



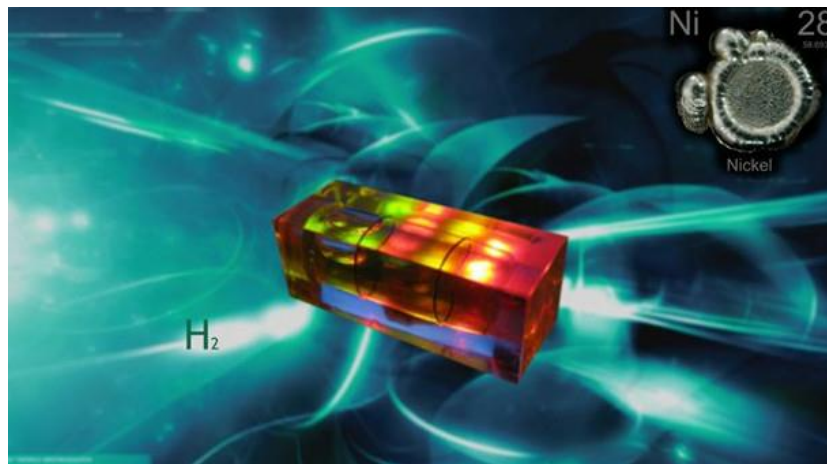
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

με θέμα:

**“ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΪΔΡΟΓΟΝΟΥ.
ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΤΑΘΜΗ - ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ,
ΠΟΛΙΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ”**



Εκπόνηση εργασίας: Ζαντήρης Ευάγγελος

Επιβλέπων Καθηγητής: Μαρνέλλος Γεώργιος

ΚΟΖΑΝΗ, 2013

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

με θέμα:

**“ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΪΔΡΟΓΟΝΟΥ.
ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΤΑΘΜΗ - ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ,
ΠΟΛΙΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ”**

Εκπόνηση εργασίας: Ζαντήρης Ευάγγελος

Επιβλέπων Καθηγητής: Μαρνέλλος Γεώργιος

KOZANH, 2013

Περίληψη

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία, με τίτλο “Τεχνολογίες παραγωγής βιοϋδρογόνου - Τρέχουσα τεχνολογική στάθμη, οικονομικοπολιτικές και κοινωνικές προοπτικές και επιπτώσεις”, επιχειρείται μια ανάλυση των σύγχρονων μεθόδων παραγωγής του βιοϋδρογόνου και αποτυπώνονται τα οφέλη από τη χρήση των συγκεκριμένων τεχνολογιών για την ανθρωπότητα και το περιβάλλον, σε αντιδιαστολή με τα αποτελέσματα της χρήσης των ορυκτών καυσίμων (αυξημένες συγκεντρώσεις των αερίων του “Φαινομένου του Θερμοκηπίου”, υφιστάμενη και επερχόμενη κλιματική μεταβολή). Στο μέλλον, το υδρογόνο (το οποίο αποτελεί έναν υψηλής ποιότητας δευτερογενή ενεργειακό φορέα και όχι μια πηγή ενέργειας) θα υποκαταστήσει τα συμβατικά καύσιμα, μιας και δύναται να τροφοδοτήσει το σύνολο των δραστηριοτήτων της κοινωνίας, όπως τις ανάγκες για ηλεκτρικό στα σπίτια και στη βιομηχανία, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο στις μεταφορές. Είναι άξιο αναφοράς το γεγονός ότι κατά την καύση του υδρογόνου εκπέμπονται μόνον υδρατμοί και σχεδόν καθόλου CO₂.

Στο πρώτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται αρχικά μια ιστορική αναδρομή και εν συνεχεία παρατίθενται η σημασία του βιοϋδρογόνου και οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου, καθώς και τα πλεονεκτήματα και οι προκλήσεις από την παραγωγή υδρογόνου από τη βιομάζα και ο ανερχόμενος ρόλος των βιοκαυσίμων σε παγκόσμιο επίπεδο. Στο δεύτερο κεφάλαιο, αρχικά επιχειρείται μια σύντομη ανασκόπηση των συμβατικών διεργασιών παραγωγής υδρογόνου και έπεται η κατηγοριοποίηση αυτών. Στο τρίτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από το νερό. Το τέταρτο κεφάλαιο πραγματεύεται τις σύγχρονες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα (διεργασίες παραγωγής του “βιοϋδρογόνου”). Πιο συγκεκριμένα, γίνεται μια αναφορά στα κύρια στάδια της μετατροπής της βιομάζας σε υδρογόνο και παρατίθενται οι θερμοχημικές και βιολογικές διεργασίες της προαναφερθείσας μετατροπής. Το πέμπτο κεφάλαιο αναφέρεται στην “οικονομία του υδρογόνου” και στον αντίκτυπο που έχει η χρήση του βιοϋδρογόνου σε περιβαλλοντικό, κοινωνικό και οικονομικό επίπεδο. Στο τελευταίο κεφάλαιο περιλαμβάνονται τα συμπεράσματα σχετικά με τη χρήση του βιοϋδρογόνου και τα οφέλη που προκύπτουν για τον άνθρωπο, δίδονται μελλοντικές εκτιμήσεις για τις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου, καθώς και προτάσεις μέτρων που οφείλουν οι πολιτικές ηγεσίες ανά την υφήλιο να λάβουν έτσι ώστε να δοθούν τα κατάλληλα κίνητρα για τη μετάβαση σε μια “παγκόσμια οικονομία υδρογόνου”.

Abstract

The present thesis, by the title “biohydrogen production technologies - Current technological level, financial and political and social perspectives and implications” seeks to cover the current biohydrogen production technologies and their benefits to the mankind and the environment as opposed to the negative effects of the use of fossil fuels (increased concentrations of the gases of “greenhouse effect”, existing and emerging climate change). In the future, hydrogen (which is a high-quality secondary energy carrier and not an energy source) will replace conventional fuels as it is capable of feeding the majority of the human activities, such as the needs for electricity at homes and industry, while it can also be used as fuel in transportation. It should be also noted that hydrogen emits only water vapor and zero CO₂ during combustion.

The first chapter of this thesis begins with a historical overview and then describes the importance of biohydrogen, the basic hydrogen production technologies, the advantages and challenges of biomass produced hydrogen and the emerging role of biofuels worldwide.

The second chapter briefly reviews and categorizes the conventional hydrogen production processes.

The third chapter refers to the process of producing hydrogen from water.

The fourth chapter covers the modern methods of hydrogen production from biomass. Specifically it refers to the main stages of biomass conversion into hydrogen and lists the thermochemical and biological processes of the aforementioned conversion.

The fifth chapter discusses the “hydrogen economy” and the impact of biohydrogen use upon the environment, the societies and the economies.

The last chapter includes conclusions about the biohydrogen use and its benefits to the mankind, estimates about future hydrogen production technologies and suggestions regarding necessary future political measures all around the world that will promote the transition to a global “hydrogen economy”.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία αποτελεί μία ανασκόπηση των τεχνολογιών παραγωγής βιοϋδρογόνου και της τρέχουσας τεχνολογικής στάθμης (καθώς επίσης αποτελεί και μια ανάλυση οικονομικών, περιβαλλοντικών και κοινωνικοπολιτικών επιπτώσεων και προοπτικών), πραγματοποιήθηκε με τις κατευθυντήριες συμβουλές και υποδείξεις του Επίκουρου Καθηγητή και επιβλέποντος κ.Γεωργίου Μαρνέλλου. Θα ήθελα, λοιπόν, να τον ευχαριστήσω θερμά, αλλά θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους γονείς μου και τον αδερφό μου για τη συμπαράσταση και υπομονή που επέδειξαν καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, και ιδιαίτερα τον πατέρα μου για την αρωγή του στην αποπεράτωση αυτής.

Ζαντήρης Ευάγγελος

Περιεχόμενα	σελ.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Εισαγωγή.....	9
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	9
1.2 Η σημασία του βιοϋδρογόνου και οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου.....	10
1.2.1 Η σημασία του βιοϋδρογόνου.....	10
1.2.2 Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου.....	12
1.3 Βιομάζα – πλεονεκτήματα και προκλήσεις της παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα.....	15
1.4 Ανερχόμενος ρόλος των βιοκαυσίμων στην παγκόσμια ενεργειακή οικονομία.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Συμβατικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα.....	18
2.1 Σύντομη ανασκόπηση των συμβατικών διεργασιών παραγωγής υδρογόνου.....	18
2.2 Κατηγοριοποίηση των συμβατικών διεργασιών παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα.....	18
2.2.1 Αναμόρφωση Υδρογονανθράκων.....	18
2.2.1.1 Αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων.....	20
2.2.1.1.1 Αναμόρφωση με υδρατμούς.....	22

2.2.1.1.2	Μερική οξείδωση.....	24
2.2.1.1.3	Αυτόθερμη αναμόρφωση.....	25
2.2.1.1.4	Εκλεκτική οξείδωση και μετατόπιση υδραερίου.....	26
2.2.2	Αποθείωση.....	27
2.2.3	Πυρόλυση.....	29
2.2.4	Αναμόρφωση πλάσματος.....	30
2.2.5	Αναμόρφωση υδατικής φάσης.....	33
2.2.6	Αναμόρφωση αμμωνίας.....	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Υδρογόνο από νερό.....37

3.1 Ηλεκτρόλυση και διάφορα είδη συσκευών που χρησιμοποιούνται.....37

3.1.1 Αλκαλική συσκευή ηλεκτρόλυσης (alkaline electrolyzer).....40

3.1.2 Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων [(Proton Exchange Membrane - PEM) electrolyzers].....41

3.1.3 Κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (Solid oxide electrolysis cells).....42

3.2 Θερμοχημική διάσπαση του νερού.....47

3.3 Φωτοηλεκτρόλυση, μια μη συμβατική διεργασία παραγωγής υδρογόνου.....49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Σύγχρονες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα. Η παραγωγή βιοϋδρογόνου..53

4.1 Θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας σε υδρογόνο.....55

4.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μέσω πυρόλυσης.....55

4.1.2 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μέσω αεριοποίησης.....60

4.1.3 Υδρογόνο από βιομάζα μέσω αεριοποίησης με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	65
4.1.4 Σύγκριση των θερμοχημικών διεργασιών.....	67
4.2 Βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα.....	68
4.2.1 Βιοφωτόλυση νερού με χρήση μικροφυκών.....	71
4.2.1.1 Άμεση βιοφωτόλυση.....	72
4.2.1.2 Έμμεση βιοφωτόλυση.....	72
4.2.2 Φωτοζύμωση.....	73
4.2.3 Ζύμωση απουσία φωτός.....	74
4.2.4 Διεργασία δύο σταδίων (συνδυασμός της ζύμωσης απουσία φωτός και της φωτοζύμωσης).....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Οικονομία του H₂. Κοινωνικο-οικονομικές επιπτώσεις.....	78
5.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	84
5.2 Πολιτικές επιπτώσεις.....	89
5.3 Το παρόν σενάριο και οι μελλοντικές προοπτικές.....	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: Γενικά συμπεράσματα – Προτάσεις και προοπτικές για τις τεχνολογίες παραγωγής βιοϋδρογόνου.....	103
Βιβλιογραφία – Πηγές.....	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Ιστορική αναδρομή

Έως τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, βασική πηγή ενέργειας ήταν η ξυλεία (βιοκαύσιμα). Από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, και μέχρι τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, κυριάρχησε η χρησιμοποίηση του άνθρακα. Βασικότερη αιτία για τη μετάβαση αυτή, αποτελούσε το γεγονός ότι ο άνθρακας είναι πιο συγκεντρωμένος από το ξύλο και καταλαμβάνει λιγότερο όγκο κατά τη μεταφορά. Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, το ενδιαφέρον στράφηκε προς το πετρέλαιο, και στα μέσα του αιώνα το πετρέλαιο κυριάρχησε ως μορφή ενέργειας μέχρι και σήμερα. Αιτία της μετάβασης αποτέλεσε το γεγονός ότι το σύστημα μεταφοράς μετατοπίστηκε από το σιδηρόδρομο στα αυτοκίνητα, η πυκνότητα ενέργειας (εσωτερική ενέργεια) του πετρελαίου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα άλλα συμβατικά καύσιμα και η μεταφορά είναι ευκολότερη με πετρελαιοαγωγούς και πετρελαιοφόρα. Το φυσικό αέριο αποτελεί το ταχύτερα αναπτυσσόμενο ορυκτό στην εποχή μας, είναι αυτό που προτιμάται ευρέως για ηλεκτρισμό και είναι η δεύτερη στη σειρά ενεργειακή πηγή, ξεπερνώντας τον άνθρακα το 1999. Το υδρογόνο είναι πιο ελαφρύ, πιο καθαρό, πιο αποδοτικό και διανέμεται ευκολότερα, και αυτοί οι λόγοι είναι που αποτελούν τους σπουδαιότερους για αυτή τη μετάβαση.

Το στοιχειακό υδρογόνο (γνωστό και ως “διυδρογόνο”, H_2) παρήχθη για πρώτη φορά τεχνητά στις αρχές του 16ου αιώνα, με ανάμειξη μετάλλων και ισχυρών οξέων. Τη χρονική περίοδο 1766 - 1781, ο Henry Cavendish αναγνώρισε πρώτος ότι το αέριο υδρογόνο είχε τη δυνατότητα παραγωγής νερού μέσω της καύσης του. Με βάση αυτή τη βασική του ιδιότητα το ονόμασε “υδρογόνο”, συνενώνοντας τις ελληνικές λέξεις “ὑδωρ” και “γεννώ”.

1.2 Η σημασία του βιοϋδρογόνου και οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

1.2.1 Η σημασία του βιοϋδρογόνου

Τα άμεσα συνδεδεμένα μεταξύ τους προβλήματα της ενέργειας και του περιβάλλοντος συγκαταλέγονται ανάμεσα στις μεγαλύτερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η παγκόσμια κοινότητα, ιδιαίτερα όσον αφορά τον επιβεβλημένο αιφόρο χαρακτήρα της ενέργειας και τις αναπόφευκτες εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα που προέρχονται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και σήμερα η ενεργειακή ζήτηση καλύπτεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακας), τα οποία αφενός συμβάλλουν στις επερχόμενες κλιματικές αλλαγές αφετέρου -λόγω του πεπερασμένου χαρακτήρα τους- εξαντλούνται με ταχείς ρυθμούς οδηγώντας σε αύξηση των τιμών τους και σε ενεργειακές κρίσεις, ακόμα και σε πολέμους. Η χρήση των ορυκτών (συμβατικών) καυσίμων σαφώς και συντελεί, στο μέγιστο βαθμό, στη διόγκωση του “Φαινομένου του Θερμοκηπίου”.

Η αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας, ανανεώσιμου χαρακτήρα και φιλικών προς το περιβάλλον, είναι αδήριτης ανάγκης δράση από την παγκόσμια κοινότητα όσο ποτέ άλλοτε. Πολλοί ειδήμονες επί του θέματος συμφωνούν ότι η λύση σε αυτά τα παγκόσμια προβλήματα είναι δυνατό να προέλθει εάν υποκατασταθεί, έστω και μερικώς, το υφιστάμενο σύστημα παραγωγής ενέργειας -που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα- από το υδρογόνο (H_2) [1].

Σύμφωνα με έρευνες, η παγκόσμια ετήσια παραγωγική ικανότητα του H_2 προσεγγίζει τη σημερινή ημέρα τα 400 - 450 δισεκατομμύρια m^3 . Αυτή η ποσότητα ισοδυναμεί περίπου με 360 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (t.o.e), ή με το 10% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου το 1999. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ποσότητας υδρογόνου παράγεται στις πετροχημικές βιομηχανίες, χρησιμοποιώντας κυρίως υδρατμούς για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Εκτιμάται ότι το 98% της προαναφερθείσας παραγωγικής ικανότητας του H_2 προέρχεται από τη διεργασία

αναμόρφωσης των ορυκτών καυσίμων. Παγκοσμίως, σύμφωνα με τον Konieczny και τους συνεργάτες του [2], περίπου το 48% του υδρογόνου παράγεται από το φυσικό αέριο, το 30% από το πετρέλαιο και το 18% από τον άνθρακα. Το υπόλοιπο 4% προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού. Το ποσό της ενέργειας που παράγεται κατά την καύση του υδρογόνου κατά βάρος, είναι το μεγαλύτερο από οποιοδήποτε άλλου καυσίμου. Η κατώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου ($\Delta H = -122 \text{ KJ/gr}$) είναι 2.4, 2.8 και 4 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μεθανίου, της βενζίνης και του γαιάνθρακα αντίστοιχα.

Το υδρογόνο αποτελεί έναν υψηλής ποιότητας δευτερεύοντα ενεργειακό φορέα και δεν δύναται να θεωρηθεί ως πηγή ενέργειας. Επομένως πρέπει να παραχθεί από μία άλλη πρώτη ύλη, γεγονός που θέτει προκλήσεις και πολυπλοκότητα, αλλά συγχρόνως προσφέρει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ένα διαφοροποιημένο ενεργειακό μίγμα που θα μειώσει την εξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίου, θα μειώσει τις εκπομπές αερίων που συμβάλλουν στο “Φαινόμενο του Θερμοκηπίου” και θα αποτελεί ένα βιώσιμο ενεργειακό σύστημα. Είναι ευρέως γνωστό ότι το υδρογόνο κατά τη διάρκεια της καύσης του εκπέμπει μόνον υδρατμούς, με μηδενικές εκπομπές CO_2 .

Το αέριο υδρογόνο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα και, κατά συνέπεια, διαχέεται στην ατμόσφαιρα. Αυτός είναι ο λόγος που το υδρογόνο, ως αέριο (H_2), δεν βρίσκεται ελεύθερο στη γη. Υφίσταται μόνο συνδυασμένο με άλλα στοιχεία σε χημικές ενώσεις, όπως με τον άνθρακα, δημιουργώντας διάφορες ενώσεις της γενικότερης κατηγορίας των υδρογονανθράκων (όπου ανήκουν τα ορυκτά καύσιμα), καθώς και με το O_2 στο μόριο του H_2O . Το υδρογόνο που υφίσταται δεσμευμένο στο νερό και σε οργανικές ενώσεις αποτελεί περισσότερο από το 70% της γήινης επιφάνειας [3].

Το υδρογόνο καταναλώνεται συνήθως επιτόπου και δεν πωλείται στην αγορά. Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη για τον εξευγενισμό του πετρελαίου (π.χ. υδρογονοαποθείωση) και για την παρασκευή λιπασμάτων, πλαστικών, διαλυτών και άλλων βιομηχανικών προϊόντων.

Είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο χημικό στοιχείο. Αποτελεί μία χρήσιμη “πρώτη ύλη” για ποικίλες βιομηχανικές δραστηριότητες, παρότι μόνον το 5% του υδρογόνου μπορεί να χαρακτηριστεί ως “εμπορικό προϊόν” και να μεταφερθεί αλλού, σε υγρή ή σε αέρια μορφή [3].

Θεωρείται λοιπόν ένα υψίστης σημασίας καύσιμο που επαρκεί για να τροφοδοτήσει το σύνολο των δραστηριοτήτων της κοινωνίας, από τις ανάγκες για ηλεκτρικό στα

σπίτια, στις επιχειρήσεις, στη βιομηχανία μέχρι και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στις μεταφορές.

Έχει καλές ιδιότητες ως καύσιμο σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, όπως η γρήγορη ταχύτητα καύσης, ο υψηλός αριθμός οκτανίων, η μηδενική τοξικότητα και η μηδενική πιθανότητα σχηματισμού όζοντος. Διαθέτει πολύ ευρύτερα όρια ανάφλεξης στον αέρα (4% έως 75% κατά όγκο), σε σχέση με το μεθάνιο (5.3% έως 15% κατά όγκο) και τη βενζίνη (1% έως 7.6% κατά όγκο) [4].

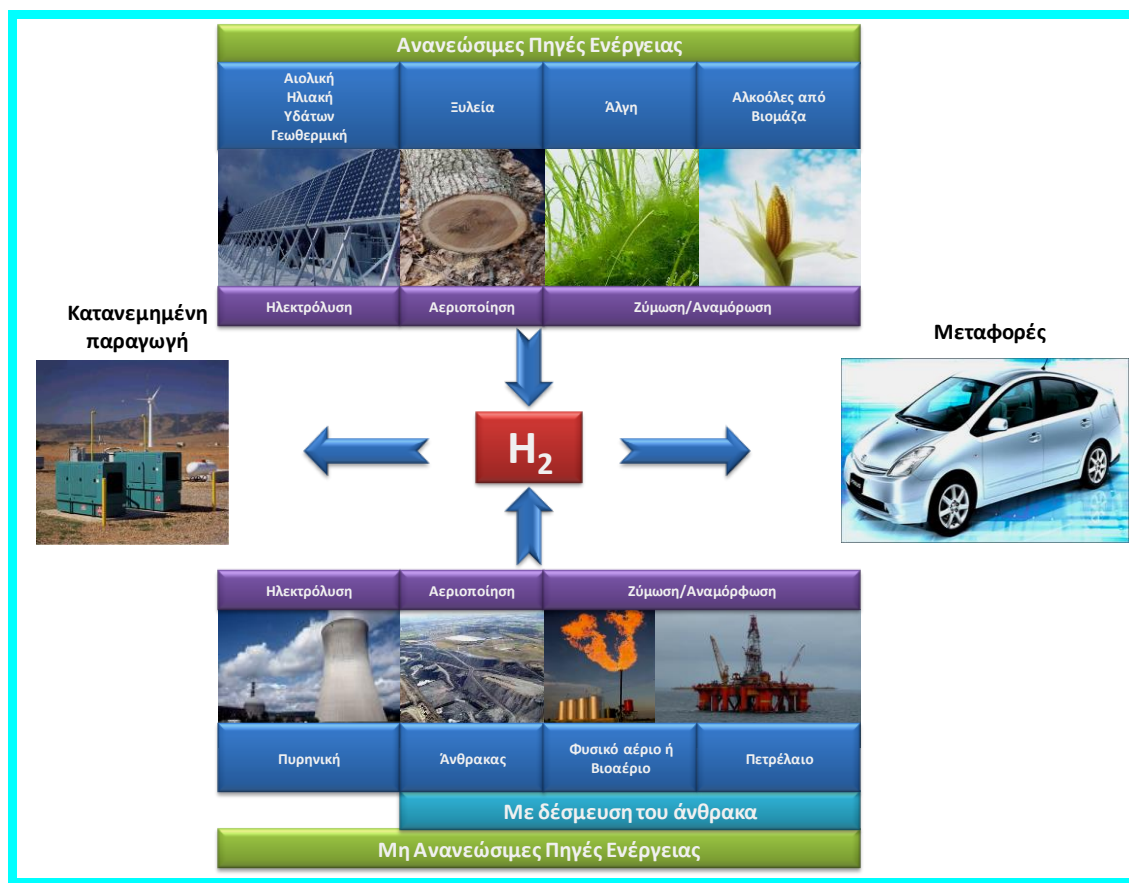
Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο απευθείας σε έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης, κατά τρόπο που δεν διαφέρει από τους κινητήρες αυτοκινήτων που λειτουργούν με βενζίνη [5]. Παρόλο που είναι δυνατή η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο στους κινητήρες εσωτερικής καύσης (ICE), η χρήση του σε κυψέλες καυσίμου (οι οποίες λειτουργούν όπως οι μπαταρίες, μετατρέποντας τη χημική ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική) είναι περισσότερο ελκυστική λόγω των ιδιαίτερα υψηλών αποδόσεων που επιτυγχάνονται [6].

1.2.2 Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

Το υδρογόνο δύναται να παραχθεί από μια μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένων διαφόρων ορυκτών καυσίμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών ανά περίπτωση:

- ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα)
- ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, φωτο-ηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία) και
- ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρόλυση του νερού) [7].

Κάθε μία από τις ανωτέρω τεχνολογίες βρίσκεται σε ένα διαφορετικό στάδιο ανάπτυξης και κάθε μία διακρίνεται από τις διαφορετικές τεχνικοοικονομικές προκλήσεις. Η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών, η ωριμότητα της τεχνολογίας, οι εφαρμογές και η ζήτηση της αγοράς, ο τρόπος διαχείρισης και το κόστος ενδέχεται να επηρεάσουν την απόφαση για τη βέλτιστη επιλογή τεχνολογίας για παραγωγή υδρογόνου. Μια επισκόπηση των διαφόρων πρώτων υλών και των τεχνολογιών που σχετίζονται με την παραγωγή υδρογόνου, παρουσιάζεται στο Σχήμα 1:



Σχήμα 1: Πρώτες ύλες και εναλλακτικές διεργασίες για παραγωγή του H_2

Στην αγορά είναι ήδη διαθέσιμες διάφορες τεχνολογίες για τη βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου. Η πρώτη εμπορική τεχνολογία, η οποία χρονολογείται από τις αρχές της δεκαετίας του '20, είναι η ηλεκτρόλυση του νερού [8]. Εντούτοις, στη δεκαετία του '60 η βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου άρχισε να μετατοπίζεται προς τη χρήση του φυσικού αερίου, το οποίο αποτελεί σήμερα την κυριότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου. Γενικά, όλες οι πιθανές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μπορούν να ταξινομηθούν βάσει της περιόδου που εφαρμόζονται ή που πρόκειται να εφαρμοστούν, σε:

- i. βραχυπρόθεσμες (μέχρι και σήμερα),
- ii. μεσοπρόθεσμες (από τη σημερινή ημέρα μέχρι και το 2020),
- iii. μακροπρόθεσμες (2020 – 2030) τεχνολογίες.

Ανάλογα με την κλίμακα της εφαρμογής, οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου χαρακτηρίζονται ως:

- κατανεμημένες (π.χ. μικρές εγκαταστάσεις σε σταθμούς ανεφοδιασμού, η παραγωγική ικανότητα των οποίων κυμαίνεται από 100 έως 1500 kg H₂ ανά ημέρα)
- κεντροποιημένες (μεγάλες εγκαταστάσεις, όπου η δυναμικότητα προσεγγίζει την τάξη των 50000 kg H₂ ανά ημέρα).

Οι βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου σήμερα περιλαμβάνουν την αναμόρφωση του φυσικού αερίου (μεθάνιο) με ατμό και την ηλεκτρόλυσή του (αξιοποιώντας ταυτόχρονα και το ηλεκτρικό δίκτυο). Επίσης, η αναμόρφωση της αιθανόλης και της μεθανόλης σε μικρή κλίμακα αποτελούν μεθόδους προς αξιολόγηση.

Συνοπτικά, οι βασικές τεχνολογίες (είτε μέσω της χρήσης συμβατικών καυσίμων είτε μέσω της χρήσης ήπιων μορφών-ανανεώσιμων πηγών ενέργειας) παραγωγής υδρογόνου είναι οι ακόλουθες:

- ✚ η αεριοποίηση του άνθρακα (με προαιρετικές τη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και τη δέσμευση του άνθρακα)
- ✚ η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό (με προαιρετική τη δέσμευση και αποθήκευση του άνθρακα)
- ✚ η αεριοποίηση της βιομάζας
- ✚ οι πυρηνικές διεργασίες (θερμοχημική διεργασία θείου-ιωδίου υψηλών θερμοκρασιών, συμβατική ηλεκτρόλυση του νερού και ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες)
- ✚ ηλεκτρόλυση με τη χρήση αιολικής ενέργειας ή και ηλιακής ενέργειας (φωτοηλεκτρόλυση), με προαιρετική τη συμπαραγωγή.

Εάν το H₂ παράγεται από ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια, ή από το φυσικό αέριο και τον άνθρακα με δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ (CCS), τότε δύναται σε μεγάλο ποσοστό το ανθρακικό αποτύπωμα να είναι ουδέτερο. Εάν το H₂ παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, δημιουργούνται εκπομπές από τις αντίστοιχες διεργασίες παραγωγής της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Επί του παρόντος, το H₂ παράγεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τα ορυκτά καύσιμα χωρίς CCS (48%

από το φυσικό αέριο, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση). Εντούτοις, η χρήση του H₂ για ενεργειακές εφαρμογές απαιτεί αποδοτικότερες χαμηλού κόστους διεργασίες με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές CO₂. Η αποκεντρωμένη παραγωγή είναι η καλύτερη επιλογή για την ενίσχυση της αγοράς, δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί τις ανάγκες για την εγκατάσταση υποδομών διανομής, αφού τόσο η μεταφορά όσο και η αποθήκευση του υδρογόνου -βάσει των σημερινών δεδομένων- θεωρούνται οικονομικά ασύμφωρες. Όμως, η αποκεντρωμένη παραγωγή είναι λιγότερο αποδοτική από τη μεγάλης κλίμακας κεντροποιημένη παραγωγή και καθιστά τις τεχνικές CCS μη εφαρμόσιμες στην πράξη.

1.3 Βιομάζα – πλεονεκτήματα και προκλήσεις της παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα

Όλες οι πηγές πρωτογενούς ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή υδρογόνου [9]. Η παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα συνδέεται με τη συμπαραγωγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), το οποίο θεωρείται ως ο κύριος υπεύθυνος του “Φαινομένου του Θερμοκηπίου” [10]. Το υδρογόνο όμως που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια καθώς και η βιομάζα, είναι σχεδόν απαλλαγμένο από τις εκπομπές CO₂ που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα και αποτελεί την ιδανικότερη λύση για παραγωγή ενέργειας [11]. Από την εποχή της ενεργειακής κρίσης, η οποία χρονολογείται στο ξεκίνημα της δεκαετίας του 1970, πολλές χώρες έδειξαν ενδιαφέρον για την ενεργειακή εκμετάλλευση της βιομάζας. Η βιομάζα έχει ανανεώσιμο χαρακτήρα και αποτελεί έναν εγχώριο ανεξάντλητο ενεργειακό πόρο για κάθε χώρα που τη διαθέτει εν αφθονία. Η ενεργειακή αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών βιομάζας (γεωργικά υπολείμματα / ενεργειακές καλλιέργειες), συνεπάγεται πλεονεκτήματα όπως η σχεδόν μηδενική συνεισφορά στο “Φαινόμενο του Θερμοκηπίου” και η μείωση εκπομπών NO_x/SO_x, η ενεργειακή απεξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίου, η τόνωση της γεωργικής οικονομίας κ.α.

Η βιομάζα θεωρείται, ανάμεσα σε όλες τις υπάρχουσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ως η πλέον ελπιδοφόρα πηγή υδρογόνου λόγω της ευρύτητας της διαθεσιμότητάς της ανά την υφήλιο [12].

Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί των συμβατικών ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου με βιώσιμο τρόπο, μειώνοντας έτσι το καθαρό ποσό του CO₂ που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα [13]. Τα χαρακτηριστικά της βιομάζας την καθιστούν ικανή να οδηγήσει σε μία αειφόρο και περιβαλλοντικά φιλική παραγωγή ενέργειας.

Υπάρχουν διαθέσιμες τεχνολογίες με τις οποίες το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τη βιομάζα. Απαιτούνται όμως συντονισμένες προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης, ώστε οι προτεινόμενες τεχνολογίες παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου από βιομάζα να καταστούν οικονομικά ανταγωνιστικές σε σχέση με υφιστάμενες συμβατικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου (όπως η αναμόρφωση των ορυκτών καυσίμων και η ηλεκτρόλυση του H₂O) [12]. Η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα έχει πλεονεκτήματα, πολλά εκ των οποίων προαναφέρθηκαν, αλλά και σημαντικές προκλήσεις αν συγκριθεί με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. Συνοπτικά, τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και οι προκλήσεις παρατίθενται στον Πίνακα 1.1 [14].

Πίνακας 1.1: Πλεονεκτήματα και προκλήσεις της παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα [14]

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Η χρήση βιομάζας μειώνει τις καθαρές εκπομπές CO ₂ στην ατμόσφαιρα Η χρήση αγροτικών υποπροϊόντων και απορριμμάτων δίνει επιπρόσθετη αξία στη γεωργική παραγωγή Η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με βιοκαύσιμα Η μείωση των δημοτικών στερεών αποβλήτων, καθώς και η αξιοποίηση αυτών
ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ
Η εποχική διαθεσιμότητα και το υψηλό κόστος της εφοδιαστικής αλυσίδας Η μη πλήρης μετατροπή των στερεών και η παραγωγή πίσσας Διαδικασία περιορισμών: διάβρωση, λειτουργία υπό πίεση

1.4 Ανερχόμενος ρόλος των βιοκαυσίμων στην παγκόσμια ενεργειακή οικονομία

Τα τελευταία χρόνια, οι ανησυχίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές συνέπειες της μεγάλης εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα έχουν κλιμακωθεί παγκοσμίως [15]. Το ενδιαφέρον για χρήση των βιοκαυσίμων σε παγκόσμιο επίπεδο έχει αυξηθεί σημαντικά, λόγω της πεπερασμένης φύσης των ορυκτών καυσίμων, της δραματικής αύξησης της τιμής αυτών, των ανησυχιών για την υφιστάμενη και επερχόμενη κλιματική αλλαγή και της επιθυμίας να προωθηθεί - ενισχυθεί η εκάστοτε εγχώρια

αγροτική οικονομία. Ο όρος “βιοκαύσιμα” αναφέρεται σε στερεά, υγρά, αλλά και σε αέρια καύσιμα που παράγονται από τη βιομάζα.

Η αγορά των βιοκαυσίμων, ως δυνητική πηγή εισοδήματος και δημιουργίας μεγάλων νέων αγορών για αγρότες, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η αυξανόμενη διεθνής ζήτηση για βιοκαύσιμα είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρα για αναπτυσσόμενες χώρες και χώρες με σημαντικό αγροτικό τομέα (όπως η Ελλάδα), που αναζητούν ευκαιρίες εν μέσω περιόδου εγχώριας αλλά και παγκόσμιας οικονομικής κρίσης, για ανάπτυξη και βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου. Οι αναπτυσσόμενες χώρες διαθέτουν συγκριτικό πλεονέκτημα για την παραγωγή βιοκαυσίμων, λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας της γης, των ευνοϊκών κλιματολογικών συνθηκών για τη γεωργία, καθώς και του χαμηλότερου κόστους εργασίας. Ωστόσο, μπορεί να υπάρχουν και άλλοι κοινωνικοοικονομικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις δυνατότητες ανάπτυξης των χωρών, ώστε να επωφεληθούν από την αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση για βιοκαύσιμα [16].

Όπως προαναφέρθηκε, η μεγάλης κλίμακας παραγωγή βιοκαυσίμων παρέχει σε ορισμένες χώρες τη δυνατότητα απεξάρτησής τους από τις εισαγωγές πετρελαίου. Στις ανεπτυγμένες χώρες υπάρχει μια αυξανόμενη τάση προς την υιοθέτηση σύγχρονων και αποδοτικών τεχνολογιών μετατροπής της βιομάζας σε βιοενέργεια, χρησιμοποιώντας ένα σύνολο βιοκαυσίμων που είναι σαφώς πιο ανταγωνιστικά σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα [17, 18, 19, 20]. Η χρήση στις μεταφορές εναλλακτικών καυσίμων, όπως η βιοαιθανόλη, το βιοντίζελ και το υδρογόνο, αναμένεται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο εγγύς μέλλον. Ο Πίνακας 1.2 συνοψίζει την επί του παρόντος και τη μελλοντική διαθεσιμότητα των σύγχρονων καυσίμων κίνησης [21].

Πίνακας 1.2: Διαθεσιμότητα των σύγχρονων καυσίμων μεταφοράς [21]

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ
Βενζίνη	Εξαιρετική	Μέτρια - Φτωχή
Βιοαιθανόλη	Μέτρια	Εξαιρετική
Βιοντίζελ	Μέτρια	Εξαιρετική
Συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG)	Εξαιρετική	Μέτρια
Υδρογόνο των κυψελών καυσίμου	Φτωχή	Εξαιρετική

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Συμβατικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα

2.1 Σύντομη ανασκόπηση των συμβατικών διεργασιών παραγωγής υδρογόνου

Πολλές από τις τεχνολογίες επεξεργασίας καυσίμων μετατρέπουν μια χημική ένωση που περιέχει υδρογόνο σε ένα αέριο μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Η αναμόρφωση του μεθανίου, είναι σήμερα η πλέον συνήθης μέθοδος παραγωγής υδρογόνου σε βιομηχανική/εμπορική κλίμακα. Στο παρόν κεφάλαιο, θα παρουσιαστούν η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, η διεργασία της αποθείωσης, η διεργασία της πυρόλυσης, η αναμόρφωση πλάσματος, η αναμόρφωση σε υδατική φάση και η αναμόρφωση αμμωνίας.

2.2 Κατηγοριοποίηση των συμβατικών διεργασιών παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα

2.2.1 Αναμόρφωση Υδρογονανθράκων

Υπάρχουν τρεις βασικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες:

- ❖ η αναμόρφωση (αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, SMR, στην περίπτωση της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου)
- ❖ η μερική οξείδωση (POX)
- ❖ η αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR).

Ο Πίνακας 2.1 συνοψίζει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε μιας από αυτές τις διεργασίες.

Η μέθοδος της αναμόρφωσης παράγει ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από υδρογόνο, μονοξειδίο του άνθρακα και διοξειδίο του άνθρακα. Η ενδόθερμη

αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμούς απαιτεί μια εξωτερική πηγή θερμότητας. Η αναμόρφωση με υδρατμούς δεν απαιτεί οξυγόνο και πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τη μερική οξειδωση και την αυτόθερμη αναμόρφωση, ενώ το προϊόν της αναμόρφωσης διακρίνεται από υψηλούς λόγους H_2/CO (3:1). Ωστόσο, η αναμόρφωση με ατμούς έχει τις υψηλότερες εκπομπές και από τις τρεις διαδικασίες.

Η μερική οξειδωση μετατρέπει τους υδρογονάνθρακες σε υδρογόνο, μέσω της μερικής τους καύσης με υποστοιχειομετρικό οξυγόνο. Η απαιτούμενη θερμότητα παρέχεται από την “ελεγχόμενη καύση”. Δεν απαιτείται καταλύτης, καθώς η διεργασία παρουσιάζει ελάχιστες διαρροές CH_4 και είναι πιο ανθεκτική στην παρουσία θείου σε σχέση με τις άλλες διεργασίες. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, με σχηματισμό σχετικά μικρών ποσοτήτων αιθάλης, ενώ το παραγόμενο μίγμα διαθέτει αναλογία H_2/CO (1:01-2:01) που είναι ιδανική για παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων μέσω της διεργασίας Fischer - Tropsch.

Η αυτόθερμη αναμόρφωση χρησιμοποιεί εν μέρει τη διεργασία της μερικής οξειδωσης για την εξασφάλιση των θερμικών απαιτήσεων, καθώς και την αναμόρφωση με υδρατμούς για την πλεονάζουσα παραγωγή υδρογόνου, με αποτέλεσμα η διεργασία να καθίσταται θερμικά ουδέτερη. Η αυτόθερμη αναμόρφωση, η οποία πραγματοποιείται τυπικά σε μικρότερες πίεσεις σε σχέση με τη μερική οξειδωση, παρουσιάζει ελάχιστες διαρροές μεθανίου. Δεδομένου ότι η μερική οξειδωση είναι εξώθερμη και η αυτόθερμη αναμόρφωση θερμικά αυτοδύναμη, οι συγκεκριμένες διεργασίες δεν απαιτούν κάποια εξωτερική πηγή θερμότητας για τη λειτουργία του αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Ωστόσο, απαιτείται είτε μια υψηλού κόστους και αυξημένης πολυπλοκότητας μονάδα διαχωρισμού του οξυγόνου, προκειμένου να τροφοδοτηθεί καθαρό οξυγόνο στον αντιδραστήρα, είτε το αέριο προϊόν να μην είναι αραιωμένο με άζωτο. Η αναμόρφωση με υδρατμούς, είναι συνήθως η διεργασία που προτιμάται για την παραγωγή υδρογόνου στη βιομηχανία [22 - 26].

Πίνακας 2.1: Σύγκριση των τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου [17 – 19]

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Αναμόρφωση με υδρατμούς	<ul style="list-style-type: none"> - Εκτενής βιομηχανική εμπειρία - Δεν απαιτείται οξυγόνο - Χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας - Βέλτιστη αναλογία H₂/CO για παραγωγή H₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Υψηλές εκπομπές αέριων ρύπων
Αυτόθερμη αναμόρφωση	<ul style="list-style-type: none"> - Χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από την αντίστοιχη της μερικής οξειδωσης - Ελάχιστες διαρροές μεθανίου 	<ul style="list-style-type: none"> - Περιορισμένη εμπορική εφαρμογή - Απαιτείται αέρας ή καθαρό οξυγόνο
Μερική οξειδωση	<ul style="list-style-type: none"> - Μειωμένες απαιτήσεις για αποθείωση - Δεν απαιτείται καταλύτης - Ελάχιστες διαρροές μεθανίου 	<ul style="list-style-type: none"> - Χαμηλή αναλογία H₂/CO - Πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας - Ο σχηματισμός της αιθάλης προσθέτει πολυπλοκότητα στη διεργασία

Δεδομένου ότι οι τρεις αυτές διεργασίες παράγουν μεγάλες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα, σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιούνται ένας ή περισσότεροι αντιδραστήρες μετατόπισης του υδραερίου (WGS), συνήθως ένας αντιδραστήρας υψηλών και ένας χαμηλών θερμοκρασιών. Ο αντιδραστήρας υψηλών θερμοκρασιών (> 623 K) διακρίνεται από την ταχεία κινητική, αλλά περιορίζεται από θερμοδυναμικής άποψης στο ποσό του μονοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να μετατραπεί προς H₂ και CO₂. Ως εκ τούτου, ο αντιδραστήρας χαμηλών θερμοκρασιών (483 – 603 K) χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε χαμηλότερα θερμοκρασιακά επίπεδα. Οι αντιδραστήρες WGS υψηλών θερμοκρασιών συνήθως χρησιμοποιούν καταλύτη βασισμένο σε σίδηρο, ενώ οι αντιδραστήρες χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούν καταλύτη χαλκού [22 - 26].

