγρό υδρογόνο και την ίδια χρονιά ο Αμερικανός William Conrad έγινε ο πρώτος άνθρωπος που πέταξε με αεροσκάφος που κινούνταν με υγρό υδρογόνο. Το 1992, το Ινστιτούτο Ηλιακών Ενεργειακών Συστημάτων στη Γερμανία, δημιούργησε τη πρώτη ηλιακή κατοικία, χρησιμοποιώντας υδρογόνο για μακροπρόθεσμη αποθήκευση της ενέργειας. Την επόμενη χρονιά, η Ιαπωνία διέθεσε δύο δισεκατομμύρια δολάρια σε ένα πρόγραμμα διάρκειας 30 ετών, για την προώθηση της ενέργειας από υδρογόνο σε παγκόσμια κλίμακα και το 1994 στο Βέλγιο κυκλοφόρησαν τα πρώτα υδρογονοκίνητα λεωφορεία.

Αυτά τα ορόσημα, αλλά και άλλες αποσπασματικές προσπάθειες στη διάρκεια του περασμένου αιώνα, βοήθησαν στην ενίσχυση της εικόνας του υδρογόνου. Μόλις το 1999 όμως, έγινε προφανής η δυνητική επίδραση της ενέργειας του υδρογόνου σε όλη την την έκταση. Εκείνη τη χρονιά, η Ισλανδία ανακοίνωσε ένα φιλόδοξο και τολμηρό μακροπρόθεσμο σχέδιο, που στόχο είχε να μετατρέψει τη χώρα στην πρώτη οικονομία υδρογόνου στον κόσμο. Το σχέδιο προέβλεπε αρχικά τη μετατροπή του στόλου των αυτοκινήτων, φορτηγών, λεωφορείων και αλιευτικών σκαφών της χώρας σε υδρογονοκίνητα και στη συνέχεια τη χρήση υδρογόνου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την παροχή θέρμανσης, φωτισμού και ενέργειας σε εργοστάσια, γραφεία και κατοικίες.

Ένα παρόμοιο σχέδιο βρίσκεται σε εξέλιξη στην πολιτεία της Χαβάης, η οποία εισάγει το μεγαλύτερο μέρος του πετρελαίου που καταναλώνει κυρίως από την Ασία και τη Αλάσκα. Η πολιτεία αυτή ελπίζει να καταστεί ενεργειακά αυτάρκης, δεσμεύοντας ικανές ποσότητες γεωθερμικής και ηλιακής ενέργειας και μεταβαίνοντας παράλληλα στη χρήση υδρογόνου. Οι Αρχές της πολιτείας ενέκριναν τον Απρίλιο του 2001 μια μικρή επιχορήγηση, προκειμένου να ενισχυθεί η δημιουργία μια κοινοπραξίας ιδιωτικών και δημοσίων φορέων για την εκμετάλλευση της ενέργειας από υδρογόνο.

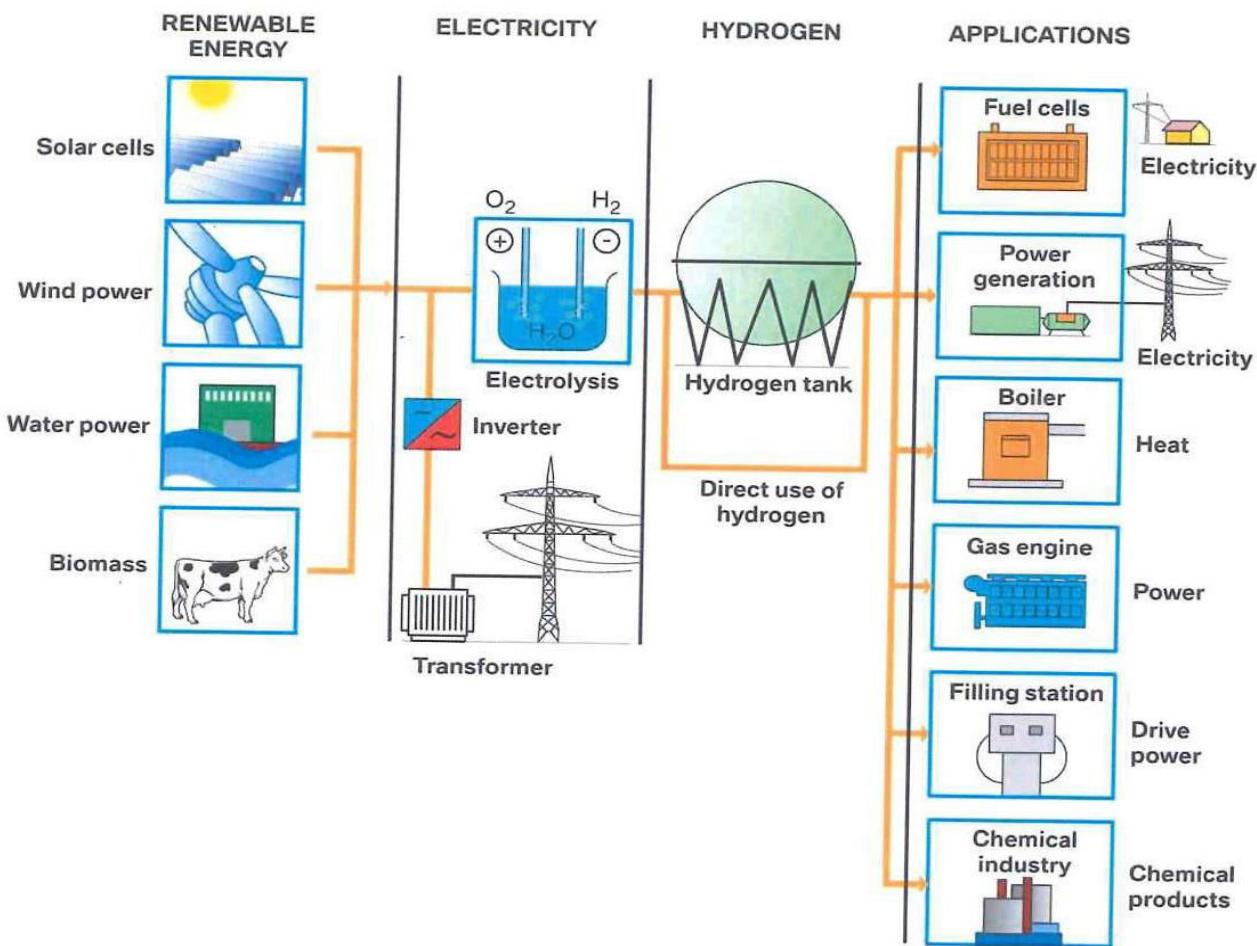
Αξίζει να σημειωθεί ότι η General Motors, η μεγαλύτερη εταιρία κατασκευής αυτοκινήτων στον κόσμο, ήταν η πρώτη που εισήγαγε τον όρο «οικονομία του υδρογόνου». Αντό συνέβη το 1970, όταν οι μηχανικοί της General Motors άρχισαν να εξετάζουν το υδρογόνο ως πιθανό καύσιμο του μέλλοντος. Τριάντα χρόνια αργότερα, όταν πολλές πρωτοπόρες προσπάθειες είχαν αρχίσει να αποδεικνύουν ότι το μέλλον μπορεί να στηριχθεί στο υδρογόνο, οι υπεύθυνοι της εταιρίας δηλώνουν ότι «το μακροπρόθεσμο όραμά μας στοχεύει σε μια οικονομία του υδρογόνου».

1.2 Εισαγωγή στην οικονομία υδρογόνου

Η οικονομία υδρογόνου αποτελεί την πιο ελκυστική λύση, σε ότι αφορά την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών στο άμεσο μέλλον. Μπορούμε να φανταστούμε την οικονομία υδρογόνου σαν ένα συνδεμένο δίκτυο (Σχήμα 1.1) που αποτελείται:

- από χημικές διεργασίες, οι οποίες παράγουν υδρογόνο από φυσικά καύσιμα, τη βιομάζα ή την ηλεκτρόλυση του νερού.
- από μέσα αποθήκευσης του παραγόμενου υδρογόνου, με χρήση φυσικών ή χημικών μεθόδων.

- από εξοπλισμό μετατροπής της ενέργειας, φορέας της οποίας είναι το υδρογόνο, σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα στο σημείο ζήτησης.



Σχήμα 1.1: Παραγωγή υδρογόνου

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του επόμενου αιώνα μπορούν να καλυφθούν από αυτό το μοντέλο. Χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια για την ηλεκτρόλυση του νερού και παράγοντας ενέργεια με τη χρήση του υδρογόνου, έχοντας ως μόνο παραπροϊόν το νερό, έχουμε πετύχει έναν κύκλο παραγωγής ενέργειας μεγάλης απόδοσης και ελάχιστων ρύπων[4].

Παρόλο που η παραπάνω εικόνα φαίνεται ιδιαίτερα ελκυστική, πρέπει να επιλυθούν αρκετά επιστημονικά και τεχνικά προβλήματα. Κάθε τομέας της οικονομίας υδρογόνου, δηλαδή η παραγωγή υδρογόνου, η αποθήκευση και η εκμετάλλευση του, έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις. Μόνο όταν δοθούν ικανοποιητικές λύσεις, μπορεί το συνολικό κόστος να γίνει συγκρίσιμο με αυτό των συμβατικών πηγών ενέργειας, με τελικό στόχο την πλήρη αντικατάσταση της υπάρχουσας υποδομής με μία νέα, στηριζόμενη στο υδρογόνο.

Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο, χρειάζεται κάτι περισσότερο από απλή βελτίωση των σημερινών τεχνολογιών. Θα πρέπει να γίνουν θεμελιώδους σημασίας πρόοδοι σε μία πληθώρα επιστημονικών πεδίων, όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών. Ιδιάζουσας σημασίας είναι η κατανόηση των διεργασιών, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε ατομικό και μοριακό επίπεδο στη διεπιφάνεια υδρογόνου των διαφόρων υλικών. Επίσης, νέα

υλικά χρειάζεται να κατασκευαστούν, για να χρησιμοποιηθούν σαν μεμβράνες, καταλύτες ή αποθηκευτικά μέσα.

Η επιστήμη και τεχνολογία του υδρογόνου, βρίσκεται σε σχετικά πρώιμα στάδια ανάπτυξης και το βάρος δίνεται στην πειραματική έρευνα. Ωστόσο, εξίσου ιδιαίτερης σημασίας αποτελεί η ανάπτυξη και η εκμετάλλευση θεωρητικών μοντέλων με μεθόδους προσομοίωσης, προκειμένου να βοηθηθεί το πείραμα και να ξεχωρίσουν κάποιες κατευθύνσεις για πιο προσδοφόρα έρευνα. Η τεράστια πρόοδος στην υπολογιστική ισχύ τα τελευταία χρόνια, σε συνδυασμό με τη χρήση υπολογιστικών συστημάτων παράλληλης επεξεργασίας, έχουν διευκολύνει πολύ τη θεωρητική μελέτη, δίνοντας μοντέλα για την κατάλυση, την αποθήκευση, τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου κ.ο.κ.

Επίσης ένας τομέας, του οποίου η ανάπτυξη αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην εξέλιξη της οικονομία υδρογόνου, είναι η επιστήμη και η τεχνολογία στη κλίμακα του νανομέτρου. Έχει διαπιστωθεί, ότι υλικά προοριζόμενα για την αποθήκευση υδρογόνου ή για ηλεκτρόδια κυψέλων καυσίμου, βελτιώνουν την επίδοση τους ραγδαία όταν αποκτήσουν νανοκρυσταλλική δομή. Ο λόγος είναι ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερες ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στο μεγάλο λόγο επιφάνειας-όγκου των θεμελιωδών λίθων τους.

Ένας άλλος τομέας που μπορεί να δώσει ώθηση σε πολλούς τομείς της οικονομίας υδρογόνου, είναι η κατάλυση. Η κατάλυση, είναι μια διεργασία που λαμβάνει χώρα στην κλίμακα του νανομέτρου και παίζει κεντρικό ρόλο τόσο στην παραγωγή, όσο και στην αποθήκευση του υδρογόνου, όπως επίσης και στη λειτουργία των κυψέλων καυσίμου. Έτσι, κατανοώντας τις χημικές και φυσικές διεργασίες που χαρακτηρίζουν τις καταλυτικές διεργασίες, μπορούμε να αυξήσουμε την απόδοση και την κινητική τους.

Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί, ότι το θέμα της οικονομίας υδρογόνου, δεν περιορίζεται σε γνωστικά πεδία όπως η φυσική ή χημεία και άλλες θετικές επιστήμες ή σύγχρονες τεχνολογίες. Η μετάβαση στην οικονομία του υδρογόνου είναι πολύπλοκη διαδικασία. Κατά την εδραίωση της, δεν θα επηρεάσει μόνο τις θετικές και εφαρμοσμένες επιστήμες, αλλά και το σύνολο του ανθρώπινου πολιτισμού, αφού οι επιπτώσεις θα είναι τέτοιες, ώστε να αλλάξουν τα δεδομένα των οικονομικών ή ακόμα και των ανθρωπιστικών επιστημών [1].

Κεφάλαιο 2^ο

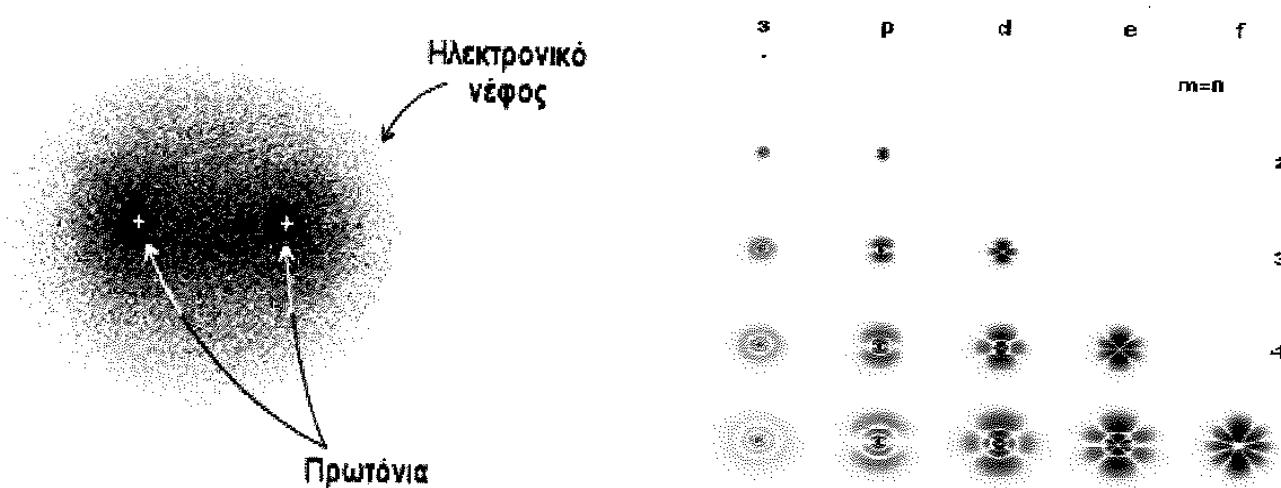
Υδρογόνο

2.1 Γενικά για το υδρογόνο

Το υδρογόνο σε καθαρή αέρια μορφή συναντάται σπάνια. Αυτό οφείλεται στο μοριακό του βάρος που είναι πολύ μικρό, με αποτέλεσμα το μόριο του υδρογόνου να χαρακτηρίζεται από μεγάλες ταχύτητες σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, που ξεπερνούν την ταχύτητα διαφυγής. Παρόλα αυτά, πολλά ορυκτά και όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί, περιέχουν ενώσεις του σε πολύ μεγάλο βαθμό. Έτσι το υδρογόνο βρίσκεται στην κερατίνη, στα ένζυμα που συντελούν στη πέψη, στα μόρια του DNA, ενώ βρίσκεται άφθονο στις τροφές υπό τη μορφή λιπών, πρωτεΐνων και υδρογονανθράκων.

Το υδρογόνο, είναι το πρώτο στοιχείο στον περιοδικό πίνακα και συμβολίζεται με το σύμβολο H. Ένα άτομο υδρογόνου αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο, ενώ δύο άτομα ενώνονται μεταξύ τους, ώστε να δώσουν ένα μόριο υδρογόνου (H_2). Αποτελεί μαζί με τον άνθρακα το κύριο στοιχείο των υδρογονανθράκων και μπορεί να συνδυαστεί χημικά με τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Από τη σύντηξη του υδρογόνου προκύπτουν βαρύτερα στοιχεία όπως το ήλιο (He).

Κατά τη κβαντομηχανική προσέγγιση, τα πρωτόνια των μορίων υδρογόνου περιβάλλονται από το ηλεκτρονικό νέφος 2 ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα πιθανότητας αυτού του νέφους είναι αυξημένη στον χώρο μεταξύ των πρωτονίων, έτσι ώστε το καθένα να θωρακίζεται από το ομόσημο φορτίο του άλλου (Σχήμα 2.1 και 2.2).



Σχήμα 2.1: Ηλεκτρονικό νέφος μορίου υδρογόνου. Πιο σκούρες περιοχές αναπαριστούν μεγαλύτερη ηλεκτρονική πιθανότητα

Σχήμα 2.2: Ηλεκτρονική πυκνότητα ατόμου υδρογόνου για διάφορες τιμές κβαντικών αριθμών n και l ($m=0$).

Στη φύση συναντώνται τρία διαφορετικά ισότοπα του υδρογόνου [8]. Το ισότοπο που αποτελεί το 99,98% των ατόμων υδρογόνου ονομάζεται πρώτο (^1H) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02% συναντούμε ένα δεύτερο ισότοπο, το δευτέριο (^2H ή D) το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Τέλος, το τρίτο ισότοπο ονομάζεται τρίτο (^3H ή T) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο και υπάρχει με αναλογία ένα σε 10.000 άτομα υδρογόνου. Το τρίτο είναι ραδιενεργό, με χρόνο ημίσειας ζωής τα 12,4 χρόνια.

2.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες υδρογόνου

Το υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου, βρίσκεται σε αέρια φάση. Είναι άοσμο, άχρωμο και εύφλεκτο. Όταν αέριο υδρογόνο καίγεται, σχηματίζεται νερό. Έχει πυκνότητα 0,0899 gr/lit (14,4 φορές μικρότερη από τον αέρα) και βράζει στους -257,77 °C. Το υγρό υδρογόνο έχει πυκνότητα 70,99 gr/lit. Υδρογόνο σε υγρή φάση, επιτεύχθηκε πρώτη φορά από τον Άγγλο χημικό Sir James Dewar το 1898. Είναι άχρωμο σε μικρές ποσότητες, αλλά ανοιχτό μπλε σε λεπτά δείγματα. Το στερεό υδρογόνο είναι επίσης άχρωμο. Η καύση ενός κιλού υδρογόνου δίνει 119,972 MJ ποσό ενέργειας, που είναι το ίδιο με αυτό εκλύεται από την καύση 2,1 kg βενζίνης.

Πίνακας 2.1 : Σύγκριση ιδιοτήτων υδρογόνου, μεθανίου, βενζίνης [4]

Ιδιότητα	Μονάδα	Υδρογόνο H_2	Μεθάνιο CH_4	Βενζίνη (- CH_2-) _n
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	KWh / kg	33.33	13.9	12.4
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	°C	585	540	228-501
Θερμοκρασία φλόγας στον αέρα	°C	2045	1875	2200
Όριο ανάφλεξης στον αέρα	κ.ο.%	4-75	5.3-15	1.0-7.6
Ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης	MJ	0.02	0.29	0.24
Ταχύτητα φλόγας	m/sec	2.65	0.4	0.4
Όριο έκρηξης	κ.ο.%	13-65	6.3-13.5	1.1-3.3
Ταχύτητα έκρηξης	km / sec	1.48-2.15	1.39-1.64	1.4-1.7
Ενέργεια έκρηξης	kg TNT m ³	2.02	7.03	44.22
Συντελεστής διάχυσης	cm ² / sec	0.61	0.16	0.05

Το υδρογόνο καίγεται στον αέρα σε συγκεντρώσεις 4-75 % κ.ό. (ενώ το μεθάνιο καίγεται μεταξύ 5,3-15 % και το προπάνιο μεταξύ 2,1 %-9,5 %). Η υψηλότερη θερμοκρασία καύσεως του υδρογόνου είναι 2045°C, όταν καίγεται σε αναλογία 29 % στον αέρα, ενώ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου η θερμοκρασία φτάνει τους 3000°C. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την ανάφλεξη του H₂, σε στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου / οξυγόνου, είναι 0,02 MJ (έναντι 0,29 MJ για το μεθάνιο και 0,26 MJ για το προπάνιο). Οι θερμοκρασίες για την καύση του υδρογόνου είναι 585 °C (ενώ του μεθανίου και του προπανίου 540 °C και 487°C αντίστοιχα).

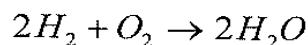
Πίνακας 2.2 [8]

Ιδιότητες του Υδρογόνου

Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα
Μοριακό βάρος	2,01594	kg/kmol
Πυκνότητα (ως αέριο)	0,08988	kg/m ³
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη	141,890 12.745	MJ/kg MJ/Nm ³
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	119,972 10.783	MJ/kg MJ/Nm ³
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης	445,5 31,78	KJ/kg MJ/m ³ υγρό
Θερμοκρασία βρασμού	20,3	K
Πυκνότητα ως υγρό	70,8	kg/m ³
Κρίσιμο σημείο		
-Θερμοκρασία	32,94	K
-Πίεση	12,84	bar
-Πυκνότητα	31,40	kg/m ³
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	585	°C
Θερμοκρασία φλόγας (μέγιστη)	2130	°C
Στοιχειομετρικό μείγμα με αέρα	29,53	(κ.ο.%)
Όριο ανάφλεξης στον αέρα	4-75	(κ.ο.%)
Θερμοκρασία φλόγας στον αέρα	2045	°C
Μέγιστη ταχύτητα φλόγας	346	cm/sec
Συντελεστής διάχυσης	0,61	cm ² /sec
Ειδική θερμότητα Cp	14,89	KJ/kg K
Ιξώδες	87,5	μ-poise
Ταχύτητα ήχου	1308	m/sec

Τα όρια έκρηξης του υδρογόνου κυμαίνονται μεταξύ 13% και 65%, ενώ του μεθανίου είναι πολύ μικρότερα μεταξύ 6,3% και 13,5% (Πίνακας 2.1). Ο συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου είναι $0,61 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (4 φορές μεγαλύτερος από του μεθανίου). Επομένως το υδρογόνο διαχέεται στον αέρα πολύ γρηγορότερα απ' ότι το μεθάνιο ή οι απλές βενζίνες, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα σε ανοικτούς χώρους, αλλά και σοβαρό μειονέκτημα σε εσωτερικούς χώρους με ανεπαρκή εξαερισμό. Επίσης εφόσον το υδρογόνο και το φυσικό αέριο είναι ελαφρύτερα από τον αέρα, ανεβαίνουν γρήγορα ψηλά, ενώ αντιθέτως το προπάνιο και οι ατμοί βενζίνης, ως βαρύτεροι από τον αέρα, παραμένουν στο έδαφος, οπότε υπάρχει και μεγαλύτερος κίνδυνος έκρηξης.

Το αέριο υδρογόνο, συνήθως δεν αντιδρά με άλλα χημικά σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό, διότι ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του είναι εξαιρετικά δυνατός και απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να διασπαστεί. Ωστόσο, θερμαινόμενο με φλόγα αντιδρά βίαια με το οξυγόνο του αέρα, ώστε να δώσει νερό εκλύοντας ταυτόχρονα ενέργεια σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο μόριο του νερού σχηματίζονται δυο ομοιοπολικοί δεσμοί υδρογόνου-οξυγόνου. Τα άτομα υδρογόνου σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς και σε αλλά μόρια, όπως σε αυτά των οργανικών ενώσεων. Το υδρογόνο επίσης, μπορεί να σχηματίσει ιοντικούς δεσμούς όπως για παράδειγμα στα μόρια HCl, HF.

Επίσης, το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει το λεγόμενο δεσμό υδρογόνου [3] (hydrogen bond). Ο δεσμός αυτός γίνεται μόνο μεταξύ υδρογόνου και ενός από τα στοιχεία O, S , N, F ή Cl και η ενέργεια του είναι μικρή. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτού αποτελεί το νερό όπου κάθε μόριο του -σε χαμηλές θερμοκρασίες- συνδέεται με 4 γειτονικά, δημιουργώντας συμπλέγματα πολλών μορίων H₂O. Ο δεσμός υδρογόνου κατά ένα μέρος οφείλεται σε δυνάμεις Van Der Waals [3], ενώ έχουμε επιπρόσθεση δυνάμεων καθαρά χημικού δεσμού.

Ακόμη το υδρογόνο κάτω από πολύ μεγάλη πίεση (1,5 εκατομμύρια ατμόσφαιρες) και θερμοκρασία (3000°C με 5000°C), μπορεί να συμπεριφερθεί και ως μέταλλο, αντανακλώντας το φως και άγωντας το ηλεκτρικό ρεύμα.

Η μη ύπαρξη καθαρού αέριου υδρογόνου, θέτει το πρόβλημα της παρασκευής του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου είναι πολυάριθμοι. Οι περισσότεροι περιέχουν τη διαδικασία της υδρόλυσης, κατά την οποία μόρια νερού διασπώνται σε υδρογόνο και οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι μέθοδοι παρασκευής, ενδεικτικά, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, τις θερμοχημικές, τις ηλεκτρολυτικές και τις φωτολυτικές. Σε αυτές τις μεθόδους θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο.

2.3 Χρήσεις του υδρογόνου

Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις σημαντικότερες χρήσεις του υδρογόνου:

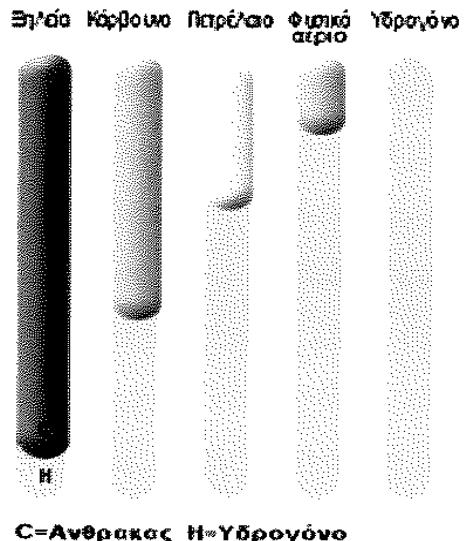
- Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία σε μεγάλο ποσοστό για την παρασκευή αμμωνίας, μεθανίου ή μεθανόλης. Αυτά χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παρασκευή άλλων προϊόντων, όπως εκρηκτικά, λιπάσματα, αντιψυκτικά κ.τ.λ.
- Στην αεροναυτική χρησιμοποιείται σαν καύσιμο πυραύλων, διαστημικών σκαφών και λεωφορείων. Επίσης, χρησιμοποιείται στα κύτταρα καύσιμου (fuel cells), για παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας και πόσιμου νερού για αστροναύτες.
- Στην πετρελαϊκή βιομηχανία χρησιμοποιείται σε διεργασίες διύλισης του πετρελαίου (hydrodealkylation, hydro cracking και hydrodesulphurization).
- Η τεχνολογία τροφίμων χρησιμοποιεί το υδρογόνο για την παρασκευή υδρογονανθράκων.
- Χρησιμοποιείται ακόμη για την παραγωγή υδροχλωρικού οξέος και την αναγωγή μεταλλευμάτων.
- Το υδρογόνο επίσης χρησιμοποιείται από την επιστήμη της φυσικής, με εφαρμογή στη μελέτη των στοιχειωδών σωματιδίων.
- Με τη μορφή υγρού βρίσκει χρήση στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας.

2.4 Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας

Το υδρογόνο έχει μία επιπλέον χρήση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας. Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες για τη μετατροπή της υποδομής που είναι προσαρμοσμένη στα συμβατικά καύσιμα, σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Ενδεικτικά, η Ισλανδία, προβλέπει σε μία υποδομή πλήρως βασισμένη στο υδρογόνο μέχρι το 2030-2040, ενώ στόχος του υπουργείου οικονομίας των Η.Π.Α. είναι η κάλυψη του 10% της ενεργειακής ζήτησης από ενέργεια υδρογόνου μέχρι το 2030.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πως το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ενέργεια, είναι οι λεγόμενες κυψέλες καυσίμου (fuel cells), στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [3]. Η τάση κατανάλωσης καυσίμων, όλο και χαμηλότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα, είναι ιστορικά εμφανής. Το

υδρογόνο, απαλλαγμένο από κάθε ποσό άνθρακα (Σχήμα 2.3), μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις, όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση των μεταφορικών μέσων.



Σχήμα 2.3:Περιεκτικότητες καυσίμων σε άνθρακα και υδρογόνο

Η πιο σημαντική για το μέλλον χρήση του υδρογόνου, θα είναι ωστόσο, η θεώρηση του σαν ένας τρόπος αποθήκευσης ενέργειας από Α.Π.Ε, όπως η αιολική, η ηλιακή, η βιομάζα, η ιδροισχύς και η γεωθερμική ενέργεια. Για παράδειγμα, φωτοβολταϊκά συστήματα θα παρέχουν ηλεκτρισμό για να διαχωριστεί το υδρογόνο από το οξυγόνο. Το υδρογόνο έπειτα θα μπορεί να καεί σαν καύσιμο ή να λειτουργήσει όπως ένα κύτταρο καυσίμου για να δώσει ηλεκτρική ενέργεια την νύχτα ή μια συννεφιασμένη μέρα. Το υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος. Είναι καθαρό, ανανεώσιμο καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκεί που δεν μπορεί να πάει το ηλεκτρικό ρεύμα. Υπολογίζεται, ότι το να στείλεις ηλεκτρική ενέργεια σε πολύ μεγάλη απόσταση, κοστίζει τέσσερις φορές περισσότερο από το να κανείς αγωγό μεταφοράς υδρογόνου στο συγκεκριμένο τόπο.

2.5 Πλεονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας

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

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120,7 KJ/gr (περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από της συμβατικής βενζίνης).
- Κάνει καθαρή καύση. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 78% άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου σε αμελητέο ωστόσο βαθμό.

- Για το λόγο ότι κάνει καθαρή καύση, δε συμβάλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο, ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και μη ικανό επομένως, να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή, δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης.
- Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα, είναι το λιγότερο εύφλεκτο σε απουσία αέρα με θερμοκρασία αυθόρυμης ανάφλεξης τους 585°C (228°C με 501°C είναι η αντίστοιχη της βενζίνης).
- Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των περιορισμένων φυσικών καυσίμων. Αν και σε πολλές περιπτώσεις αυτά τα ίδια καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου, το ενεργειακό όφελος προβλέπεται να είναι σημαντικό. Μάλιστα, η πιο συμφέρουσα οικονομικά αυτή τη στιγμή μέθοδος παρασκευής υδρογόνου, βασίζεται στη μετατροπή του μεθανίου του φυσικού αερίου.
- Μπορεί να παρασκευαστεί με πάρα πολλές μεθόδους, σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος, κι επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει τα φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη, τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα. Επιπλέον, η περίπτωση δυσλειτουργίας ενός συστήματος παραγωγής ενέργειας, δε θα επηρεάσει τη λειτουργία των άλλων.

2.6 Μειονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας

Όσον αφορά τώρα, τα μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, τα περισσότερα έχουν να κάνουν με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα, τα οποία αναζητούν λύση.

- Ένα πρόβλημα, είναι αυτό της αποθήκευσης του. Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή, είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων και των χαμηλών θερμοκρασιών που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση.
- Δεύτερο πρόβλημα, αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.
- Λόγω του παραπάνω, και η τιμή του επίσης είναι σχετικά υψηλή, σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου. Η περισσότερο διαδεδομένη, λόγω χαμηλού κόστους, μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου. Ωστόσο, όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, όπως η μετατροπή της αιολικής ενέργειας, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται.

- Επίσης, αν και στο μεγαλύτερο μέρος των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο. Για παράδειγμα, μπορεί να εκτοπίσει το οξυγόνο ενός χώρου και να δράσει ως ασφυξιογόνο.
- Τέλος, η τιμή των κυψέλων καυσίμου, με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο, είναι αρκετά μεγάλη. Επιπλέον, η τεχνολογία τους, δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη, αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα, τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις. Κυψέλες προσανατολισμένες για οικιακή και μεταφορική χρήση, χαρακτηρίζονται από μικρή ανοχή σε καύσιμα χαμηλής καθαρότητας. Αυτό, με τη σειρά του, αυξάνει το κόστος παραγωγής του καυσίμου. Τέλος, κυψέλες καυσίμου προσανατολισμένες για βιομηχανική χρήση, χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Κεφάλαιο 3^ο

Παραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου

3.1 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

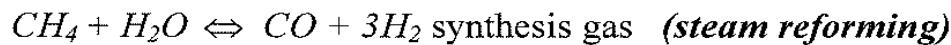
Οι μέθοδοι παρασκευής υδρογόνου μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- τις θερμοχημικές
- τις ηλεκτρολυτικές
- τις φωτολυτικές

3.1.1 Επεξεργασία φυσικού αερίου

Στις θερμοχημικές μεθόδους, συγκαταλέγεται η επεξεργασία του φυσικού αερίου [2]. Το χαμηλό κόστος επεξεργασίας του και η αφθονία του φυσικού αερίου, είναι οι κύριοι λόγοι, για τους οποίους αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη αυτή τη στιγμή για την παραγωγή υδρογόνου. Συγκεκριμένα το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται για την παραγωγή του 45% της συνολικής ποσότητας υδρογόνου. Το υπόλοιπο ποσοστό μοιράζεται άνισα: 30% έχουμε από επεξεργασία πετρελαίου, 15% από κάρβουνο και το υπόλοιπο 5% από ηλεκτρόλυση.

Η χημική βιομηχανία, παράγει το υδρογόνο που χρειάζεται, από τη μέθοδο που ονομάζεται αναμόρφωση με ατμό (steam reforming) του μεθανίου. Κατά την μέθοδο αυτή, ατμός υψηλής θερμοκρασίας διαχωρίζει το υδρογόνο από τα άτομα του άνθρακα που περιέχονται στο μεθάνιο του φυσικού αερίου. Στα προϊόντα αυτής της μεθόδου συγκαταλέγεται και διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα σύμφωνα με την αντίδραση.



Για την αποφυγή αυτού του γεγονότος, γίνεται έρευνα πάνω στη βελτίωση της διαδικασίας, ώστε το CO₂ να απορροφάται κατά τη διαδικασία μετατροπής, κάτι το οποίο με τη σειρά του θα οδηγήσει σε παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας υδρογόνου, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με μειωμένο κόστος κατά ένα ποσοστό 25%-30%.

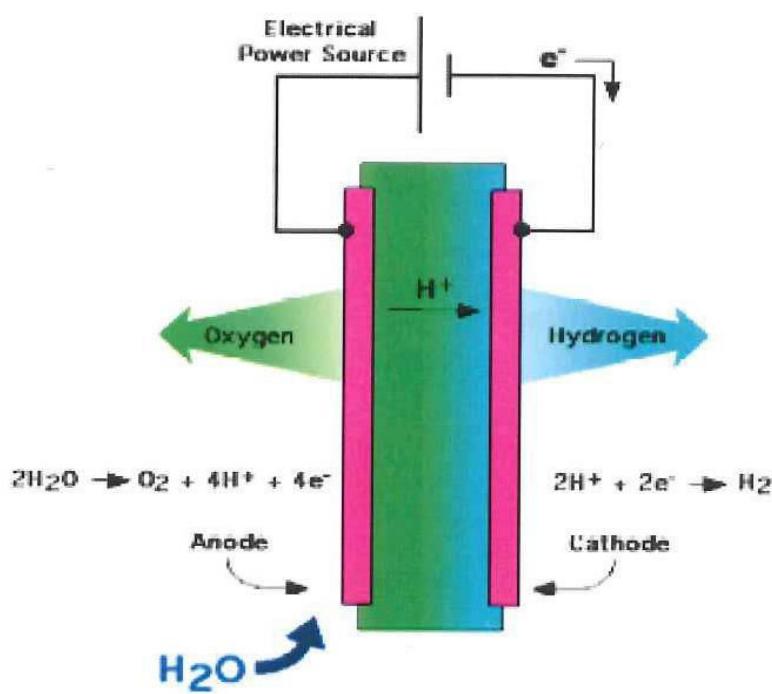
3.1.2 Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας

Δεύτερη μέθοδος στην κατηγορία των θερμοχημικών, είναι αυτή που στηρίζεται στην εκμετάλλευση της βιομάζας [2], την αποθηκευμένη δηλαδή χημική ενέργεια στην οργανική

ύλη. Με πυρόλυση της βιομάζας, η οποία γίνεται με θέρμανση απουσία οξυγόνου και αποτελεί μη αντιστρεπτή χημική μεταβολή, λαμβάνουμε ανάλογα με τις ακριβείς συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, πλήθος προϊόντων, αέριας, υγρής ή στερεάς μορφής. Τα υγρής μορφής προϊόντα, στην ουσία, είναι ένα είδος ελαίου, το οποίο όπως και το πετρέλαιο, περιέχει ένα ευρύ φάσμα συστατικών, τα οποία μπορούν να διαχωριστούν σε χρήσιμες χημικές ουσίες και καύσιμα με κατάλληλη επεξεργασία, συμπεριλαμβανομένου και του υδρογόνου. Επίσης, με θέρμανση της βιομάζας παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων οξυγόνου (αεριοποίηση της βιομάζας), έχουμε άμεση παραγωγή CO και H₂ (synthesis gas).

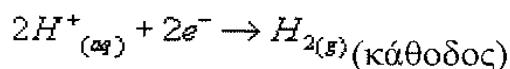
3.1.3 Ηλεκτρόλυση νερού

Κατά την ηλεκτρόλυση [2], το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία που το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο, με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας, είναι το υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο σε σχέση με την αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου, εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται. Συγκεκριμένα η παραγωγή υδρογόνου από ηλεκτρόλυση, είναι δέκα φορές πιο ακριβή από ότι αυτή από φυσικό αέριο και τρεις φορές πιο ακριβή από ότι από βενζίνη.

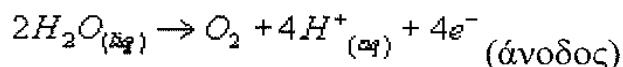


Σχήμα 3.1: Αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου [2]

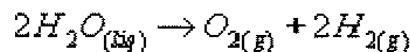
Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο, ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο, ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια (Σχήμα 3.1). Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις:



και



οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης



Για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης αρκούν θεωρητικά 1,23 V εφαρμοζόμενης τάσης αλλά πρακτικά χρειάζεται περισσότερη τάση (1,55 V με 1,65 V). Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης ορίζεται ως ο λόγος της θεωρητικά εφαρμοσμένης τάσης (1,23 V) προς την τάση που χρησιμοποιείται. Με τάση 1,60 V έχουμε απόδοση

$$\frac{1,23}{1,60} = 0,77 = 77\%$$

Η θεωρητική τιμή υπολογίζεται εφαρμόζοντας εξίσωση του Nerst για την κάθοδο και την άνοδο. Για την κάθοδο έχουμε:

$$E_C = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{H_2O}^2}{\alpha_{OH}^2 \alpha_H}$$

Όπου E_c το δυναμικό σε ισορροπία για την κάθοδο, $E_{H_2}^0$ το πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου υδρογόνου, 2 F το φορτίο Coulomb που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο και α_x οι ενεργότητες των προϊόντων και των αντιδρώντων. Ανάλογα για την άνοδο έχουμε:

$$E_a = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{O_2}^2 \alpha_{H_2O}}{\alpha_{OH}^2}$$

με $E_{O_2}^0$ το πρότυπο δυναμικό του ανοδικού ηλεκτροδίου. Κατά σύμβαση θεωρούμε $E_{H_2}^0 = 0$.

Θεωρώντας $\alpha_{H_2} = \alpha_{O_2} = \alpha_{H_2O} = 1$ (ότι δηλαδή H_2 , O_2 και H_2O βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση) τότε από τις παραπάνω σχέσεις έχουμε:

$$E_a - E_c = 1,229V$$

Η αντίδραση της καθόδου, εμπλέκει όπως είδαμε, 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη εφαρμογής επιπλέον τάσης, καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού, θα πρέπει να εξισορροπεί



την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού, μέχρι και τη δεκαετία του '50, είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα, ένα μικρό μόνο ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο, παράλληλα, παρατηρείται μια ανάκαμψη του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής).

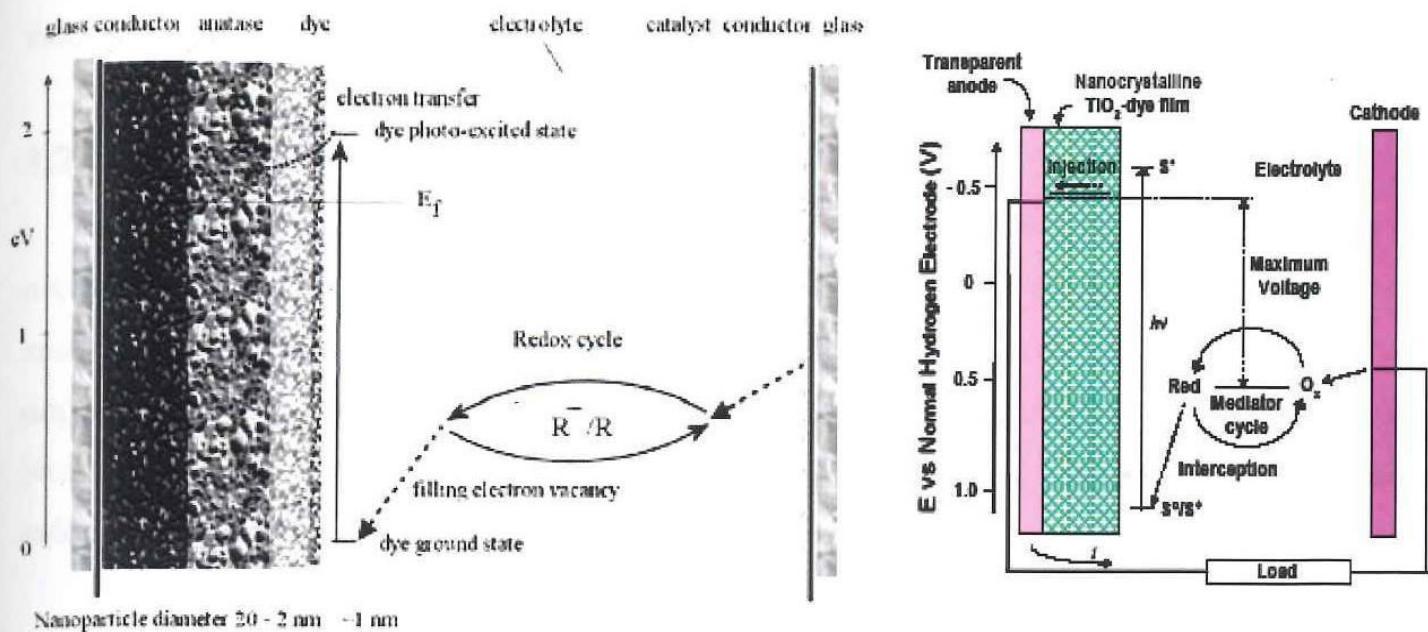
3.1.4 Φωτοβιολογική παραγωγή

Υδρογόνο παράγεται επίσης κατά τον μεταβολικό κύκλο ορισμένων φωτοσυνθετικών μικροοργανισμών, με τη βοήθεια ενέργειας από το φως. Με σωστή εκμετάλλευση, μπορούν να επιτευχθούν ποσοστά απόδοσης κοντά στο 25%. Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μαζί με το υδρογόνο, παράγεται και οξυγόνο, όπου σε μεγάλες ποσότητες δρα καταστρεπτικά πάνω στο συνήθως αναερόβιο βιολογικό σύστημα. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο γίνονται προσπάθειες για τη δημιουργία νέων γενετικών μορφών, περισσότερο ανθεκτικών στο οξυγόνο.

Είναι ενδιαφέρον να τονίσουμε ότι η βιόσφαιρα χρησιμοποιεί ένα πολύ μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας για την παραγωγή υδρογόνου (μικρότερο του 0,5% της συνολικής φωτοσυνθετικής διαδικασίας) που όμως ως απόλυτο ποσό είναι συγκρίσιμο με αυτό που απαραίτητο για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών μας.

3.1.5 Φωτοηλεκτρόλυση

Μια άλλη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι η φωτοηλεκτρόλυση [2]. Κατά την μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται συστήματα ηλιακών συλλεκτών συνδεμένων σε σειρά, έτσι ώστε να παράγεται αρκετή τάση για να διαχωριστεί νερό στα συστατικά του. Η θεωρητική απόδοση ενός τέτοιου συστήματος είναι της τάξεως του 40%. Ωστόσο, στην πράξη η τιμή αυτή πέφτει στο 20% με 25% και με χρήση υλικών χαμηλού κόστους, όπως είναι η άμορφη σιλικόνη, η αποδοτικότητα μειώνεται ακόμα περισσότερο, στο 5% με 10%. Αυτή η τιμή απόδοσης αποτελεί και τη χρυσή τομή κόστους - απόδοσης και κάνει τη μέθοδο αυτή οικονομικά συμφέρουσα.



Σχ.3.2 Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου [2]

Μία σχετικά νέα τεχνολογία στην μετατροπή ηλιακής ενέργειας είναι η χρήση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων (Σχήμα 3.2), ή αλλιώς στοιχείων Gratzel (photoelectrochemical cells, PEC cells). Τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από ένα υψηλά πορώδες λεπτό υμένιο TiO₂, μεγέθους σωματιδίων περίπου 2 με 20 nm σε διάμετρο. Το υμένιο αυτό επικαλύπτεται με βαφή (dye) και έρχεται σε επαφή με υγρό ηλεκτρολύτη. Το σύστημα αυτό βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διαφανή ηλεκτρόδια, συνήθως γυαλί που είναι επικαλυμμένο με αγώγιμο στρώμα. Όταν το φως προσπίπτει στην βαφή, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών. Τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας του λεπτού φιλμ του TiO₂ και από αυτό στο ηλεκτρόδιο (άνοδος), το οποίο είναι συνδεδεμένο με εξωτερικό κύκλωμα. Στην ουσία η παραγόμενη τάση είναι αυτή που θα χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρόλυση του νερό. Τα ηλεκτρόνια ολοκληρώνουν το κύκλο τους με το να μεταφερθούν στην κάθοδο και μέσω του ηλεκτρολύτη πίσω στη βαφή. Παρόλο που το TiO₂ από μόνο του μπορεί να αποβάλλει ηλεκτρόνια κατά την απορρόφηση φωτονίων, η βαφή εξυπηρετεί στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης και στην περιοχή του ορατού φάσματος, αυξάνοντας έτσι την απόδοση. Προσμίξεις άνθρακα στο TiO₂ έχουν παρόμοιο αποτέλεσμα. Τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, στις οποίες συμμετέχει ο ηλεκτρολύτης, μπορεί να επιταχύνει καταλύτης που βρίσκεται στην κάθοδο.

