



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

«Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας: σύγκριση μεθόδων και προκλήσεις»

«Hydrogen production from renewable energy sources: comparison of methods and challenges»

Υπό

ΠΕΛΕΚΑΝΙΔΗΣ ΟΡΦΕΥΣ

A.M.: 2919116



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Πτυχίου του Τμήματος Συστημάτων Ενέργειας

Λάρισα, 2024

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

1. Δρ. Μπούζγου Αγγελική, Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Επίκουρη Καθηγήτρια
2. Δρ. Τσιακάρης Παναγιώτης, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Καθηγητής
3. Δρ. Λεκίδης Αλέξιος, Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Επίκουρος Καθηγητής

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Με το παρόν κείμενο βεβαιώνω ότι ο κάτωθι υπογράφων είμαι συγγραφέας της παρούσης πτυχιακής εργασίας, η οποία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των απαιτήσεων του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Συστημάτων Ενέργειας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και η οποία παραδόθηκε, μετά από έγκριση του επιβλέποντας καθηγητή μου, σε έντυπη και ψηφιακή μορφή στη Γραμματεία του Τμήματος. Επίσης δηλώνω πως κάθε πηγή που χρησιμοποίησα (βιβλιογραφία, αρθρογραφία, δικτυογραφία), για την υποστήριξη των υποθέσεων της μελέτης και της ερευνάς μου, είναι πλήρως συμβατή με τα ακολουθούμενα επιστημονικά πρότυπα και, επιπλέον, αναφέρεται ρητά, υπό μορφή αναφοράς-παραπομπής, σε όλο το φάσμα κειμένων της παρούσης εργασίας. Το αυτό ισχύει για τη χρήση δευτερογενών δεδομένων (πινάκων, διαγραμμάτων και εικόνων), ιδεών και λέξεων, τα οποία και αναφέρονται είτε ακριβώς όπως υπάρχουν στις πηγές είτε μεθερμηνεύονται από εμένα.

ΕΠΩΝΥΜΟ	ΠΕΛΕΚΑΝΙΔΗΣ
ΟΝΟΜΑ	ΟΡΦΕΥΣ
ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ	2919116
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	22/6/2024
ΥΠΟΓΡΑΦΗ	ΠΕΛΕΚΑΝΙΔΗΣ ΟΡΦΕΥΣ

© 2024 Πελεκανίδης Ορφέας

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας της Σχολής Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κα. Μπούζγου Αγγελική για την αμέριστη βοήθεια της στην επιτυχή περάτωση της πτυχιακής μου και στην ολοκλήρωση των σπουδών μου. Χάρη στις διορθωτικές της παρεμβάσεις κατάφερα να καλύψω όλα τα ζητούμενα που απαιτεί το θέμα της πτυχιακής μου εργασίας.