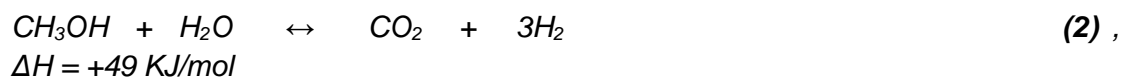
2.2.1.1 Αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων

Η αντίδραση αναμόρφωσης, η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (WGS) και οι αντιδράσεις οξειδωσης μπορούν να γενικευθούν, για τη γενική περίπτωση υδρογονανθράκων και τη μεθανόλη, ως ακολούθως [27 - 29]:

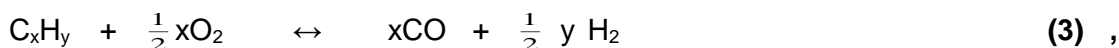
Αναμόρφωση ατμού



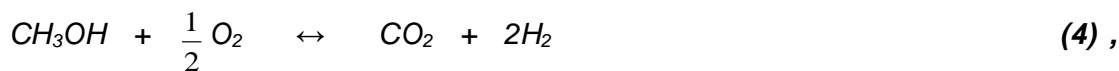
ΔH : εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα (ενδόθερμη)



Μερική Οξείδωση



ΔH : εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα (εξώθερμη)

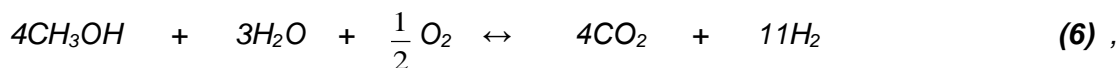


ΔH = -193.2 KJ/mol

Αυτόθερμη αναμόρφωση

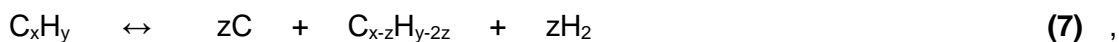


ΔH : εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα (θερμικά ουδέτερη)



ΔH = 0

Αντίδραση σχηματισμού άνθρακα (κωκ)



ΔH : εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα



ΔH = +172.4 KJ/mol

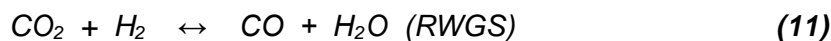


ΔH = +129.7 KJ/mol

Αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (Water – gas shift)



ΔH = -41.1 KJ/mol (εξώθερμη)



Αντιδράσεις οξείδωσης του CO και του H₂



ΔH = +283 KJ/mol



Οι ενθαλπίες αναφέρονται σε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ τα αντιδρώντα και τα προϊόντα θεωρούνται ότι βρίσκονται στην αέρια φάση. Ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων επεξεργασίας των καυσίμων αποσκοπεί στη μεγιστοποίηση της παραγωγής του υδρογόνου (Εξ. (1)-(6) και (10)-(12)) και τον περιορισμό του σχηματισμού άνθρακα (Εξ.(7)-(9)), λειτουργώντας στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση, χρόνος παραμονής, κ.λ.π.) και χρησιμοποιώντας τα αποδοτικότερα καταλυτικά συστήματα [22 - 26, 28, 30].

Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται οι ελάχιστες απαιτούμενες θερμοκρασίες λειτουργίας για την αποφυγή αναποθέσεων άνθρακα, χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την αναμόρφωση του ισοοκτανίου [22 - 26, 30, 31].

Πίνακας 2.2: Ελάχιστες θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αποφυγή σχηματισμού κωκ κατά την αναμόρφωση του ισοοκτανίου σε θερμοδυναμική ισορροπία [22 - 26, 30, 31]

<u>ΑΝΤΙΔΡΩΝ ΜΙΓΜΑ</u>	<u>ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ</u>	<u>ΛΟΓΟΣ O/C</u>	<u>ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΦΥΓΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (°C)</u>
$C_8H_{18} + 4(O_2 + 3.76N_2)$	POX	1	1180
$C_8H_{18} + 2(O_2 + 3.76N_2) + 4H_2O$	ATR	1	1030
$C_8H_{18} + 8H_2O$	SR	1	950
$C_8H_{18} + 4(O_2 + 3.76N_2) + 8H_2O$	ATR	2	575
$C_8H_{18} + 8H_2O$	SR	2	225

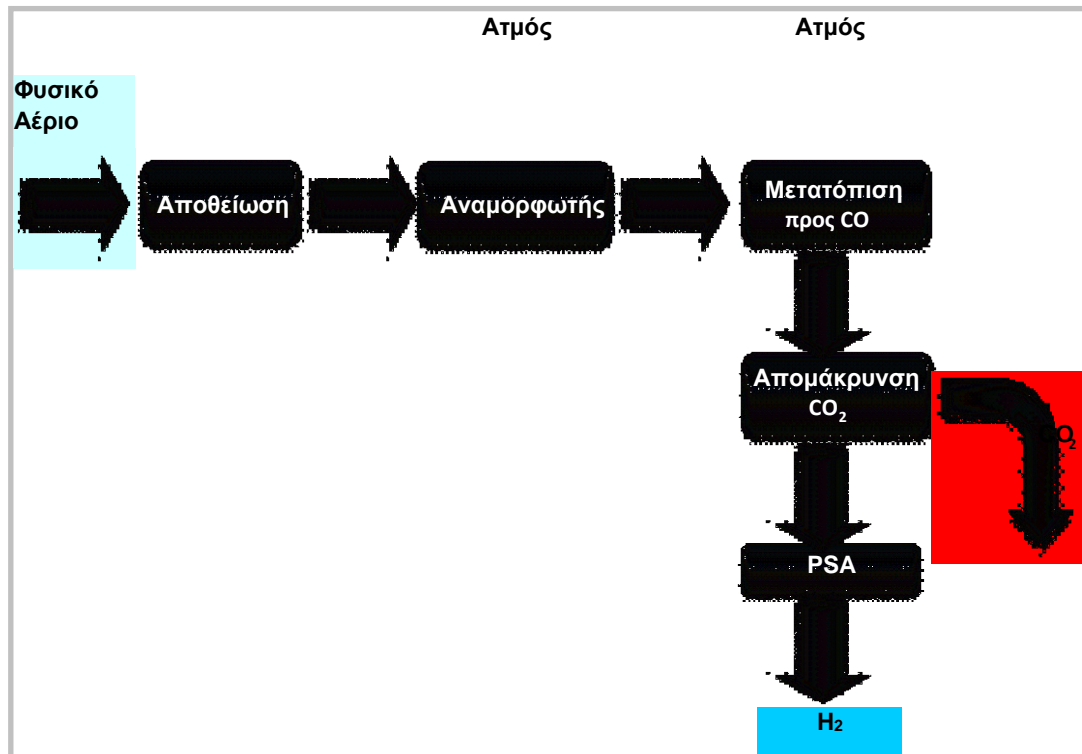
2.2.1.1.1 Αναμόρφωση με υδρατμούς

Η επεξεργασία καυσίμων απαιτεί μέτριες θερμοκρασίες (> 453 K για τη μεθανόλη, το διμεθυλαιθέρα (DME) και άλλους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες που μπορούν εύκολα να ενεργοποιηθούν, και > 773 K για τους περισσότερους συμβατικούς υδρογονάνθρακες) [22 - 26, 28, 30]. Οι καταλύτες μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες:

- i) μέταλλα μετάπτωσης (συνήθως νικέλιο) και
- ii) πολύτιμα ή ευγενή μέταλλα, από τα στοιχεία της ομάδας VIII του περιοδικού πίνακα (συνήθως λευκόχρυσος ή ρόδιο).

Λόγω των σοβαρών προβλημάτων μεταφοράς μάζας και θερμότητας, οι συμβατικοί αντιδραστήρες αναμόρφωσης με υδρατμούς περιορίζονται βάσει ενός παράγοντα αποτελεσματικότητας του καταλύτη, ο οποίος είναι συνήθως λίγο μικρότερος από 5% [32]. Ως εκ τούτου, η κινητική της αντίδρασης και η δραστηριότητα του καταλύτη σπάνια αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες για τους συμβατικούς αντιδραστήρες αναμόρφωσης [24], με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σχεδόν παντού στη βιομηχανική πρακτική οι σχετικά φθηνοί καταλύτες νικελίου. Έχει αποδειχθεί ότι οι περιορισμοί στη μεταφορά μάζας και θερμότητας μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη χρήση αντιδραστήρων οι οποίοι είναι διευθετημένοι με παράλληλα μικρά κανάλια, καθιστώντας δυνατή την αξιοποίηση της εγγενούς κινητικής της αναμόρφωσης [23, 33]. Σε αυτά τα συστήματα προτιμώνται τα ευγενή μέταλλα της ομάδα VIII, και ιδιαίτερα το Rh [34], δεδομένου ότι παρουσιάζει πολύ υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες νικελίου [24, 35, 36]. Ωστόσο, το υψηλό κόστος του Rh οδηγεί ορισμένους ερευνητές στην ανάπτυξη εναλλακτικών καταλυτικών συστημάτων, όπως οι καταλύτες που βασίζονται στο Co [37, 38]. Οι ενδιάμεσες και υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αναμόρφωση με υδρατμούς μπορεί να ευνοήσουν το σχηματισμό άνθρακα, ενώ λόγοι υδρατμών - άνθρακα υψηλότεροι (~2,5 ή και μεγαλύτεροι) από το στοιχειομετρικό απαιτούνται για την αεριοποίηση του εναποτιθέμενου κωκ, όταν χρησιμοποιείται καταλύτης νικελίου. Ο σχηματισμός του κωκ δεν είναι τόσο σημαντικός σε καταλύτες που δεν ανήκουν στην ομάδα των ευγενών μετάλλων, VIII. Η μαγνησία (MgO), το κάλιο ή άλλα αλκάλια, προστίθενται στο φορέα του καταλύτη για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας σε εναποθέσεις άνθρακα [39].

Η αναμόρφωση χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία για την παραγωγή υδρογόνου από μεθάνιο, όπου έχουν επιτευχθεί οι υψηλότερες θερμικές αποδόσεις (άνω του 85% περίπου) ως προς τις ανώτερες θερμογόνους δυνάμεις [40]. Το φυσικό αέριο -το κύριο συστατικό του οποίου είναι το μεθάνιο- αποτελεί την ιδανικότερη (κυρίως από οικονομική άποψη) πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου, σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα, λόγω του ότι είναι ευρέως διαθέσιμο, είναι εύκολο να διαχειρισθεί και έχει υψηλή αναλογία υδρογόνου -άνθρακα που ελαχιστοποιεί το σχηματισμό CO₂ ως παραπροϊόν. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων υδρογονάνθρακων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τον ατμό. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικώς καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (pressure swing adsorption - PSA) (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό

Μια νέα τεχνική, η οποία ονομάζεται ‘sorption enhanced reaction process’ (“ενισχυμένης προσρόφησης διαδικασία αντίδρασης”), προσφέρει τη δυνατότητα της ταυτόχρονης διεξαγωγής της αντίδρασης και του διαχωρισμού σε ένα στάδιο. Ο ατμός και το μεθάνιο εισάγονται στους 440–550 °C, σε έναν αντιδραστήρα που περιέχει έναν καταλύτη αναμόρφωσης και ένα προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του CO₂ [41, 42]. Πρώτιστης σημασίας όφελος αυτής της διεργασίας αποτελεί η παραγωγή καθαρού H₂ (90%) και ταυτόχρονα η μείωση των επακόλουθων σταδίων καθαρισμού του υδρογόνου. Ο Moller και οι συνεργάτες του (Moller et al.) [43] πρότειναν ότι μπορεί να επιτευχθεί εξοικονόμηση καυσίμου μέχρι και 40%, με τη χρήση μιας διαδικασίας αναμόρφωσης με ηλιακή ενέργεια. Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται ένα σύστημα ηλιακών συλλεκτών για τη συγκέντρωση της ηλιακής ενέργειας, έτσι ώστε να παρασχεθεί η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας.

2.2.1.1.2 Μερική οξείδωση

Η μερική οξείδωση (POX) και η καταλυτική μερική οξείδωση (CPOX) των υδρογονανθράκων έχουν προταθεί ως βασικές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου που θα τροφοδοτεί κυψέλες καυσίμου σε αυτοκίνητα, καθώς επίσης και

σε διάφορες εμπορικές εφαρμογές [44 - 47]. Η μη καταλυτική μερική οξειδωση των υδρογονανθράκων παρουσία οξυγόνου, τυπικά λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες φλόγας (1300–1500 K) για την εξασφάλιση της πλήρους μετατροπής και της μείωσης του παραγόμενου άνθρακα ή του σχηματισμού αιθάλης [24]. Οι καταλύτες μπορούν να προστεθούν στο σύστημα της μερικής οξειδωσης, με σκοπό τη μείωση των θερμοκρασιών λειτουργίας. Ωστόσο, ο έλεγχος της θερμοκρασίας με τη χρήση καταλυτών καθίσταται δύσκολος, λόγω του σχηματισμού κωκ της ύπαρξης θερμών θυλάκων (hot spots) στην καταλυτική κλίνη, εξαιτίας της εξώθερμης φύσης των αντιδράσεων [25, 30, 44 - 47]. Για τη μετατροπή του φυσικού αερίου, οι καταλύτες βασίζονται συνήθως σε Ni ή Rh. Ωστόσο, το νικέλιο έχει μια ισχυρή τάση για σχηματισμό κωκ, ενώ το κόστος του Rh έχει αυξηθεί σημαντικά και σε πολλές περιπτώσεις καθίσταται απαγορευτικό. Οι Krummenacher et al. [46] κατάφεραν να επιτύχουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα όταν χρησιμοποίησαν την καταλυτική μερική οξειδωση στις περιπτώσεις του δεκανίου, του δεκαεξανίου και του καύσιμου ντίζελ. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (> 1073 K και συχνά > 1273 K) και θέματα ασφάλειας του αντιδραστήρα καθιστούν δύσκολη τη χρήση της μεθόδου σε πρακτικές εφαρμογές, λόγω της γενικότερης διαχείρισης και ελέγχου των θερμικών απαιτήσεων [48]. Συνήθως, οι θερμικές αποδόσεις των POX αντιδραστήρων με καύσιμο το μεθάνιο κυμαίνονται μεταξύ 60 - 75%, βάσει της ανώτερης θερμογόνου δυνάμεως [40].

2.2.1.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR) διεξάγεται προσθέτοντας υδρατμούς στη μέθοδο της καταλυτικής μερικής οξειδωσης. Αποτελείται από μια θερμική ζώνη, όπου η POX ή η CPOX χρησιμοποιείται για να παραγάγει τη θερμότητα που απαιτείται για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων καταλυτικής αναμόρφωσης με υδρατμούς [31, 49 - 51]. Επομένως, η κατανομή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα χαρακτηρίζεται από μια απότομη αύξηση στη θερμική ζώνη (στο χώρο πριν από την καταλυτική κλίνη), ενώ εν συνεχεία η θερμοκρασία βαίνει σταθερά μειούμενη στην καταλυτική κλίνη, λόγω των ενδόθερμων αντιδράσεων αναμόρφωσης. Η θερμότητα που παράγεται από την POX αναιρεί την ανάγκη για μια εξωτερική παροχή θερμότητας, απλοποιεί το συνολικό σύστημα και μειώνει το χρόνο εκκίνησης. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της εν λόγω διεργασίας, είναι ότι μπορεί να διακοπεί η λειτουργία αυτής και να επανεκκινήσει πολύ γρήγορα, ενώ παράγει μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου εν συγκρίσει με ό,τι παράγει από μόνη της η POX. Για να

λειτουργήσει αποδοτικά η ATR, τόσο η αναλογία οξυγόνου/καυσίμου όσο και η αναλογία άνθρακα/υδρατμών πρέπει να ελέγχονται επαρκώς και ανά πάσα στιγμή, προκειμένου να ελέγχεται η θερμοκρασία της αντίδρασης και η σύσταση του αέριου προϊόντος με παράλληλη πρόληψη για την αποφυγή σχηματισμού κωκ [31, 49, 50]. Γενικώς θεωρείται ότι η συγκεκριμένη διεργασία αποτελεί ιδανική λύση για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα Fischer-Tropsch, λόγω της σύστασης του παραγόμενου αέριου σύνθεσης, της χαμηλής πάγιας επένδυσης και του “πρόσφορου εδάφους” για εφαρμογή [52]. Για την περίπτωση αναμόρφωσης του μεθανίου, η θερμική απόδοση είναι συγκρίσιμη με εκείνη της μεθόδου PROX (60 - 75%) ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη, και ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με τη μέθοδο αναμόρφωσης με υδρατμούς [40].

2.2.1.1.4 Εκλεκτική οξείδωση και μετατόπιση υδραερίου

Η διεργασία αναμόρφωσης παράγει ένα αέριο μίγμα προϊόντων με σημαντικό ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα, συχνά 5% ή υψηλότερο [25, 28, 30]. Για να αυξηθεί η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου, το αέριο προϊόν της διεργασίας διέρχεται από έναν αντιδραστήρα μετατόπισης του υδραερίου ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα, με παράλληλη αύξηση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο. Συνήθως υψηλές θερμοκρασίες είναι επιθυμητές προκειμένου να επιτευχθεί ταχεία κινητική, η οποία όμως καταλήγει στην ισορροπία σε υψηλή εκλεκτικότητα μονοξειδίου του άνθρακα και μειωμένη παραγωγή υδρογόνου. Ως εκ τούτου, ο αντιδραστήρας υψηλής θερμοκρασίας (WGS) ακολουθείται συχνά από έναν αντιδραστήρα χαμηλής θερμοκρασίας για τη μείωση του περιεχόμενου CO σε 1% ή και σε χαμηλότερο ποσοστό. Οι TeGrotenhuis et al. [53] και οι Brooks et al. [54] ανέπτυξαν μία ενιαία μονάδα, η οποία περιλαμβάνει τόσο τον αντιδραστήρα WGS υψηλής θερμοκρασίας, όσο και τον αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας για συστήματα ισχύος μεγαλύτερης των 2 και 3 kW_e. Ο πιο κοινός καταλύτης για την WGS είναι ο καταλύτης που βασίζεται στο Cu [25, 28, 30], αν και υφίστανται και διεργασίες στις οποίες έχει χρησιμοποιηθεί MoC₂ [55]. Επίσης, χρησιμοποιούνται καταλύτες με βάση το λευκόχρυσο [56, 57] και διμεταλλικοί καταλύτες Fe – Pd [58].

Για την περαιτέρω μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας αντιδραστήρας εκλεκτικής οξείδωσης ή ένας αντιδραστήρας εκλεκτικής μεθανίωσης του μονοξειδίου του άνθρακα [25, 28, 30]. Οι αντιδραστήρες PROX και οι αντιδραστήρες μεθανίωσης διακρίνονται τόσο από πλεονεκτήματα όσο και από

προκλήσεις. Ο αντιδραστήρας εκλεκτικής οξειδωσης αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος, διότι η ποσότητα του αέρα θα πρέπει να προστεθεί προσεκτικά στο σύστημα [25, 28, 30]. Εάν εισαχθεί μεγαλύτερη ποσότητα αέρα, χάνεται κάποια ποσότητα υδρογόνου που καίγεται προς H_2O . Οι αντιδραστήρες μεθανίωσης είναι απλούστεροι, δεδομένου ότι δεν απαιτείται αέρας, ωστόσο για κάθε mol μονοξειδίου του άνθρακα που αντιδρά καταναλώνονται τρία moles υδρογόνου. Επίσης, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο, επομένως θα πρέπει να ελεγχθούν με προσοχή οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ανεπιθύμητη κατανάλωση του υδρογόνου. Στη σημερινή εποχή, η εκλεκτική οξειδωση είναι η κυρίαρχη τεχνολογία [28]. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τα δύο αυτά συστήματα είναι συνήθως ευγενών μετάλλων, όπως ο λευκόχρυσος, το ρουθίνιο, ή το ρόδιο, εναποθεθειμένα σε φορέα Al_2O_3 [25, 28, 30]. Εναλλακτικά, για παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας (> 99,999%) μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια μεμβράνη (κεραμική ή -συχνότερα- κράμα Pd/Ag) ή η τεχνική της προσρόφησης ελεγχόμενης, και με εναλλαγές, πίεσης (PSA).

2.2.2 Αποθείωση

Όπως έχει προαναφερθεί, η τρέχουσα παραγωγή υδρογόνου προέρχεται κυρίως από την επεξεργασία του φυσικού αερίου. Όμως, με την ουσιαστική πρόοδο στις κυψέλες καυσίμου δίνεται έμφαση και σε άλλα καύσιμα, όπως η μεθανόλη, το προπάνιο, η βενζίνη, καθώς και σε άλλα καύσιμα μεταφορών, όπως το jet-A, το ντίζελ και το JP8 [26]. Με εξαίρεση τη μεθανόλη, όλα τα παραπάνω καύσιμα εμπεριέχουν κάποια ποσότητα θείου, ενώ οι συγκεκριμένες θειούχες ενώσεις εξαρτώνται από τον τύπο του καυσίμου και από την πηγή από την οποία προέρχεται το καύσιμο.

Οι συμβατικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του οργανικού θείου, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

- τεχνολογίες χημικής μετατροπής και
- τεχνολογίες προσρόφησης.

Οι μέθοδοι χημικής μετατροπής περιλαμβάνουν την υδρογονοαποθείωση (HDS) και την αλκυλίωση. Οι περισσότερες μεγάλης κλίμακας εμπορικές εφαρμογές χρησιμοποιούν την τεχνική της υδρογονοαποθείωσης. Σε αυτή τη διεργασία, ο καταλύτης HDS υδρογονώνει εν μέρει ή πλήρως τις θειούχες ενώσεις, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του θείου ως H_2S [59 - 62].

Η δεύτερη προσέγγιση στην κατηγορία της χημικής μετατροπής, η επιλεκτική αλκυλίωση των οργανοθειικών ενώσεων, έχει χρησιμοποιηθεί σε πιλοτική κλίμακα, αλλά μέχρι σήμερα δεν έχει εφαρμοστεί σε πρακτικές εφαρμογές [63]. Η συγκεκριμένη τεχνική αυξάνει το μοριακό βάρος των μορίων που περιέχουν θείο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το σημείο βρασμού τους. Συνεπώς, με την επακόλουθη χρήση μιας αποστακτικής στήλης είναι δυνατή η απομάκρυνση του θείου. Αυτή η προσέγγιση δεν απαιτεί υδρογόνο υψηλής πίεσης, κάτι που αποτελεί ενδεχόμενο πλεονέκτημα σε σχέση με τη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης (HDS). Ωστόσο, η περιεκτικότητα του καυσίμου σε ολεφίνες ποικίλλει, και μπορεί να είναι απαραίτητο να προστίθενται σκοπίμως ολεφίνες (ή αλκοόλες) στο καύσιμο για τη μετατροπή όλων των μορίων που εμπεριέχουν θείο και για την επίτευξη των επιθυμητών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου. Σε κάθε περίπτωση, η διεργασία της αλκυλίωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περιορισμένο βαθμό και στα πλαίσια λειτουργίας της HDS [60, 61].

Όπως υποδηλώνει η ονομασία, στις τεχνολογίες προσρόφησης χρησιμοποιούνται προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του θείου από το καύσιμο. Πιο συχνά, αυτό επιτυγχάνεται με:

- (i) προσρόφηση του συνόλου των θειούχων ενώσεων σε ενεργό άνθρακα, τροποποιημένους ζεόλιθους ή άλλα υλικά,
- (ii) προσρόφηση πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες όπως αυτή του νικελίου, διεργασία κατά την οποία σχηματίζεται το σουλφίδιο του νικελίου και ανακτώνται οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες [59 - 61].

Η τελευταία προσέγγιση διακρίνεται από σχετικά απλή λειτουργία, δεδομένου ότι μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας έναν συμβατικό εξοπλισμό σταθερής κλίνης. Η άλλη τεχνική είναι πιο περίπλοκη, καθώς απαιτεί μια ρευστοστερεά κλίνη που να λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Οι τεχνολογίες προσρόφησης πάσχουν από την πεπερασμένη δυνατότητα προσρόφησης του υλικού. Η εφαρμογή προσροφητικών μέσων σε καύσιμα υδρογονανθράκων με υψηλά επίπεδα θείου, όπως το JP-8 και το ντίζελ,

απαιτεί σημαντικές ποσότητες προσροφητικού υλικού, διπλές κλίνες (για να επιτρέπουν την ταυτόχρονη προσρόφηση και αναγέννηση), με εναλλαγή της τροφοδοσίας μεταξύ των κλινών. Επιπλέον, τίθενται σημαντικά ζητήματα διαχείρισης που σχετίζονται με την τελική διάθεση των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών υλικών. Για τα καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (< 50 ppm θείου) -όπως π.χ. για το φυσικό αέριο- οι τεχνολογίες προσρόφησης μπορεί να έχουν νόημα, ανάλογα με την προσροφητική ικανότητα και τη δυναμικότητα του αντιδραστήρα [64]. Για ό,τι έχει να κάνει με την αέρια φάση του θείου -που υφίσταται στην περίπτωση του φυσικού αερίου- ο ενεργός άνθρακας αποτελεί την καταλληλότερη επιλογή ως μέσο προσρόφησης [59]. Τέλος, τα προσροφητικά υλικά τείνουν να είναι ιδιαίτεως εκλεκτικά ως προς το είδος της ένωσης που περιέχει θείο. Για το λόγο αυτό, ίσως σε κάποιες περιπτώσεις απαιτείται μια συνδυαστική προσέγγιση (συνδυασμός διαφορετικών υλικών) προκειμένου να διασφαλιστεί ότι έχει αφαιρεθεί το σύνολο του θείου.

2.2.3 Πυρόλυση

Η πυρόλυση αποτελεί μια διαφορετική τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου, κατά την οποία ο υδρογονάνθρακας διασπάται (απουσία νερού ή οξυγόνου) σε υδρογόνο και άνθρακα [65]. Η πυρόλυση μπορεί να λάβει χώρα με οποιοδήποτε οργανικό υλικό [66 - 69] και χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογονανθράκων [68, 69], νανοσωλήνων άνθρακα και σφαιρών [70, 71]. Δεδομένης της απουσίας νερού ή αέρα, δεν σχηματίζονται οξειδία του άνθρακα (π.χ. CO και CO₂), εξαλείφοντας έτσι την απαίτηση για δευτεροβάθμιους αντιδραστήρες (WGS, Prox, κ.λ.π.). Κατά συνέπεια, η διαδικασία αυτή προσφέρει σημαντική μείωση αέριων εκπομπών. Ωστόσο, παρουσία αέρα ή νερού (για παράδειγμα, όταν τα υλικά δεν έχουν αποξηρανθεί), παράγονται σημαντικές ποσότητες από CO₂ και CO. Η μέθοδος αυτή έχει πλεονεκτήματα όπως η ευελιξία στην τροφοδοσία καυσίμου, η σχετική απλότητα στο σχεδιασμό της διάταξης, το καθαρό παραπροϊόν άνθρακα και η μείωση των εκπομπών του CO₂ και του CO [65, 67, 69, 72 - 79]. Οι σχετικές αντιδράσεις μπορούν να συνοψιστούν μέσω της ακόλουθης αντίδρασης [72]:



ΔH : εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα

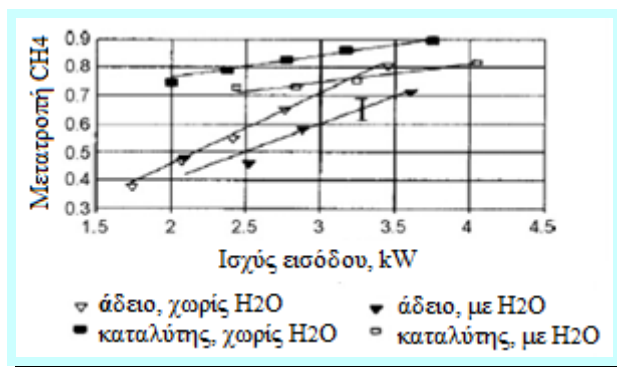
Μία από τις προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστεί, είναι το ενδεχόμενο δημιουργίας ακαθαρσιών από τον άνθρακα που σχηματίζεται, αλλά αυτό μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τον κατάλληλο σχεδιασμό [72]. Δεδομένου ότι η μέθοδος της πυρόλυσης συνδέεται με μειωμένες εκπομπές CO₂ και CO, καθώς και ότι μπορεί να λειτουργεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανακτάται ένα σημαντικό μέρος του παραγόμενου στερεού άνθρακα που εύκολα δεσμεύεται [65, 66, 68, 72, 74 - 77, 80], αυτή η διεργασία μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο μέλλον για την παραγωγή H₂.

2.2.4 Αναμόρφωση πλάσματος

Στη διεργασία αναμόρφωσης πλάσματος οι συνολικές αντιδράσεις αναμόρφωσης είναι οι ίδιες με τις αντίστοιχες της συμβατικής αναμόρφωσης, ωστόσο η απαιτούμενη ενέργεια και οι ελεύθερες ρίζες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση της αναμόρφωσης παρέχονται από πλάσμα που συνήθως παράγεται με ηλεκτρισμό ή θερμότητα [81 - 90]. Όταν το νερό ή ο υδρατμός εγχέεται με το καύσιμο, εκτός από ηλεκτρόνια σχηματίζονται επίσης ρίζες H⁺, OH⁻ και ανιόντα O⁻², δημιουργώντας έτσι τις ιδανικές συνθήκες για την πραγματοποίηση τόσο των αναγωγικών όσο και των οξειδωτικών αντιδράσεων [91]. Οι υποστηρικτές αυτής της διεργασίας λένε ότι με την αναμόρφωση πλάσματος αντιμετωπίζονται πολλοί περιορισμοί οι οποίοι διέπουν τις συμβατικές μεθόδους, όπως το κόστος και η απενεργοποίηση των καταλυτών, το μέγεθος και το βάρος, η αργή απόκριση και οι περιορισμοί που σχετίζονται με την παραγωγή υδρογόνου από βαρείς υδρογονάνθρακες [83 - 85, 90]. Επιπλέον, η αναμόρφωση πλάσματος μπορεί να ρυθμιστεί ούτως ώστε να λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες της “παραδοσιακής” αναμόρφωσης [83 - 85, 90]. Στις περιπτώσεις στις οποίες δεν χρησιμοποιούνται καταλύτες για να υποβοηθήσουν την αναμόρφωση, η διεργασία είναι δυνατό να αντεπεξεχθεί σε τροφοδοσία υψηλής περιεκτικότητας σε θείο [83 - 85, 90]. Τα κυριότερα μειονεκτήματα σχετίζονται με τις απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια και την υψηλή διάβρωση του ηλεκτροδίου σε υψηλές πιέσεις [84]. Οι τεχνολογίες αναμόρφωσης πλάσματος έχουν αναπτυχθεί για την ενίσχυση της διεργασίας της μερικής οξειδωσης (POX), της αυτόθερμης αναμόρφωσης (ATR) και της αναμόρφωσης με υδρατμούς, ενώ η πλειοψηφία των αντιδραστήρων αφορά σε POX και ATR [87].

Ουσιαστικά, υφίστανται δύο κύριες κατηγορίες αναμόρφωσης πλάσματος: η θερμική και η μη θερμική [87].

Στη θερμική αναμόρφωση πλάσματος χρησιμοποιείται υψηλή ηλεκτρική εκκένωση (>1 kW). Ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας καταναλώνεται για την αύξηση τόσο του αριθμού παραγωγής των ηλεκτρονίων όσο και των ουδέτερων ριζών σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (5000 – 10000 K). Ακόμη, απαιτείται περισσότερη ισχύς για την ψύξη των ηλεκτροδίων προκειμένου να παρεμποδιστεί η εξάτμιση των μετάλλων σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες [84, 87, 89]. Το Σχήμα 2.2 απεικονίζει τη μετατροπή του μεθανίου ως συνάρτηση της ισχύος εισόδου για ένα θερμικό αντιδραστήρα πλάσματος [84]. Σε αυτή την περίπτωση, 16 MJ ενέργειας καταναλώνονται για κάθε kg υδρογόνου που παράγεται [84]. Η τεχνολογία αυτή έχει εφαρμοστεί σε διεργασίες πυρόλυσης και στις διεργασίες αναμόρφωσης με υδρατμούς (χρησιμοποιώντας καταλύτες ή και χωρίς τη χρήση καταλυτών), ATR και POX [84]. Επίσης, έχουν διερευνηθεί συμβατικοί καταλύτες αναμόρφωσης (π.χ. Ni/Al₂O₃) [84, 89]. Η προσπάθεια για μείωση της κατανάλωσης ενέργειας αποτελεί, μέχρι και σήμερα, σημαντικό μειονέκτημα για αυτή την τεχνολογία [87].



Σχήμα 2.2: Μετατροπή του CH₄ ως προς την ισχύ εισόδου [89]

Άδειος αντιδραστήρας: Αέρας = 0.4 g/s, καύσιμο = 0.27 g/s, επιπρόσθετος αέρας = 0.7 g/s. Στην περίπτωση προσθήκης H₂O, προστίθενται 0.2 – 0.5 g/s H₂O.

Καταλυτικός αντιδραστήρας: Αέρας = 0.35 g/s, καύσιμο = 0.25–0.5 g/s, επιπρόσθετος αέρας = 0.5 – 1 g/s. Στην περίπτωση προσθήκης H₂O, προστίθενται 0.5 – 0.8 g/s H₂O.

Στη μη θερμική μέθοδο πλάσματος, μόνον οι θερμοκρασίες των ηλεκτρονίων αυξάνονται σε υψηλές τιμές (> 5000 K), ενώ η θερμοκρασία των διάφορων άλλων ειδών δεν αυξάνεται σημαντικά [81 - 83, 85 - 89]. Έτσι, εφόσον μόνο τα ηλεκτρόνια είναι άμεσα διεγερμένα, απαιτούνται μόνο μερικές εκατοντάδες Watt ισχύος [87]. Τέσσερα είδη μη θερμικών αναμορφωτών πλάσματος έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία: το πλάσμα τόξου ολίσθησης, το διηλεκτρικό φράγμα εκκένωσης (DBD), το πλάσμα μικροκυμάτων, καθώς και το πλάσμα στεμματοειδούς εκκένωσης

[81 - 83, 85 - 88]. Τα τρία πρώτα χρησιμοποιούν δυναμική απαλλαγή για τη δημιουργία του πλάσματος, ενώ το πλάσμα στεμματοειδούς εκκένωσης δημιουργεί το πλάσμα με μια στατική απαλλαγή. Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ των τεχνολογιών αυτών, έγκεινται στον τρόπο που ελέγχονται η τρέχουσα και η εναλλασσόμενη ισχύς μέσω της παροχής ρεύματος, της ταχύτητας ροής και του σχεδιασμού του εκάστοτε αντιδραστήρα [87].

Οι Paulmire et al. [87] συνέκριναν την αποτελεσματικότητα των διαφόρων αντιδραστήρων πλάσματος και χρησιμοποίησαν την ακόλουθη εξίσωση για τον προσδιορισμό της αποδοτικότητάς τους [87]:

$$n = \frac{(n_{co} + n_{H_2}) \Delta H_{H_2}}{n_{fuel} \Delta H_{fuel} + P_{elec}} \quad (15) ,$$

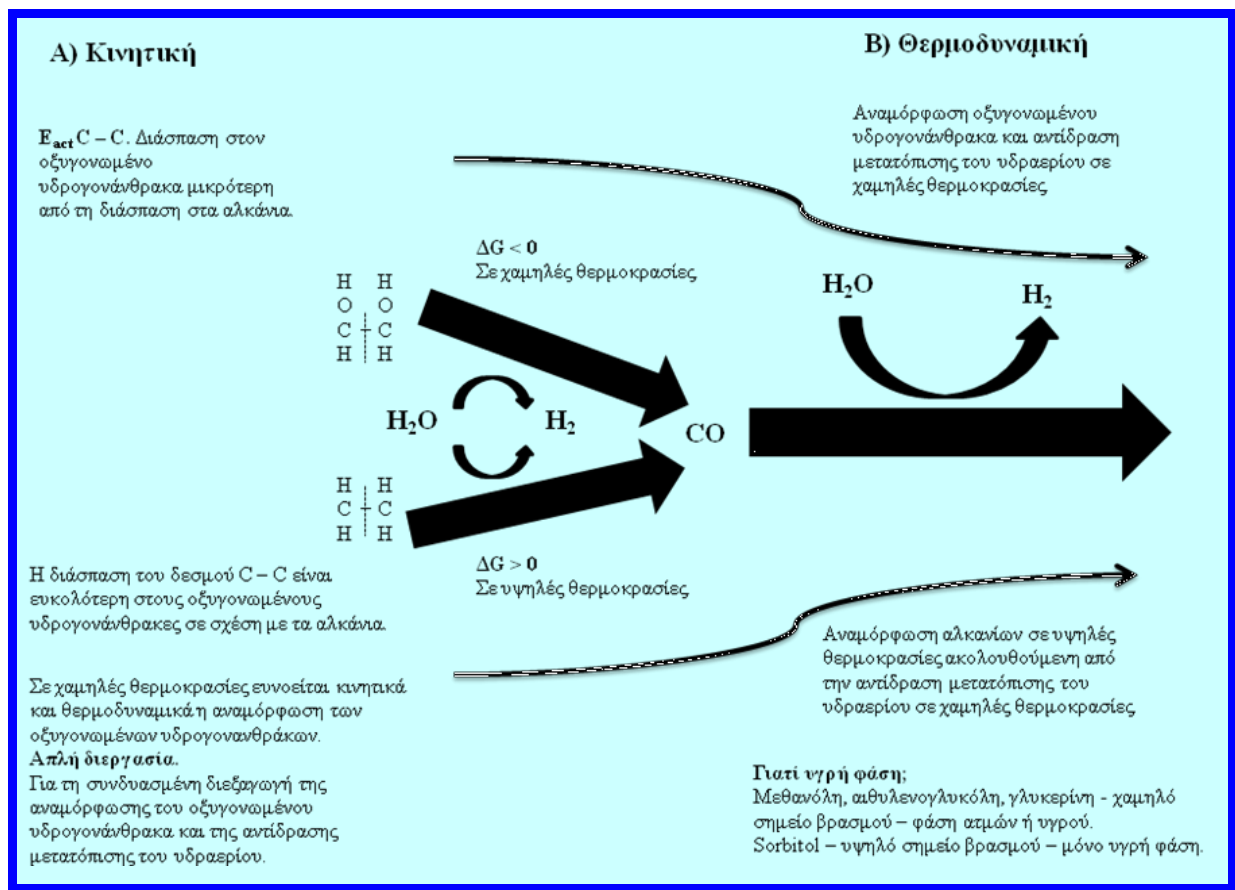
όπου n_{co} και n_{H_2} είναι οι γραμμομοριακές ροές του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου, αντίστοιχα, οι οποίες όταν πολλαπλασιάζονται με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου (ΔH_{H_2}) προκύπτει η ενέργεια στο ρεύμα εξόδου (εάν υποθεθεί ότι όλο το μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα σε έναν αντιδραστήρα WGS). Η ενέργεια στο ρεύμα εισόδου υπολογίζεται από το άθροισμα των εξής όρων: του γινομένου της n_{fuel} (γραμμομοριακή ροή του καυσίμου) επί την ΔH_{fuel} (κατώτερη θερμογόνος δύναμη του καυσίμου) συν τον όρο P_{elec} (ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή του πλάσματος). Διαιρώντας την ενέργεια εξόδου με την ενέργεια εισόδου, προκύπτει η τελική τιμή της απόδοσης. Από τη διερεύνηση όλων των περιπτώσεων, η περίπτωση του μη θερμικού πλάσματος ολίσθησης τόξου φάνηκε να είναι η πιο αποτελεσματική, όπως αποτυπώνεται και στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Αποδόσεις αναμορφωτών πλάσματος [87]

Τεχνολογία	Καύσιμο	Πειραματικές Συνθήκες			Προϊόντα(g/s)				Θερμοκρασία Προϊόντος Μίγματος(K)	Απόδ. (%)
		Χημική Αντίδραση	Λόγος Αέρα	5/C	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		
Τόξο ολίσθησης, μη θερμική	Diesel	ATR	0.4	1.8	23	17	6.2	1.2	1000 – 1300	85
Ηλεκτρική εκκένωση + καταλύτης	Iso - octane	ATR	0.28	1	46	16	16	-	900 – 1100	55
Τόξο ολίσθησης, θερμική	Iso - octane	POX	0.25	-	22	15	2	3	1200	9
Τόξο ολίσθησης, θερμική	Diesel	POX	0.25	-	23.5	23	0.1	0.03	1200	9
Μικροκύματα	Hexane	SR	-	2	66	25	4	-	?	?

2.2.5 Αναμόρφωση υδατικής φάσης

Η διαδικασία αναμόρφωσης υδατικής φάσης (APR), για την επεξεργασία οξυγονωμένων υδρογονανθράκων προς παραγωγή υδρογόνου [92, 81, 93 - 108], βρίσκεται την εποχή αυτή υπό ανάπτυξη. Οι αντιδραστήρες αυτοί συχνά λειτουργούν σε πιέσεις έως και 25-30 MPa και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 493 έως 543 K. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης είναι μάλλον πολύπλοκες, όπως φαίνεται κι από το Σχήμα 2.3, αλλά μπορούν να συνοψιστούν από την αντίδραση **(1)** {της αναμόρφωσης} και από την αντίδραση **(10)** {της μετατόπισης του υδραερίου} [97].



Σχήμα 2.3: Μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης σε υδατική φάση των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων. Συνοπτική παρουσίαση της κινητικής (A) και της θερμοδυναμικής (B) της αναμόρφωσης σε υδατική φάση [92]

Οι περισσότεροι ερευνητές μέχρι σήμερα έχουν εστιάσει τις μελέτες τους σε υποστηριγμένους καταλύτες της ομάδας VIII, με τους καταλύτες που περιέχουν Pt να διακρίνονται για την υψηλή ενεργότητά τους. Ακόμα κι αν έχουν τη χαμηλότερη ενεργότητα, οι καταλύτες που βασίζονται στο νικέλιο αξιολογήθηκαν λόγω του χαμηλού τους κόστους [97]. Τα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων APR περιλαμβάνουν την εξάλειψη της ανάγκης για εξάτμιση του νερού και τροφοδοσίας, που απλοποιεί το συνολικό του σύστημα και επίσης επιτρέπει στα καύσιμα που δε δύνανται να εξατμιστούν εύκολα -όπως η γλυκόζη- να υποστούν επεξεργασία χωρίς αρχικά να υποβαθμιστούν. Η APR διεξάγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες ευνοούν την αντίδραση προς αύξηση της απόδοσης σε H_2 , με αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών CO. Με τον τρόπο αυτό, η αναμόρφωση και η WGS λαμβάνουν χώρα σε ένα κοινό στάδιο, εξαλείφοντας την ανάγκη για πολλαπλούς αντιδραστήρες [92]. Οι οπαδοί αυτής της τεχνολογίας υποστηρίζουν ότι είναι η πιο κατάλληλη για την αποτελεσματική και εκλεκτική μετατροπή των αποθεμάτων βιομάζας σε υδρογόνο. Οι συγκεντρώσεις της υδατικής τροφοδοσίας εκτιμήθηκαν σε 10 - 60% για τη γλυκόζη

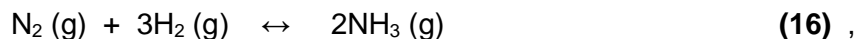
και τις γλυκόλες [109, 110]. Η επιλογή του καταλύτη είναι σημαντική ώστε να αποφευχθεί μεθανίωση, η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά μαζί με τα προϊόντα της διεργασίας Fischer - Tropsh όπως το προπάνιο, το βουτάνιο και το εξάνιο [92, 100, 101]. Ο Rozmiarek [110] ανέφερε μια διαδικασία βασισμένη σε αναμόρφωση της υδατικής φάσης, στην οποία επετεύχθησαν αποδόσεις > 55% με τροφοδοσία που αποτελείτο από 60% περιεκτικότητα γλυκόζης σε νερό. Ωστόσο, ο καταλύτης δεν έχει αποδειχθεί σταθερός σε ανάλογες μακροχρόνιες δοκιμές (200 ημερών περίπου) [109]. Επίσης, λόγω της μέτριας γενικώς απόδοσής τους, αυτοί οι αντιδραστήρες τείνουν να είναι κάπως μεγάλοι. Ωστόσο, αυτό μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση της τεχνολογίας του μικροαντιδραστήρα [48]. Η βελτίωση της ενεργότητας και της ανθεκτικότητας του καταλύτη, είναι ένας τομέας στον οποίο μπορεί να σημειωθεί σημαντική πρόοδος στο μέλλον.