Ένα στοιχείο PEC κατασκευάζεται από φτηνά υλικά. Η απόδοση του είναι περίπου 10%, αλλά μπορεί να αυξηθεί μειώνοντας το κόστος κατασκευής ακόμα περισσότερο ή διευρύνοντας το φάσμα απορρόφησης του. Επιπλέον ένα τέτοιο στοιχείο υπερτερεί των

φωτοβολταϊκών στοιχείων λόγω της μικρότερης υπέρτασης, η οποία εμφανίζεται στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση του νερού.

3.2 Διανομή υδρογόνου

Ένας από τους παράγοντες που δρα ανασταλτικά στην ανάπτυξη και εδραιώση της οικονομίας υδρογόνου, είναι η παρούσα υποδομή των δικτύων ανεφοδιασμού. Αυτή είναι προσαρμοσμένη στα σύγχρονα συμβατικά καύσιμα, τα οποία κατά κύριο λόγο είναι υγρής μορφής. Από την άλλη, η υπάρχουσα υποδομή για την εκμετάλλευση του φυσικού αερίου, το οποίο είναι και αυτό σε αέρια μορφή, επίσης δεν είναι κατάλληλη λόγω των πολύ υψηλών πιέσεων που απαιτείται για τη διαχείριση του υδρογόνου.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται, ότι θα πρέπει να αναπτυχθεί μία νέα υποδομή μεταφοράς του υδρογόνου. Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές προσεγγίσεις αυτή τη στιγμή για τη μορφή του δικτύου το οποίο θα κατανέμει το υδρογόνο. Από αυτές θα αναφέρουμε δύο βασικές που είναι διαφορετικής φιλοσοφίας.

Η πρώτη προσέγγιση έχει μορφή παρόμοια με αυτή των σημερινών ηλεκτρικών δικτύων και περιλαμβάνει πολλές μονάδες, ικανές να παράγουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου και που είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με κατάλληλους αγωγούς. Το δίκτυο αποτελείται από τα κέντρα ελέγχου διανομής του υδρογόνου, τα οποία με τη σειρά τους θα αναλαμβάνουν την τροφοδότηση με υδρογόνο μικρότερων σταθμών ανεφοδιασμού.

Η δεύτερη προσέγγιση είναι αποκεντρωμένη σε σχέση με τη προηγούμενη. Το υδρογόνο σε αυτή τη περίπτωση, παράγεται τοπικά στα κέντρα ανεφοδιασμών με κάποια κατάλληλη μέθοδο, σε ποσότητες αρκετές για να καλυφθεί η τοπική ζήτηση. Ένα βήμα παραπέρα είναι η παραγωγή υδρογόνου κατευθείαν στο σημείο ζήτησης. Καταλαβαίνουμε, πως σημαντικό πλεονέκτημα της δεύτερης προσέγγισης ως προς την πρώτη, είναι η ανεξαρτησία που αυτή προσφέρει. Έτσι τυχόν δυσλειτουργία σε κάποιο σημείο του δικτύου δε θα επηρεάσει την ομαλή λειτουργία σε άλλα και συνεπώς, ένα τέτοιο σύστημα θα συνεχίσει να λειτουργεί ικανοποιητικά και σε περιπτώσεις έκτατης ανάγκης, όπως κάποια φυσική καταστροφή. Εξάλλου, ανεξαρτησία στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών ενός κράτους, συνεπάγεται και την οικονομική ανεξαρτησία του στο τομέα αυτό. Ένας επιπλέον λόγος, όπου μεγάλα ποσά χρημάτων επενδύονται από κράτη για την ανάπτυξη της οικονομίας υδρογόνου, είναι η οικονομική ανεξαρτητοποίηση τους από τον μικρό αριθμό κρατών – παραγωγών που ελέγχουν σήμερα την παραγωγή και τη διακίνηση των πετρελαιοειδών καυσίμων.

Όσον αφορά τα κέντρα ανεφοδιασμού, αρκετά ζητήματα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη με κυριότερο αυτό της ασφάλειας. Έτσι, είναι αναγκαία η χρήση ειδικών ανιχνευτών διαρροής κατά μήκος των δικτύων μεταφοράς και διανομής. Καθώς ο ανεφοδιασμός γίνεται κάτω από πολύ υψηλές πιέσεις, τις πιέσεις όπου το υδρογόνο αποθηκεύεται σε αέρια ή υγρή μορφή, ο μηχανισμός ανεφοδιασμού θα πρέπει να αντέχει στις ανάλογες πιέσεις. Εξάλλου, προκειμένου να εξασφαλίζεται ο γρήγορος ανεφοδιασμός, θα πρέπει να γίνεται χρήση συμπιεστή ώστε οι πιέσεις αυτές να συγκρατούνται σε υψηλά επίπεδα, καθώς τα αποθηκευμένα καύσιμα των δεξαμενών θα μειώνονται.

3.3 Αποθήκευση υδρογόνου σε αέρια και υγρή φάση

Η αποθήκευση αέριου υδρογόνου απαιτεί ουσιαστικά τη μείωση του όγκου που καταλαμβάνει μια ορισμένη ποσότητα του αερίου. Αυτό γίνεται, είτε αυξάνοντας την πίεση του, είτε μειώνοντας τη θερμοκρασία του είτε τέλος μειώνοντας την άπωση μεταξύ των μορίων, καθώς αυτό αντιδρά με κάποιο υλικό.

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Ως αέριο υψηλής πίεσης σε φιάλες.
2. Ως υγρό σε κρυογονικές δεξαμενές.
3. Σε χημικά υδρίδια (LiH).
4. Σε συμπλοκοποιημένα μεταλλικά υδρίδια (complex metal hydrides alanates).
5. Σε μεταλλικά υδρίδια (metal hydrides, LaNi₅).
6. Σε νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes).

3.3.1 Αποθήκευση υδρογόνου σε αέρια φάση

Το πιο κοινό σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι φιάλες αερίου [4,5] υψηλής πίεσης. Οι πιέσεις σε αυτές τις φιάλες είναι συνήθως της τάξεως των 5000psi (1 psi = 6,894 kPa = 0,0680 atm). Σε τέτοιες πιέσεις, η ογκομετρική πυκνότητα του αέριου είναι περίπου 36 kg/m³, περίπου η μισή του υγρού υδρογόνου σε θερμοκρασία εξατμίσεως. Πολύ μεγαλύτερες πιέσεις είναι εφικτές, ενώ μπορούν να φτάνουν και τα 10000 psi. Τέτοιες φιάλες αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα κατάλληλων υλικών και για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας τους σε πολύ υψηλές πιέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στρώματα νανοσωλήνων άνθρακα.

Το έργο το οποίο απαιτείται θεωρητικά για τη ισόθερμη συμπίεση του αέριου υδρογόνου μέσα στη φιάλη υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Η τελική πίεση συμβολίζεται στον παραπάνω τύπο ως p και η αρχική ως p_0 . Το υπολογιζόμενο έργο συνοδεύεται από κάποιο σφάλμα, μικρότερο ωστόσο από 6% για τις περιοχή πιέσεων από 0,1 έως 100 MPa. Για την ισόθερμη συμπίεση υδρογόνου, από 0,1 MPa σε 80 MPa, απαιτείται σύμφωνα με τον τύπο, ενέργεια 2,21 KWh/Kg. Σε πραγματικές διεργασίες, το έργο είναι μεγαλύτερο καθώς η συμπίεση δεν είναι ισόθερμη.

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου που αποθηκεύεται, καθώς και οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται. Επίσης, οι περισσότερες φιάλες είναι από κράματα χαλκού ή αλουμινίου, που μπορούν να υποστούν οξείδωση. Φιάλες από πιο ανοξείδωτα μέταλλα, όπως ο σίδηρος ή το τιτάνιο, δεν είναι κατάλληλα, καθώς το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει μέχρι και την ολική θραύση της φιάλης.

3.3.2 Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή φάση

Το υγρό υδρογόνο μπορεί επίσης να αποθηκευτεί σε κρυογονικές δεξαμενές [4,5]. Η πυκνότητα του υγρού υδρογόνου είναι $70,8 \text{ kgm}^{-3}$ και είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή του στερεού υδρογόνου $70,6 \text{ kgm}^{-3}$. Η θερμική μόνωση της δεξαμενής παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην πρακτικότητα αυτής της μεθόδου.

Το μόριο του υδρογόνου συνίσταται από δύο πρωτόνια και δύο ηλεκτρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη, εκτός από τα ηλεκτρονικά σπινς και τα πυρηνικά, οδηγούμαστε στο διαχωρισμό των μορίων υδρογόνου σε δύο ομάδες. Ανάλογα με το ολικό σπιν του πυρήνα, έχουμε και δύο διαφορετικά είδη υδρογόνου. Αν $I=0$ (αντιπαράλληλα πυρηνικά σπινς) έχουμε το λεγόμενο παρά-υδρογόνο και για $I=1$ (παράλληλα πυρηνικά σπινς) το ορθό-υδρογόνο. Σε θερμοκρασίες δωματίου, το 25% του υδρογόνου βρίσκεται στην πάρα μορφή του και το υπόλοιπο 75% στην ορθό μορφή. Οι δύο αυτές μορφές διαφέρουν στην ενέργεια κι επομένως στις φυσικές ιδιότητες τους. Η θερμοκρασία τήξης και βρασμού του παρα-υδρογόνου διαφέρουν κατά $0,1 \text{ }^{\circ}\text{K}$ από αυτές του όρθο-υδρογόνου. Όταν το υδρογόνο ψύχεται από τη θερμοκρασία δωματίου στη θερμοκρασία βρασμού ($21,2 \text{ }^{\circ}\text{K}$), το όρθο-υδρογόνο από το αρχικό ποσοστό του 75% μειώνεται σε 50%, αρχικά σε θερμοκρασία $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$ και σε 0,2% στους $21,2 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Η μετατροπή από τη μια μορφή στην άλλη είναι εξαιρετικά αργή, με χρόνο ημιζωής της μετατροπής μεγαλύτερο από έτος για τη θερμοκρασία των $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Η μετατροπή

αυτή είναι εξώθερμη και η θερμότητα η οποία παράγεται εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Μέχρι τους 77 °K αυξάνεται, όσο η θερμοκρασία μειώνεται, ενώ για ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες παραμένει σταθερή.

Η συνέπεια των παραπάνω είναι, ότι αν αρχικά αποθηκευτεί υγρό υδρογόνο σε κάποια δεξαμενή κατά τη μετατροπή από το ένα είδος υδρογόνου στο άλλο, θα εκλυθεί θερμότητα η οποία θα προκαλέσει την εξάτμιση του υγρού υδρογόνου. Για να αποφευχθεί αυτό, η μετατροπή επιταχύνεται καταλυτικά από κατάλληλες επιφάνειες παραμαγνητικών υλικών (όπως βιολφράμιο, νικέλιο, οξείδιο του χρωμίου). Η διαδικασία μπορεί να κρατήσει μέχρι και μερικά λεπτά, ενώ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου παραμένει ανεπηρέαστος.

Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι τα μεγάλα ποσά ενέργειας που πρέπει να καταναλωθούν για την υγροποίηση του υδρογόνου για αυτό αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου δεν τίθεται θέμα κόστους, ενώ παράλληλα χρειάζεται να γίνει κατανάλωση του υδρογόνου σε μικρό χρονικό διάστημα, όπως σε διαστημικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 4^ο

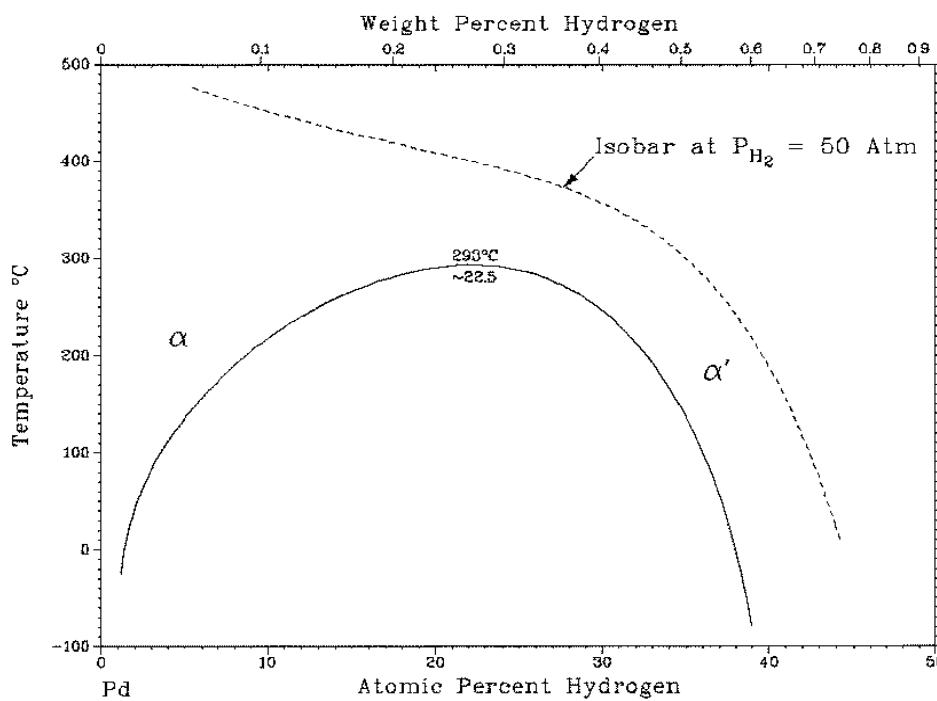
Αποθήκευση υδρογόνου σε μέταλλα και υδρίδια μετάλλων

4.1 Φαινόμενα Υδρογόνωσης

4.1.1 Το σύστημα Pd-H

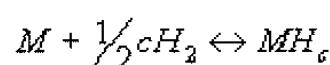
Προκειμένου να κατανοήσουμε τις αρχές στις οποίες στηρίζεται η αποθήκευση υδρογόνου στα μέταλλα, χρειάζεται να κάνουμε μια σύντομη παράθεση των φαινομένων που συμβαίνουν κατά την υδρογόνωση.

Η αποθήκευση υδρογόνου σε ένα μέταλλο γίνεται με την εισχώρηση του ατομικού υδρογόνου στις ενδόθετες θέσεις της κρυσταλλικής δομής του μετάλλου. Για μία πρώτη προσέγγιση, θα θεωρήσουμε το σύστημα Pd-H, μιας και το συγκεκριμένο σύστημα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δραστικότητα επιφάνειας και την καλύτερη θερμοδυναμική συμπεριφορά σε σύγκριση με κάθε άλλο μέταλλο. Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται το διάγραμμα φάσης του συστήματος Pd-H.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα φάσης συστήματος Pd-H

Στην αρχή της απορρόφησης δημιουργείται μια ενδόθετη εισχώρηση του υδρογόνου στο στερεό (interstitial solid solution) και το υδρογόνο καταλαμβάνει τυχαίες ενδόθετες ή (ενδοπλεγματικές) θέσεις του μετάλλου (φάση α). Η αντίδραση που περιγράφει την ισορροπία μεταξύ της α φάσης και του αέριου υδρογόνου είναι η ακόλουθη:



όπου c η συγκέντρωση του υδρογόνου της α φάσης που εκφράζει το λόγο ατόμων υδρογόνου προς άτομα μετάλλου.

Από το Σχήμα 4.1 φαίνεται ότι μέχρι την κρίσιμη θερμοκρασία των 293K και διατηρώντας σταθερή την πίεση το Pd απορροφά υδρογόνο και ότι η ελάττωση της θερμοκρασίας μετά το κρίσιμο σημείο έχει σαν αποτέλεσμα την επιπλέον απορρόφηση υδρογόνου και τον σχηματισμό της φάση α'. Η νέα φάση α' είναι το λεγόμενο μεταλλικό υδρίδιο (metal hydride). Παρατηρώντας τις ισοβαρείς που παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η α' φάση προκύπτει μετά την αυξομείωση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση.

Στην περίπτωση του Pd-H και οι δύο φάσεις πριν και μετά την κρίσιμη θερμοκρασία κρυσταλλώνονται στην f.c.c δομή (κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα) αλλά έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υδρογόνο. Όταν η συγκέντρωση c του υδρογόνου στο μέταλλο είναι μικρή, μπορεί να δοθεί από τον τύπο που εκφράζει το νόμο του Sieverts:

$$c \approx K_s^{-1} \sqrt{p}$$

όπου K_s είναι η σταθερά του Sieverts και p η πίεση του αερίου. Το K_s δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\ln K_s = -\frac{\Delta S_s}{R} + \frac{\Delta H_s}{RT}$$

όπου ΔS_s και ΔH_s είναι η εντροπία και η ενθαλπία διαλύματος αντίστοιχα.

Μετά την κρίσιμη θερμοκρασία η ενθαλπία του διαλύματος μειώνεται. Αυτό ερμηνεύεται ποιοτικά από το γεγονός ότι το υδρογόνο καταλαμβάνει όλο και πιο πολλές ενδόθετες θέσεις (τετραεδρικές ή οκταεδρικές) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Έχοντας υπόψη μας το νόμο των φάσεων του Gibbs [9]:

$$F = C - P + 2$$

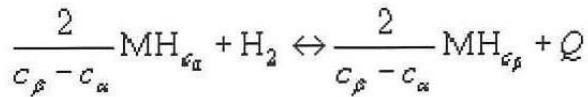
ο οποίος συνδέει τους βαθμούς ελευθερίας F ενός διαλύματος με τον αριθμό των συστατικών του διαλύματος C και τον αριθμό των φάσεων P διαπιστώνουμε ότι κατά τη συνύπαρξη των φάσεων α και α' οι βαθμοί ελευθερίας περιορίζονται σε μόλις έναν. Μετά και το σχηματισμό της α' φάσης, οι βαθμοί ελευθερίας γίνονται πάλι 2 και υπό σταθερή πίεση η θερμοκρασία αυξάνεται με την συγκέντρωση, όπως γινόταν και κατά την ύπαρξη μόνο της α φάσης.

4.1.2 Σχηματισμός μεταλλικών υδριδίων

Γενικεύοντας σε σχέση με όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, η υδρογονωμένη και η μη υδρογονωμένη φάση δεν κρυσταλλώνονται υποχρεωτικά στο ίδιο

πλέγμα. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το σύστημα Ti-H με την α φάση (μη υδρογονωμένη) να κρυσταλλώνεται σε κυβικό χωροκεντρωμένο πλέγμα b.c.c. ενώ η β φάση (υδρογονωμένη) σε κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα f.c.c.

Η αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό της φάσης β του υδριδίου (συγκέντρωσης c_β) από την α φάση (συγκέντρωσης c_α) είναι η ακόλουθη:

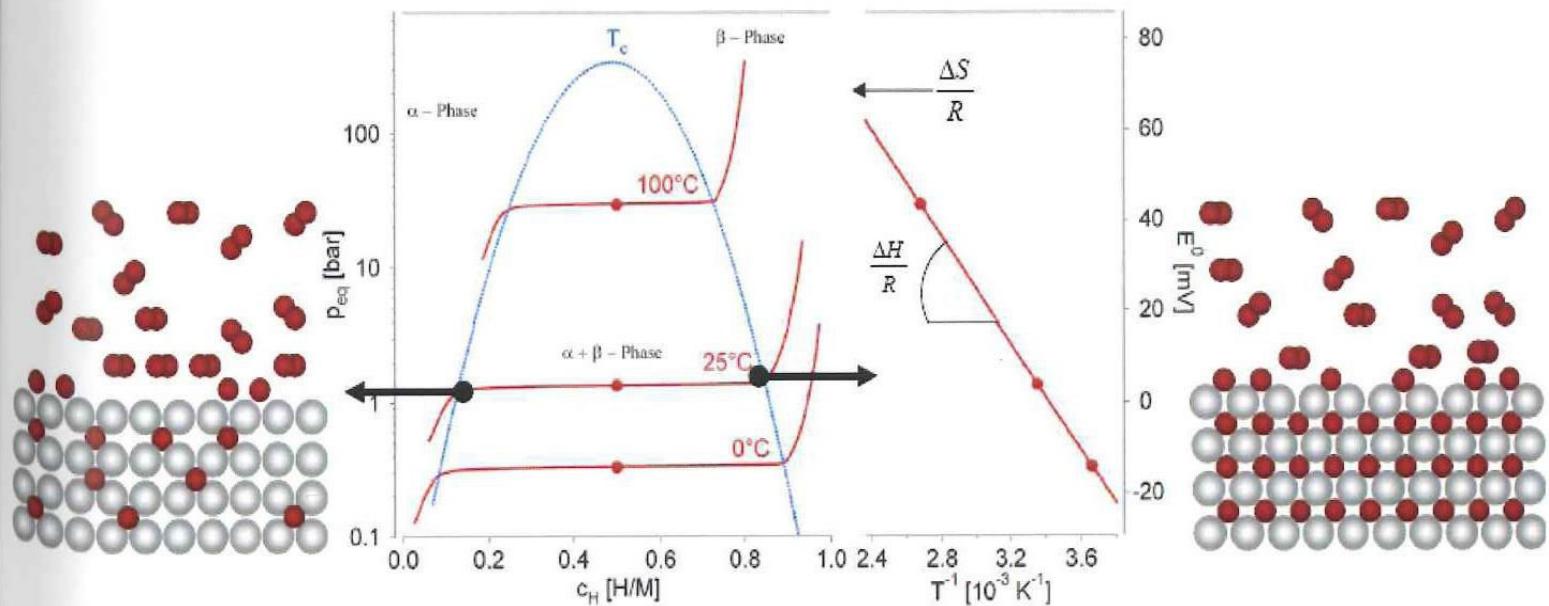


ενώ παράλληλα ισχύει η σχέση:

$$(c_\beta - c_\alpha) \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = c_\beta \Delta H_\beta - c_\alpha \Delta H_\alpha$$

όπου ΔH_α και ΔH_β είναι οι ενέργειες σχηματισμού της α και β φάσης αντίστοιχα. Το ποσό της θερμότητας Q το οποίο εκλύεται είναι ίσο με $Q = -\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} > 0$.

Στο Σχήμα 4.2 βλέπουμε τις ισόθερμες σε ένα διάγραμμα φάσης πίεσης–συγκέντρωσης κατά την αντιστρεπτή διαδικασία σχηματισμού και αποσύνθεσης ενός μεταλλικού υδριδίου [4-7]. Παρατηρούμε στα αριστερά την περιοχή της α φάσης (μη υδρογονωμένη φάση), στα δεξιά την περιοχή της β φάσης (υδρογονωμένη φάση) και ενδιάμεσα την περιοχή όπου οι δύο φάσεις συνυπάρχουν. Όπως φαίνεται η φάση β είναι η υδρογονωμένη φάση που προκύπτει από την α' φάση μετά την αύξηση της πίεσης σε σχέση με μια ισόθερμη καμπύλη (σταθερής θερμοκρασίας). Επίσης φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία το πλατό πίεσης -pressure plateau- (εκεί που υπάρχει και η α και η β φάση) αυξάνεται ενώ το ποσοστό απορρόφησης μειώνεται. Τα δύο βέλη δείχνουν την κατάσταση που ξεκινά η απορρόφηση (αριστερά) και εκεί που έχει ολοκληρωθεί (δεξιά).



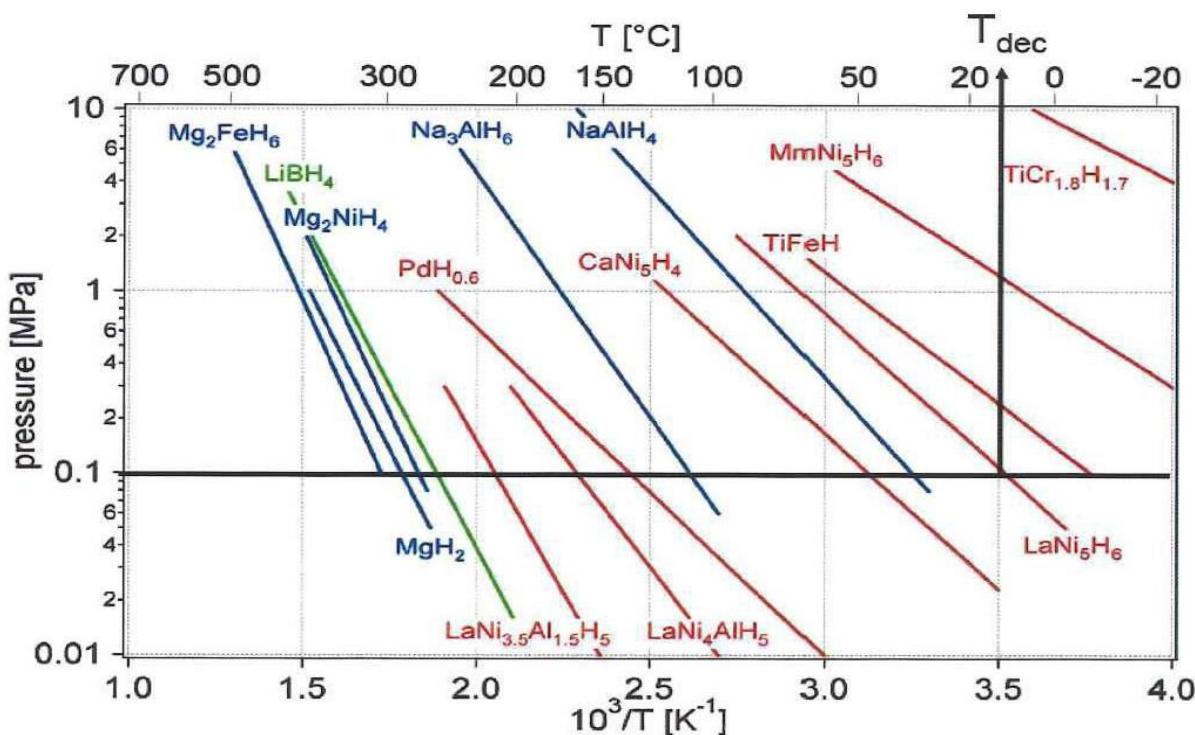
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα φάσης Van't Hoff του μεταλλικού υδριδίου [5]

Η σχέση που περιγράφει την μορφή του παραπάνω διαγράμματος είναι μια εξίσωση τύπου Van 't Hoff:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{eq}^0}\right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

Η μεταβολή της εντροπίας ΔS έχει να κάνει με την μετατροπή του υδρογόνου από μοριακή μορφή σε ατομικό υδρογόνο και είναι αρνητική για όλα τα συστήματα μεταλλικών υδριδίων και περίπου ίση με $\Delta S = -130 J \cdot K^{-1} mol^{-1}$.

Σε ημι-λογαριθμικό διάγραμμα $\ln p_{eq} - 1/T$ η παραπάνω σχέση είναι μια γραμμή που η κλίση της δίνει την κανονική διάφορα ενθαλπίας δια την σταθεράς R του αερίου. Η ακριβής τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας σχηματισμού ΔH , εξαρτάται από το υδρίδιο. Υδρίδια με μεγαλύτερη κλίση χαρακτηρίζονται από αρνητικότερη ΔH και επομένως για την αντιστρεπτή διαδικασία σχηματισμού ή αποσύνθεσης του μεταλλικού υδριδίου υπό κανονική πίεση θα πρέπει να απαχθεί ή να προσδοθεί αντίστοιχα περισσότερη θερμότητα. Αυτό το γεγονός καθορίζει και το μήκος του πλατό πίεσης και συνεπώς την περιοχή της αντιστρεψιμότητας της διεργασίας ρόφησης και εκρόφησης.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Van't Hoff [5]

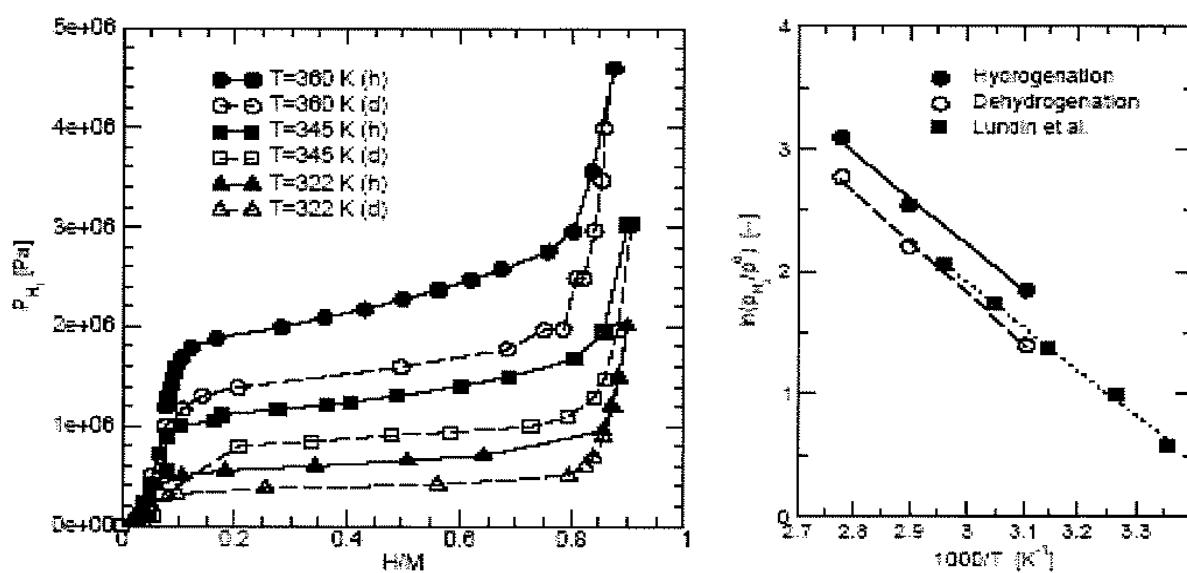
Ένα στοιχείο που είναι σημαντικό για τον χαρακτηρισμό των υδριδίων είναι και η σταθερότητα τους. Η σταθερότητα των υδριδίων έχει να κάνει με την θερμοκρασία στην οποία πρέπει να δοθεί το εκάστοτε πόσο θερμότητας (ανάλογα με το υδρίδιο) για να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση του υδρογόνου σε συγκεκριμένη πίεση. Στο διάγραμμα Van't Hoff του Σχήματος 4.3 φαίνεται η πίεση ισορροπίας p_{eq} (ίση με την πίεση στην περιοχή

συνύπαρξης των φάσεων α και β κατά το σχηματισμό του υδριδίου) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για διάφορα υδρίδια.

Παρατηρούμε ότι για πίεση ίση με την ατμοσφαιρική η θερμοκρασία εκρόφησης για το LaNi_5H_6 είναι 12°C . Έτσι αν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι μεγαλύτερη από 12°C τότε αυτό μπορεί να δράσει σαν πηγή θερμότητας ώστε να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση. Για αλλά υδρίδια για τα οποία σε ατμοσφαιρική πίεση η θερμοκρασία εκρόφησης είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος θα πρέπει να αναζητηθεί κάποια άλλη θερμική δεξαμενή που θα δρα ως πηγή θερμότητας έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση.

Στα πολύ σταθερά μεταλλικά υδρίδια για να εκροφηθεί το υδρογόνο απαιτούνται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες από 200°C ανάλογα βέβαια με το υλικό). Τα μεταλλικά υδρίδια που χρειαζόμαστε στις εφαρμογές πρέπει να απορροφούν και να εκροφούν όσο το δυνατό περισσότερο υδρογόνο σε σχετικά χαμηλές πιέσεις ($5\text{-}50 \text{ MPa}$) και θερμοκρασίες ($20\text{-}100^\circ\text{C}$) αλλά και να χαρακτηρίζονται από γρήγορη κινητική.

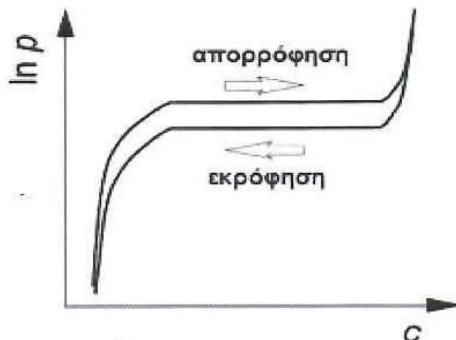
Στα σταθερά υδρίδια συγκαταλέγονται τα LiH , TiH_2 , CaH_2 , ZrH_2 ενώ χαρακτηριστικά παραδείγματα μη σταθερών, αποτελούν τα AlH_3 , LiAlH_4 . Οι πιέσεις που απαιτούνται στα τελευταία είναι τόσο υψηλές, όπου η υδρογόνωση των μετάλλων αυτών δεν μπορεί να είναι άμεση αλλά γίνεται εφικτή μόνο με τη βοήθεια ενδιάμεσων αντιδράσεων. Με τον ίδιον μηχανισμό λειτουργούν και αρκετά άλλα υδρίδια βασισμένα στις ενώσεις AlH_3 όπως τα LiAl_2H_7 , NaAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_2$ κ.α.



Σχήμα 4.4: Φαινόμενο υστέρησης κατά την απορρόφηση και εκρόφηση υδρογόνου στο LaNi_5 [6]

Η συμπεριφορά των πραγματικών υδριδίων κατά την υδρογόνωση και αφυδρογόνωση τους δεν είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω. Ένα ενδιαφέρον φαινόμενο που εμφανίζεται κατά την υδρογόνωση και την αφυδρογόνωση των πραγματικών υδριδίων είναι

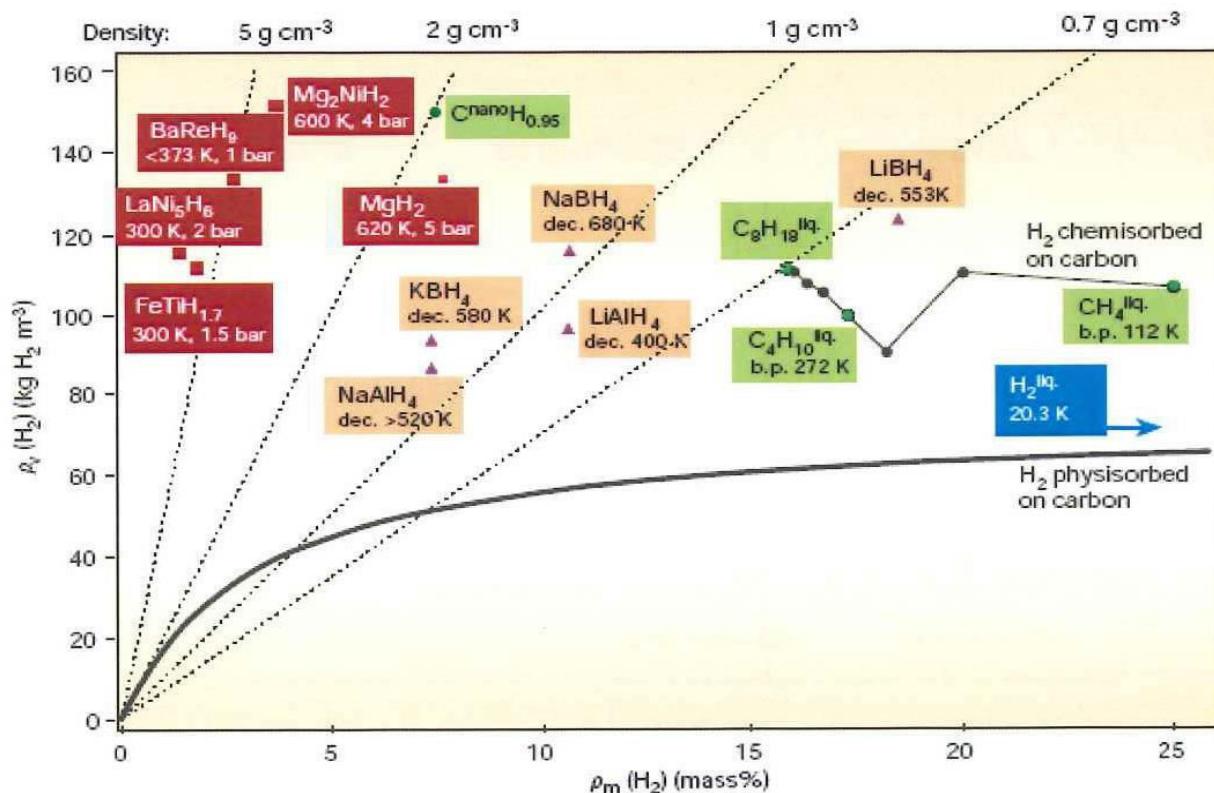
αυτό της υστέρησης που παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.4 και 4.5. Υστέρηση είναι το φαινόμενο όπου κατά την υδρογόνωση και αφυδρογόνωση η πίεση ισορροπίας (pressure plateau) δεν είναι ίδια. Η υστέρηση είναι ένα φαινόμενο που εξαρτάται από τις δομικές, μικροδομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος.



Σχήμα 4.5: Φαινόμενο υστέρησης κατά την απορρόφηση και εκρόφηση υδρογόνου

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο που παρατηρείται στα πραγματικά υδρίδια (Σχήμα 4.4) εκτός από την υστέρηση είναι η αύξηση της πίεσης σε σχέση με μια ισόθερμη καμπύλη κατά τον σχηματισμό της β' φάσης με αποτέλεσμα την ύπαρξη κλίσης του πλατό της πίεσης.

Το διάγραμμα στο Σχήμα 4.12, μας δίνει μια γενική εικόνα, για τα προβλεπόμενα από τη θεωρία, μέγιστα ποσά απορρόφησης.



Σχήμα 4.12 [4]

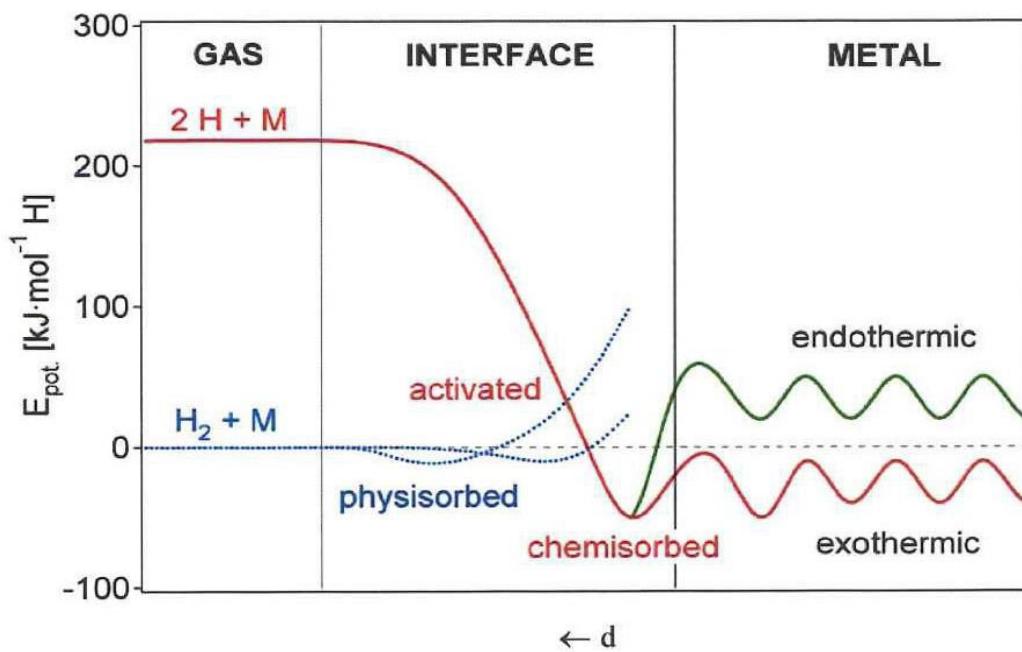
Το κάθε υδρίδιο που εμφανίζεται στο διάγραμμα, είναι τοποθετημένο βάση δύο ποσοτήτων, την περιεκτικότητα υδρογόνου σε αυτό κατά μάζα (οριζόντιος άξονας) και την πυκνότητα του υδρογόνου (κάθετο άξονας). Για συγκριτικούς λόγους στο διάγραμμα, φαίνονται επίσης τα αντίστοιχα διαγράμματα για κάποιες οργανικές ενώσεις, για μονόστρωμα

υδρογόνου προσροφημένο σε γραφίτη και του υγρού υδρογόνου. Συμπαιρένουμε πως τα πιο κατάλληλα υλικά για αποθηκευτική χρήση είναι αυτά όπου ανήκουν στο πάνω δεξιά μέρος του διαγράμματος αφού το βάρος της δεξαμενής που θα χρειαστεί για να αποθηκευτεί η ίδια ποσότητα υδρογόνου σε δοσμένο όγκο είναι μικρότερη.

4.1.3 Μηχανισμός απορρόφησης υδρογόνου από το μέταλλο

Παραπάνω εξετάσαμε τα φαινόμενα της υδρογόνωσης κάτω από την θεώρηση του διαγράμματος φάσεων Van't Hoff το οποίο αναφέρεται σε καταστάσεις ισορροπίας και άρα μέγιστης εντροπίας του συστήματος MH.

Στη πράξη όμως η διεργασία αποθήκευσης υδρογόνου σε κλίνες μεταλλικών υδριδίων δεν είναι ένα φαινόμενο που η εξέλιξη του λαμβάνει χώρα κατά την μετάβαση του συστήματος MH μέσα από μια σειρά διαδοχικών καταστάσεων θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στην ουσία η απορρόφηση του υδρογόνου σε κλίνες μεταλλικών υδριδίων είναι μια μετάβαση προς σταθερότερες ενεργειακές καταστάσεις μεγαλύτερης εντροπίας και εκδηλώνεται με μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος MH. Σε αυτήν την περίπτωση η απορρόφηση του υδρογόνου περιγράφεται από διάφορα θεωρητικά και ημι-εμπειρικά μοντέλα κινητικής.



Σχήμα 4.6: Δυναμική ενέργεια υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου [5]

Θέλοντας να προσεγγίσουμε αναλυτικότερα τη διαδικασία της απορρόφησης του υδρογόνου από μια καθαρή επιφάνεια μετάλλου, μπορούμε να τη χωρίσουμε σε επιμέρους στάδια. Για αυτόν τον διαχωρισμό χρησιμοποιούμε σαν σημείο αναφοράς το διάγραμμα του

Σχήματος 4.6 που εκφράζει τη σχέση δυναμικής ενέργειας του ατομικού και μοριακού υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση του από την επιφάνεια του μετάλλου [4,5].

Τα επιμέρους στάδια είναι:

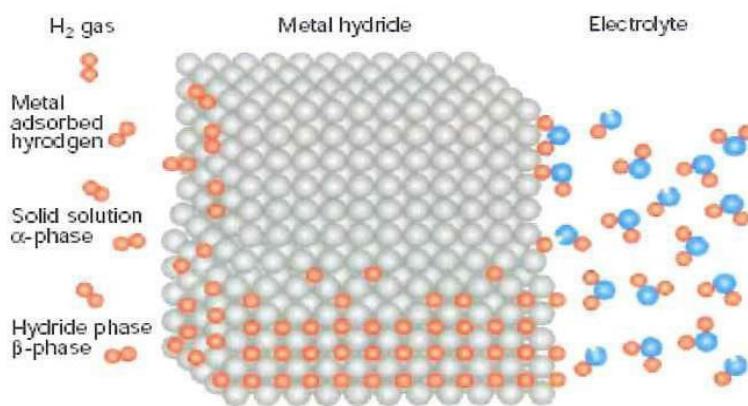
1. Μακριά από την επιφάνεια του μετάλλου η δυναμική ενέργεια του ατομικού υδρογόνου έχει μια ορισμένη τιμή που είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μοριακού υδρογόνου κατά τη ενέργεια διάσπασης.
2. Πλησιάζοντας στην ενδοεπιφάνεια έχουμε τη φυσική προσρόφηση του μοριακού υδρογόνου από το μέταλλο (ελάχιστο της καμπύλης). Αυτή η ελκτική αλληλεπίδραση οφείλεται στις αναπτυσσόμενες δυνάμεις Van Der Waals [3].
3. Για μικρότερες αποστάσεις το δυναμικό που βλέπει το μοριακό υδρογόνο λόγω της επιφάνειας απειρίζεται ενώ οι καμπύλες ατομικού και μοριακού τέμνονται σε κάποιο μεταβατικό σημείο. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ξεπεραστεί ένα ενεργειακό φράγμα προκειμένου να προχωρήσει η διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό. Το ενεργειακό αυτό φράγμα εξαρτάται από το πόσο ενεργοποιημένη είναι η επιφάνεια. Όσο μικραίνουν οι αποστάσεις, το μόριο χάνει συνεχώς κινητική ενέργεια ενώ ο δεσμός διασπάται. Το πόσο γρήγορα γίνεται αυτή η διάσπαση λέγεται ενεργοποίηση.
4. Μέσα στην επιφάνεια τα άτομα υδρογόνου αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν μια επιφανειακή φάση. Καθώς τα άτομα αυτά βρίσκουν κατάλληλα σημεία, εισχωρούν βαθύτερα στο μέταλλο.
5. Συνέπεια του παραπάνω βήματος είναι η διάχυση (diffusion) του υδρογόνου στις ενδόθετες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου.

Η ταχύτητα της όλης διαδικασίας απορρόφησης επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως η δομή του μετάλλου, η καθαρότητα της επιφάνειας, η παρουσία καταλυτών κ.τ.λ. Επίσης σημαντικό παράγοντα αποτελεί η μεταφορά θερμότητας, δεδομένου ότι ο σχηματισμός του υδριδίου είναι εξώθερμη διαδικασία. Επόμενο είναι, πως σε περίπτωση που η θερμότητα αυτή δεν διοχετεύεται αρκετά γρήγορα μακριά από το υδρίδιο να μειώνεται η ταχύτητα σχηματισμού του.

Τα παραπάνω σταδία μπορούν να περιγράψουν και την εκρόφηση υδρογόνου αντιστρέφοντας τα . Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι η ίδια ακριβώς διαδικασία χαρακτηρίζει την προσρόφηση, όχι μόνο του υδρογόνου από κάποιο μέταλλο, αλλά και άλλων στοιχείων όπως του οξυγόνου και του αζώτου. Στο αντίθετο άκρο βρίσκονται τα ευγενή αέρια, τα οποία δεν απορροφούνται από τα μέταλλα και τα κράματα τους.