Κυρία σας εύχομαι κάθε καλό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	1
Μεθοδολογία Έρευνας Βιβλιογραφικής Ανασκόπησης	4
1 Το Υδρογόνο (H_2) ως καύσιμο.....	5
1.1 Ιδιότητες και είδη H_2	5
1.2 Η περίπτωση του πράσινου H_2 στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	8
2 Ηλεκτρόλυση H_2O με τεχνολογίες ΑΠΕ.....	12
2.1 Ηλιακή ενέργεια	12
2.1.1 Φωτοβολταϊκά (PV)	12
2.1.1.1 Φωτοκαταλυτικά κελιά (PC).....	15
2.1.1.2 Φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PEC)	18
2.1.1.3 Φωτοβολταϊκά - Φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PV - EC).....	18
2.1.1.4 Φωτοβιολογικά κελιά (PB)	19
2.1.2 Θερμικά ηλιακά συστήματα.....	19
2.1.3 «Ειδική» ηλεκτρόλυση νερού.....	22
2.2 Αιολική ενέργεια	23
2.3 Υβριδικό αιολικό - ηλιακό σύστημα	25
2.4 Γεωθερμική ενέργεια.....	26
2.5 Υδροηλεκτρική ενέργεια	28
2.6 Ωκεάνια ενέργεια (OTEC).....	29
2.7 Φύκη	31
2.8 Κυψέλες καυσίμου.....	32
3 Παραγωγή H_2 από Ηλεκτρόλυση H_2O με χρήση ΑΠΕ.....	35
3.1 Ηλεκτρόλυση τύπου PEM με χρήση ΑΠΕ	40
3.2 Ηλεκτρόλυση τύπου AWE με χρήση ΑΠΕ	44
3.3 Ηλεκτρόλυση τύπου SOEC με χρήση ΑΠΕ	48
3.4 Ηλεκτρόλυση τύπου AEM με χρήση ΑΠΕ	51
3.5 Θερμόλυση και θερμοχημικοί κύκλοι διάσπασης του νερού	52
3.6 Φωτοηλεκτρόλυση.....	55
4 Παραγωγή H_2 από βιομάζα	59
4.1 Βιομάζα.....	59
4.1.1 Θερμοχημικές μέθοδοι	59
4.1.1.1 Αεριοποίηση βιομάζας υπερκρίσιμου νερού.....	67
4.1.2 Βιολογικές διεργασίες.....	69
4.1.2.1 Βιοφωτόλυση.....	70
4.1.2.2 Φωτοζύμωση.....	71
4.1.2.3 Σκοτεινή ζύμωση	73
4.1.2.4 Διαχωρισμός νερού - αερίου (Βιολογικό WGS).....	75
4.1.2.5 Αντιδράσεις πολλαπλών σταδίων	77
4.1.2.6 Βιοϋδρογόνο	78
4.1.2.7 Μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κελιά	81
4.1.2.8 Τεχνητή φωτοσύνθεση	83
4.1.2.9 Πλασμόλυση	84
5 Τεχνολογικές εξελίξεις στους ηλεκτροκαταλύτες.....	87
6 Σύγκριση μεθόδων.....	90
7 Παγκόσμιες μελλοντικές προσδοκίες στην παραγωγή H_2.....	95
Συμπεράσματα	97
Βιβλιογραφία.....	100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Παραγόμενα είδη H_2 ⁸	6
Εικόνα 2.1 Τρόποι παραγωγής H_2 ²	12
Εικόνα 2.2 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ¹⁴	14
Εικόνα 2.3 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ²⁵	21
Εικόνα 2.4 Παραγωγή H_2 από αιολική ενέργεια ²	24
Εικόνα 2.5 Παραγωγή H_2 από γεωθερμική ενέργεια ¹³	27
Εικόνα 2.6 Παραγωγή H_2 από υδροηλεκτρική ενέργεια ²	29
Εικόνα 2.7 Παραγωγή H_2 από την ενέργεια των ωκεανών ²	30
Εικόνα 2.8 Παραγωγή H_2 από φύκη ¹³	31
Εικόνα 2.9 Παραγωγή H_2 από κυψέλες καυσίμου ¹³	33
Εικόνα 3.1 Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρολυτικής διαδικασίας ¹	35
Εικόνα 3.2 Σύγκριση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης ⁴⁷	36
Εικόνα 3.3 Σχηματική απεικόνιση κελιού AWE ⁵	37
Εικόνα 3.4 Σχηματική απεικόνιση κελιού PEM ⁵	38
Εικόνα 3.5 Σχηματική απεικόνιση κελιού SOEC ⁵	39
Εικόνα 3.6 Σχηματική απεικόνιση κελιών AEM ⁵	39
Εικόνα 3.7 Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής H_2 με α) PV πάνελ και β) WT ⁵⁰	41
Εικόνα 3.8 Σχηματική απεικόνιση παραγωγής H_2 μέσω FOWT ⁵¹	42
Εικόνα 3.9 Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του προτεινόμενου συστήματος ⁶¹	46
Εικόνα 3.10 Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του προτεινόμενου συστήματος ⁶²	47
Εικόνα 3.11 Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του προτεινόμενου συστήματος ⁶⁶	50
Εικόνα 3.12 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁷⁷	55
Εικόνα 3.13 Σχηματική απεικόνιση φωτοηλεκτρόλυσης ⁴⁶	56
Εικόνα 3.14 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁷⁸	57
Εικόνα 3.15 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁷⁹	58
Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση α) της πυρόλυσης και β) της αεριοποίησης της βιομάζας ¹	62
Εικόνα 4.2 Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα επεξεργασίας ⁸¹	63
Εικόνα 4.3 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁸³	64
Εικόνα 4.4 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁸⁷	65
Εικόνα 4.5 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁸⁹	66
Εικόνα 4.6 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁹¹	68
Εικόνα 4.7 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ⁹³	69
Εικόνα 4.8 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ¹⁰⁵	76
Εικόνα 4.9 Παραγωγή βιοϋδρογόνου πολλαπλών σταδίων ⁹⁴	77
Εικόνα 4.10: Δύο τρόποι παραγωγής του βιοϋδρογόνου με φωτοζύμωση και σκοτεινή ζύμωση ¹⁹	80
Εικόνα 4.11 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ¹¹³	82
Εικόνα 4.12 Παραγωγή H_2 με πλασμόλυση από τη διάσπαση ατμών ⁴⁶	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	15
Πίνακας 2.3. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	22
Πίνακας 2.4. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	23
Πίνακας 2.5. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	25
Πίνακας 2.6. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	26
Πίνακας 2.7. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	28
Πίνακας 2.8. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών.....	29
Πίνακας 2.9: Παραγωγή H ₂ έσω διαφόρων εφαρμογών.....	31
Πίνακας 2.10. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	32
Πίνακας 2.11. Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	34
Πίνακας 3.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης ^{5, 48}	40
Πίνακας 3.2 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών.....	44
Πίνακας 3.3 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	47
Πίνακας 3.4 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών.....	51
Πίνακας 3.5 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	52
Πίνακας 3.6 Αντιδράσεις θερμόλυσης και θερμοχημικών κύκλων διάσπασης νερού ¹	52
Πίνακας 3.7 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	55
Πίνακας 3.8 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	58
Πίνακας 4.1 Ορισμένες διεργασίες παραγωγής H ₂ από βιομάζα ⁴⁵	59
Πίνακας 4.2 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	67
Πίνακας 4.3 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	69
Πίνακας 4.4 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	71
Πίνακας 4.5 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	73
Πίνακας 4.6 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	75
Πίνακας 4.7 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	77
Πίνακας 4.8 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	78
Πίνακας 4.9 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	81
Πίνακας 4.10 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών.....	83
Πίνακας 4.11 Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	83
Πίνακας 4.12: Παραγωγή H ₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών	86
Πίνακας 5.1 Σύγκριση διεργασιών παραγωγής H ₂ (κανονικοποιημένο) ¹⁰	92
Πίνακας 5.2 Σύγκριση διεργασιών παραγωγής H ₂ ^{45, 46}	92
Πίνακας 5.3 Σύγκριση διαφόρων διεργασιών παραγωγής H ₂ ^{1, 13, 45, 46}	93