2.2.6 Αναμόρφωση αμμωνίας

Η αναμόρφωση της αμμωνίας έχει προταθεί κατά κύριο λόγο για χρήση σε κυψέλες καυσίμου [48, 111 - 117]. Η αμμωνία είναι ένα φθηνό καύσιμο που, λόγω της χρήσης του στην παραγωγή λιπασμάτων, έχει ένα εκτεταμένο σύστημα διανομής [118]. Η καθαρή αμμωνία έχει ενεργειακή πυκνότητα της τάξης των 8.9 kWh/kg, που είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της μεθανόλης (6.2 kWh/kg), αλλά χαμηλότερη από αυτή του πετρελαίου ή του JP - 8 (13.2 kWh/kg) [112]. Οι υποστηρικτές αυτής της διεργασίας έχουν επισημάνει ότι ναι μεν μπορεί να είναι έντονη η οσμή της αμμωνίας, καθίσταται απλή όμως τοιουτοτρόπως η ανίχνευση τυχόν διαρροών, μειώνοντας ένα μέρος του κινδύνου [114]. Μια άλλη πρόκληση είναι το ότι οι κυψέλες καυσίμου PEM περικλείουν την απαίτηση για περαιτέρω μείωση των επιπέδων της αμμωνίας -κάτω από τα επίπεδα ppb- προκειμένου να εξασφαλιστεί μεγάλη διάρκεια ζωής, δεδομένου ότι η έκθεση της αμμωνίας στον όξινο ηλεκτρολύτη PEM προκαλεί σοβαρές και ανεπανόρθωτες απώλειες στην απόδοση. Οι απώλειες μπορούν να συσσωρευτούν, δεδομένου ότι η αμμωνία θα συγκεντρωθεί στον ηλεκτρολύτη [119]. Ωστόσο, για την περίπτωση των SOFC, η αμμωνία μπορεί να τροφοδοτείται άμεσα στις κυψέλες καυσίμου χωρίς να απαιτείται αναμόρφωση [114, 116].

Η διάσπαση της αμμωνίας είναι ενδόθερμη και θεωρείται ως αντιστροφή της αντίδρασης σύνθεσης. Στη βιομηχανία, η σύνθεση της αμμωνίας πραγματοποιείται

σε θερμοκρασία 500°C περίπου και σε πίεση της τάξεως των 250 atm, και περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση [114]:



$$\Delta H = -92.4 \text{ KJ/mol}$$

Οι τυπικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση και τη διάσπαση της αμμωνίας περιλαμβάνουν οξειδία του σιδήρου, του μολυβδαινίου, του ρουθηνίου και του νικελίου. Η διάσπαση της αμμωνίας λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες γύρω στους 1073 - 1173 K και, σε αντίθεση με τη σύνθεση της αμμωνίας, προτιμώνται χαμηλές πιέσεις [113, 114]. Οι υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προέλθουν είτε από την καύση μίας ποσότητας υδρογόνου που παράγεται από τη διάσπαση της αμμωνίας είτε από ένα δεύτερο καύσιμο, όπως είναι το προπάνιο ή και το βουτάνιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Υδρογόνο από νερό

Στο παρελθόν έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες σχετικά με το διαχωρισμό του νερού για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Πολλές από αυτές χρονολογούνται στη δεκατία του 1890 [120]. Ο διαχωρισμός του νερού διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

- i. την ηλεκτρόλυση (μια ηλεκτροχημική διεργασία),
- ii. τη θερμόλυση (θερμοχημική διάσπαση του νερού) και
- iii. τη φωτοηλεκτρόλυση.

3.1 Ηλεκτρόλυση και διάφορα είδη συσκευών που χρησιμοποιούνται

Στην απλούστερη μορφή της διάσπασης του νερού, χρησιμοποιείται ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσα από δύο ηλεκτρόδια και διασπά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο ($\text{H}_2\text{O} + \text{ηλεκτρισμός} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$). Οι εμπορικοί ηλεκτρολύτες (electrolyzers) χαμηλής θερμοκρασίας έχουν αποδόσεις συστήματος 56 - 73% (70.1-53.4 kWh/kg H_2 σε 1 atm και 25 °C) [121].

Η ηλεκτρόλυση είναι -επί της ουσίας- η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική ενέργεια με τη μορφή υδρογόνου, ενώ το οξυγόνο λαμβάνεται ως χρήσιμο παραπροϊόν. Η πιο κοινή τεχνολογία ηλεκτρόλυσης βασίζεται στα αλκάλια. Ωστόσο, αναπτύσσονται και μονάδες ηλεκτρόλυσης με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), καθώς και κελιά ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (SOEC) [120, 122, 123]. Τα ηλεκτρολυτικά κελιά στερεών οξειδίων (SOEC) έχουν τη μεγαλύτερη ηλεκτρική απόδοση, αλλά αποτελούν τη λιγότερο ανεπτυγμένη τεχνολογία. Η τεχνολογία SOEC θα είχε αναπτυχθεί περισσότερο εάν δεν υφίσταντο κατά την εφαρμογή της κάποια ζητήματα σχετικά με τη διάβρωση, τη στεγανότητα, την κυκλική μεταβολή της θερμοκρασίας και τη μετανάστευση του χρωμίου. Οι PEM ηλεκτρολύτες είναι αποδοτικότεροι από τους αλκαλικούς και δεν υφίστανται διάβρωση, όπως επίσης δεν παρουσιάζονται ζητήματα στεγανότητας κατά την εφαρμογή της τεχνολογίας τους, αλλά κοστίζουν περισσότερο από τα αλκαλικά συστήματα. Τα αλκαλικά συστήματα είναι αυτά με την πιο ανεπτυγμένη τεχνολογία

και με το χαμηλότερο κόστος κεφαλαίου. Ωστόσο, έχουν τη χαμηλότερη απόδοση κι επομένως το υψηλότερο κόστος χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας.

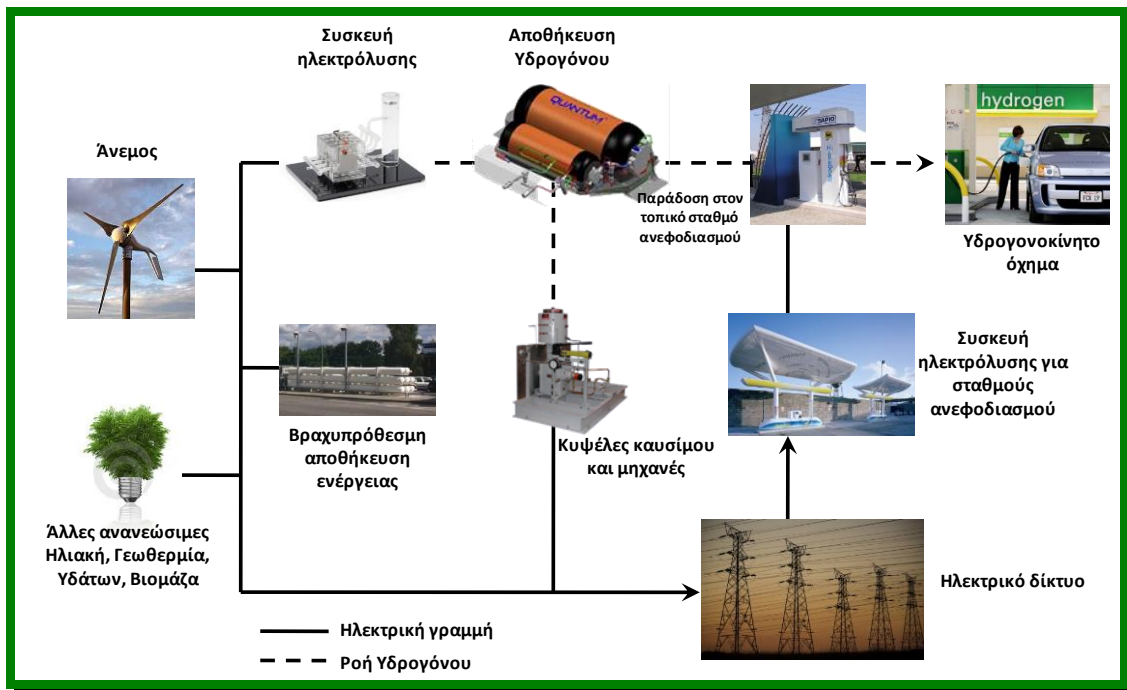
Οι ηλεκτρολύτες έχουν όχι μόνο τη δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, αλλά πρόσφατα αναπτύσσονται και μονάδες υψηλής πίεσης (πίεσεις > $ppsig$ 1000) [124]. Το πλεονέκτημα της λειτουργίας σε υψηλές πιέσεις, είναι η κατάργηση των ακριβών συμπιεστών υδρογόνου. Μέχρι και τη σημερινή εποχή, η ηλεκτρόλυση είναι πιο ακριβή τεχνική σε σύγκριση με τις μεγάλης κλίμακας τεχνικές επεξεργασίας καυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου. Επιπλέον, η χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος της ηλεκτρόλυσης, έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες εκπομπές έναντι της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Εντούτοις, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι εάν το υδρογόνο μεταφέρεται μέσω φιαλών ή βυτιοφόρων, η παραγωγή του μέσω της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης μπορεί να είναι λιγότερο ακριβή. Πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν προταθεί για να διερευνηθούν περαιτέρω αυτές οι δυνατότητες. Μεταξύ αυτών είναι η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (όπως του ήλιου, του αέρα και του νερού) για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας [124, 125], η χρήση της περίσσειας ενέργειας από τις υφιστάμενες μονάδες για την παραγωγή υδρογόνου κατά τη διάρκεια των ωρών εκτός αιχμής [126], και τέλος η υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτρόλυση. Μια διεργασία ηλεκτρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να είναι προτιμητέα όταν υπάρχει διαθέσιμη θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας, κι αυτό γιατί η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού αυξάνεται ελάχιστα με τη θερμοκρασία ενώ η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια μειώνεται.

Έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες για το κόστος της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την ηλεκτρόλυση. Όλες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι όσο το κόστος του φυσικού αερίου αυξάνεται, τόσο πιο πρόσφορο θα γίνεται το έδαφος για χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στις κεντρικές εγκαταστάσεις παραγωγής, καθώς επίσης και στα διανεμημένα σημεία παραγωγής, ειδικά εάν το διοξείδιο του άνθρακα και άλλοι ρύποι συμπεριληφθούν στην ανάλυση [127, 128, 129].

Το κόστος της ηλεκτρόλυσης που βασίζεται στην ηλιακή και αιολική ενέργεια, αναμένεται να μειωθεί στο μισό κατά τη διάρκεια των επόμενων δεκαετιών. Επιπλέον, επειδή το υδρογόνο παράγεται επί τόπου και κατά παραγγελία, δεν απαιτείται ούτε η μεταφορά του ούτε και η αποθήκευσή του, καθιστώντας το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση οικονομικά βιώσιμο και ανταγωνιστικό. Τα οικονομικά μεγέθη είναι δυνατό να βελτιωθούν επίσης με την αναμενόμενη μελλοντική μαζική παραγωγή (οικονομίες κλίμακας) των μικρών

συσκευών ηλεκτρόλυσης, οι οποίες θα είναι δυνατό να κλιμακώνονται από μικρές σε μεγάλες μονάδες με σχετικά απλό τρόπο, θα χρησιμοποιούν λιγότερο ακριβή ενέργεια (συμπεριλαμβανομένης και της υδροηλεκτρικής) τις ώρες αιχμής και θα επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης του 70–85%.

Η ηλεκτρόλυση από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι δυνατό να οδηγήσει σε έναν καθαρό κύκλο υδρογόνου (Σχήμα 3.1). Υδρογόνο από την ηλιακή και την αιολική ενέργεια θα μπορούσε να καλύψει μελλοντικές ενεργειακές απαιτήσεις, αν και το κόστος παράδοσης της ενέργειας μπορεί να είναι υψηλότερο σε σχέση με την περίπτωση παραγωγής υδρογόνου με τη μέθοδο SMR.



Σχήμα 3.1: Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

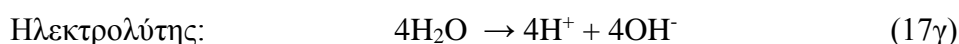
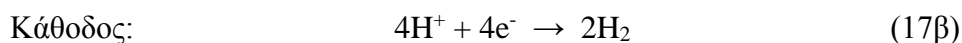
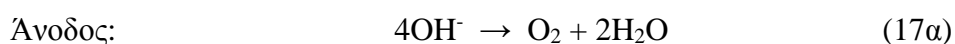
Σε βάθος χρόνου, το υδρογόνο θα παρέχει επίσης ένα ιδεατό μέσο αποθήκευσης για ανανεώσιμη ενέργεια. Μπορεί να γίνει πράξη το όραμα της χρήσης ενός φωτοβολταϊκού ηλιακού πάνελ συνδεδεμένου με μία αντιστρεπτής λειτουργίας κυψέλη καυσίμου/κυψέλη ηλεκτρόλυσης, που θα χρησιμοποιεί ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας για να παράγει H_2 καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας, και θα καταναλώνει το υδρογόνο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια της νύχτας. Αντιστοίχως, θα μπορούσε να γίνει πράξη η χρήση ενός ανεμόμυλου που θα χρησιμοποιεί ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας για να παράγει H_2 εκμεταλλευόμενος ανέμους που πνέουν με υψηλή ταχύτητα, και να καταναλώνει το

υδρογόνο απουσία αέρα ώστε να παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Τα προαναφερθέντα συστήματα, παρότι θα είχαν μια μειωμένη απόδοση σε σχέση με συμβατικά συστήματα, είναι σαφές ότι θα αποτελούσαν μία αδιάλειπτη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας.

3.1.1 Αλκαλική συσκευή ηλεκτρόλυσης (alkaline electrolyzer)

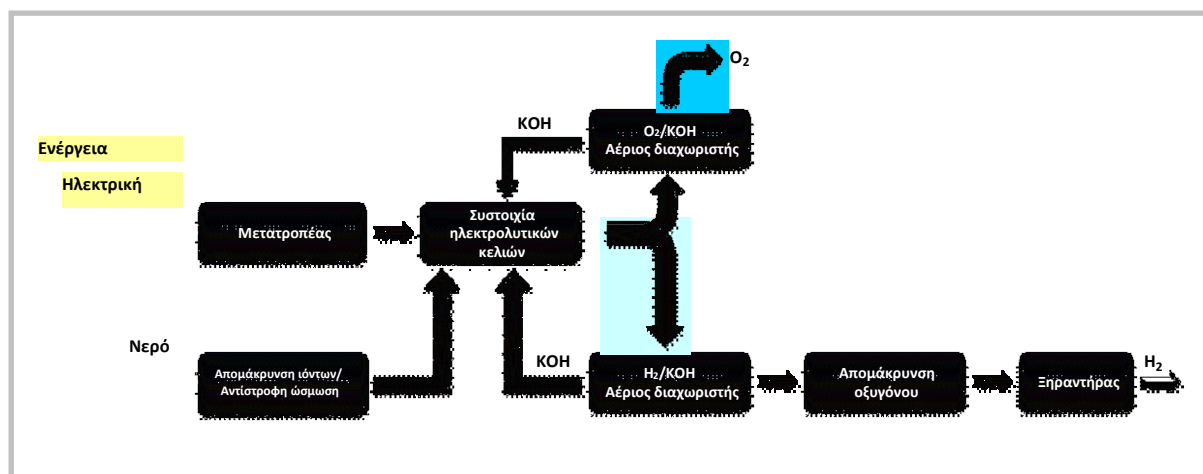
Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες (alkaline electrolyzers) αποτελούνται συνήθως από ηλεκτρόδια, ένα μικροπορώδη διαχωριστή και έναν υδατικό αλκαλικό ηλεκτρολύτη περίπου 30 wt% KOH ή NaOH [29, 121]. Στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες, το νικέλιο με μία καταλυτική επίστρωση (όπως η πλατίνα) είναι το πιο κοινό υλικό καθόδου. Για την άνοδο, χρησιμοποιούνται μέταλλα νικελίου (ή χαλκού) επικαλυμμένα με οξειδία μετάλλων όπως το μαγγάνιο, το βολφράμιο ή το ρουθίνιο. Ο υγρός ηλεκτρολύτης δεν καταναλώνεται στην αντίδραση, αλλά πρέπει να αναπληρώνεται με το χρόνο λόγω των άλλων απωλειών του συστήματος, κυρίως κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης του υδρογόνου. Σε ένα αλκαλικό κελί, το νερό εισάγεται στην κάθοδο όπου αποσυντίθεται σε H₂ και OH⁻ [130, 131]. Το OH⁻ κατευθύνεται μέσα από το ηλεκτρολυτικό υλικό προς την άνοδο, στην οποία έχει σχηματιστεί το O₂. Το υδρογόνο απομένει στο αλκαλικό διάλυμα και στη συνέχεια χωρίζεται από το νερό σε μια μονάδα διαχωρισμού αερίου-υγρού, έξω από τον ηλεκτρολύτη [130, 131]. Η τυπική πυκνότητα ρεύματος κυμαίνεται μεταξύ 100 έως και 300 mA/cm² και οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες επιτυγχάνουν αποδόσεις 50 - 60%, βάσει της χαμηλότερης θερμομητικής αξίας του υδρογόνου [121].

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι η καταλληλότερη για σταθερές εφαρμογές που διεξάγονται σε πιέσεις μέχρι 25 bar. Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης έχουν εμπορευματοποιηθεί εδώ και πολύ καιρό. Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC-alkaline fuel cells) είναι αυτές που χρησιμοποιούνται στο πρόγραμμα διαστήματος της NASA. Η δημιουργία τους οφείλεται στη NASA και χρησιμοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Gemini, αλλά και στο διαστημικό λεωφορείο. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στην κυψέλη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, είναι οι ακόλουθες:



Οπότε, η συνολική αντίδραση είναι: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$ (17δ) ,
 $\Delta H = -288 \text{ KJ/mol}$

Συνήθως, οι εμπορικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης αποτελούνται από ένα πλήθος ηλεκτρολυτικών κυψελών σε μορφή συστοιχίας. Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης περιέχουν τα κύρια συστατικά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2 : Διάγραμμα ροής μίας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H₂

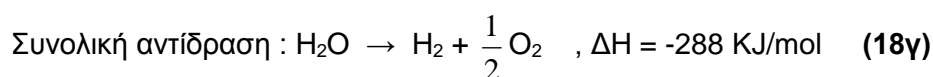
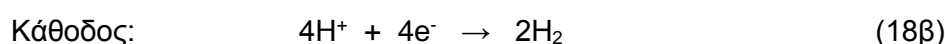
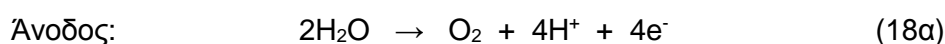
3.1.2 Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων [(Proton Exchange Membrane - PEM) electrolyzers]

Οι PEM ηλεκτρολύτες βασίζονται στις πρόσφατες εξελίξεις της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου PEM [130, 131]. Οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται στις PEM συνήθως χρησιμοποιούν μαύρο Pt, ιρίδιο, ρουθίνιο και ρόδιο ως καταλύτες ηλεκτροδίου και μία μεμβράνη πολυμερική (τύπου Nafion) που όχι μόνο χωρίζει τα ηλεκτρόδια, αλλά λειτουργεί και ως διαχωριστής αερίου [121, 122]. Στους PEM ηλεκτρολύτες, το νερό εισάγεται στην άνοδο, όπου χωρίζεται σε πρωτόνια και οξυγόνο [130, 131]. Τα πρωτόνια (ιόντα υδρογόνου) κατευθύνονται μέσα από τη μεμβράνη προς την κάθοδο, όπου αναδιατάσσονται σε υδρογόνο [130, 131]. Το αέριο O₂ παραμένει με το νερό που δεν αντέδρασε. Δεν υπάρχει ανάγκη για μονάδα διαχωρισμού, ενώ ανάλογα με τις απαιτήσεις καθαρότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ξηραντήριο για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων νερού μετά από μια μονάδα διαχωρισμού αερίου/υγρού. Οι PEM ηλεκτρολύτες έχουν χαμηλές ιοντικές αντιστάσεις, και ως εκ

τούτου μπορούν να επιτευχθούν υψηλές πυκνότητες ρευμάτων (>1600 mA/cm²) με παράλληλη διατήρηση υψηλών αποδόσεων της τάξεως 55 - 70% [29, 121].

Οι PEM συσκευές ηλεκτρόλυσης μπορούν να σχεδιαστούν για να λειτουργούν σε πιέσεις μέχρι αρκετών εκατοντάδων bar και είναι κατάλληλες τόσο για σταθερές, όσο και για κινητές εφαρμογές [123]. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των PEM σε σχέση με τις αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι η ευελιξία τους όσον αφορά τη λειτουργία τους σε ένα μεγάλο εύρος δυναμικότητων, η ασφάλειά τους λόγω της απουσίας του ηλεκτρολύτη KOH, η συνεκτικότερη κατασκευή λόγω των υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος που είναι δυνατό να επιτευχθούν, καθώς και οι υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας (καμία ανάγκη για περαιτέρω συμπίεση).

Η αρχή της ηλεκτρόλυσης που βασίζεται στις κυψέλες τύπου PEM, περιγράφεται από τις αντιδράσεις (18α) - (18γ) :

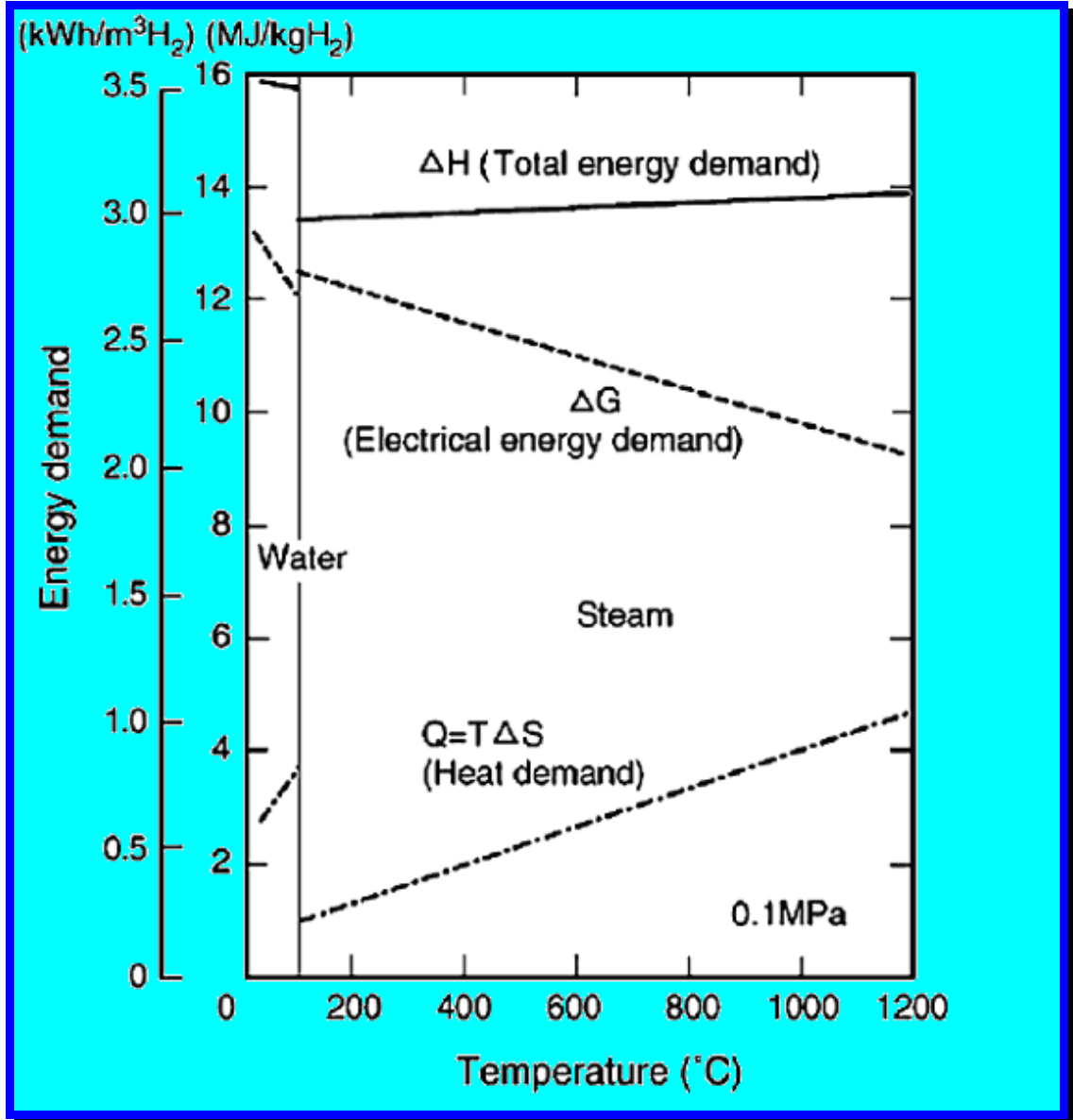


Λόγω όμως του σχετικά υψηλού κόστους, της χαμηλής δυναμικότητας, της μικρής απόδοσης και της σύντομης διάρκειας ζωής, οι συσκευές ηλεκτρόλυσης τύπου PEM-οι οποίες είναι διαθέσιμες σήμερα- δεν είναι τόσο ώριμες εμπορικά όσο οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης. Αναμένεται ότι η απόδοση των συσκευών ηλεκτρόλυσης PEM μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, εάν βελτιστοποιηθούν οι διεργασίες παρασκευής των υλικών από τα οποία αποτελούνται οι συσκευές και βελτιστοποιηθεί ο σχεδιασμός των συστοιχιών [123].

3.1.3 Κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (Solid oxide electrolysis cells)

Οι κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC) είναι ουσιαστικά κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου που λειτουργούν αντίστροφα. Τα συστήματα αυτά, αντικαθιστούν μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού με θερμική ενέργεια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3 [132]. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν την αποτελεσματικότητα του ηλεκτρολύτη, μειώνοντας τα δυναμικά ανόδου και καθόδου που προκαλούν απώλεια ισχύος της ηλεκτρόλυσης [132, 133] . Για παράδειγμα, αύξηση της θερμοκρασίας από 375 σε 1050 K μειώνει

τις συνδυασμένες θερμικές και ηλεκτρικές ενεργειακές απαιτήσεις περίπου στο 35% [133].



Σχήμα 3.3: Απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για ηλεκτρόλυση-διάσπαση του νερού, απαιτούμενη θερμική ενέργεια για θέρμανση-ηλεκτρόλυση ατμού και συνολική ενεργειακή απαίτηση (copyright:[132])

Η SOEC λειτουργεί παρόμοια με το αλκαλικό σύστημα, στο οποίο ένα ιόν οξυγόνου κατευθύνεται μέσω του ηλεκτρολύτη αφήνοντας το ιόν υδρογόνου σε ένα ρεύμα ατμού που δεν αντέδρασε [130, 131]. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, είναι οι εξής { (19) - (21) }:



$$n = \frac{n_{\text{Hydrogen}} * \Delta H_{\text{c,Hydrogen}}}{\sum_1^n (I E_{ap} \Delta t - I^2 R_{ex} \Delta t) + n_{\text{substrate}} \Delta H_{\text{c,substrate}}} \quad (20)$$



Επιπλέον πλεονέκτημα για την ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας με έναν ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου, αποτελεί και η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη ο οποίος - σε αντίθεση με τον ηλεκτρολύτη KOH για τα αλκαλικά συστήματα- είναι μη διαβρωτικός και δεν αντιμετωπίζει προβλήματα στην κατανομή υγρού και ροής [120, 132]. Φυσικά, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας απαιτεί τη χρήση δαπανηρών υλικών και μεθόδων κατασκευής, εκτός από μια πηγή θερμότητας [120]. Τα υλικά είναι παρόμοια με αυτά που έχουν αναπτυχθεί για τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), δηλαδή: υτρία (yttria) ζirkονίου σταθεροποιημένου ηλεκτρολύτη (YSZ), νικέλιο που περιέχει YSZ στην άνοδο, καθώς και ενισχυμένα οξείδια μετάλλων του λανθανίου [120, 132].

Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη θερμική πηγή. Η απόδοση ως συνάρτηση της ηλεκτρικής ισχύος μπορεί να είναι πολύ υψηλή, της τάξεως του 85 - 90% [130, 131]. Ωστόσο, όταν περιλαμβάνεται η θερμική πηγή, οι αποδόσεις μπορεί να μειωθούν σημαντικά. Για παράδειγμα, η ηλεκτρόλυση κυψελών στερεών οξειδίων που λειτουργεί από τις προηγμένες υψηλές θερμοκρασίες των πυρηνικών αντιδραστήρων, μπορεί να επιτύχει απόδοση μέχρι και 60%. Εκτός από τη χρήση της καύσης ή της πυρηνικής ενέργειας για την παραγωγή πηγής υψηλής θερμοκρασίας, η χρήση της ηλιακής ενέργειας είναι υπό ανάπτυξη τη σύγχρονη ημέρα και μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες αποδόσεις [129, 132 - 139].

Ένας συνδυασμός των διεργασιών SOEC και SOFC, για την από κοινού παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, έχει προταθεί [140]. Σε αυτό το υβριδικό σύστημα, ένα κελί SOFC και ένα SOEC είναι διασωληνωμένα στην ίδια στοίβα και τροφοδοτούν το ίδιο καύσιμο, όπως για παράδειγμα το φυσικό αέριο. Στη συνέχεια, το υδρογόνο παράγεται από την κυψέλη SOEC και η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από την κυψέλη SOFC. Ωστόσο, η χρήση των καυσίμων αυτών εξακολουθεί να κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, περίπου 40%, ενώ ο οπτάνθρακας αποτελεί ένα υψίστης σημασίας ζήτημα εκτός των άλλων προκλήσεων που αντιμετωπίζει η SOEC [140].

Γενικά, η ηλεκτρόλυση είναι δυνατό να κλιμακωθεί από λίγα Nm³/h σε αρκετές δεκάδες χιλιάδες Nm³/h, έτσι ώστε να δύναται να χρησιμοποιηθεί σε αποκεντρωμένες εφαρμογές παραγωγής υδρογόνου καθώς επίσης και για μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου. Η απόδοση είναι μια βασική παράμετρος για την ηλεκτρόλυση, καθώς το κόστος καθορίζεται κατά ένα μεγάλο μέρος από το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Η βέλτιστη στην πράξη απόδοση θα μπορούσε να είναι υψηλότερη από 85%, αλλά οι εμπορικές συσκευές επιτυγχάνουν αποδόσεις μεταξύ 55–75%. Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι οι πιο κοινές συσκευές για την ηλεκτρόλυση του νερού, εντούτοις νέες συσκευές ηλεκτρόλυσης που βασίζονται στην αντίστροφη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου εισέρχονται αυτήν την περίοδο στην αγορά. Το τρέχον κόστος ηλεκτρόλυσης υπερβαίνει τα 20 €/GJ αλλά το κόστος θα ήταν δυνατό να μειωθεί περαιτέρω, κάτω από 13 €/GJ (συμπεριλαμβανομένου και του κόστους συμπίεσης) κατά τη διάρκεια των επόμενων δεκαετιών, υποθέτοντας ένα κόστος ηλεκτρικής ενέργειας περίπου στα 23 €/MWh (βεβαίως, το αντίστοιχο κόστος στην Ελλάδα υπερβαίνει τη σήμερα ημέρα τα 50-65 €/MWh για βιομηχανική κλίμακα) και 80% απόδοση της διεργασίας. Η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας σε ώρες εκτός αιχμής και σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας μπορεί να μειώσει περαιτέρω τις δαπάνες, αν και το κόστος CCS {το H₂ παράγεται από το φυσικό αέριο και τον άνθρακα (ή και από πυρηνική ενέργεια), με δέσμευση και αποθήκευση του CO₂} αναμένεται να αυξήσει το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, το οξυγόνο ως παραπροϊόν της ηλεκτρόλυσης του νερού μπορεί να επηρεάσει τα οικονομικά της διεργασίας εάν υπάρχει μια επαρκής ζήτηση οξυγόνου σε κοντινές βιομηχανίες. Ο Πίνακας 3 αποτυπώνει τα προαναφερθέντα οικονομικά και τεχνικά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 3: Τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων συσκευών ηλεκτρόλυσης

		Υψηλής πίεσης αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης		Συσκευές ηλεκτρόλυσης τύπου PEM		SOEC
		Τεχνολογία αιχμής	Μακροπρόθεσμος στόχος	Τεχνολογία αιχμής	Μακροπρόθεσμος στόχος	Μακροπρόθεσμος στόχος
Τεχνικά χαρακτηριστικά						
Παραγωγή Υδρογόνου	Nm ³ /h (*)	5-50000	5-50000	10	30	>10000
Απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια	kW / kW _{H₂}	1.43	1.3	2		1.07
Απαιτήσεις σε ατμό	kW / kW _{H₂}					0.2
Πίεση	Bar	30	100	1.4	400	
Απόδοση (H ₂ LHV)	%	70	80	50		79
Διάρκεια ζωής	Yr	20	20			20
Διάρκεια ζωής συστοιχίας	Yr			3-4	5	9
Οικονομικά στοιχεία						
		<5MW _{el}		>55MW _{el}		
		SotA (**)	LTT (***)	SotA (**)	LTT (***)	
Κόστος Επένδυσης						
Συσκευή ηλεκτρόλυσης	€ ₂₀₀₀ / kW _{H₂}	525	450	420	360	
Πλήρες σύστημα	€ ₂₀₀₀ / kW _{H₂}	600	510	480	410	1565
Κόστος Επένδυσης						
Συσκευή ηλεκτρόλυσης	€ ₂₀₀₀ / kW _{H₂}	750	560	600	450	
Πλήρες σύστημα	€ ₂₀₀₀ / kW _{H₂}	860	640	690	510	3130
Σταθερό κόστος	%Invest./yr(****)	2	2	2	2	2

(*)Nm³/h - κανονικό κυβικό μέτρο ανά ώρα(μονάδα μέτρησης αποθηκευμένης ποσότητας H₂ ανά ώρα) – Nm³ : ποσότητα μάζας υπό συνθήκες απόλυτης πίεσης 1.01325 bar και θερμοκρασίας 0 K, η οποία καταλαμβάνει όγκο ενός κυβικού μέτρου (1 m³).

(**) SotA: Τεχνολογία αιχμής

(***) LTT (Long Time Target) : Μακροπρόθεσμος στόχος

(****) % Invest. : %Investigation (έρευνα επί τοις εκατό) & %Investment (επένδυση επί τοις εκατό)

3.2 Θερμοχημική διάσπαση του νερού

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας της θερμοχημικής διάσπασης του νερού (η οποία ονομάζεται επίσης και θερμόλυση), η θερμότητα χρησιμοποιείται για την αποσύνθεση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο [120, 141]. Οι κύκλοι θερμοχημικής διάσπασης είναι γνωστοί εδώ και 35 χρόνια. Η συνολική απόδοση μιας διεργασίας θερμοχημικής διάσπασης κυμαίνεται περίπου στο 50% [142]. Το νερό αποσυντίθεται περίπου στους 2500 °C. Παρόλα αυτά, τα υλικά παραμένουν σταθερά σε αυτή τη θερμοκρασία, αλλά και οι βιώσιμες πηγές θερμότητας δεν είναι εύκολα διαθέσιμες [120]. Σε αυτήν τη θερμοκρασία, διασπάζεται το 10% του νερού και το υπόλοιπο 90% μπορεί να ανακυκλωθεί. Για να μειωθεί η θερμοκρασία, έχουν προταθεί άλλες διεργασίες για το διαχωρισμό του νερού σε υψηλή θερμοκρασία, όπως [8]:

- Θερμοχημικοί κύκλοι
- Υβριδικά συστήματα που συνδυάζουν τη θερμική διάσπαση και ηλεκτρόλυση
- Άμεση καταλυτική διάσπαση του νερού (“θερμοφυσικός κύκλος”)
- Χημική διάσπαση του νερού με χρήση τεχνολογίας πλάσματος, σε έναν κύκλο CO₂ δύο σταδίων.

Υπάρχουν αρκετά ακόμη χημικά αντιδραστήρια που έχουν προταθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η έρευνα σε αυτόν τον τομέα ήταν εξέχουσα από τη δεκαετία του 1960 μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1980. Ωστόσο, ουσιαστικά όλα τα πειράματα και οι έρευνες σταμάτησαν μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1980. Συνολικά, περισσότεροι από 300 κύκλοι διάσπασης του νερού αναφέρονται στη βιβλιογραφία [130, 143, 144]. Όλες οι διεργασίες έχουν μειώσει σημαντικά τη θερμοκρασία λειτουργίας (των 2500 °C), συνήθως όμως απαιτούν υψηλότερες πιέσεις. Κατά την επιλογή της διεργασίας, υπάρχουν πέντε κριτήρια τα οποία πρέπει να ικανοποιούνται:

- Εντός της θερμοκρασίας, θεωρείται ότι η ΔG των μεμονωμένων αντιδράσεων πρέπει να πλησιάζει το μηδέν. Αυτό είναι το πιο σημαντικό κριτήριο.
- Ο αριθμός των βημάτων πρέπει να είναι ελάχιστος.
- Κάθε βήμα πρέπει να έχει τόσο ταχείς ρυθμούς αντίδρασης, όσο και ποσοστά, που να είναι παρόμοια με τα άλλα βήματα της διεργασίας.

- Τα προϊόντα της αντίδρασης δεν μπορούν να οδηγήσουν σε χημικά παραπροϊόντα, ενώ κάθε διαχωρισμός των προϊόντων της αντίδρασης πρέπει να είναι ελάχιστος όσον αφορά το κόστος και την κατανάλωση ενέργειας.
- Τα ενδιάμεσα προϊόντα θα πρέπει να μπορούν να διαχειριστούν εύκολα.

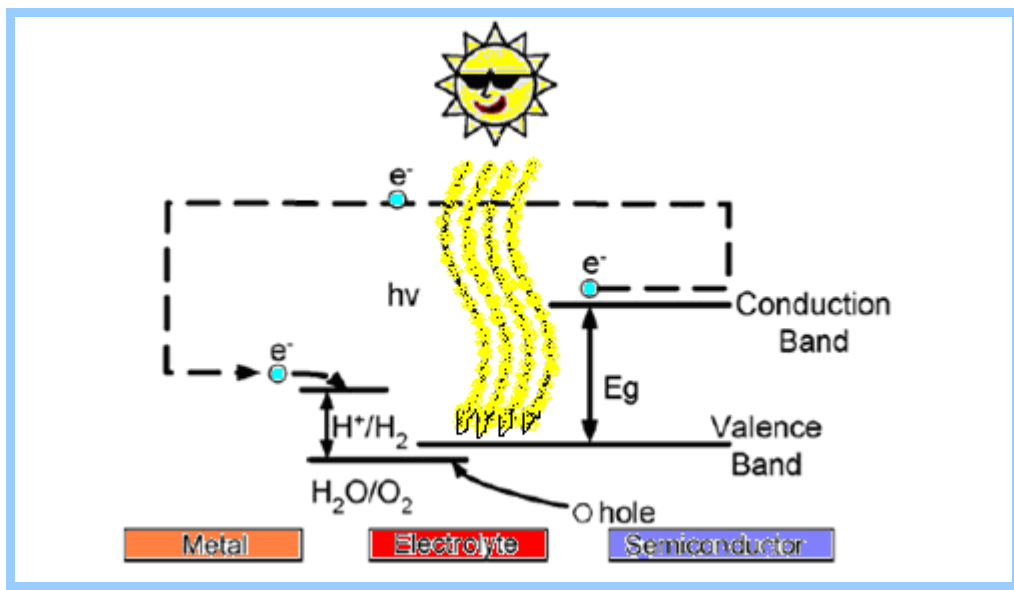
Θερμοχημικές διεργασίες όπως οι κύκλοι ιωδίου/θείου ή του βρωμίου/ασβεστίου, μπορούν να μειώσουν τη θερμοκρασία κάτω από τους 1000°C. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι οι θερμοχημικοί κύκλοι υπόκεινται στους περιορισμούς του κύκλου Carnot, και για μια ανώτερη θερμοκρασία 1000 K και μια χαμηλότερη θερμοκρασία 300 K η μέγιστη θεωρητική απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί είναι ίση με 88%. Ενώ δεν γεννάται θέμα για την τεχνική δυνατότητα πραγματοποίησης και τη δυνατότητα για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων, απομένουν πολλά ακόμα βήματα για την είσοδο αυτών των διατάξεων στην αγορά. Εξακολουθούν, λοιπόν, να μην είναι ανταγωνιστικές σε σχέση με άλλες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου από άποψη κόστους και αποτελεσματικότητας. Επιπλέον, αυτές οι διεργασίες απαιτούν μεγάλα αποθέματα των άκρως επικίνδυνων διαβρωτικών υλικών. Ο συνδυασμός των υψηλών θερμοκρασιών, των υψηλών πιέσεων και της διάβρωσης, οδηγούν στην ανάγκη για νέα υλικά.