Παραπάνω θεωρήσαμε την επιφάνεια του μετάλλου ως καθαρή, για το λόγο ότι στην αντίθετη περίπτωση όπου διάφορα οξείδια ή λοιπές προσμίξεις έχουν σχηματιστεί πάνω σε

αυτήν, η διαδικασία της απορρόφησης θα γινόταν δυσκολότερη και σε μικρότερο ποσοστό γιατί το οξυγόνο καταλαμβάνει ενεργές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σε μια τέτοια περίπτωση πρέπει να γίνει όσο το δυνατόν καλύτερη ενεργοποίηση (activation) του μετάλλου δηλαδή απομάκρυνση του οξυγόνου και διάσπαση του στρώματος των προσμίξεων, τα οποία εμποδίζουν τόσο την εισχώρηση του υδρογόνου στο μέταλλο, όσο και τη διαδικασία διάσπασης του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό στην επιφάνεια του. Η διάσπαση αυτού του επιφανειακού στρώματος προσμίξεων απαιτεί συνδυασμό κατάλληλης θερμικής διεργασίας με χρήση άντλησης και εφαρμογή πίεσης υδρογόνου (Σχήμα 4.7), αζώτου ή αργού επαναλαμβανόμενες φορές [7]. Παρακάτω περιγράφεται μια τυπική διαδικασία ενεργοποίησης.

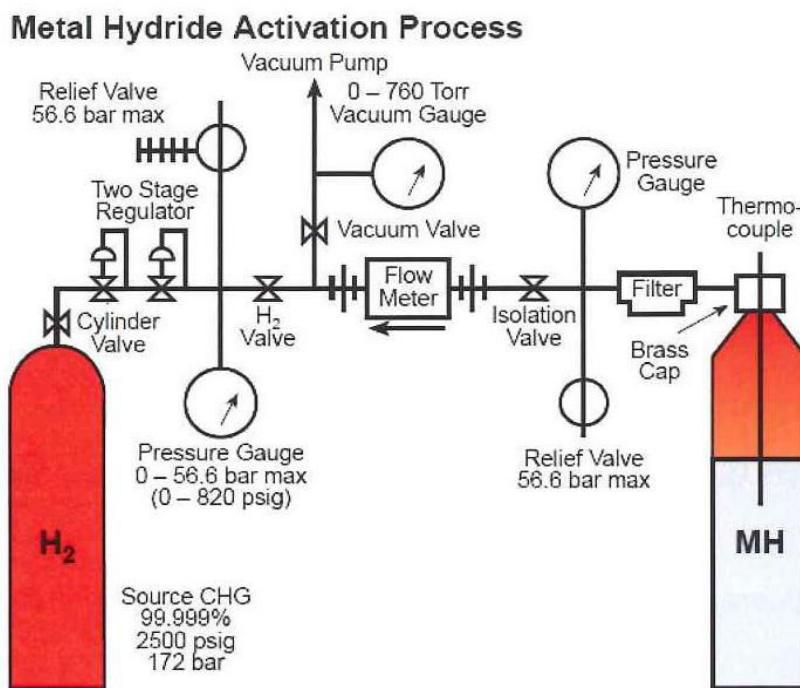


Σχ.4.7: Το αποροφούμενο υδρογόνο παρασύρει το οξυγόνο που βρίσκεται μέσα στο υλικό με μορφή υδρατμών Διαδικασία Ενεργοποίησης

- 1) Ο χώρος στον οποίο βρίσκεται το διαμεταλλικό υλικό M (container) αντλείται μέχρι να γίνει η πίεση στο εσωτερικό περίπου 10^{-2} mbar (περίπου 10 mTorr) με μία απλή μηχανική αντλία
- 2) Σταματάμε την άντληση και «φορτώνουμε» τον χώρο του container με 5 bar (μπορεί και 30 – ανάλογα το M) καθαρό υδρογόνο (99.999% και καλύτερο αν βρούμε) στην θερμοκρασία δωματίου.
- 3) Κλείνουμε την παροχή υδρογόνου και αντλούμε πάλι το container ώστε να ολοκληρωθεί ο πρώτος κύκλος ξεπλύματος.
- 4) Επαναλαμβάνουμε την «φόρτωση» με 5 bar (μπορεί και 30-ανάλογα) υδρογόνο
- 5) Αντλούμε το υδρογόνο με την μηχανική αντλία μέχρι η πίεση να πάει στα 10^{-2} bar – 2° ξέπλυμα
- 6) Θερμαίνουμε το container σε ένα φούρνο που το τοποθετούμε στους 100-380 °C (ανάλογα το υλικό M) ενώ συνεχίζουμε να αντλούμε το υδρογόνο που «βγαίνει» από το διαμεταλλικό υλικό M και διάφορα άλλα αέρια (που μόλυνναν το υλικό) όπως υδρατμούς (H_2O), για περίπου 4 ώρες.

- 7) Κλείνουμε την αντλία και «φορτώνουμε σε εκείνη την θερμοκρασία (100-380 °C) με περίπου 5 bar (μπορεί και 30-ανάλογα το M) υδρογόνου και αφήνουμε το σύστημα για όσο χρόνο ισορροπήσει το σύστημα (δεν απορροφά άλλο υδρογόνο).
- 8) Αντλούμε – τρίτο ξέπλυμα
- 9) Επαναλαμβάνουμε την «φόρτωση» με υδρογόνο και την άντληση -4° ξέπλυμα
- 10) Μετά την εφαρμογή της κατάλληλης πίεσης (πλατό πίεσης απορρόφησης – εξαρτάται από το M) και ψύχουμε το σύστημα (container –MH) στην θερμοκρασία δωματίου (ή καλύτερα στον πάγο – 0 °C ή στο υγρό άζωτο – 80 K)
- 11) Αντλούμε και μετά εφαρμόζουμε 20-30 bar πίεσης υδρογόνου στην θερμοκρασία που επιθυμούμε να υδρογονώσουμε το υλικό – Μεταλλικό υδρίδιο.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαδοχική υδρογόνωση-αφυδρογόνωση οδηγεί στην μείωση της κοκκομετρίας του υλικού επειδή οι αναπτυσσόμενες στο κρυσταλλικό πλέγμα τάσεις έχουν ως συνέπεια την θραύση των κόκκων του υλικού.

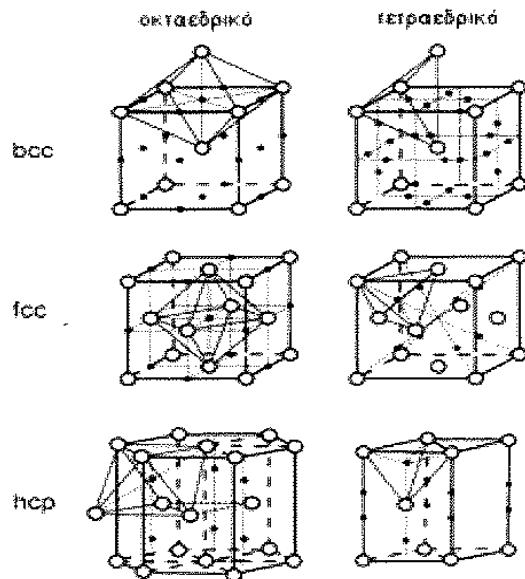


Σχήμα 4.8: Διεργασία ενεργοποίησης μεταλλικού υδριδίου

4.1.4 Το υδρογόνο στο μεταλλικό κρυσταλλικό πλέγμα

Το υδρογόνο στη φάση του υδριδίου στο μεταλλικό πλέγμα καταλαμβάνει το κέντρο των τετράεδρων (T) ή οκταέδρων (O) που σχηματίζονται από ένα άτομο του μεταλλικού πλέγματος και άλλων τριών ή εφτά (αντίστοιχα) γειτόνων του [5,7]. Σχηματική παράσταση των θέσεων αυτών σε b.c.c. (κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα), f.c.c. (κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα) και h.c.p. (μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα) πλέγματα

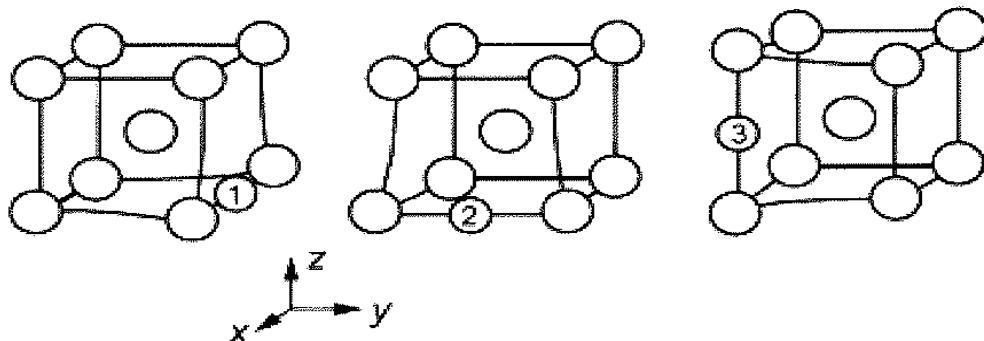
μετάλλων βλέπουμε παρακάτω στο Σχήμα 4.5. Με λευκές σφαίρες συμβολίζονται τα άτομα μετάλλου και με μαύρες μικρότερες το υδρογόνο.



Σχήμα 4.5: Οκταεδρική και τετραεδρική κατανομή σε πλέγματα b.c.c., f.c.c. και h.c.p.

Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι στο b.c.c. πλέγμα δεν καταλαμβάνονται όλες οι Τ θέσεις λόγω του ότι υπάρχει μια ελάχιστη απόσταση κατά την οποία ένα άτομο υδρογόνου μπορεί να πλησιάσει ένα άλλο. Αυτό ονομάζεται φαινόμενο παρεμπόδισης (blocking effect). Επιπλέον, τα άτομα υδρογόνου δεν είναι ακίνητα στις θέσεις που καταλαμβάνουν στο πλέγμα αλλά εκτελούν και αυτά, όπως και τα άτομα του μετάλλου, ταλαντωτική κίνηση γύρω από τη θέση ισορροπίας. Οι ενέργειες που χαρακτηρίζουν αυτή την κίνηση σε μια κατανομή Τ είναι μεγαλύτερες από αυτές σε μία κατανομή Ο και αυτό γιατί η κατανομή Ο χαρακτηρίζεται από μικρότερες ενδοατομικές αποστάσεις. Στο νικέλιο, το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς για την αποθήκευση του υδρογόνου, το υδρογόνο καταλαμβάνει Ο θέσεις.

Καθώς το υδρογόνο καταλαμβάνει ενδοπλεγματικές θέσεις απωθεί, μεταλλικά άτομα ασκώντας πιέσεις στο πλέγμα και διευρύνοντάς το (Σχήμα 4.6).



Σχήμα 4.6: Οι λευκές σφαίρες στις ακμές και το κέντρο παριστάνουν μεταλλικά άτομα ενώ οι μικρότερες αριθμημένες σφαίρες άτομα υδρογόνου

Υποθέτοντας πως η διεύρυνση είναι ισοτροπική, όπως και ισχύει στα f.c.c. πλέγματα η σχετική μεταβολή του όγκου δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right) = 3 \lambda \Delta c = \left(\frac{\Omega_H}{\Omega} \right) \Delta c$$

όπου $\Delta V / V$ είναι η σχετική μεταβολή του όγκου, α η σταθερά του πλέγματος, Ω_H ο ατομικός όγκος του υδρογόνου και Ω ο ατομικός όγκος του μετάλλου. Για το λ ισχύει

$$\lambda = \frac{\Delta \alpha}{(a \Delta c)}$$

και δίνει τη σχετική μεταβολή του α που προκαλείται από την μεταβολή στη συγκέντρωση Δc (με $c = [H]/[M]$).

Το πλέγμα ωστόσο δεν διευρύνεται το ίδιο προς όλες τις κατευθύνσεις για b.c.c πλέγματα. Αντιθέτως η διεύρυνση αυτή του πλέγματος χαρακτηρίζεται από ανισοτροπία. Στην κατανομή τύπου O για παράδειγμα τα δύο πλησιέστερα άτομα μετάλλου απομακρύνονται από το άτομο του υδρογόνου, ενώ οι επόμενοι τέσσερις γείτονες πλησιάζουν. Οι δύο μετατοπίσεις δεν λαμβάνουν την ίδια έκταση και υπερισχύει η πρώτη και τότε η παράμετρος λ πρέπει να θεωρηθεί τανυστής.

4.1.5 Διάχυση υδρογόνου

Το υδρογόνο διαχέεται γρηγορότερα από οποιαδήποτε άλλο στοιχείο στα μέταλλα. Χαρακτηριστικά, στο σύστημα $V - H$ ο συντελεστής διάχυσης D , σε θερμοκρασία δωματίου, ισούται με $5 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$, εφάμιλλος με αυτόν των υγρών.

Θα εξετάσουμε σε αυτό το σημείο τη διάχυση του υδρογόνου μέσα στο μέταλλο με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Καταρχάς, αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- Μελετώντας τη διάχυση σε ένα μικρό τμήμα του υλικού. Αυτό γίνεται προσδιορίζοντας τις αρχές που διέπουν τη μετακίνηση ενός ατόμου υδρογόνου από τη θέση που βρίσκεται σε κάποια γειτονική.
- Μελετώντας τη διάχυση του σε μεγάλη κλίμακα, δηλαδή την κίνηση του μέσα σε όλο τον όγκο του στερεού.

Υιοθετώντας τη δεύτερη προσέγγιση, θεωρούμε μία λεπτή μεμβράνη πάχους l μέσα στο υλικό. Η συγκέντρωση του υδρογόνου $C(x,t)$ σε απόσταση x από τη μεμβράνη σε χρόνο t δίνεται από τη λύση του δεύτερου νόμου του Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

η οποία είναι

$$\frac{C(x,t)}{C_o} = 1 - \frac{x}{l} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \left[-D \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t \right]$$

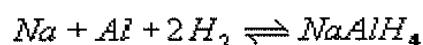
όπου D ο συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου, εξαρτώμενος από τη θερμοκρασία. Η επιφανειακή συγκέντρωση C_o , δίνεται από το νόμο του Sieverts $C_o \approx K_s^{-1} \sqrt{p}$. Παρατηρούμε ότι για $t = \infty$, το $C(x,t)$ γίνεται γραμμική συνάρτηση του x . Η ροή του υδρογόνου J , στην άλλη πλευρά της μεμβράνης, είναι ανάλογη με την χωρική βαθμίδα της συγκέντρωσης. Πιο συγκεκριμένα έχουμε από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$J|_{x=l} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} = \frac{DC_o}{l} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[-D \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t \right] \right\}$$

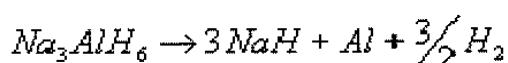
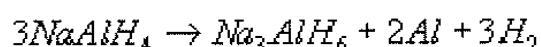
Παρατηρούμε ότι για $t = \infty$ το J αποκτά σταθερή τιμή και ίση με $\frac{DC_o}{l}$.

4.1.6 Σύνθετα συμπλοκοποιημένα μεταλλικά υδρίδια

Τα σύνθετα συμπλοκοποιημένα μεταλλικά υδρίδια (complex metal hydrides) χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στα σύνθετα διαμεταλλικά υδρίδια μεταβατικών μετάλλων και στα σύνθετα υδρίδια αλκαλικών μετάλλων και γαιών [5]. Τυπικά παραδείγματα της πρώτης κατηγορίας είναι το Mg_2FeH_6 ή το Mg_2NiH_4 . Τα υλικά της δεύτερης κατηγορίας περιγράφονται από το γενικό τύπο $M(M'H_4)_n$ όπου M , είναι ένα μέταλλο της IA ή της IIA ομάδας δηλαδή κάποιο από τα Li , Na , K , Mg και το M' , στοιχείο της IIB ομάδας, δηλαδή B ή Al . Αυτά τα σύνθετα υλικά απορροφούν υψηλές ποσότητες υδρογόνου αλλά είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σύνθετου συμπλοκοποιημένου μεταλλικού υδριδίου, αποτελεί το $NaAlH_4$, με περιεκτικότητα σε υδρογόνο 7,5% κατά βάρος. Το $NaAlH_4$ μπορεί να συντεθεί άμεσα από νάτριο, αλουμίνιο και υδρογόνο κάτω από υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες κατά την ακόλουθη αντίδραση:



Η αποσύνθεση πάλι του $NaAlH_4$ γίνεται σε δύο στάδια, τα οποία περιγράφονται από τις αντιδράσεις:



Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι οι παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να επιταχυνθούν με την παρουσία τιτανίου (Ti) ή άλλων στοιχείων και με παράλληλη μείωση στην πίεση και θερμοκρασία.

4.2 Νανοκρυσταλλικά μεταλλικά υδρίδια

4.2.1 Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου

Κάποιοι από τους λόγους που κάνουν τα μεταλλικά υδρίδια δύσχρηστα είναι η χαμηλή κινητική, οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και η υψηλή πίεση ισορροπίας. Επιπλέον, τα περισσότερα είναι αρκετά δραστικά, σχηματίζοντας στρώματα οξειδίων στην επιφάνεια τους, με συνέπεια την ανάγκη ενεργοποίησης.

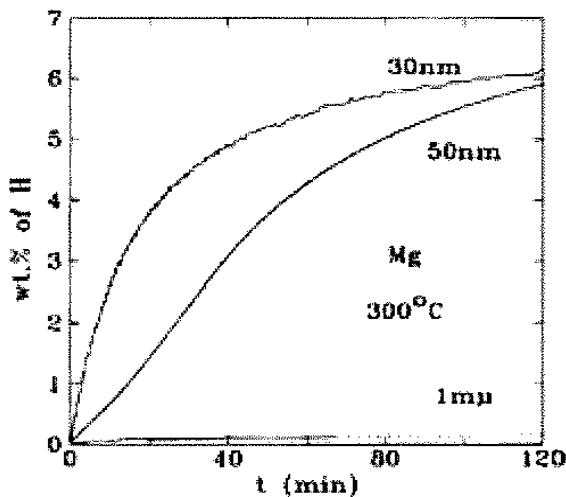
Η έρευνα πάνω στις αποθηκευτικές ικανότητες των υδριδίων, στοχεύει κυρίως στη βελτίωση των κινητικών μηχανισμών κατά την απορρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου καθώς και στην αποφυγή φαινόμενων αποσάθρωσης (degradation) του υλικού κατά συνεχής κύκλους υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης.

Γενικά, έχοντας υπόψη μας τα παραπάνω, ένα υδρίδιο μετάλλου προκειμένου να έχει πρακτική εφαρμογή στην αποθήκευση υδρογόνου πρέπει, να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Υψηλή ικανότητα απορρόφησης και αντιστρεψιμότητας.
- Υψηλή κινητική υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης.
- Εύκολη ενεργοποίηση.
- Χαμηλούς ρυθμούς γήρανσης λόγο των κύκλων φόρτισης - εκφόρτισης με υδρογόνο.

Μόνο τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον για τα υδρίδια μετάλλου ανανεώθηκε ως μέσο για την αποθήκευση υδρογόνου, πράγμα το οποίο οφείλεται εκτός των άλλων και στα βελτιωμένα χαρακτηριστικά τους, τα οποία προκύπτουν με την ανάπτυξη της κατάλληλης μικροδομής/ μικροχημείας στην νανοκλίμακα. Η παρουσίαση, επομένως, των αποθηκευτικών ικανοτήτων των υδριδίων παρακάτω, θα γίνει κάτω από αυτό το πλαίσιο.

Το αποτέλεσμα της μείωσης του μεγέθους των κόκκων των υλικών που αναφέρθηκαν παραπάνω στην κλίμακα του νανομέτρου, αποτελεί και τη λύση στην κινητική της απορρόφησης υδρογόνου (δηλαδή στη ταχύτητα διάχυσης του υδρογόνου στο μέταλλο και κατάληψης θέσεων ανάμεσα στα μεταλλικά άτομα). Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4.7) βλέπουμε πως επηρεάζονται οι χρόνοι υδρογόνωσης του Mg για διάφορα μεγέθη κόκκων.

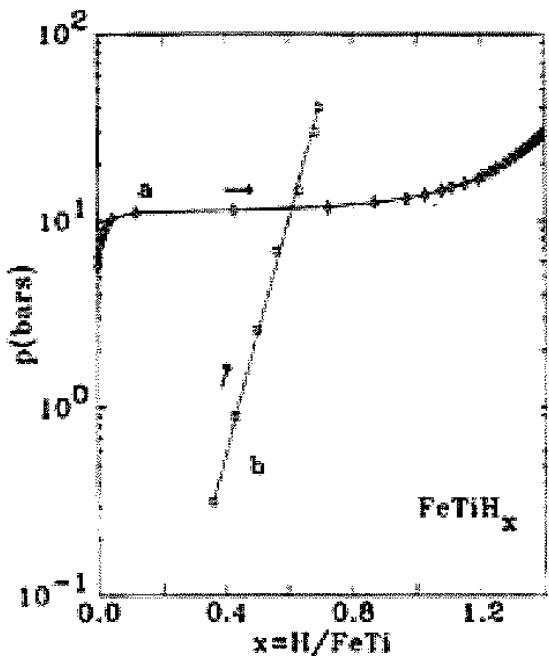


Σχήμα 4.7: Χρόνοι υδρογόνωσης Mg συναρτίσει του μεγέθους των κόκκων

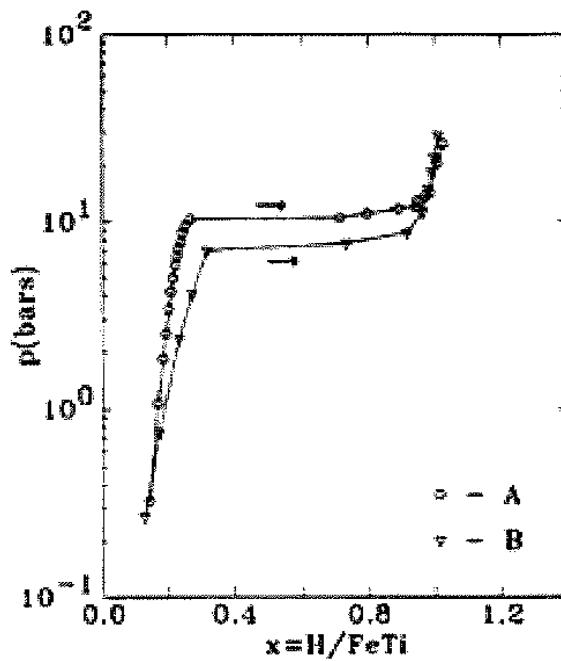
Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα ο χρόνος υδρογόνωσης του Mg γίνεται ελάχιστος για μια μέση τιμή του μεγέθους των κόκκων. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε πολλά νανοδομημένα υδρίδια όπως τα $FeTi$, $LaNi_5$, Mg_2Ni . Μια τεχνική πολύ διαδεδομένη για την παρασκευή νανοκρυσταλλικών υδριδίων είναι η μηχανική άλεση ή μηχανική κραματοποίηση (mechanical alloying ή ball milling). Τα τελικά χαρακτηριστικά των νανοκρυσταλλικών μεταλλικών υδριδίων, καθορίζονται από τις ακριβείς συνθήκες κατεργασίας. Διαφορετικοί χρόνοι κατεργασίας με την παραπάνω μέθοδο οδηγούν σε διαφορετικά μεγέθη κόκκων, ακόμα και μέχρι στην αμορφοποίηση του υλικού.

Έχει παρατηρηθεί ότι τα όρια των κόκκων μπορούν να παγιδεύσουν τα άτομα υδρογόνου (θέσεις για αποθήκευση υδρογόνου) όταν αυτό βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις λειτουργούν σαν μονοπάτια για τη διάχυση του υδρογόνου μέσα στο υλικό (γρήγορη διάχυση). Επίσης, μεγάλο ποσοστό του υδρογόνου μπορεί να αποθηκευτεί και στο χώρο μεταξύ των ορίων κόκκων. Βλέπουμε έτσι πως ο ρόλος του χώρου μεταξύ των ορίων των κόκκων έχει διπλή λειτουργία, με τη μία να λειτουργεί εις βάρος της άλλης. Ένα άμορφο υλικό μπορεί να μην προσφέρεται για την αποθήκευση υδρογόνου ωστόσο η παρουσία άμορφης φάσης, η οποία περιβάλλει τη νανοκρυσταλλική, μπορεί να επιφέρει μείωση της απαιτούμενης εξωτερικής πίεσης (pressure plateau) που απαιτείται για τη απορρόφηση σε σύγκριση με αυτήν που χρειάζεται για την υδρογόνωση ενός μονοφασικού νανοκρυσταλλικού κράματος. Εξήγηση για αυτό, αποτελεί το ότι κατά την απορρόφηση το υδρογόνο καταλαμβάνει πρώτα τις θέσεις που προσφέρονται εντός της άμορφης φάσης με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου της τελευταίας. Αυτή όμως η αύξηση, με τη σειρά της, επιφέρει αύξηση στην πίεση που ασκείται από την άμορφη φάση στη νανοκρυσταλλική φάση η οποία περικλείεται από την πρώτη, με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερη πια εξωτερική πίεση, ώστε το υδρογόνο να διαχυθεί στο μέταλλο.

Παράδειγμα αυτού του φαινομένου αποτελεί το νανοκρυσταλλικό $FeTi$, με ποσοστά άμορφου φάσης της τάξης του 30%. Διαφορές μεταξύ του άμορφου και νανοκρυσταλλικού $FeTi$, καθώς και του $FeTi$ όπου συνυπάρχουν οι δύο αυτές φάσεις, βλέπουμε στα Σχήματα 4.8 και 4.9.



Σχήμα 4.8: P - c διάγραμμα νανοκρυσταλλικού $FeTi$ (a) και άμορφου (b)



Σχήμα 4.9: P - c διάγραμμα καθαρού νανοκρυσταλλικού $FeTi$ (A) και με άμορφες περιοχές (B)

Κατά την υδρογόνωση, δεδομένης πάντα της νανοκρυσταλλικής δομής των μετάλλων, μπορούμε να παρατηρήσουμε δύο διαφορετικές συμπεριφορές. Στην πρώτη περίπτωση, το μέγεθος των κόκκων του διμεταλλικού υλικού παραμένει συγκρίσιμο με το μέγεθος των κόκκων του αρχικού υλικού, αλλά μεγαλύτερο, όπως γίνεται στην περίπτωση του Mg_2NiH_4 . Αντιθέτως, στην περίπτωση του Mg, παρατηρούμε ότι το μέγεθος των κόκκων αυξήθηκε από τρεις έως και δέκα φορές. Ωστόσο, κατά την αφυδρογόνωση του, οι κόκκοι επέστρεψαν στην αρχική τους μορφή, και από αυτό το γεγονός, έχουμε μία εξήγηση για το γιατί το Mg έχει καλές επιδόσεις κατά συνεχής κύκλους υδρογόνωσης - αφυδρογόνωσης.

Καθώς βλέπουμε ότι σε κάποιες περιπτώσεις η νανοδομή των υλικών δεν διατηρείται κατά την υδρογόνωση, οδηγούμαστε στο να μελετήσουμε τη συμπεριφορά μηχανικά αλεσμένων υλικών, τα οποία έχουν ήδη υποστεί υδρογόνωση. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ακόμα μεγαλύτερες επιδόσεις, οι οποίες φτάνουν κάποιο όριο, που καθορίζεται από την ισχύ του δεσμού του υδρογόνου με τα άτομα του υλικού.

Προσμίζεις και ατέλειες στο πλέγμα, επίσης, ευνοούν τις συνθήκες απορρόφησης υδρογόνου, ανοίγοντας ακόμα περισσότερους δρόμους για τη διάχυση του υδρογόνου στο εσωτερικό του. Από τέτοιου είδους ατέλειες, εξάλλου, χαρακτηρίζονται όλα τα πραγματικά

υλικά. Ωστόσο αντίθετη είναι η επίδραση τους κατά τους συνεχείς κύκλους υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης, όπου το υλικό σταδιακά.

Ανοίγουμε μία παρένθεση σε αυτό το σημείο, και αναφέρουμε ότι μπορούμε να μελετήσουμε τη διάχυση του υδρογόνου, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, από δύο διαφορετικές απόψεις. Εξετάζοντας την, είτε στο πλαίσιο των άμεσα γειτονικών ατόμων, είτε μέσα από μία πιο ευρεία σκοπιά, στον πλήρη όγκο του υλικού.

Όσον αφορά τη μικρής εμβέλειας διάχυση του υδρογόνου, αυτή επηρεάζεται, πιο συγκεκριμένα, από σημειακές ατέλειες κρυσταλλικής δομής, όπως ενδοπλεγματικές ατέλειες, ατέλειες κενού ή ατέλειες λόγω αντικαταστάσεως των ατόμων του πλέγματος από προσμίξεις στην περίπτωση κραμάτων. Από ποσοτική σκοπιά, αναφέρουμε ότι η συγκέντρωση n_F των ενδοπλεγματικών ατελειών δίνεται από τη σχέση:

$$n_F = (N_I N)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{W_F}{k_B T}}$$

όπου N το πλήθος των ατόμων N_I , ο αριθμός των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών θέσεων, ενώ W_F , η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό μιας τέτοιας ατέλειας. Στη δεύτερη περίπτωση, η συγκέντρωση n_s των κενών δίνεται από τη σχέση

$$n_s = N e^{-\frac{W_s}{k_B T}}$$

όπου W_s η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό ενός τέτοιου κενού.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεγάλης εμβέλειας διάχυση επηρεάζεται από ευρείες ατέλειες στη δομή, όπως τα όρια των κρυσταλλιτών ή των φάσεων.

ΜΕΡΟΣ ΙΙ

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΚΛΙΝΗ LaNi₅

Κεφάλαιο 5^ο

Μοντελοποίηση, Προσομοίωση και Βελτιστοποίηση Διεργασίας Αποθήκευσης H₂

5.1 Εισαγωγή

Το περιβαλλοντικό πρόβλημα που συνδέεται με τις εκπομπές αέριων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς και η εξάντληση των ορυκτών ενέργειακών πόρων και κυρίως του πετρελαίου, έχει οδηγήσει στην αναζήτηση νέων καθαρών πηγών ενέργειας. Ένας μελλοντικός στόχος είναι η αντικατάσταση της βενζίνης από το υδρογόνο, ως καύσιμο για την πλειονότητα των μέσων μεταφοράς και κυρίως των επιβατικών αυτοκίνητων, τα οποία προβλέπεται να μετατραπούν σε ηλεκτροκίνητα [13],[14]. Η επίτευξη ενός τέτοιου στόχου όμως, εξαρτάται από την δυνατότητα επίλυσης ορισμένων προβλημάτων που σχετίζονται με την τεχνολογία υδρογόνου. Ένα από τα κύρια προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει η αυτοκινητοβιομηχανία, είναι αυτό της αποθήκευσης. Οι συμβατικές μέθοδοι αποθήκευσης, όπως είναι η συμπίεση του υδρογόνου και η υγροποίηση του, δεν είναι ουσιαστικά πρακτικές, αφού η πρώτη απαιτεί την χρήση πολύ βαριών δεξαμενών και η δεύτερη είναι πολύ ακριβή για να εφαρμοστεί σε ευρεία κλίμακα στα επιβατικά αυτοκίνητα. Η αποθήκευση υδρογόνου σε κλίνες μεταλλικών υδριδίων, φαίνεται να είναι μια μέθοδος αποθήκευσης ασφαλής και οικονομικά αποτελεσματική στο κοντινό μέλλον [15]. Αυτό οφείλεται στη σημαντικά χαμηλότερη πίεση λειτουργίας, σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που απαιτείται για τη συμπίεση του αέριου H₂, εξασφαλίζοντας έτσι λιγότερο βάρος και καλύτερη ασφάλεια.

Η μαθηματική μοντελοποίηση της αποθήκευσης υδρογόνου σε κλίνες μεταλλικών υδριδίων, έχει μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό την τελευταία δεκαετία. Ο Nasrallah και οι συνεργάτες του, παρουσίασαν μια σειρά από θεωρητικές μελέτες αποθήκευσης για το σύστημα LaNi₅-H₂ [16-18]. Για τις μελέτες αυτές αναπτύχθηκε δισδιάστατο μαθηματικό μοντέλο όπου περιγράφεται η μεταφορά μάζας, θερμότητας και ορμής σε κυλινδρική κλίνη που έχει πληρωθεί με LaNi₅. Επιπλέον, διεξήχθησαν μια σειρά από πειράματα για τον προσδιορισμό δεδομένων κινητικής και ισορροπίας για το σύστημα LaNi₅-H₂. Τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο με σκοπό την προσομοίωση της διεργασίας αποθήκευσης, έτσι ώστε να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα για τον καλύτερο σχεδιασμό της διεργασίας. Πιο πρόσφατες μελέτες επικεντρώθηκαν αφενός στην επίδραση του ρευστοδυναμικού πεδίου στη διεργασία [19-21] και αφετέρου στη μελέτη αποθήκευσης σε διαφορετικού τύπου μεταλλικά υδρίδια όπως είναι το Mg [22].

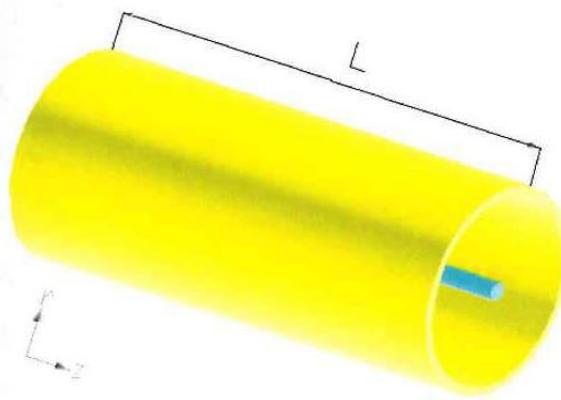
Η λειτουργία της κλίνης μεταλλικών υδριδίων για την αποθήκευση του υδρογόνου, παρουσιάζει μια σειρά από ενδιαφέρουσες προκλήσεις, όπως είναι η πιθανή ανάπτυξη υψηλών βαθμίδων θερμοκρασίας εξαιτίας της εξώθερμης αντίδρασης δέσμευσης του H_2 . Η ανάπτυξη τέτοιων υψηλών θερμοκρασιών είναι δυνατό να προκαλέσει διάφορα προβλήματα στη λειτουργία και την ασφάλεια της διεργασίας, όπως εκρήξεις, χαμηλή αποθηκευτική απόδοση, μεγάλους χρόνους λειτουργίας, κ.λ.π. Τα παραπάνω προβλήματα επιβάλλουν την ανάγκη ανάπτυξης κατάλληλης στρατηγικής στο βέλτιστο σχεδιασμό, τόσο του συστήματος αποθήκευσης, όσο και του συστήματος ψύξης το οποίο θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την απαγωγή της εκλυόμενης θερμότητας [12]. Για το σκοπό αυτό απαιτείται μια συστηματική μελέτη σχεδιασμού και ελέγχου της διεργασίας με χρήση σύγχρονων μεθόδων δυναμικής βελτιστοποίησης.

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε ένα λεπτομερές δισδιάστατο μαθηματικό μοντέλο, το οποίο περιγράφει τη διεργασία αποθήκευσης για το σύστημα $LaNi_5-H_2$. Συγκεκριμένα, μοντελοποιούνται λεπτομερώς τα φαινόμενα της μεταφοράς μάζας, θερμότητας και ορμής. Επιπλέον χρησιμοποιούνται χαρακτηριστικές ισόθερμοι και κινητικές δέσμευσης του H_2 από το $LaNi_5$ με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα [16-18]. Το σύστημα αποθήκευσης συνδέεται με ένα σύστημα ψύξης, το οποίο απάγει την θερμότητα που εκλύεται κατά την διεργασία της αποθήκευσης. Το ολοκληρωμένο μοντέλο παρέχει σημαντικές πληροφορίες και κατευθύνσεις στο κατάλληλο σχεδιασμό της διεργασίας, με στόχο την ελαχιστοποίηση του απαιτούμενου χρόνου αποθήκευσης με ρύθμιση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων, όπως είναι η πίεση φόρτισης, η μεταβολή της πίεσης φόρτισης στην είσοδο της κλίνης, ο συντελεστής συναγωγής, η αγωγιμότητα της κλίνης και το σύστημα εναλλαγής θερμότητας. Παράλληλα, λαμβάνονται υπόψη όλοι οι σχετικοί περιορισμοί που σχετίζονται με θέματα ασφάλειας, όπως είναι οι υψηλές θερμοκρασιακές βαθμίδες κ.λ.π.

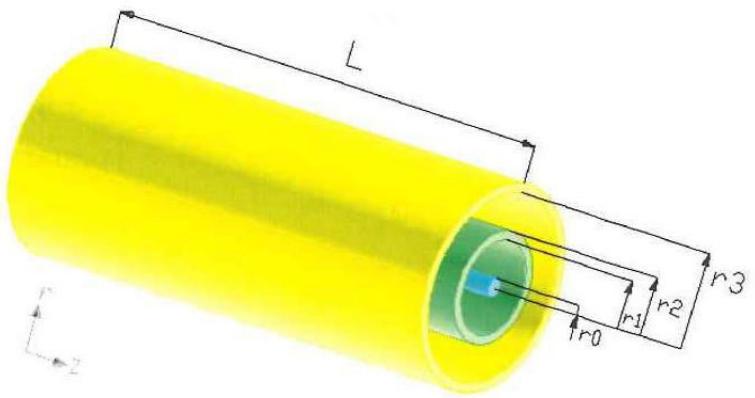
5.2 Το Μαθηματικό μοντέλο

Στην παρούσα εργασία εξετάζουμε την διεργασία αποθήκευσης υδρογόνου σε μια κυλινδρική κλίνη μεταλλικού υδριδίου $LaNi_5$. Τα σημαντικότερα μεγέθη που μας αφορούν σε αυτήν την διεργασία είναι ο χρόνος αποθήκευσης, η ποσότητα του υδρογόνου που αποθηκεύτηκε, η μέση και η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην κλίνη. Η αποθήκευση υδρογόνου σε μια κλίνη μεταλλικού υδριδίου είναι μια εξώθερμη αντίδραση που οδηγεί στην εμφάνιση υψηλών θερμοκρασιακών βαθμίδων. Επειδή όμως η αντίδραση χημικής δέσμευσης του υδρογόνου από το μεταλλικό υδρίδιο ευνοείται σε χαμηλές

θερμοκρασίες, χρησιμοποιούμε ένα σύστημα ψύξης για να απάγουμε την θερμότητα που παράγεται από την παραπάνω εξώθερμη αντίδραση, στοχεύοντας έτσι στην ανάπτυξη όσο το δυνατόν χαμηλότερων θερμοκρασιών και άρα στην αύξηση της απόδοσης αποθήκευσης. Σε πρώτη φάση, θεωρούμε ότι το σύστημα ψύξης που χρησιμοποιείται για την απαγωγή της θερμότητας είναι ένα Jacket που περιβάλλει την κλίνη και στη συνέχεια προχωράμε στην εισαγωγή ενός προσθέτου εναλλάκτη θερμότητας που έχει την μορφή κυλινδρικού δακτυλιδιού. Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 παρουσιάζονται κλίνες με απλό και σύνθετο σύστημα ψύξης.



Σχήμα 5.1: Κλίνη με σύστημα ψύξης εξωτερικό Jacket



Σχήμα 5.2: Κλίνη με σύστημα ψύξης εξωτερικό Jacket και ομόκεντρο εσωτερικό δακτύλιο

Το μαθηματικό μοντέλο που έχει χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή του φαινομένου της αποθήκευσης του υδρογόνου σε κυλινδρική κλίνη με μεταλλικό υδρίδιο, βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- Η αέρια φάση περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.
- Η θερμοκρασίες στην στερεά και αέρια φάση είναι πρακτικά ίσες κάθε στιγμή.
- Η πτώση πίεσης στην κλίνη στην αξονική και την ακτινική διεύθυνση είναι γραμμική συνάρτηση της ταχύτητας, σύμφωνα με τον νόμο του Darcy.
- Στο ισοζύγιο μάζας λαμβάνεται υπόψη η διασπορά σε αξονική και ακτινική διεύθυνση.

Στον κυλινδρικό αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, υπάρχουν δυο φάσεις η στερεά πορώδη φάση (μεταλλικό υδρίδιο) και η αέρια φάση (υδρογόνο). Επομένως, όλη η κλίνη είναι ένα ασυνεχές μέσο. Το γεγονός αυτό, καθιστά προβληματική την ανάλυση της ροής (εφαρμογή ισοζυγιών μάζας, ενέργειας και ορμής) σε μικροποσκοπική κλίμακα.

Είναι φανερό ότι αν τα παραπάνω ισοζύγια εφαρμοστούν σε στοιχειώδεις όγκους έλεγχου δV , με διαστάσεις συγκρίσιμες με εκείνες των πόρων (μικροκλίμακα), μια μεταβολή της παροχής στην κλίνη, θα είχε ως αποτέλεσμα έναν ασυνεχή χωρικά και τυχαίο χρονικά τρόπο μεταβολής της παροχής του ρευστού που εισέρχεται και εξέρχεται, σε μια σειρά

γειτονικών όγκων ελέγχου. Έτσι, τα παραπάνω ισοζύγια εφαρμόζονται σε μακροσκοπική κλίμακα, δηλαδή σε χωρικές διαστάσεις τέτοιες, που η χρήση μέσων τιμών να έχει φυσική σημασία. Κάθε όρος που εμφανίζεται στις διαφορικές εξισώσεις των ισοζυγίων ενέργειας μάζας και ορμής, είναι η μέση τιμή των αντίστοιχων τους μεγεθών σε μικροσκοπική κλίμακα.

Για την περιγραφή του φαινομένου της αποθήκευσης, χρησιμοποιούνται τα ισοζύγια μάζας ορμής και ενέργειας σε αδιάστατη μορφή. Στους πίνακες που ακολουθούν δίνονται οι μεταβλητές, οι παράμετροι και οι αδιάστατοι αριθμοί που χρησιμοποιούνται για την μαθηματική περιγραφή του φαινομένου της αποθήκευσης.

Αγγλικοί Συμβολισμοί	Περιγραφή	Μονάδα
C_{pg}	Θερμοχωρητικότητα αερίου	J/kg K
C_{ps}	Θερμοχωρητικότητα στερεού	J/kg K
E_α	Ενέργεια ενεργοποίησης	J/mole
h	Συντελεστής συναγωγής	W/m ² K
L	Μήκος κλίνης	m
M_g	Μοριακό βάρος αερίου	kg/mole
M_s	Μοριακό βάρος στερεού	kg/mole
R	Ακτίνα κλίνης	m
\mathfrak{R}	Παγκόσμια σταθερά ιδανικών αερίων	J/mole K
t_{res}	Χρόνος	sec
Ελληνικοί Συμβολισμοί	Περιγραφή	Μονάδα
ΔH	Ενθαλπία σχηματισμού αντίδρασης	J/mole
λ_g	Θερμική αγωγμότητα αερίου	W/m K
λ_s	Θερμική αγωγμότητα στερεού	W/m K
μ	Δυναμικό ιξώδες	kg/m s
v	Κινηματικό ιξώδες	m ² /s
ρ	Πυκνότητα	kg/m ³

Αδιάστατα Μεγέθη

Αγγλικοί Συμβολισμοί	Περιγραφή
Bi_z	Αριθμός Biot στην z-διεύθυνση
Bi_r	Αριθμός Biot στην r-διεύθυνση

HM^*	Ανοιγμένη Αναλογία ατόμων H/ μόριο LaNi ₅ (0-1)
HM	Αναλογία ατόμων H/ μόριο LaNi ₅ (0-6)
HM_{sat}	Αναλογία ατόμων H/ μόριο LaNi ₅ σε κορεσμό (6)
K_z	Διαπερατότητα στην z-διεύθυνση
K_r	Διαπερατότητα στην r-διεύθυνση
Le	Αριθμός Lewis
\hat{P}	Πίεση
\hat{P}_{eq}	Πίεση ισορροπίας
$Pe_{t,z}$	Αριθμός Peclet στην z-διεύθυνση
$Pe_{t,r}$	Αριθμός Peclet στην r-διεύθυνση
$Pe_{m,z}$	Αριθμός Peclet στην z-διεύθυνση
$Pe_{m,r}$	Αριθμός Peclet στην r-διεύθυνση
Re	Αριθμός Reynolds
\hat{r}	Ακτινική απόσταση
\hat{u}	Διάνυσμα ταχύτητας
W_0	Αδιάστατη παράμετρος
\hat{z}	Ακτινική απόσταση

Ελληνικοί Συμβολισμοί

	Περιγραφή
β	Αδιάστατη παράμετρος
γ	Αδιάστατη παράμετρος
δr	Ακτινικό πάχος
ε_a	Αδιάστατη ενέργεια ενεργοποίησης
ε	Πορώδες κλάσμα
θ	Θερμοκρασία
θ_c	Θερμοκρασία ψυκτικού
$\hat{\rho}$	Πυκνότητα αέριας φάσης
$\hat{\rho}_{sat}$	Πυκνότητα υδριδίου στο κορεσμό
τ	Χρόνος

Αφού έγινε μια περιγραφή των μεταβλητών, των παραμέτρων και των σταθερών που εμφανίζονται στο μαθηματικό μοντέλο, μπορούμε να προχωρήσουμε στην παρουσίαση των αντιστοιχών μαθηματικών εκφράσεων. Για τις αποδείξεις των εξισώσεων που παρατίθενται παρακάτω, παραπέμπουμε τον αναγνώστη στο Παράρτημα A.

Isoζύγιο Μάζας

Η αρχή διατήρησης της μάζας για το υδρογόνο H_2 , περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\hat{\rho} \hat{\mathbf{u}}) - \left(\frac{1}{\mathbf{Pe}_m} \right) \cdot \nabla^2 \hat{\rho} + W_0 \cdot \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \quad (5.1)$$

Όπου τ , είναι ο αδιάστατος χρόνος $\tau=L/u_0$, (L το μήκος της κλίνης και u_0 η ταχύτητα αναφοράς), $\hat{\mathbf{u}}$ το άνυσμα της ταχύτητας του αερίου, $\hat{\rho} = \rho / \rho_0$ η αδιάστατη πυκνότητα του υδρογόνου στην αέρια φάση, ρ_0 η πυκνότητα στην είσοδο της κλίνης ($z=0$), και $\hat{\rho}_s = \rho_s / \rho_{s0}$ η πυκνότητα του υδρογόνου που είναι δεσμευμένη στο μεταλλικό υδρίδιο.

\mathbf{Pe}_m και W_0 είναι αδιάστατοι αριθμοί που ορίζονται παρακάτω και είναι το πορώδες της κλίνης.