Περίληψη

Η συνεχής ποσοτική αύξηση των εκπομπών του θερμοκηπίου εξαιτίας της υπερκατανάλωσης ενέργειας για την κάλυψη των καθημερινών αναγκών σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές ηλεκτρικής ενέργειας θέτουν ζήτημα αναζήτησης βιώσιμων λύσεων που θα αντιστρέψουν την κατάσταση. Στα πλαίσια αυτού, το πράσινο H_2 που κατά κύριο λόγο παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού συνδυαζόμενη με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δύναται να υποκαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα ανοίγοντας τον δρόμο για την απεξάρτηση από τον άνθρακα που μεταξύ άλλων καταστρέφει το περιβάλλον. Η παρουσία του σε διάφορους τομείς πρέπει να υποστηριχθεί από όλη την υφήλιο ώστε η ένταξη του να μην δημιουργήσει προβλήματα στην οικονομία, ασφάλεια κ.τ.λ..

Στη παρούσα εργασία διερευνώνται οι μέθοδοι παραγωγής από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας οι οποίες είναι η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική, η ωκεάνια ενέργεια αλλά και η βιομάζα κατά την οποία η παραγωγή του H_2 πραγματοποιείται μέσω θερμοχημικών και βιολογικών μεθόδων. Εκτός αυτών, τα φύκη έχουν την ικανότητα να παράγουν βιοϋδρογόνο με τρόπο βιώσιμο που μπορούν να θεωρηθούν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Επιπλέον, περιγράφεται η λειτουργία των κυψελών καυσίμου οι οποίες μέσω του H_2 που παράγεται δύνανται να παράσχουν πράσινη ηλεκτρική ενέργεια μειώνοντας τις εκπομπές άνθρακα.

Λέξεις - κλειδιά: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, Ηλεκτρόλυση του νερού, Μέθοδοι παραγωγής H_2 , Πράσινο H_2

Abstract

The continuous quantitative increase in greenhouse emissions due to overconsumption of energy to meet daily needs combined with high electricity prices pose a question of seeking sustainable solutions that will reverse the situation. In this context, green H₂, which is mainly produced by the electrolysis of water combined with renewable energy sources, can replace fossil fuels, paving the way for the transition from carbon that, among other things, destroys the environment.

Its presence in various sectors must be supported by the whole world so that its inclusion does not create problems in the economy, security, etc. In this work, the production methods from renewable energy sources are investigated, which are solar, wind, geothermal, hydroelectric, ocean energy and biomass in which the production of H₂ takes place through thermochemical and biological methods. Moreover, algae have the ability to produce biohydrogen in a sustainable manner that can be considered a renewable energy source. In addition, the operation of fuel cells is described which through the H₂ produced can provide green electricity reducing carbon emissions

Keywords: Renewable energy sources, Electrolysis of water, H₂ production methods, Green H₂

Εισαγωγή

Η ανάγκη για παραγωγή υδρογόνου (H_2), από καθαρές και περιβαλλοντικά φιλικές πηγές ενέργειας, έχει συμβάλει στην ανάπτυξη της παραγωγής του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) οι οποίες αποτελούν τη μελλοντική εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών τεχνολογιών που στηρίζονται στους υδρογονάνθρακες και προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου ^[1].

Το παραγόμενο H_2 από ΑΠΕ ορίζεται ως «πράσινο» και «κίτρινο» και βασίζεται στην ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση ΑΠΕ ^[2].

Η υπερβολική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας τα τελευταία χρόνια από πηγές μη φιλικές προς το περιβάλλον έχει οδηγήσει στην ανάγκη εύρεσης νέων βιώσιμων και οικονομικά αποδοτικών πηγών ενέργειας οι οποίες δεν θα βασίζονται στα ορυκτά καύσιμα αλλά στο πράσινο H_2 όπου με την παραγωγή του μέσω της ηλεκτρόλυσης με χρήση ΑΠΕ θα μειωθούν τα αέρια του θερμοκηπίου (greenhouse gases, GHG) σε διάφορους τομείς της καθημερινότητας όπου μέχρι στιγμής χρησιμοποιούνταν συμβατικές και επιβλαβείς για το περιβάλλον πηγές ενέργειας.

Βάσει του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας (IEA) η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση αυξήθηκε από 13647 Mtne ή 23127 kWh το 2015 σε 14477 Mtne ή 26841 kWh το 2021.