Αρκετοί επιστήμονες πιστεύουν ότι η κλιμάκωση των διεργασιών μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση της θερμικής απόδοσης, ξεπερνώντας από την αρχή τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει αυτή η τεχνολογία [142]. Επιπλέον, μία καλύτερη κατανόηση της σχέσης μεταξύ του κόστους κεφαλαίου, των θερμοδυναμικών απωλειών και της διεργασίας της θερμικής απόδοσης, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου [142]. Οι τρέχουσες διεργασίες χρησιμοποιούν τέσσερις ή περισσότερες αντιδράσεις, ενώ θεωρείται ότι μία αποδοτική διεργασία δύο αντιδράσεων μπορεί να κάνει αυτή την τεχνολογία βιώσιμη [142]. Η διερεύνηση τόσο αποδοτικών διεργασιών έχει ως στόχο τη βελτίωση των υλικών, τη μείωση του κόστους, όπως και την αύξηση της αποτελεσματικότητας [141, 143]. Υψηλές ποσότητες θερμότητας σε χαμηλό κόστος, από πυρηνική ή ηλιακή ενέργεια, καθώς επίσης και υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση μπορούν να αποτελέσουν λύση στο μέλλον.

3.3 Φωτοηλεκτρόλυση, μια μη συμβατική διεργασία παραγωγής υδρογόνου

Η φωτοηλεκτρόλυση χρησιμοποιεί το φως του ήλιου για την άμεση αποσύνθεση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Χρησιμοποιεί επίσης υλικά ημιαγωγών, παρεμφερή με αυτά που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά συστήματα. Στα φωτοβολταϊκά συστήματα, δύο ενισχυμένα υλικά ημιαγωγών -ένα τύπου p και ένα τύπου n- συνενώνονται σχηματίζοντας έναν κόμβο (junction) p - n [120]. Στον κόμβο (junction) p - n, σχηματίζεται ένα μόνιμο ηλεκτρικό πεδίο όταν οι επιβαρύνσεις της ζώνης (bandgap) τύπου n του υλικού ρυθμιστούν εκ νέου. Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή της ζώνης του υλικού των ημιαγωγών απορροφάται σε μια θέση στον κόμβο (junction), απελευθερώνεται ένα ηλεκτρόνιο και σχηματίζεται στη συγκεκριμένη θέση μια οπή. Δεδομένης της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου, οπή και ηλεκτρόνιο αναγκάζονται να κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις, και με τη βοήθεια ενός εξωτερικού συνδεδεμένου φορτίου δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα [121, 145]. Αυτή η κατάσταση εμφανίζεται στη φωτοηλεκτρόλυση όταν ένα καθοδικό υλικό τύπου p με περίσσεια οπών, ή ένα ανοδικό υλικό τύπου n με περίσσεια ηλεκτρονίων, είναι βυθισμένο σε έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και αντί να παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα, το νερό διασπάται και σχηματίζεται υδρογόνο και οξυγόνο (Σχήμα 3.4) [120, 121, 127, 145]. Η διεργασία για φωτοανοδικό (photoanode) σύστημα μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

- i. ένα φωτόνιο με μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια της ζώνης (bandgap) προσκρούει στην άνοδο, δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής.
- ii. Οι οπές αποσυνθέτουν το νερό στην εμπρόσθια επιφάνεια της ανόδου με σκοπό το σχηματισμό ιόντων υδρογόνου και αέριου οξυγόνου, ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του πίσω μέρους της ανόδου που είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένο με την κάθοδο.
- iii. Τα ιόντα υδρογόνου περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο, για να σχηματιστεί αέριο υδρογόνο [120, 121, 127, 145].
- iv. Το οξυγόνο και το αέριο υδρογόνο διαχωρίζονται -για παράδειγμα με τη χρήση μίας ημιδιαπερατής μεμβράνης- για περαιτέρω επεξεργασία και την αποθήκευση.



e^- : ηλεκτρόνια
 $h\nu$: φωτόνιο
 Metal : μέταλλο
 Electrolyte : ηλεκτρολύτης
 Semiconductor : ημιαγωγός
 hole : οπή
 E_g : band gap (between valence band and conduction band) - ενεργειακή διαφορά ζώνης χάσματος των ημιαγωγών
 Conduction Band : Ζώνη Αγωγιμότητας
 Valence Band : Ζώνη Σθένους

Σχήμα 3.4: Ενεργειακό διάγραμμα φωτοηλεκτρικού κελιού ημιαγωγού τύπου-n

Διάφορα υλικά έχουν ερευνηθεί σχετικά με την ικανότητά τους για χρήση ως φωτοηλεκτρόδια (photoelectrodes). Μεταξύ αυτών, λεπτό film WO_3 , Fe_2O_3 και TiO_2 , καθώς και n-GaAs, n-GaN, τα CdS και ZnS για τη φωτοάνοδο, καθώς επίσης και CIGS/Pt, p-InP/Pt και p-SiC/Pt για τη φωτοκάθοδο [138, 146 - 148]. Τα υλικά των φωτοηλεκτροδίων και το υπόστρωμα των ημιαγωγών προσδιορίζουν τις επιδόσεις του συστήματος. Η αποδοτικότητα της παραγωγής υδρογόνου περιορίζεται γενικά από τις ατέλειες στην κρυσταλλική δομή, τον όγκο και τις επιφανειακές ιδιότητες των φωτοηλεκτροδίων, την αντοχή του υλικού στη διάβρωση από τους υδατικούς ηλεκτρολύτες και από την ικανότητα καθοδήγησης των αντιδράσεων αποσύνθεσης του νερού [120,121,127,145]. Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα αυτής της διεργασίας, η διεργασία (energetic) της ηλεκτροχημικής αντίδρασης πρέπει να είναι εναρμονισμένη με το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, κάτι που αποτελεί ένα μη τετριμμένο (σε γνωστικό επίπεδο) πρόβλημα. Η αναντιστοιχία της ηλιακής ακτινοβολίας και των υλικών, μπορεί να παραγάγει οπές οι οποίες ενδέχεται να προκαλέσουν οξειδώσεις στην επιφάνεια, οδηγώντας είτε σε ανατέλλον στρώμα

στην επιφάνεια των ημιαγωγών είτε σε διάβρωση του ηλεκτροδίου μέσω της διάλυσης [120, 121, 127, 145].

Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται τη σήμερον ημέρα σε φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες, τα οποία είναι σταθερά σε υδατικά διαλύματα, έχουν χαμηλή απόδοση και χρησιμοποιούν φωτόνια για να διαχωρίσουν το νερό με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου. Οι στόχοι, προκειμένου να εισχωρήσουν δυναμικά στην αγορά τα συστήματα φωτοηλεκτροχημικών κυψελών, είναι να επιτευχθεί τουλάχιστον 10% απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο, να έχουν μια μέση διάρκεια ζωής περίπου 10 ετών και το κόστος παραγωγής του υδρογόνου να ανέρχεται σε 2€/Kg [149]. Τα χαρακτηριστικά συστήματος τριών υλικών που απαιτούνται για την αποδοτική μετατροπή είναι:

- ✓ η ζώνη χάσματος θα πρέπει να εμπίπτει σε ένα επαρκές για την επίτευξη των διεργασιών (energetics) της ηλεκτρόλυσης εύρος, καθώς και να υπάρχει η μέγιστη δυνατή απορρόφηση του ηλιακού φάσματος. Αυτό κυμαίνεται από 1.6 έως 2.0 eV για απλά κελιά φωτοηλεκτρόλυσης και από 1.6 έως 2.0 eV/0.8 - 1.2 eV για κελιά στοιβαγμένα σε παράλληλες διαμορφώσεις
- ✓ τα φωτοηλεκτρόδια θα πρέπει να έχουν υψηλή κβαντική απόδοση (> 80%) σε όλη τη ζώνη απορρόφησής τους, για την επίτευξη της αποτελεσματικότητας που απαιτείται για μια βιώσιμη συσκευή
- ✓ να επεκτείνονται πέρα από τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των H₂ και O₂ των ημιαντιδράσεων.

Η αποτελεσματικότητα έχει άμεση σχέση με τη ζώνη χάσματος των ημιαγωγών (E_g), όπως είναι για παράδειγμα η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και της κορυφής της ζώνης σθένους, καθώς επίσης και με τις ευθυγραμμίσεις στην άκρη της ζώνης, αφού το υλικό ή η συσκευή πρέπει να έχει τη σωστή ενέργεια για να διασπαστεί το νερό. Οι διεργασίες καθορίζονται από τα άκρα της ζώνης, η οποία θα πρέπει να επεκτείνεται πέρα από τα δυναμικά οξειδοαναγωγής με επαρκή περιθώρια για τον υπολογισμό της έμφυτων ενεργειακών απωλειών. Είναι ανάγκη να αναπτυχθούν αποτελεσματικοί (από πλευράς κόστους) και ανθεκτικοί καταλύτες με την κατάλληλη E_g , καθώς και τις κατάλληλες θέσεις στα άκρα της ζώνης. Για την επίτευξη της υψηλότερης απόδοσης, πρέπει να δημιουργηθεί μια παράλληλη διαμόρφωση του ρεύματος των φωτοηλεκτροδίων. Επίσης, πρέπει να παρασκευαστούν καταλύτες μεταφοράς ηλεκτρονίων και να γίνουν επιπλέον επιφανειακές βελτιώσεις, προκειμένου να αυξηθεί η

αποτελεσματικότητα του συστήματος. Αυτές οι βελτιώσεις μπορούν να ελαχιστοποιήσουν την επιφάνεια πάνω από τα δυναμικά σε σχέση με το νερό. Έτσι, θα διευκολυνθεί η κινητική της αντίδρασης, με περαιτέρω μείωση των ηλεκτρικών απωλειών του συστήματος.

Εκτός από τις συσκευές ημιαγωγών για φωτοηλεκτρόλυση, είναι δυνατή η χρήση ανασταλτικών μεταλλικών συμπλόκων σε διάλυμα ως συνόλου φωτοχημικών καταλυτών [120, 122, 150]. Συνήθως χρησιμοποιούνται τα νανοσωματίδια του ZnO, του Nb₂O₅ και του TiO₂ [120, 122, 150], ενώ δύο από τα πιο υποσχόμενα στο μέλλον για χρήση είναι η βαφή N₃ και η μαύρη βαφή (χρωστική ουσία). Η N₃ βαφή είναι cis-RuL₂ (NCS) 2 με L ιδιότητα του δισαιδικού για οξύ 2,20-bipyridyl-4,40-δικαρβοξυλικό [150]. Η μαύρη βαφή είναι (tri)cyanato -2,2₀₀-terpyridyl-4,4₀₀-τρικαρβοξυλικό Ru (II) [150]. Στα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών, περιλαμβάνονται:

- η χρήση υλικών χαμηλού κόστους και
- η δυνατότητα για επίτευξη υψηλής αποδοτικότητας [150].

Ως στόχοι της έρευνας της σημερινής εποχής, έχουν τεθεί αφενός η υπέρβαση της χαμηλής απορρόφησης του φωτός και αφετέρου η υπερκέραισις της μη ικανοποιητικής σταθερότητας στο χρόνο, για αυτά τα συστήματα [127].

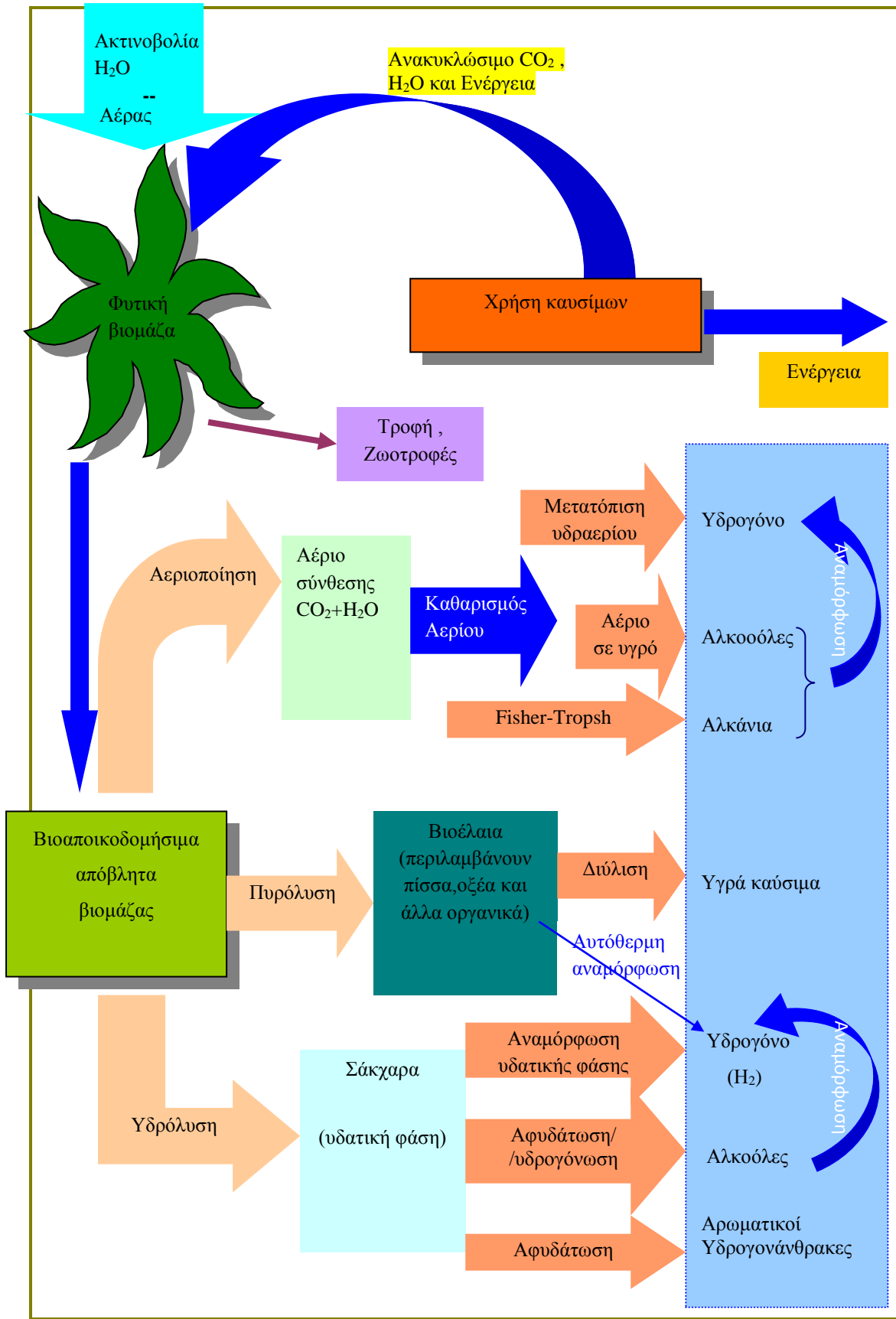
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Σύγχρονες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα. Η παραγωγή “βιοϋδρογόνου”

Οι διαθέσιμες μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

- ❖ θερμοχημικές [η καύση, η πυρόλυση, η ταχεία πυρόλυση (flash pyrolysis ή liquefaction) και η αεριοποίηση - αεριοποίηση με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες]
- ❖ βιολογικές (η άμεση βιοφωτόλυση, η έμμεση βιοφωτόλυση, η βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, η φωτοζύμωση, η ζύμωση απουσία φωτός και η διεργασία συστήματος υβριδικού αντιδραστήρα).

Τα κύρια στάδια μετατροπής της βιομάζας σε υδρογόνο παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1 [151].



Σχήμα 4.1: Υδρογόνο και παραγωγή υγρών καυσίμων από πηγές βιομάζας. Εκπομπές CO₂ από απόβλητα, H₂O και ενέργεια που παράγεται από καύσιμα που χρησιμοποιούνται σε περαιτέρω παραγωγή βιομάζας [151]

Η βιομάζα μπορεί να επεξεργαστεί θερμικά μέσω της πυρόλυσης [152, 153] ή της αεριοποίησης [154, 155] για την παραγωγή υδρογόνου. Στις διεργασίες της πυρόλυσης και της αεριοποίησης, η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (WGS) χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του αναμορφωμένου αερίου σε ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο, ενώ η ρόφηση υπό πίεση (PSA) προσρόφησης χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του προϊόντος [156]. Το σημαντικότερο μειονέκτημα των διεργασιών αυτών είναι η αποσύνθεση της τροφοδοτούμενης βιομάζας, η οποία οδηγεί σε σχηματισμό στάχτης και πίσσας [157].

Η βιολογική παραγωγή του υδρογόνου (ή, αλλιώς, παραγωγή βιοϋδρογόνου) ως παραπροϊόν του μεταβολισμού των μικροοργανισμών, είναι ένας σχετικά νέος τομέας τεχνολογικής ανάπτυξης, ο οποίος προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής του χρήσιμου υδρογόνου από μια ποικιλία ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [158]. Το βιοϋδρογόνο παρέχει ένα εφικτό μέσο για την αειφόρο παραγωγή υδρογόνου με χαμηλή ρύπανση και υψηλή απόδοση, με αποτέλεσμα η βιολογική παραγωγή να εξετάζεται ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου [159]. Η βιοτεχνολογία της παραγωγής υδρογόνου, είναι πιθανό να αποτελέσει στο εγγύς μέλλον την κυριότερη και σημαντικότερη μέθοδο παραγωγής (ή, ορθότερα, μετατροπής από μια μορφή σε άλλη) ενέργειας, λόγω του χαμηλού κόστους της και του αναγεννητικού της χαρακτήρα [160].

4.1 Θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας σε υδρογόνο

Τρεις είναι οι μέθοδοι θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας σε υδρογόνο:

- i. Υδρογόνο από βιομάζα μέσω πυρόλυσης
- ii. Υδρογόνο από βιομάζα μέσω αεριοποίησης
- iii. Υδρογόνο από βιομάζα μέσω αεριοποίησης με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

4.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μέσω πυρόλυσης

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή στερεών (κάρβουνο), υγρών (πίσσα και άλλες οργανικές ουσίες), καθώς και αέριων προϊόντων από ήπιες μορφές και εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Το πιο ενδιαφέρον, από πρακτικής εφαρμογής, θερμοκρασιακό εύρος για την παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης κυμαίνεται μεταξύ 625 και 775 K [161, 162].

Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, η διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις υποκατηγορίες:

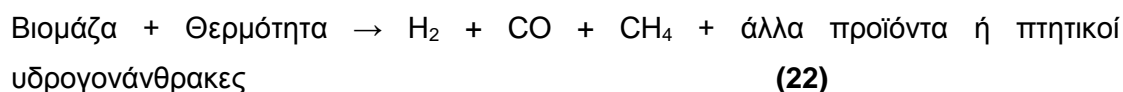
- συμβατική (αργή) πυρόλυση
- γρήγορη πυρόλυση
- ταχεία πυρόλυση (αεριοποίηση).

Η αργή (συμβατική) πυρόλυση της βιομάζας συνδέεται με υψηλό περιεχόμενο σε στερεά, αλλά η γρήγορη πυρόλυση συνδέεται με παραγωγή πίσσας, σε χαμηλή θερμοκρασία (675 - 775 K) [163], ή/και αέριο σε υψηλή θερμοκρασία [164]. Επί του παρόντος, οι τεχνολογίες που προτιμώνται είναι η γρήγορη πυρόλυση ή η ταχεία πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες με πολύ μικρούς χρόνους παραμονής (αεριοποίηση) [165]. Ο Πίνακας 4.1 δείχνει την κατανομή των προϊόντων σε κάθε διεργασία πυρόλυσης [166].

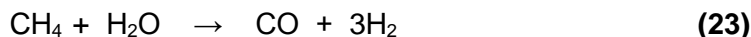
Πίνακας 4.1: Κατανομή προϊόντων που προέρχονται από διαφορετικές διεργασίες πυρόλυσης [166]

ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (s)	ΑΝΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (K)	ΑΠΟΛΟΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ (%)		
			Στερεά	Υγρά	Αέρια
Αργή πυρόλυση	200	600	32 - 38	28 - 32	25 - 29
	120	700	29 - 33	30 - 35	32 - 36
	90	750	26 - 32	27 - 34	33 - 37
	60	850	24 - 30	26 - 32	35 - 43
	30	950	22 - 28	23 - 29	40 - 48
Γρήγορη πυρόλυση	5	700	22 - 27	53 - 59	12 - 16
	4	750	17 - 23	58 - 64	13 - 18
	3	800	14 - 19	65 - 72	14 - 20
	2	850	11 - 17	68 - 76	15 - 21
	1	950	9 - 13	64 - 71	17 - 24
Αεριοποίηση	1500	1250	8 - 12	4 - 7	81 - 88

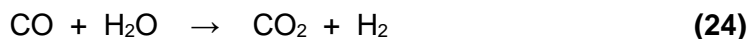
Αν και οι περισσότερες διεργασίες πυρόλυσης έχουν σχεδιαστεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί άμεσα μέσω της γρήγορης πυρόλυσης ή της ταχείας πυρόλυσης, εάν οι διεργασίες πραγματοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες και επαρκείς χρόνους παραμονής της πτητικής φάσης [167] :



Το μεθάνιο και οι άλλοι πτητικοί υδρογονάνθρακες μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μέσω αναμόρφωσης:



Η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (WGS) μπορεί να αυξήσει περαιτέρω την παραγωγή υδρογόνου:



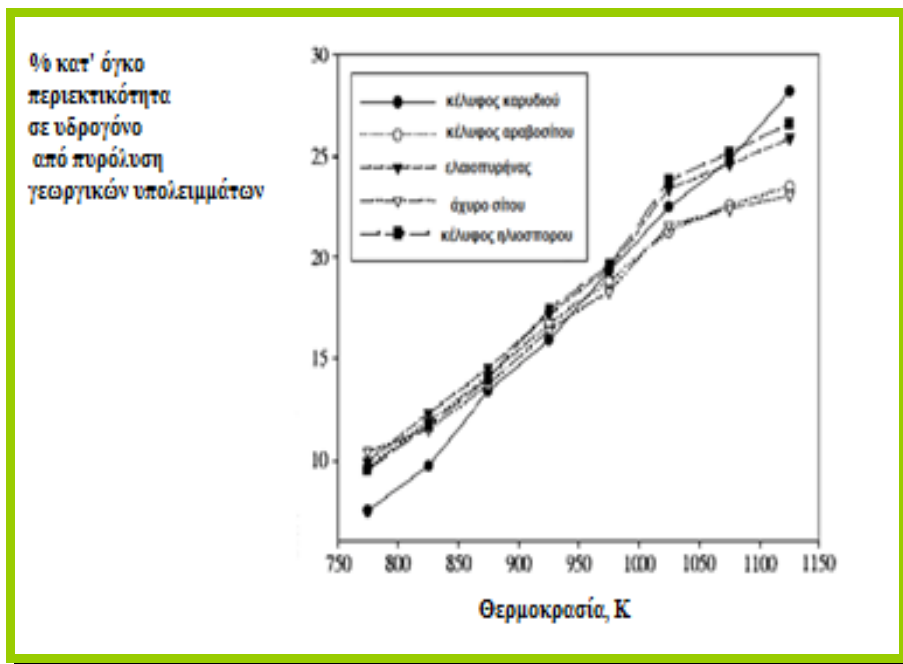
Η πυρόλυση της βιομάζας αποτελεί μια σύνθετη διεργασία, η απόδοση της οποίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις πραγματικές συνθήκες. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τη σύσταση του πτητικού κλάσματος των προϊόντων, είναι:

- το είδος της βιομάζας,
- η χημική σύσταση της βιομάζας,
- το μέγεθος των σωματιδίων,
- η θερμοκρασία,
- ο ρυθμός θέρμανσης,
- ο χρόνος παραμονής,
- οι συνθήκες στις οποίες κατεργάζεται,
- η πίεση και
- η διαμόρφωση και ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα [168].

Η απόδοση των προϊόντων που προέρχονται από την πυρόλυση της βιομάζας, μπορεί να μεγιστοποιηθεί μέσω των εξής διεργασιών:

- ✓ στερεά προϊόντα/άνθρακας - σε χαμηλή θερμοκρασία, χαμηλός ρυθμός θέρμανσης,
- ✓ υγρά προϊόντα - σε χαμηλή θερμοκρασία, υψηλός ρυθμός θέρμανσης, σύντομοι χρόνοι παραμονής και
- ✓ αέρια προϊόντα - σε υψηλή θερμοκρασία, χαμηλός ρυθμός θέρμανσης, υψηλοί χρόνοι παραμονής.

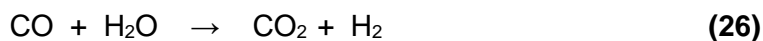
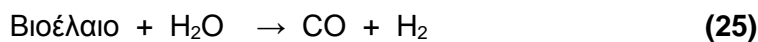
Στους 1023 K, παρατηρείται αύξηση των αποδόσεων των αέριων προϊόντων σε περίπου 45 - 50% σε σύγκριση με την απόδοση του 30 - 35% στους 773 K, με βάση την τροφοδοσία ξηρής βιομάζας [151]. Ο Demirbas [169] εξέτασε τις αποδόσεις των πλούσιων σε υδρογόνο αέριων μιγμάτων μέσω της πυρόλυσης σε διαφορετικές θερμοκρασιακές ζώνες. Ανέφερε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του υδρογόνου ως ποσοστό στα συνολικά αέρια που παράγονται. Το ποσοστό του υδρογόνου στα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης από βιομάζα προερχόμενη από κελύφη φουντουκιού, των αποβλήτων του τσαγιού και του ξύλου ελάτου, αυξήθηκε από 36.8% σε 43.5%, από 41% σε 53.9% και από 40.0% έως 51.5% κατ' όγκο, αντίστοιχα, ενώ η τελική θερμοκρασία της πυρόλυσης αυξήθηκε από 700 σε 950 K. Μία από τις μεθόδους για την αύξηση της απόδοσης του υδρογόνου είναι η εφαρμογή της καταλυτικής πυρόλυσης. Τρεις τύποι πρώτων υλών βιομάζας -ο ελαιοπυρήνας, το κέλυφος βαμβακιού και τα απόβλητα του τσαγιού- υπέστησαν πυρόλυση στους 775 - 1025 K παρουσία καταλύτη $ZnCl_2$ με αναλογία καταλύτη / βιομάζα από 6.5 έως 17% κατά βάρος [170]. Η υψηλότερη απόδοση σε αέριο πλούσιο σε υδρογόνο (70.3%) επετεύχθη από το φλοιό ελιάς, με χρήση περίπου 13% $ZnCl_2$ σε θερμοκρασία περίπου 1025 K. Η μελέτη αυτή διερευνά την επίδραση του K_2CO_3 και του Na_2CO_3 στην απόδοση των αέριων προϊόντων από διάφορα είδη βιομάζας με πυρόλυση. Η επίδραση του K_2CO_3 και του Na_2CO_3 ως καταλύτες για την πυρόλυση εξαρτάται από τα είδη της βιομάζας. Η καταλυτική δράση του Na_2CO_3 ήταν εντονότερη σε σχέση με το K_2CO_3 του περιβλήματος του βαμβακιού (cotton cocoon shell) και των εργοστασιακών αποβλήτων του τσαγιού, αλλά η καταλυτική επίδραση του K_2CO_3 ήταν δραστικότερη στην περίπτωση των ελαιοπυρήνων [170]. Η μελέτη των Caglar και Demirbas [171] δείχνει ότι η καταλυτική επίδραση του Na_2CO_3 είναι μεγαλύτερη από την επίδραση του $CaCO_3$ για την πυρόλυση άχυρου ρυζιού. Οι αποδόσεις των πλούσιων σε υδρογόνο αέριων προϊόντων από την πυρόλυση γεωργικών υπολειμμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρουσία Na_2CO_3 , ερευνήθηκαν επίσης από τον Demirbas [171]. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης φαίνονται στο Σχήμα 4.2 [172]. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2, η υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο προέρχεται από τα δείγματα κελύφους καρυδιού. Ανάμεσα στα διάφορα οξείδια μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες, το Al_2O_3 και το Cr_2O_3 παρουσιάζουν την καλύτερη καταλυτική δράση [167].



Σχήμα 4.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή H_2 από την πυρόλυση γεωργικών υπολειμμάτων, παρουσία 30% Na_2CO_3 [172].

Η χρήση των ευγενών μετάλλων (Rh, Ru και Pt) ως καταλύτες σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές μονάδες δεν είναι εφικτή, λόγω του σχετικά υψηλού κόστους αυτών [173].

Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από την καταλυτική αναμόρφωση με ατμό του βιοελαίου ή των κλασμάτων του [174, 175]. Η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμο βιοέλαιο αποτελεί μια ελκυστική ιδέα για τα βιοκαύσιμα, τη βιοενέργεια και τις γεωργικές βιοκαλλιέργειες. Τα τελευταία χρόνια, η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης με υδρατμούς του βιοελαίου, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον όλο και περισσότερων ερευνητών. Λόγω όμως της πολύπλοκης σύστασης του βιοελαίου και της αναπόφευκτης εναπόθεσης του άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης, σήμερα οι μελέτες επικεντρώνονται κυρίως στην αναμόρφωση των πρότυπων ενώσεων σε βιοέλαιο και στη διερεύνηση αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων αναμόρφωσης [176]. Το βιοέλαιο μπορεί να μεταφέρεται και να αποθηκεύεται σε μια κεντρική μονάδα, όπου θα μετατρέπεται σε υδρογόνο μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης και της μετατροπής [177]. Η καταλυτική αναμόρφωση του βιοελαίου, που διεξάγεται στους 1025 - 1125 K με καταλύτες Ni, αποτελεί μια διαδικασία δύο σταδίων, η οποία περιλαμβάνει και την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου [178]:



Η συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης δίνει μέγιστη θεωρητική απόδοση 0.172 g H₂/g βιοελαίου (11.2% με βάση το ξύλο) [178].



Στην πράξη η απόδοση αυτή θα είναι πάντα μικρότερη, επειδή τόσο οι αντιδράσεις αναμόρφωσης όσο και η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου είναι αντιστρεπτές, με αποτέλεσμα την ύπαρξη ποσοτήτων CO και CH₄ στο αέριο προϊόν μίγμα. Επιπλέον, η θερμική πυρόλυση που λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη διεργασία αναμόρφωσης παράγει ανθρακούχα κατάλοιπα στις επιφάνειες του αντιδραστήρα και του καταλύτη [121].

4.1.2 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μέσω αεριοποίησης

Η αεριοποίηση της βιομάζας έχει αναγνωρισθεί ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου, η οποία μπορεί να αποδειχθεί επωφελής για την ενεργειακή εκμετάλλευση της βιομάζας, αποτελώντας μία ιδιαίτερα αποδοτική και καθαρή τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές [179]. Σε γενικές γραμμές, η θερμοκρασία της αεριοποίησης είναι υψηλότερη από εκείνη της πυρόλυσης και η απόδοση του υδρογόνου από την αεριοποίηση είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της πυρόλυσης [153].

Η αεριοποίηση της βιομάζας μπορεί να θεωρηθεί ως μια μορφή πυρόλυσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες και παράγει ένα μίγμα αερίων με περιεχόμενο σε H₂ που κυμαίνεται από 6 έως 6.5% [155]. Το αέριο σύνθεσης που παράγεται από την αεριοποίηση της βιομάζας αποτελείται από H₂, CO, CH₄, N₂, CO₂, O₂ και πίσσα. Η αεριοποιημένη βιομάζα, δηλαδή η πίσσα που σχηματίστηκε μαζί με το αέριο σύνθεσης, είναι δύσκολο να αφαιρεθεί με κάποια φυσική μέθοδο διαχωρισμού [180]. Η κατανομή των προϊόντων και η σύσταση του παραγόμενου αέριου μίγματος εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης και της θερμοκρασίας αεριοποίησης αλλά και του τύπου του αντιδραστήρα [181].

Οι πιο σημαντικοί τύποι αεριοποιητή είναι:

- ❖ ο αεριοποιητής σταθερής κλίνης (ομορροής ή αντιρροής),
- ❖ ο αεριοποιητής αιωρούμενης κλίνης και
- ❖ ο αεριοποιητής παρασυρόμενης ροής.

Όλοι αυτοί οι τύποι αεριοποιητή πρέπει να περιλαμβάνουν τον επακόλουθο καθαρισμό του βιοαερίου συνδυάζοντας την αφαίρεση της πίσσας και των ανόργανων ακαθαρσιών, καθώς και την επακόλουθη μετατροπή του CO σε H₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης υδραερίου (WGS), όπως αναλύθηκε στην περίπτωση της πυρόλυσης. Ο Πίνακας 4.2 απεικονίζει τυπικά δεδομένα σύστασης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, όπως προέκυψαν σε ελέγχους που διεξήχθησαν σε εμπορικούς αεριοποιητές κατά την αεριοποίηση ξύλου και άνθρακα που λειτουργούν με καύσιμα χαμηλής / μεσαίας περιεκτικότητας σε υγρασία [182].

Πίνακας 4.2: Τυπικά στοιχεία σύστασης του αερίου που προέρχεται από εμπορικούς αεριοποιητές, κατά την αεριοποίηση ξύλου και άνθρακα χαμηλής ή μέτριας περιεκτικότητας σε υγρασία (ξύλο 20%, ενεργός άνθρακας 7%) [182]

ΤΥΠΟΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	N ₂ (%)	ΘΕΡΜΑΝΤΙΚΗ ΑΞΙΑ(MJ/m ³)
Αεριοποίηση ξύλου	12 - 20	9 - 15	2 - 3	17 - 22	50 - 54	5 - 5.9
Αεριοποίηση ανθράκων	4 - 10	1 - 3	0 - 2	28 - 32	55 - 65	4.5 - 5.6

Η τεχνολογία της αεριοποίησης παρέχει τη δυνατότητα μετατροπής των ανανεώσιμων πρώτων υλών βιομάζας σε καθαρά αέρια καύσιμα ή σε αέριο σύνθεσης. Το αέριο σύνθεσης περιλαμβάνει κυρίως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (H₂ + CO), το οποίο καλείται επίσης και βιοαέριο σύνθεσης [183, 184]. Το βιοαέριο σύνθεσης είναι ένα αέριο πλούσιο σε CO και H₂, το οποίο λαμβάνεται μέσω της αεριοποίησης βιομάζας. Ο Πίνακας 4.3 απεικονίζει τη σύσταση του βιοαερίου σύνθεσης από την αεριοποίηση της βιομάζας [155]. Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε βιοαέριο σύνθεσης μέσω μη καταλυτικών διεργασιών [185], καταλυτικών διεργασιών [186], καθώς και διεργασιών αεριοποίησης με H₂O [187].

Πίνακας 4.3: Σύσταση του βιοαερίου σύνθεσης από την αεριοποίηση της βιομάζας [155]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	% ΚΑΤΑ ΟΓΚΟ (ΞΗΡΑ ΚΑΙ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΑΖΩΤΟΥ)
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	28 - 36
Υδρογόνο (H ₂)	22 - 32
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	21 - 30
Μεθάνιο (CH ₄)	8 - 11
Αιθυλένιο (C ₂ H ₄)	2 - 4
Βενζόλιο – τολουόλιο – ξυλόλιο (BTX)	0.84 - 0.96
Αιθάνιο (C ₂ H ₆)	0.16 - 0.22
Πίσσα	0.15 - 0.24
Άλλα (NH ₃ , H ₂ S, HCl, σκόνη, τέφρα κ.λ.π.)	< 0.021

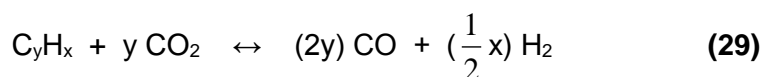
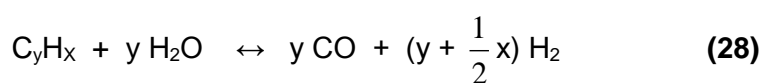
Η αεριοποίηση με H₂O αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για τη θερμοχημική παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα. Το υδρογόνο παράγεται μέσω αεριοποίησης με υδρατμούς:

- του άχυρου ψυχανθών και πριονιδιού πεύκου [188]
- του κελύφους του φουντουκιού [189]
- του χαρτιού
- των κίτρινων ροκανιδιών πεύκου [190]
- των βρύων
- των φυκών [161]
- των πριονιδιών [191]
- του άχυρου σίτου [192]
- των αποβλήτων ξυλείας [193] κ.α.

Οι Rabah και Eldighidy [194] μελέτησαν την παραγωγή του αερίου υδρογόνου, σε πιλοτική κλίμακα, κατά την αεριοποίηση με H₂O απανθρακωμένων λιγνοκυτταρινούχων αποβλήτων. Στη συγκεκριμένη μελέτη, το υδρογόνο διαχωρίστηκε από υγρασία και CO₂. Διερεύνησαν επίσης την ευεργετική επίδραση μερικών ανόργανων αλάτων όπως τα χλωριούχα, τα ανθρακικά και τα χρωμιούχα, στο ρυθμό της αντίδρασης και στην παραγωγή του υδρογόνου. Η αναμόρφωση με υδρατμούς των C1 - C5 υδρογονανθράκων, της νάφθας, του πετρελαίου για μηχανές

εσωτερικής καύσης και των απλών αρωματικών είναι πλέον γνωστή και διαδεδομένη διεργασία. Η αναμόρφωση με υδρατμούς των υδρογονανθράκων, η μερική οξείδωση των βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου, η εκλεκτική αναμόρφωση των αρωματικών υδρογονανθράκων και η αεριοποίηση του άνθρακα και των στερεών αποβλήτων προς παραγωγή αερίου σύνθεσης H_2 και CO , ακολουθούμενη από την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου προς παραγωγή CO_2 και H_2 , αποτελούν καθιερωμένες-παγιωμένες διεργασίες [195].

Η αναμόρφωση με υδρατμούς και η λεγόμενη ξηρή αναμόρφωση ή αναμόρφωση με CO_2 , λαμβάνουν χώρα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις και προωθούνται συνήθως μέσω της χρήσης καταλυτών.



Η μοντελοποίηση της αεριοποίησης με υδρατμούς της βιομάζας προς παραγωγή αερίου σύνθεσης, αποτελεί πρόκληση λόγω της μεταβλητότητας (στη σύσταση, στη δομή, στη δραστικότητα, στις φυσικές ιδιότητες κ.λ.π.) της πρώτης ύλης, καθώς και λόγω των ακραίων συνθηκών λειτουργίας (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής, θέρμανσης κ.λ.π.) που απαιτούνται [196]. Η απόδοση σε H_2 από την αεριοποίηση με υδρατμούς αυξάνεται με την αύξηση του λόγου νερού - δείγματος (W/S) [197]. Αύξηση της απόδοσης προκαλείται, επίσης, από την αύξηση της θερμοκρασίας. Η απόδοση του πλούσιου σε υδρογόνο αερίου προϊόντος για $W/S = 1.9$, αυξήθηκε από 38.0% σε 50.3% με την παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας από τους 975 στους 1325 K [198]. Οι αποδόσεις του H_2 από την αεριοποίηση με υδρατμούς του κελύφους των φουντουκιών στις διαφορετικές θερμοκρασίες, διερευνήθηκαν από τον Demirbas [189]. Η θερμοκρασία κυμάνθηκε μεταξύ 925 K και 1225 K, ενώ τα ποσοστά W/S ήταν ίσα με 0.7 και 1.9.

Η υψηλότερη απόδοση σε H_2 (59.5%) επετεύχθη για $W/S = 1.9$ και στους 1225 K. Οι Kriengsak et al. [190] διερεύνησαν την υψηλής θερμοκρασίας αεριοποίηση με υδρατμούς του χαρτιού, των ροκανιδιών του κίτρινου πεύκου και του ασφαλτούχου άνθρακα σε αντιδραστήρα ασυνεχούς ροής (batch) και σε θερμοκρασίες από 973 έως 1473 K σε δύο διαφορετικές αναλογίες υδρατμών / πρώτης ύλης. Η απόδοση του υδρογόνου ήταν 54.7% για το χαρτί, 60.2% για τα ροκανίδια και 57.8% για τον άνθρακα και επετεύχθη σε ξηρή βάση με ρυθμό ροής υδρατμών ίσο με 6.3 g/min σε θερμοκρασία 1473 K.

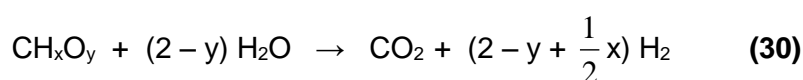
Η επίδραση του καταλύτη στα προϊόντα της αεριοποίησης είναι πολύ σημαντική. Η χρήση του καταλύτη δεν επηρέασε τις αποδόσεις σε αέρια, αλλά η σύσταση του αερίου μίγματος επηρεάστηκε έντονα. Η περιεκτικότητα των H_2 και CO_2 αυξήθηκε, ενώ η συγκέντρωση του CO μειώθηκε. Επίσης, παρατηρήθηκε μια δραστική μείωση της περιεκτικότητας των οργανικών ενώσεων. Επειδή οι αποδόσεις σε ανθρακούχα στερεά παρέμειναν σχεδόν σταθερές σε σύγκριση με μια αντίστοιχη μη καταλυτική θερμική διεργασία, η αύξηση της περιεκτικότητας του υδρογόνου είναι πιθανό να αποδοθεί στην επίδραση του καταλύτη στην αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου [197]. Ο δολομίτης, οι καταλύτες νικελίου και τα αλκαλικά μεταλλικά οξειδία, χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες αεριοποίησης [198]. Οι αποδόσεις του υδρογόνου από αεριοποίηση βιομάζας, με χρήση δολομίτη στον αεριοποιητή ρευστοαιωρούμενης κλίνης και χρήση καταλυτών νικελίου στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, μελετήθηκαν από τον Lv και τους συνεργάτες του [199]. Ο Lv και οι συνεργάτες του πέτυχαν μια μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο ($130.28 \text{ g } H_2/\text{kg}$ βιομάζας) σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 925 και 1125 K. Τρία είδη καταλυτών εξετάστηκαν από τον Corite και τους συνεργάτες του [200]: η Al_2O_3 , τα αργιλοπυριτικά υλικά, καθώς και καταλύτες νικελίου. Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες από τους Minowa και Inoue [201] σε υψηλές πιέσεις αεριοποίησης με υδρατμούς της κυτταρίνης και λιγνοκυτταρινικών υλικών, χρησιμοποιώντας έναν ανηγμένο μεταλλικό καταλύτη. Ο καταλύτης K_2CO_3 επέδρασε με καταστροφικές συνέπειες για τις οργανικές ενώσεις, ενώ λαμβάνει χώρα σχηματισμός H_2 και CO_2 κατά την καταλυτική αναμόρφωση με υδρατμούς [202]. Ο Luo και οι συνεργάτες του μελέτησαν [203] την καταλυτική αεριοποίηση με υδρατμούς σε έναν εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, ώστε να διερευνηθούν οι επιδράσεις του μεγέθους των σωματιδίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες της κλίνης ως προς τη συνολική απόδοση της αεριοποίησης. Η μελέτη έδειξε ότι με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, η ξηρή απόδοση σε αέρια προϊόντα, η απόδοση μετατροπής του άνθρακα και η απόδοση σε H_2 αυξήθηκαν, ενώ το περιεχόμενο της τέφρας και της πίσσας μειώθηκαν σημαντικά.