Isoζύγιο Ορμής (Νόμος Darcy)

Η αρχή διατήρησης της ορμής, για το αέριο υδρογόνο, περιγράφεται από την εξίσωση του Darcy [11]:

$$\hat{u}_z = -K_z \frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{z}} \quad (5.2a)$$

$$\hat{u}_r = -K_r \frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{r}} \quad (5.2b)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις: $\hat{P} = P / P_0$ είναι η πίεση του αερίου, P_0 η πίεση στην είσοδο και K_z , K_r είναι οι αδιάστατες διαπερατότητες της κλίνης. Επίσης, έχουμε θεωρήσει ότι η ταχύτητα του ρευστού έρχεται σε μόνιμη κατάσταση σε πολύ μικρότερες κλίμακες χρόνου, σε σχέση με την πίεση, την θερμοκρασία, καθώς και την πυκνότητα του υδρογόνου που βρίσκεται στην αέρια και στερεή φάση [23].

Συνολικό Isoζύγιο Ενέργειας

Η αρχή διατήρησης της ενέργειας περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{\partial(\hat{\rho}\theta)}{\partial \tau} + Le \frac{\partial(\hat{\rho}_s\theta)}{\partial \tau} - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\partial \hat{P}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\hat{\rho} \hat{\mathbf{u}} \theta) - \left(\frac{1}{\mathbf{Pe}_t} \right) \cdot \nabla^2 \theta - W_0 \beta \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \quad (5.3)$$

Όπου $\theta = T/T_0$ είναι η αδιάστατη θερμοκρασία αερίου και T_0 είναι η θερμοκρασία στην είσοδο της κλίνης. Le είναι ο αδιάστατος αριθμός Lewis που εκφράζει τον λόγο της θερμοχωρητικότητας του $LaNi_5$ προς την θερμοχωρητικότητα του αερίου.

Εξίσωση Κινητικής της Αντίδρασης

Η κινητική δέσμευσης του H₂ περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση [15-18],[19-22]:

$$(1 - \varepsilon) \cdot \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = C_a \cdot t_{res} \cdot \exp(-\varepsilon_a / \theta) \cdot \ln\left(\frac{\hat{P}}{\hat{P}_{eq}}\right) \cdot (\hat{\rho}_{sat} - \hat{\rho}_s) \quad (5.4)$$

Οπου \hat{P}_{eq} είναι η αδιάστατη πίεση ισορροπίας του συστήματος, $\hat{\rho}_{sat}$ είναι η μέγιστη πυκνότητα (κορεσμού) της κλίνης και ε_a η αδιάστατη ενέργεια ενεργοποίησης.

Εξίσωση Ισορροπίας (Νόμος του Van't Hoff)

Για την περίπτωση του συστήματος LaNi₅-H₂ η πίεση ισορροπίας δίνεται από την σχέση:

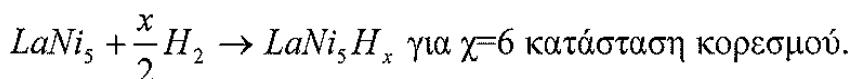
$$\hat{P}_{eq} = f(H/M) \times \exp\left[\frac{\Delta H}{\mathfrak{R}} \cdot \left(\frac{1}{(T_0 \cdot \theta)} - \frac{1}{T_{ref}} \right)\right] \quad (5.5)$$

Οπου η συνάρτηση $f(H/M)$ είναι η πίεση ισορροπίας στην θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} . Αυτή η συνάρτηση προσδιορίζεται συνδυάζοντας πειραματικά δεδομένα, με ένα πολυώνυμο n-οστού βαθμού [16-18]. Για την περίπτωση του LaNi₅, το πολυώνυμο αυτό είναι πέμπτου βαθμού και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$f(H/M) = [84.811 \cdot (HM^*) - 402.122 \cdot (HM^*)^2 + 908.541 \cdot (HM^*)^3 - 972.495 \cdot (HM^*)^4 + 395.754 \cdot (HM^*)^5]$$

όπου $HM^* = \frac{M_s}{6} \cdot \frac{\rho_s - \rho_{s0}}{\rho_{s0}}$ είναι ο αδιάστατος αριθμός που εκφράζει τον λόγο:

$$HM^* = \frac{\frac{gratH}{moleLaNi_5}}{\frac{gratH_{sat}}{moleLaNi_5}} = \frac{HM}{HM_{sat}} = \frac{HM}{6} \text{ και παίρνει τιμές από 0 έως 1.}$$



Καταστατική Εξίσωση Ιδανικών Αερίων

Θεωρήσαμε ότι το αέριο υδρογόνο συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο:

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \frac{P \cdot M_g}{\mathfrak{R} \cdot T} \\ \rho_0 &= \frac{P_0 \cdot M_g}{\mathfrak{R} \cdot T_0} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{\rho} = \frac{\hat{P}}{\theta} \quad (5.6)$$

Οπου: $\hat{\rho} = \frac{\rho}{\rho_0}$ και $\theta = \frac{T}{T_0}$ είναι η αδιάστατη πυκνότητα και η αδιάστατη θερμοκρασία.

Συνολική ποσότητα H₂ που αποθηκεύεται στο υλικό

Η συνολική ποσότητα υδρογόνου που αποθηκεύεται στο υλικό δίνεται από την ακόλουθη αδιάστατη σχέση:

$$M_{total}(t) = \frac{\int \int (\hat{\rho}_s - 1) \cdot r dr dz}{\int \int r dr dz} \quad [\text{kg H}_2 / \text{kg LaNi}_5] \quad (5.7)$$

Μέση Θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην κλίνη

Η μέση θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην κλίνη δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$DT_{avg}(t) = T_0 \cdot \frac{\int \int (\theta - 1) \cdot r dr dz}{\int \int r dr dz} \quad [\text{K}] \quad (5.8)$$

Μέγιστη Θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην κλίνη

Η μέση θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην κλίνη δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$DT_{max}(t) = T_0 \cdot max(\theta - 1) \quad [\text{K}] \quad (5.9)$$

Η αδιάστατη μορφή του παραπάνω μαθηματικού μοντέλου περιέχει κάποιες αδιάστατες παραμέτρους, οι οποίες προσδιορίζονται παρακάτω:

Αδιάστατοι Παράμετροι

$$W_0 = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\rho_{s0}}{\rho_0} \quad (5.10)$$

$$Le = \frac{W_0 \cdot C_{ps}}{C_{pg}} \quad (5.11)$$

$$\beta = \frac{-\Delta H}{C_{pg} \cdot M_g \cdot T_0} \quad (5.12)$$

$$K_z = \frac{K_0 \cdot P_0}{\mu \cdot u_0 \cdot L} \quad (5.13a)$$

$$K_r = \frac{K_0 \cdot P_0}{\mu \cdot u_0 \cdot R} \quad (5.13b)$$

$$\varepsilon_a = \frac{E_a}{\mathfrak{R} \cdot T_0} \quad (5.14)$$

$$\tau = \frac{t \cdot u_0}{L} \quad (5.15)$$

$$L_{am} = \varepsilon \cdot \lambda_g + (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s \quad (5.16)$$

$$Pe_{t,z} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot L}{L_{am}} \quad (5.17a)$$

$$Pe_{t,r} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot R}{L_{am}} \quad (5.17b)$$

$$Pe_{m,z} = \frac{\varepsilon u_0 L}{D_z} \quad (5.18a)$$

$$Pe_{m,r} = \frac{\varepsilon u_0 R}{D_r} \quad (5.18b)$$

$$Bi_z = \left(\frac{hL}{\lambda_e} \right) \quad (5.19a)$$

$$Bi_r = \left(\frac{hR}{\lambda_e} \right) \quad (5.19b)$$

$$\nabla C = \frac{\partial C}{\partial z} + \left(\frac{L}{R} \right) \hat{r} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} (\hat{r} C) \quad (5.20a)$$

$$\nabla^2 C = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \left(\frac{L}{R} \right) \hat{r} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial C}{\partial \hat{r}} \right) \quad (5.20b)$$

5.2.1 Κλίνη με σύστημα ψύξης εξωτερικό Jacket

Οριακές και Αρχικές Συνθήκες

Θεωρούμε μια κλίνη μεταλλικού υδρίδιου που περιβάλλεται από ένα σύστημα ψύξης τύπου Jacket, στο οποίο ρέει ψυκτικό υγρό σταθερής θερμοκρασία $\theta_c = T_c / T_0$. Επίσης θεωρούμε ότι στον όγκο του κυλίνδρου με ακτίνα $R_0 = 0.1$ R ή $r_0 = R_0/R = 0.1$, δεν υπάρχει μεταλλικό υδρίδιο. Παρακάτω δίνονται οι οριακές συνθήκες στην είσοδο και στα τοιχώματα της κλίνης, καθώς και οι αρχικές συνθήκες της διεργασίας.

Είσοδος κλίνης ($z=0$):

$$\hat{P} = f(\tau) \quad (5.21a)$$

$$\theta = 1 \quad (5.21b)$$

Έτσι από την καταστατική εξίσωση προκύπτει:

$$\hat{\rho} = \frac{\hat{P}}{\theta} = f(\tau) \quad (5.21c)$$

Όπως φαίνεται, οι οριακές συνθήκες στην είσοδο της κλίνης μπορούν να μεταβάλλονται με τον χρόνο. Σε αυτήν την εργασία, εξετάστηκαν έξη περιπτώσεις οριακών συνθηκών για την μεταβολή της πίεσης στην είσοδο της κλίνης (Inlet Pressure History).

Αξονική απόσταση ($z=1$):

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{z}} = 0 \quad (5.22a)$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \hat{z}} = Bi_z (\theta - \theta_c) \quad (5.22b)$$

$$\hat{u}_z = \hat{u}_r = 0 \quad (5.22c)$$

Ακτινική απόσταση ($r=r_0$):

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{r}} = 0 \quad (5.23a)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (5.23b)$$

$$\hat{u}_z = \hat{u}_r = 0 \quad (5.23c)$$

Ακτινική απόσταση ($r=1$):

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{r}} = 0 \quad (5.24a)$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} = Bi_r (\theta - \theta_c) \quad (5.24b)$$

$$\hat{u}_z = \hat{u}_r = 0 \quad (5.24c)$$

Αρχικές Συνθήκες ($t=0$)

Θεωρούμε ότι η κλίνη δεν περιέχει υδρογόνο και βρίσκεται σε θερμοκρασία ίση με την θερμοκρασία εισόδου. Επίσης, θεωρούμε ότι η πίεση που επικρατεί στη κλίνη είναι στην αρχή ίση με την πίεση ισορροπίας, η οποία αντιστοιχεί σε μια παρά πολύ μικρή ποσότητα δεσμευμένου υδρογόνου ($HM^*=1 \cdot 10^{-3}$), ώστε να αποφύγουμε τυχόν αριθμητικής φύσεως προβλήματα κατά την προσομοίωση.

5.2.2 Κλίνη με σύστημα ψύξης εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο Οριακές και Αρχικές Συνθήκες

Στοχεύοντας στην βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας αποθήκευσης, εισάγουμε στο προηγούμενο τύπο κλίνης ένα επιπρόσθετο σύστημα ψύξης πέρα του εξωτερικού Jacket. Το νέο σύστημα ψύξης επιλέχθηκε να είναι ένας ομόκεντρος εσωτερικός δακτύλιος. Στην περίπτωση αυτή απαιτούνται επιπλέον οριακές συνθήκες οι οποίες να αναφέρονται στην μετάδοση θερμότητας, που λαμβάνει χώρα στα όρια του νέου συστήματος ψύξης. Αυτές οι οριακές συνθήκες είναι οι εξής:

Ακτινική απόσταση ($r=r_1$):

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial r} = 0 \quad (5.25a)$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial r} = Bi_{r_1}(\theta - \theta_c) \quad (5.25b)$$

$$\hat{u}_z = \hat{u}_r = 0 \quad (5.25c)$$

Ακτινική απόσταση ($r=r_2$):

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial r} = 0 \quad (5.26a)$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial r} = Bi_{r_2}(\theta - \theta_c) \quad (5.26b)$$

$$\hat{u}_z = \hat{u}_r = 0 \quad (5.26c)$$

5.3 Εξεταζόμενοι παράμετροι της προσομοίωσης

Τα σημαντικότερα μεγέθη που πρέπει να βελτιστοποιηθούν σε μια διεργασία αποθήκευσης υδρογόνου, είναι ο χρόνος αποθήκευσης, η ποσότητα του υδρογόνου που αποθηκεύτηκε, η μέση και η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην κλίνη. Όπως αναφέρθηκε, στόχος της παρούσας εργασίας είναι να εξεταστεί η επίδραση που έχει στα παραπάνω μεγέθη η μεταβολή κάποιων σχεδιαστικών και λειτουργικών παραμέτρων. Αυτές οι παράμετροι είναι ο τύπος της κλίνης (χωρίς επιπρόσθετο σύστημα ψύξης -Bed 1- ή με επιπρόσθετο σύστημα ψύξης -Bed 2-), το σύστημα ψύξης (θέση εσωτερικού δακτυλίου), η γεωμετρία της κλίνης (R/L), η πίεση φόρτισης (P_0), η μεταβολή της πίεσης στην είσοδο της κλίνης (inlet pressure history), ο συντελεστής συναγωγής (h) και η αγωγιμότητα του υλικού

της κλίνης (λ_s). Όλα τα παραπάνω θα μπορούσαν να συνοψιστούν στις παρακάτω μαθηματικές εκφράσεις:

$$M(t) = f_1(\text{τύπος κλίνης, σύστημα ψύξης, } R/L, P_0, \text{ inlet pressure history, } h, \lambda_s)$$

$$DT_{avg}(t) = f_2(\text{τύπος κλίνης, σύστημα ψύξης, } R/L, P_0, \text{ inlet pressure history, } h, \lambda_s)$$

$$DT_{max}(t) = f_3(\text{τύπος κλίνης, σύστημα ψύξης, } R/L, P_0, \text{ inlet pressure history, } h, \lambda_s)$$

Στην παρούσα εργασία, για κάθε τύπο κλίνης (Bed 1, Bed 2) εξετάστηκαν 2 περιπτώσεις γεωμετρίας ($R=0.05m$ και $L=0.5m$, $R=0.1m$ και $L=0.5m$). Για κάθε γεωμετρία κλίνης μελετήθηκε η συμπεριφορά του συστήματος για τρεις διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας (10bar, 30bar, 50bar) και για κάθε πίεση έγινε προσομοίωση για 6 διαφορετικούς τρόπους φόρτισης (inlet pressure history) της κλίνης (Case 1,2,3,4,5,6), 3 τιμές του λ_s (1.2, 6.0, 12.0 W/m·K) και 4 τιμές του συντελεστή συναγωγής h (0,105,1650, 300 W/m²·K) για την κλίνη με εξωτερικό Jacket και 5 συνδυασμούς τιμών του h για την κλίνη με εσωτερικό δακτύλιο.

Επίσης, στην περίπτωση της κλίνης με επιπρόσθετο σύστημα ψύξης, έγινε προσομοίωση της διεργασίας αποθήκευσης για 3 διαφορετικές θέσεις ($r_1=R_1/R$) του δακτυλίου ψύξης ($r_1=0.4$, $r_1=0.5$, $r_1=0.6$) και εξετάσθηκε η περίπτωση, που ως σύστημα ψύξης χρησιμοποιείται μόνο ο εσωτερικός δακτύλιος. Το πάχος του δακτυλίου ψύξης επιλέχθηκε να είναι ίσο με το 10% της ακτίνας της κλίνης $\delta R=0.1R$ ή $\delta r=0.1$.

Τα παραπάνω, συνοψίζονται στους Πίνακες 5.1 και 5.2 που ακολουθούν. Στους παρακάτω πίνακες, οι τιμές των παραμέτρων με έντονη γραμματοσειρά αποτελούν βασική περίπτωση (Base Case). Αυτό σημαίνει ότι όταν εξετάζεται η μεταβολή της τιμής κάθε παραμέτρου, π.χ. του συντελεστή συναγωγής h , οι υπόλοιπες παράμετροι παίρνουν τιμές που αντιστοιχούν στη Base Case.

Πίνακας 5.1

Bed 1

R=0.05m και L=0.5m	R=0.1m και L=0.5m
P₀=10bar, P₀=30bar, P₀=50 bar	
Inlet Pressure History Pt=P/P ₀ :	Case 1, Case 2, Case 3, Case 4, Case 5, Case 6 *
Heat Transfer Coefficient h (W/m ² ·K):	0, 105, 1650 , 3300
Metal Thermal Conductivity λ_s W/m·K:	1.2 , 6.0, 12.0

Πίνακας 5.2

Bed 2

R=0.05m και L=0.5m**R=0.1m και L=0.5m****P_t=10bar, P₀=30bar, P₀=50 bar**Inlet Pressure History Pt=P/P₀: **Case 1, Case 2, Case 3, Case 4, Case 5, Case 6 ***Heat Transfer Coefficient h (W/m²K): Case 1, Case 2, Case 3, **Case 4, Case 5 ****Metal Thermal Conductivity λ_s (W/m·K): **1.2, 6.0, 12.0**Dim/less Ring Position: r₁=0.4, **0.5, 0.6** με δr=0.1

(*) Όπως φαίνεται παραπάνω, έχουν εξεταστεί 6 διαφορετικοί τρόποι φόρτισης της κλίνης μεταβάλλοντας την πίεση στην είσοδο της. Οι μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν αυτή την μεταβολή της πίεσης, δίνονται στις παρακάτω σχέσεις. Ενώ στο διάγραμμα που ακολουθεί δίνεται η γραφική παράσταση αυτών των σχέσεων.

i. $\hat{P}(t) = 1$

(Case 1 Βηματική Μεταβολή)

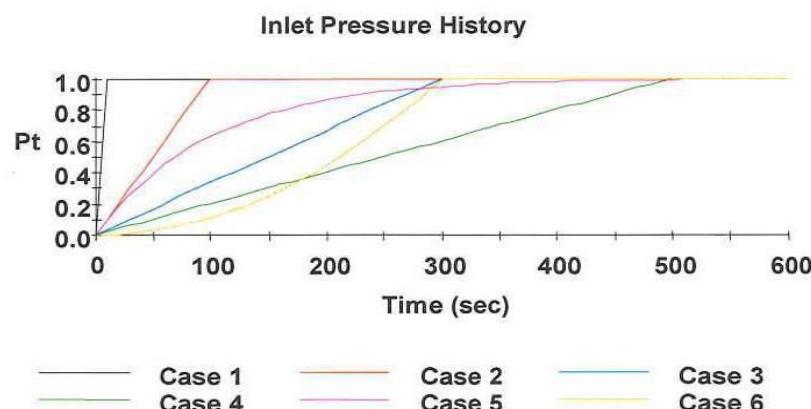
ii. $\hat{P}(t) = \begin{cases} \frac{t}{100}, & 0 \leq t < 100 \\ 1, & t \geq 100 \end{cases}$ (Case 2 Γραμμική Μεταβολή t<100)

iii. $\hat{P}(t) = \begin{cases} \frac{t}{300}, & 0 \leq t < 300 \\ 1, & t \geq 300 \end{cases}$ (Case 3 Γραμμική Μεταβολή t<300)

iv. $\hat{P}(t) = \begin{cases} \frac{t}{500}, & 0 \leq t < 500 \\ 1, & t \geq 500 \end{cases}$ (Case 4 Γραμμική Μεταβολή t<500)

v. $\hat{P}(t) = 1 - \exp(-0.01 \cdot t)$ (Case 5 Εκθετική μεταβολή)

vi. $\hat{P}(t) = \begin{cases} \left(\frac{1}{90000}\right) \cdot t^2 & 0 \leq t < 300 \\ 1 & t \geq 300 \end{cases}$ (Case 6 Παραβολική Μεταβολή t<300)



Σχήμα 5.3: Inlet Pressure History

(**) Για την κλίνη με επιπρόσθετο σύστημα ψύξης, τον εσωτερικό δακτύλιο, εξετάσθηκε η διεργασία αποθήκευσης για τις 5 περιπτώσεις λειτουργίας του συστήματος ψύξης, που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.3

	$r_0=0.1$	$r_1=0.4, 0.5, 0.6$	$r=1$	
Case 1:	$h_0=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h_1=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	(αδιαβατική κλίνη)
Case 2:	$h_0=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h_1=1650 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	(δακτύλιος)
Case 3:	$h_0=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h_1=105 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h=105 \text{ W/m}^2\text{K}$	
Case 4:	$h_0=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h_1=1650 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h=1650 \text{ W/m}^2\text{K}$	(Base Case)
Case 5:	$h_0=0 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h_1=3300 \text{ W/m}^2\text{K}$	$h=3300 \text{ W/m}^2\text{K}$	

Όπου h_0 , είναι ο συντελεστής συναγωγής στην επιφάνεια που περιβάλει τον «νεκρό» όγκο της κλίνης ακτίνας $r_0=0.1$, h_1 ο συντελεστής συναγωγής στην επιφάνεια του εσωτερικού δακτυλίου και h ο συντελεστής συναγωγής για το εξωτερικό Jacket. Όπως διαπιστώνται από τις τιμές που έχουν ανατεθεί στο συντελεστή συναγωγής h , εξετάζουμε τις περιπτώσεις όπου:

- α) η κλίνη λειτουργεί αδιαβατικά (Case 1),
- β) το σύστημα ψύξης της κλίνης είναι μόνο ο εσωτερικός δακτύλιος (Case 2) και
- γ) η κλίνη έχει ως σύστημα ψύξης το εξωτερικό Jacket και τον εσωτερικό δακτύλιο (Case 3,4,5).

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων που υπεισέρχονται στο μαθηματικό μοντέλο.

Πίνακας 5.4

Περιγραφή	Τιμή	Μονάδα
Πορώδες ε	0.5	-
Μοριακό Βάρος H_2 M_g	0.002	kg/mole
Μοριακό Βάρος $LaNi_5$ M_s	432.4055	kg/mole
Θερμοχωρητικότητα $LaNi_5$	14.3×10^3	J/kg
Θερμοχωρητικότητα υδρογόνου	419.1	J/kg
Διαπερατότητα K	1×10^{-8}	m^2
Δυναμικό ιξώδες αερίου μ	8×10^{-6}	Pa·sec
Ταχύτητα αναφοράς u_0	0.5	m/sec
Θερμοκρασία ψυκτικού T_c	290	K
Θερμοκρασία αναφοράς T_0	290	K
Ενέργεια Ενεργοποίησης	21179.60	J/mole
Ενθαλπία Αντίδρασης ΔH	-29879	J/mole

5.4 Πρόγραμμα προσομοίωσης και βελτιστοποίησης gPROMS

Οι παραπάνω εξισώσεις επιλύονται αριθμητικά με χρήση του λογισμικού πακέτου προσομοίωσης gPROMS [24],[25] το οποίο είναι σχεδιασμένο για την επίλυση πολύπλοκων μεικτών συστημάτων αλγεβρικών, ολοκληρωτικών και διαφορικών εξισώσεων. Η διαδικασία επίλυσης βασίζεται σε μια τεχνική 2-σταδίων. Αρχικά οι χωρικές διευθύνσεις διακριτοποιούνται με χρήση μεθόδων πεπερασμένων διαφορών ή στοιχείων, και στη συνέχεια το σύστημα διαφορικών εξισώσεων που προκύπτει ολοκληρώνεται με χρήση καταλλήλων τεχνικών ολοκλήρωσης. Στην παρούσα μελέτη η διακριτοποίηση στο χώρο έγινε με χρήση κεντρικών πεπερασμένων στοιχείων. Μια τυπική προσομοίωση στο gPROMS χρειάστηκε λιγότερο από 1,5 min CPU.

Για την περίπτωση της απλής κλίνης (χωρίς εσωτερικό δακτύλιο), για τη διακριτοποίηση, χρησιμοποιήθηκαν 10 σημεία στην αξονική διεύθυνση και 15 στην ακτινική. Για την περίπτωση της κλίνης με σύνθετο σύστημα ψύξης, προκειμένου να επιτευχθεί η προσομοίωση από το gPROMS, διαχωρίσαμε την ακτινική περιοχή σε 2 ανεξάρτητες υποπεριοχές $[r_0, r_1]$ και $[r_2, 1]$, δεδομένου ότι μεταξύ της περιοχής $[r_1, r_2]$ δεν υπάρχει μεταλλικό υδρίδιο. Για τη διακριτοποίηση στην ακτινική διεύθυνση χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 20 σημεία (10 σημεία πριν το δακτύλιο, $[r_0, r_1]$ και 10 σημεία μετά το δακτύλιο, $[r_2, 1]$) ενώ για την διακριτοποίηση στην αξονική 10 σημεία. Παρά την ανξηση των σημείων διακριτοποίησης στην ακτινική διεύθυνση, ο υπολογιστικός χρόνος δε επηρεάστηκε σημαντικά.

5.4.1 Τι είναι το gPROMS

Το gPROMS είναι ένα σύστημα μοντελοποίησης που χρησιμοποιείται για προσομοίωση (simulation) και βελτιστοποίηση (optimization) διεργασιών τόσο σε σταθερή (steady) όσο και δυναμική (dynamic) κατάσταση λειτουργίας. Το gPROMS δίνει την δυνατότητα στον χρήστη να γράψει τις εξισώσεις που περιγράφουν την διεργασία με τον τρόπο που θα τις έγραφε στο χαρτί. Έτσι ο χρήστης του gPROMS δεν αναλώνεται με την πολυπλοκότητα που χαρακτηρίζει τις τεχνικές επίλυσης. Όλοι οι κώδικες επίλυσης δίνουν την δυνατότητα επίλυσης συστημάτων πολύ μεγάλης κλίμακας και ο μόνος περιορισμός που υπεισέρχεται έχει να κάνει μόνο με την διαθέσιμη μνήμη του υπολογιστικού συστήματος. Συγκεκριμένα έχει επιτευχθεί προσομοίωση δυναμικού συστήματος που περιγράφεται με πάνω από 100.000 διαφορικές-αλγεβρικές εξισώσεις. Το πεδίο εφαρμογών του gPROMS εκτείνεται από την τεχνολογία πετρελαίου και την τεχνολογία τροφίμων μέχρι τον αυτόματο

έλεγχο. Επίσης το gPROMS είναι εφοδιασμένο με βιβλιοθήκες με τις πιο συνηθισμένες διεργασίες οι οποίες μπορούν να επεκταθούν και να προσαρμοσθούν ώστε να ικανοποιήσουν τις εκάστοτε ανάγκες του χρήστη.

Το gPROMS ήταν το πρώτο σύστημα γενικής μοντελοποίησης με κύριο χαρακτηριστικό την δυνατότητα απευθείας μαθηματικής περιγραφής διανεμημένων μονάδων λειτουργίας στις οποίες οι ιδιότητες μεταβάλλονται σε μια ή περισσότερες χωρικές διαστάσεις. Επίσης ήταν το πρώτο πακέτο που είχε μαθηματικούς αλγόριθμους για αυτόματη βελτιστοποίηση δυναμικών διεργασιών (συγκεντρωμένων και διανεμημένων) μεγάλης κλίμακας. Εκτός από την δυνατότητα του να μοντελοποιεί διανεμημένα συστήματα το gPROMS έχει αυτή την πρωτοποριακή δυνατότητα βελτιστοποίησης εδώ και τουλάχιστον πέντε χρόνια πιο πριν από τους ανταγωνιστές του και έτσι έχει μια αποδεδειγμένη διαδρομή για την αντιμετώπιση των δύσκολων βιομηχανικών προβλημάτων που παρουσιάζονται.

5.4.2 Προσομοίωση με το gPROMS

Το πρώτο βήμα για την προσομοίωση μιας διεργασίας με το gPROMS είναι η δημιουργία ενός Project που θα περιέχει όλες τις πληροφορίες που έχουν σχέση με την εκάστοτε διεργασία. Για την καλύτερη διαχείριση αυτών των πληροφοριών κάθε Project στο gPROMS αποτελείται από μια σειρά από λειτουργικές δομές (modules) οι οποίες είναι οι εξής:

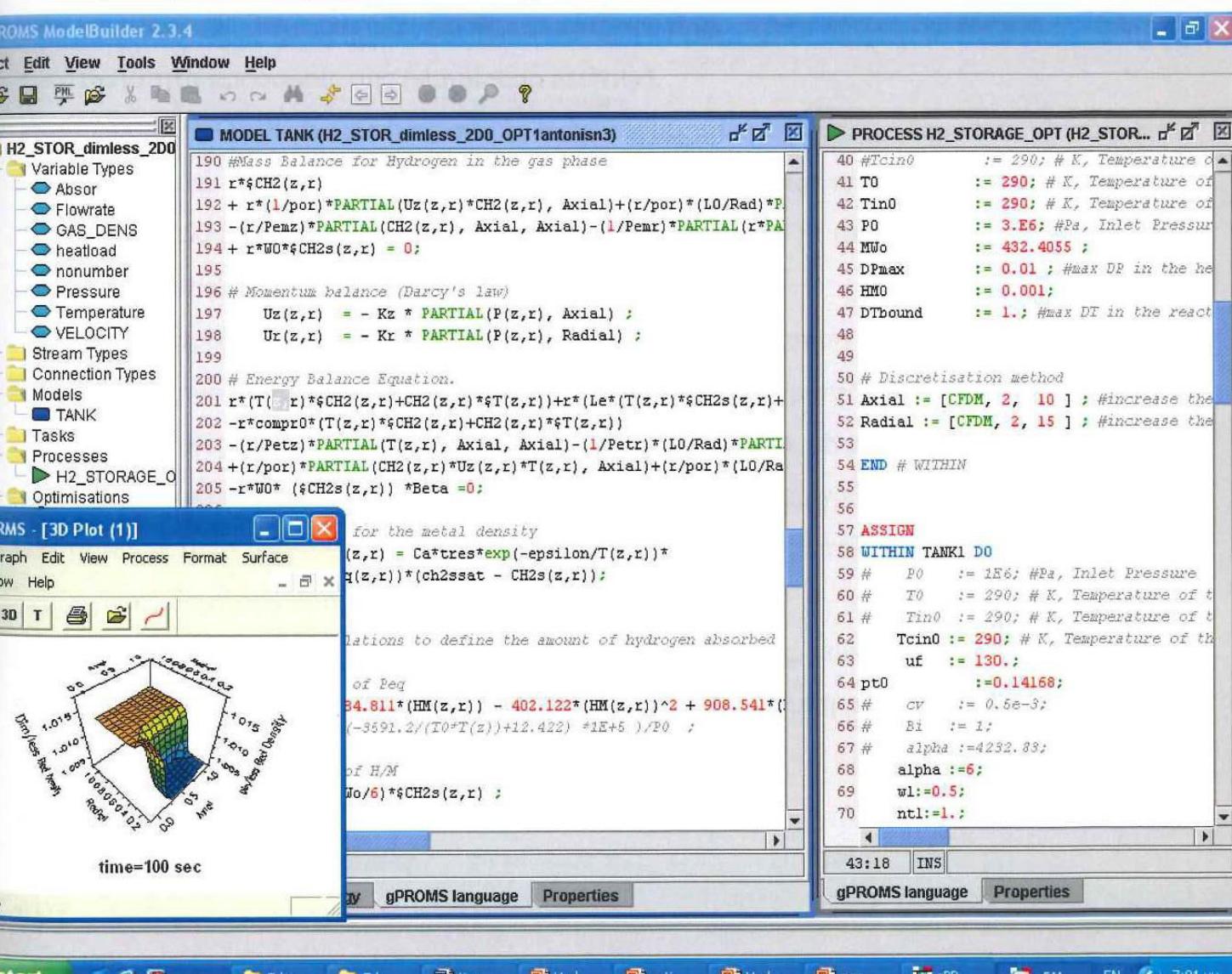
- **Variables Types**
- **Stream Types**
- **Models**
- **Tasks**
- **Processes**
- **Optimizations**
- **Estimations**
- **Experiments**
- **Saved Variables Sets**
- **Miscellaneous Files**

Από τις παραπάνω λειτουργικές δομές οι πιο σημαντικές είναι το **Model** και το **Processes**. Στην πρώτη γίνεται η περιγραφή του μαθηματικού μοντέλου (π.χ. ισοζύγια ενέργειας ,μάζας , ορμής κ.τ.λ.) της διεργασία και στη δεύτερη γίνεται η ανάθεση τιμών στις

παραμέτρους που υπεισέρχονται στο μαθηματικό μοντέλο καθώς και ο προσδιορισμός των αρχικών συνθηκών της διεργασίας κ.τ.λ.

Οι ελάχιστες πληροφορίες από τις οποίες αποτελείται ένα **Model** είναι οι ακόλουθες:

- Οι παράμετροι (parameters) που περιγράφουν το σύστημα. Αυτές είναι ποσότητες που οι τιμές τους δεν πρόκειται να αλλάξουν κατά την διάρκεια της προσομοίωσης και δηλώνονται στον τομέα παραμέτρων (**Parameter section**). Οι τιμές των παραμέτρων θα πρέπει να καθορίζονται πριν την έναρξη κάποιας προσομοίωσης.
- Οι μεταβλητές (variables) που περιγράφουν την εξαρτώμενη από τον χρόνο συμπεριφορά του συστήματος. Αυτές είναι ποσότητες που οι τιμές τους μεταβάλλονται κατά την διάρκεια της προσομοίωσης και δηλώνονται στον τομέα μεταβλητών (**Variables section**).
- Οι εξισώσεις (equations) που περιέχουν τις παραπάνω παραμέτρους και μεταβλητές. Αυτές χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της συμπεριφοράς συστήματος και δηλώνονται στον τομέα εξισώσεων (**Equation section**).



Σχήμα 5.4:Το λειτουργικό περιβάλλον του gPROMS

Ετσι σύμφωνα με τα παραπάνω η δομή ενός απλού μοντέλου **MODEL** είναι η ακόλουθη:

PARAMETER

Δηλώσεις παραμέτρων

VARIABLE

Δηλώσεις Μεταβλητών

EQUATION

Δηλώσεις Εξισώσεων

Μέχρι τώρα είδαμε πως μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το gPROMS για να περιγράψουμε μαθηματικά την φυσική συμπεριφορά ενός συστήματος μέσω του **Model** το οποίο περιέχει τους τομείς όπου δηλώνονται οι παράμετροι, οι μεταβλητές και οι εξισώσεις που περιγράφουν το μαθηματικό μοντέλο. Ωστόσο δεν έχουμε ορίσει τι είναι αυτό που θέλουμε να κάνουμε με αυτό το μοντέλο. Όπως είναι φανερό ένα μαθηματικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος που περιγράφει, κάτω από πολλές και διαφορετικές συνθήκες-καταστάσεις. Κάθε τέτοια κατάσταση καλείται δραστηριότητα προσομοίωσης (simulation activity).

Στο gPROMS γίνεται ένας σαφής διαχωρισμός ανάμεσα στο μαθηματικό μοντέλο που αντιπροσωπεύει μια γενική περιγραφή της συμπεριφοράς του συστήματος και στις ξεχωριστές πληροφορίες που εισάγονται για να οριστεί η ακριβής συμπεριφορά του συστήματος σε μια δραστηριότητα προσομοίωσης.

Για παράδειγμα οι αρχικές συνθήκες δεν προσδιορίζονται μέσα στο **Model** εφόσον θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε το ίδιο μαθηματικό μοντέλο περισσότερες από μια φορές αλλά για διαφορετικές αρχικές συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο δεν είναι αναγκαίο ο χρηστής να επεμβαίνει κάθε φορά στο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την λειτουργία της διεργασίας και το οποίο είναι καταχωρημένο στο **Model**. Αντιθέτως επεμβαίνει σε μια άλλη λειτουργική δομή του προγράμματος που καλείται **Process**.

Μια **Process** απαρτίζεται από τους παρακάτω τομείς που ο καθένας τους περιέχει πληροφορίες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της δυναμική προσομοίωσης.

UNIT

Δηλώσεις εξοπλισμού διεργασίας

SET

Ρυθμίσεις τιμών παραμέτρων

ASSIGN

Ανάθεση βαθμών ελευθερίας

INITIAL

Προσδιορισμός αρχικών συνθηκών

SOLUTIONPARAMETERS

Προσδιορισμός κάποιων ενεργειών που έχουν να κάνουν με την επίλυση του μοντέλου

SCHEDULE

Προγραμματισμός της διεργασίας

Πρέπει να σημειωθεί ότι η λειτουργική δομή **Process** ενός Project στο gPROMS μπορεί να περιέχει πολλές Processes που καθεμία να περιγράφει μια διαφορετική συμπεριφορά (π.χ. προσομοίωση εκκίνησης μιας μονάδας, προσομοίωση σταματήματος μιας μονάδας κ.τ.λ.)

Παρακάτω παρουσιάζεται μια περιγραφή του κάθε τομέα μιας Process:

UNIT

Στον τομέα αυτό γίνεται δήλωση του ονόματος της μονάδας της οποίας η λειτουργία θα προσομοιωθεί.

SET

Στον τομέα αυτό ανατίθενται οι τιμές των παραμέτρων οι οποίες είναι δηλωμένες στον τομέα Parameter του **Model**.

ASSIGN

Το σετ των εξισώσεων που περιγράφουν το μοντέλο μπορεί να μην είναι πλήρως ορισμένο. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν περισσότεροι άγνωστοι από τις εξισώσεις. Για να γίνει η προσομοίωση θα πρέπει το μοντέλο να είναι πλήρως ορισμένο. Οι υπόλοιπες μεταβλητές πρέπει να οριστούν είτε ως σταθερές, είτε ως συναρτήσεις του χρόνου. Αυτές οι μεταβλητές ονομάζονται μεταβλητές εισόδου της προσομοίωσης. Οι εναπομείναντες μεταβλητές ονομάζονται άγνωστες μεταβλητές και η μεταβολή αυτών ως προς το χρόνο θα προσδιοριστεί από την επίλυση των εξισώσεων του συστήματος, αφού έχουμε ένα σύστημα όπου ο αριθμός των εξισώσεων είναι ίσος με τους αγνώστους. Ο ορισμός των μεταβλητών εισόδου γίνεται στον τομέα ανάθεσης της διεργασίας.

INITIAL

Πριν ξεκινήσει η δυναμική προσομοίωση των μεταβλητών πρέπει να οριστούν οι τιμές των μεταβλητών την χρονική στιγμή μηδέν ($t=0$). Αυτή η διαδικασία μετατρέπει το

σύστημα των εξισώσεων σε τετραγωνικό την χρονική στιγμή 0. Από την λύση των εξισώσεων προκύπτει η κατάσταση του συστήματος την χρονική στιγμή 0 (αρχική κατάσταση).

Συνήθως ο όρος «Αρχική Κατάσταση» αναφέρεται στις τιμές των διαφορικών εξισώσεων τη χρονική στιγμή 0. Ωστόσο το gPROMS ακολουθεί μια γενικότερη προσέγγιση όπου οι αρχικές συνθήκες θεωρούνται σαν επιπρόσθετες εξισώσεις που αφορούν την χρονική στιγμή 0.

SOLUTIONPARAMETERS

Ο χρήστης έχει την επιλογή να ελέγχει τις παραμέτρους βάση των οποίων γίνεται από το gPROMS η επίλυση και η εξαγωγή των αποτελεσμάτων. Αυτό γίνεται μέσω του τομέα SOLUTIONPARAMETERS στον οποίο για παράδειγμα μπορεί να οριστεί το πλήθος των διαστημάτων στα οποία θα συλλέγονται οι τιμές επίλυσης κατά την διάρκεια της προσομοίωσης (αυτό δεν επηρεάζει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της επίλυσης απλά επηρεάζει τον τρόπο και την ακρίβεια της παρουσίασης των αποτελεσμάτων στο χρηστή).

SCHEDULE

Οι πληροφορίες που καταχωρούνται στους παραπάνω τομείς καθορίζουν την κατάσταση του συστήματος στην αρχή της προσομοίωσης που είναι η χρονική στιγμή μηδέν. Φυσικά όμως κατά την διάρκεια της λειτουργίας ένα σύστημα υπόκειται σε κάποιες μεταβολές όπως προγραμματισμένες ενέργειας έλεγχου ή τυχαίες μεταβολές (διαταραχές). Πολλές φορές είναι χρήσιμο να δούμε πως το σύστημα λειτουργεί κάτω από την επίδραση των διάφορων μεταβολών. Οι πληροφορίες που σχετίζονται με αυτές τις μεταβολές καταχωρούνται στο τομέα με το όνομα Schedule.

5.4.3 Βελτιστοποίηση με το gPROMS

Ένα από τα πολλά προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει ο μηχανικός κατά τον σχεδιασμό μιας διεργασίας είναι και αυτό της βελτιστοποίησης. Η βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του εξοπλισμού και των διεργασιών λειτουργίας είναι το πιο σημαντικό στοιχείο στην μοντελοποίηση διεργασιών. Με αλλά μέσα εκτός του gPROMS αυτό επιτυγχάνεται με μια διαδικασία συνεχών μεταβολών των παραμέτρων και μεθόδων trial-and-error καθώς και με παράλληλο έλεγχο για την ικανοποίηση των ορίων του συνόλου τιμών στα οποία περιορίζεται να εκτελεσθεί η διεργασία. Μια τέτοια τακτική βελτιστοποίησης δεν εγγυάται ότι ο χρηστής θα καταλήξει σε κάποια λύση που να ικανοποιεί όλους τους περιορισμούς, ενώ

η πιθανότητα να βρεθεί μια βέλτιστη λύση από μαθηματικής απόψεως είναι ουσιαστικά μηδενική.

5.4.3.1 Το μαθηματικό πρόβλημα της βελτιστοποίησης

Το μοντέλο της διεργασίας

Έστω μια διεργασία που περιγράφεται από τον παρακάτω συνδυασμό αλγεβρικών και διαφορικών εξισώσεων της μορφής:

$$f(x(t), \dot{x}(t)y(t), u(t), v) = 0 \quad (5.27)$$

Οπου $x(t)$ και $y(t)$ είναι οι διαφορίσιμες και αλγεβρικές μεταβλητές του μοντέλου, ενώ $\dot{x}(t)$ είναι οι χρονικές παράγωγοι των μεταβλητών $x(t)$. Με $u(t)$ συμβολίζονται οι μεταβλητές ελέγχου και με v οι χρονικά αμετάβλητες παράμετροι που πρέπει να προσδιορισθούν από τη διαδικασία βελτιστοποίησης.

Για την απλότητα της μαθηματικής περιγραφής, θεωρούμε ότι η συμπεριφορά του συστήματος στο χρόνο καθορίζεται από την επίλυση συνήθων αλγεβρικών και διαφορικών εξισώσεων. Ωστόσο οι δυνατότητες του gPROMS επεκτείνονται σε συστήματα που τα μαθηματικά τους μοντέλα περιέχουν γενικές ολοκληρωτικές, μερικές διαφορικές και αλγεβρικές εξισώσεις, σε μία οι περισσότερες διαστάσεις.

Αρχικές συνθήκες

Το gPROMS θεωρεί ότι οι αρχικές συνθήκες ($t=0$) του συστήματος περιγράφονται με ένα σετ γενικών, μη γραμμικών σχέσεων του τύπου:

$$I(x(0), \dot{x}(0)y(0), u(0), v) = 0 \quad (5.28)$$

Είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι όταν προσδιορίσουμε την χρονική μεταβολή των μεταβλητών ελέγχου $u(t)$, και τις τιμές κάθε χρονικά αμετάβλητης παραμέτρου v , τότε οι εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου (5.27) μαζί με αυτές των αρχικών συνθηκών (5.28), προσδιορίζουν την μεταβατική συμπεριφορά απόκρισης του συστήματος. Στην πράξη, για να προσδιοριστεί αυτή η απόκριση, εκτελείται μια προσομοίωση στο gPROMS.

Η αντικειμενική συνάρτηση (Objective function)

Η δυναμική βελτιστοποίηση του gPROMS καθώς σαρώνει:

- Τον ορίζοντα χρόνου t_f
- Τις τιμές των χρονικά αμετάβλητων παραμέτρων

- Τη χρονική μεταβολή των μεταβλητών ελέγχου $u(t)$, κατά τη διάρκεια όλου του χρονικού ορίζοντα $t \in [0, t_f]$,

ταυτοχρόνως θέτει ως στόχο να ελαχιστοποιηθεί ή να μεγιστοποιηθεί η τελική τιμή μιας απλής μεταβλητής z . Αυτό μπορεί να γραφεί μαθηματικά ως:

$$\min_{t_f, v, u(t), t \in [0, t_f]} z(t_f) \quad (5.29)$$

Εδώ η αντικειμενική συνάρτηση z , είναι είτε μια από τις διαφορίσιμες μεταβλητές είτε μια από τις αλγεβρικές μεταβλητές y . Η παραπάνω μορφή της αντικειμενικής συνάρτησης, δεν έχει πάντα τη μορφή που εμφανίζεται στη σχέση (5.29). Συγκεκριμένα θα πρέπει να σημειωθεί ότι:

- Η μεγιστοποίηση μπορεί να εκτελεστεί όπως ακριβώς η ελαχιστοποίηση.
- Εάν επιθυμούμε να βελτιστοποιήσουμε τη συνάρτηση $\phi(x(t_f), \dot{x}(t_f), y(t_f), u(t_f), v) = 0$ που περιέχει πολλές μεταβλητές, μπορούμε απλά να προσθέσουμε μια επιπλέον αλγεβρική εξίσωση στο μοντέλο η οποία γενικά περιγράφεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση:

$$z = \phi(x, \dot{x}, y, u, v) \quad (5.30)$$

Το επιπρόσθετο υπολογιστικό κόστος που υπεισέρχεται λόγω αυτής της επέκτασης του μαθηματικού μοντέλου, είναι συνήθως αμελητέο.

- Εάν θέλουμε να ελαχιστοποιήσουμε το ολοκλήρωμα μιας συνάρτησης $\psi(x, \dot{x}, y, u, v)$, για ένα χρονικό ορίζοντα, μπορούμε απλώς να προσθέσουμε μια διαφορική εξίσωση με γενική μορφή:

$$\dot{z} = \psi(x, \dot{x}, y, u, v) \quad (5.31)$$

μαζί με τις οριακές συνθήκες:

$$z(0) = 0 \quad (5.32)$$

Οπως μπορεί εύκολα να αποδειχθεί αυτό είναι ισοδύναμο με την παρακάτω σχέση:

$$z(t_f) = \int_0^{t_f} \psi(x(t), \dot{x}(t), y(t), u(t), v) dt \quad (5.33)$$

Και εδώ ο επιπρόσθετος υπολογιστικός χρόνος που θα χρειαστεί είναι πολύ μικρός.

- Η ελαχιστοποίηση του χρονικού ορίζοντα μπορεί να επιτευχθεί προσθέτοντας την εξίσωση $\dot{z} = 1$ μαζί με την αρχική συνθήκη (5.32).