Το πράσινο H_2 προκύπτει από τη διάσπαση του νερού σε οξυγόνο (O_2) και H_2 με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος από ΑΠΕ όπου δύναται να αξιοποιηθεί, όπως για παράδειγμα στις μεταφορές από οχήματα κυψελών καυσίμου συμβάλλοντας στη μείωση των εκπομπών άνθρακα. Σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα εξασφαλίζει ασφαλέστερο ενεργειακό εφοδιασμό και ενεργειακή ανεξαρτησία, ωστόσο το υψηλό κόστος των ΑΠΕ, του εξοπλισμού ηλεκτρόλυσης και η έλλειψη υποδομών για την παραγωγή, μεταφορά και αποθήκευση του H_2 αποτελούν προκλήσεις για την καθολική μετάβαση σε ένα πιο καθαρό μέλλον. Συνεπώς, η παροχή πόρων και η έρευνα θα βοηθήσει ώστε η ένταξη του πράσινου H_2 να γίνει με τον βέλτιστο τρόπο ^[3].

Τα συστήματα που εκμεταλλεύονται την ηλιακή, αιολική, γεωθερμική, υδροηλεκτρική, ωκεάνια και παλιρροιακή ενέργεια αλλά και τη βιομάζα, χαρακτηρίζονται ως βιώσιμες πηγές ενέργειας, τα οποία όμως λειτουργούν περιοδικά χωρίς τη συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και κατά συνέπεια του H_2 . Γεγονός που κατά περιόδους

δύναται να προκαλέσει οικονομικές ζημιές αλλά και προβλήματα σε επιχειρήσεις ή κλάδους που χρήζει άμεσης ανάγκης η τροφοδοσία του ^[4].

Εκτός των προαναφερθέντων ΑΠΕ, το H_2 παράγεται και από διάφορες βιολογικές, θερμοχημικές και διάσπασης νερού μεθόδους, από κυψέλες καυσίμου, από φύκη, αλλά και από συνδυασμό αυτών.

Προς το παρόν, το κόστος κατασκευής και τοποθέτησης είναι υψηλό και ίσως αποτελεί αποτρεπτικό παράγοντα για τη μαζική παρουσία τους στην αγορά ^[4].

Η αποθήκευση και μεταφορά του θεωρείται εύκολη διαδικασία η οποία καλύπτει την ανάγκη αποθήκευσης της ενέργειας για μελλοντική χρήση και παρέχει την ασφάλεια ομαλής λειτουργίας του δικτύου. Η εφαρμογή του σε διάφορους τομείς είναι εφικτή καθώς οι κυψέλες καυσίμου το μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια ενώ μέσω της καύσης του παράγεται θερμότητα με σχεδόν μηδενικές εκπομπές άνθρακα. Η ενεργειακή ασφάλεια θα εξασφαλιστεί και οι γεωπολιτικοί κίνδυνοι θα ελαττωθούν μέσω της τοπικής παραγωγής πράσινου H_2 χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνολογίες οι οποίες θα συνεισφέρουν στην οικονομική ανάπτυξη μιας χώρας εξασφαλίζοντας νέες θέσεις εργασίας και ευκαιρίες καινοτομίας. Οι χώρες που κατείχαν τις υψηλότερες θέσεις παραγωγής πράσινου H_2 για τα έτη από το 2010 μέχρι το 2021 ήταν η Γερμανία, οι ΗΠΑ, η Κίνα, η Ιαπωνία και η Αυστραλία ^[3].

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση ως προς την παραγωγή H_2 από την ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ΑΠΕ και βιομάζα. Πιο συγκεκριμένα εντοπίζονται, αναλύονται και συγκρίνονται οι διαφορετικές τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης του νερού με χρήση ΑΠΕ και οι διαφορετικές διεργασίες παραγωγής H_2 από βιομάζα με χρήση ΑΠΕ.

Στο Κεφάλαιο 1 αναφέρονται οι ιδιότητες και τα είδη του H_2 . Στη βιβλιογραφία το παραγόμενο H_2 έχει ταξινομηθεί σε επτά χρωματικές κατηγορίες (γκρι, μαύρο, μπλε, ροζ, τυρκουάζ, πράσινο και κίτρινο) εκ των οποίων το πράσινο και το κίτρινο παράγονται με τη χρήση ΑΠΕ.

Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται οι τεχνολογίες ΑΠΕ οι οποίες με την βοήθεια της ηλεκτρόλυσης του νερού παράγουν το πράσινο H_2 . Τέτοιες είναι η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική και η ωκεάνια ενέργεια. Εκτός αυτών, τα φύκη έχουν την ικανότητα να παράγουν βιοϋδρογόνο με τρόπο βιώσιμο που μπορούν να

θεωρηθούν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Επιπλέον, περιγράφεται η λειτουργία των κυψελών καυσίμου οι οποίες μέσω του H_2 που παράγεται δύνανται να παράσχουν πράσινη ηλεκτρική ενέργεια μειώνοντας τις εκπομπές άνθρακα.