4.1.3 Υδρογόνο από βιομάζα μέσω αεριοποίησης με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Τα ρευστά δεν είναι δυνατόν να υγροποιηθούν πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία τους, ανεξάρτητα από την πίεση που ασκείται, αλλά μπορούν να προσεγγίσουν την πυκνότητα της υγρής κατάστασης. Κάθε υγρό χαρακτηρίζεται από ένα κρίσιμο σημείο, το οποίο ορίζεται θερμοδυναμικά από την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πίεση. Το νερό είναι ένα υπερκρίσιμο ρευστό σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από 647.2 K και 22.1 MPa αντίστοιχα [204, 205].

Το υπερκρίσιμο νερό (SCW) διαθέτει ιδιότητες πολύ διαφορετικές από εκείνες του υγρού νερού. Η διηλεκτρική σταθερά του SCW είναι πολύ χαμηλότερη, ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου είναι κατά πολύ μικρότερος και η αντοχή τους είναι ασθενέστερη. Ως αποτέλεσμα αυτών, το υψηλής θερμοκρασίας νερό συμπεριφέρεται όπως και πολλοί άλλοι οργανικοί - μη πολικοί διαλύτες, ώστε οι οργανικές ενώσεις που περιέχονται στη βιομάζα αναμιγνύονται πλήρως με το SCW. Επιπλέον, τα αέρια επίσης αναμιγνύονται στο SCW. Έτσι, η διεξαγωγή της αεριοποίησης σε υπερκρίσιμες συνθήκες προσφέρει τη δυνατότητα ανάμιξης όλων των συστατικών σε μια φάση [206]. Όπως γίνεται κατανοητό, η συγκεκριμένη τεχνική ενδείκνυται στις περιπτώσεις επεξεργασίας βιομάζας με υψηλή υγρασία.

Η αεριοποίηση της βιομάζας σε SCW είναι μια πολύπλοκη διεργασία, αλλά η συνολική χημική μετατροπή μπορεί να αναπαρασταθεί από την απλουστευμένη αντίδραση:



όπου x και y είναι οι στοιχειακές αναλογίες του H/C και του O/C, αντίστοιχα, στη βιομάζα. Το προϊόν της αντίδρασης είναι το αέριο σύνθεσης, του οποίου η ποιότητα εξαρτάται από τα x και y . Η αντίδραση (30) είναι ενδόθερμη. Μέσω της αντίδρασης (30) γίνεται γνωστό ότι το νερό δεν είναι μόνο ο διαλύτης, αλλά και ένα από τα αντιδρώντα, και το υδρογόνο αποδεσμεύεται από νερό μέσω της αντίδρασης της αεριοποίησης [207].

Σε σύγκριση με άλλες θερμοχημικές μεθόδους αεριοποίησης της βιομάζας, όπως η αεριοποίηση με αέρα ή η αεριοποίηση με υδρατμούς, η αεριοποίηση σε SCW επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις αεριοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μπορεί, όπως προαναφέρθηκε, η αεριοποίηση σε SCW να χρησιμοποιηθεί για την αεριοποίηση υγρής βιομάζας χωρίς να απαιτείται ξήρανση [208]. Η παραγωγή

υδρογόνου από αεριοποίηση βιομάζας σε SCW, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για τη χρήση βιομάζας υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία [207]. Ένα άλλο πλεονέκτημα της αναμόρφωσης με SCW, είναι ότι το H_2 παράγεται σε υψηλή πίεση και μπορεί να αποθηκευτεί άμεσα, αποφεύγοντας τοιουτοτρόπως το υψηλό ενεργειακό κόστος που αφορά τη συμπίεσή του [209]. Το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από την αεριοποίηση με SCW της νωπής βιομάζας ήταν αρκετές φορές μεγαλύτερο από την τρέχουσα τιμή του υδρογόνου που προέρχεται από την αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμούς. Η βιομάζα αεριοποιείται σε νερό υπερκρίσιμων θερμοκρασιών και πιέσεων, σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής για το σχηματισμό ενός αερίου προϊόντος αποτελούμενο από H_2 , CO_2 , CO , CH_4 και μικρές ποσότητες C_2H_4 και C_2H_6 [155, 210]. Το SCW αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο μέσο αναμόρφωσης για την άμεση παραγωγή υδρογόνου σε θερμοκρασίες από 875 έως 1075 K σε μικρούς χρόνους αντίδρασης (2 - 6 sec). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 875 στους 1075 K, η απόδοση του H_2 αυξάνεται από 53% σε 73% κατ' όγκο, αντίστοιχα [209, 210]. Μόνο μια μικρή ποσότητα υδρογόνου σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας ότι η άμεση αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης, ως πρότυπη ένωση, σε SCW ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (> 975 K) [209]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι αποδόσεις του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται, ενώ η απόδοση του μεθανίου μειώνεται [207].

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την αναμόρφωση της βιομάζας σε υδρογόνο, σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Η παλαιότερη εργασία που αναφέρεται στην αεριοποίηση με SCW του ξύλου είναι από τον Modell [211]. Ο συγγραφέας μελέτησε την επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης στην αεριοποίηση του πριονιδιού και της γλυκόζης στο νερό, στην περιοχή της κρίσιμης κατάστασής τους (650 K και 22 MPa). Ο Elliott και οι συνεργάτες του [212], από το Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), εξέτασαν έναν αριθμό εμπορικών καταλυτών και φορέων σε νερό πίεσης 20 MPa και θερμοκρασίας 623 K με σκοπό τη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε αέρια προϊόντα πλούσια σε μεθάνιο. Ανέφεραν δε, ότι οι καταλύτες με βάση το Ni παρουσίασαν εξαιρετική αποτελεσματικότητα αεριοποίησης. Ο Schmieder και οι συνεργάτες του [213], διαπίστωσαν ότι η πραγματική βιομάζα (όπως π.χ. το ξύλο, το πριονίδι, το άχυρο) και τα απόβλητα (λύματα, ιλύς και λιγνίνη) ήταν δυνατό να αεριοποιηθούν πλήρως με την προσθήκη KOH ή K_2CO_3 στους 873 K και σε πίεση 25 MPa, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός αερίου μίγματος που είναι πλούσιο σε H_2 και που περιέχει CO_2 ως κύρια ανθρακούχα ένωση. Ο Kruse και οι συνεργάτες του [214], μελέτησαν την

αεριοποίηση της πυροκατεχίνης σε SCW ως τμήματος μιας μελέτης για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα υψηλής υγρασίας και από λύματα. Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες ασυνεχούς ροής, καθώς και αυλωτοί αντιδραστήρες συνεχούς ροής.

4.1.4 Σύγκριση των θερμοχημικών διεργασιών

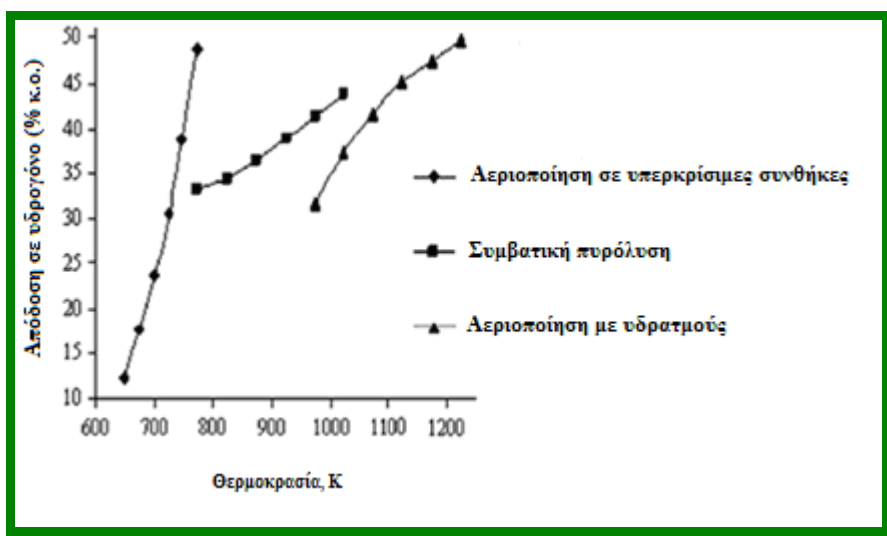
Σε γενικές γραμμές, η θερμοκρασία της αεριοποίησης είναι υψηλότερη από αυτή της πυρόλυσης και η απόδοση του υδρογόνου που παράγεται από την αεριοποίηση είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της πυρόλυσης. Η απόδοση σε υδρογόνο κατά τη συμβατική πυρόλυση του καλαμποκιού, αυξάνεται από 33% σε 40% με αύξηση της θερμοκρασίας από 775 K στους 1025 K. Η απόδοση σε υδρογόνο από την αεριοποίηση με υδρατμούς αυξάνεται από 29% σε 45% για λόγο (W/S) = 1 και από 29% σε 47% για λόγο (W/S) = 2, με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας από 975 K σε 1225 K [192]. Οι αποδόσεις σε υδρογόνο και η παραγόμενη ενέργεια, σε σύγκριση με το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας ως πρώτη ύλη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 [215].

Πίνακας 4.4: Σύγκριση αποδόσεων σε υδρογόνο σε τρεις διαφορετικές διεργασίες [215]

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΕ H ₂ (% κατά βάρος, wt%)	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΕΡΙΧΟΜΕΝΟ ΣΕ H ₂ / ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΕΡΙΧΟΜΕΝΟ ΒΙΟΜΑΖΑΣ
Πυρόλυση + καταλυτική αναμόρφωση	12.6	91
Αεριοποίηση + αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου	11.5	83
Βιομάζα + υδρατμοί + θερμότητα (θεωρητικό μέγιστο)	17.1	124

Ο Demirbas [192] διερεύνησε την απόδοση σε υδρογόνο κατά τη διεργασία αεριοποίησης με νερό σε υπερκρίσιμες συνθήκες (SFE), κατά την πυρόλυση και την αεριοποίηση με υδρατμούς του σίτου και των αποβλήτων από ελαιουργεία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι υψηλότερες αποδόσεις (% ξηρό και απαλλαγμένο από τέφρα) επετεύχθησαν κατά την πυρόλυση (46%) και την αεριοποίηση με υδρατμούς (55%) από το άχυρο σίτου, ενώ οι χαμηλότερες αποδόσεις από τα απόβλητα ελαιουργείων. Ο Demirbas μελέτησε επίσης την απόδοση σε υδρογόνο

από την SFE, την πυρόλυση και την αεριοποίηση με υδρατμούς ξύλου οξιάς σε διάφορες θερμοκρασίες. Κατά την SFE χρησιμοποιήθηκε αποσταγμένο νερό (η κρίσιμη θερμοκρασία του καθαρού νερού είναι 647.7 K). Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης φαίνονται στο Σχήμα 4.3. Από το Σχήμα 4.3, φαίνεται ότι η απόδοση σε υδρογόνο από τη SFE ήταν αρκετά υψηλή (49%) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η πυρόλυση έλαβε χώρα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες και η αεριοποίηση με υδρατμούς σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.3: Εξάρτηση της απόδοσης σε υδρογόνο από τη θερμοκρασία για διάφορες θερμοχημικές διεργασίες βιομάζας από ξύλο οξιάς [192]

4.2 Βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα

Το υδρογόνο που παράγεται από το νερό και τα ανανεώσιμα οργανικά απόβλητα ή τη βιομάζα, είτε βιολογικά (με βιοφωτόλυση και ζύμωση) είτε φωτοβιολογικά (με διάσπαση), αποκαλείται “βιοϋδρογόνο”.

Οι βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα διαπιστώθηκε ότι είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον και λιγότερο ενεργοβόρες, συγκριτικά με τις θερμοχημικές και τις ηλεκτροχημικές διεργασίες [216]. Οι επιστήμονες έχουν ξεκινήσει να μελετούν την παραγωγή υδρογόνου με αναερόβια βακτήρια από το 1980

[217 - 219]. Τα κύρια πλεονεκτήματα των διαφόρων βιολογικών διεργασιών παραγωγής υδρογόνου παρατίθενται στον Πίνακα 4.5 [220].

Πίνακας 4.5: Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των διαφορετικών διεργασιών παραγωγής βιολογικού υδρογόνου [220]

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Άμεση βιοφωτόλυση	<ul style="list-style-type: none"> - Μπορεί και παράγει H₂ άμεσα από νερό και ηλιακό φως. - Η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας αυξάνεται κατά 10 φορές σε σύγκριση με τη μετατροπή που επιτυγχάνουν οι αλές (οι δεντροστοιχίες) και οι καλλιέργειες.
Έμμεση βιοφωτόλυση	<ul style="list-style-type: none"> - Μπορεί και παράγει H₂ από νερό. - Έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει N₂ από την ατμόσφαιρα.
Φωτοζύμωση	<ul style="list-style-type: none"> - Ένα μεγάλο εύρος φασμάτων του φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί από αυτά τα βακτήρια. - Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα απόβλητα, όπως λύματα αποστακτήρα κ.ά.
Ζύμωση απουσία φωτός	<ul style="list-style-type: none"> - Μπορεί και παράγει H₂ όλη την ημέρα, χωρίς φως. - Μια ποικιλία από ανθρακούχες πηγές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα. - Παράγει χρήσιμους μεταβολιστές όπως βουτυρικό γαλακτικό και οξικό οξύ, ως προϊόντα. - Είναι αναερόβια διεργασία, οπότε δεν υπάρχει πρόβλημα με το O₂.
Σύστημα υβριδικού αντιδραστήρα (συνδυασμός ζύμωσης απουσία φωτός και φωτοζύμωσης)	<ul style="list-style-type: none"> - Δύο στάδια ζύμωσης μπορούν να βελτιώσουν, γενικώς, την απόδοση σε υδρογόνο.

Οι βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο βασικές ομάδες [221]:

- i. στις διεργασίες που εξαρτώνται από το φως και
- ii. στις διεργασίες που είναι ανεξάρτητες του φωτός.

Οι συγκεκριμένοι τρόποι με τους οποίους οι μικροοργανισμοί μπορούν και παράγουν H₂, είναι οι εξής [222]:

- ❖ Βιοφωτόλυση του νερού, κατά την οποία χρησιμοποιούνται πράσινα άλγη και μπλε - πράσινα άλγη (κυανοβακτήρια):
 - Άμεση βιοφωτόλυση.
 - Έμμεση βιοφωτόλυση.
- ❖ Φωτοζύμωση.

- ❖ Ζύμωση απουσία φωτός.
- ❖ Σύστημα υβριδικού αντιδραστήρα (διεργασία δύο σταδίων: συνδυασμός ζύμωσης απουσία φωτός και φωτοζύμωσης) .

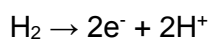
Υπάρχουν τρεις τύποι μικροοργανισμών που παράγουν βιοϋδρογόνο:

- τα κυανοβακτήρια
- τα αναερόβια βακτήρια και
- τα βακτήρια ζύμωσης.

Τα κυανοβακτήρια αποσυνθέτουν άμεσα το νερό σε βιοϋδρογόνο και οξυγόνο, παρουσία της ενέργειας του φωτός που προέρχεται από τη φωτοσύνθεση. Τα φωτοσυνθετικά βακτήρια χρησιμοποιούν οργανικά υποστρώματα, όπως τα οργανικά οξέα. Τα αναερόβια βακτήρια χρησιμοποιούν οργανικές ουσίες ως τη μόνη πηγή ηλεκτρονίων και ενέργειας, μετατρέποντάς τα σε βιοϋδρογόνο. Το βιολογικό υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα φυτά με τη βιοφωτόλυση του νερού με τη χρήση μικροφυκών (πράσινα άλγη και κυανοβακτήρια), με τη ζύμωση οργανικών ενώσεων και με τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων από τα φωτοσυνθετικά βακτήρια [217]. Όλες οι διεργασίες της παραγωγής βιολογικού υδρογόνου εξαρτώνται από την ύπαρξη των ενδεδειγμένων ενζύμων για παραγωγή υδρογόνου. Τα υδρογονογενετικά και τα νιτρογενετικά είναι τα πιο γνωστά ένζυμα που καταλύουν την παραγωγή του βιολογικού υδρογόνου [223]. Τα υδρογονογενετικά είναι τα βασικά ένζυμα για την παραγωγή του βιολογικού υδρογόνου και μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες: i) τα υδρογονογενετικά πρόσληψης και ii) τα αντιστρεπτά υδρογονογενετικά. Τα πρώτα (όπως π.χ. τα Ni - Fe και Ni - Fe - Se) δρουν ως καταλύτες για την κατανάλωση του υδρογόνου, όπως διαπιστώνεται από την κάτωθι αντίδραση [167]:



Τα υδρογονογενετικά πρόσληψης, όπως προκύπτει από το όνομά τους, έχουν την ικανότητα να παράγουν H₂, καθώς και να καταναλώνουν H₂ ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης:



Τα υδρογονογενετικά ένζυμα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες [224] :

- i. υδρογονογενετικά Ni - Fe,
- ii. Fe – υδρογονογενετικά και
- iii. μη μεταλλικά υδρογονογενετικά.

Η κατηγοριοποίηση των υδρογονογενετικών παρατίθεται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Κατάταξη των υδρογονογενετικών [224].

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ENZYMΩΝ	ΠΗΓΗ	ΔΟΜΗ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
			Εντοπισμός	Λειτουργία
Ni – Fe	Αναερόβια, φωτοσυνθετικά βακτήρια, κυανοβακτήρια	Ετεροδιμερισμός, πολυμερισμός	Δεσμευτική μεμβράνη, κυτταροπλασματική, περιπλασματική	Απορρόφηση υδρογόνου
Ni - Fe – Se	Βακτήρια που μειώνουν το θειικό άλας, μεθανογενετικά	Ολιγομερής	Δεσμευτική μεμβράνη, κυτταροπλασματική	Οξείδωση υδρογόνου
Fe	Φωτοσυνθετικά βακτήρια, αναερόβια βακτήρια, κυανοβακτήρια, πράσινα φύκη, πρωτόζωα	Μονομερής, ετερομερής	Κυτταρόπλασμα, δεσμευτική μεμβράνη, περιπλασματικός χλωροπλάστης, υδρογενετικά	Παραγωγή υδρογόνου
Μη – μεταλλικό	Μεθανογενετικά	Μονομερής	Κυτταρόπλασμα	Σχηματισμός υδρογόνου

4.2.1 Βιοφωτόλυση νερού με χρήση μικροφυκών

Η βιοφωτόλυση είναι η δράση της ενέργειας του φωτός σε βιολογικά συστήματα, με σκοπό τη διάσπαση του υποστρώματος συνήθως του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Τα φωτοσυνθετικά βακτήρια (όπως π.χ. το Rhodobactor) μπορούν να χρησιμοποιούν οργανικά υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένων του γαλακτικού και του οξικού οξέος ως πηγές ενέργειας και άνθρακα, υπό την ακτινοβολία του φωτός. Τα φωτοαυτοτροφικά πράσινα άλγη (δηλαδή φύκη) και τα κυανοβακτήρια χρησιμοποιούν το φως του ήλιου και το διοξείδιο του άνθρακα ως μοναδική πηγή ενέργειας-άνθρακα [98]. Βάσει προκαταρκτικών τεχνικοοικονομικών αναλύσεων, οι διεργασίες της βιοφωτόλυσης θα πρέπει να επιτύχουν μια συνολική απόδοση σε

μετατροπή της ηλιακής ενέργειας περίπου 10% ούτως ώστε να είναι ανταγωνιστικές συγκριτικά με τις εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου [225].

4.2.1.1 Άμεση βιοφωτόλυση

Η άμεση βιοφωτόλυση για την παραγωγή υδρογόνου είναι μια βιολογική διεργασία, η οποία χρησιμοποιεί την ενέργεια του φωτός και τα φωτοσυνθετικά συστήματα των μικροαλγών, για να μετατρέψει το νερό σε χημική ενέργεια.



Η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από τα άλγη τα προσαρτημένα στο φωτοσύστημα I (PSI), ή στο φωτοσύστημα II (PSII) ή και στα δύο, γεγονός που αυξάνει το ενεργειακό επίπεδο των ηλεκτρονίων από την οξειδωση του νερού κατά τη μεταφορά τους από το PSI μέσω του PSII στη φερρεδοξίνη [226]. Η έννοια της “άμεσης βιοφωτόλυσης”, ουσιαστικά, περιγράφει την υποκινούμενη από την ενέργεια του φωτός ταυτόχρονη παραγωγή O_2 στην οξειδωτική πλευρά του PSII και την παραγωγή του H_2 στην αναγωγική πλευρά του PSI, με μέγιστη αναλογία $\text{mol H}_2:\text{mol O}_2$ ίση με 2:1 [227].

Δεδομένου ότι τα υδρογονογενετικά ένζυμα είναι ευαίσθητα στο οξυγόνο, είναι αναγκαία η διατήρηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο σε χαμηλά επίπεδα, ακόμη και κάτω από 0,1%, ώστε να μπορεί να διατηρηθεί η σταθερή παραγωγή του υδρογόνου. Η προϋπόθεση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση των πράσινων αλγών “*Chlamydomonas reinhardtii*”, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να καταστρέφουν το οξυγόνο κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αναπνοής [167, 222]. Η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου με χρήση αυτής της μεθόδου μπορεί να προσεγγίσει περίπου τα 0.07 mmol/h ανά λίτρο [228, 229].

4.2.1.2 Έμμεση βιοφωτόλυση

Στην έμμεση βιοφωτόλυση, το πρόβλημα της ευαισθησίας της διεργασίας παραγωγής του υδρογόνου, παρουσία οξυγόνου, αντιμετωπίζεται επιτυχώς με το διαχωρισμό του οξυγόνου και του υδρογόνου [229 - 231]. Η έννοια της έμμεσης βιοφωτόλυσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα τέσσερα στάδια [167]:

(i) παραγωγή βιομάζας μέσω της φωτοσύνθεσης,

(ii) συγκέντρωση βιομάζας,

(iii) αερόβια ζύμωση απουσία φωτός με παραγωγή 4 mol υδρογόνου / mol γλυκόζης στο κελί που περιέχει τα άλγη, μαζί με 2 mol οξικού οξέος και

(iv) μετατροπή των 2 mol των οξικού οξέος σε υδρογόνο.

Σε μια τυπική διεργασία έμμεσης βιοφωτόλυσης, τα κυανοβακτήρια μπορούν να συνθέτουν και να εκλύουν το υδρογόνο μέσω της φωτοσύνθεσης βάσει των παρακάτω αντιδράσεων:



Η παραγωγή υδρογόνου από τα κυανοβακτήρια, έχει μελετηθεί για πάνω από τρεις δεκαετίες και έχει αποδειχθεί ότι η αποτελεσματική φωτομετατροπή του H_2O σε H_2 επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες [220]. Τα ποσοστά παραγωγής του H_2 από κυανοβακτήρια που δεσμεύουν N_2 κυμαίνονται από 0.02 $\mu\text{mol H}_2 / \text{mg chl a/h}$ (*Synechococcus* PCC 6307) σε 0.40 $\mu\text{mol H}_2/\text{mg chl a/h}$ (*Aphanocapsa montana*) [232].

4.2.2 Φωτοζύμωση

Τα μωβ μη θειούχα βακτήρια μετατρέπονται, παρουσία νιτρογενετικών ενζύμων που δρουν ως καταλύτες σε συνθήκες απουσίας αζώτου, σε υδρογόνο χρησιμοποιώντας την ενέργεια του φωτός και οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους (οργανικά οξέα) [232]. Αυτά τα βακτήρια δεν είναι τόσο ισχυρά ώστε να διαχωρίσουν μόνα τους το νερό. Ωστόσο, σε αναερόβιες συνθήκες τα βακτήρια αυτά μπορούν να χρησιμοποιούν απλά οργανικά οξέα, όπως το οξικό οξύ, ή ακόμα και το δισουλφίδιο του υδρογόνου ως δότη ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στα νιτρογενετικά ένζυμα μέσω της φερρεδοξίνης, με χρήση ενέργειας σε μορφή τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP). Όταν το άζωτο δεν είναι παρόν, το ένζυμο αυτό μπορεί και ανάγει τα πρωτόνια σε υδρογόνο χρησιμοποιώντας και πάλι επιπλέον ενέργεια με τη μορφή ATP [229].

Η σχετική αντίδραση μπορεί να αποτυπωθεί ως εξής:

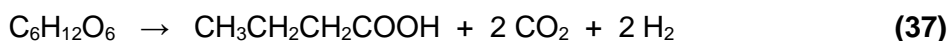
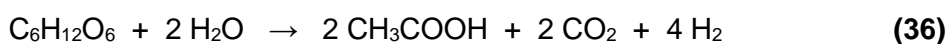


Μεταξύ των διαφόρων βιολογικών διεργασιών για παραγωγή υδρογόνου, η φωτοζύμωση ευνοείται λόγω των σχετικά υψηλότερων αποδόσεων υποστρώματος - υδρογόνου, της ικανότητάς της να παγιδεύει ενέργεια κάτω από ένα ευρύ φάσμα φωτός, καθώς και λόγω της ευελιξίας της σε πηγές μεταβολικών υποστρωμάτων με την ταυτόχρονη δυνατότητα σταθεροποίησης των αποβλήτων [233]. Στις διεργασίες της φωτοζύμωσης έχει επιτευχθεί απόδοση της τάξης του 80% [229]. Ωστόσο, οι διεργασίες αυτές έχουν τρία κύρια μειονεκτήματα [167]:

- (i) τη χρήση των νιτρογενετικών ενζύμων με υψηλή ενεργειακή ζήτηση,
- (ii) τη χαμηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας και
- (iii) την απαίτηση για πολύπλοκους αναερόβιους φωτοβιολογικούς αντιδραστήρες, οι οποίοι απαιτούν μεγάλες επιφάνειες για την έδρασή τους.

4.2.3 Ζύμωση απουσία φωτός

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα αναερόβια βακτήρια που καλλιεργούνται στο σκοτάδι σε υποστρώματα που είναι πλούσια σε υδατάνθρακες. Η ζύμωση απουσία φωτός των πλούσιων σε υδατάνθρακες υποστρωμάτων, όπως η βιομάζα, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διεργασία παραγωγής βιολογικού υδρογόνου [235]. Η αναερόβια ζύμωση βακτηρίων του υδρογόνου, μπορεί και παράγει συνεχώς υδρογόνο χωρίς να απαιτείται φωτοενέργεια [236]. Η ζύμωση απουσία φωτός μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες: μεσόφιλες (298 - 313 K), θερμόφιλες (313 - 338 K), ακραία θερμόφιλες (338 έως 353 K) ή υπερθερμόφιλες (> 353 K) θερμοκρασίες. Ενώ τα άμεσα και έμμεσα συστήματα φωτόλυσης παράγουν καθαρό H₂, οι διεργασίες της ζύμωσης απουσία φωτός παράγουν ένα αέριο μίγμα που περιέχει κυρίως CO₂ και H₂ (βιοαέριο), αλλά μπορεί επίσης να περιέχει και μικρότερες ποσότητες μεθανίου (CH₄), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), ή/και υδρόθειου (H₂S) [232]. Η απόδοση της γλυκόζης διαφέρει ως προς το ποσό του υδρογόνου που παράγεται, ανάλογα με την πορεία της ζύμωσης και τα υγρά τελικά προϊόντα. Ένα μέγιστο όριο 4 mol υδρογόνου παράγεται θεωρητικά από 1 mol γλυκόζης με οξικό οξύ ως τελικό προϊόν, ενώ το πολύ 2 mol υδρογόνου παράγονται θεωρητικά από 1 mol γλυκόζης με χρήση βουτυρικού οξέος ως τελικό προϊόν [236]:



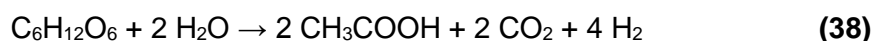
Έτσι, οι υψηλότερες θεωρητικές αποδόσεις σε H₂ συνδέονται με το οξικό οξύ ως το τελικό προϊόν της ζύμωσης. Στην πράξη, ωστόσο, οι υψηλές αποδόσεις σε H₂ συνδέονται συνήθως με ένα μίγμα οξικών και βουτυρικών οξέων, ενώ οι χαμηλές αποδόσεις σε H₂ συνδέονται με τα προπιονικά (ή αλλιώς προπανικά) οξέα και με μειωμένες ποσότητες τελικών προϊόντων (αλκοόλες, γαλακτικό οξύ). Οι “Clostridium pasteurianum”, “Clostridium butyricum” και “Clostridium beijerinckii” είναι βακτήρια για υψηλή παραγωγή H₂, ενώ ο “propionicum Clostridium” είναι βακτήριο που συνδέεται με χαμηλή παραγωγή H₂ [232, 237, 238].

Η ποσότητα του H₂ που παράγεται εξαρτάται ιδιαίτερα από την τιμή του pH, από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) και από τη μερική πίεση του αερίου. Για τη βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου, το pH θα πρέπει να διατηρείται μεταξύ 5 και 6 [167]. Η παραγωγή υδρογόνου από τη βακτηριακή ζύμωση των σακχάρων έχει εξεταστεί σε μια ποικιλία συστημάτων αντιδραστήρων. Η συγκέντρωση του μονοσακχαρίτη “Hexose” έχει μεγαλύτερη επίδραση στις αποδόσεις του H₂ από ό,τι ο HRT. Η κροκίδωση, επίσης, ήταν ένας σημαντικός παράγοντας για την απόδοση του αντιδραστήρα [184, 217]. Η απόδοση σε υδρογόνο από τη σακχαρόζη, μπορεί να είναι δύσκολο να αυξηθεί πάνω από 2.5 mol /mol hexose, λόγω του σχηματισμού των λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια της διεργασίας της ζύμωσης [239].

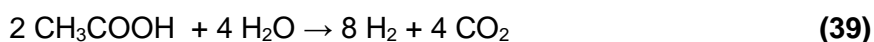
4.2.4 Διεργασία δύο σταδίων (συνδυασμός της ζύμωσης απουσία φωτός και της φωτοζύμωσης)

Ένας συνδυασμός της ζύμωσης απουσία φωτός και της φωτοζύμωσης σε ένα υβριδικό σύστημα δύο σταδίων, θα ήταν δυνατό να προσεγγίσει τη μέγιστη θεωρητική παραγωγή των 12 mol H₂ / mol C₆H₁₂O₆, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των ακόλουθων αντιδράσεων [221]:

- Στάδιο I – Ζύμωση απουσία φωτός (προαιρετικά αναερόβια):

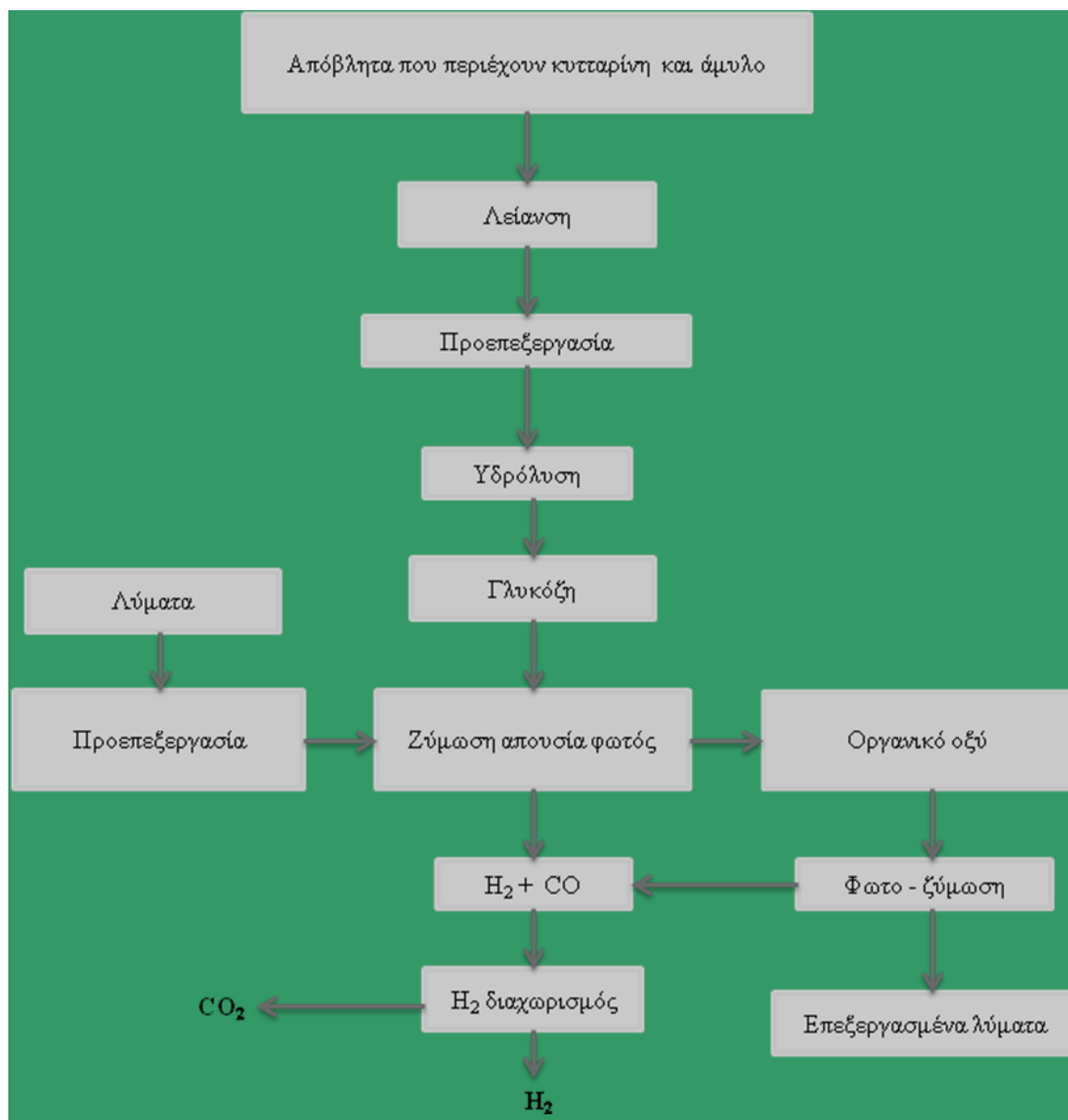


- Στάδιο II – Φωτοζύμωση (φωτοσυνθετικά βακτήρια):



Στο πρώτο βήμα, η βιομάζα έχει υποστεί ζύμωση σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο μέσω της θερμοφίλης σκοτεινής ζύμωσης, ενώ στο δεύτερο βήμα, το οξικό οξύ μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο [240, 241].

Το άμυλο, η κυτταρίνη ή η ημικυτταρίνη, ως περιεχόμενο των πλούσιων σε υδατάνθρακες αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων ή των αποβλήτων της ενεργού ιλύος από βιολογικούς καθαρισμούς (λυματολάσπη), μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία για τη μετατροπή των υδατανθράκων σε οργανικά οξέα και στη συνέχεια σε υδρογόνο με τη χρήση κατάλληλων τεχνολογιών βιολογικού μετασχηματισμού. Το Σχήμα 4.4 αναπαριστά το διάγραμμα ροής για τη διεργασία παραγωγής βιοϋδρογόνου από τα λύματα της βιομηχανίας τροφίμων και από γεωργικά απόβλητα, μέσω του υβριδικού συστήματος δύο σταδίων της αναερόβιας απουσία φωτός ζύμωσης και της φωτοζύμωσης [242].



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα της διεργασίας παραγωγής υδρογόνου από κυτταρίνη/άμυλο που περιέχονται σε γεωργικά απόβλητα και σε υγρά απόβλητα της βιομηχανίας των τροφίμων [242]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Οικονομία του H₂. Κοινωνικο-οικονομικές επιπτώσεις

Η “οικονομία του υδρογόνου” προωθείται ως μία από τις λύσεις που είναι δυνατό να συντελέσουν τα μέγιστα στην αντιμετώπιση του προβλήματος εύρεσης ενεργειακών πόρων σε παγκόσμια κλίμακα. Ο όρος “οικονομία του υδρογόνου” χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά κατά τη διάρκεια της πετρελαϊκής κρίσης στις αρχές της δεκαετίας του 1970, για να περιγράψει τη διαδικασία μετάβασης από τα ορυκτά καύσιμα σε ενεργειακές υποδομές που θα βασίζονται στο υδρογόνο το οποίο θα παράγεται από μη ορυκτές πηγές ενέργειας [243]. Η οικονομία του υδρογόνου, είναι δυνατό να συνδυάσει συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την παραγωγή ενέργειας από μη ανανεώσιμες (συμβατικές) πηγές ενέργειας, ενισχύοντας την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού με οικονομικά αποδοτικό και περιβαλλοντικά φιλικό τρόπο [244]. Γενικά, δεν υφίσταται καθολικά αποδεκτός ορισμός της “οικονομίας του υδρογόνου”. Όμως, γίνεται ολοένα και περισσότερο κατανοητό ότι “οικονομία του υδρογόνου” σημαίνει αντικατάσταση της συντριπτικής πλειονότητας των συμβατικών ορυκτών καυσίμων -που χρησιμοποιούνται στα μέσα μεταφοράς και στις σταθερές εφαρμογές- με υδρογόνο το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί στους κινητήρες εσωτερικής καύσης (IC), ή στους κινητήρες εξωτερικής καύσης (jet), λόγω της υψηλής τους ηλεκτρικής απόδοσης σε κυψέλες καυσίμου [245]. Βέβαια, απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχή μελλοντική μετάβαση στην οικονομία υδρογόνου, αποτελεί η αδιάλειπτη παροχή φθηνού υδρογόνου. Επί του παρόντος, η πλειονότητα του H₂ προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, για να δημιουργηθεί ένα πλαίσιο αειφόρου ανάπτυξης μέσω της χρήσης του υδρογόνου, θα πρέπει να αναπτυχθούν μελλοντικά τεχνολογίες οι οποίες θα χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την παραγωγή H₂ [246].

Το σημαντικότερο πρόβλημα στην αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο, είναι η μη διαθεσιμότητά του στη φύση και η ανάγκη για ανάπτυξη φθηνών μεθόδων παραγωγής του [247]. Η αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμούς (SMR) είναι αυτή τη στιγμή η πλέον οικονομική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, και χρησιμοποιείται για το ήμισυ περίπου της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου [248]. Σε αυτή τη μέθοδο, το κόστος του φυσικού αερίου ως πρώτη ύλη συμβάλλει γενικά κατά περίπου 52 - 68% στην τελική τιμή του υδρογόνου για τις μεγάλες μονάδες και κατά 40% για μικρότερες μονάδες [249]. Το κόστος παραγωγής του υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με υδρατμούς, κυμαίνεται από περίπου US \$

1.50/kg σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις (1.2 Gg/d) έως περίπου US \$ 3.75/kg σε μονάδα δυναμικότητας 500 kg/d (υποτιθέμενη τιμή φυσικού αερίου US \$ 7/GJ) [250]. Οι Rothwell και Williams [251] διαπίστωσαν ότι για τιμή φυσικού αερίου ίση με US \$ 6/GJ, το κόστος του υδρογόνου με χρήση της διεργασίας αναμόρφωσης με υδρατμούς είναι περίπου US \$ 12/GJ. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω διεργασιών αεριοποίησης του άνθρακα. Παρόλο που αυτή η τεχνολογία δεν είναι το ίδιο 'ώριμη' με την αναμόρφωση, είναι επίσης σχετικά καθιερωμένη [252]. Σύμφωνα με τους Padro και Putsche [253], το κόστος υδρογόνου από μονάδα αεριοποίησης του άνθρακα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 12 US \$ /GJ. Ο άνθρακας είναι σχετικά φθηνός, αλλά ο εξοπλισμός και η διαμόρφωση της μονάδας αεριοποίησης του άνθρακα κοστίζουν αρκετά. Εάν η τιμή του άνθρακα μεταβληθεί κατά 25%, το κόστος του υδρογόνου θα αλλάξει μόνο κατά US \$ 0.05 /g [254]. Ωστόσο, η παραγωγή υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα δεν αποτελεί φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο και παράγει περίπου τις ίδιες ποσότητες CO₂ με την άμεση καύση των ορυκτών καυσίμων [255]. Το κόστος της δέσμευσης του CO₂ και της συμπίεσής του σε πιέσεις 110 bar υπαγόμενες στη μεταφορά, είναι περίπου US \$ 30 - 50 ανά τόνο CO₂. Το εύρος των εξόδων μεταφοράς στοιχίζει περίπου US \$ 1 - 3 ανά τόνο ανά 100 km, ενώ η πραγματική δέσμευση είναι περίπου US \$ 1 - 3 ανά τόνο CO₂ [256]. Αρκετές μελέτες [244, 257 - 259] έδειξαν ότι η δέσμευση του CO₂ προσθέτει περίπου 25-30% στο κόστος παραγωγής υδρογόνου, κατά την αναμόρφωση με υδρατμούς. Οι διεργασίες αυτές χρησιμοποιούν μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου και δεν χαρακτηρίζονται από αειφορία. Ως εκ τούτου, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και οι σχετικές τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου, θα είναι απαραίτητες κατά τις προσεχείς δεκαετίες για τη μετάβαση στην αειφόρο οικονομία του H₂.

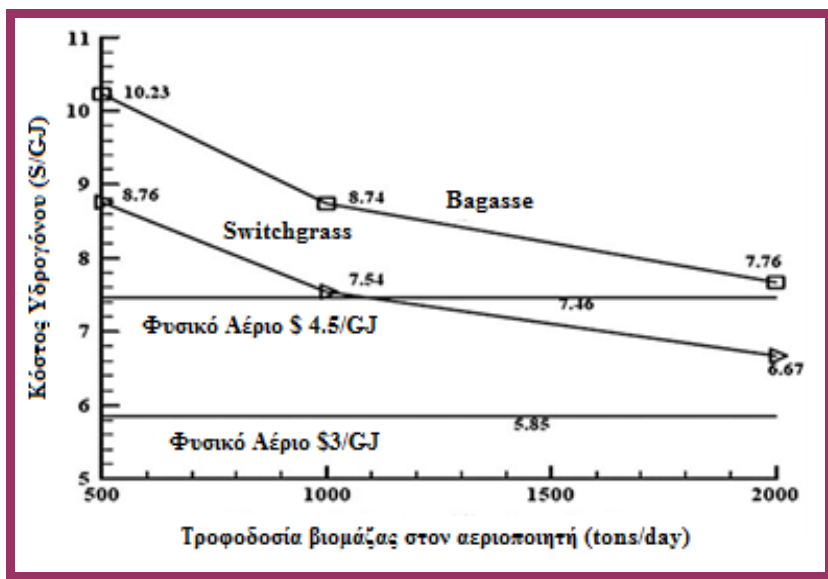
Επί τόπου παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί με την αεριοποίηση του φυσικού αερίου με υδρατμούς (ή, εναλλακτικά, των μεταφορέων του υδρογόνου όπως η μεθανόλη ή η αμμωνία) ή με την ηλεκτρόλυση. Η αεριοποίηση με υδρατμούς είναι, γενικά, πολύ φθηνότερη από την ηλεκτρόλυση σε βιομηχανική κλίμακα, λόγω της χαμηλής τιμής του φυσικού αερίου σε σύγκριση με την ηλεκτρική ενέργεια [260]. Σήμερα, σχεδόν η συνολική ποσότητα του υδρογόνου παράγεται μέσω αεριοποίησης με υδρατμούς. Το κόστος της παραγωγής υδρογόνου από τις διαφορετικές πηγές ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό, δεδομένου του υψηλού κόστους του εξοπλισμού, του κόστους της διαθεσιμότητας και της μεταφοράς των πρώτων υλών, καθώς και της ωριμότητας της εκάστοτε τεχνολογίας. Μια οικονομικοτεχνική ανάλυση των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου, στην οποία εκτιμήθηκαν από κοινού το κόστος

παραγωγής του υδρογόνου, της αποθήκευσής του και της μεταφοράς του στην κατανάλωση, απεικονίζεται στον Πίνακα 5.1 [261].