Ορια τιμών των μεταβλητών στην βελτιστοποίηση

Συνήθως ο χρονικός ορίζοντας t_f περιορίζεται μεταξύ ανώτερων και κατώτερων ορίων:

$$t_f^{\min} \leq t_f \leq t_f^{\max} \quad (5.34)$$

Σε κάποιες περιπτώσεις το t_f μπορεί να επιλεχθεί να είναι σταθεροποιημένο σε μια δεδομένη τιμή από το χρήστη t_f^* . Αυτό μπορεί να γίνει θέτοντας $t_f^{\min} = t_f^{\max} = t_f^*$. Πέρα από τα παραπάνω είναι δυνατό να ορισθούν ανώτερα και κατώτερα όρια και για κάποιες μεταβλητές ελέγχου ή χρονικά αμετάβλητες παραμέτρους:

$$u_f^{\min} \leq u \leq u_f^{\max}, \quad \forall t \in [0, t_f] \quad (5.35)$$

$$v_f^{\min} \leq v \leq v_f^{\max} \quad (5.36)$$

Άλλοι περιορισμοί

Περιορισμοί τελικού σημείου (End-Point Constraints)

Σε κάποιες εφαρμογές είναι αναγκαίο να δηλώσουμε κάποιες συγκεκριμένες συνθήκες που το σύστημα πρέπει να ικανοποιεί στο τέλος της διεργασίας. Αυτές τις αποκαλούμε end-point constraints. Για παράδειγμα μπορεί να απαιτηθεί:

- Η τελική ποσότητα ενός στοιχείου σε ένα αντιδραστήρα να έχει μια συγκεκριμένη τιμή.
 - Η τελική θερμοκρασία στον αντιδραστήρα να βρίσκεται μέσα σε ορισμένα όρια
- Στην πρώτη περίπτωση ο περιορισμός για το τελικό σημείο περιγράφεται από μια ισότητα του τύπου:

$$w(t_f) = w^* \quad (5.37)$$

όπου w είναι μια από τις μεταβλητές του συστήματος (x ή y). Στη δεύτερη περίπτωση ο περιορισμός του τελικού σημείου περιγράφεται από μια ανισότητα:

$$w^{\min} \leq w(t_f) \leq w^{\max} \quad (5.38)$$

Εσωτερικοί περιορισμοί (Interior Point Constraints)

Εκτός των παραπάνω, είναι δυνατό να υπάρξουν περιορισμοί για διακριτές χρονικές στιγμές t_I του χρονικού ορίζοντα (π.χ. στην μέση του χρονικού ορίζοντα). Αυτοί οι περιορισμοί καλούνται περιορισμοί εσωτερικού σημείου (interior point constraints), και μπορούν να περιγραφούν μαθηματικά ως εξής:

$$w_I^{\min} \leq w \leq w_I^{\max} \quad (5.39)$$

όπου w είναι η μεταβλητή του συστήματος και t_I είναι ο δεδομένος χρόνος. Διευκρινίζουμε σε αυτό το σημείο ότι τόσο ο περιορισμός εσωτερικού σημείου, όσο και οι περιορισμοί

τελικού σημείου είναι ειδικές περιπτώσεις των περιορισμάν που έχουν να κάνουν με τις συνθήκες που ισχύουν για ένα σημείο. Ωστόσο για λόγους ευκολίας το gPROMS χειρίζεται αυτούς τους περιορισμούς ξεχωριστά. Τέλος χειρίζεται οποιονδήποτε περιορισμό που πρέπει να ικανοποιηθεί την αρχική στιγμή $t=0$, θεωρώντας τον σαν περιορισμό εσωτερικού σημείου.

Περιορισμοί διαδρομής (Path Constraints)

Μπορούμε επίσης να έχουμε περιορισμούς που να ικανοποιούνται καθ'όλη τη διάρκεια της λειτουργίας ενός συστήματος. Εάν αυτοί οι περιορισμοί είναι ισότητες, τότε μπορούν εύκολα να προστεθούν στο μοντέλο του συστήματος (5.27), με μετατροπή μιας μεταβλητής ελέγχου $u(t)$ σε αλγεβρική μεταβλητή y . Συχνότερα όμως οι περιορισμοί αυτοί εμφανίζονται ως ανισότητες της μορφής:

$$w^{\min} \leq w(t) \leq w^{\max} \quad \forall t \in [0, t_f] \quad (5.40)$$

Αν και έχουμε υποθέσεις στις παραπάνω εξισώσεις ότι οι διάφοροι περιορισμοί επιβάλλονται σε μια μόνο μεταβλητή, αυτό δεν είναι στην πραγματικότητα περιοριστικό. Εάν επιθυμούμε να περιορίσουμε μια συνάρτηση φ αρκετών μεταβλητών, μπορούμε απλώς να προσδιορίσουμε μια νέα μεταβλητή w , μέσω μιας επιπρόσθετης εξίσωσης $w = \psi(x, \dot{x}, y, u, v)$, και έτσι επιβάλλουμε τους απαιτούμενους περιορισμούς στη μεταβλητή w .

Μια σύνοψη όλων των παραπάνω φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.5

Αντικειμενική Συνάρτηση	$\min_{t_f, v, u(t), t \in [0, t_f]} z(t_f)$
Μοντέλο της Διεργασίας	υπόκειται στους περιορισμούς $f(x(t), \dot{x}(t), y(t), u(t), v) = 0 \quad t \in [0, t_f]$
Αρχικές Συνθήκες	$I(x(0), \dot{x}(0), y(0), u(0), v) = 0$
Όρια τιμών ορίζοντα χρόνου	$t_f^{\min} \leq t_f \leq t_f^{\max}$
Όρια τιμών μεταβλητών ελέγχου	$u_f^{\min} \leq u \leq u_f^{\max} \quad t \in [0, t_f]$
Όρια χρονικά αμετάβλητων παραμέτρων	$v_f^{\min} \leq v_f \leq v_f^{\max}$
Περιορισμοί τελικού σημείου	$w(t_f) = w^*$
	$w^{\min} \leq w(t_f) \leq w^{\max}$
Περιορισμοί εσωτερικού σημείου	$w_I^{\min} \leq w \leq w_I^{\max}$
Περιορισμοί διαδρομής	$w^{\min} \leq w(t) \leq w^{\max} \quad t \in [0, t_f]$

Συνοψίζοντας μια λύση σε ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης περιλαμβάνει τρία βασικά σημεία, τα οποία είναι:

- Η τιμή του χρονικού ορίζοντα t_f
- Οι τιμές των χρονικά αμετάβλητων παραμέτρων u
- Η μεταβολή των μεταβλητών ελέγχου για ένα χρονικό ορίζοντα από $t = 0$ έως $t = t_f$

Όπως αναφέρθηκε, εάν όλα τα παραπάνω προσδιορισθούν, μπορούμε να επιλύσουμε τις εξισώσεις του μοντέλου για να προσδιορίσουμε πως θα συμπεριφερθεί το σύστημα για το χρονικό ορίζοντα που μας ενδιαφέρει, λαμβάνοντας τις τιμές των $x(t)$ και $y(t)$ για όλα τα $t \in [0, t_f]$. Μπορούμε έτσι να υπολογίσουμε την αντικειμενική συνάρτηση και επίσης να ελέγξουμε εάν οι διάφοροι περιορισμοί τελικού σημείου καθώς και οι περιορισμοί διαδρομής ικανοποιούνται.

5.4.3.2 Προσδιορισμός του προβλήματος βελτιστοποίησης στο gPROMS

Οι περισσότερες πληροφορίες που χρειάζονται για να οριστεί ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης στο gPROMS καταχωρούνται σε διάφορες λειτουργικές δομές του (π.χ. Process) οι οποίες είναι χρήσιμες προκειμένου να διεξαχθεί μια δυναμική προσομοίωση. Οι υπόλοιπες πληροφορίες που σχετίζονται αποκλειστικά με την διαδικασία βελτιστοποίησης εισάγονται σε μια άλλη λειτουργική δομή του gPROMS που λέγεται Optimization. Στο Optimization περιέχονται πληροφορίες που καθορίζουν τον ορίζοντα χρόνου, τον τρόπο μεταβολής των μεταβλητών ελέγχου καθώς και τα όρια τιμών κάποιων παραμέτρων. Η δομή της οντότητας Optimization του gPROMS παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 5.6

Περιγραφή	Σχόλια
#	Οι γραμμές που αρχίζουν με το σύμβολο της δίεσης (#) θεωρούνται σαν σχόλια.
HORIZON	Ορισμός του χρονικού ορίζοντα
{IV}: {LB}:{UB}	Αρχικές τιμές, Άνω όρια, Κάτω όρια
INTERVALS	Διαστήματα των μεταβλητών ελέγχου
{IV}: {LB}:{UB}	Αρχική εκτίμηση, άνω και κάτω όρια για το μήκος κάθε διαστήματος
TIME_INVARIANT	Ορισμός των χρονικά αμετάβλητων παραμέτρων
{variable name} {initial value specification}	Βλ. Κεφ. 5.4.3.1

ENDPOINT EQUALITY {}variable name} {value}	Προσδιορισμός μιας μεταβλητής στην οποία πρέπει να επιβληθεί ένας περιορισμός τελικού σημείου με τη μορφή ισότητας Βλ. Κεφ. 5.4.3.1
ENDPOINT INEQUALITY {}variable name} {LB}:{UB}	Προσδιορισμός μιας μεταβλητής στην οποία πρέπει να επιβληθεί ένας περιορισμός τελικού σημείου με τη μορφή ανισότητας Βλ. Κεφ. 5.4.3.1
INTERIORPOINT {}variable name} {LB}:{UB}	Προσδιορισμός μιας μεταβλητής στην οποία πρέπει να επιβληθεί ένας περιορισμός εσωτερικού σημείου Μεταβλητές στις οποίες υπάρχει περιορισμός εσωτερικού σημείου
MAXIMIZE	ή MINIMIZE Μεταβλητή \geq της αντικειμενικής συνάρτησης

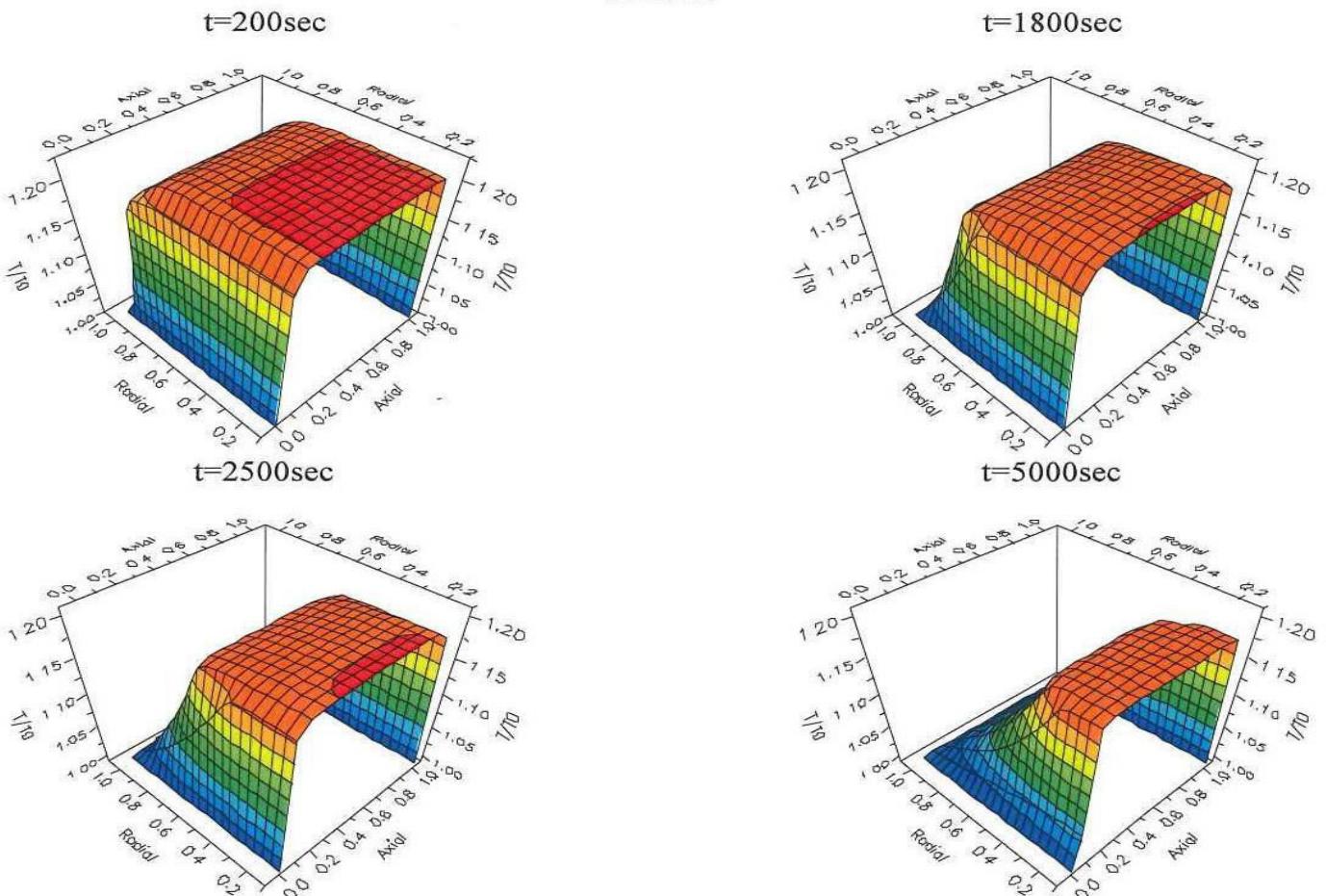
5.5 Αποτελέσματα προσομοίωσης και βελτιστοποίησης

Σε αυτήν την παράγραφο γίνεται σχολιασμός των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων που διεξήχθησαν με την χρήση του προγράμματος gPROMS [24],[25]. Τα διαγράμματα και οι πίνακες που παρατίθενται παρακάτω είναι ενδεικτικά, ώστε να προκύψει μια αντιπροσωπευτική εικόνα για την επίδραση που είχε η μεταβολή των λειτουργικών και σχεδιαστικών παραμέτρων στην διεργασία αποθήκευσης. Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι παράμετροι που δεν εμφανίζονται στα διαγράμματα και για τις οποίες δεν γίνεται αναφορά στις λεζάντες των διαγραμμάτων, παίρνουν τιμές που αντιστοιχούν σε Base Case. Περισσότερα διαγράμματα μέσα από τα οποία μπορεί να δοθεί μια πιο σαφής εικόνα υπάρχουν στο παράρτημα B.

Επίδραση των τύπου της κλίνης

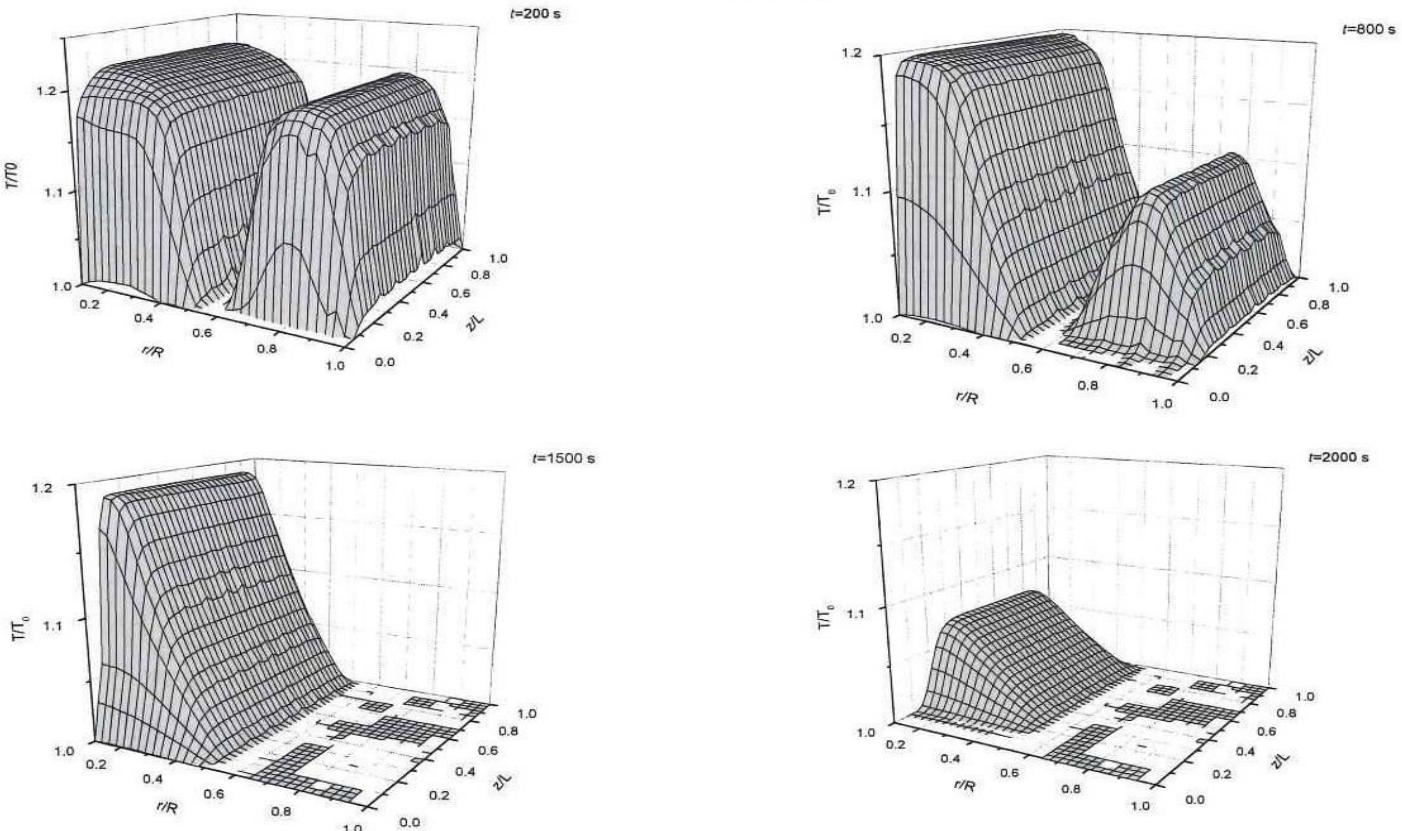
Η εισαγωγή επιπρόσθετου συστήματος ψύξης, με τη μορφή εσωτερικού δακτυλίου, είχε σαν αποτέλεσμα μια σημαντική μεταβολή στη μορφή και στην χρονική εξέλιξη των θερμοκρασιακών πεδίων, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα των σχημάτων 5.5 και 5.6 που ακολουθούν.

Bed 1



Σχήμα 5.5: Χρονική εξέλιξη του θερμοκρασιακού πεδίου στην κλίνη με απλό σύστημα ψύξης

Bed 2



Σχήμα 5.6: Χρονική εξέλιξη του θερμοκρασιακού πεδίου στην κλίνη με σύνθετο σύστημα ψύξης

Από τις προσομοιώσεις που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι η εισαγωγή ενός προσθέτου συστήματος ψύξης, με την μορφή ομόκεντρου εσωτερικού δακτυλίου, είχε ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διεργασίας αποθήκευσης στην κλίνη. Αυτό, εναλλακτικά σημαίνει ότι για τον ίδιο χρόνο λειτουργίας, αποθηκεύεται μεγαλύτερη ποσότητα στο υλικό εκείνης της κλίνης που ψύχεται πιο αποτελεσματικά (Πίνακες 5.7 και 5.8). Όλες οι τιμές σε αυτούς τους πίνακες αντιστοιχούν σε περίπτωση Base Case, κατά την οποία η φόρτιση (χρονική μεταβολή της πίεσης στην είσοδο) είναι μια βηματική συνάρτηση (Step Change).

Πίνακας 5.7

t=300 sec

	Bed 1 (Base Case)				Bed 2 (Base Case)			
Διαστάσεις κλίνης	R=0.05m		R=0.1m		R=0.05m		R=0.1m	
	L=0.5m	Mt	DT _{max}	L=0.5m	Mt	DT _{max}	L=0.5m	Mt
P ₀ =10	0.004495	64.02	0.002677	64.02	0.008537	64.08	0.005250	64.06
P ₀ =30	0.006103	99.21	0.004467	99.21	0.011391	98.68	0.007240	99.25
P ₀ =50	0.007025	119.77	0.005327	119.77	0.012517	119.90	0.008277	120.0

Πίνακας 5.8

t=600 sec

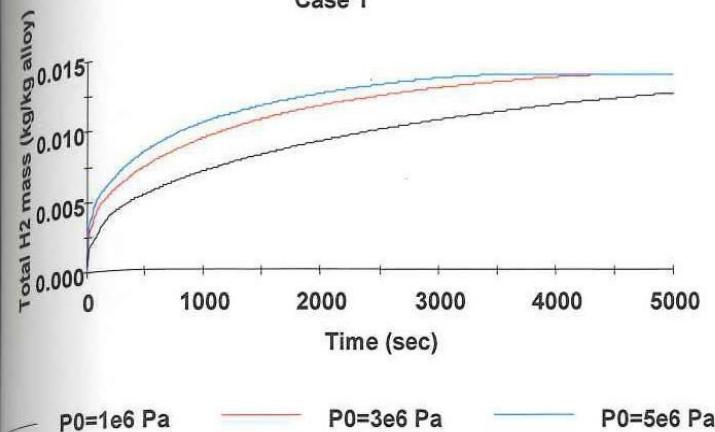
	Bed 1 (Base Case)				Bed 2 (Base Case)			
Διαστάσεις κλίνης	R=0.05m		R=0.1m		R=0.05m		R=0.1m	
	L=0.5m	Mt	DT _{max}	L=0.5m	Mt	DT _{max}	L=0.5m	Mt
P ₀ =10	0.00569	64.02	0.00386	64.02	0.01165	64.08	0.00689	64.06
P ₀ =30	0.00775	99.21	0.00548	99.21	0.01332	98.68	0.00935	99.25
P ₀ =50	0.00883	119.77	0.00649	119.77	0.01355	119.90	0.01064	120.0

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται ότι σε αντίθεση με τον χρόνο αποθήκευσης η εισαγωγή επιπρόσθετου συστήματος ψύξης δεν επιφέρει καμία μεταβολή στην τιμή της μέγιστης θερμοκρασίας που θα εμφανιστεί στην κλίνη. Η τιμή μάλιστα αυτής της μέγιστης θερμοκρασία είναι ίση με αυτήν που θα αναπτυσσόταν σε αδιαβατική λειτουργία της κλίνης (βλέπε επίδραση του h, παρακάτω). Όπως όμως μπορεί να φανεί από τα διαγράμματα που ακολουθούν, σε κλίνες με επιπρόσθετο σύστημα ψύξης, η διάρκεια διατήρησης αυτής της μέγιστης θερμοκρασίας -όπως και της μέσης θερμοκρασίας- είναι μικρότερη, γεγονός που συνεπάγεται μικρότερη θερμική καταπόνηση για το υλικό της κλίνης.

$R=0.05\text{m}$, $L=0.5\text{m}$

Bed 1

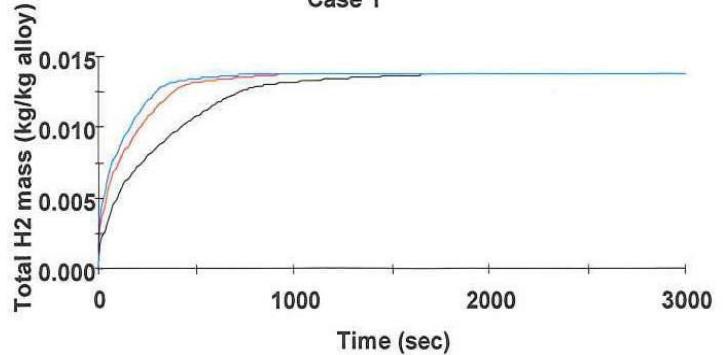
Case 1



Σχ.5.7 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και υπόκειται σε βηματική φόρτιση

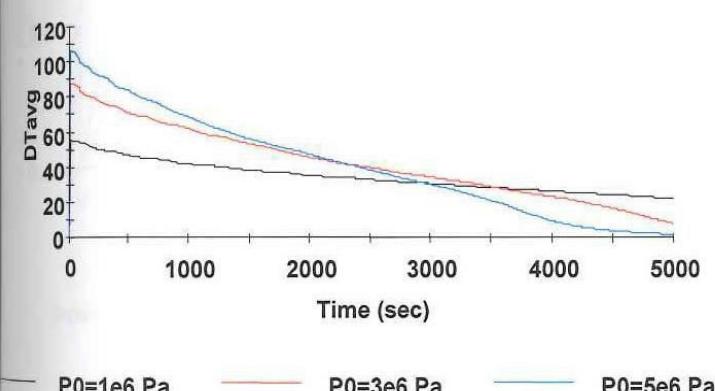
Bed 2

Case 1



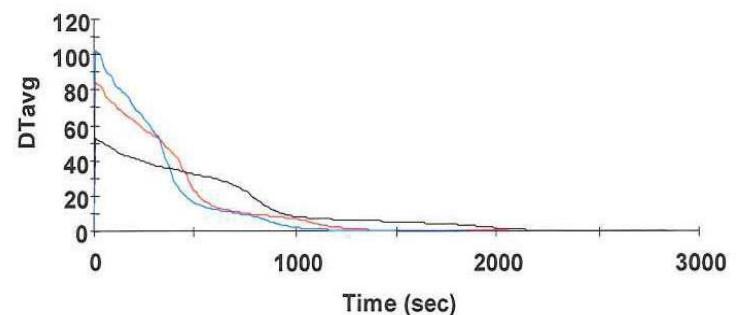
Σχ.5.8 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση

Case 1



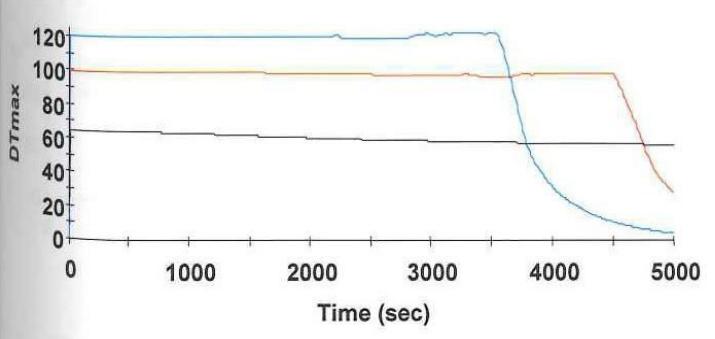
Σχ.5.9 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας $D\bar{T}_{avg}$ που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05\text{m}$, $L=0.5\text{m}$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και υπόκειται σε βηματική φόρτιση

Case 1



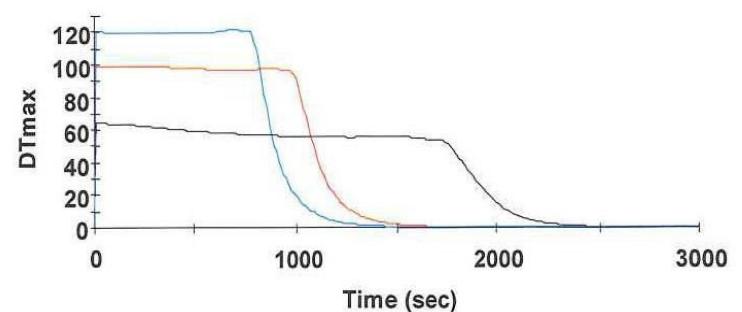
Σχ.5.10 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας $D\bar{T}_{avg}$ που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05\text{m}$, $L=0.5\text{m}$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση

Case 1



Σχ.5.11 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας $D\bar{T}_{max}$ που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05\text{m}$, $L=0.5\text{m}$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και υπόκειται σε βηματική φόρτιση

Case 1



Σχ.5.12 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας $D\bar{T}_{max}$ που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05\text{m}$, $L=0.5\text{m}$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση

Επίδραση της γεωμετρίας της κλίνης

Η διεργασία αποθήκευσης υδρογόνου, εξετάσθηκε για κλίνη δυο διαφορετικών διαστάσεων R/L: α) R=0.05m και L=0.5m και β) R=0.1m και L=0.5m. Η επίδραση της γεωμετρίας στην διεργασία αποθήκευσης, φαίνεται στους παραπάνω πίνακες 5.7 και 5.8 αλλά και στα διαγράμματα που ακολουθούν όπου παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της ποσότητας υδρογόνου της μέσης και της μέγιστης θερμοκρασίας για δυο διαφορετικές διαστάσεις κλίνης με σύνθετο σύστημα ψύξης. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα διαγράμματα που παρατίθενται στο παράρτημα B.

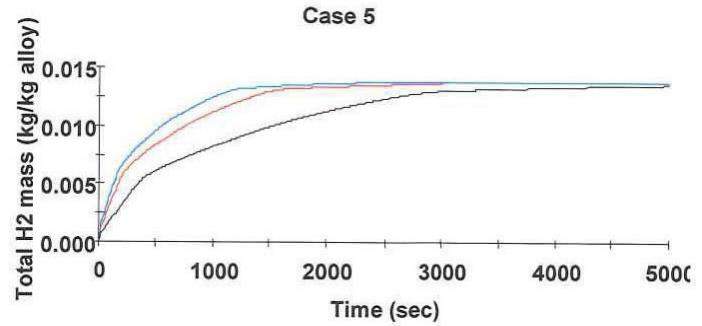
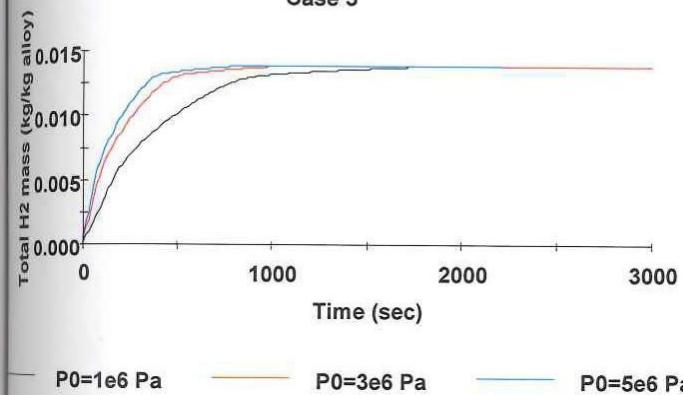
Bed 2

R=0.05m

R=0.1m

Case 5

Case 5

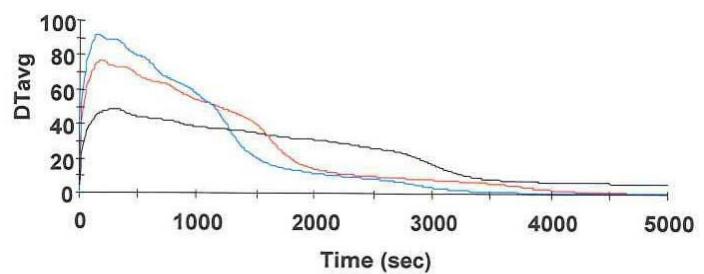
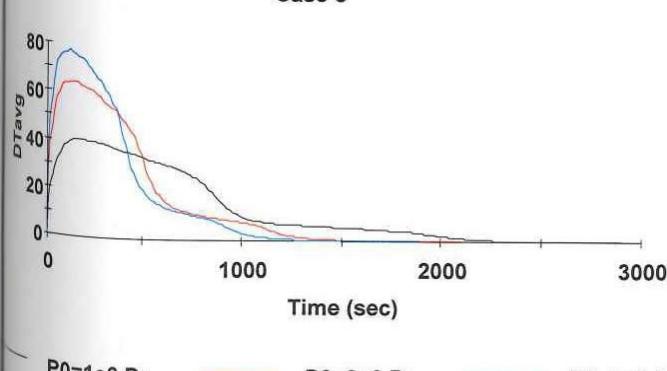


Σχ.5.13 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.05, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε εκθετική φόρτιση

Σχ.5.14 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.1, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε εκθετική φόρτιση

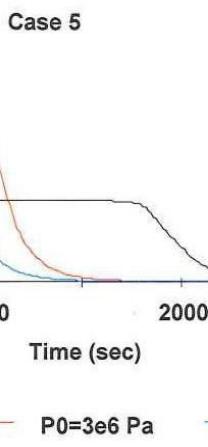
Case 5

Case 5

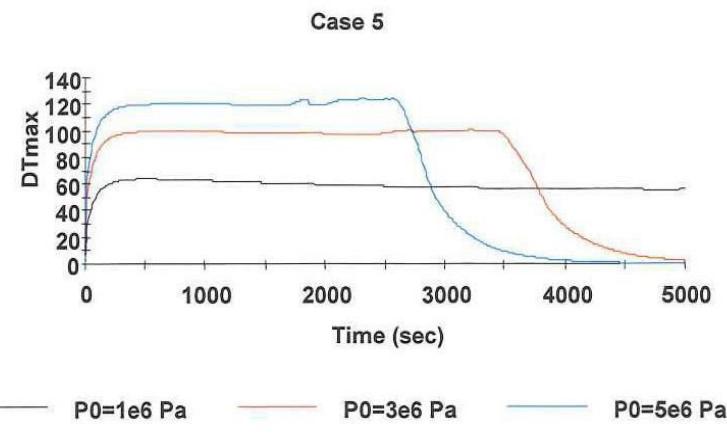


Σχ.5.15 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας DT_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.05, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε εκθετική φόρτιση

Σχ.5.16 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας DT_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.1, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε εκθετική φόρτιση



Σχ.5.17 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας DT_{max} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε εκθετική φόρτιση



Σχ.5.18 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας DT_{max} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.1$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε εκθετική φόρτιση

Από την μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων, διαπιστώνεται πως καλύτερη αποθηκευτική απόδοση τόσο από πλευράς χρόνου όσο και από πλευράς θερμοκρασιών, παρουσιάζει η κλίνη με τις μικρότερες διαστάσεις. Συγκεκριμένα, για την μικρή κλίνη ο χρόνος πλήρωσης μειώνεται έως και 60%, ενώ οι μέσες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται είναι έως και 10° K χαμηλότερες. Επίσης, φαίνεται ότι η διαφορετική γεωμετρία δεν επηρεάζει την τιμή της μέγιστης θερμοκρασίας (που έχει τιμή ίση με αυτήν που αναπτύσσεται κατά την αδιαβατική λειτουργία) αλλά μόνο τον χρόνο που αυτή θα διατηρηθεί στην κλίνη. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η κλίνη, τόσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια διατήρησης της μέγιστης θερμοκρασίας. Έτσι, αν κύρια παράμετρος για την ασφάλεια λειτουργίας της αποθήκευσης είναι ο χρόνος διατήρησης αυτής της μέγιστης θερμοκρασίας, τότε προφανώς από τις δυο κλίνες πλεονεκτεί αυτή με το μικρότερο όγκο. Σε ότι αφορά την μέση θερμοκρασία που αναπτύσσεται, αυτή έχει μεγαλύτερη τιμή και διάρκεια για τη κλίνη μεγαλύτερης ακτίνας.

Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η κλίνη μεγαλύτερης ακτίνας έχει μεγαλύτερο όγκο και μικρότερη επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας ανά μονάδα όγκου. Έτσι, αν θεωρήσουμε ότι οι συνθήκες φόρτισης της κλίνης είναι ίδιες, τότε στην μεγαλύτερη κλίνη, που έχει την μικρότερη επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας ανά μονάδα όγκου, εισέρχεται μεγαλύτερη ποσότητα αέριου υδρογόνου. Επιπλέον, θεωρώντας ότι τα υπόλοιπα μεγέθη (h, λ_s) -πέρα από την επιφάνεια του εναλλάκτη- που καθορίζουν την απαγωγή θερμότητας είναι ίδια, τότε καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός απαγωγής της θερμότητας είναι μικρότερος για την μεγάλη κλίνη. Αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη μεγαλύτερων θερμοκρασιακών βαθμίδων

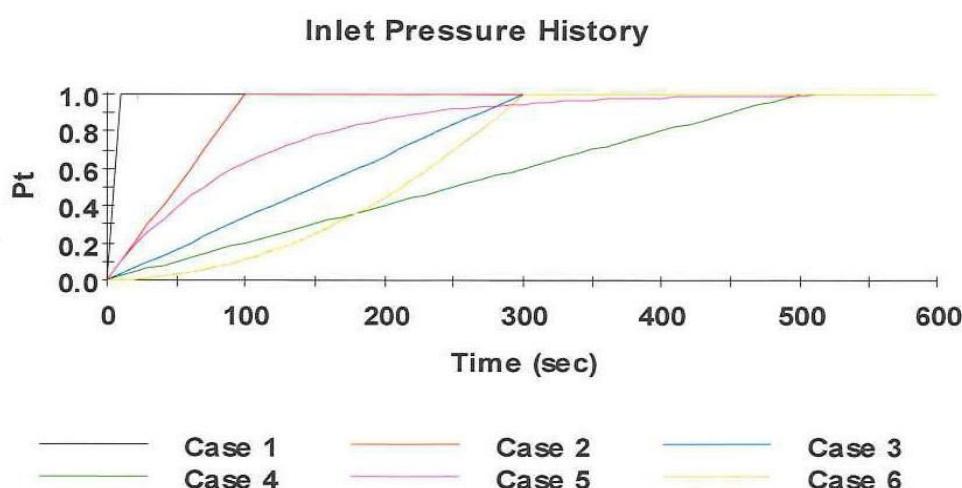
που συντελούν στην εμφάνιση μιας αυξημένης μέσης θερμοκρασίας καθ'όλη την διάρκεια του φαινομένου και άρα και στην ύπαρξη χαμηλότερων ρυθμών αποθήκευσης.

Επίδραση της πίεσης P_0

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα, αύξηση της πίεσης, οδηγεί σε μείωση του χρόνου αποθήκευσης, αλλά με εμφάνιση μεγαλύτερων θερμοκρασιακών βαθμίδων. Ενδεικτικά αναφέρουμε, ότι για αύξηση της πίεσης φόρτισης (θεωρώντας βηματική μεταβολή), από 10 στα 30 bar, ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει σε κορεσμό μια κλίνη με δακτύλιο, με ακτίνα $R=0.05\text{m}$, μειώνεται κατά 50% ενώ η μέγιστη θερμοκρασία που εμφανίζεται, αυξάνεται κατά 40 K, και η μέση κατά 20 K περίπου.

Επίδραση της μεταβολής της πίεσης στην είσοδο της κλίνης (Inlet Pressure History)

Στην παρούσα εργασία, μια άλλη παράμετρος που εξετάστηκε, ήταν ο τρόπος φόρτισης της κλίνης. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έξη διαφορετικοί τρόποι μεταβολής της πίεσης στη είσοδο της κλίνης. Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα της μέσης και μέγιστης θερμοκρασίας, καθώς και της ποσότητας του υδρογόνου που αποθηκεύεται στο υλικό LaNi₅, για μια κλίνη με εσωτερικό δακτύλιο για τους 6 τρόπους φόρτισης.



Σχήμα 5.19: Inlet Pressure History

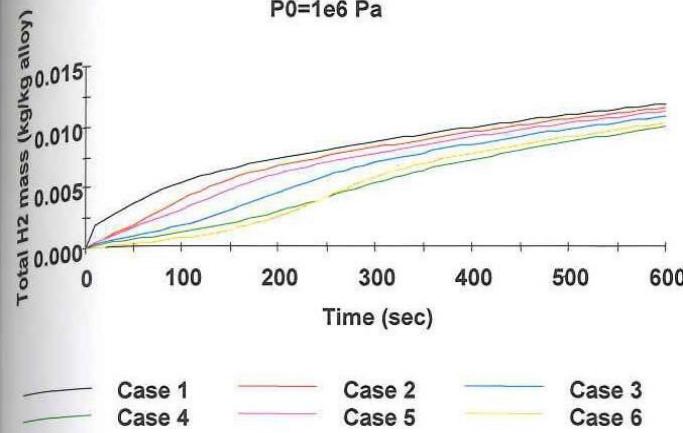
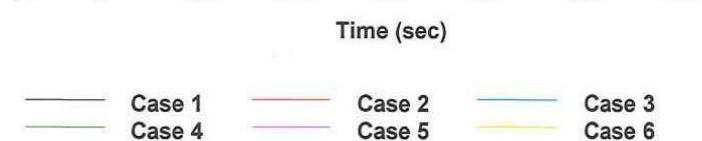
Bed 2

P0=10 bar

P0=30 bar

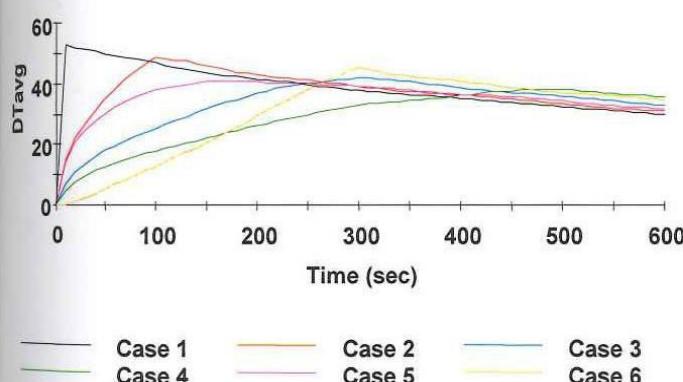
P0=1e6 Pa

P0=3e6 Pa

Total H₂ mass (kg/kg alloy)

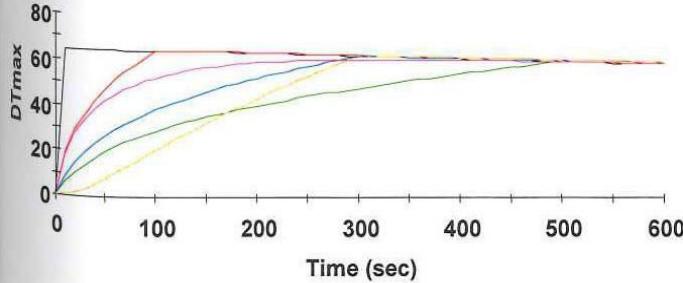
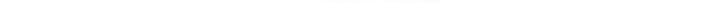
P0=1e6 Pa

P0=3e6 Pa

DT_{avg}

P0=1e6 Pa

P0=3e6 Pa

DT_{max}

Σχ.5.20 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε 6 διαφορετικούς τρόπους φόρτισης όπου η πίεση γίνεται τελικά 10 bar

Σχ.5.21 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε 6 διαφορετικούς τρόπους φόρτισης όπου η πίεση γίνεται τελικά 30 bar

Σχ.5.22 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας DT_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε 6 διαφορετικούς τρόπους φόρτισης όπου η πίεση γίνεται τελικά 10 bar

Σχ.5.23 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας DT_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε 6 διαφορετικούς τρόπους φόρτισης όπου η πίεση γίνεται τελικά 30 bar

Σχ.5.24 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας DT_{max} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε 6 διαφορετικούς τρόπους φόρτισης όπου η πίεση γίνεται τελικά 10 bar

Σχ.5.25 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας DT_{max} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε 6 διαφορετικούς τρόπους φόρτισης όπου η πίεση γίνεται τελικά 30 bar

Οι προσομοιώσεις που έγιναν, έδειξαν ότι ο ρυθμός με τον οποίο αποθηκεύεται υδρογόνο, είναι ανάλογος του ρυθμού αύξησης της πίεσης. Έτσι, όταν η κλίνη υπόκειται σε βηματική φόρτιση, όπου ο ρυθμός μεταβολής της πίεσης είναι μέγιστος σε σχέση με τους άλλους τρόπους φόρτισης, έχουμε για τον ίδιο χρόνο λειτουργίας μεγαλύτερη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου. Επίσης, από τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται ότι η περίπτωση φόρτισης της κλίνης, μεταβάλλοντας βηματικά την πίεση, πλεονεκτεί έναντι των άλλων, κυρίως για μικρούς χρόνους λειτουργίας, αφού για μεγάλους χρόνους οι γραφικές παραστάσεις που αναπαριστούν την ποσότητα που αποθηκεύτηκε στο υλικό, τείνουν να συγκλίνουν στην τιμή κορεσμού. Ακόμη διαπιστώθηκε ότι το μέγεθος και η χρονική εξέλιξη των μέσων θερμοκρασιακών βαθμίδων στην κλίνη, εξαρτάται από την ένταση της διαδικασίας φόρτισης, δηλαδή από το χρόνο που περνάει, ώστε η πίεση να πάρει την τελική της τιμή, καθώς και από την χρονική βαθμίδα της πίεσης στην είσοδο της κλίνης. Ένα άλλο συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, είναι ότι η τιμή της μέγιστης θερμοκρασίας που θα εμφανιστεί στην κλίνη, εξαρτάται μόνο από την μέγιστη τιμή της πίεσης στην οποία θα φορτιστεί η κλίνη και είναι ανεξάρτητη του τρόπου φόρτισης. Ο τρόπος φόρτισης, επηρεάζει μόνο τον χρόνο στον οποίο θα εμφανιστεί η μέγιστη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία γίνεται μέγιστη, αμέσως μόλις η πίεση πάρει την μέγιστη τιμή της.

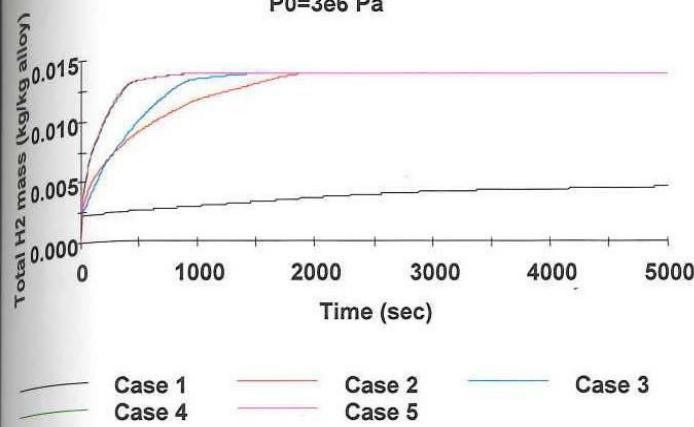
Επίδραση του συντελεστή συναγωγής h

Στα παρακάτω διαγράμματα, παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της αποθηκευμένης ποσότητας υδρογόνου, της μέσης και της μέγιστης θερμοκρασίας στην σύνθετη κλίνη, για τις 5 διαφορετικές περιπτώσεις λειτουργίας του συστήματος ψύξης που αναφέρθηκαν παραπάνω. Από τα παρακάτω διαγράμματα, φαίνεται ότι για δεδομένη φόρτιση της κλίνης (π.χ. γραμμική), ο χρόνος αποθήκευσης και η μέση θερμοκρασία μειώνονται, όσο βελτιώνονται οι συνθήκες απαγωγής θερμότητας. Η καλύτερη απαγωγή θερμότητας, επιτυγχάνεται επιλέγοντας όσο τον δυνατόν μεγαλύτερους συντελεστές συναγωγής h και θέτοντας σε λειτουργία, εκτός από τον εσωτερικό δακτύλιο (Case 2) και το εξωτερικό Jacket (Case 3,4,5). Σε ότι αφορά όμως την μέγιστη θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί στην κλίνη, αυτή είναι για όλες τις περιπτώσεις λειτουργίας του συστήματος ψύξης ίδια με εκείνη που αναπτύσσεται κατά την αδιαβατική λειτουργία της κλίνης (Case 1). Έτσι, αν κύριο μέγεθος για την λειτουργία μιας κλίνης, είναι η μέγιστη θερμοκρασία που θα επιτρέπεται να αναπτυχθεί, ο συντελεστής h δεν έχει κανένα νόημα.