Στο Κεφάλαιο 3, περιγράφονται οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης του νερού οι οποίες με χρήση ΑΠΕ παράγουν H_2 . Επιπρόσθετα, γίνεται λόγος και για τη θερμόλυση και τους θερμοχημικούς κύκλους διάσπασης του νερού οι οποίοι με τη σειρά τους παράγουν H_2 .

Στο Κεφάλαιο 4, μελετώνται οι μέθοδοι παραγωγής από τη βιομάζα οι οποίες διακρίνονται σε θερμοχημικές και βιολογικές.

Τέλος στα Κεφάλαια 5 και 6 γίνεται σύγκριση μεθόδων και εξάγονται συμπεράσματα για τη δυναμικότητα των ΑΠΕ, την επίδραση αλλά και τον τρόπο διείσδυσής τους σε διάφορους τομείς.

Μεθοδολογία Έρευνας Βιβλιογραφικής Ανασκόπησης

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια βιβλιογραφικής ανασκόπησης αναφερόμενη στην παραγωγή του H_2 από ΑΠΕ. Οι εργασίες που επιλέχθηκαν αναλύουν τόσο θεωρητικά όσο και ερευνητικά τις πτυχές και τις δυνατότητες αξιοποίησης του H_2 .

Η επιτυχής περάτωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας έχει σκοπό την πλήρη κατανόηση των μεθόδων παραγωγής του H_2 από ανανεώσιμες, καθαρές και φιλικές προς το περιβάλλον, πηγές ενέργειας.

Για την βιβλιογραφική ανασκόπηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

1. Διατύπωση ερευνητικών ερωτημάτων (Ερ.):

Ερ.1: Είναι η παραγωγή και η χρήση H_2 από ΑΠΕ ανταγωνιστική των ορυκτών καυσίμων;

Ερ.2: Ποιες είναι οι προκλήσεις των διεργασιών H_2 από ΑΠΕ;

Ερ.3: Οι καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής H_2 από ΑΠΕ μπορούν να συμβάλλουν στην ανάπτυξη οικονομίας H_2 ;

2. Αναζήτηση και συλλογή βιβλιογραφίας: η αναζήτηση της βιβλιογραφίας πραγματοποιήθηκε στο Google Scholar, χρησιμοποιώντας κυρίως τις λέξεις κλειδιά: hydrogen production, hydrogen generation, hydrogen cogeneration, hydrogen systems, hydrogen applications, hydrogen electrolysis, hydrogen production from biomass, green hydrogen κ.τ.λ.

Η αναζήτηση της βιβλιογραφίας περιορίστηκε στο χρονικό διάστημα 2022 - 2024.

3. Διεξοδικός έλεγχος βιβλιογραφίας: Αξιολογήθηκε το περιεχόμενο των άρθρων που συλλέχθηκαν και κατηγοριοποιήθηκαν οι διαφορετικές τεχνολογίες παραγωγής H_2 .

4. Εξαγωγή στοιχείων: Εξήχθησαν και συζητήθηκαν αναλυτικά στοιχεία από την έρευνα των επιλεγμένων άρθρων του τρίτου βήματος. Τα εξαγόμενα δεδομένα παρουσιάζονται και σε μορφή συγκριτικών πινάκων.

1 Το Υδρογόνου (H₂) ως καύσιμο

1.1 Ιδιότητες και είδη H₂

Σήμερα αποτελεί καθολική διαπίστωση η ανάγκη για προστασία και διάσωση του περιβάλλοντος όπως και η απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα τα οποία μέχρι στιγμής κατέχουν το 85% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Η εξάρτηση του πλανήτη από αυτά έχει διαταράξει δραματικά ολόκληρο το φυσικό οικοσύστημα κυρίως εξαιτίας των εκλυόμενων GHG από τις βιομηχανίες, με αποτέλεσμα την κλιματική αλλαγή [5].

Το ενδιαφέρον πλέον έχει στραφεί προς τις ΑΠΕ και τα εναλλακτικά καύσιμα [2]. Ως φιλική πηγή ενέργειας το H₂ αποτελεί λύση στο πρόβλημα καθώς αποδίδει τους λιγότερους ρύπους γιατί δεν έχει άνθρακα (C) στο μόριό του και παράγει μόνο νερό (H₂O), κυρίως όταν χρησιμοποιείται στην καύση ή όταν συνδυάζεται με κυψέλες καυσίμου. Το H₂ ως καύσιμο δύναται να αξιοποιηθεί για την κάλυψη οικιακών αναγκών και γενικότερα σε συστήματα παραγωγής ενέργειας υποκαθιστώντας τα ρυπογόνα καύσιμα ενώ έχει αρχίσει και βρίσκει σημαντική εφαρμογή και στα οχήματα κυψελών καυσίμου [6].