Πίνακας 5.1: Εκτιμώμενο κόστος παραγωγής υδρογόνου μέσω διαφόρων τεχνολογιών (όλες οι τιμές αναφέρονται σε US \$ το 2005 ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του H₂) [261]

ΜΕΘΟΔΟΣ	US \$/GJ	US \$/kg
1) Αναμόρφωση CH ₄ με υδρατμούς	6.45	0.78
2) Αεριοποίηση άνθρακα	11.71	1.41
3) Μερική οξείδωση υδρογονανθράκων	8.23	0.99
4) Αεριοποίηση βιομάζας	10.31	1.24
5) Πυρόλυση βιομάζας	10.51	1.26
6) Ηλεκτρόλυση	23.96	2.88
7) Ηλεκτρόλυση με ηλιακή ενέργεια	35.75	4.29
8) Φωτοβιολογική παραγωγή	31.36	3.77

Η βιομάζα θα μπορούσε μελλοντικά να αποτελέσει τη σημαντικότερη ανανεώσιμη πηγή για την παραγωγή υδρογόνου, και για ορισμένες χώρες θα ήταν επιλογή χαμηλού κόστους. Ως εκ τούτου, είναι αναγκαίο να σχεδιαστεί μια οικονομικά αποδοτική διεργασία παραγωγής H₂ (ενέργειας), στην οποία τα γεωργικά απόβλητα και διάφορα άλλα είδη βιομάζας θα ανακυκλώνονται για την παραγωγή οικονομικού και “αιεφόρου ανάπτυξης” υδρογόνου [262]. Το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από τη βιομάζα έχει εξεταστεί σε διάφορες μελέτες [263, 264]. Σύμφωνα με τους Hamelinck και Faaij [263], το κόστος παραγωγής υδρογόνου από τη βιομάζα κυμαίνεται από 10 US \$ έως 14 US \$ /GJ, με ενεργειακή απόδοση ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) της τάξεως του 56 - 64%. Η αξιολόγηση των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η αεριοποίηση της βιομάζας είναι η πλέον οικονομική διεργασία για παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ενώ άλλες μελέτες έχουν καταδείξει ότι η αεριοποίηση βιομάζας είναι οικονομικά ασύμφορη συγκριτικά με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου με υδρατμούς, εκτός από την περίπτωση που η βιομάζα είναι πολύ φθηνή και αν συγχρόνως λαμβάνονται υπόψη και πιθανά περιβαλλοντικά κίνητρα [262]. Η τιμή του υδρογόνου που παράγεται από την άμεση αεριοποίηση λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, ωστόσο, είναι περίπου τρεις φορές υψηλότερη από την περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου με υδρατμούς (SMR) [265]. Η σύγκριση του εκτιμώμενου κόστους παραγωγής του υδρογόνου αφενός από την αεριοποίηση της βιομάζας και αφετέρου από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου με υδρατμούς, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1 [266].



Σχήμα 5.1: Σύγκριση του κόστους παραγωγής υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας και μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με υδρατμούς [266].

Μια άλλη εναλλακτική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι η πυρόλυση της βιομάζας. Το κόστος της παραγωγής υδρογόνου από την πυρόλυση της βιομάζας κυμαίνεται από US \$ 8.86 έως US \$ 15.52 / GJ, ανάλογα με το μέγεθος της εγκατάστασης [253]. Η τεχνολογία της πυρόλυσης ενδείκνυται, λόγω της ταυτόχρονης συμπαραγωγής χρήσιμων παραπροϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα της βιομάζας, ως ανανεώσιμη πρώτη ύλη, είναι ο αδιάλειπτος χαρακτήρας της παροχής της και συνεπώς δύναται να χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου όπως, όπου και όταν απαιτείται. Βάσει των πρόσφατων επιστημονικών και βιομηχανικών εξελίξεων, η βιομάζα μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σημαντικό και οικονομικά βιώσιμο στοιχείο για μια αειφόρο οικονομία βασισμένη στο υδρογόνο [267]. Η οικονομική βιωσιμότητα και η αποδοτικότητα μετατροπής των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής H₂, συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Μοναδιαίο κόστος παραγωγής που προέρχεται από διαφορετικές διεργασίες

<u>ΤΥΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ</u>	<u>ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ (%)</u>	<u>ΜΟΝΑΔΙΑΙΟ ΚΟΣΤΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (US \$ / MBTU)</u>
Φωτοβιολογικό υδρογόνο	~ 10	~ 10
Υδρογόνο από ζύμωση	~ 10	~ 40
Υδρογόνο από άνθρακα, βιομάζα	-	4
Υδρογόνο από προηγμένη ηλεκτρόλυση	-	10
Φωτοχημικό υδρογόνο	-	21
Ζύμωση αιθανόλης	15 - 30	~ 31.5

Η εκτίμηση για το κόστος του υδρογόνου που παράγεται από τη βιομάζα επηρεάζεται από μια σειρά παραμέτρων, των οποίων η βαρύτητα και η σπουδαιότητα θα μπορούσαν να μεταβληθούν συν τω χρόνω. Αυτές οι παράμετροι είναι:

- ✓ το κόστος παροχής, η τιμή αγοράς και η ζήτηση,
- ✓ το κόστος αποθήκευσης,
- ✓ το κόστος διανομής,
- ✓ το κόστος παραγωγής,
- ✓ η ανταγωνιστικότητα στις αγορές για τη βιομάζα και
- ✓ η πρόσβαση στην αγορά .

Για την εκτίμηση του κόστους του βιοϋδρογόνου, οι τιμές θα πρέπει να είναι προσαρμοσμένες έτσι ώστε να διατηρείται μελλοντικά η ισορροπία μεταξύ της ζήτησης και της προσφοράς, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος των προγραμματισμένων επενδύσεων. Τα καύσιμα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν κατά σειρά κόστους, από το χαμηλότερο κόστος προς το υψηλότερο. Υπάρχουν τρεις παράγοντες εξόδων που επηρεάζονται από το κόστος του βιοϋδρογόνου:

- τα λειτουργικά έξοδα,
- τα κόστος διανομής και το κόστος ανάμειξης και
- το κόστος κεφαλαίου.

Ως λειτουργικό κόστος ορίζονται τα συνολικά έξοδα, τα οποία δεν συμπεριλαμβάνονται στην πάγια επένδυση και δεν αφορούν το κόστος της πρώτης ύλης.

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από τη βιομάζα εξαρτάται έντονα από το κόστος της πρώτης ύλης. Η πρώτη ύλη είναι σχετικά φθηνή. Οι δαπάνες που σχετίζονται με την πρώτη ύλη αντιπροσωπεύουν το 36 - 62% του τελικού κόστους, για τις προαναφερθείσες τεχνολογίες [263]. Το λειτουργικό κόστος του παραγόμενου υδρογόνου αναλύθηκε με τη θεώρηση επεξεργασίας 10 τόνων βιομάζας. Το κόστος της βιομάζας θεωρήθηκε ίσο με US

\$4/ton. Το κόστος 1 kg καθαρού υδρογόνου είναι μόνο US \$ 0.68 [268]. Το υδρογόνο θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε μια μελλοντική ενεργειακή οικονομία, κυρίως ως μέσο αποθήκευσης και μεταφοράς των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Το 2005 ένα ποσοστό της τάξεως περίπου του 69% της συνολικής ενεργειακής ζήτησης καλυπτόταν από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εκ των οποίων το 34% αφορούσε ανανεώσιμο H₂ [269]. Η ικανότητα του υδρογόνου να αποθηκεύεται ευκολότερα από την ηλεκτρική ενέργεια, μπορεί να αποτελέσει αρωγό στην αντιμετώπιση του ζητήματος της μη αδιάλειπτης φύσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (όπως είναι ο ήλιος και ο άνεμος). Μια αποτύπωση όλων των προαναφερθέντων για τη σύγκριση της τεχνολογίας του υδρογόνου με άλλους ενεργειακούς πόρους και καύσιμα, έχουμε στους Πίνακες 5.3, 5.4, 5.5, 5.6. Το μερίδιο των επιμέρους πηγών της πρωτογενούς ενέργειας στις συνολικές ενεργειακές ανάγκες, παρατίθεται στον Πίνακα 5.3 [270]. Τα οικονομικά της απανθράκωσης στην ηλεκτρική ενέργεια και το υδρογόνο παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4 [271]. Στον Πίνακα 5.5 παρατίθεται το κόστος του υδρογόνου σε σχέση με τα άλλα καύσιμα [260]. Η βέλτιστη αξιοποίηση των ενεργειακών πόρων παρατίθεται στον Πίνακα 5.6 [260].

Πίνακας 5.3: *Μερίδιο των μεμονωμένων πηγών πρωτογενούς ενέργειας στις συνολικές ενεργειακές ανάγκες, εκφρασμένο επί τοις εκατό(%), για παρελθόντα έτη και μελλοντικές εκτιμήσεις [270]*

ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	ΕΤΟΣ 1998	ΕΤΟΣ 2025	ΕΤΟΣ 2050
Ορυκτά καύσιμα	88	62	29
Πυρηνική ενέργεια	10	2	2
Υδρογόνο από ηλιακή ενέργεια	-	7	31
Ηλεκτρισμός από ηλιακή ενέργεια	-	11	16
Θερμότητα από ηλιακή ενέργεια	-	18	22
Ενέργεια από ηλιακή ενέργεια	2	25	35
Υδρογόνο	-	11	34

Πίνακας 5.4: Οικονομικά της απανθράκωσης στην ηλεκτρική ενέργεια και το υδρογόνο, εκφρασμένα σε US \$/GJ [271]

Οικονομικά της απανθράκωσης	
Τιμή πετρελαίου και φυσικού αερίου	3
Ηλεκτρική ενέργεια από άνθρακα, με απομάκρυνση και αποθήκευση του CO ₂ υπογείως	21.9
Ηλεκτρική ενέργεια από φυσικό αέριο, με απομάκρυνση και αποθήκευση του CO ₂ υπογείως	18.8
Τιμή ηλεκτρισμού ανά μονάδα καύσης άνθρακα	12.5
Υδρογόνο από ηλεκτρόλυση H ₂ O βασισμένο σε τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας 3,6 λεπτά/kWh	20.0
Υδρογόνο από άνθρακα, με απομάκρυνση και αποθήκευση του CO ₂ υπογείως	13.2
Υδρογόνο από φυσικό αέριο, με απομάκρυνση και αποθήκευση του CO ₂ υπογείως	6.9
Υδρογόνο από φυσικό αέριο, με έκλυση CO ₂ στην ατμόσφαιρα	5.6

Πίνακας 5.5: Το κόστος του υδρογόνου σε σχέση με τα άλλα καύσιμα [260]

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΜΗ ΛΑΜΒΑΝΟΝΤΑΣ ΥΠΟΨΗ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΟΣΗ	ΛΑΜΒΑΝΟΝΤΑΣ ΥΠΟΨΗ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΟΣΗ
Βενζίνη	0.21	0.21
Ντίζελ	0.17	0.09
H ₂ από ηλεκτρόλυση	0.33 - 1.22	0.22 - 0.81
H ₂ από ηλεκτρόλυση (λειτουργία ντίζελ)	0.33 - 2.22	0.18 - 0.67
H ₂ από άνθρακα (λειτουργία ντίζελ)	0.24	0.13

Πίνακας 5.6: Καλύτερη αξιοποίηση των ενεργειακών πόρων [260]

1 τόνος άνθρακα μετατρέπεται σε καύσιμη βενζίνη για κίνηση λεωφορείου	704 km
1 τόνος άνθρακα μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια για κίνηση λεωφορείου	768 km
1 τόνος άνθρακα μετατρέπεται σε καύσιμη μεθανόλη για κίνηση λεωφορείου	832 km
1 τόνος άνθρακα μετατρέπεται σε καύσιμο υδρογόνο για κίνηση λεωφορείου	1024 km

5.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Οι περιβαλλοντικές ανησυχίες που έχουν ανακύψει τα τελευταία χρόνια σχετίζονται με τους αέριους ρύπους που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας σε κινητές και σταθερές εφαρμογές. Πρόσφατα, είχε εκδηλωθεί ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση των βιοκαυσίμων, λόγω της αύξησης του κόστους των συμβατικών καυσίμων και των αναπόφευκτων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από τη χρήση αυτών. Ολοένα και σε μεγαλύτερο βαθμό, οι φορείς χάραξης ενεργειακής πολιτικής θα πρέπει να σχεδιάσουν τον ενεργειακό χάρτη του παρόντος και μέλλοντος

ανταποκρινόμενοι στις σχετικές ενεργειακές και περιβαλλοντικές προκλήσεις. Μια συνοπτική περιγραφή των επιλογών και των πολιτικών δράσεων μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου στις μεταφορές, δίνεται στον πίνακα 5.1.1 [272].

Πίνακας 5.1.1: Συνοπτική περιγραφή των επιλογών και των πολιτικών δράσεων μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου στις μεταφορές [272]

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	Σημερινά δεδομένα (2007 - 2015)	Μελλοντικές προβλέψεις (2015 - 2030)	Πολιτικές δράσεις και πρακτικές εφαρμογές που θα πρέπει να υιοθετηθούν-υλοποιηθούν
<u>Απόδοση οχημάτων</u>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Σταδιακή βελτίωση της απόδοσης σε συμβατικά Ι.Χ. αυτοκίνητα βενζίνης και φορτηγά ντίζελ. ❖ Βελτιώσεις στις πρακτικές συντήρησης, την τεχνολογία, την εκπαίδευση των οδηγών και την ευαισθητοποίηση των πολιτών 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Αυξημένη ηλεκτροκίνηση των οχημάτων (υβριδικά αυτοκίνητα). ❖ Οχήματα κυψελών καυσίμου 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Πρότυπα επιδόσεων απόδοσης των οχημάτων (οικονομία καυσίμου, εκπομπές CO₂) ❖ Εθελοντικές δεσμεύσεις της βιομηχανίας ❖ Κίνητρα αγοράς οχημάτων (εκπτώσεις) ❖ Αποδοτική αγορά οχημάτων
<u>Καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε αέρια του θερμοκηπίου</u>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ανάμειξη βιοκαυσίμων στα συμβατικά καύσιμα ▪ Χρήση ορυκτών καυσίμων με χαμηλότερο περιεχόμενο σε GHG (συμπιεσμένο φυσικό αέριο) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ηλεκτρική ενέργεια (υβριδικά αυτοκίνητα). ▪ Αιθανόλη ▪ Υδρογόνο από ανανεώσιμες πηγές ▪ Κινητά συστήματα κλιματισμού 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Οδηγίες για ανάμειξη των βιοκαυσίμων ▪ Χαμηλά standards GHG για τα καύσιμα ▪ Φόρος διοξειδίου του άνθρακα στα καύσιμα ▪ Στροφή στη χρήση εναλλακτικών καυσίμων
<u>Μείωση της ζήτησης οχημάτων</u>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Έξυπνο σύστημα μεταφορών (ITS), τεχνολογίες για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας του συστήματος μεταφορών. ✓ Τεχνολογίες διαχείρισης της κίνησης ✓ Συμπερίληψη των αερίων του θερμοκηπίου στη χρήση γης και στον προγραμματισμό των μεταφορών ✓ Σαφή κίνητρα και κανόνες για τη μείωση της χρήσης Ι.Χ. οχημάτων 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Προϋπολογισμός των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, για τα νοικοκυριά και τις τοπικές κοινωνίες ✓ Στροφή σε άλλα συστήματα μεταφοράς (οδικές, εμπορευματικές, σιδηροδρομικές μεταφορές και τα MMM). ✓ Τεχνολογίες για τη δημιουργία αποδοτικότερων τρόπων μεταφοράς. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Τιμολόγηση της συμφόρησης ✓ Επενδύσεις σε μέσα μαζικής μεταφοράς (MMM) ✓ Ευαισθητοποίηση του κοινού, εκπαιδευτικές εκστρατείες

Τα δυνητικά βιοπροϊόντα από τη βιομάζα περιλαμβάνουν το βιοντίζελ, τα βιοχημικά προϊόντα, τα βιοκαύσιμα για τις μεταφορές και το βιοαέριο για παραγωγή ισχύος ή για περαιτέρω επεξεργασία για καύσιμα μεταφορών, όπως το υδρογόνο [244].

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για τους οποίους τα βιοκαύσιμα πρέπει να θεωρούνται ως ιδανικά στις αναπτυσσόμενες και τις ανεπτυγμένες χώρες. Οι λόγοι αυτοί περιλαμβάνουν:

α)την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού,

β)τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων,

γ)το ισοζύγιο εμπορικών συναλλαγών και

δ)τα κοινωνικοοικονομικά θέματα, τα οποία σχετίζονται με τον αγροτικό τομέα [271]. Λόγω των περιβαλλοντικών επιδόσεών τους, το μερίδιο των βιοκαυσίμων στην αγορά καυσίμων για αυτοκίνητα θα αυξηθεί γρήγορα κατά τις επόμενες δεκαετίες [273].

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από βιολογικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με ουδέτερο ανθρακικό αποτύπωμα ή από πηγές ενέργειας με μηδενικές εκπομπές άνθρακα, όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Με τον τρόπο αυτό, η χρήση του υδρογόνου θα μπορούσε τελικά να οδηγήσει στην εξάλειψη των επιβλαβών εκπομπών αερίων ρύπων του τομέα της ενέργειας που σχετίζονται με τη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Τα οχήματα υδρογόνου έχουν μηδενικές εκπομπές άνθρακα, με επακόλουθα τοπικά οφέλη στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι κυψέλες καυσίμου με τροφοδοσία υδρογόνου θα μπορούσαν να συμβάλουν στη μείωση ή την εξάλειψη των εκπομπών CO₂, αλλά φυσικά και των άλλων αερίων του θερμοκηπίου. Υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον σε ό,τι έχει να κάνει με το ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει στο μέλλον το υδρογόνο στον ενεργειακό κλάδο -με βάση τα ενεργειακά συστήματα- και πρωτίστως στον τομέα των μεταφορών. Δεδομένου ότι τα ορυκτά καύσιμα συνδέονται αποδεδειγμένα με επιβλαβείς αέριες εκπομπές, οι κινητήρες υδρογόνου φαίνεται να αποτελούν μια ελκυστική εναλλακτική λύση για το μέλλον [274]. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που ενδέχεται να παρουσιαστούν, δημιουργούνται κατά την παραγωγή του υδρογόνου, αλλά όχι κατά τη χρήση του. Η χρήση μιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, ως πηγή παραγωγής υδρογόνου, εκμηδενίζει τα περιβαλλοντικά προβλήματα [275]. Αν το υδρογόνο παράγεται απουσία εκπομπών CO₂ ή άλλων αερίων του θερμοκηπίου, θα μπορούσε να αποτελέσει τη βάση ενός πραγματικά βιώσιμου και αειφόρου ενεργειακού συστήματος. Έτσι, τα προϊόντα που παράγονται από αντιδραστήρες πυρόλυσης και αεριοποίησης της βιομάζας μπορούν να ελέγχονται από πριν για τους

ατμοσφαιρικούς ρύπους. Υπάρχουν πολλές στρατηγικές για τον έλεγχο των εκπομπών των ρύπων από τις θερμοχημικές διεργασίες ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας, και εξαρτώνται από τις απαιτήσεις της εκάστοτε διεργασίας.

Η χρήση των ορυκτών καυσίμων συνδέεται με βλαβερές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής, του εξευγενισμού, της μεταφοράς και της αποθήκευσης του αργού πετρελαίου και των συναφών πετροχημικών προϊόντων, παρατηρείται έκλυση αερίων ρύπων καθώς και διαρροές, προκαλώντας ρύπανση των υδάτινων πόρων και του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι περισσότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα ορυκτά καύσιμα σχετίζονται με την καύση, εφόσον οι τεράστιες ποσότητες των διαφόρων αερίων (CO_2 , CO , SO_x , NO_x , CH_4), αιθάλης και τέφρας που παράγονται, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα [276]. Τα οχήματα υδρογόνου δεν παράγουν -ούτε άμεσα ούτε έμμεσα- σημαντικές ποσότητες CO , HC , σωματιδίων, SO_x , θειικών οξέων, όζοντος και άλλων οξειδωτικών, βενζόλιου και άλλων καρκινογόνων αρωματικών ενώσεων, φορμαλδεΐδων ή και άλλων αλδεΐδων, μολύβδου και άλλων τοξικών μετάλλων. Επίσης, δεν παράγεται μέσω της χρήσης αυτών καπνός ή CO_2 , ή και άλλα αέρια του θερμοκηπίου. Ο μόνος ρύπος που προκαλεί ανησυχία, είναι το NO_x . Αν το υδρογόνο παράγεται από το H_2O με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τότε η παραγωγή και η διανομή του υδρογόνου θα πραγματοποιείται χωρίς να προκαλείται ρύπανση [260]. Τα οχήματα κυψελών καυσίμου υδρογόνου θα καθιστούν δυνατή τη χρήση της βιομάζας στις μεταφορές, με μηδενική ή σχεδόν μηδενική ρύπανση της ατμόσφαιρας και με πολύ χαμηλά επίπεδα εκπομπών CO_2 σε όλο τον κύκλο ζωής, εφόσον η πρώτη ύλη της βιομάζας είναι ανανεώσιμη [277].

Οι επιστήμονες εκτιμούν ότι οι πιθανές επιπτώσεις στο κλίμα από τις διατάξεις που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας, θα είναι πολύ χαμηλότερες από εκείνες των διατάξεων που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, τέτοιου είδους επιπτώσεις θα εξαρτώνται σημαντικά από την παραγωγή, την αποθήκευση και την τελική χρήση του υδρογόνου [260]. Εάν μια παγκόσμια οικονομία υδρογόνου αντικαταστήσει την τρέχουσα -που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα- και παρουσιάσει ένα ρυθμό 1%, τότε θα παραγάγει έναν αντίκτυπο στο παγκόσμιο κλίμα της τάξεως του 0.6% του σημερινού συστήματος των ορυκτών καυσίμων. Εάν θεωρητικά ο ρυθμός γινόταν 10%, τότε η επίδραση στο κλίμα θα αντιστοιχούσε στο 6% του συστήματος των ορυκτών καυσίμων [278].

Μια σειρά από ανεπιθύμητες-επιβλαβείς για τον ανθρώπινο οργανισμό και άλλους οργανισμούς, αλλά και για το περιβάλλον, ουσίες εκπέμπονται από τα βενζινοκίνητα

και πετρελαιοκίνητα οχήματα, εν αντιθέσει με τα οχήματα που χρησιμοποιούν υδρογόνο. Η καύση του υδρογόνου είναι καθαρή και αποτελείται από νερό, αλλά και μικρές ποσότητες NO_x. Η καύση του υδρογόνου με το οξυγόνο παράγει νερό:



Η καύση του υδρογόνου με τον αέρα, ωστόσο, παράγει επιπλέον και NO_x:



Με κατάλληλες μετρήσεις υπάρχει η πεποίθηση ότι το ποσό των οξειδίων του αζώτου μπορεί να μειωθεί, φθάνοντας ακόμη και το 1/200, σε επίπεδα τόσο χαμηλά όσο των κινητήρων ντίζελ [279]. Οι εκπομπές NO_x προκύπτουν λόγω των υψηλών θερμοκρασιών του θαλάμου καύσης. Αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την αλληλεπίδραση του N₂ και του O₂ του αέρα προς NO_x. Η ποσότητα NO_x που σχηματίζεται, εξαρτάται από:

- (i) την αναλογία αέρα / καυσίμου,
- (ii) τη σχέση συμπίεσης του κινητήρα,
- (iii) την ταχύτητα του κινητήρα,
- (iv) το χρόνο της ανάφλεξης
- (v) τη θερμική αραίωση που χρησιμοποιείται [277].

Ο Πίνακας 5.1.2 εμπεριέχει τις εκπομπές αέριων ρύπων των οχημάτων που χρησιμοποιούν H₂, αλλά και βενζινοκίνητων οχημάτων του ίδιου κυβισμού.

Πίνακας 5.1.2: Εκπομπές οχημάτων H₂ και οχημάτων που χρησιμοποιούν βενζίνη (CC: καταλυτικός μετατροπέας, EGR: επανακυκλοφορία των καυσαερίων).

ΟΧΗΜΑ - ΜΗΧΑΝΗ	ΚΑΥΣΙΜΟ	ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ	ΕΚΠΟΜΠΕΣ g/km			
			NO _x	CO	CH	CO ₂
Dodge D - SO pick - up	CH ₂	Εξαερισμός του στροφάλου	1.19	0.44	0.26	8.66
Dodge D pick - ups	Βενζίνη	CC, EGR	1.8	2.73	0.28	3.70
Musashi - 2	Υγρό υδρογόνο	No CC	2.5	0.18	0.05	-
Ford 4 – cl	Βενζίνη	No CC	1.42	21.9	1.41	-
BMW 745i, 6 cyl	Υγρό υδρογόνο	No CC	0.35	-	-	-
BMW 745i, 6 cyl	Υγρό υδρογόνο	No CC	0.27	-	-	-
BMW 745i, 6 cyl	Βενζίνη	No CC	2.5	-	-	-
MB 280 TE Wagon	Υδρογόνο/ Βενζίνη	No CC	0.52	1.67	2.17	-
Dodge D - SO pick - up	CH ₂	Εξαερισμός του στροφάλου	NO _x	CO	CH	CO ₂

Το βιοϋδρογόνο προσφέρει ορισμένα τεχνολογικά και περιβαλλοντικά συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών ορυκτών καυσίμων, κι έτσι καθίσταται ελκυστικό ως εναλλακτική λύση στον τομέα των μεταφορών. Στα οφέλη συγκαταλέγονται μειώσεις των αερίων του θερμοκηπίου, δεδομένων των εξαιρετικά μειωμένων εκπομπών, και οι μειώσεις αυτές συμβάλλουν στους διεθνείς περιβαλλοντικούς στόχους και στην προώθηση μιας αειφόρου ανάπτυξης. Στον Πίνακα 5.1.3 καταγράφονται κάποια από τα σημαντικά οφέλη του βιοϋδρογόνου [260].

Πίνακας 5.1.3: Σημαντικά οφέλη του βιοϋδρογόνου [260]

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΣΦΑΛΕΙΑ
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Βιωσιμότητα και ποικιλομορφία καυσίμου ✓ Αύξηση του αριθμού των θέσεων εργασίας στον αγροτικό τομέα ✓ Αύξηση των επενδύσεων σε εγκαταστάσεις και εξοπλισμό ✓ Διεθνής ανταγωνιστικότητα ✓ Μείωση της εξάρτησης από το εισαγόμενο πετρέλαιο 	<ul style="list-style-type: none"> • Μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου • Μείωση της ρύπανσης του αέρα • Καύσιμα χωρίς άνθρακα 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ειρηνικοί στόχοι ▪ Μείωση της χρήσης ορυκτών καυσίμων ▪ Διαθεσιμότητα αποθεμάτων ▪ Εσωτερική διανομή ▪ Ανανέωση του βιοϋδρογόνου και αστείρευτη παροχή του με κατάλληλες επιλογές

5.2 Πολιτικές επιπτώσεις

Σε γενικές γραμμές, η ενεργειακή πολιτική -εκτός από τα συναφή περιβαλλοντικά θέματα- περιλαμβάνει ζητήματα παραγωγής (ή ορθότερα, μετατροπής), διανομής και κατανάλωσης ενέργειας. Τα χαρακτηριστικά της ενεργειακής πολιτικής ενδέχεται να περιλαμβάνουν διεθνείς / διακρατικές συμφωνίες, κάθε είδους νομοθετική πράξη για εμπορικές δραστηριότητες σχετικές με την ενέργεια, κίνητρα για επενδύσεις, οδηγίες για την παραγωγή, μετατροπή και χρήση της ενέργειας (ενεργειακές αποδόσεις και περιβαλλοντικά κριτήρια), φορολογικό πλαίσιο και άλλες μεθόδους για την εφαρμογή

της δημόσιας πολιτικής. Επίσης, είναι δυνατό να περιλαμβάνονται δράσεις για έρευνα και ανάπτυξη σχετικές με ενεργειακά ζητήματα, διεθνείς εμπορικές συμφωνίες και πλάνα προώθησης (marketing), καθώς και στρατηγικά σχέδια αντιμετώπισης πιθανών ενεργειακών κρίσεων [260, 280, 281]. Οι τρέχουσες δράσεις ενεργειακής πολιτικής συμπεριλαμβάνουν, επίσης, και θέματα περιβάλλοντος λαμβάνοντας υπόψη και προωθώντας τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον, με σκοπό να αυξήσουν τα ενεργειακά αποθεματικά (ασφάλεια ενεργειακού σχεδιασμού) και να ενθαρρύνουν την ορθότερη περιβαλλοντικά και αποδοτικότερη χρήση της ενέργειας. Αυτές οι δράσεις συμβάλλουν αναμφίβολα στον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αποτρέποντας έτσι τη διόγκωση του φαινομένου του θερμοκηπίου (μειώνοντας τις εκπομπές CO₂), που συντελεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη και τις αναπόφευκτες για την υφήλιο κλιματικές αλλαγές [260, 281, 282].

Το ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα έχει αυξηθεί κατακόρυφα παγκοσμίως, με κάποιες κυβερνήσεις να ανακοινώνουν τη δέσμευσή τους για προγράμματα ανάπτυξης και υιοθέτησης των βιοκαυσίμων ως μία στρατηγική επιλογή για να μειώσουν τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου και ταυτοχρόνως την εξάρτησή τους από τα ορυκτά καύσιμα. Οι εθνικές πολιτικές δράσεις για τα βιοκαύσιμα τείνουν να διαφέρουν ανάλογα με τη διαθέσιμη πρώτη ύλη παραγωγής και τις εθνικές αγροτικές πολιτικές δράσεις. Η δέσμευση της κυβέρνησης των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής να αυξήσει στο τριπλάσιο τη βιοενέργεια σε βάθος χρόνου δέκα-δεκαπέντε ετών, έδωσε ώθηση στην έρευνα για αειφόρου χαρακτήρα ανάπτυξη μέσω των βιοκαυσίμων [271, 283 - 288]. Οι φιλόδοξες προσδοκίες για τη βιοενέργεια σε πολλές πολιτικές πρωτοβουλίες κρατών είναι αξιοσημείωτες, αγγίζοντας το 20 έως και 30 % της συνολικής ενεργειακής ζήτησης σε διάφορες χώρες [289].

Το υδρογόνο θα μπορούσε να αποτελέσει έναν ειρηνικό φορέα ενέργειας, για όλες τις χώρες ανά την υφήλιο. Ενδεχομένως να αποτελεί την επόμενη επιλογή για καύσιμο, αφού είναι διαθέσιμο παγκοσμίως και το νερό είναι το μόνο παραπροϊόν κατά τη διαδικασία παραγωγής ισχύος. Το στρατηγικό ενδιαφέρον για μετάβαση προς μια οικονομία που θα βασίζεται στο υδρογόνο αυξάνεται, κυρίως διότι η μετατροπή του υδρογόνου σε ενέργεια μπορεί να είναι περισσότερο αποδοτική και περιβαλλοντικά φιλική εν συγκρίσει με τη χρήση ορυκτών καυσίμων [290]. Προτού αναπτυχθούν οι απαραίτητες πολιτικές δράσεις για την προώθηση μιας οικονομίας που θα βασίζεται στην ενέργεια του υδρογόνου, είναι ζωτικής σημασίας να αναλυθούν όλες οι πτυχές του υδρογόνου σε σχέση με άλλα εναλλακτικά και συμβατικά καύσιμα. Σημαντικά ερωτήματα τα οποία χρήζουν ενδελεχούς μελέτης, και τελικώς μίας σαφούς απάντησης, είναι το κατά πόσο μια οικονομία υδρογόνου μπορεί να ικανοποιήσει το

σύνολο των σημαντικών ενεργειακών απαιτήσεων και σε ποιο βαθμό υπάρχουν κατάλληλα πεδία εφαρμογής της τεχνολογίας του υδρογόνου, στα οποία θα μπορούσε αυτοτελώς το υδρογόνο να διαδραματίσει βαρύνουσας σημασίας ρόλο για ένα ενεργειακά αειφόρο μέλλον [291].

Εξαιτίας ορισμένων τεχνολογικών και οικονομικών αδυναμιών, το υδρογόνο δεν έχει τύχει ευρείας εφαρμογής προς το παρόν. Για την περίπτωση των ανεπτυγμένων χωρών, τα σχετικά εντατικά προγράμματα έρευνας και ανάπτυξης που υλοποιούνται, ιδιαίτερα διεθνών συνεργασιών, θα ήταν δυνατό να συμβάλουν στην εισαγωγή των νέων τεχνολογιών υδρογόνου, καθώς αυτές καθίστανται ολοένα και πιο ανταγωνιστικές. Ένα σημαντικό δίλημμα που αντιμετωπίζουν σήμερα οι αναπτυσσόμενες χώρες είναι το εάν δύνανται με κάποιον τρόπο να επενδύσουν στην έρευνα και την ανάπτυξη τεχνολογιών υδρογόνου για τη μετάβαση σε μία οικονομία υδρογόνου. Οι περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες δεν θα αποτελέσουν πιθανούς παράγοντες ανάπτυξης αυτών των προηγμένων τεχνολογιών. Οι αναπτυσσόμενες χώρες μπορούν να επωφεληθούν από μια προσέγγιση προς την οικονομία του υδρογόνου, τουλάχιστον όσο και οι αντίστοιχες εκβιομηχανισμένες χώρες, από τη στιγμή που γενικά αντιμετωπίζουν εντονότερα προβλήματα αστικής ρύπανσης και οι οικονομίες τους βρίσκονται σε δεινή θέση λόγω της παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης. Οι διεθνείς οργανισμοί έχουν να διαδραματίσουν ένα σημαντικό ρόλο, κι αυτός είναι το να βοηθήσουν τις χώρες αυτές στο να δημιουργήσουν μία πολιτική βασισμένη στην αγορά του υδρογόνου και άλλων συναφών συστημάτων “καθαρής ενέργειας” [292]. Οι διεθνείς οργανισμοί οφείλουν να υποστηρίξουν τις αναπτυσσόμενες χώρες για τη μετάβαση σε μια οικονομία υδρογόνου, όπως επίσης να σταθούν αρωγοί στην παραγωγή και τη διανομή του υδρογόνου.

Καθώς αναγνωρίζονται οι στόχοι για μειώσεις των αερίων του θερμοκηπίου, οι μελέτες έχουν εστιάσει στο υδρογόνο ως το καύσιμο που θα καταφέρει να ικανοποιήσει την ανάγκη για καθαρή και φιλική ως προς το περιβάλλον ενέργεια. Οι επενδύσεις σε έρευνα και ανάπτυξη έχουν ήδη οδηγήσει σε αξιόλογες τεχνολογικές εξελίξεις σχετικές με το υδρογόνο, όπως στις χώρες κράτη - μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στις Η.Π.Α., στον Καναδά και στην Ιαπωνία [293]. Διάφορες επιχειρήσεις συμμετέχουν στην ανάπτυξη και την εμπορευματοποίηση των τεχνολογιών υδρογόνου. Ενώ η British Petroleum (BP) και η Shell είναι αμφοτέρως αναμεμιγμένες σε ερευνητικά προγράμματα τεχνολογιών υδρογόνου, η Shell έχει δεσμεύσει 1 δις US \$ σε έρευνα και ανάπτυξη για το υδρογόνο και σε δραστηριότητες εμπορευματοποίησης [294]. Η BP παρέχει τις υποδομές διανομής υδρογόνου για την υλοποίηση επιδεικτικών προγραμμάτων υιοθέτησης των τεχνολογιών H₂ στις

συγκοινωνίες σε 10 πόλεις στον κόσμο, μέσω του προγράμματος CUTE (Clear Urban Transport for Europe) [295]. Ο σκοπός των προγραμμάτων επίδειξης είναι να προωθήσουν τις τεχνολογίες υδρογόνου από το στάδιο της έρευνας και ανάπτυξης στο επίπεδο της αγοράς και του εμπορίου [296]. Η BP κατασκευάζει επίσης δύο μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ορυκτό καύσιμο προερχόμενο από επεξεργασία ορυκτού άνθρακα, στο Peterhead στη Σκωτία και στο Carson στην Καλιφόρνια [295]. Το πρόγραμμα στο Carson της Καλιφόρνια είναι βιομηχανικής κλίμακας και χρησιμοποιεί pet - coke ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση υδρογόνου προς παραγωγή ισχύος, ενώ παράλληλα μειώνει σε μεγάλο βαθμό τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου δεσμεύοντας το CO₂ και αποθηκεύοντάς το με ασφάλεια και σε μόνιμη βάση υπογείως [297]. Σε αυτά τα επιδεικτικά προγράμματα -εκτός των προαναφερθέντων ενεργειακών κολοσσών- συμμετέχουν και άλλες εταιρείες, όπως η Stuart Energy Systems Corp., η Linde AG, η Air Products and Chemicals Inc., οι οποίες παρείχαν τις απαραίτητες υποδομές H₂ [295].

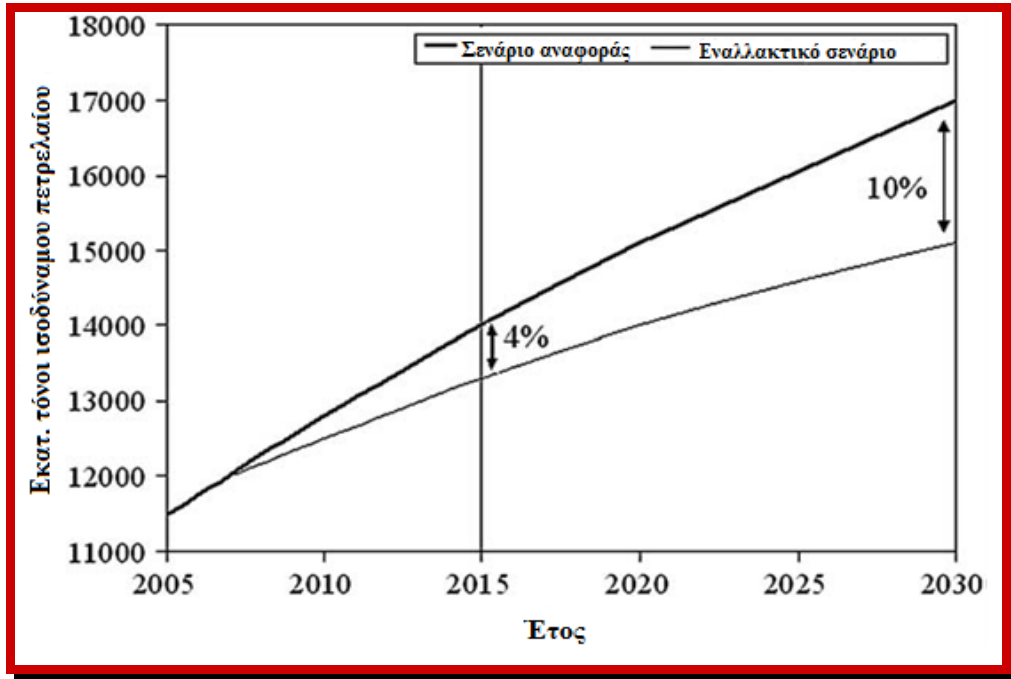
Οι τρέχουσες δράσεις της Ε.Ε. για την υιοθέτηση εναλλακτικών καυσίμων, εστιάζονται στην προώθηση των βιοκαυσίμων. Ο ορισμός του οριακού παραγωγού εξαρτάται από τη στάση απέναντι στα βιοκαύσιμα. Οι κυβερνήσεις οφείλουν να μη χρησιμοποιούν μια πολιτική τιμολόγησης των βιοκαυσίμων τέτοια που ουσιαστικά να αναδεικνύεται σε ένα αντιπληθωριστικό εργαλείο, αλλά οφείλουν να εφαρμόζουν τέτοια τιμολογιακή πολιτική που να μη δημιουργεί διασταυρούμενες θυγατρικές επιδοτήσεις μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών καταναλωτών [260, 298 - 300]. Σε μία προτεινόμενη οδηγία σχετικά με τα βιοκαύσιμα, υποδεικνύεται η υιοθέτηση ενός υποχρεωτικού συστήματος κατανομής των βιοκαυσίμων στη συνολική ενεργειακή κατανάλωση στα μέσα μεταφοράς. Ο Πίνακας 5.2.1 παρουσιάζει τα ελάχιστα ποσοστά, επί τοις εκατό(%), των εναλλακτικών καυσίμων συγκρινόμενα με το σύνολο της κατανάλωσης των καυσίμων για κίνηση οχημάτων στην Ε.Ε, σύμφωνα με το σενάριο της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την περίοδο από τις αρχές του παρελθόντος έτους 2010 έως και το έτος 2020 [301].