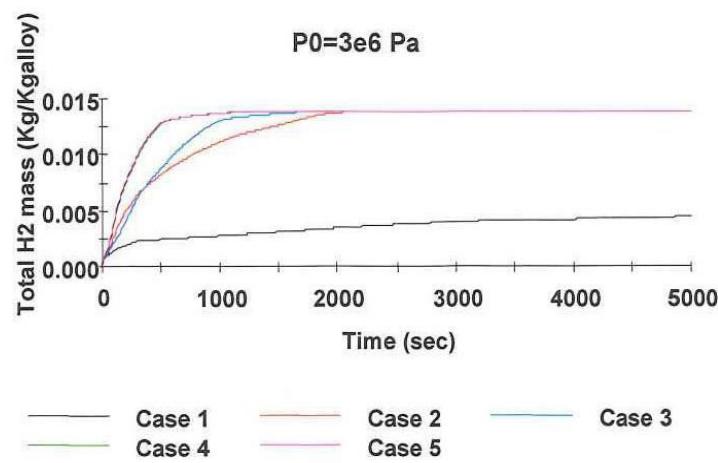
Bed 2

Step Change

P0=3e6 Pa

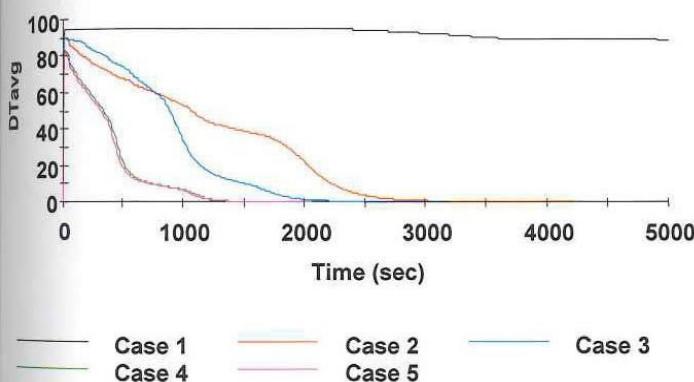


Linear Change (t≤300 sec)

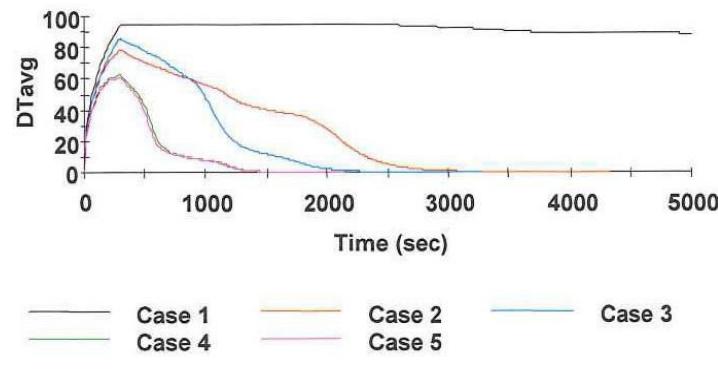


Σχ.5.26 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.05, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση.

P0=3e6 Pa

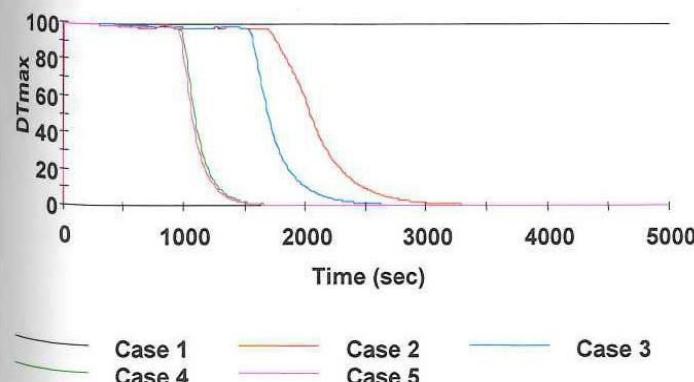


P0=3e6 Pa

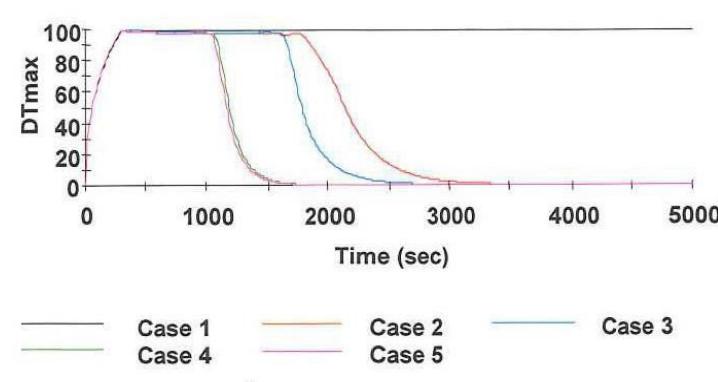


Σχ.5.28 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.05, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση.

P0=3e6 Pa



P0=3e6 Pa



Σχ.5.30 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{max} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.05, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση.

Σχ.5.31 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{max} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων (R=0.05, L=0.5) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε γραμμική φόρτιση μέχρι τα 300 sec

Ένα ακόμη σημείο που πρέπει να επισημανθεί είναι ότι στην περίπτωση αδιαβατικής λειτουργίας η κλίνη δεν θα φτάσει πότε σε κορεσμό. Αυτό είναι λογικό αφού η θερμότητα που παράγεται θα έχει ως αποτέλεσμα την συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας σε όλο τον όγκο της κλίνης. Έτσι καθώς η θερμοκρασία θα αυξάνει ο ρυθμός με τον οποίο αποθηκεύεται υδρογόνο θα μειώνεται και με την σειρά της θα μειώνεται ακόμη περισσότερο η παραγωγή θερμότητας. Το φαινόμενο αυτό θα συνεχιστεί μέχρις ότου και το τελευταίο σημείο στην κλίνη αποκτήσει θερμοκρασία τέτοια ώστε να μηδενιστεί ο μηχανισμός της κινητικής που είναι υπεύθυνος για την δέσμευση υδρογόνου.

Επίδραση της αγωγιμότητας λ_s του LaNi₅

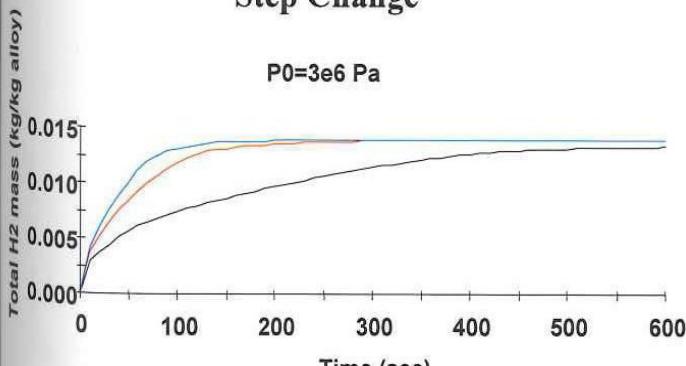
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η επίδραση που έχει η μεταβολή της αγωγιμότητας στην αποθήκευση του υδρογόνου. Ο συντελεστής αγωγής πρακτικά επηρεάζει την θερμική αδράνεια της κλίνης και συνεπώς την ταχύτητα διάχυσης θερμότητας από το εσωτερικό της κλίνης προς το σύστημα ψύξης.

Όπως φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα αύξηση του συντελεστή αγωγής, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του χρόνου αποθήκευσης με παράλληλη μείωση του χρόνου διατήρησης των μέσων και μέγιστων θερμοκρασιών που θα αναπτυχθούν. Επίσης παρατηρείται, ότι σε περίπτωση που η μεταβολή της πίεσης στην είσοδο της κλίνης είναι βηματική, η τιμή της μέγιστης θερμοκρασίας είναι ανεξάρτητη της αγωγιμότητας του υλικού.

Bed 2

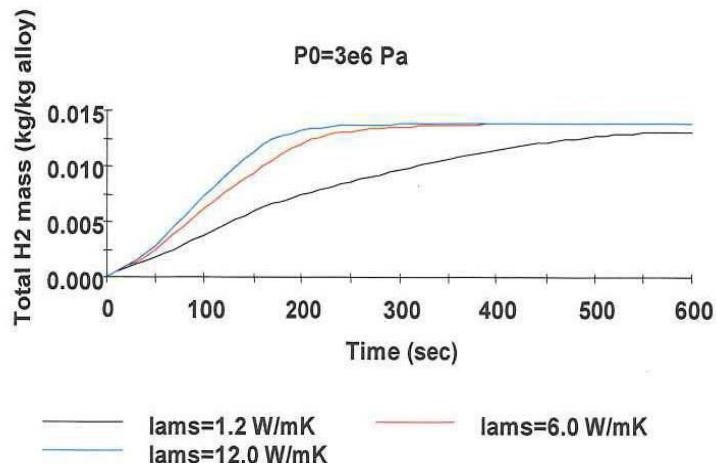
Step Change

P0=3e6 Pa



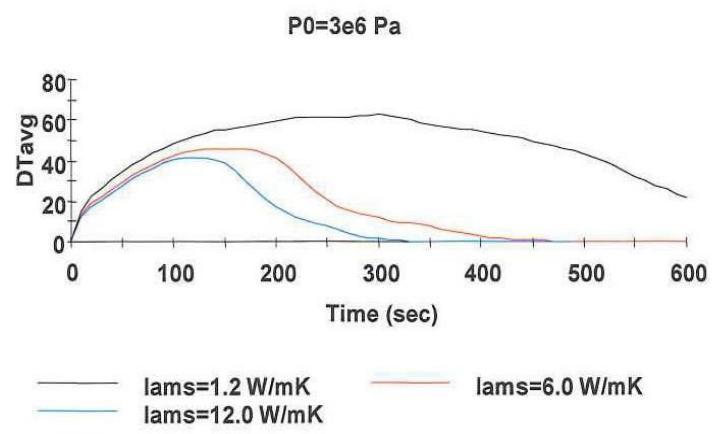
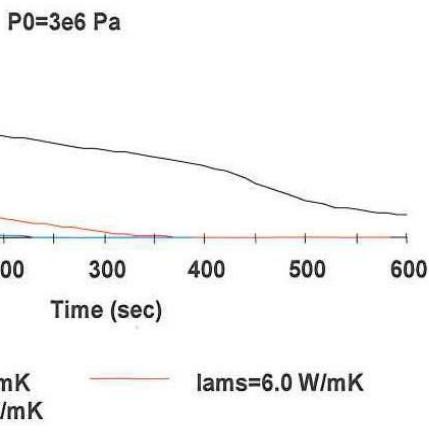
Linear Change ($t \leq 300$ sec)

P0=3e6 Pa

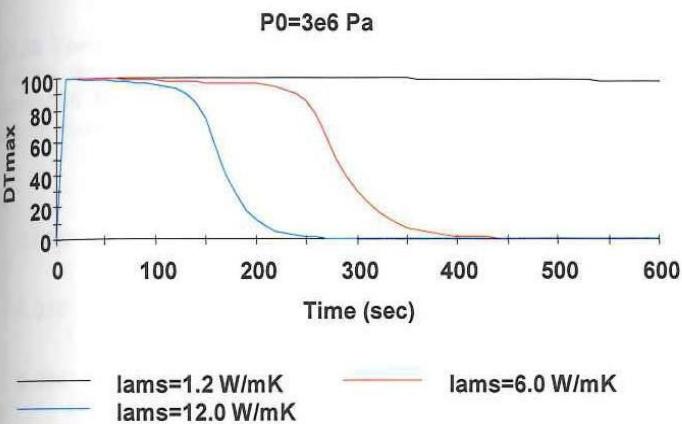


Σχ.5.32 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση.

Σχ.5.33 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε γραμμική φόρτιση μέχρι τα 300 sec.

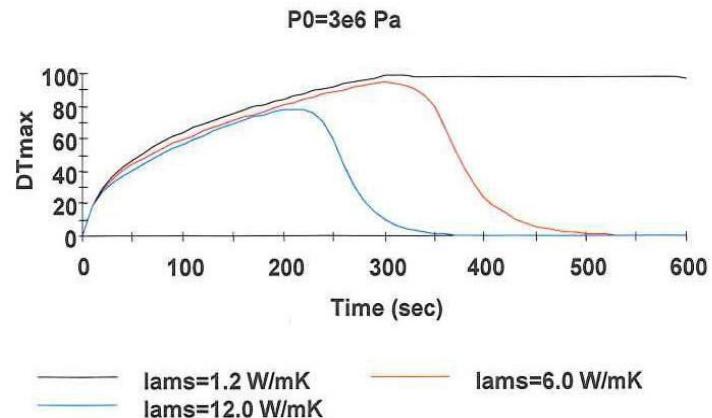


Σχ.5.34 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση.



Σχ.5.36 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας Dt_{max} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση.

Σχ.5.35 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε γραμμική φόρτιση μέχρι τα 300 sec



Σχ.5.37 Χρονική μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας Dt_{max} που αναπτύσσεται κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψύξης εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε γραμμική φόρτιση μέχρι τα : sec

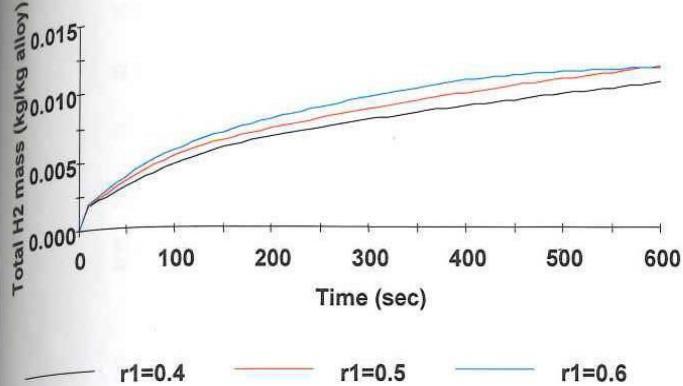
Ένα ακόμη σημείο που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι σε περίπτωση μη βηματικής φόρτισης της κλίνης και για μεγάλες πίεσης λειτουργίας (50bar) μπορούμε να επιτύχουμε μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας κάτω από την τιμή που αντιστοιχεί σε αδιαβατική λειτουργία της κλίνης με μεγάλη αύξηση του συντελεστή αγωγής.

Επίδραση της θέσης του δακτυλίου ψύξης

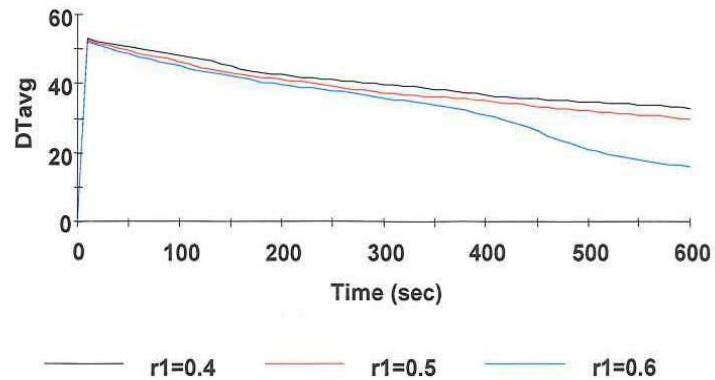
Παρακάτω, δίνονται διαγράμματα της ποσότητας υδρογόνου που αποθηκεύεται, καθώς και της μέσης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται σε μια κλίνη, όπου ο εσωτερικός δακτύλιος έχει τοποθετηθεί σε τρεις διαφορετικές ακτινικές αποστάσεις: $r_1=R_1/R=0.4$, $r_2=0.5$, $r_3=0.6$. Το πάγος του δακτυλίου επιλέχθηκε να είναι ίσο με $\delta r=\delta R_1/R=0.1$.

$R=0.05\text{m}$, $L=0.5\text{m}$

$P_0=1\text{e}6 \text{ Pa}$



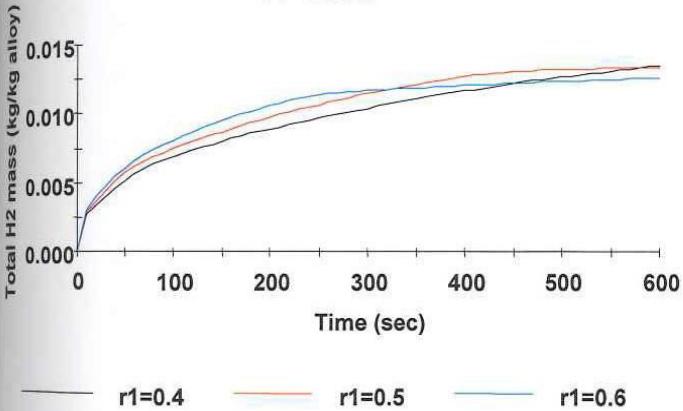
$P_0=1\text{e}6 \text{ Pa}$



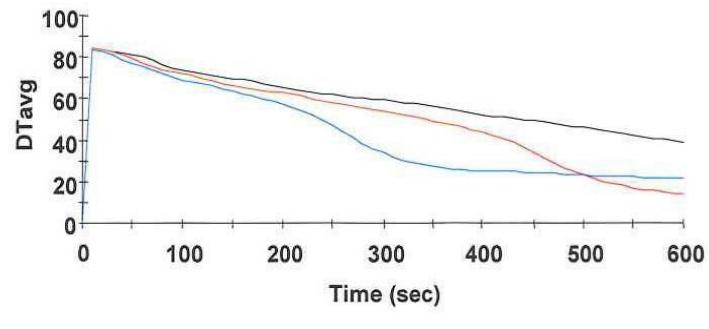
Σχ.5.38 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψυξής εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση πίεσης 10 bar

Σχ.5.39 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψυξής εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση 10 bar.

$P_0=3\text{e}6 \text{ Pa}$



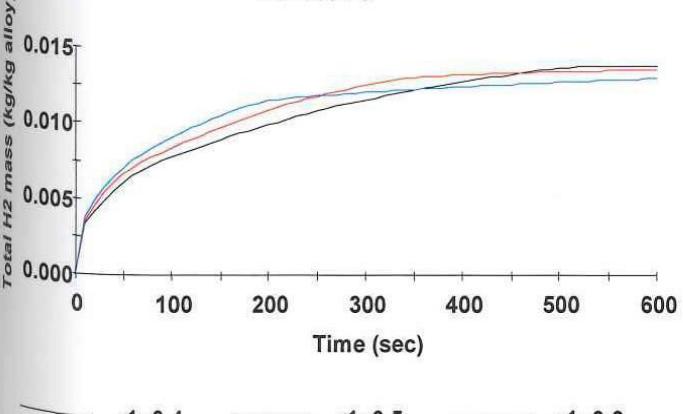
$P_0=3\text{e}6 \text{ Pa}$



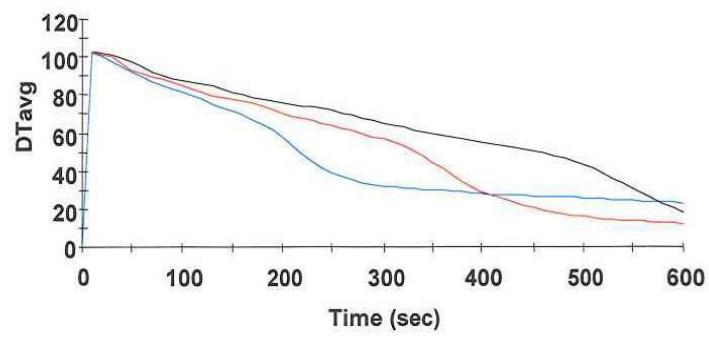
Σχ.5.40 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψυξής εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση πίεσης 30 bar .

Σχ.5.41 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψυξής εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση 30 bar.

$P_0=5\text{e}6 \text{ Pa}$



$P_0=5\text{e}6 \text{ Pa}$



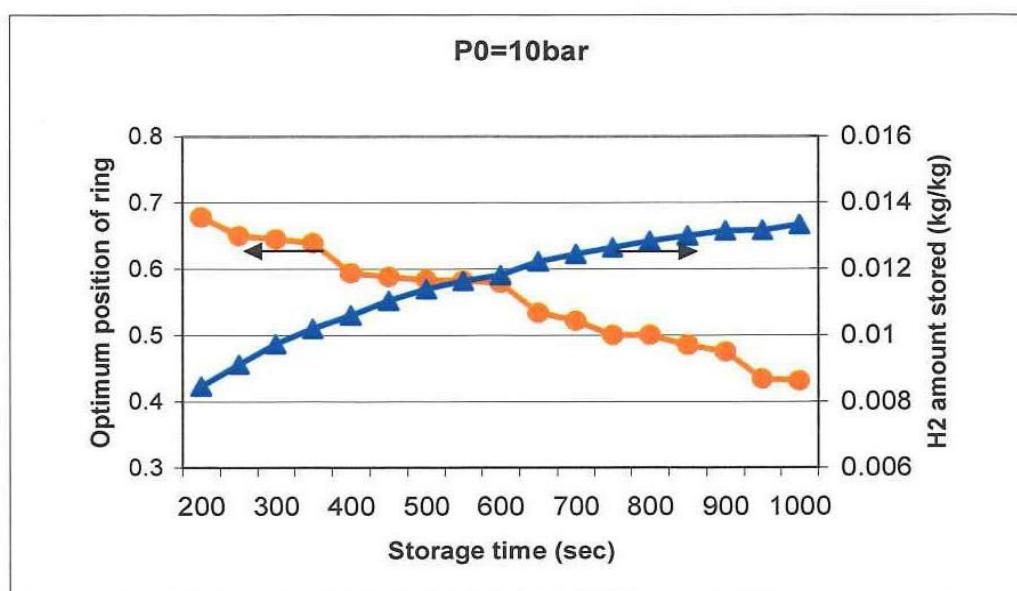
Σχ.5.42 Χρονική μεταβολή της συνολικής ποσότητας Mt που αποθηκεύεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψυξής εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση πίεσης 50 bar .

Σχ.5.43 Χρονική μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας Dt_{avg} που αναπτύσσεται σε κλίνη διαστάσεων ($R=0.05$, $L=0.5$) η οποία διαθέτει σύστημα ψυξής εξωτερικού Jacket και εσωτερικού δακτυλίου και υπόκειται σε βηματική φόρτιση 50 bar.

Από την μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων, διαπιστώνουμε ότι η βέλτιστη θέση του εσωτερικού δακτυλίου ψύξης εξαρτάται από τον επιθυμητό χρόνο λειτουργίας της κλίνης. Έτσι, παρατηρούμε ότι για μικρούς χρόνους λειτουργίας και πίεση φόρτισης τα 50 bar, η κλίνη με τον εσωτερικό δακτύλιο στην θέση $r_1=R_1/R=0.6$, παρουσιάζει καλύτερη αποθηκευτική απόδοση από τις υπόλοιπες. Για μέσους χρόνους λειτουργίας, καλύτερη απόδοση παρουσιάζει η κλίνη με τον εσωτερικό δακτύλιο στη θέση $r_1=0.5$, ενώ για μεγάλους χρόνους αποθήκευσης, πλεονεκτεί η κλίνη με εσωτερικό δακτύλιο σε ακτίνα $r_1=0.4$.

Βέλτιστοποίηση της θέσης του δακτυλίου

Από την μέχρι τώρα μελέτη, έγινε φανερό ότι η επιλογή της θέσης θέσης του εσωτερικού δακτυλίου ψύξης, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ποσότητα υδρογόνου που θα αποθηκευθεί για ένα ορισμένο χρόνο λειτουργίας της κλίνης. Έτσι, θεωρώντας δεδομένους (fixed) χρόνους λειτουργίας, προχωρήσαμε στην αναζήτηση εκείνης της βέλτιστης θέσης του δακτυλίου ψύξης, για την οποία η ποσότητα του υδρογόνου που θα αποθηκευτεί θα είναι η μέγιστη δυνατή. Στην παραπάνω διαδικασία βέλτιστοποίησης, δεν τέθηκε κανένας περιορισμός ως προς την μέγιστη θερμοκρασία, αφού αυτή εξαρτάται από την πίεση λειτουργίας και από την αγωγιμότητα της κλίνης. Η κλίνη ακτίνας $R=0.05m$ και μήκους $L=0.5m$ για την οποία έγινε η βέλτιστοποίηση θεωρήθηκε ότι υπόκειται σε βηματική φόρτιση (10bar). Τα αποτελέσματα της βέλτιστοποίησης, φαίνονται στο Σχήμα 5.44 ενώ στον Πίνακα 5.9 συγκρίνεται η ποσότητα υδρογόνου που αποθηκεύεται στην παραπάνω κλίνη που έχει τον εσωτερικό δακτύλιο στην βέλτιστη θέση με την ποσότητα που θα αποθηκευτεί σε κλίνη ίδιων διαστάσεων αλλά με τον εσωτερικό δακτύλιο τοποθετημένο στη αδιάστατη ακτινική θέση $r_1=0.5$.



Σχ.5.44 Βέλτιστη θέση του εσωτερικού δακτυλίου και μέγιστη ποσότητα H₂ που αποθηκεύεται για διαφορετικούς χρόνους λειτουργίας σε κλίνη R=0.05m όπου η μεταβολή της πίεσης εισόδου είναι βηματική (10bar)

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το παραπάνω διάγραμμα, όσο πιο μικροί είναι οι χρόνοι λειτουργίας, τόσο πιο μεγάλη είναι η βέλτιστη ακτινική απόσταση που πρέπει να τοποθετηθεί ο εσωτερικός δακτύλιος. Επίσης διαπιστώνουμε, ότι για χρόνους λειτουργίας μεταξύ 400 και 600 sec, η βέλτιστη θέση του δακτυλίου δεν αλλάζει σημαντικά.

Πίνακας 5.9

Time (sec)	Optimum Ring Position	Mt _{Optimum} (kg/kg)	Mt _{r1=0.5} (kg/kg)	Mt _{Opt} - Mt _{r1=0.5} / Mt _{r1=0.5}
200	0.678184	0.00845093	0.00715598	0.180
250	0.649959	0.00911575	0.007884029	0.156
300	0.644926	0.00973627	0.008537011	0.140
350	0.639328	0.0101967	0.009151249	0.114
450	0.593884	0.0105975	0.009730795	0.089
500	0.587695	0.0110387	0.01026188	0.076
550	0.583433	0.0113925	0.010752331	0.059
600	0.582098	0.0116331	0.011216879	0.037
650	0.579009	0.0118117	0.011650823	0.014
700	0.533755	0.0122285	0.0120369	0.015
750	0.52166	0.0124507	0.012376582	0.005
800	0.5	0.0126489	0.0126489	0.0
850	0.5	0.0128378	0.0128378	0.0
900	0.484801	0.0130012	0.012965253	0.003
950	0.474788	0.0131458	0.013051049	0.007
1000	0.431143	0.0133334	0.013178935	0.012

Από την μελέτη του παραπάνω πίνακα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η τοποθέτηση του δακτυλίου σε βέλτιστη θέση επιδρά καταλυτικά στην απόδοση της αποθήκευσης για μικρούς χρόνους λειτουργίας κατά τους οποίους το υλικό της κλίνης δεν προλαβαίνει να κορεστεί σε υδρογόνο. Συγκεκριμένα για χρόνο λειτουργίας της κλίνης τα 200sec η επιλογή της βέλτιστης θέσης του δακτυλίου έχει σαν αποτέλεσμα να αποθηκεύεται στο στερεό υλικό 18% περισσότερο υδρογόνο. Με αλλά λόγια αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να περάσουν 100sec παραπάνω για να αποθηκευτεί στην κλίνη που έχει τον εσωτερικό δακτύλιο στη θέση r=0.5 η ποσότητα που θα έχει αποθηκευτεί στην βελτιστοποιημένη κλίνη στα 200sec.

Επίδραση της μεταβολής της πίεσης στην είσοδο της κλίνης

Παραπάνω θεωρήσαμε ότι η μεταβολή στην πίεση εισόδου είναι βηματική και βρήκαμε ποια είναι η βέλτιστη θέση του εσωτερικού δακτυλίου ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή αποθήκευση για δεδομένους χρόνους λειτουργίας της κλίνης. Στην παρακάτω μελέτη επαναλαμβάνουμε το ίδιο θεωρώντας ότι η φόρτιση της κλίνης γίνεται με εκθετική μεταβολή της πίεσης στην είσοδο αντί για βηματική.

Η σχέση η οποία περιγράφει την εκθετική μεταβολή της πίεσης δίνεται από την σχέση:

$$\hat{P}(t) = 1 - \exp(-a \cdot t)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση η μορφή ης εκθετικής μεταβολής της πίεσης εξαρτάται από την τιμή της παραμέτρου a . Για την παρούσα μελέτη εξετάσαμε 5 τιμές του a . Στους Πίνακες 5.10 και 5.11 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την διαδικασία της βελτιστοποίησης για τις διάφορες τιμές του a θεωρώντας ως χρόνους λειτουργίας τα 300 και 600 sec. Στους παρακάτω πίνακες η ελάχιστη τιμή του a επιλέχθηκε να είναι τέτοια ώστε στο τέλος της διεργασίας αποθήκευσης ($t=300sec$ και $t=600sec$) η πίεση να αποκτά το 95% της τελικής της τιμής. Για $a=10 \text{ sec}^{-1}$ η εκθετική μεταβολή της πίεσης είναι πολύ γρήγορη και αντιστοιχεί ουσιαστικά σε βηματική μεταβολή.

Πίνακας 5.10 $t_s=300 \text{ sec}$

$a (\text{sec}^{-1})$	$r_{I,opt}$	$Mt (\text{gr/gr})$	$DT_{avg} (\text{K})$	$DT_{max} (\text{K})$
0.01	0.6456	0.008858	39.3	64.8
0.015	0.6477	0.00922	41.4	65.7
0.03	0.6457	0.00952	44.7	66.2
0.1	0.64455	0.009693	48.4	65.9
10	0.6449	0.00974	51.6	65.1

Πίνακας 5.11 $t_s=600 \text{ sec}$

$a (\text{sec}^{-1})$	$r_{I,opt}$	$Mt(\text{gr/gr})$	$DT_{avg} (\text{K})$	$DT_{max} (\text{K})$
0.005	0.58298	0.01117	35.0	59.2
0.0075	0.58038	0.01149	37.6	62.8
0.015	0.58027	0.0117	42.0	65.5
0.025	0.5799	0.01176	44.6	66.1
10	0.57902	0.01181	52	65.1

Από τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η εκθετική μεταβολή της πίεσης δεν έχει σημαντική επίδραση στην βέλτιστη θέση τοποθέτησης του δακτυλίου ψύξης. Επίσης παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σημαντική βελτίωση στην ποσότητα του υδρογόνου που θα αποθηκευτεί στην κλίνη.

5.6 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε μια συστηματική μεθοδολογία για το βέλτιστο σχεδιασμό και την λειτουργία διεργασιών αποθήκευσης υδρογόνου σε κλίνη μεταλλικού υδριδίου LaNi₅. Η λειτουργία της κλίνης μεταλλικών υδριδίων για την αποθήκευση του υδρογόνου, παρουσιάζει μια σειρά από ενδιαφέρουσες προκλήσεις, όπως είναι η πιθανή ανάπτυξη υψηλών βαθμίδων θερμοκρασίας εξαιτίας της εξώθερμης αντίδρασης δέσμευσης του H₂. Η ανάπτυξη τέτοιων υψηλών θερμοκρασιών είναι δυνατό να προκαλέσει διάφορα προβλήματα στη λειτουργία και την ασφάλεια της διεργασίας, όπως εκρήξεις, χαμηλή αποθηκευτική απόδοση, μεγάλους χρόνους λειτουργίας, κ.λ.π. Τα παραπάνω προβλήματα επιβάλλουν την ανάγκη ανάπτυξης κατάλληλης στρατηγικής στο βέλτιστο σχεδιασμό, τόσο του συστήματος αποθήκευσης, όσο και του συστήματος ψύξης το οποίο θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την απαγωγή της εκλυόμενης θερμότητας.

Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε αρχικά λεπτομερές δισδιάστατο μαθηματικό μοντέλο για την περιγραφή της διεργασίας αποθήκευσης που λαμβάνει χώρα σε κυλινδρική κλίνη με σύστημα ψύξης εξωτερικό Jacket και σε κυλινδρική κλίνη με σύστημα ψύξης εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο. Στην συνέχεια έγινε παραμετρική ανάλυση όπου ελέγχθηκε η επίδραση διάφορων λειτουργικών και σχεδιαστικών παραμέτρων (πίεση λειτουργίας, μεταβολή της πίεσης στην είσοδο της κλίνης, συντελεστής αγωγής και συναγωγής, διαστάσεις κλίνης, θέση του εσωτερικού δακτυλίου ψύξης) στην απόδοση και ασφάλεια της διεργασίας. Τέλος έγινε βελτιστοποίηση της θέσης του εσωτερικού δακτυλίου ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή αποθήκευση θεωρώντας δεδομένου χρόνους λειτουργίας της κλίνης.

Η επίλυση του μαθηματικού μοντέλου έγινε με αριθμητικές μεθόδους χρησιμοποιώντας κεντρικά πεπερασμένα στοιχεία. Το λογισμικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση και βελτιστοποίηση της διεργασίας αποθήκευσης υδρογόνου ήταν το gPROMS της εταιρίας Process System Enterprise Ltd.

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων διαπιστώθηκε ότι η εισαγωγή επιπρόσθετου συστήματος ψύξης με την μορφή εσωτερικού δακτυλίου, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου πλήρωσης από 60% έως και 80% (ανάλογα με την πίεση φόρτισης) καθώς και την μείωση της τιμής και του χρόνου διατήρησης της μέσης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στην κλίνη.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της πίεσης φόρτισης επιδρά καταλυτικά στην κινητική της αντίδρασης απορρόφησης του υδρογόνου οδηγώντας σε μείωση του χρόνου πλήρωσης έως και 50% αλλά έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών θερμοκρασιών.

Για τον συντελεστή συναγωγής που καθορίζει την απαγωγή θερμότητα από την κλίνη διαπιστώθηκε ότι επηρεάζει τον χρόνο αποθήκευσης και την μέση θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί στην κλίνη όχι όμως και την μέγιστη θερμοκρασία η οποία εξαρτάται από την πίεση λειτουργίας και τον συντελεστή αγωγής.

Τέλος διαπιστώθηκε ότι η βελτιστοποίηση της ακτινικής θέσης του εσωτερικού δακτυλίου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αποθηκευτικής απόδοσης της διεργασίας αποθήκευσης μέχρι και 20% για μικρούς χρόνους λειτουργίας.

5.7 Θέματα προς περαιτέρω μελέτη

Το επόμενο βήμα για την εξέλιξη της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα μπορούσε να είναι η εξέταση πιο λεπτομερών μοντέλων των συστημάτων εναλλαγής θερμότητας τα οποία θα περιλαμβάνουν την επίλυση ισοζυγίων ορμής και θερμότητας για το ψυκτικό ρευστό. Επίσης θα ήταν ενδιαφέρον να γίνει μελέτη λεπτομερέστερων γεωμετριών και εξέταση της επίδρασης εναλλακτικών στρατηγικών φόρτισης της κλίνης. Σε ότι αφορά το τελευταίο θα μπορούσε να προταθεί η εισαγωγή του υδρογόνου να γίνεται από τις οπές ενός ομόκεντρου διαμήκη αγωγού που είναι τοποθετημένος στο εσωτερικό της κλίνης. Όλα τα παραπάνω θα μπορούσαν να γίνουν παράλληλα με την ανάπτυξη νέων υλικών αποθήκευσης έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της διεργασίας και συγχρόνως να ικανοποιηθούν οι περιορισμοί που αφορούν την ασφάλεια και το συνολικό κόστος λειτουργίας.

ΜΕΡΟΣ ΗΙΙ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ПАРАРТИМА А

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Απόδειξη των εξισώσεων που περιγράφουν το μαθηματικό μοντέλο της διεργασίας αποθήκευσης H_2

Ισοζύγιο Μάζας

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial(\rho_g v_z)}{\partial z} + \varepsilon \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho_g v_r)}{\partial r} - D_z \frac{\partial^2 \rho_g}{\partial z^2} - D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \rho_g}{\partial r} \right) + (1-\varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0$$

Av:

$$u_z = \varepsilon \cdot v_z$$

$$u_r = \varepsilon \cdot v_r$$

τότε:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_z)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho_g u_r)}{\partial r} - D_z \frac{\partial^2 \rho_g}{\partial z^2} - D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \rho_g}{\partial r} \right) + (1-\varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \Rightarrow$$

κάνοντας αδιαστατοποίηση

$$\hat{\rho}_g = \frac{\rho_g}{\rho_{g0}} = \frac{\rho}{\rho_0} = \hat{\rho}, \quad \hat{\rho}_s = \frac{\rho_s}{\rho_{s0}}, \quad \hat{u}_z = \frac{u_z}{u_0}, \quad \hat{u}_r = \frac{u_r}{u_0},$$

$$\hat{z} = \frac{z}{L}, \quad \hat{r} = \frac{r}{R}, \quad \tau = \frac{t}{t_{res}} = \frac{t \cdot u_0}{L}, \quad t_{res} = \frac{L}{u_0}$$

$$\Rightarrow \frac{\varepsilon \rho_0 u_0}{L} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \tau} + \frac{\rho_0 u_0}{L} \frac{\partial(\hat{\rho} \hat{u}_z)}{\partial \hat{z}} + \frac{\rho_0 u_0}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r} \hat{\rho} \hat{u}_r)}{\partial \hat{r}} - D_z \frac{\rho_0}{L^2} \frac{\partial^2 \hat{\rho}}{\partial \hat{z}^2} - D_r \frac{\rho_0}{R^2} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{r}} \right) + (1-\varepsilon) \frac{\rho_{s0} u_0}{L} \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\frac{L}{\varepsilon \rho_0 u_0}}{\partial \tau} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{z}} + \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial(\hat{\rho} \hat{u}_z)}{\partial \hat{z}} + \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r} \hat{\rho} \hat{u}_r)}{\partial \hat{r}} \right] - \frac{1}{\varepsilon u_0 L} \frac{\partial^2 \hat{\rho}}{\partial \hat{z}^2} - \frac{1}{\varepsilon u_0 R} \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{r}} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\rho_{s0}}{\rho_0} \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial(\hat{\rho} \hat{u}_z)}{\partial \hat{z}} + \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r} \hat{\rho} \hat{u}_r)}{\partial \hat{r}} \right] - \frac{1}{Pe_{m,z}} \frac{\partial^2 \hat{\rho}}{\partial \hat{z}^2} - \frac{1}{Pe_{m,r}} \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{r}} \right) + W_0 \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow$$

όποιον:

$$Pe_{m,z} = \frac{\varepsilon u_0 L}{D_z}, \quad Pe_{m,r} = \frac{\varepsilon u_0 R}{D_r}, \quad W_0 = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\rho_{s0}}{\rho_0}$$

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\hat{\rho} \hat{\mathbf{u}}) - \left(\frac{1}{Pe_m} \right) \cdot \nabla^2 \hat{\rho} + W_0 \cdot \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0$$

$$\hat{\mathbf{u}} = (u_z, u_r), \quad \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{Pe}_m} \right) = \left(\frac{1}{Pe_{m,z}}, \frac{1}{Pe_{m,r}} \right)$$

$$\nabla C = \frac{\partial C}{\partial z} + \left(\frac{L}{R} \right) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rC), \quad \nabla^2 C = \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \left(\frac{L}{R} \right) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]$$

Ισοζύγιο Ενέργειας για το Ρευστό

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \cdot [\varepsilon \rho_g C_{pg} T_g - \varepsilon \cdot p] &= -\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g C_{pg} u_z T_g) - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot (r \rho_g C_{pg} u_r T_g) \\ &+ \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \varepsilon \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) - H_{gs} (T_g - T_s) = 0 \end{aligned}$$

Ισοζύγιο Ενέργειας για το Στερεό

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \cdot [(1-\varepsilon) \rho_s C_{ps} T_s] &= (1-\varepsilon) \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + (1-\varepsilon) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + H_{gs} (T_g - T_s) \\ &+ (1-\varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} (-\Delta H) = 0 \end{aligned}$$

Επειδή το $H_{gs} \cdot (T_g - T_s)$ πρέπει να είναι πεπερασμένο αφού $H_{gs} \rightarrow \infty$ τότε πρέπει $T_g - T_s \rightarrow 0$ δηλαδή θα πρέπει να ισχύει: $T_g = T_s = T$

Συνολικό Ισοζύγιο Ενέργειας

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \cdot [\varepsilon \rho_g C_{pg} T + (1-\varepsilon) \rho_s C_{ps} T] - \varepsilon \frac{\partial p}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g C_{pg} u_z T) - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot (r \rho_g C_{pg} u_r T) \\ &+ \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \varepsilon \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_g \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (1-\varepsilon) \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1-\varepsilon) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_s \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ &+ (1-\varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} (-\Delta H) = 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \varepsilon C_{pg} \frac{\partial (\rho_g T)}{\partial t} + (1-\varepsilon) C_{ps} \frac{\partial (\rho_s T)}{\partial t} - \varepsilon \frac{\partial p}{\partial t} &= -C_{pg} \frac{\partial (\rho_g u_z T)}{\partial z} - C_{pg} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_g u_r T) \\ &+ \varepsilon \lambda_g \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon \lambda_g \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (1-\varepsilon) \lambda_s \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (1-\varepsilon) \lambda_s \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ &+ (1-\varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} (-\Delta H) = 0 \end{aligned}$$

Av:

$$\hat{\rho}_g = \frac{\rho_g}{\rho_{g0}} = \frac{\rho}{\rho_0} = \hat{\rho}, \quad \hat{\rho}_s = \frac{\rho_s}{\rho_{s0}}, \quad \hat{u}_z = \frac{u_z}{u_0}, \quad \hat{u}_r = \frac{u_r}{u_0}, \quad \theta = \frac{T}{T_0}, \quad \hat{p} = \frac{p}{p_0}$$

$$\hat{r} = \frac{r}{R}, \quad \hat{z} = \frac{z}{L}, \quad \tau = \frac{t}{t_{res}} = \frac{t \cdot u_0}{L}, \quad t_{res} = \frac{L}{u_0}$$

τότε:

$$\begin{aligned} & \frac{\varepsilon C_{pg} \rho_0 T_0 u_0}{L} \frac{\partial(\hat{\rho}\theta)}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon) C_{ps} \rho_{s0} T_0 u_0}{L} \frac{\partial(\hat{\rho}_s \theta)}{\partial \tau} - \frac{\varepsilon p_0 u_0}{L} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tau} + \\ & + \frac{C_{pg} \rho_0 T_0 u_0}{L} \frac{\partial(\hat{\rho} \hat{u}_z \theta)}{\partial z} + \frac{C_{pg} \rho_0 T_0 u_0}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r} \hat{\rho} \hat{u}_r \theta)}{\partial \hat{r}} - \frac{\varepsilon \lambda_g T_0}{L^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \hat{z}^2} - \frac{\varepsilon \lambda_g T_0}{R^2} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) \\ & - \frac{(1-\varepsilon) \lambda_s T_0}{L^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \hat{z}^2} - \frac{(1-\varepsilon) \lambda_s T_0}{R^2} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) - \frac{(1-\varepsilon) \rho_{s0} u_0}{L} (-\Delta H) \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow \frac{\frac{L}{\varepsilon C_{pg} \rho_0 T_0 u_0} \partial(\hat{\rho}\theta)}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon) \rho_{s0}}{\varepsilon \rho_0} \frac{C_{ps}}{C_{pg}} \frac{\partial(\hat{\rho}_s \theta)}{\partial \tau} - \frac{p_0}{\rho_0 T_0 C_{pg}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial(\hat{\rho} \hat{u}_z \theta)}{\partial \hat{z}} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r} \hat{\rho} \hat{u}_r \theta)}{\partial \hat{r}} + \\ & + \frac{1}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} L} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \hat{z}^2} - \frac{1}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} R} \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) - \frac{1}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} L} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \hat{z}^2} - \frac{1}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} R} \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) - \\ & \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\rho_{s0}}{\rho_0} \frac{(-\Delta H)}{T_0 C_{pg}} \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

θέτοντας:

$$W_0 = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\rho_{s0}}{\rho_0}, \quad Le = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\rho_{s0}}{\rho_0} \frac{C_{ps}}{C_{pg}} = W_0 \frac{C_{ps}}{C_{pg}}, \quad \beta = \frac{(-\Delta H)}{T_0 C_{pg}}, \quad \frac{p_0}{\rho_0 T_0} = \frac{\mathfrak{R}}{M} = R_g$$

προκύπτει:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\hat{\rho}_g \theta)}{\partial \tau} + Le \frac{\partial(\hat{\rho}_s \theta)}{\partial \tau} - \frac{\mathfrak{R}}{M_g C_{pg}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial(\hat{\rho} \hat{u}_z \theta)}{\partial \hat{z}} + \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r} \hat{\rho} \hat{u}_r \theta)}{\partial \hat{r}} \right] - \\ & - \left[\frac{\varepsilon \lambda_g}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} L} + \frac{(1-\varepsilon) \lambda_s}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} L} \right] \frac{\partial^2 \theta}{\partial \hat{z}^2} - \left[\frac{\varepsilon \lambda_g}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} R} + \frac{(1-\varepsilon) \lambda_s}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} R} \right] \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) - W_0 \beta \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow \frac{\partial(\hat{\rho}_g \theta)}{\partial \tau} + Le \frac{\partial(\hat{\rho}_s \theta)}{\partial \tau} - \frac{\mathfrak{R}}{M_g C_{pg}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial(\hat{\rho} \hat{u}_z \theta)}{\partial \hat{z}} + \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r} \hat{\rho} \hat{u}_r \theta)}{\partial \hat{r}} \right] - \\ & - \left[\frac{1}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} L} \right] \frac{\partial^2 \theta}{\partial \hat{z}^2} - \left[\frac{1}{\varepsilon \rho_0 u_0 C_{pg} R} \right] \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) - W_0 \beta \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \end{aligned}$$

θέτοντας:

$$L_{am} = \varepsilon \cdot \lambda_g + (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s$$

$$Pe_{t,z} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot L}{\varepsilon \cdot \lambda_g + (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot L}{L_{am}}$$

$$Pe_{t,r} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot R}{\varepsilon \cdot \lambda_g + (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot R}{L_{am}}$$

$$\text{kai } \frac{\Re}{M_g C_{pg}} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \text{ aφού } R_g = \frac{\Re}{M_g} = C_{pg} - C_{vg}, \quad \gamma = \frac{C_{pg}}{C_{vg}}$$