Ο κίνδυνος έκρηξης όταν το H₂ βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι υπαρκτός, καθώς είναι ένα αρκετά μικρό μόριο το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλό ιξώδες με αποτέλεσμα να διαρρέει εύκολα αλλά και να μην γίνεται αντιληπτό από τα ανθρώπινα αισθητήρια. Η ανίχνευση του από αισθητήρες αλλά και ο σωστός αερισμός των κλειστών χώρων μπορεί να αποτρέψει τη δημιουργία εύφλεκτου μείγματος σε οποιαδήποτε συγκέντρωση του αέρα. Η αποθήκευση του H₂ πραγματοποιείται σε υψηλές πιέσεις έπειτα από τη συμπίεσή του καθώς έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ενέργεια κατά βάρος (wt) και όχι κατ' όγκο (vt). Για την αποφυγή της υπερβολικής αύξησης της πίεσης, οι δεξαμενές H₂ διαθέτουν συσκευές εκτόνωσης αυτής [7].

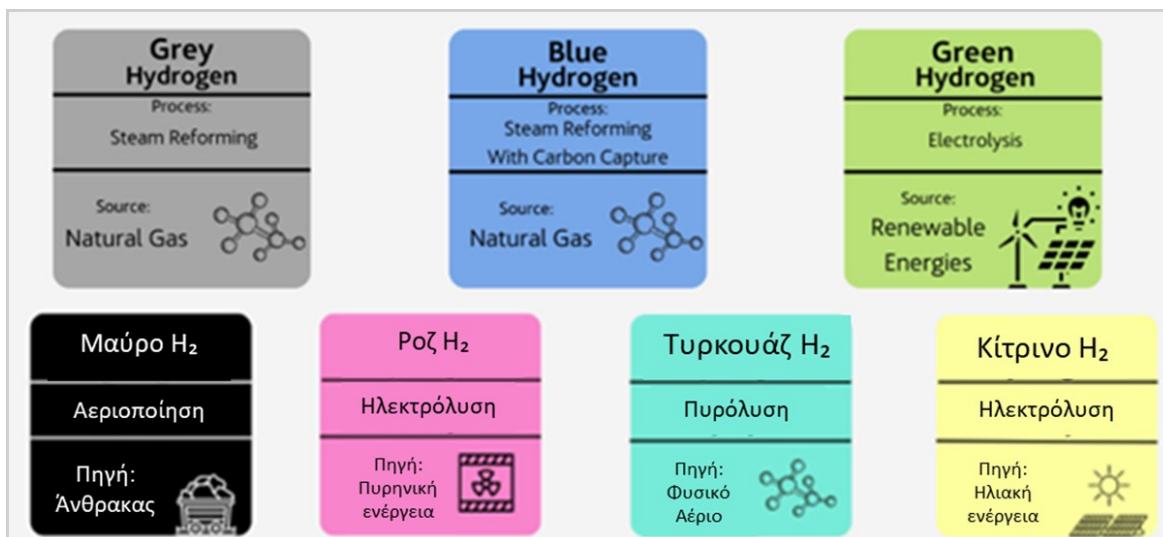
Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά του που το κάνουν ξεχωριστό είναι ο δείκτης χαμηλής θερμογόνου δύναμης (119,9 MJ/kg), η θερμοκρασία αυτανάφλεξης (853 K), η στοιχειομετρική αναλογία αέρα - καυσίμου (34,4), η ταχύτητα διαφυγής (1,85 m/sec), ο συντελεστής διάχυσης στον αέρα ($85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$) αλλά και τα όρια ευφλεκτότητας σε αυτόν (4 - 76 % vol) [6].

Κάθε ουσία φτάνει σε θερμοκρασία αυτανάφλεξης όταν αναφλεγεί απουσία φλόγας ή σπινθήρα, με του H₂ να είναι υψηλότερη των ατμών βενζίνης (505 K). Η απαιτούμενη

ενέργεια για την εκκίνηση της καύσης του στον αέρα, όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, είναι χαμηλότερη σε σχέση με άλλα καύσιμα (0,02 mJ έναντι 0,24 mJ της βενζίνης) ενώ η φλόγα του έχει μπλε απαλό χρώμα λόγω του νατρίου (Na) και άλλων ουσιών του αέρα, είναι μη ανιχνεύσιμη κατά την διάρκεια της ημέρας από τον άνθρωπο και γι' αυτό χρησιμοποιούνται αισθητήρες ανίχνευσης για τον εντοπισμό της. Επίσης, το H_2 εκπέμπει μικρή ποσότητα υπέρυθρης ακτινοβολίας, μεγαλύτερη όμως υπεριώδη με αποτέλεσμα σε κοντινή απόσταση η θερμότητα που παράγει να γίνεται αντιληπτή.

Όταν το H_2 βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στον αέρα, τότε η φλόγα του αρχίζει να αναβοσβήνει στο σημείο διαρροής και διαφεύγει αρκετά μακριά με μεγάλη ταχύτητα η οποία αυξάνεται όσο η θερμοκρασία του μείγματος είναι υψηλότερη του περιβάλλοντος. Η καύση του είναι άμεση, παράγοντας ατμό και θερμότητα χαμηλής πίεσης. Σε κλειστούς χώρους η φλόγα του μπορεί να προκαλέσει έκρηξη με τεράστιες ζημιές, για παράδειγμα κατά την αποθήκευσή του σε πίεση άνω των 13,79 bar όπου δημιουργείται πίδακας [7].