Πίνακας 5.2.1: Ποσοστά των εναλλακτικών καυσίμων στη συνολική κατανάλωση καυσίμων στα μεταφορικά μέσα, στην Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με το σενάριο της Ευρωπαϊκής Επιτροπής [301]

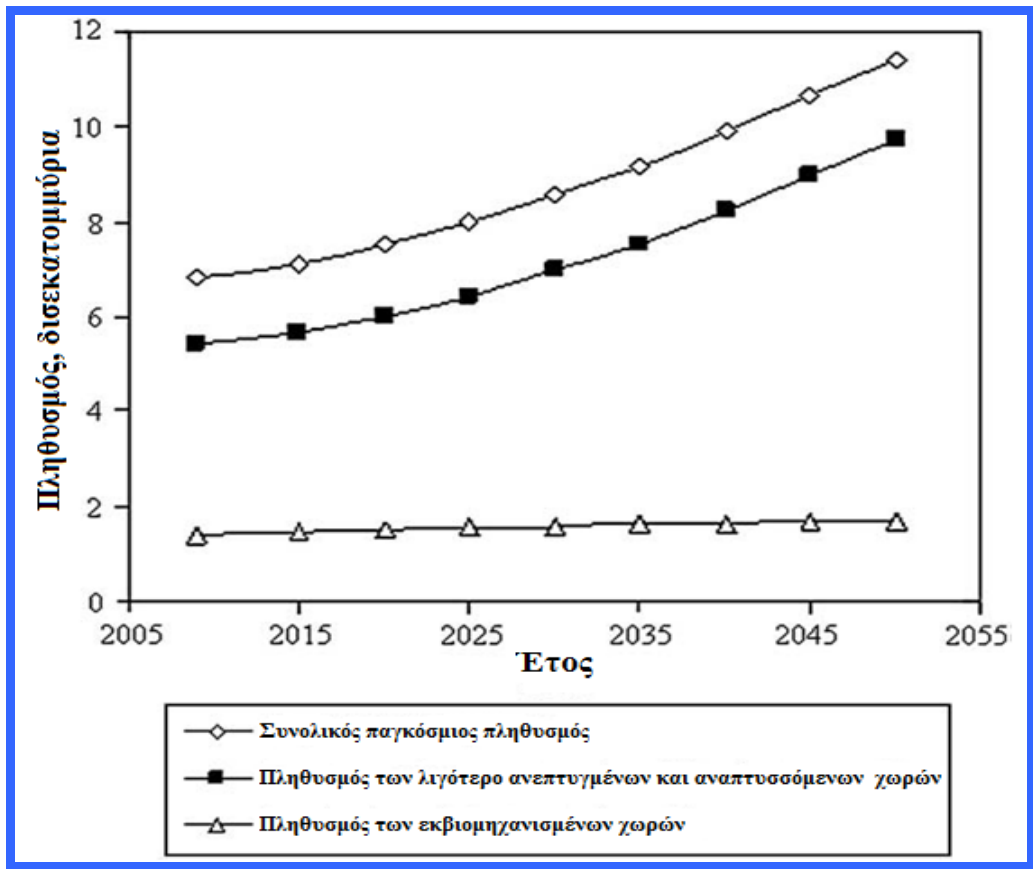
ΕΤΟΣ	Βιοκαύσιμα	Φυσικό αέριο	Υδρογόνο	ΣΥΝΟΛΟ
2010	6	2	-	8
2015	7	5	2	14
2020	8	10	5	23

5.3 Το παρόν σενάριο και οι μελλοντικές προοπτικές

Η ενέργεια αποτελεί ένα απαραίτητο κοινωνικό αγαθό για την ανάπτυξη και την οικονομική άνθηση. Ο ρόλος της ενέργειας ως απαραίτητο συστατικό της ευημερίας και του υψηλού βιοτικού επιπέδου ανά τον κόσμο, αποτελεί μια πραγματικότητα την οποία οι πολιτικές δυνάμεις πρέπει να συμπεριλάβουν στις δράσεις τους όταν αξιολογούν περιβαλλοντικούς, οικονομικούς και κοινωνικούς στόχους [302]. Στη σημερινή εποχή, η ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται παγκοσμίως βάσει της έντονης κοινωνικοοικονομικής ανάπτυξης, παρόλο που στις αναπτυσσόμενες χώρες αυξάνεται ταχύτερα από ό,τι στις ανεπτυγμένες [303]. Η κατανάλωση ενέργειας στις ανεπτυγμένες χώρες αυξάνεται με ρυθμό περίπου 1% το χρόνο, ενώ στις αναπτυσσόμενες με ρυθμό περίπου 5% το χρόνο [304]. Οι μελλοντικές ενεργειακές προβλέψεις εξαρτώνται από διάφορες βαρύνουσες σημασίας μεταβλητές όπως ο παγκόσμιος πληθυσμός, η οικονομική άνθηση, η ανάπτυξη και η μεταφορά τεχνολογίας, η οικονομική παγκοσμιοποίηση, οι τιμές των ορυκτών καυσίμων, η γεωργία, η χρήση γης κ.α. [305]. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας [306] υπολογίζει ότι η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας θα αυξηθεί κατά περίπου 50% από σήμερα μέχρι και το 2030, με πάνω από τα 2/3 αυτής της αύξησης να προέρχεται από τις αναπτυσσόμενες και τις ανερχόμενες οικονομικά χώρες. Η παγκόσμια ζήτηση της ενέργειας σύμφωνα με το σενάριο αναφοράς, όπως και η παγκόσμια ζήτηση σύμφωνα με το εναλλακτικό σενάριο, παριστάνονται μέσω των καμπύλων του Σχήματος 5.3.1. Η αύξηση του πληθυσμού είναι ταχύτερη στις αναπτυσσόμενες χώρες. Το Σχήμα 5.3.2 παρουσιάζει τις εκτιμήσεις για τον παγκόσμιο πληθυσμό μέχρι το 2050. Ο πληθυσμός των αναπτυσσόμενων χωρών υπολογίζεται ότι θα διπλασιαστεί μέχρι το 2050, ενώ ο πληθυσμός των ανεπτυγμένων χωρών θα αυξηθεί κατά 15% κατά την ίδια χρονική περίοδο [260]. Νέες έρευνες για τα συμβατικά καύσιμα, τυχόν ενεργειακοί πόλεμοι και πολιτικοί ελιγμοί δεν θα αποτρέψουν την παραγωγή μη συμβατικών καυσίμων και τη συνεχή εξέλιξη μιας πραγματικά παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς.



Σχήμα 5.3.1: Παγκόσμια ζήτηση πρωτογενούς ενέργειας, τόσο για το σενάριο αναφοράς όσο και για το εναλλακτικό σενάριο [306]

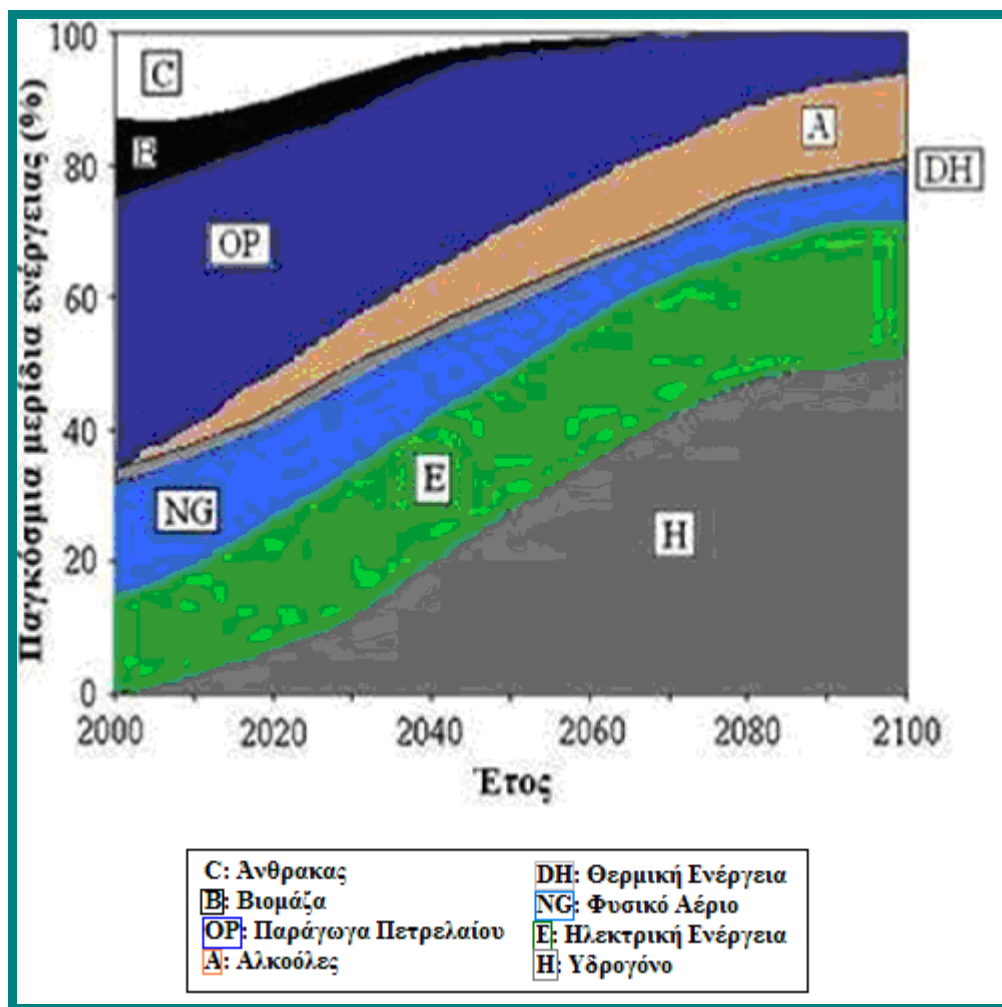


Σχήμα 5.3.2: Σενάρια για τον πληθυσμό της γης έως το 2050 [260]

Η επιτυχία για μεγάλης κλίμακας αλλαγές ώστε να αναπτυχθεί μία βιώσιμη οικονομία υδρογόνου, απαιτεί ένα στρατηγικό σχεδιασμό και συνεργασίες τόσο σε εθνικό όσο και σε διεθνές επίπεδο [307]. Το πρόγραμμα “Περιβαλλοντικές Στρατηγικές Συμβατής Ενέργειας” (ECS) της IIASA ανέπτυξε ένα μακροπρόθεσμο, βασισμένο στο υδρογόνο, σενάριο (B1 - H₂) για το παγκόσμιο ενεργειακό σύστημα προκειμένου να εξετάσει τις μελλοντικές προοπτικές των κυψελών καυσίμου [308]. Το σενάριο απεικονίζει το σημαντικό ρόλο του υδρογόνου για μια μετάβαση προς ένα αειφόρο και με μεγαλύτερο σεβασμό προς το περιβάλλον ενεργειακό μέλλον. Σε έναν κόσμο απαλλαγμένο από ταραχές, ευκατάστατο, με σχετικά μικρή αύξηση του πληθυσμού και προσανατολισμένο στην αειφόρο ανάπτυξη (B1 - H₂), οι τεχνολογίες υδρογόνου αναμένεται να βιώσουν μια ουσιαστική αλλά και εύλογη βελτίωση στην απόδοση και στο κόστος. Οι κυψέλες καυσίμου και οι άλλες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο, θα διαδραματίσουν ουσιαστικό ρόλο στη μετάβαση προς ένα πιο ευέλικτο, λιγότερο ευάλωτο, κατανεμημένο ενεργειακό σύστημα που θα ικανοποιεί τις ενεργειακές ανάγκες με έναν περιβαλλοντικά ευσυνηθισμένο, καθώς και πιο αποδοτικό και οικονομικό τρόπο. Αυτή η βαθιά μετάβαση του παγκόσμιου ενεργειακού συστήματος θα επιφέρει ουσιαστικές βελτιώσεις στον ενεργειακό διακρατικό χάρτη και μία επιταχυνόμενη απεξάρτηση του ενεργειακού μείγματος από τον άνθρακα, οδηγώντας σε σχετικά χαμηλές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στο κλίμα [308 , 309].

Το σενάριο B1 - H₂ βασίζεται στο σενάριο IIASA – B1 που αναπτύχθηκε ως ένα από τα σενάρια εκπομπών, τα οποία μελέτησε η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) [310], με νέες πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά των τεχνολογιών υδρογόνου. Το Σχήμα 5.3.3 προέρχεται και πάλι από το σενάριο B1 - H₂, ώστε να απεικονίσει τις τάσεις των παγκόσμιων μεριδίων αγοράς διαφόρων φορέων τελικής ενέργειας. Όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 5.3.3, το ενεργειακό μείγμα αλλάζει σημαντικά στην πορεία του 21^{ου} αιώνα, εφόσον η τάση προς καθαρότερους, πιο ευέλικτους και πρακτικά εφαρμόσιμους φορείς ενέργειας συνεχίζει ανεπηρέαστη. Τα στερεά καύσιμα, όπως ο γαιάνθρακας και η βιομάζα, αποσύρονται με σταδιακά βήματα από την αγορά ενέργειας. Τα προϊόντα επεξεργασίας αργού πετρελαίου, που αποτελούν τα κυρίαρχα καύσιμα σήμερα, υφίστανται αξιοσημείωτη μείωση στο μερίδιό τους. Οι κατανεμημένοι, μέσω δικτύων, φορείς ενέργειας όπως ο ηλεκτρισμός και το υδρογόνο, κυριαρχούν όλο και περισσότερο στο τελικό ενεργειακό μείγμα. Το υδρογόνο, συγκεκριμένα, ωθούμενο από τη διεξόδυση αποδοτικών τεχνολογιών για την τελική του χρήση, αυξάνει το μερίδιό του σε τέτοιο βαθμό ώστε να καταλαμβάνει το 49% περίπου της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας μέχρι το

τέλος του 21^{ου} αιώνα, κι έτσι καθίσταται ο κύριος φορέας ενέργειας [309]. Η σημερινή χρήση του υδρογόνου για παραγωγή ισχύος ανέρχεται στο 3% της κατανάλωσης ενέργειας, με ένα ρυθμό ανάπτυξης υπολογισμένο σε περίπου 5 -10% ετησίως [311].



Σχήμα 5.3.3: Εξέλιξη των μεριδίων ενεργειακών φορέων της παγκόσμιας αγοράς ενέργειας για την περίοδο 1990 – 2100, βάσει του B1 - H₂ σεναρίου [308].

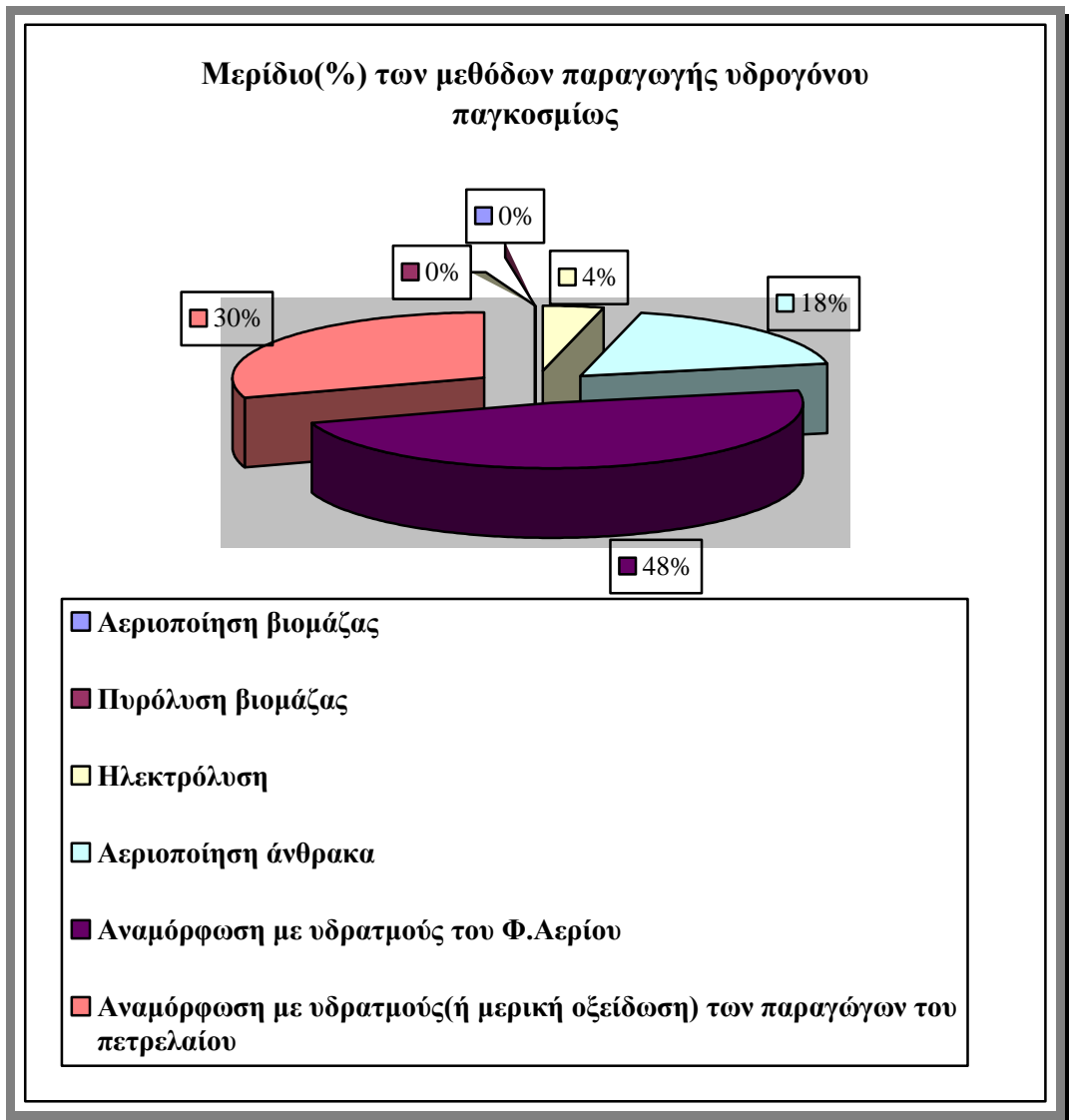
Πρόσφατα δεδομένα της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου από διάφορες πηγές δίνονται στον Πίνακα 5.3.1 [252]. Ποσοστιαία απεικόνιση των προαναφερθέντων δεδομένων δίνεται στο Σχήμα 5.3.4 και διαπιστώνεται ότι περίπου το 96% του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από τη μετατροπή των ορυκτών καυσίμων, όπως είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου (σε ποσοστό περίπου 48%), η αναμόρφωση με υδρατμούς των παραγώγων του πετρελαίου (σε ποσοστό περίπου 30%) και η αεριοποίηση άνθρακα (σε ποσοστό περίπου 18%) και μόλις το 4% του υδρογόνου παράγεται με ηλεκτρόλυση του νερού [252]. Η υψηλή συνεισφορά του φυσικού αερίου στην παραγωγή υδρογόνου οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο ότι

υπάρχουν μεγάλα αποθέματα μεθανίου διαθέσιμα σε βάθη ωκεανών, καθώς και σε διάφορες εκβιομηχανισμένες χώρες.

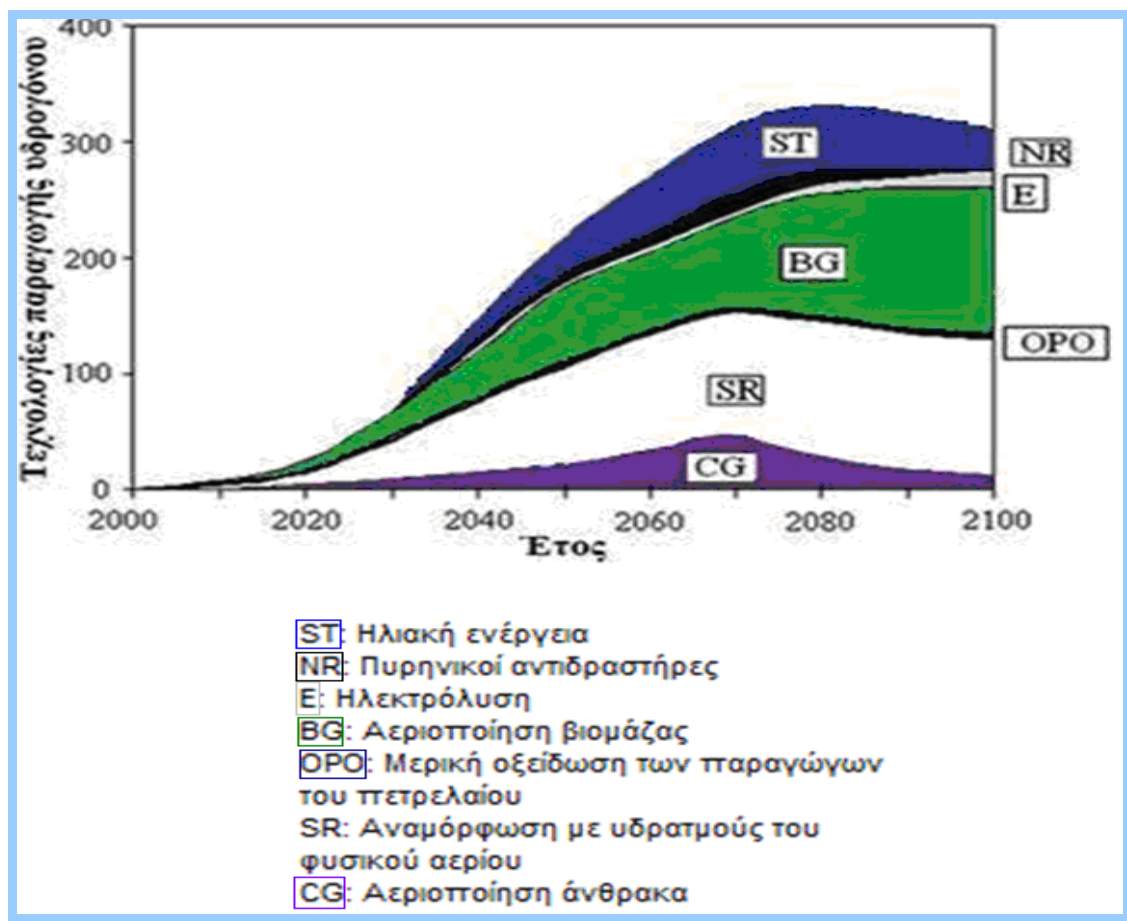
Το Σχήμα 5.3.5 δείχνει το παγκόσμιο μείγμα παροχής υδρογόνου για το σενάριο B1 - H₂. Εντούτοις, τις τελευταίες δεκαετίες του 21ου αιώνα, η ολοένα και αυξανόμενη παραγωγή από τη βιομάζα γίνεται η σημαντικότερη πηγή παροχής υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα. Αξιόλογη είναι, επίσης, η συνεισφορά της ηλιακής ενέργειας και -σε μικρότερη έκταση- η συνεισφορά της αεριοποίησης του άνθρακα [309].

Πίνακας 5.3.1: Ετήσια παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου, ανάλογα με την πηγή [252]

ΠΗΓΗ	ΔΙΣΕΚΑΤΟΜΜΥΡΙΑ ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΚΥΒΙΚΩΝ ΜΕΤΡΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ / ΕΤΟΣ (10 ⁹ Nm ³ H ₂ / year)
Φυσικό αέριο	240
Πετρέλαιο	150
Άνθρακας	90
Ηλεκτρόλυση	20
ΣΥΝΟΛΟ	500



Σχήμα 5.3.4: Μερίδιο, επί τοις εκατό, των μεθόδων παραγωγής H_2 ανά την υφήλιο [252]



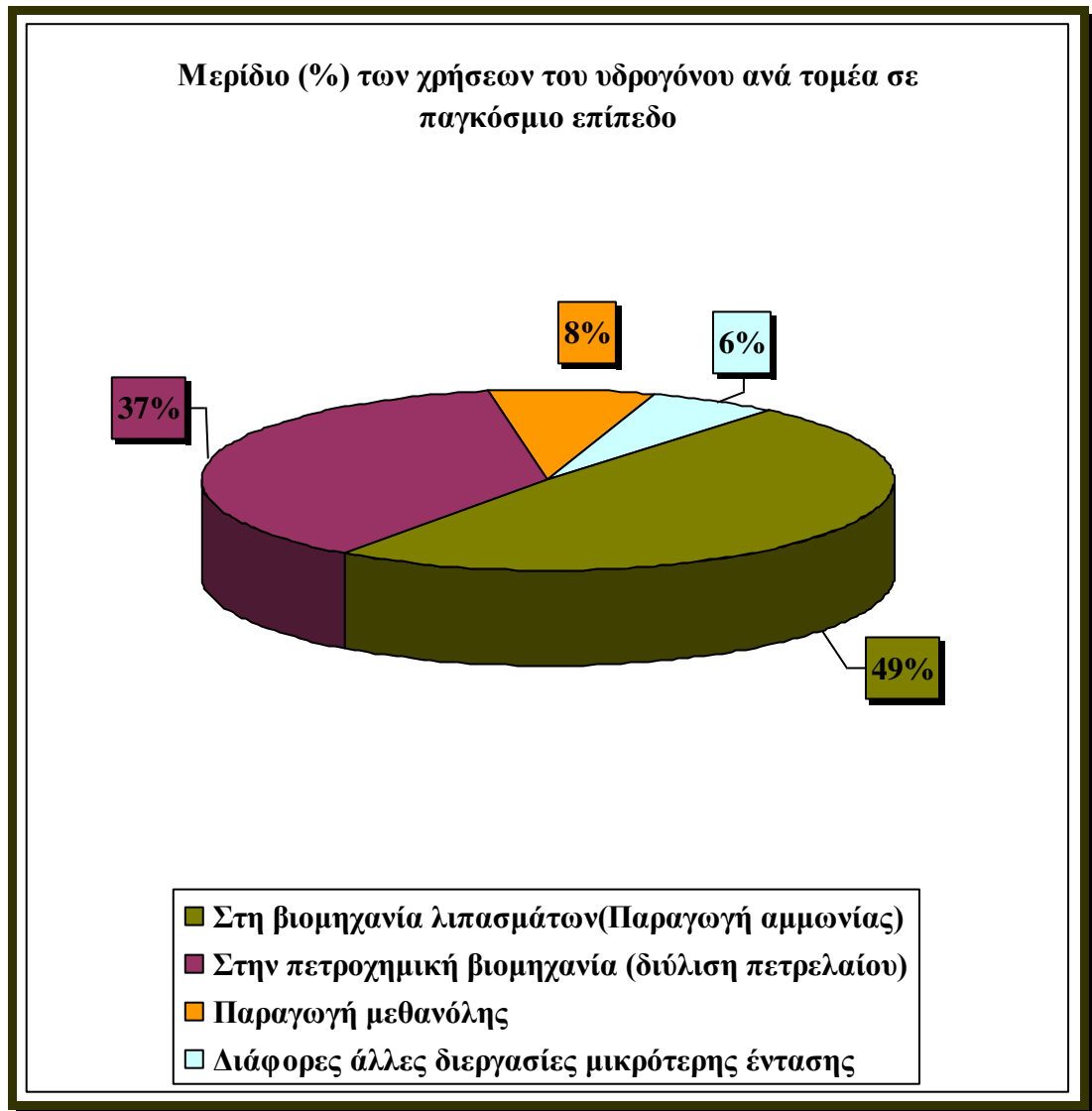
Σχήμα 5.3.5: Κατανομή της παραγωγής H₂ ανά τεχνολογία, σύμφωνα με το σενάριο B1 – H₂. Η αναμόρφωση με υδρατμούς του φυσικού αερίου και η αεριοποίηση της βιομάζας είναι οι κυριότερες τεχνολογίες [308].

Το 1985, η συνολική παγκόσμια κατανάλωση πετρελαίου ήταν 2807 εκατομμύρια τόνοι και το 2008 έφτασε τα 3928 εκατομμύρια τόνους, με μέσο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης περίπου 1.5% [312]. Τη σήμερα ημέρα, ο τομέας των μεταφορών -σε παγκόσμιο επίπεδο- εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τα καύσιμα που προέρχονται από παράγωγα του πετρελαίου. Ένα 20% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ προέρχονται από τον τομέα των μεταφορών, ο οποίος αντιπροσωπεύει περίπου το 60% της παγκόσμιας κατανάλωσης πετρελαίου [312]. Η κατακόρυφη αύξηση της τιμής του πετρελαίου, η πεπερασμένη υπόσταση των ορυκτών καυσίμων, οι ανησυχίες της παγκόσμιας κοινής γνώμης σχετικά με τις ολοένα και αυξανόμενες περιβαλλοντικές επιπτώσεις -ιδίως σε σχέση με τις εκπομπές των αερίων που συντελούν στο “Φαινόμενο του θερμοκηπίου”- καθώς και συναφή θέματα υγείας και ενεργειακής ασφάλειας, οδηγούν προς την κατεύθυνση της αναζήτησης νέων πηγών ενέργειας και εναλλακτικών τρόπων κίνησης μηχανοκίνητων οχημάτων [312 - 317]. Οι περιβαλλοντικές, οικονομικές και πολιτικές ανησυχίες δημιουργούν ένα

αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα. Τα βιοκαύσιμα αποτελούν φιλικά προς το περιβάλλον εναλλακτικά καύσιμα οχημάτων, καύσιμα που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σε κινητήρες εσωτερικής καύσης [318 - 320].

Το υδρογόνο μπορεί να διαδραματίσει σπουδαίο ρόλο στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, εφόσον παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και -όπως πολλοί συνεχίζουν να υποστηρίζουν- από πυρηνική ενέργεια. Ωστόσο, μέσω της παραγωγής υδρογόνου από αντιδραστήρες σε εργοστάσια πυρηνικής ενέργειας ελλοχεύουν τεράστιοι κίνδυνοι. Πιθανά ατυχήματα, όπως αυτά στο σταθμό “Νταϊτσί” στη Φουκουσίμα της Ιαπωνίας, μπορούν να οδηγήσουν σε απώλεια της ζωής χιλιάδων ανθρώπων και σε ανεπανόρθωτες για το περιβάλλον, τον άνθρωπο και τα ζώα συνέπειες. Κοντά στον προαναφερθέντα σταθμό, σημειώθηκε στις 11 Μάρτη του 2011 ισχυρός σεισμός ο οποίος συνοδεύτηκε από τσουνάμι που χτύπησε τις εγκαταστάσεις λίγες ώρες αργότερα. Λίγες μόνο ημέρες μετά τις γεωλογικές αναταράξεις, σημειώθηκαν εκρήξεις σε αντιδραστήρες του σταθμού και κατεγράφη διαρροή μεγάλης ποσότητας ραδιενέργειας στο περιβάλλον. Η κύρια αιτία που συνέτεινε στην καταστροφή των εγκαταστάσεων ήταν το πρόβλημα στο σύστημα ψύξης των αντιδραστήρων, ως αποτέλεσμα του ανεπαρκούς σχεδιασμού προστασίας για περίπτωση φυσικής καταστροφής τέτοιου μεγέθους, κι ενώ είχε παρθεί απόφαση να σταματήσει τη λειτουργία του ο σταθμός από τις αρχές του 2011 λόγω σοβαρών ελλείψεων. Συνεπώς, η παραγωγή υδρογόνου σε σταθμούς εργοστασίων πυρηνικής ενέργειας μπορεί να έχει -μέσω κάποιων λανθασμένων χειρισμών και αποφάσεων- το τίμημά της, και είναι βέβαιο πως αυτό θα είναι πολύ βαρύ.

Αν το υδρογόνο παράγεται από τα ορυκτά καύσιμα, είναι αναγκαίο να συλλέγεται το CO₂ που παράγεται και να αποθηκεύεται ούτως ώστε να συμβάλλει στην ουσιαστική μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, και με αυτόν τον τρόπο θα υφίσταται μία εδραιωμένη τεχνολογία έναντι των συμβατικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος στα οχήματα [321]. Το H₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως καύσιμο για άμεση καύση σε κινητήρα εσωτερικής καύσης είτε ως καύσιμο τροφοδοσίας σε μία κυψέλη καυσίμου [322]. Επί του παρόντος, ωστόσο, το H₂ χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία λιπασμάτων για την παρασκευή αμμωνίας (σε ποσοστό περίπου 49%) και στην πετροχημική βιομηχανία – διύλιση πετρελαίου (σε ποσοστό περίπου 37%) (Σχήμα 5.3.6) [323].



Σχήμα 5.3.6: Μερίδιο, επί τοις εκατό, των χρήσεων του H₂ ανά τομέα σε παγκόσμιο επίπεδο [323]

Το υδρογόνο είναι, επί του παρόντος, το πιο ακριβό από τις συμβατικές πηγές ενέργειας. Μακροπρόθεσμα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα γίνουν οι πιο σημαντικές πηγές για την παραγωγή υδρογόνου. Το υδρογόνο θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε μια μελλοντική ενεργειακή οικονομία, κυρίως ως μέσο αποθήκευσης και μεταφοράς των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με μη αδιάλειπτο χαρακτήρα (ήλιος και άνεμος). Πολλοί ειδικοί πιστεύουν ότι το υδρογόνο θα διαδραματίσει ένα σημαντικό ρόλο ως φορέας ενέργειας στη μελλοντική ενεργειακή εφοδιαστική αλυσίδα [325 - 327]. Υπάρχουν πολλές συμβατικές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου, όπως οι θερμοχημικές διεργασίες, η καταλυτική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων και η ηλεκτρόλυση του νερού, αλλά οι μέθοδοι αυτές δεν είναι οικονομικές και είναι ως επί το πλείστον μη ανανεώσιμες [328]. Η παραγωγή υδρογόνου από την ανανεώσιμη βιομάζα, έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με

εκείνη που προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα [329]. Η βιολογική παραγωγή του υδρογόνου ως ένα υποπροϊόν μεταβολισμού των μικροοργανισμών, είναι ένας συναρπαστικός νέος τομέας τεχνολογικής ανάπτυξης που προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής του υδρογόνου από μια ποικιλία ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η βιολογική παραγωγή του υδρογόνου παρέχει ένα εφικτό μέσο για τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου μειωμένου ρυπαντικού φορτίου και υψηλής απόδοσης, με αποτέλεσμα να θεωρείται ένας πολλά υποσχόμενος τρόπος παραγωγής υδρογόνου [330]. Η βιομάζα θα διαδραματίσει μελλοντικά σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια ενεργειακή σκηνή για παραγωγή ενέργειας και θερμότητας, αλλά και για την παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας και καυσίμων. Η σημαντικότερη μέθοδος μετατροπής της βιομάζας σε H_2 θα είναι η αεριοποίηση, καθώς το παραγόμενο αέριο μίγμα από την αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί τα ενδιάμεσα προϊόντα στον τομέα της υψηλής απόδοσης παραγωγής ενέργειας ή χρησιμοποιείται για τη σύνθεση χημικών προϊόντων και καυσίμων [331]. Η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί την απλούστερη και οικονομικότερη μέθοδο για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου [332].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Γενικά συμπεράσματα – Προτάσεις και προοπτικές για τις τεχνολογίες παραγωγής βιοϋδρογόνου

Τα βιοκαύσιμα, όπως επίσης και άλλα καύσιμα όπως το υγρό φυσικό αέριο, το υγροποιημένο φυσικό αέριο, το υγραέριο και το υδρογόνο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα εναλλακτικά καύσιμα για τις μεταφορές. Προσφάτως, το ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα είναι έντονο λόγω του αυξανόμενου κόστους των συμβατικών ενεργειακών τεχνολογιών και των περιβαλλοντικών προβλημάτων. Το υδρογόνο θεωρείται, σε πολλές χώρες, ως ένα σημαντικός εναλλακτικός ενεργειακός φορέας και μια “γέφυρα” προς ένα ενεργειακά αειφόρο μέλλον. Το υδρογόνο μπορεί να αποτελέσει έναν ενεργειακό φορέα που μπορεί να παρέχει ισχύ μηδενικής ρύπανσης και μηδενικού άνθρακα, για σταθερές και κινητές εφαρμογές.

Έχει διαπιστωθεί ότι το H₂ μπορεί να παραχθεί από μια μεγάλη ποικιλία πρωτογενών πηγών ενέργειας και μέσω διαφορετικών τεχνολογιών παραγωγής. Τη σήμερα ημέρα, περίπου όλο το υδρογόνο παράγεται μέσω της αναμόρφωσης με υδρατμούς. Το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από τις διαφορετικές πηγές διαφέρει πολύ, ανάλογα με το ύψος της πάγιας επένδυσης, του κόστους, της διαθεσιμότητας και της μεταφοράς της πρώτης ύλης, καθώς και της “ωριμότητας” της εκάστοτε τεχνολογίας. Εκτιμάται ότι στο μέλλον η βιομάζα μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική πηγή, βιώσιμου χαρακτήρα, για την παραγωγή υδρογόνου. Η βιομάζα, συγκεκριμένα, μπορεί να είναι μια επιλογή χαμηλού κόστους για ορισμένες χώρες. Επομένως, μια οικονομική διεργασία παραγωγής ενέργειας στην οποία τα γεωργικά υπολείμματα και διάφορες άλλες πηγές βιομάζας δεν θα μένουν ως απορρίμματα μετά τη χρήση τους, αλλά θα ανακυκλώνονται και θα παράγουν υδρογόνο, είναι δυνατόν να επιτευχθεί.

Πρόσφατες ενεργειακές πολιτικές θέτουν επίσης περιβαλλοντικά θέματα που περιλαμβάνουν φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες, με σκοπό να αυξήσουν την παροχή ενέργειας και να ενθαρρύνουν μια πιο καθαρή και μια αποδοτικότερη χρήση της ενέργειας, τη μείωση ρύπανσης του αέρα και τον περιορισμό του “Φαινομένου του Θερμοκηπίου” που οδηγεί στην παγκόσμια υπερθέρμανση και την κλιματική αλλαγή. Η βιομάζα (και ειδικότερα τα οργανικά υπολείμματα) προσφέρει έναν οικονομικό, φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο για παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου. Οι διεργασίες παραγωγής βιοϋδρογόνου, έχει αποδειχθεί πως είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον και είναι μικρότερης έντασης ενέργειας σε σχέση με τις

θερμοχημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες. Οποιαδήποτε πολιτική στηρίζει και ενθαρρύνει την παραγωγή βιοϋδρογόνου, οφείλει να παρέχει και τα κατάλληλα κίνητρα. Τα κίνητρα αυτά είναι:

- ✓ η σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής, διανομής και τελικής χρήσης του υδρογόνου
- ✓ η ενίσχυση αποτελεσματικών πολιτικών για αύξηση της απόδοσης και μείωση των εκπομπών του CO₂
- ✓ η βελτίωση του ενεργειακού εφοδιασμού και η σχετιζόμενη ασφάλεια.

Πολιτικές ενέργειες οφείλουν να μεριμνήσουν έτσι ώστε το κόστος παραγωγής H₂ να μειωθεί κατά 3 έως 10 φορές (ανάλογα με την τεχνολογία και τη διεργασία). Συγχρόνως, τα κίνητρα μείωσης των εκπομπών σε CO₂, παραδείγματος χάρη με κοστολόγηση 17–33 €/tCO₂ (ανάλογα με την τιμή των ορυκτών καυσίμων) θα βοηθούσαν ώστε το H₂ να καταστεί ως καύσιμο ανταγωνιστικότερο οικονομικά. Με τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο, θα μπορούσε να επιτευχθεί μια ελάττωση των αναμενόμενων αέριων εκπομπών κατά το ήμισυ έως το 2050.

Το ανανεώσιμο υδρογόνο αναμένεται ότι θα διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο μακροπρόθεσμα. Ο σχεδιασμός της μετάβασης προς τις τεχνολογίες παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου θα επηρεαστεί έντονα από την αρχική υποδομή που θα απαιτηθεί για να επιτρέψει σε ένα αρχικό στάδιο τη μαζική διείσδυσή του στην αγορά. Λόγω της διάρκειας ζωής μιας τυπικής εγκατάστασης (περίπου 20 έτη) για τον βασικό εξοπλισμό όπως οι συσκευές ηλεκτρόλυσης, οι σταθμοί ανεφοδιασμού ή οι μεγάλης κλίμακας αναμορφωτές, οι επιλογές που θα γίνουν στη σημερινή εποχή για τα μεγάλης κλίμακας επιδεικτικά έργα και η ακόλουθη φάση εισαγωγής στην αγορά, θα φέρουν τα πρώτα αποτελέσματα μετά το 2030. Ως εκ τούτου, μια μελλοντική ενεργειακή πολιτική οφείλει να εξετάσει το θέμα της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θεωρώντας ότι οι (συγκριτικά φτηνοί) ανανεώσιμοι ενεργειακοί πόροι είναι περιορισμένοι και υπάρχει ήδη ένας ισχυρός ανταγωνισμός μεταξύ των σταθερών χρηστών σε μερικές περιοχές, λόγω των υφιστάμενων νόμων και κινήτρων για την παραγωγή “πράσινης” ηλεκτρικής ενέργειας.

Βιβλιογραφία - Πηγές

- [1] Veziroglu TN, Sahin S. 21st century's energy: hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management* 2008;49:1820–31.
- [2] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, Dydo P. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:264.
- [3] Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002): 235–264
- [4] Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4013-29.
- [5] Balat M. Hydrogen in fueled systems and the Significance of hydrogen in vehicular transportation. *Energy Sources Part B* 2007;2:49-61.
- [6] Crane P, Scott DS. Efficiency and carbon dioxide emission analysis of pathways by which methane can provide transportation services. *Int J Hydrogen Energy* 1992;17:543–50.
- [7] Momirlan M and Veziroglu TN. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (2002): 141–179
- [8] Marban G and Valdes–Solis T. Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007): 1625–1637
- [9] Veziroglu T. *Hydrogen energy, part A*. New York (NY): Plenum Press; 1975.
- [10] Resini C, Arrighi L, Delgado MCH, Vargas MAL, Alemany LJ, Riani P, et al. Production of hydrogen by steam reforming of C3 organics over Pd–Cu/c-Al₂O₃ catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:13–9.
- [11] Yolcular S. Hydrogen production for energy use in European Union countries and Turkey. *Energy Source A* 2009;31:1329–37.
- [12] Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers Manage* 2008;49:2106–16.
- [13] Larsen H, Feidenhans'l R, Petersen, LS. Hydrogen and its competitors. Riso energy report 3, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark; November, 2004.
- [14] Balat M, Balat M. Political, economic and environmental impacts of biomass based hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3589–603.
- [15] Balat M. Development of worldwide green electricity in the past decade period. *Energy Sources Part B* 2009;4:17.
- [16] Forum for Agricultural Research in Africa (FARA). Bioenergy value chain research and development stakes and opportunities. FARA discussion paper, Burkina Faso; April 2008.