έχουμε:

$$\frac{\partial(\hat{\rho}\theta)}{\partial t} + Le \frac{\partial(\hat{\rho}_s\theta)}{\partial \tau} - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial(\hat{\rho}\hat{u}_z\theta)}{\partial \hat{z}} + \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial(\hat{r}\hat{\rho}\hat{u}_r\theta)}{\partial \hat{r}} \right] - \frac{1}{Pe_{t,z}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \hat{z}^2} - \frac{1}{Pe_{t,r}} \frac{L}{R} \frac{1}{\hat{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) - W_0 \beta \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{\partial(\hat{\rho}_s\theta)}{\partial \tau} + Le \frac{\partial(\hat{\rho}_s\theta)}{\partial \tau} - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\hat{\rho}\hat{\mathbf{u}}\theta) - \left(\frac{1}{Pe_t} \right) \cdot \nabla^2 \theta - W_0 \beta \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = 0}$$

όπου:

$$\hat{\mathbf{u}} = (\hat{u}_z, \hat{u}_r) \quad \text{kai} \quad \left(\frac{1}{Pe_t} \right) = \left(\frac{1}{Pe_{t,z}}, \frac{1}{Pe_{t,r}} \right)$$

$$\nabla C = \frac{\partial C}{\partial z} + \left(\frac{L}{R} \right) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rC), \quad \nabla^2 C = \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \left(\frac{L}{R} \right) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]$$

Ισοζύγιο Ορυμής (Νόμος Darcy)

$$u_z = -\frac{K_0}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \Rightarrow \hat{u}_z = -\frac{K_0 P_0}{\mu u_0 L} \frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{z}} \Rightarrow$$

$$\boxed{\hat{u}_z = -K_z \frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{z}}}$$

$$K_z = \frac{K_0 \cdot P_0}{\mu \cdot u_0 \cdot L}$$

$$u_r = -\frac{K_0}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \Rightarrow \hat{u}_r = -\frac{K_0 P_0}{\mu u_0 R} \frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{r}} \Rightarrow$$

$$\hat{u}_r = -K_r \frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{r}}$$

$$K_r = \frac{K_0 \cdot P_0}{\mu \cdot u_0 \cdot R}$$

Εξίσωση Κινητικής της Αντίδρασης

$$(1-\varepsilon) \cdot \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = C_a \exp(-E_a / \mathfrak{R} \cdot T) \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) \cdot (\rho_{sat} - \rho_s) \Rightarrow$$

$$(1-\varepsilon) \cdot \frac{\rho_0}{t_{res}} \frac{\partial \rho_s}{\partial \tau} = C_a \exp(-E_a / \mathfrak{R} \cdot T_0 \cdot \theta) \cdot \ln\left(\frac{\hat{P} \cdot P_0}{\hat{P}_{eq} \cdot P_0}\right) \cdot (\hat{\rho}_{sat} - \hat{\rho}_s) \cdot \rho_0 \Rightarrow$$

$$(1-\varepsilon) \cdot \frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial \tau} = C_a \cdot t_{res} \cdot \exp(-\varepsilon_a / \theta) \cdot \ln\left(\frac{\hat{P}}{\hat{P}_{eq}}\right) \cdot (\hat{\rho}_{sat} - \hat{\rho}_s)$$

όπου $\varepsilon_a = \frac{E_a}{\mathfrak{R} \cdot T_0}$ η αδιάστατη ενέργεια ενεργοποίησης

Εξίσωση Ισορροπίας (Νόμος του Van't Hoff)

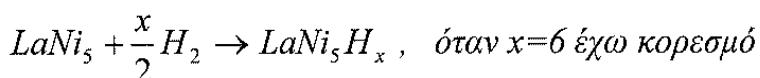
$$\hat{P}_{eq} = f(H/M) \times \exp\left[\frac{\Delta H}{\mathfrak{R}} \cdot \left(\frac{1}{(T_0 \cdot \theta)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$$

$$f(H/M) = \left[84.811 \cdot (HM^*) - 402.122 \cdot (HM^*)^2 + 908.541 \cdot (HM^*)^3 - 972.495 \cdot (HM^*)^4 + 395.754 \cdot (HM^*)^5 \right]$$

(6)

$$HM^* = \frac{M_s}{6} \cdot \frac{\rho_s - \rho_{s0}}{\rho_{s0}}$$

Απόδειξη:



$$m_{H_2,s} = m_s - m_{s0} \Rightarrow \frac{m_{H_2,s}}{m_{s0}} = \frac{m_s - m_{s0}}{m_{s0}} \Rightarrow \frac{gratH \cdot AB_H}{moleLaNi_5 \cdot M_s} = \frac{\rho_s - \rho_{s0}}{\rho_{s0}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x}{1} \cdot \frac{1}{M_s} = \frac{\rho_s - \rho_{s0}}{\rho_{s0}} \Rightarrow 6 \cdot HM^* \frac{1}{M_s} = \frac{\rho_s - \rho_{s0}}{\rho_{s0}} \Rightarrow HM^* = \frac{M_s}{6} \cdot \frac{\rho_s - \rho_{s0}}{\rho_{s0}}$$

$$\text{όποιο: } HM^* = \frac{\frac{gratH}{moleLaNi_5}}{\frac{gratH_{sat}}{moleLaNi_5}} = \frac{\frac{x}{1}}{\frac{6}{1}} = \frac{x}{6} = \frac{HM}{HM_{sat}}$$

Καταστατική Εξίσωση Ιδανικών Αερίων

$$\left. \begin{array}{l} \rho = \frac{P \cdot M_g}{\mathfrak{R} \cdot T} \\ \rho_0 = \frac{P_0 \cdot M_g}{\mathfrak{R} \cdot T_0} \end{array} \right\} \Rightarrow \hat{\rho} = \frac{\hat{P}}{\theta}$$

$$\text{όπου: } \hat{\rho} = \frac{\rho}{\rho_0} \text{ και } \theta = \frac{T}{T_0}$$

Αδιάστατοι Παράμετροι

$$W_0 = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\rho_{s0}}{\rho_0}$$

$$Le = \frac{W_0 \cdot C_{ps}}{C_{pg}}$$

$$\beta = \frac{-\Delta H}{C_{pg} \cdot T_0}$$

$$K_z = \frac{K_0 \cdot P_0}{\mu \cdot u_0 \cdot L}$$

$$K_r = \frac{K_0 \cdot P_0}{\mu \cdot u_0 \cdot R}$$

$$\varepsilon_a = \frac{E_a}{\mathfrak{R} \cdot T_0}$$

$$\tau = \frac{t \cdot u_o}{L}$$

$$L_{am} = \varepsilon \cdot \lambda_g + (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s$$

$$Pe_{t,z} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot L}{L_{am}}$$

$$Pe_{t,r} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_0 \cdot u_0 \cdot C_{pg} \cdot R}{L_{am}}$$

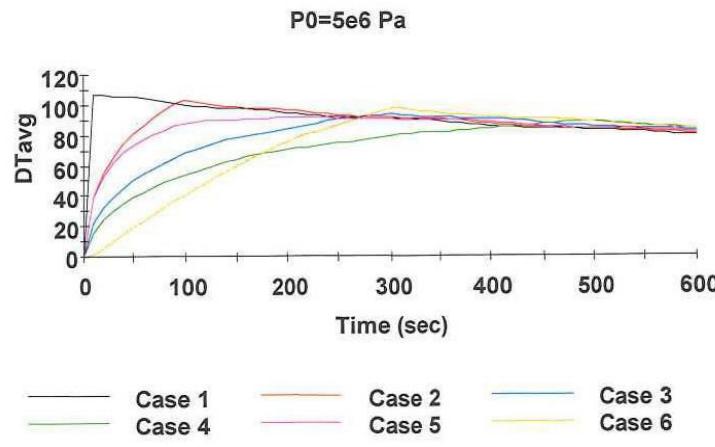
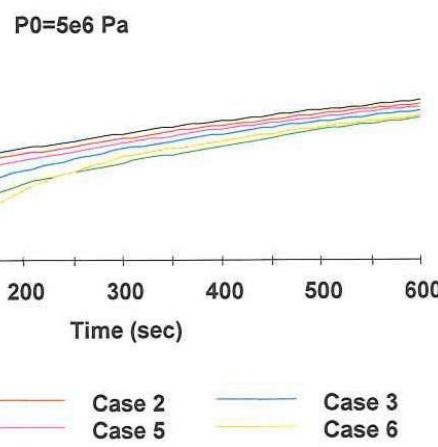
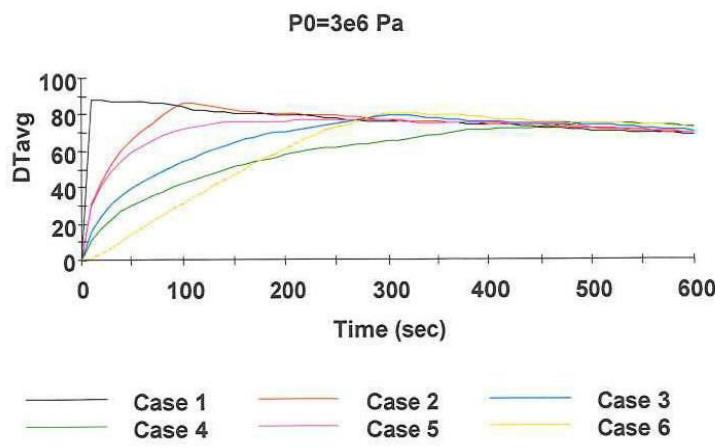
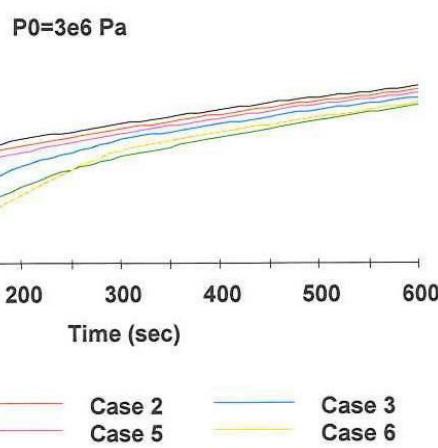
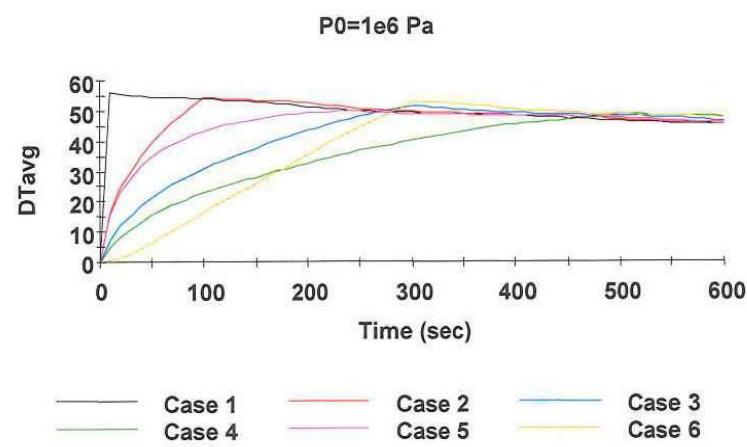
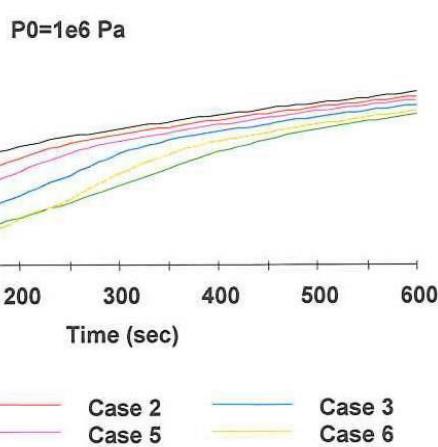
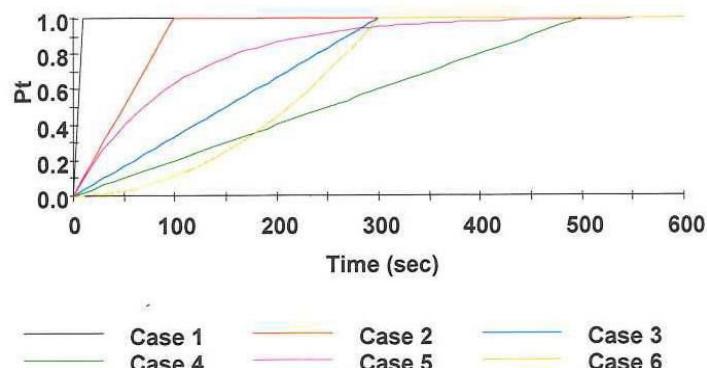
$$Pe_{m,z} = \frac{\varepsilon u_0 L}{D_z}$$

$$Pe_{m,r} = \frac{\varepsilon u_0 R}{D_r}$$

ПАРАРТНМА В

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β
Κλίνη με εξωτερικό Jacket
R=0.05 m, L=0.5 m
Μεταβολή της Πίεσης Εισόδου

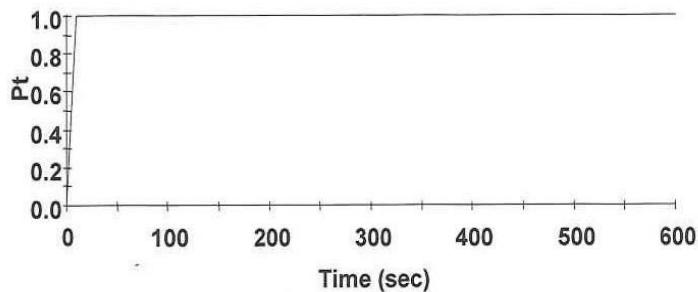
Inlet Pressure History



Κλίνη με εξωτερικό Jacket
R=0.05 m, L=0.5 m

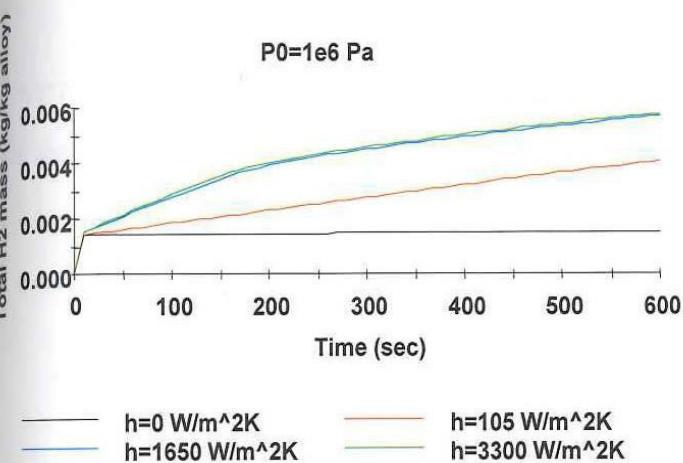
Μεταβολή του h

Inlet Pressure History

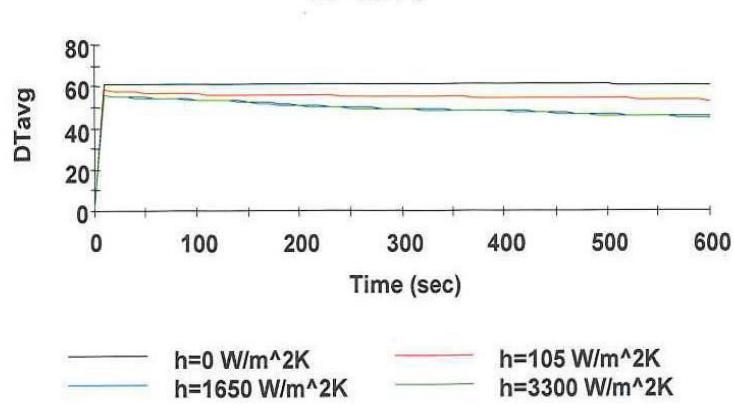


— Step Change

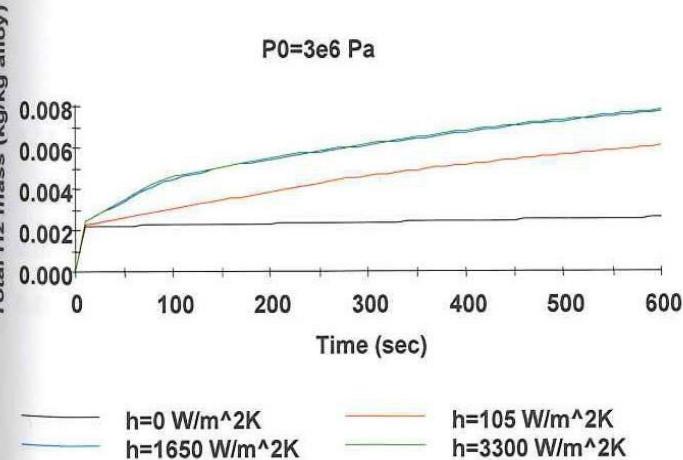
$P_0=1e6$ Pa



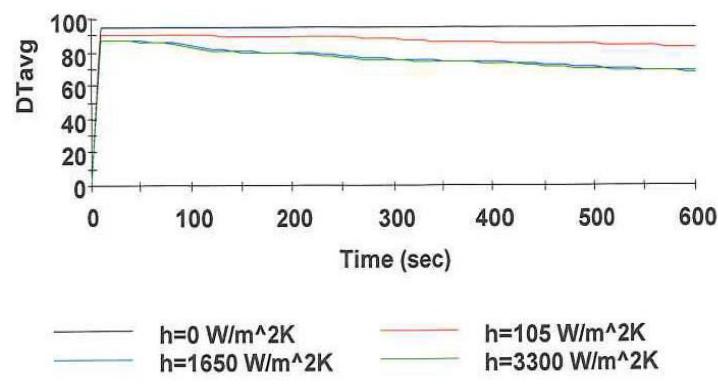
$P_0=1e6$ Pa



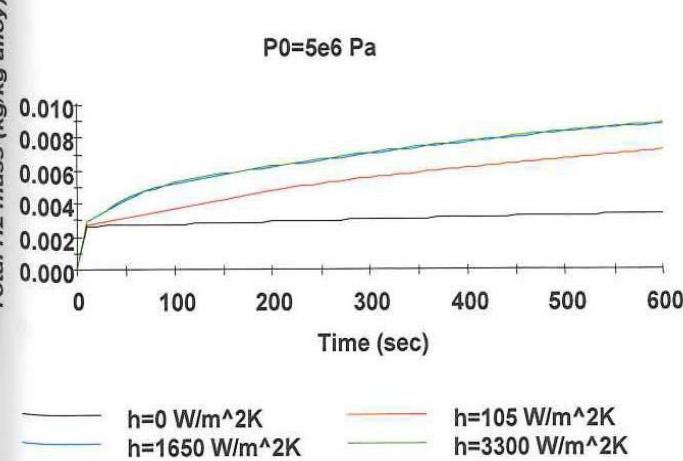
$P_0=3e6$ Pa



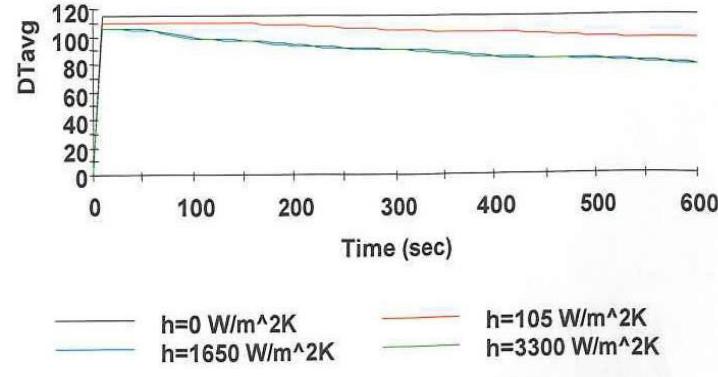
$P_0=3e6$ Pa



$P_0=5e6$ Pa



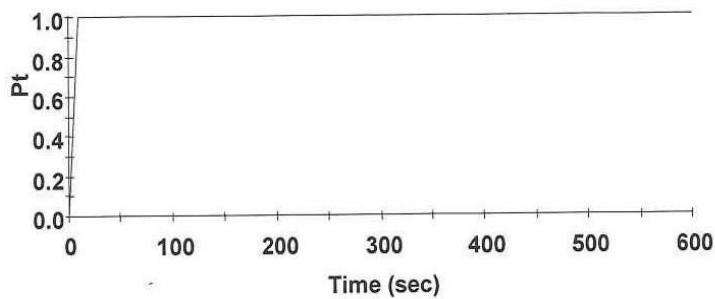
$P_0=5e6$ Pa



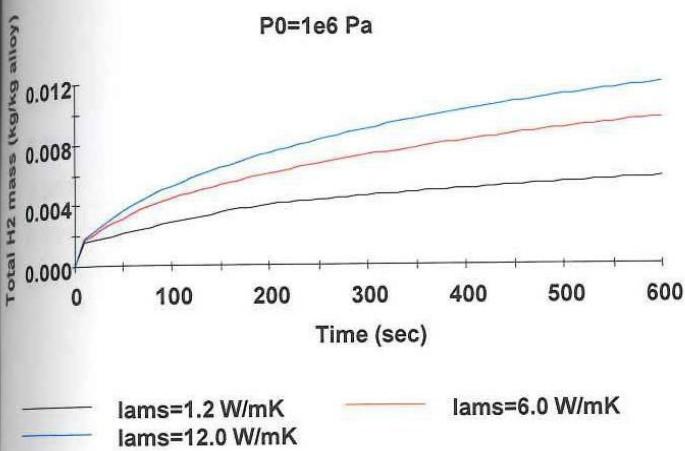
Κλίνη με εξωτερικό Jacket
R=0.05 m, L=0.5 m

Μεταβολή των lams

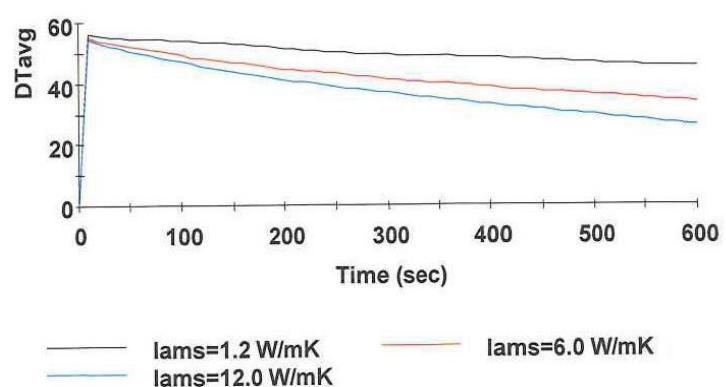
Inlet Pressure History



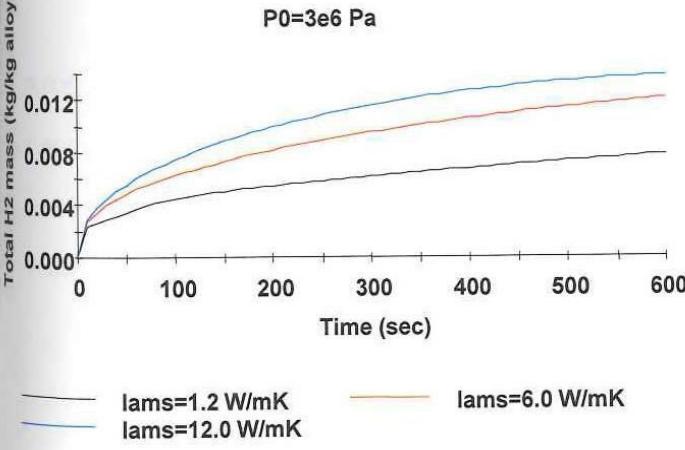
P₀=1e6 Pa



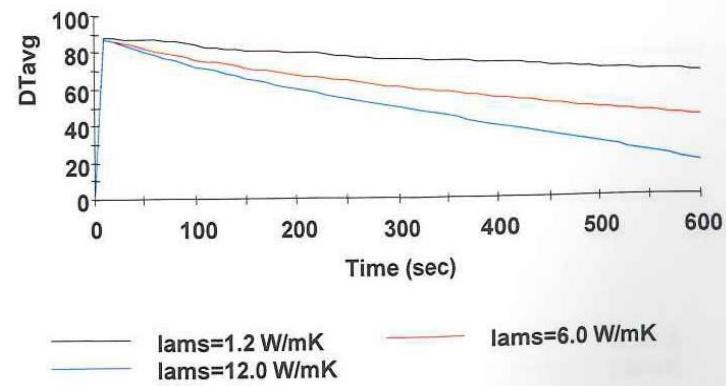
P₀=1e6 Pa



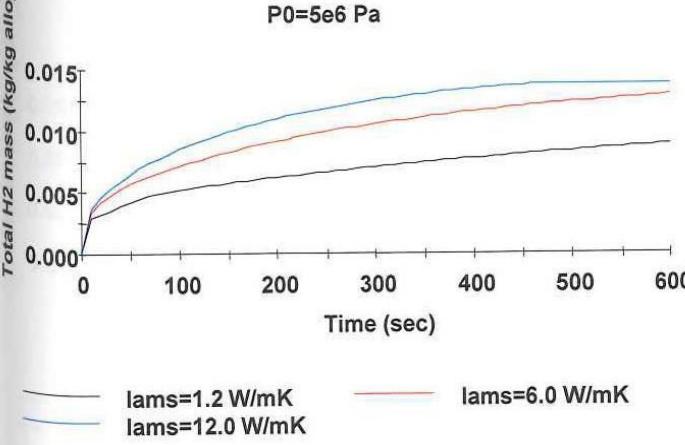
P₀=3e6 Pa



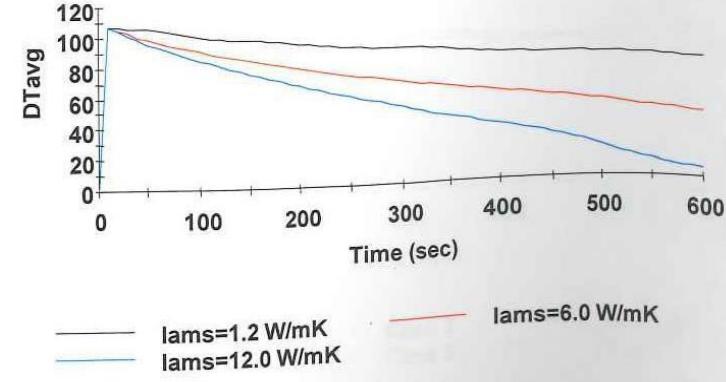
P₀=3e6 Pa



P₀=5e6 Pa



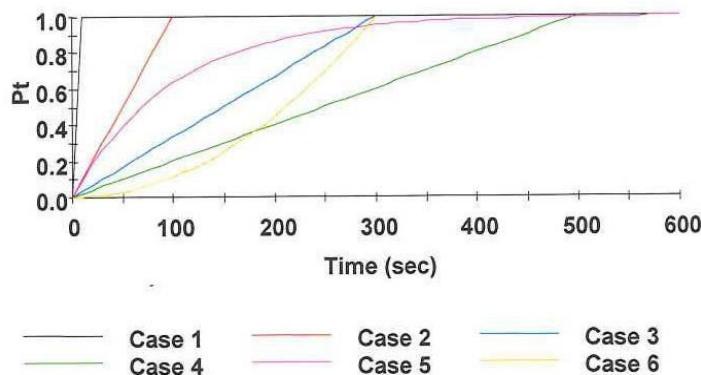
P₀=5e6 Pa



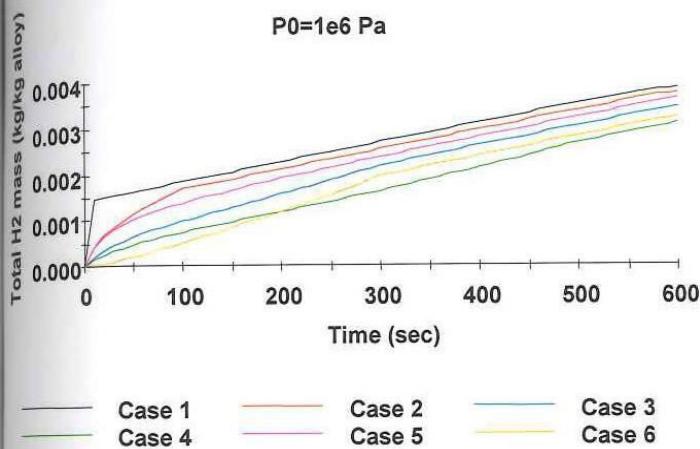
Κλίνη με εξωτερικό Jacket
R=0.1 m, L=0.5 m

Μεταβολή της Πίεσης Εισόδου

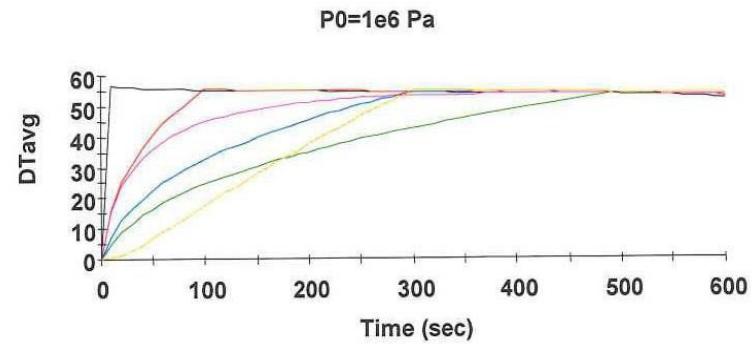
Inlet Pressure History



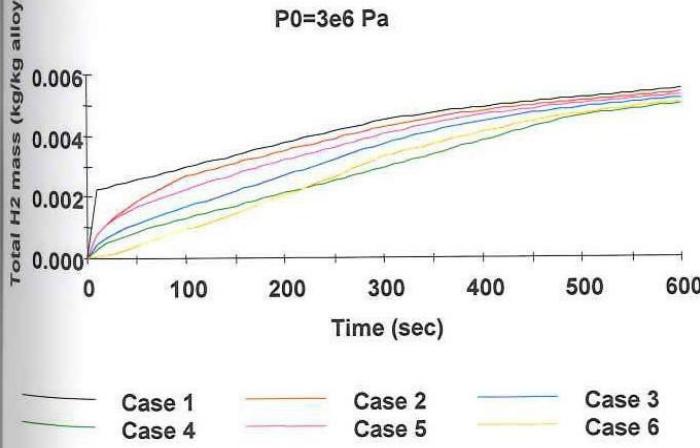
$P_0=1e6$ Pa



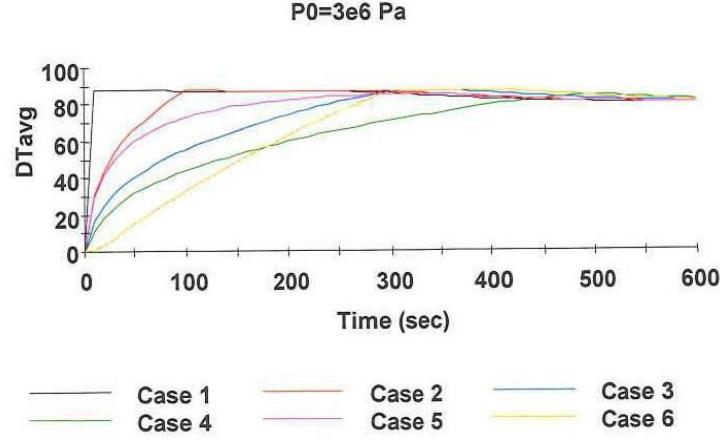
$P_0=1e6$ Pa



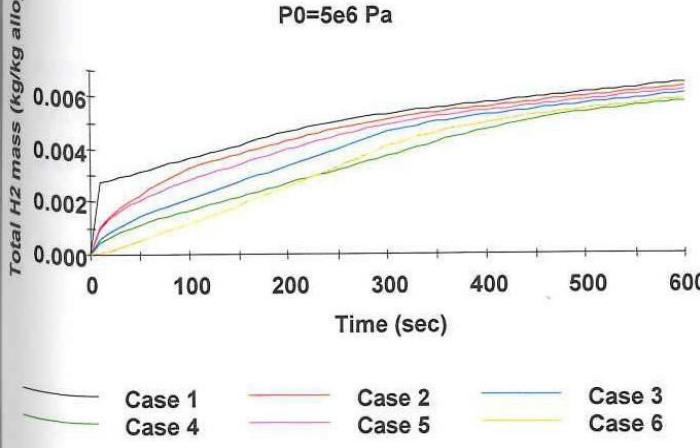
$P_0=3e6$ Pa



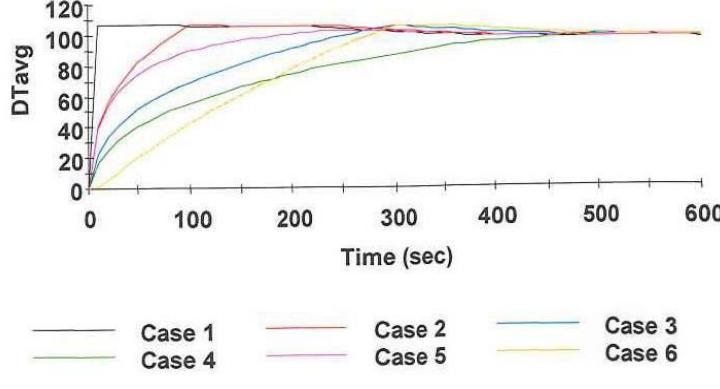
$P_0=3e6$ Pa



$P_0=5e6$ Pa



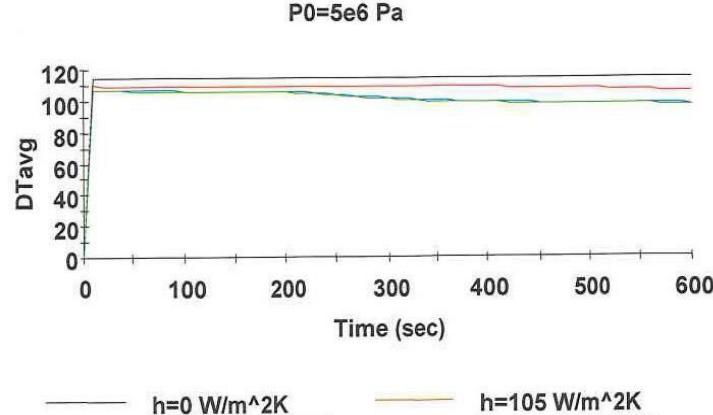
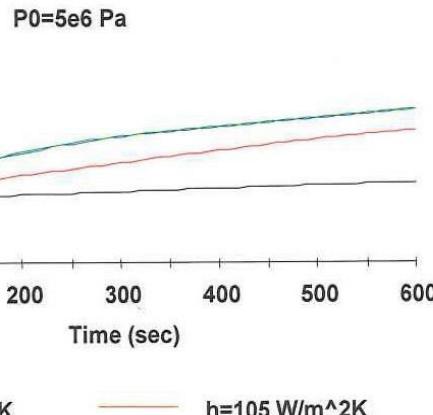
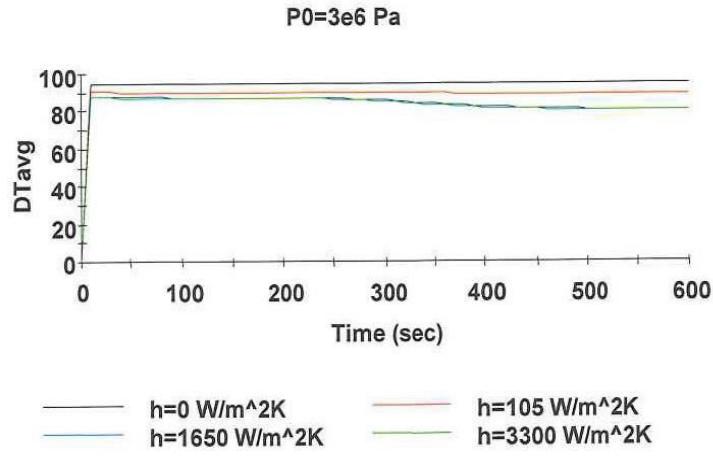
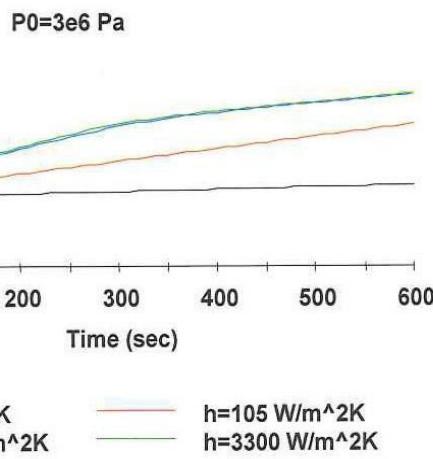
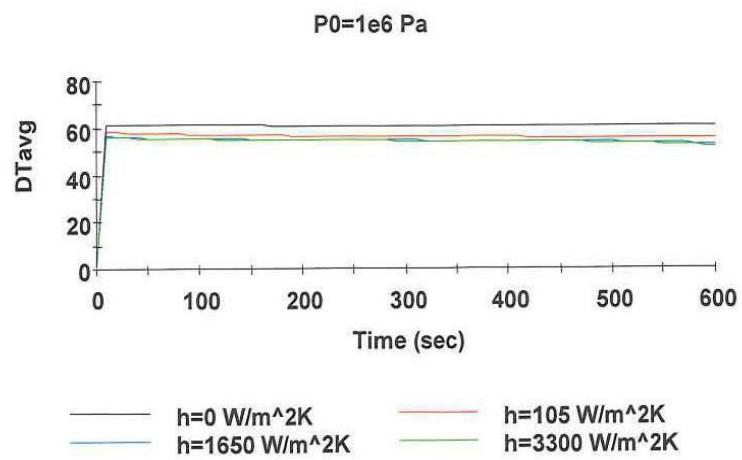
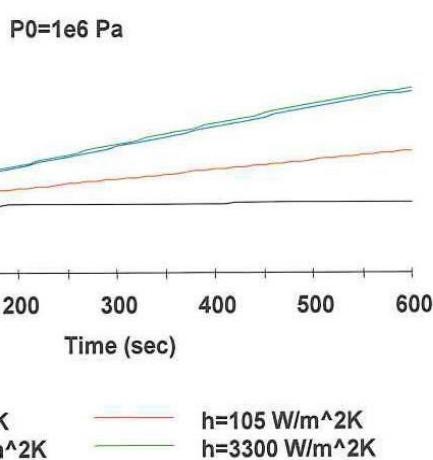
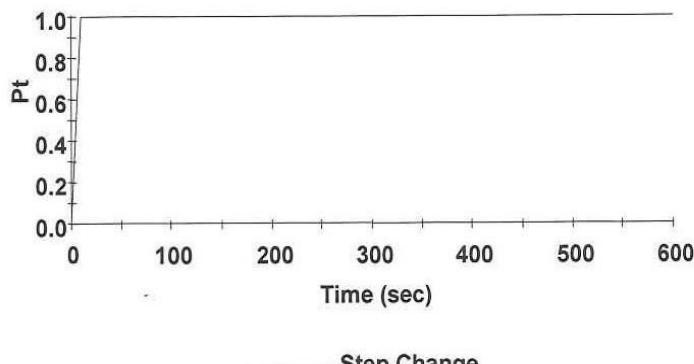
$P_0=5e6$ Pa



Κλίνη με εξωτερικό Jacket
R=0.1 m, L=0.5 m

Μεταβολή του h

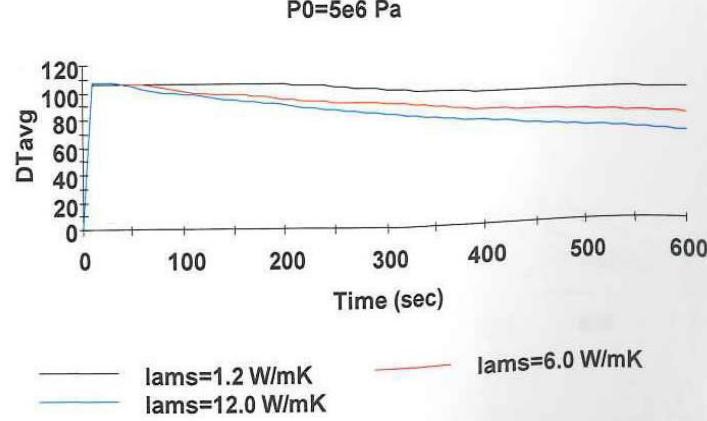
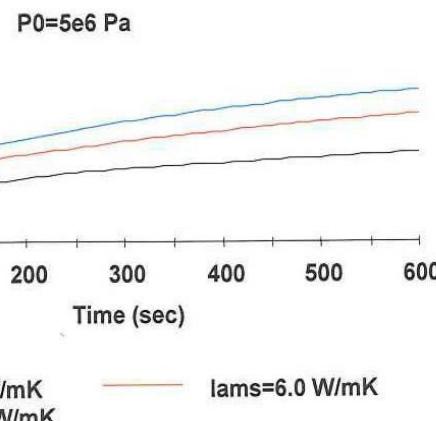
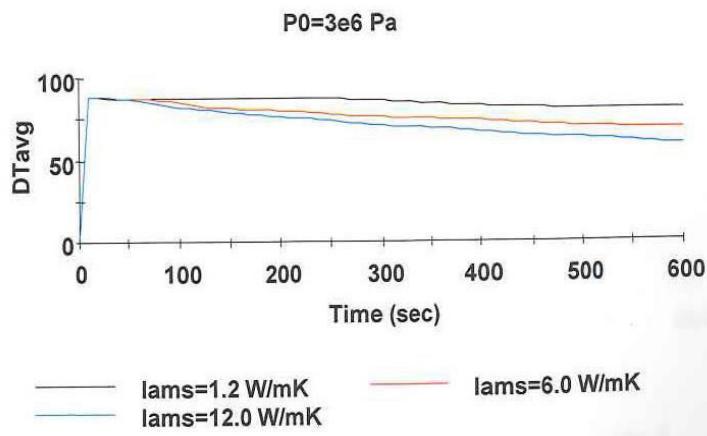
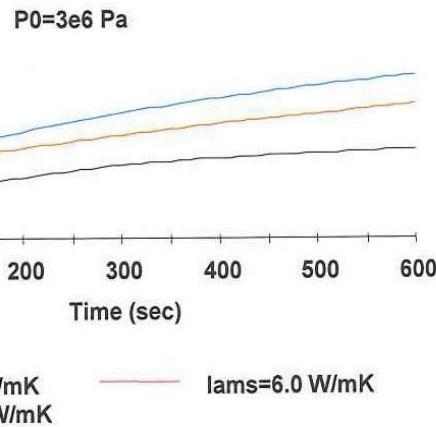
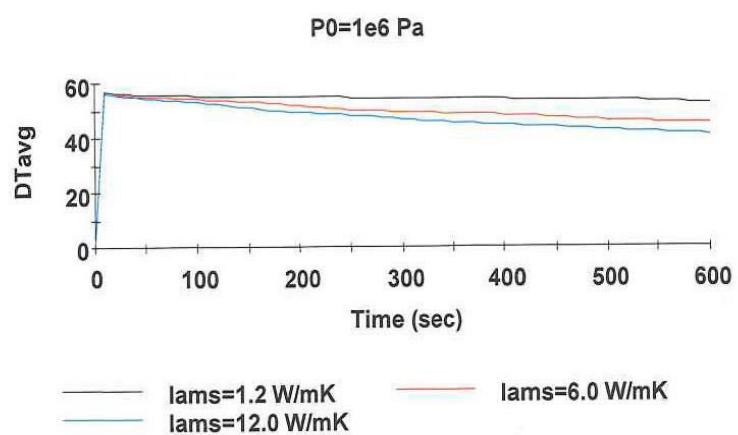
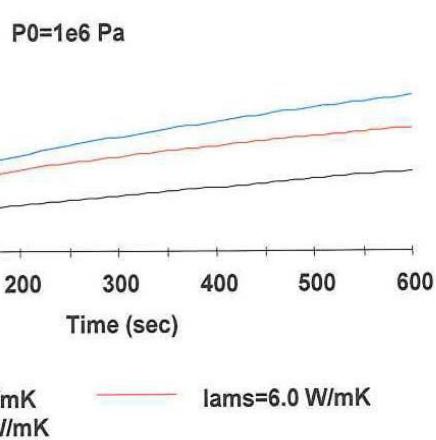
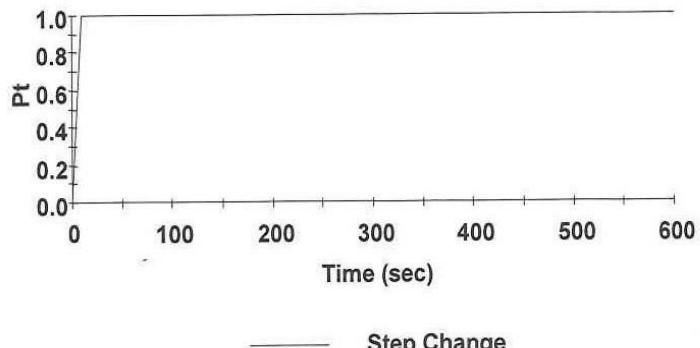
Inlet Pressure History



Κλίνη με εξωτερικό Jacket
R=0.1 m, L=0.5 m

Μεταβολή των lams

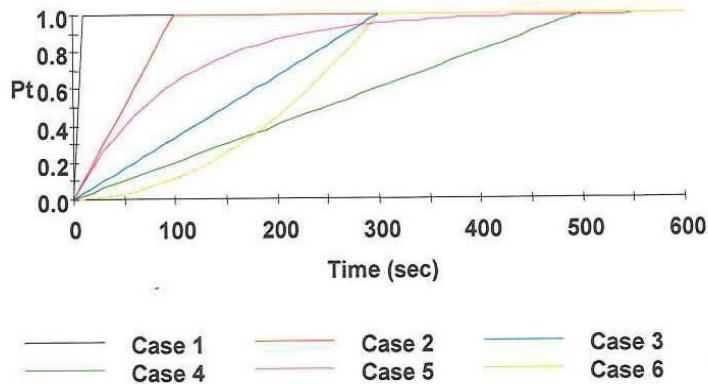
Inlet Pressure History



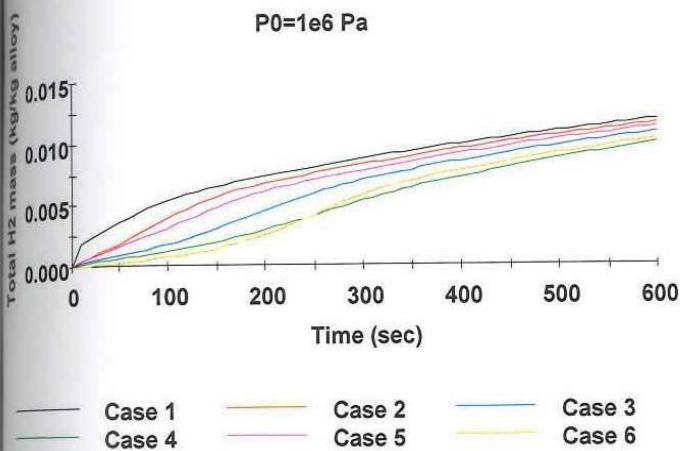
Κλίνη με εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο
R=0.05 m, L=0.5 m