Το H_2 μπορεί να παραχθεί μέσω διαφόρων μεθόδων, είτε χημικά, είτε βιολογικά ή ηλεκτροχημικά. Ανάλογα της μεθόδου παραγωγής διακρίνεται ως γκρι, μαύρο, μπλε, ροζ, τυρκουάζ, πράσινο και κίτρινο (Εικ.1.1).



Εικόνα 1.1 Παραγόμενα είδη H_2 [8].

Γκρι H_2 : χρησιμοποιείται από τις πετροχημικές βιομηχανίες κυρίως για την παραγωγή αμμωνίας (NH_3), παράγεται είτε από το φυσικό αέριο (μέσω αναμόρφωσης με ατμό), είτε από τον C (μέσω αεριοποίησης) αλλά και από λιγνίτη (καφέ H_2), υποασφαλτικό άνθρακα, ασφαλτικούς γαιάνθρακες και ανθρακίτες (μαύρο H_2). Όμως κατά την παραγωγή του

πραγματοποιείται ταυτόχρονη έκλυση αρκετών GHG (~ 830 Mtn CO₂ ετησίως) η οποία το καθιστά αναποτελεσματικό για τη μείωσή τους.

Μαύρο H₂: το μαύρο H₂ παράγεται και αυτό από την επεξεργασία του C. Η διαφορά του με το γκρι είναι ότι χρησιμοποιείται η διεργασία αεριοποίησης του C και όχι αυτή της αναμόρφωσής του με ατμό.

Μπλε H₂: όταν το γκρι H₂ παραχθεί από το φυσικό αέριο και επεξεργασθεί, τότε αποκαλείται μπλε γιατί επιτυγχάνει μείωση των GHG μέσω της δέσμευσης και της αποθήκευσης του C (CCS), με αποτέλεσμα να εκλύονται λιγότερα. Ωστόσο μειονεκτεί λόγω του υψηλού κόστους και ως προς τη μη σταθερή προμήθεια φυσικού αερίου. Εφόσον χρησιμοποιηθεί το φυσικό αέριο για την παραγωγή H₂, αρχικά μέσω μιας διεργασίας που ονομάζεται Claus αφαιρείται από το αέριο υδρόθειο (H₂S) το θείο (S) που περιέχεται σε αυτό, απεναντίας, στην αεριοποίηση του C πραγματοποιείται πυρόλυση αυτού με ατμό και O₂ το οποίο απήχθη από τον αέρα όπου τελικά προκύπτει αέριος και στερεός C. Ανεξαρτήτως της επιλογής καυσίμου ακολουθεί η ψύξη του αερίου σύνθεσης κατά την οποία μετατρέπεται το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και διαχωρίζεται το H₂S με το CO₂, η θερμότητα που προκύπτει δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ζεστού νερού ή/και θέρμανσης. Τέλος, το H₂ διαχωρίζεται από τα όξινα αέρια μέσω της προσρόφησης αιώρησης πίεσης (PSA) ^{[5], [6]}.

Ροζ H₂: παράγεται από πυρηνική ενέργεια, δηλαδή από τη σχάση ατόμων ουρανίου σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Οι πυρηνικοί σταθμοί δεν εκπέμπουν GHG καθώς δεν καταναλώνουν απευθείας καύσιμο. Η θερμότητα από τη σχάση μετατρέπει το H₂O σε ατμό ο οποίος στη συνέχεια περιστρέφει μια τουρμπίνα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας η οποία τροφοδοτεί κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή H₂.

Τυρκουάζ H₂: παράγεται από την πυρόλυση του φυσικού αερίου. Σε προχωρημένο ερευνητικό στάδιο βρίσκεται αυτή του πλάσματος για την παραγωγή αιθάλης και H₂, ακολουθούν το ψυχρό πλάσμα, η καταλυτική μετατροπή του μεθανίου (CH₄) και η πυρόλυση τετηγμένου μετάλλου με θερμική διάσπαση ^[6].

Πράσινο H₂: με σχεδόν μηδενικές εκπομπές ρύπων, προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση ΑΠΕ όπως η αιολική και η ηλιακή, παρέχοντας ηλεκτρικό ρεύμα για να επιτευχθεί η παραγωγή H₂. Η ηλεκτρολυτική μονάδα περιλαμβάνει τον ηλεκτρολύτη και την πηγή παραγωγής H₂, όπου η τάση πρέπει να προσαρμόζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να

λειτουργεί σταθερά ο ηλεκτρολύτης. Η υψηλή απόδοση και η καθαρότητα του H_2 εξασφαλίζονται από τη σωστή λειτουργία του τροφοδοτικού και του ηλεκτρολύτη.

Κίτρινο H_2 : αποτελεί ειδική κατηγορία καθώς παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση της ηλιακής ενέργειας [8].