- [17] Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels. *Prog Energy Combust Sci* 2007;33:1.
- [18] Demirbas AH, Demirbas I. Importance of rural bioenergy for developing countries. *Energy Convers Manage* 2007;48:2386.
- [19] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers Manage* 2009;50:14.
- [20] Demirbas A. Production of combustible gas from triglycerides via pyrolysis. *Energy Source A* 2009;31:870–5.
- [21] Demirbas A. Present and future transportation fuels. *Energy Sources Part A* 2008;30:1473.
- [22] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 1–27.
- [23] D.L. King, K.P. Brooks, C.M. Fischer, L. Pederson, G. Rawlings, S.V. Stenkamp, W. TeGrotenhuis, R. Wegeng, G.A. Whyatt, in: Y. Wang, J.D. Holladay (Eds.), *Microreactor Technology and Process Intensification*, ACS, Washington DC (2005) pp. 119–128.
- [24] J. Rostrup-Nielsen, in: I.T. Horvath (Ed.), *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley Interscience, (2003) 4.
- [25] C.S. Song, *Catalysis Today* 77 (2002) 17–49.
- [26] M.W. Twigg (Ed.), *Catalyst Handbook*, Wolfe Publishing Ltd., London, 1989.
- [27] K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T.-B. Truong, P. Hottinger, A. Wokaum, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 289–293.
- [28] G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton (2003) pp. 5-1–5-23.
- [29] B. Sorensen, *Hydrogen and Fuel Cells Emerging Technologies and Applications*, Elsevier Academic Press, New York, 2005, p. 450.
- [30] P. Pietrogrande, M. Bezzeccheri, in: L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa (Eds.), *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York (1993) pp. 121–156.
- [31] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, *Catalysis Today* 77 (2002) 3–16.
- [32] A.M. Adris, B.B. Pruden, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 74 (1996) 177.
- [33] A.Y. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, W.A. Rogers, D. Qui, Y. Peng, *Chemical Engineering Science* 98 (2004) 575–581
- [34] Y. Wang, Y. Chin, R.T. Rozmiarek, J. Watson, A.L.Y. Tonkovich, *Catalysis Today* 98 (2004) 575–581.
- [35] J.R. Rostrup-Nielsen, *Journal of Catalysis* 31 (1973) 173.
- [36] J. Wei, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B* 188 (2004) 4094.
- [37] H. Song, L. Zhang, U.S. Ozkan, *Green Chemistry* 9 (2007) 686–694.

- [38] H. Song, L. Zhang, R.B. Watson, D. Braden, U.S. Ozkan, *Catalysis Today* 129 (2007) 346–354.
- [39] J.R.H. Ross, in: M.W. Roberts, J.M. Thomas (Eds.), *Surface and Defect Properties of Solids*, Chemical Society, London (1974) 34.
- [40] K. McHugh, *Hydrogen Production Methods*, MPR Associates Inc., 2005, p. 41.
- [41] Reijers HTJ, Roskam–Bakker DF, Dijkstra JW, de Smidt RP, de Groot A, van den Brink RW, *Hydrogen production through sorption enhanced reforming*. 1st European Hydrogen Energy Conference, Grenoble (2003)
- [42] Hufton J, Waldron W, Weigel S, Rao M, Nataraj S, Sircar S, *Sorption enhanced reaction process for the production of hydrogen*. Proceedings of the 2000 US Department of Energy Hydrogen Program Review, NREL/CP–570–28890 (2000).
- [43] Moller S, Kaucic D, Sattler S. *Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a cost study*. Proceedings of 2004 Solar Conference, July 11–14, Portland, Oregon, USA (2004)
- [44] D.L. Timm, Z.I. Onsan, *Catalysis Review* 43 (2001) 31–84.
- [45] K.L. Hohn, L.D. Schmidt, *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 53–68.
- [46] J.J. Krummenacher, K.N. West, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 332–343.
- [47] L. Pino, V. Recupero, S. Beninati, A.K. Shukla, M.S. Hegde, P. Bera, *Applied Catalysis A: General* 225 (2002) 63–75.
- [48] J.D. Holladay, Y. Wang, E. Jones, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4767–4789.
- [49] M. Krumpelt, *Fuel Processing Session Summary*, Baltimore, MD, 1999.
- [50] R.J. Bellows, *Technical Challenges for Hydrocarbon Fuel Reforming*, DOE, Baltimore, MD, 1999.
- [51] F. Joensen, J.R. Restrup-Neilsen, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 195–201.
- [52] D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson, *Fuel Processing Technology* 71 (2001) 139–148.
- [53] W.E. TeGrotenhuis, D.L. King, K.P. Brooks, B.J. Golladay, R.S. Wegeng, in: J.P. Baselt, U. Eul, R.S. Wegeng (Eds.), *Optimizing Microchannel Reactors by Trading-Off Equilibrium and Reaction Kinetics Through Temperature Management*, AIChE, New Orleans, LA, 2002, p. 18.
- [54] K.P. Brooks, J.M. Davis, C.M. Fischer, D.L. King, L.R. Pederson, G.C. Rawlings, V.S. Stenkamp, W. TeGrotenhuis, R.S. Wegeng, G.A. Whyatt, in: Y. Wang, J.D. Holladay (Eds.), *Microreactor Technology and Process Intensification*, ACS, Washington, DC (2005) pp. 238–257.
- [55] J. Patt, D.J. Moon, C. Phillips, L. Thompson, *Catalysis Letters* 65 (2000) 193–195.

- [56] B.D. Chandler, A.B. Schabel, L.H. Pignolet, *Journal of Catalysis* 193 (2000) 186–198.
- [57] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Applied Catalysis A* 215 (2001) 271.
- [58] S. Zhao, R.J. Gorte, *Catalysis Letters* 92 (2004) 75.
- [59] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607–631.
- [60] C. Song, X. Ma, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 207–238.
- [61] C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211–263.
- [62] X.-Z. Yu, Z.-G. Dong, X.-Q. Ren, J. Wang, Y.-R. Wang, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology* 33 (2005) 372–378.
- [63] P.T. Burnett, G.A. Huff, V.R. Pradhan, M. Hodges, J.A. Glassett, S.G. McDaniel, P. Hurst, *The European Refining Technology Conference, Rome, Italy, 2000*.
- [64] A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 123–129.
- [65] N. Muradov, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 320–324.
- [66] W. Wu, K. Yoshikawa, *JSME International Journal Series B-Fluids and Thermal Engineering* 45 (2002) 487–491.
- [67] A. Demirbas, G. Arin, *Energy Sources* 26 (2004) 1061–1069.
- [68] A. Demirbas, *Energy Sources* 25 (2003) 67–75.
- [69] A. Demirbas, *Energy Sources* 27 (2005) 1313–1319.
- [70] J. Yi Zheng, G. Chao, H. Wen Kuang, Z. Yanqiu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, L. Chi Young, S. Acquah, H. Kroto, D.R.M. Walton, *Carbon* 43 (2005) 1944–1953.
- [71] A.P. Karaeva, V.Z. Mordkovich, V.F. Tretyakov, *Solid Fuel Chemistry* 39 (2005) 61–76.
- [72] Y.-S. Guo, W.-J. Fang, R.-S. Lin, *Zhejiang Daxue Xuebao (Gongxue Ban)/Journal of Zhejiang University (Engineering Science)* 39 (2005) 538–541.
- [73] I.I. Salakhov, A.M. Ekimova, A.S. Eiyatdinov, I.N. Diyarov, K.K. Gil'manov, A.R. Shangareeva, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 41 (2005) 386–394.
- [74] F.G. Zhagfarov, N.A. Grigor'Eva, A.L. Lapidus, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 41 (2005) 141–145.
- [75] M.A. Tsadkin, S.V. Kolesov, R.R. Khabibullin, R.N. Gimaev, *Petroleum Chemistry* 45 (2005) 107–117.
- [76] L. Li, G. Jinsen, X. Chunming, M. Xianghai, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 155–161.
- [77] X.-H. Meng, J.-S. Gao, L. Li, C.-M. Xu, *Petroleum Science and Technology* 22 (2004) 1327–1341.

- [78] Y.-S. Guo, L. He, W.-J. Fang, R.-S. Lin, Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology 31 (2003) 300.
- [79] S.Wang, Z. Luo, C.Yu, Y. Liao, J.Hong, K.Cen, L.Dong, Energy and the Environment— Proceedings of the International Conference on Energy and the Environment, Flash Pyrolysis of Biomass for Bio-oil in a Fluidized Bed Reactor, Shanghai Scientific and Technical Publishers, Shanghai, China, 2003, pp. 245–250.
- [80] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, International Journal of Global Energy Issues 21 (2004) 154–178.
- [81] Z. Yan, L. Chen, H. Wang, Xuebao Huagong/Journal of Chemical Industry and Engineering (China) 57 (2006) 1432–1437.
- [82] T. Hammer, T. Kappes, M. Baldauf, Catalysis Today 89 (2004) 5–14.
- [83] R.B. Biniwale, A. Mizuno, M. Ichikawa, Applied Catalysis A: General 276 (2004) 169–177.
- [84] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 1131–1137.
- [85] C.J. O'Brien, S. Hochgreb, A. Rabinovich, L. Bromberg, D.R. Cohn, in: Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Hydrogen Production via Plasma Reformers, IEEE, Piscataway, NJ, USA/Washington, DC, USA, 1996, pp. 1747–1752.
- [86] O. Mutaf-Yardimci, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, L.A. Kennedy, International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 1109–1111.
- [87] T. Paulmier, L. Fulcheri, Chemical Engineering Journal 106 (2005) 59–71.
- [88] Y. Matsui, S. Kawakami, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, Energy and Fuels 19 (2005) 1561–1565.
- [89] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, International Journal of Hydrogen Energy 22 (1997) 83–94.
- [90] A. Czernichowski, P. Czernichowski, K. Wesolowska, Fuel Cell Science, Engineering and Technology—2004, Plasma-Catalytical Partial Oxidation of Various Carbonaceous Feeds into Synthesis Gas, American Society of Mechanical Engineers, New York, United States/Rochester, NY, United States, 2004, pp. 669–676.
- [91] H. Sekiguchi, Y. Mori, Thin Solid Films, Steam Plasma Reforming Using Microwave Discharge, Elsevier, Jeju Island, South Korea, 2003, pp. 44–48.
- [92] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 171–186.
- [93] N. Boukis, V. Diem, W. Habicht, E. Dinjus, Industrial and Engineering Chemistry Research 42 (2003) 728–735.
- [94] R.D. Cortright, 2005 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (IEEE Cat. No. 05EX1117C), Hydrogen generation from biomass-derived compounds utilizing aqueous-phase reforming, IEEE, Chicago, IL, USA, 2006, 3 pp.
- [95] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, Nature 418 (2002) 964–967.

- [96] R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Angewandte Chemie–International Edition* 42 (2003) 4068–4071.
- [97] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 13–26.
- [98] D.C. Elliott, G.G. Neuenschwander, T.R. Hart, R.S. Butner, A.H. Zacher, M.H. Engelhard, J.S. Young, D.E. McCready, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 1999–2004.
- [99] G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Angewandte Chemie–International Edition* 43 (2004) 1549–1551.
- [100] G.W. Huber, J.A. Dumesic, An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, *Catalysis Today* (2006) 119–132 (Elsevier, Amsterdam, Netherlands).
- [101] G.W. Huber, J.W. Shabaker, S.T. Evans, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 226–235.
- [102] J.M.L. Penninger, M. Rep, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1597–1606.
- [103] J.W. Shabaker, J.A. Dumesic, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 3105–3112.
- [104] J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.R. Davda, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Catalysis Letters* 88 (2003) 1–8.
- [105] J.W. Shabaker, D.A. Simonetti, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 67–76.
- [106] J.D. Taylor, C.M. Herdman, B.C. Wu, K. Wally, S.F. Rice, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1171–1178.
- [107] M.B. Valenzuela, C.W. Jones, P.K. Agrawal, *Energy and Fuels* 20 (2006) 1744–1752.
- [108] F. Xie, X. Chu, H. Hu, M. Qiao, S. Yan, Y. Zhu, H. He, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang, *Journal of Catalysis* 241 (2006) 211–220.
- [109] R.D. Cortright, L. Bednarova, Hydrogen Generation from Biomass-Derived Carbohydrates via Aqueous Phase Reforming (APR) Process, in: J. Milliken (Ed.), U.S. Department of Energy Hydrogen Program FY2007 Annual Progress Report, U.S. Department of Energy, Washington DC, 2007, pp. 56 -59.
- [110] B. Rozmiarek, in: J. Milliken (Ed.), Hydrogen Generation from Biomass-Derived Carbohydrates via Aqueous Phase Reforming Process, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2008, p. PD-6.
- [111] L.R. Arana, S.B. Schaevitz, A.J. Franz, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, *Journal of Microelectromechanical Systems* 12 (2003) 600–611.
- [112] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Catalysis Today* 77 (2002) 65–78.
- [113] R. Metkemeijer, P. Achard, *Journal of Power Sources* 49 (1994) 271–282.

- [114] A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos, J. Van Herle, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 342–348.
- [115] C.J. Call, M.R. Powell, M. Fountain, A.S. Chellappa, in: S. Pan (Ed.), *Ammonia-Based Hydrogen Generation for Portable Power*, The Knowledge Foundation, Washington, DC, 2001.
- [116] B. Chachuat, A. Mitsos, P.I. Barton, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 4535–4556.
- [117] K. Gardner, *Portable Fuel Cells for Military Applications*, Washington, DC, 2001.
- [118] L.P. Magellan, *Magellan*, <http://www.magellanlp.com/>, 2008.
- [119] F.A. Uribe, T.A. Zawodzinski, *The Effects of Fuel Impurities on PEM Fuel Cell Performance*, Electrochemical Society, San Francisco, CA, 2001 (Abs. 339).
- [120] J.M. Norbeck, J.W. Heffel, T.D. Durbin, B. Tabbara, J.M. Bowden, M.C. Montani, *Hydrogen Fuel for Surface Transportation*, Society of Automotive Engineers Inc., Warrendale, PA, 1996, p. 548.
- [121] J. Turner, G. Sverdrup, M.K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R.J. Evans, D. Blake, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2008) 379–407.
- [122] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 28–34.
- [123] S.A. Grigoriev, V.I. Poremsky, V.N. Fateev, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 171–175.
- [124] H. Janssen, J.C. Bringmann, B. Emonts, V. Schroeder, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 759–770
- [125] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1443–1450.
- [126] Z. Yumurtaci, E. Bilgen, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 687–693.
- [127] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, *Solar Energy* 78 (2005) 581–592.
- [128] P.B. Scott, *Fuel Cell Review* 2 (2005) 21–25.
- [129] P.A. Erickson, D.Y. Goswami, in: *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Hydrogen from solar energy: an overview of theory and current technological status*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Savannah, GA, United States, 2001, pp. 573–580.
- [130] National Academy of Science, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, National Academies Press, Washington, DC, 2004.
- [131] J. Wills, *Fuel Cell Review* 2 (2006) 23–26.

- [132] R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, Nuclear Engineering and Design 233 (2004) 363–375.
- [133] V. Utgikar, T. Thiesen, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 939–944.
- [134] D.Y. Goswami, S.T. Mirabal, N. Goel, H.A. Ingley, Fuel Cell Science, Engineering and Technology, A review of hydrogen production technologies, American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, United States/Rochester, NY, United States, 2003, pp. 61–74.
- [135] K.R. Schultz, Fusion Science and Technology 44 (2003) 393–399.
- [136] N.G. Worley, Gas Engineering and Management 17 (1977) 371–383.
- [137] S.Z. Baykara, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1451–1458.
- [138] S. Licht, Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 4253–4260.
- [139] S. Yalcin, International Journal of Hydrogen Energy 14 (1989) 551–561.
- [140] G. Tao, S. Bandopadhyay, H. Anderson, R. Brow, A. Virkar, Development of a novel efficient solid-oxide hybrid for co-generation of hydrogen and electricity using nearby resources for local applications, in: J. Milliken (Ed.), Annual DOE Hydrogen Program Progress Report, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2007, pp. 82–86.
- [141] A. Steinfeld, Solar Energy 78 (2005) 603–615.
- [142] J.E. Funk, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 185–190.
- [143] U.S. Department of Energy Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, U.S. Department of Energy, 2007.
- [144] M. Lewis, M. Serban, J. Basco, J. Figueroa, Low Temperature Thermochemical Cycle Development, Chicago, IL, 2003.
- [145] J. Turner, T. Deutsch, J. Head, P. Vallett, Photoelectrochemical water systems for H₂ production, in: DOE Hydrogen Program Annual Merit Review, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2007, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/pd_10_turner.pdf.
- [146] J. Akikusa, S.U.M. Khan, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 863–870.
- [147] L.G. Arriaga, A.M. Fernandez, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 27–31.
- [148] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 2011–2075.
- [149] Turner J, Photo electrochemical water splitting. http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/pdfs/15_nrel_john_turner.pdf , (2003).

- [150] M. Gratzel, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 8 (2000) 171–185.
- [151] Tanksale A, Beltramini JN, Lu GM. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:166–82.
- [152] Caglar A, Demirbas A. Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. Energy Convers Manage 2002;43:489–97.
- [153] Balat M. Hydrogen-rich gas production from biomass via pyrolysis and gasification processes and effects of catalyst on hydrogen yield. Energy Source A 2008;30:552–64.
- [154] Yan Q, Lu Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water. Energy Convers Manage 2006;47:1515–28.
- [155] Demirbas A. Hydrogen production from carbonaceous solid wastes by steam reforming. Energy Source A 2008;30:924–31.
- [156] Balat M, Balat M, Kirtay E, Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: gasification systems. Energy Convers Manage 2009;50:3158–68.
- [157] Swami SM, Chaudhari V, Kim DS, Sim SJ, Abraham MA. Production of hydrogen from glucose as a biomass simulant: integrated biological and thermochemical approach. Ind Eng Chem Res 2008;47:3645–51.
- [158] Cheong DY, Hansen CL. Bacterial stress enrichment enhances anaerobic hydrogen production in cattle manure sludge. Appl Microbiol Biotechnol 2006;72:635–43.
- [159] Wu K, Chang JS. Batch and continuous fermentative production of hydrogen with anaerobic sludge entrapped in a composite polymeric matrix. Process Biochem 2007;42:279–84.
- [160] Ming L, Nanqi R, Aijie W. Hydrogen production efficiency of mixed-culturing bacteria with non-immobilized technology in a hydrogen-producing bioreactor. In: VII. Latin American workshop and symposium on anaerobic digestion, Merida, Mexico; October 22–25, 2002.
- [161] Demirbas A. Thermochemical conversion of mosses and algae to gaseous products. Energy Source A 2009;31:746–53.
- [162] Balat H. Prospects of biofuels for a sustainable energy future: a critical assessment. Energy Educ Sci Technol A 2010;24:85–111.
- [163] Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chem Eng J 2003;91:87–102.
- [164] Encinar JM, Beltran FJ, Ramiro A, Gonzalez JF. Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. Fuel Process Technol 1998;55:219–33.
- [165] Elliot DC, Beckman D, Bridgwater AV, Diebold JB, Gevert SB, Solantausta Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990. Energy Fuels 1991;5:399–410.

- [166] Balat M. New biofuel production technologies. *Energy Educ Sci Technol A* 2009;22:147–61.
- [167] Ni M, Leung DYC, Leung MKH, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technol* 2006;87:461–72.
- [168] Demirbas A. Partial hydrogenation effect of moisture contents on the combustion oils from biomass pyrolysis. *Energy Source A* 2008;30:508–15.
- [169] Demirbas A. Hydrogen-rich gases from biomass via pyrolysis and air–steam gasification. *Energy Source A* 2009;31:1728–36.
- [170] Demirbas A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Convers Manage* 2002;43:897–909.
- [171] Caglar A, Demirbas A. Hydrogen-rich gas mixture from olive husk via pyrolysis. *Energy Convers Manage* 2002;43:109–17.
- [172] Demirbas A. Hydrogen production via pyrolytic degradation of agricultural residues. *Energy Source A* 2005;27:769–75.
- [173] Berman A, Karn RK, Epstein M. Kinetics of steam reforming of methane on Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides. *Appl Catal A: Gen* 2005;282:73–83.
- [174] Galdamez JM, Garcia L, Bilbao R. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni–Al catalysts. Acetic acid as a model compound. *Energy Fuels* 2005;19:1133–42.
- [175] Vagia EC, Lemonidou AA. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:212–23.
- [176] Wu C, Yan Y, Li T, Qi W. Preparation of hydrogen through catalytic steam reforming of bio-oil. *Chin J Process Eng* 2007;7:1114–9.
- [177] Evans RJ, Chornet E, Czernik S, Feik C, French R, Phillips S, et al. Renewable hydrogen production by catalytic steam reforming of peanut shells pyrolysis products. *ACS Div Fuel Chem* 2003;48:594–5.
- [178] Nath K, Das D. Hydrogen from biomass. *Curr Sci* 2003;85:265–71.
- [179] Demirbas MF. Technological options for producing hydrogen from renewable resources. *Energy Source A* 2006;28:1215–23.
- [180] Yoon SJ, Choi YC, Lee JG. Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming. *Energy Convers Manage* 2010;51:42–7.
- [181] Stevens DJ. Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems. NREL subcontractor report: NREL/SR-510-29952, Golden, Colorado; August, 2001.
- [182] Stassen HEM, Knoef HAM. Small scale gasification systems. The Netherlands: Biomass Technology Group, University of Twente; 1993.
- [183] Balat M. Sustainable transportation fuels from biomass materials. *Energy Educ Sci Technol* 2006;17:83–103.

- [184] Demirbas A. Converting biomass derived synthetic gas to fuels via Fisher-Tropsch synthesis. *Energy Source A* 2007;29:1507–12.
- [185] Cobb JT. Production of synthesis gas by biomass gasification. In: *Proceedings of the 2007 spring national AIChE meeting, Houston, Texas; April 22–26, 2007.*
- [186] Lv P, Yuan Y, Wu C, Ma L, Chen Y, Tsubaki N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. *Energy Convers Manage* 2007;48:1132–9.
- [187] Chaudhari ST, Dalai AK, Bakhshi NN. Production of hydrogen and/or syngas ($H_2 + CO$) via steam gasification of biomass-derived chars. *Energy Fuels* 2003;17:1062–7.
- [188] Wei L, Xu S, Zhang L, Liu C, Zhu H, Liu S. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32: 24–31.
- [189] Demirbas A. Thermochemical conversion of hazelnut shell to gaseous products for production of hydrogen. *Energy Source A* 2005;27:339–47.
- [190] Kriengsak SN, Buczynski R, Gmurczyk J, Gupta AK. Hydrogen production by high-temperature steam gasification of biomass and coal. *Environ Eng Sci* 2009;26:739–44.
- [191] Demirbas MF. Producing hydrogen from biomass via non-conventional processes. *Energy Explor Exploit* 2004;22:225–33.
- [192] Demirbas MF. Hydrogen from various biomass species via pyrolysis and steam gasification processes. *Energy Source A* 2006;28:245–52.
- [193] Wu W, Kawamoto K, Kuramochi H. Hydrogen-rich synthesis gas production from waste wood via gasification and reforming technology for fuel cell application. *J Mater Cycles Waste Manage* 2006;8:70–7.
- [194] Rabah MA, Eldighidy SM. Low cost hydrogen production from waste. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14:221–7.
- [195] Demirbas A. Hydrogen production from biomass by gasification process. *Energy Source A* 2002;24:59–68.
- [196] Dupont C, Boissonnet G, Seiler JM, Gauthier P, Schweich D. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel* 2007;86:32–40.
- [197] Maschio G, Lucchesi A, Stoppato G. Production of syngas from biomass. *Bioresour Technol* 1994;48:119–26.
- [198] Demirbas A. Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor. *Energy Convers Manage* 2002;43:877–84.
- [199] Lv P, Chang J, Wang T, Fu Y, Chen Y. Hydrogen-rich gas production from biomass catalytic gasification. *Energy Fuels* 2004;18:228–33.
- [200] Corte P, Lacoste C, Traverse JP. Gasification and catalytic conversion of biomass by flash pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 1985;7:23–35.
- [201] Minowa T, Inoue S. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. *Renew Energy* 1999;16:1114–7.

- [202] Demirbas A, Caglar A. Catalytic steam reforming of biomass and heavy oil residues to hydrogen. *Energy Educ Sci Technol* 1998;1:45–52.
- [203] Luo S, Xiao B, Guo X, Hu Z, Liu S, He M. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: influence of particle size on gasification performance. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1260–4.
- [204] Demirbas A. Characterization of products from two lignite samples by supercritical fluid extraction. *Energy Source A* 2004;26:933–9.
- [205] Demirbas A. Diesel-like fuel from tallow by pyrolysis and supercritical water liquefaction. *Energy Source A* 2009;31:824–30.
- [206] Lu YJ, Guo LJ, Ji CM, Zhang XM, Hao XH, Yan QH. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:822–31.
- [207] Guo LJ, Lu YJ, Zhang XM, Ji CM, Guan Y, Pei AX. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study. *Catal Today* 2007;129:275–86.
- [208] Yan Q, Guo L, Lu Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water. *Energy Convers Manage* 2006;47:1515–28.
- [209] Demirbas A. Biorefineries: current activities and future developments. *Energy Convers Manage* 2009;50:2782–801.
- [210] Demirbas A. *Biohydrogen: for future engine fuel demands*. London: Springer-Verlag; 2009.
- [211] Modell M. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water. In: Overend RP, Milne TA, editors. *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science; 1985. p. 95–119.
- [212] Elliott DC, Sealock J, Baker EG. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gasification. *Ind Eng Chem Res* 1993;32:1542–8.
- [213] Schmieder H, Abeln J, Boukis N, Dinjus E, Kruse A, Kluth M, et al. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. *J Supercrit Fluids* 2000;17:145–53.
- [214] Kruse A, Meier D, Rimbrecht P, Shacht M. Gasification of pyrocatachol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide. *Ind Eng Chem Res* 2000;39:4842–8.
- [215] Wang D, Czernik S, Montane D, Mann M, Chornet E. Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions. *Ind Eng Chem Res* 1997;36:1507–18.
- [216] Das D, Veziroglu TN. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:13–28.
- [217] Demirbas A. Biohydrogen generation from organic waste. *Energy Source A* 2008;30:475–82.

- [218] Li J, Li B, Zhu G, Ren N, Bo L, He J. Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen producing bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR). *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3274–83.
- [219] Zhi X, Yang H, Yuan Z, Shen J. Bio-hydrogen production of anaerobic bacteria in reverse micellar media. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4747–54.
- [220] Nath K, Das D. Biohydrogen production as a potential energy resource – present state-of-art. *J Sci Ind Res* 2004;63:729–38.
- [221] Kotay SM, Das D. Biohydrogen as a renewable energy resource – prospects and potentials. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:258–63.
- [222] Das D, Khanna N, Veziroglu TN. Recent developments in biological hydrogen production processes. *Chem Ind Chem Eng Q* 2008;14:57–67.
- [223] Loubette N, Junker M. State of the art of biological hydrogen production processes. In: *Proceedings of 16th world hydrogen energy conference, Lyon, France; June 13–16, 2006.*
- [224] Das D, Dutta T, Nath K, Kotay SM, Das AK, Veziroglu TN. Role of Fehydrogenase in biological hydrogen production. *Curr Sci* 2006;90:1627–37
- [225] Benemann JR. Hydrogen production by microalgae. *J Appl Phycol* 2000;12:291–300.
- [226] Yu J, Takahashi P. Biophotolysis-based hydrogen production by cyanobacteria and green microalgae. In: Mendez-Vilas A, editor. *Communicating current research and educational topics and trends in applied in microbiology.* Badajoz: Formatex Publishing; 2007. p. 79–89.
- [227] Melis A, Zhang L, Forestier M, Ghirardi ML, Seibert M. Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiol* 2000;122:127–36.
- [228] Resnick RJ. The economics of biological methods of hydrogen production. Master thesis, Massachusetts Institute of Technology, Sloan School of Management, Management of Technology Program; 2004.
- [229] Manish S, Banerjee R. Comparison of biohydrogen production processes. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:279–86.
- [230] Hallenbeck PC, Benemann JR. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:1185–93.
- [231] Balat M. Production of hydrogen via biological processes. *Energy Source A* 2009;31:1802–12.
- [232] Levin DB, Pitt L, Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:173–85.
- [233] Fedorov AS, Tsygankov AA, Rao KK, Hall DO. Hydrogen photoproduction by *Rhodobacter sphaeroides* immobilised on polyurethane foam. *Biotechnol Lett* 1998;20:1007–9.

- [234] Gadhamshetty V, Sukumaran A, Nirmalakhandan N, Myint MT. Photofermentation of malate for biohydrogen production – a modeling approach. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2138–46.
- [235] O-Thong S, Prasertsan P, Karakashev D, Angelidaki I. Thermophilic fermentative hydrogen production by the newly isolated *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* PSU-2. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:1204–14.
- [236] Ren N, Li J, Li B, Wang Y, Liu S. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:2147–57.
- [237] Hawkes FR, Dinsdale R, Hawkes DL, Hussy I. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:1339–47.
- [238] Nath K, Das D. Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. *Appl Microbiol Biotechnol* 2004;65:520–9.
- [239] Tao Y, Chen Y, Wu Y, He Y, Zhou Z. High hydrogen yield from a two-step process of dark- and photo-fermentation of sucrose. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:200–6.
- [240] Ozgur E, Uyar B, Ozturk Y, Yucel M, Gunduz U, Eroglu I. Biohydrogen production by *Rhodobacter capsulatus* on acetate at fluctuating temperatures. *Resour Conservat Recycl* 2010;54:310–4.
- [241] Nath K, Muthukumar M, Kumar A, Das D. Kinetics of two-stage fermentation process for the production of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:1195–203.
- [242] Kapdan IK, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzym Microb Technol* 2006;38:569–82.
- [243] Dutton G, Bristow A, Page M, Kelly C, Watson J, Tetteh A. The hydrogen energy economy: its long-term role in greenhouse gas reduction. Tyndall centre final report, project no. IT1. 26; January 2005. p. 8–89.
- [244] Tseng P, Lee J, Friley P. Hydrogen economy: opportunities and challenges. *Energy* 2005;30:2703.
- [245] Uhrig RE. Transportation systems: hydrogen-fueled. In: Capehart BL, editor. *Encyclopedia of energy engineering and technology*. Taylor & Francis Group; September 28, 2007.
- [246] Richter S, Wagner U. R&D towards provision of hydrogen. In: Report on research and development of energy technologies. IUPAP Working Group on Energy; October 6, 2004. p. 214–22.
- [247] Karapinar Kapdan I, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb Technol* 2006;38: 569.
- [248] Demirbas A. Hydrogen production from carbonaceous solid wastes by steam reforming. *Energy Sources Part A* 2008;30:924.
- [249] Roan V, Betts D, Twining A, Dinh K, Wassink P, Simmons T. Investigation of the feasibility of coal-based methanol for application in transportation fuel cell systems. Georgetown University advanced vehicle development program, final report, Florida; April, 2004.

- [250] Williams RB, Kornbluth K, Erickson PA, Jenkins BM, Gildart MC. Estimates of hydrogen production potential and costs from California landfill gas. In: Proceedings of 15th European biomass conference & exhibition, Berlin, Germany; May 7–11, 2007.
- [251] Rothwell G, Williams K. Is nuclear power more competitive producing electricity or hydrogen? *Int J Nuclear Hydrogen Prod Appl* 2006;1:154
- [252] Lipman TE. What will power the hydrogen economy? Present and future sources of hydrogen energy. Analysis and report prepared for The Natural Resources Defense Council, Institute of Transportation Studies, publication no. UCD-ITS-RR-04-10. USA: University of California; July 12, 2004.
- [253] Padro CEG, Putsche V. Survey of the economics of hydrogen technologies. Colorado: National Renewable Energy Laboratory; September, 1999. Technical report, NREL/TP-570-27079.
- [254] National Research Council (NRC). The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs [Chair: Ramage MP]. Washington: National Academies Press; 2004.
- [255] Zuttel A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* 2004;91:157.
- [256] Dasgupta D, Mondal K, Wiltowski T. Robust, high reactivity and enhanced capacity carbon dioxide removal agents for hydrogen production applications. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:303.
- [257] Audus H, Kaarstad O, Kowal M. Decarbonisation of fuels: hydrogen as an energy carrier. In: Proceedings of 11th world hydrogen energy conference, Stuttgart, Germany; June 23–28, 1996.
- [258] Muradov N. Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels. In: Proceedings of the 2002 US DOE hydrogen review, NREL/CP-570-30535; February 11, 2002.
- [259] Muradov N. Hydrogen from fossil fuels without CO₂ emissions. In: Padro CEG, Lau F, editors. *Advances in hydrogen energy*. US: Springer; 2002. p. 1–pp16.
- [260] Demirbas A. Political, economic and environmental impacts of biohydrogen. *Soc Polit Econ Cult Res* 2009;1:27.
- [261] Norman K. Interim report: feasibility of microscale glucose reforming for renewable hydrogen. SANDIA report no. SAND2007-1713. New Mexico, California: Sandia National Laboratories; March 2007.
- [262] Nath K, Das D. Hydrogen from biomass. *Curr Sci* 2003;85:265
- [263] Hamelinck CN, Faaij APC. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *J Power Sources* 2002;111:1.
- [264] Sarkar S, Kumar A. A review of techno-economics of biohydrogen production technologies. In: 2007 ASABE annual international meeting, Minneapolis, Minnesota; June 17–20, 2007.
- [265] Spath PL, Mann MK, Amos WA. Update of hydrogen from biomass: determination of the delivered cost of hydrogen. National Renewable Energy Laboratory milestone report, NREL/MP-510-33112. Golden, Colorado; December 2003.

- [266] Ni M, Leung DYC, Leung MKH, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technol* 2006;87:461.
- [267] Spath PL, Lane JM, Mann MK. Technoeconomic analysis of options for producing hydrogen from biomass. In: *Proceedings of the fifth international biomass conference of the Americas*, Orlando, Florida; 2001.
- [268] Rabah MA, Eldighidy SM. Low cost hydrogen production from waste. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14:221.
- [269] Demirbas A. *Biohydrogen for future engine fuel demands*. London, England: Springer; 2009.
- [270] Demirbas A, Caglar A. Catalytic reforming of biomass and heavy oil residues to hydrogen. *Energy Edu Sci Technol* 1998;1:45.
- [271] Demirbas A. *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. London, England: Springer; 2008.
- [272] Lutsey NP, Sperling D. *Transportation and greenhouse gas mitigation*. London: United Nations Environment Programme (UNEP); January 2008. p. 191–94.
- [273] Kim S, Dale BE. Life cycle assessment of various cropping systems utilized for producing biofuels: bioethanol and biodiesel. *Biomass Bioenergy* 2005;29:426.
- [274] Demirbas A. Economic and environmental impacts of the liquid biofuels. *Energy Edu Sci Technol* 2008;22:37.
- [275] El-Osta W, Zeghlam J. Hydrogen as a fuel for the transportation sector: possibilities and views for future applications in Libya. *Appl Energy* 2000;65:165.
- [276] Plass HJ, Barbur F, Miller HP, Veziroglu TN. Economics of hydrogen as a fuel for surface transportation. *Int J Hydrogen Energy* 1990;15:663.
- [277] Balat M. Hydrogen in fueled systems and the significance of hydrogen in vehicular transportation. *Energy Sources Part B* 2007;2:49.
- [278] Derwent R, Simmonds P, O'Doherty S, Manning A, Collins W, Stevenson D. Global environmental impacts of the hydrogen economy. *Int J Nucl Hydrogen Prod Appl* 2006;1:57.
- [279] Ma J, Su Y, Zhou Y, Zhang Z. Simulation and prediction on the performance of a vehicle's hydrogen engine. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:177.
- [280] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers Manage* 2009;50:14.
- [281] Demirbas A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 2007;35:4661.
- [282] Demirbas A. Energy priorities and new energy strategies. *Energy Edu Sci Technol* 2006;16:53.
- [283] Demirbas A. Global biofuel strategies. *Energy Edu Sci Technol* 2006;17:33.
- [284] Demirbas MF, Balat M. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: a global perspective. *Energy Convers Manage* 2006;47:2371.

- [285] Chen CS, Lai YW, Tien CJ. Partitioning of aromatic and oxygenated constituents into water from regular and ethanol-blended gasolines. *Environ Pollut* 2008;156:988.
- [286] Demirbas A, Dincer K. Sustainable green diesel: a futuristic view. *Energy Source Part A* 2008;30:1233.
- [287] Balat M. Global bio-fuel processing and production trends. *Energy Explor Exploit* 2007;25:195.
- [288] Rakopoulos CD, Antonopoulos KA, Rakopoulos DC, Hountalas DT. Multi-zone modeling of combustion and emissions formation in DI diesel engine operating on ethanol–diesel fuel blends. *Energy Convers Manage* 2008;49:625.
- [289] IEA (International Energy Agency). Potential contribution of bioenergy to the worlds future energy demand. IEA bioenergy task. Paris: IEA; September 2007.
- [290] Konnola T, Unruh GC, Carrillo-Hermosilla J. Toward prospective voluntary agreements: reflections from a hydrogen foresight project. *J Cleaner Production* 2007;15:259.
- [291] Waegel A, Byrne J, Tobin D, Haney B. Hydrogen highways: lessons on the energy technology–policy interface. *Bull Sci Technol Soc* 2006;26:288.
- [292] UNEP (United Nations Environment Program). The hydrogen economy: a non-technical review. Paris: UNEP Publications; June 2006.
- [293] Kikuchi R. Penetration of hydrogen-based energy system and its potential for causing global environmental change: scoping risk analysis based on life cycle thinking. *Environ Impact Assess Rev* 2006;26:206.
- [294] Solomon B, Banerjee A. A global survey of hydrogen energy research, development and policy. *Energy Policy* 2006;34:781.
- [295] HughesActors N. Organizations and institutions relating to the development of hydrogen and fuel cell activities in the UK. UKSHEC social science working paper no. 34. London: Policy Studies Institute; March 2007.
- [296] Milciuviene S, Milcius D, Praneviciene B. Towards hydrogen economy in Lithuania. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:861.
- [297] Hydrogen Energy International Ltd (HEI). Hydrogen energy – California. Long Beach, CA: Global Press Office; 2008.
- [298] Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12:542.
- [299] Demirbas A. Energy issues and energy priorities. *Energy Sources Part B* 2008;3:41.
- [300] Demirbas T. Overview of bioethanol from biorenewable feedstocks: technology, economics, policy, and impacts. *Energy Edu Sci Technol* 2009;22:163.
- [301] Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers Manage* 2008;49:2106.

- [302] Alipour-Jeddi M. Socio-economic implications of energy policies in the light of the emerging new framework of sustainability and globalization. In: Environment and energy – 2003 exhibition and conference, Abu Dhabi; February 2–5, 2003.
- [303] Fuchun H. The three Gorges project: a dilemma of energy security and sustainable development in China. Master thesis, Lund University International Master's Program in Environmental Science "LUMES", Lund University, Lund, Sweden; 2003.
- [304] Ridao AR, Garcí'a EH, Escobar BM, Toro MZ. Solar energy in Andalusia (Spain): present state and prospects for the future. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:148.
- [305] Christensen J, Denton F, Garg A, Kamel S, Pacudan R, Usher E. The role of renewable energy in a carbonconstrained world. A paper prepared for REN21. Prepublication draft. Paris: REN21; December, 2005.
- [306] IEA (International Energy Agency). World energy outlook 2006. Paris:OECD/IEA;2006.
- [307] Makihira A, Barreto L, Riahi K. Assessment of alternative hydrogen pathways: natural gas andbiomass. Laxenburg, Austria: International Institute for Applied Systems Analysis; December 10, 2003. Interim report, IR-03-037.
- [308] Barreto L, Makihira A, Riahi K. Medium and long-term demand and supply prospects for fuel cells: the hydrogen economy and perspectives for the 21st century. Final report on the TEPCO-IIASA cCollaborative study, IIASA contract no 00-101. Laxenburg, Austria:International Institute for Applied Systems Analysis;2002.
- [309] Barreto L, Makihira A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:267.
- [310] IPCC Working Group III. A special report on emission scenarios Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2000.
- [311] Mohan SV, Bhaskar YV, Sarma PN. Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia. *Water Res* 2007;41:2652.
- [312] Balat M. Coal in the global energy scene. *Energy Source B* 2010;5:50–62.
- [313] International Energy Agency (IEA). World energy outlook 2006. OECD/IEA, Paris; November, 2006.
- [314] Kirtay E. The role of renewable energy sources in meeting Turkey's electrical energy demand. *Energy Educ Sci Technol A* 2009;23:15–30.
- [315] Balat M, Balat H. Progress in biodiesel processing. *Appl Energy* 2010;87:1815–35.
- [316] Dincer K. Lower emissions from biodiesel combustion. *Energy Source A* 2008;30:963–8.
- [317] Balat H, Oz C. Challenges and opportunities for bio-diesel production in Turkey. *Energy Explor Exploit* 2008;28:327–46.

- [318] Demirbas A. Global renewable energy projections. *Energy Source B* 2009;4:212–24.
- [319] Demirbas C. The global climate challenge: recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy Educ Sci Technol A* 2009;22:179–86.
- [320] Hacisalihoglu S. Ethanol–gasoline and ethanol–diesel fuel blends. *Energy Educ Sci Technol A* 2009;22:133–46.
- [321] Greene DL. Climate change policy for transportation while waiting for H₂. In: *Proceedings of the 10–50 solution: technologies and policies for a low-carbon future*, Pew Center on Global Climate Change and the National Commission on Energy Policy, Washington, DC; March 25–26, 2004.
- [322] Kotay SM, Das D. Biohydrogen as a renewable energy resource – prospects and potentials. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:258–63.
- [323] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, Dydo P. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:264–72.
- [324] Mohan SV, Bhaskar YV, Sarma PN. Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia. *Water Res* 2007;41:2652–64.
- [325] Veziroglu TN, Sumer S_. 21st Century's energy: hydrogen energy system. *Energy Convers Manage* 2008;49:1820–31.
- [326] Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4013–29.
- [327] Eggertson B. Polarising views: the role of hydrogen as the world's future energy carrier. *Refocus* 2004;5:56–7.
- [328] Behera BK, Balasundaram R, Gadgil K, Sharma DK. Photobiological production of hydrogen from *Spirulina* for fueling fuel cells. *Energy Source A* 2007;29:761–7.
- [329] Nath K, Das D. Hydrogen from biomass. *Curr Sci* 2003;85:265–71.
- [330] Li Z, Wang H, Tang Z, Wang X, Bai J. Effects of pH value and substrate concentration on hydrogen production from the anaerobic fermentation of glucose. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:7413–8.
- [331] Boerrigter H, Rauch R. Review of applications of gases from biomass gasification. In: Knoef HAM, editor. *Handbook biomass gasification*. The Netherlands: Biomass Technology Group (BTG); 2005. p. 211–30.
- [332] Caglar A, Demirbas A. Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. *Energy Convers Manage* 2002;43:489–97.

Άλλες πηγές (Internet)

- ✓ Σημειώσεις μαθήματος: “Ειδικά κεφάλαια τεχνολογιών Αντιρρύπανσης”- Καθηγητής: Γεώργιος Μαρνέλλος
- ✓ Σημειώσεις μαθήματος: “Τεχνολογίες Υδρογόνου”- Καθηγητές: Ευστάθιος Κικκινίδης, Σοφοκλής Μακρίδης
- ✓ www.chimikoergastirio.blogspot.gr
- ✓ www.env-edu.gr