Μεταβολή της Πίεσης Εισόδου

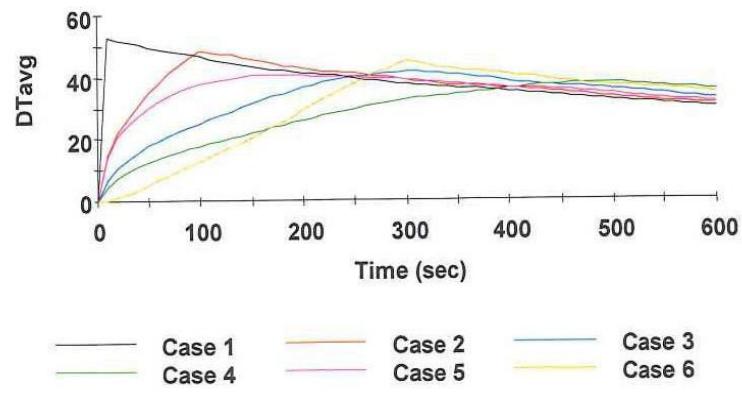
Inlet Pressure History



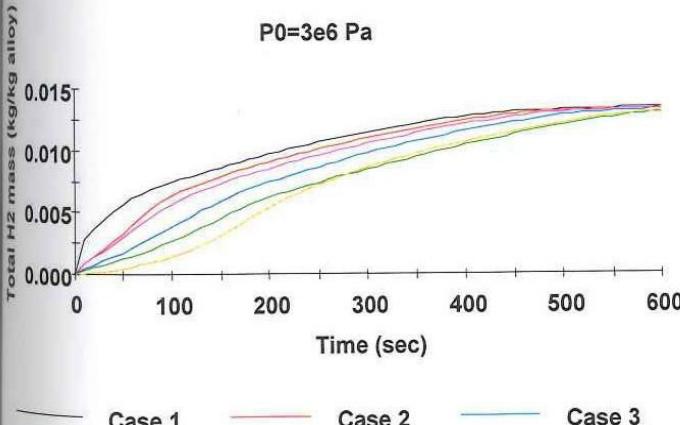
$P_0=1e6$ Pa



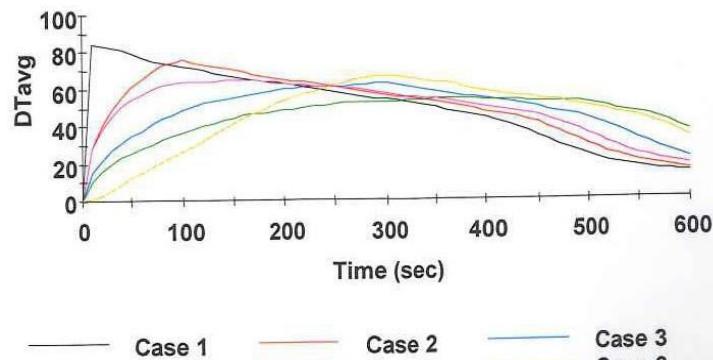
$P_0=1e6$ Pa



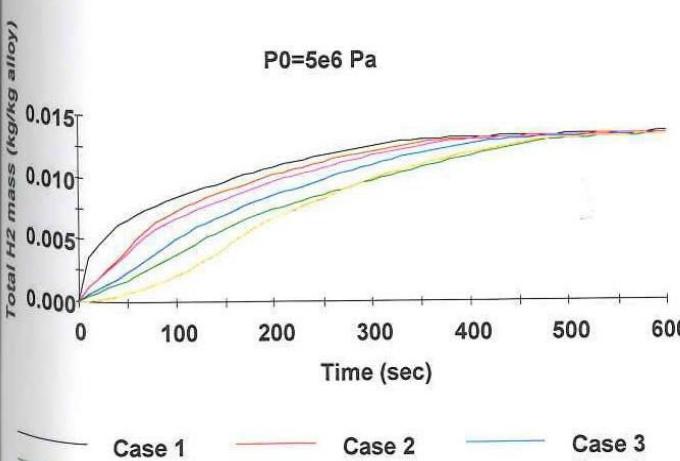
$P_0=3e6$ Pa



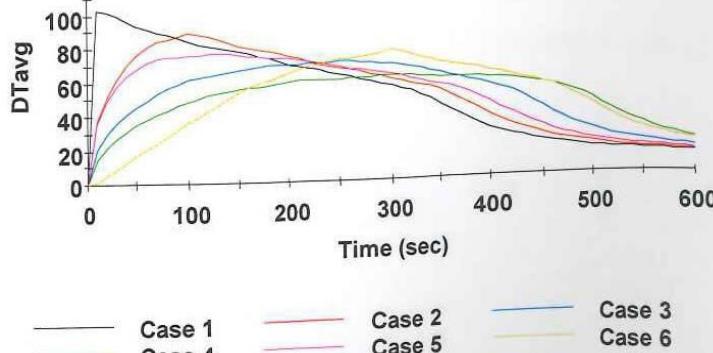
$P_0=3e6$ Pa



$P_0=5e6$ Pa



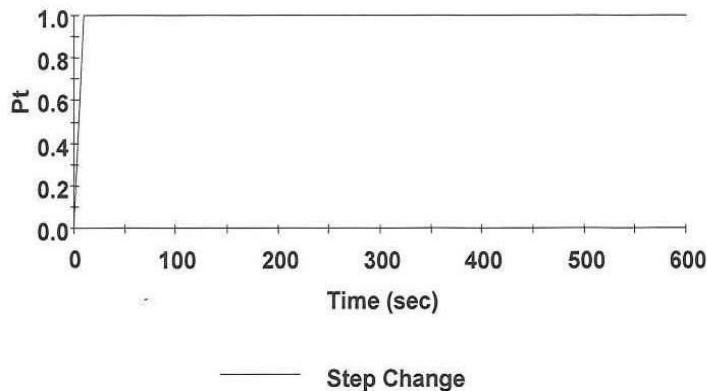
$P_0=5e6$ Pa



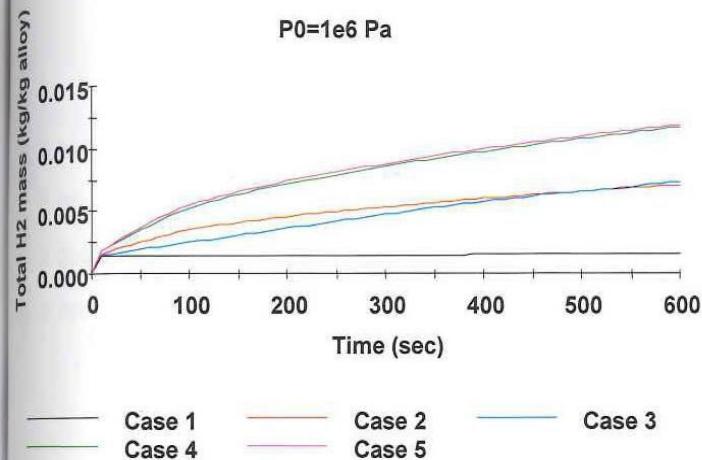
Κλίνη με εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο
R=0.05 m, L=0.5 m

Μεταβολή του h

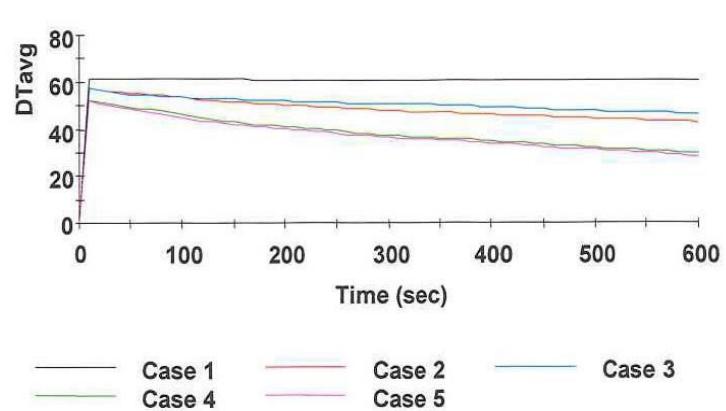
Inlet Pressure History



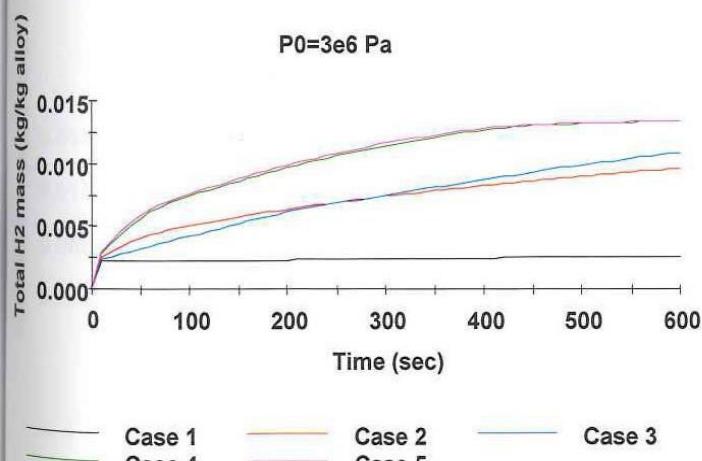
$P_0=1e6$ Pa



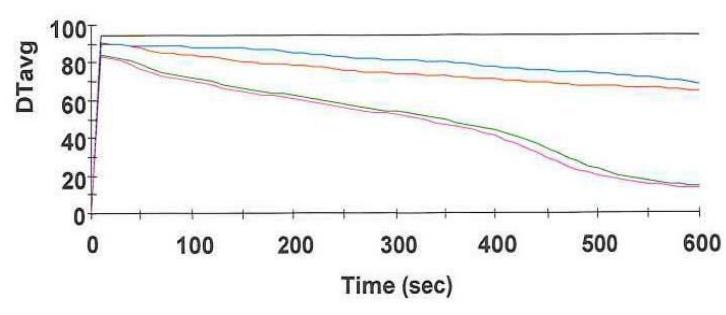
$P_0=1e6$ Pa



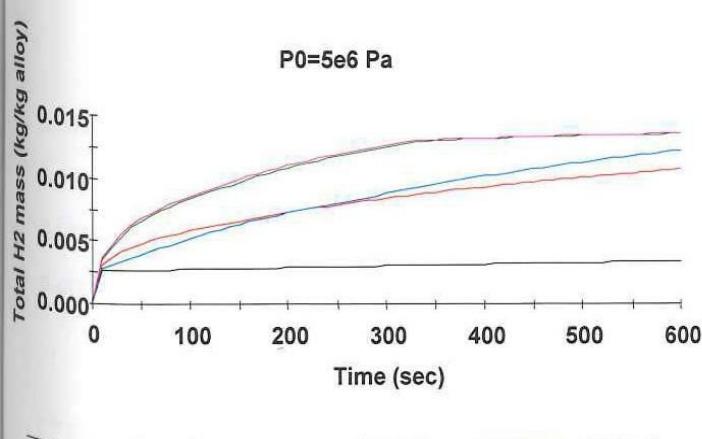
$P_0=3e6$ Pa



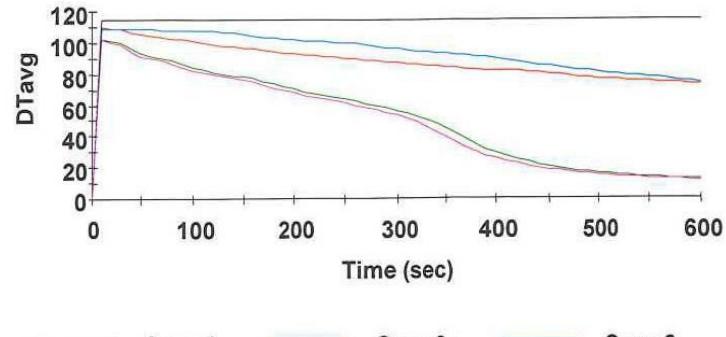
$P_0=3e6$ Pa



$P_0=5e6$ Pa



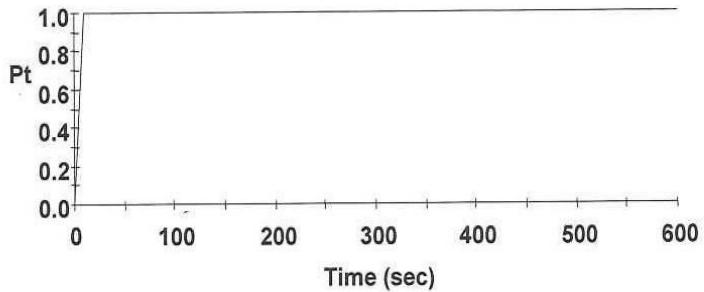
$P_0=5e6$ Pa



Κλίνη με εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο
R=0.05 m, L=0.5 m

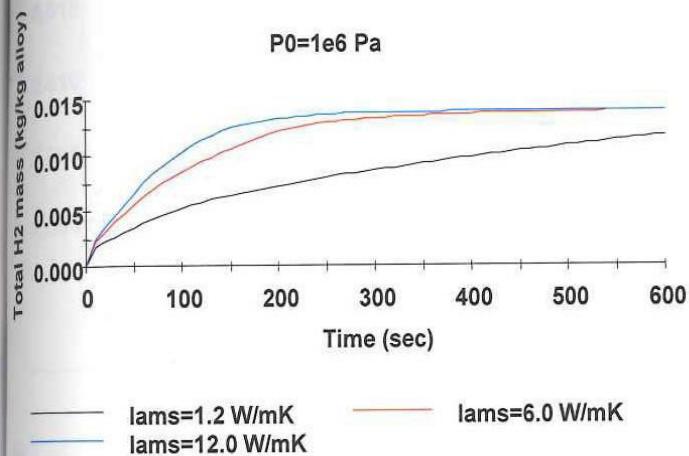
Μεταβολή των lams

Inlet Pressure History



Step Change

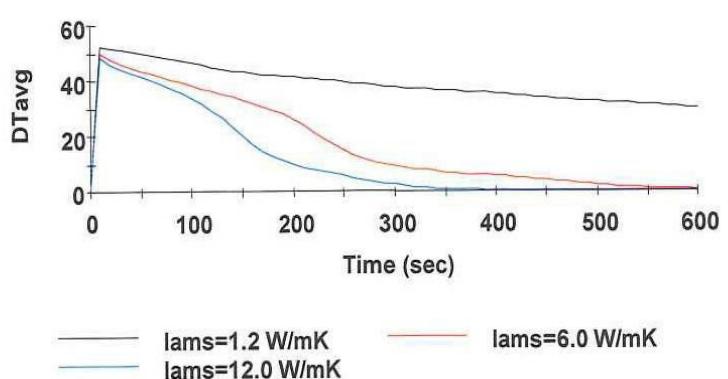
P₀=1e6 Pa



lams=1.2 W/mK
lams=12.0 W/mK

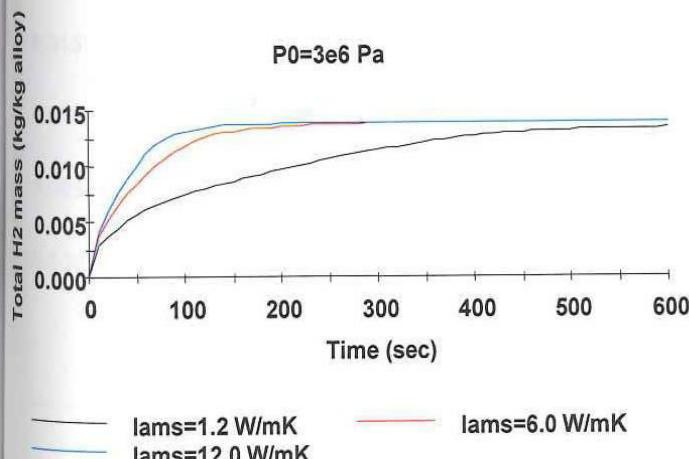
lams=6.0 W/mK

P₀=1e6 Pa



lams=1.2 W/mK
lams=12.0 W/mK

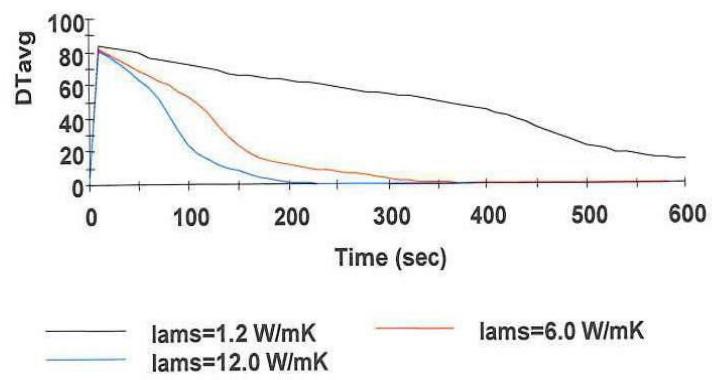
P₀=3e6 Pa



lams=1.2 W/mK
lams=12.0 W/mK

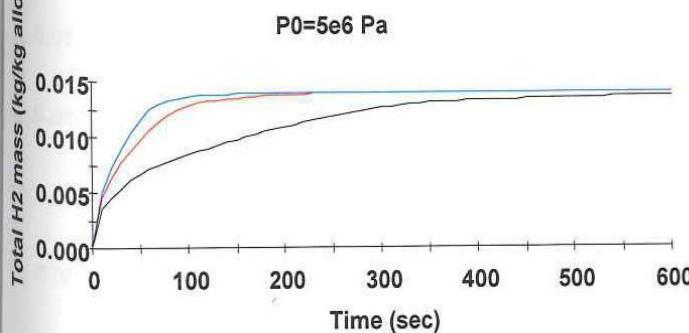
lams=6.0 W/mK

P₀=3e6 Pa



lams=1.2 W/mK
lams=12.0 W/mK

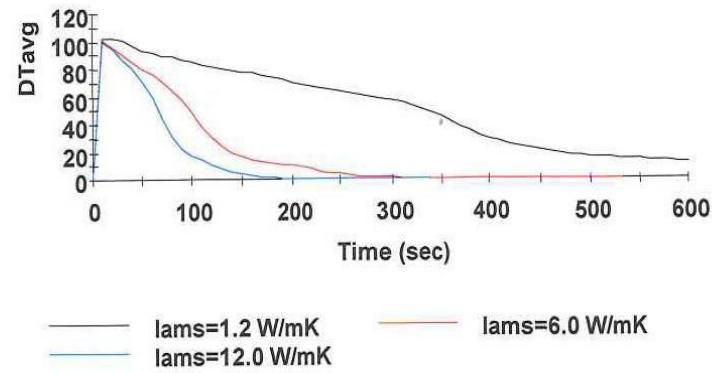
P₀=5e6 Pa



lams=1.2 W/mK
lams=12.0 W/mK

lams=6.0 W/mK

P₀=5e6 Pa

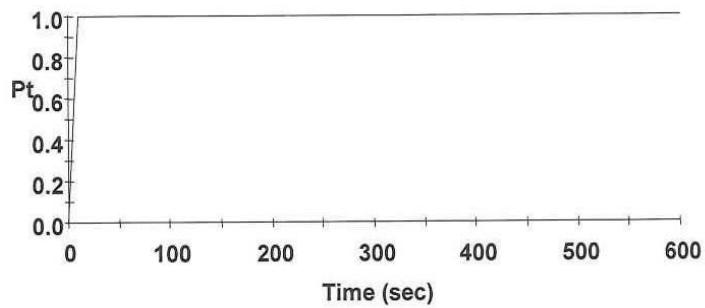


lams=1.2 W/mK
lams=12.0 W/mK

Κλίνη με εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο
R=0.05 m, L=0.5 m

Μεταβολή της θέσης του δακτυλίου

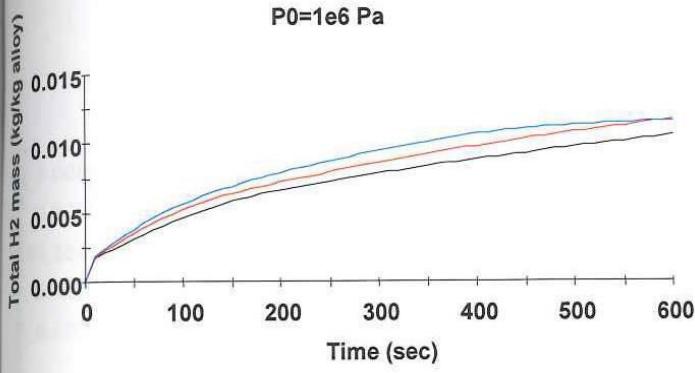
Inlet Pressure History



Step Change

$P_0=1e6$ Pa

$P_0=1e6$ Pa



$r_1=0.4$

$r_1=0.5$

$r_1=0.6$

DTavg

0
20
40
60

$P_0=1e6$ Pa

Time (sec)

0
100
200
300
400
500
600

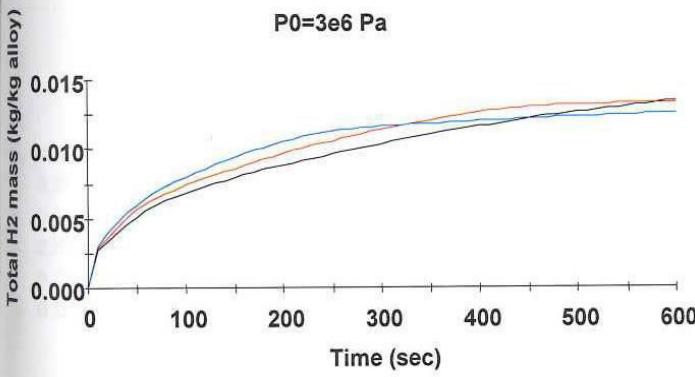
$r_1=0.4$

$r_1=0.5$

$r_1=0.6$

$P_0=3e6$ Pa

$P_0=3e6$ Pa



$r_1=0.4$

$r_1=0.5$

$r_1=0.6$

DTavg

0
20
40
60
80
100

$P_0=3e6$ Pa

Time (sec)

0
100
200
300
400
500
600

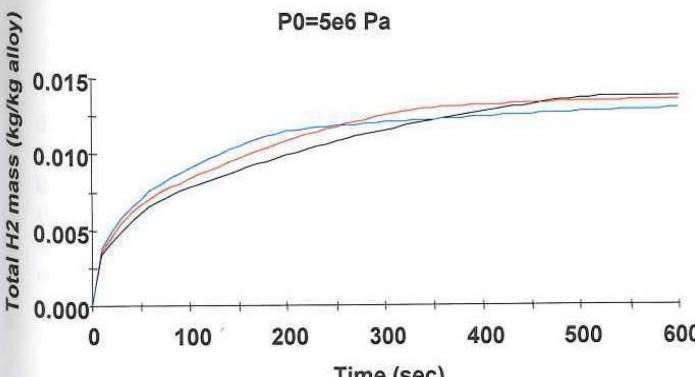
$r_1=0.4$

$r_1=0.5$

$r_1=0.6$

$P_0=5e6$ Pa

$P_0=5e6$ Pa



$r_1=0.4$

$r_1=0.5$

$r_1=0.6$

DTavg

0
20
40
60
80
100
120

$P_0=5e6$ Pa

Time (sec)

0
100
200
300
400
500
600

$r_1=0.4$

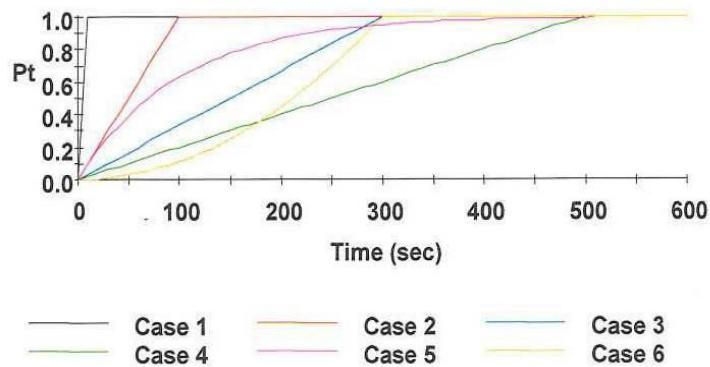
$r_1=0.5$

$r_1=0.6$

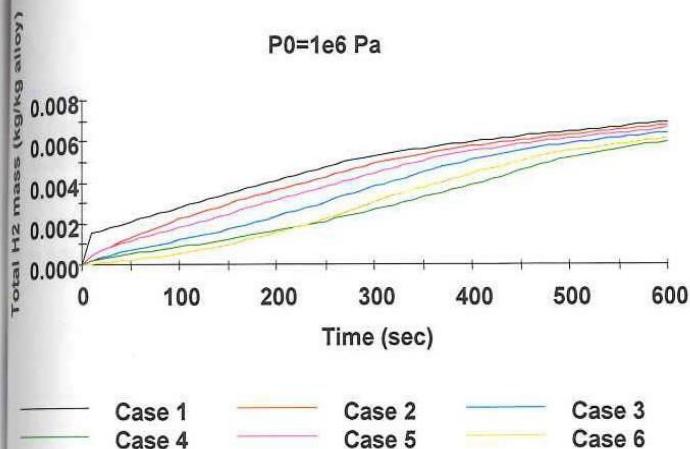
Κλίνη με εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο
R=0.1 m, L=0.5 m

Μεταβολή της Πίεσης Εισόδου

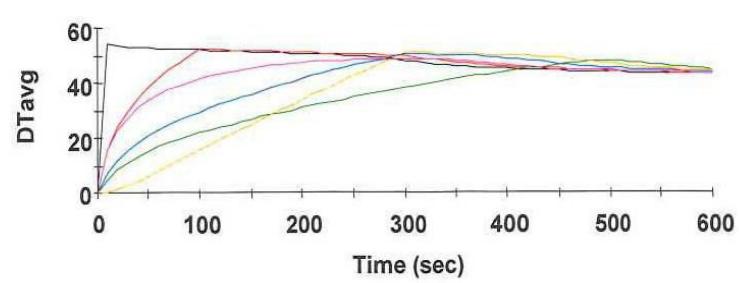
Inlet Pressure History



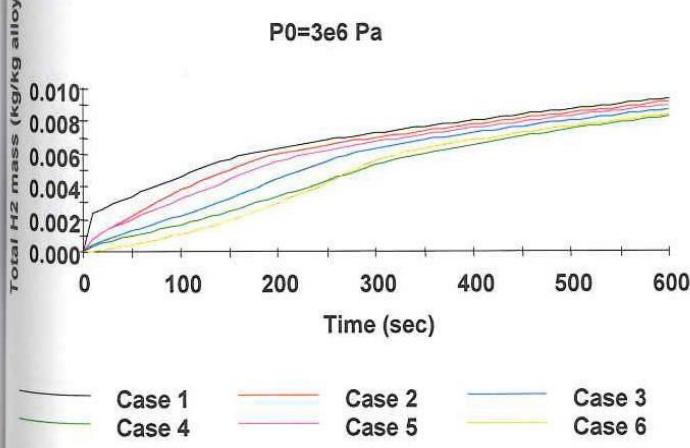
$P_0=1e6$ Pa



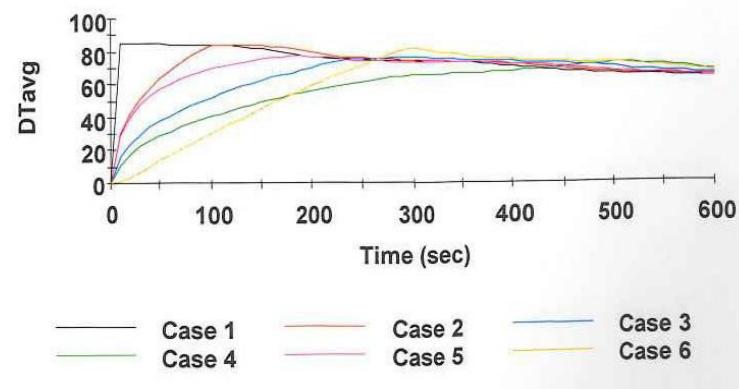
$P_0=1e6$ Pa



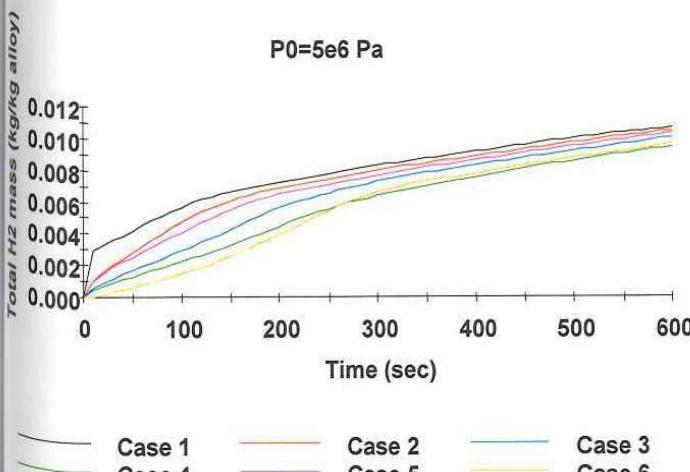
$P_0=3e6$ Pa



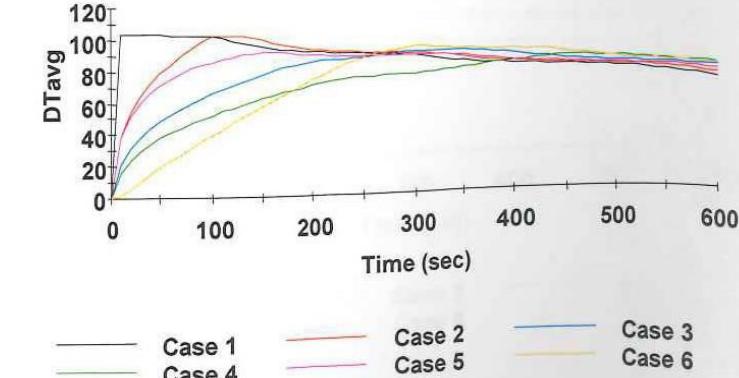
$P_0=3e6$ Pa



$P_0=5e6$ Pa



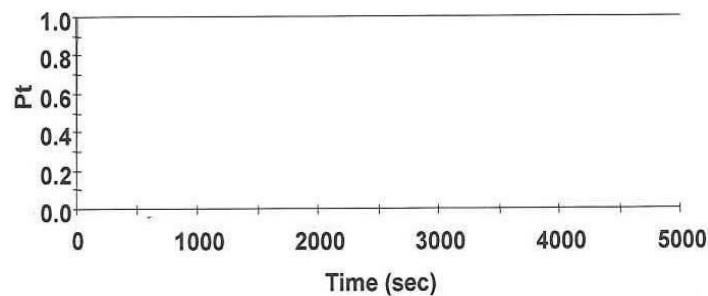
$P_0=5e6$ Pa



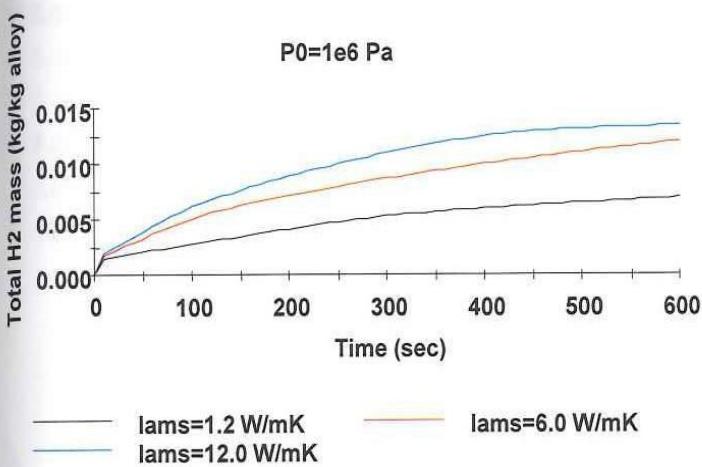
Κλίνη με εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο
R=0.1 m, L=0.5 m

Μεταβολή του lams

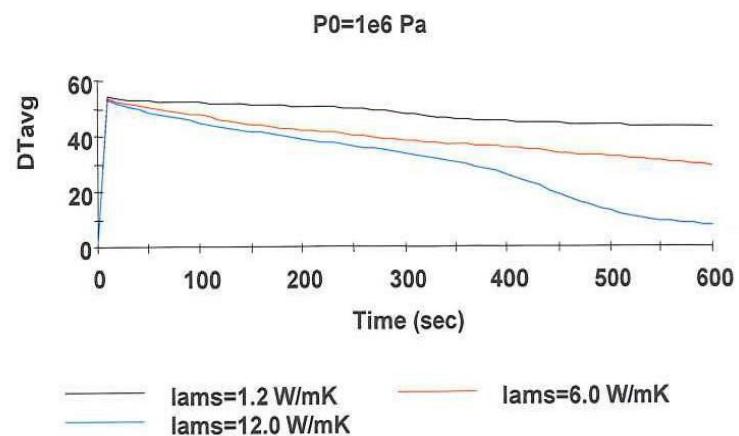
Inlet Pressure History



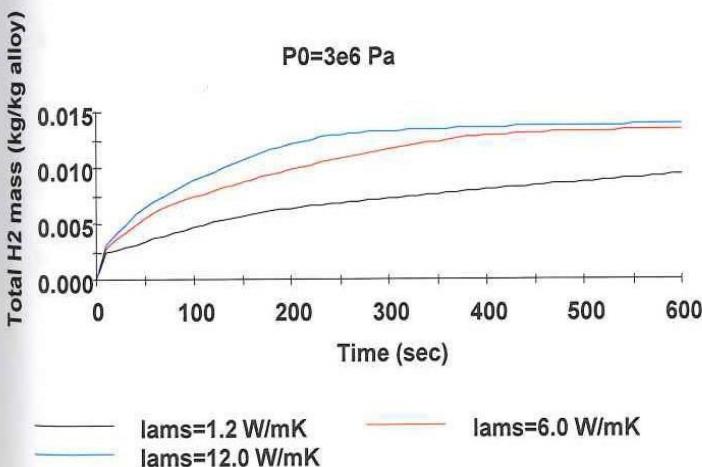
$P_0 = 1e6 \text{ Pa}$



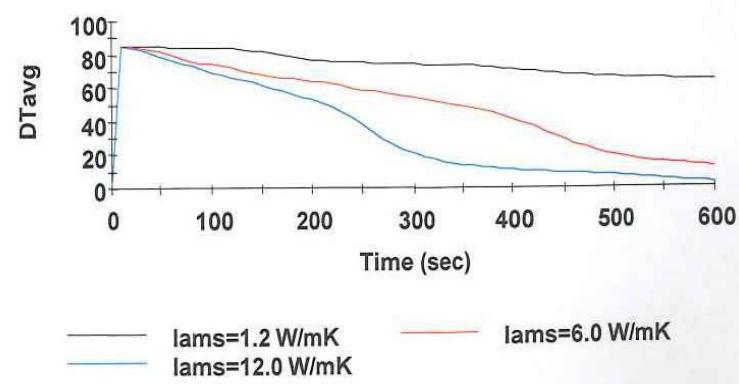
$P_0 = 1e6 \text{ Pa}$



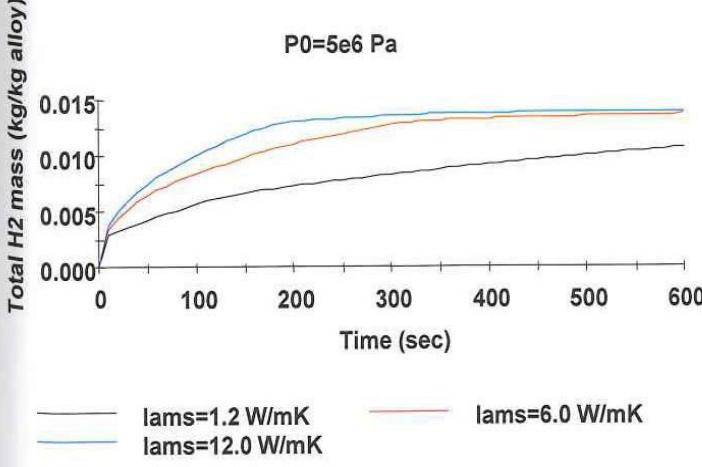
$P_0 = 3e6 \text{ Pa}$



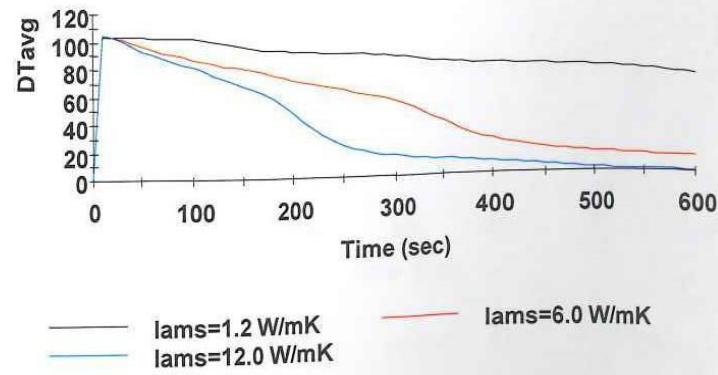
$P_0 = 3e6 \text{ Pa}$



$P_0 = 5e6 \text{ Pa}$



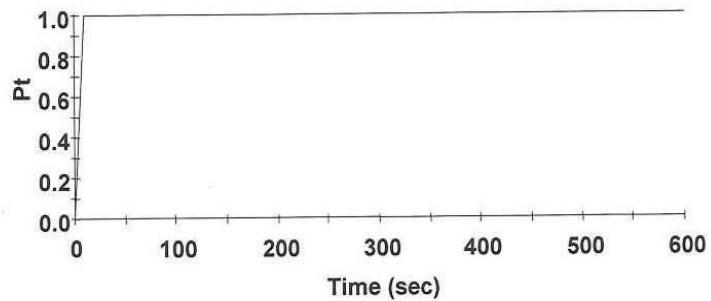
$P_0 = 5e6 \text{ Pa}$



Κλίνη με εξωτερικό Jacket και εσωτερικό δακτύλιο
R=0.1 m, L=0.5 m

Μεταβολή της θέσης του δακτυλίου

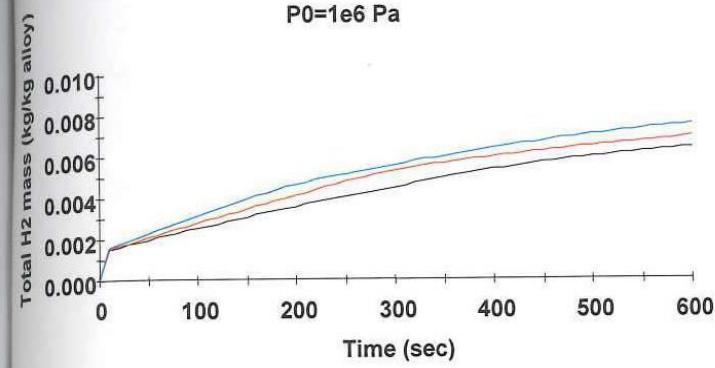
Inlet Pressure History



Step Change

$P_0=1e6$ Pa

$P_0=1e6$ Pa

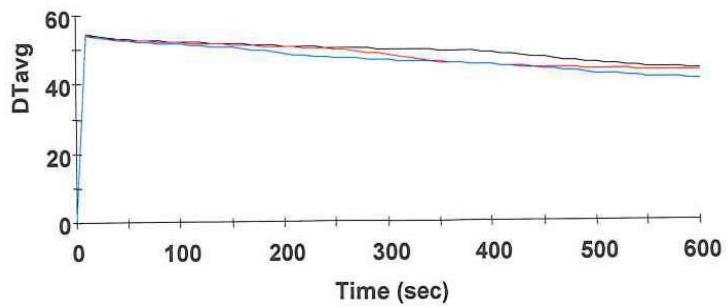


$r_0=0.4$

$r_0=0.5$

$r_0=0.6$

D_{Tavg}



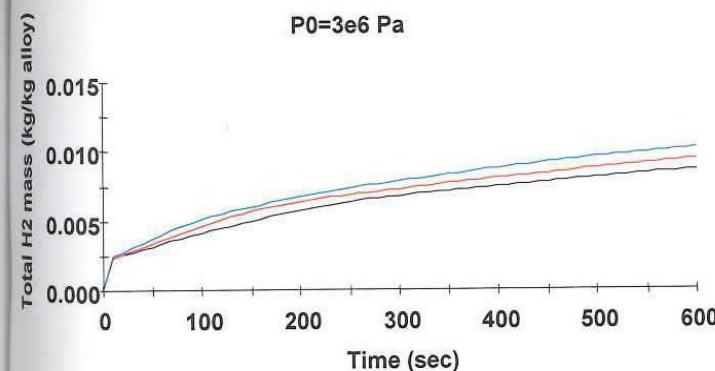
$r_0=0.4$

$r_0=0.5$

$r_0=0.6$

$P_0=3e6$ Pa

$P_0=3e6$ Pa

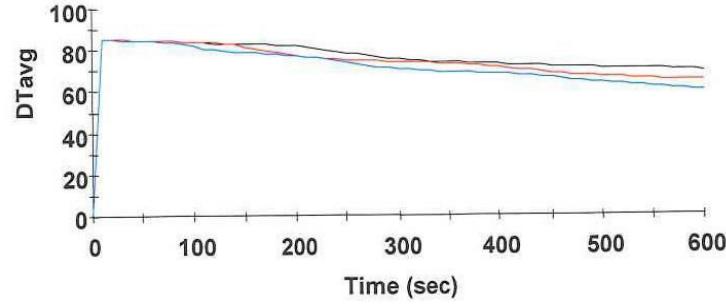


$r_0=0.4$

$r_0=0.5$

$r_0=0.6$

D_{Tavg}



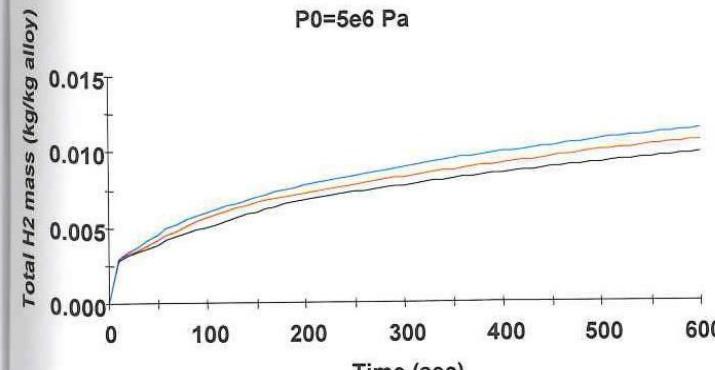
$r_0=0.4$

$r_0=0.5$

$r_0=0.6$

$P_0=5e6$ Pa

$P_0=5e6$ Pa

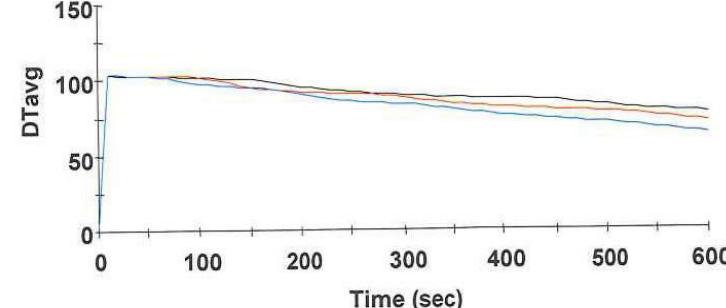


$r_0=0.4$

$r_0=0.5$

$r_0=0.6$

D_{Tavg}



$r_0=0.4$

$r_0=0.5$

$r_0=0.6$

Βιβλιογραφία

1. Rifkin J, Η Οικονομία του Υδρογόνου, Α.Α. Λιβάνη, 2003; 296-362.
2. Office of Science U.S Department of Energy, Basic Research Needs for the Hydrogen Economy, Report on the Basic Energy Sciences Workshop On Hydrogen Production, Storage, and Use, May 13-15 2003; 7-67.
3. Χρυσουλάκης Γ., Παντελής Δ., Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών, Παπασωτηρίου, 1996; 21-41.
4. Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature 414, 15 November 2001; 353-358.
5. Zuttel A. Materials for Hydrogen Storage, Materialstoday, September 2003; 24-33.
6. Andreasen A. Predicting formation enthalpies of metal hydrides, Riso National Laboratory, December 2004; 4-9.
7. Μακρίδης Σ.Σ., Σημειώσεις στο μάθημα Τεχνολογίες Υδρογόνου, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας.
8. Hydrogenon Wikipedia.org
<http://en.wikipedia.org/>
9. Ryogo Kubo, Thermodynamics An Advanced Course with Problems and Solutions, North Holland Publishing Company—Amsterdam, John Wiley & Sons Inc.-New York, 1968; 190-201
10. Desmond E Winterbone, Advanced Thermodynamics for Engineers John Wiley & Sons, Inc., 1997; 1-12.
11. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, Transport Phenomena Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2002; 148
12. Kikkinides E.S., Georghiadis M.C., Stubos A.K., On the Optimization of Hydrogen in Metal Hydride Beds.
13. Momirlan M., Veziroglu T.N. Current status of hydrogen energy, Renewable and Sustainable energy Reviews, 2002; 6: 141-179.
14. Mohanty K.K. The near-term energy challenge, AIChE Journal, 2003; 49(10): 2454-2460.
15. Kaplan Y., Veziroglu, TN. Mathematical Modelling of hydrogen storage in LaNi_5 hydride bed. Int. J. Hydrogen Energy, 2003; 27: 1027-1038.
16. Jemni A., Nasrallah S.B. Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor, Int. J. Hydrogen Energy, 1995; 20 (1): 43-52.
17. Nasrallah S.B., Jemni A. Study of two-dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal-hydrogen reactor. Int. J. Hydrogen Energy, 1997; 22 (1): 67-76.
18. Jemni, A.; Nasrallah, B.; Lamloumi, J. Int. J. Hydrogen Energy, 1999, 24, 631-644.

19. Mat MD., Kaplan Y. Numerical study of hydrogen absorption in an La-Ni₅ hydride reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001; 26: 957-963.
20. Aldas, K. Mat MD. Kaplan Y. A three-dimensional model for absorption in a metal hydride bed. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002; 27: 1049-1056.
21. Mat MD. Kaplan Y. Aldas, K. Investigation of three-dimensional heat and mass transfer in a metal hydride reactor. *Int. J. Energy Res.*, 2002; 26: 973-986.
22. Askri F. Jemni A, Nasrallah SB. Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003; 28: 537-557.
23. Kikkinides E.S. Yang R.T. Effects of bed pressure drop on isothermal and adiabatic adsorber dynamics. *Chem Eng Sci*. 1993; 48: 1545 - 1555.
24. gPROMS Introductory User Guide, Process Systems Enterprise Ltd. London, UK, 2004.
25. gPROMS Advanced Users Guide, Process Systems Enterprise Ltd. London, UK, 2004.