1.2 Η περίπτωση του πράσινου H_2 στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) για να πετύχει τους 17 Στόχους Βιώσιμης Ανάπτυξης (ΣΒΑ) του ΟΗΕ μέχρι το 2030 για φθηνή και καθαρή ενέργεια παρουσίασε πολιτικές οι οποίες κατάφεραν μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και διασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού. Η αυξητική πορεία των ΑΠΕ στην ακάθαρτη τελική κατανάλωση ενέργειας με μειωμένες εκπομπές άνθρακα οδήγησε την Ευρώπη να έχει από το 2005 τα χαμηλότερα επίπεδα κατανάλωσης πρωτογενούς και τελικής ενέργειας. Το 2050 έχει τεθεί ως στόχος από την Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία η απαλλαγή από τις εκπομπές άνθρακα. Η επίτευξη αυτού του στόχου εξαρτάται από τις μεταρρυθμίσεις που πρέπει να παρθούν για τον ενεργειακό τομέα ο οποίος ευθύνεται για πάνω από το 75% των εκπομπών άνθρακα. Στο πλαίσιο αυτό, διαφαίνεται η λύση της παραγωγής ενέργειας και H_2 από ΑΠΕ με τη συμβολή αποδοτικών τεχνολογιών και της δέσμευσης και αποθήκευσης του άνθρακα. Η είσοδος των ΑΠΕ στην αγορά ενέργειας οφείλεται κατά βάση στην καθαρότητα αλλά και στη δυναμική της ενέργειας που περιέχει το H_2 να μετατρέπεται από ηλεκτρική σε χημική. Ωστόσο, οι μεταβολές του καιρού που θα προκύπτουν μπορούν να μετριαστούν από την αποθήκευση του H_2 υποκαθιστώντας τον C στους τομείς της θέρμανσης, των μεταφορών και στις βιομηχανίες. Το H_2 μπορεί να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί με τρόπο όπως και τα ορυκτά καύσιμα παράγοντας μόνο υδρατμούς ή οξείδια του αζώτου (NO_x) μέσω της καύσης του. Η σημερινή παραγωγή του υπολογίζεται σε 75 - 100 Mtp και λαμβάνεται συνήθως μέσω της διαδικασίας αναμόρφωσης του CH_4 κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα χωρίς μονάδα CCS, το φυσικό αέριο (48%), τα βαρέα πετρέλαια και τη νάφθα (30%) και τον C (18%). Μόλις το 4% παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού όπου το 1% παρέχεται από ΑΠΕ. Τα διυλιστήρια και οι βιομηχανίες λιπασμάτων καταναλώνουν το περισσότερο H_2 παράγοντας όμως ετησίως 830 Mtp CO_2 . Εξαιτίας αυτού, η παραγωγή H_2 από ΑΠΕ ή από τεχνολογίες χαμηλών εκπομπών συνδυασμένες με συστήματα CCS απαιτεί επενδύσεις για την προώθησή του.

Αναφορικά με την απόδοση, οι μέθοδοι παραγωγής του πράσινου H_2 υστερούν έναντι αυτών για το καφέ/γκρι. Συγκεκριμένα, η ενεργειακή απόδοση της ηλεκτρόλυσης του νερού ανέρχεται σε 50 - 70% ενώ των τελευταίων έως και 80%. Η μείωση των εκπομπών φθάνει το 95% όταν η διαδικασία της αναμόρφωσης του CH_4 συνδυαστεί με συστήματα CCS, ωστόσο η ενεργειακή απόδοση μειώνεται από 5% έως 14%.

Η ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής H_2 μέχρι το 2030 θα σηματοδοτήσει τη μετάβαση στην πράσινη ενέργεια όπου πολλές χώρες επιθυμούν να αποκτήσουν ηγετική θέση. Η σημερινή παραγωγή του υπολογίζεται σε 75 - 100 Mtn ωστόσο προβλέπεται μια αύξηση της ζήτησης κατά 7% ή 41 Mtn ετησίως για διύλιση πετρελαίου, 31% ή 57 Mtn ετησίως για χημική παραγωγή, 9% για θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας και 100% ή 8 Mtn ετησίως για παραγωγή σιδήρου και χάλυβα.

Βάσει του IEA μέχρι το 2030 η παραγωγή 8 - 140 Mtn H_2 αναμένεται να προέρχεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα και ελάχιστα από μονάδες χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Σήμερα, παράγονται παγκοσμίως μόνο 30 ktn H_2 από μονάδες χαμηλών εκπομπών άνθρακα καθιστώντας αδύνατη αυτή τη μείωση.

Η ανάγκη για NH_3 και μεθανόλη μέσω μονάδων χαμηλών εκπομπών άνθρακα από τη χημική βιομηχανία, υπολογίζεται το 2030 να καταναλώνει ετησίως από ΑΠΕ 3020 TWh ηλεκτρικής ενέργειας (το 2020 ήταν περίπου 512 TWh) ή 323 m^3 φυσικού αερίου (που αντιστοιχεί στο 10% της παγκόσμιας ζήτησης) με συστήματα CCS, δεσμεύοντας ετησίως 450 Mtn CO_2 . Συνολικά 450 συστήματα CCS θα χρειάζονται έως το 2030 για να αντιμετωπιστεί ο μεγάλος αριθμός εκπομπών, σήμερα είναι 40 οι υπό ανάπτυξη μονάδες (εκ των οποίων οι 19 στην Ευρώπη) ενώ υπολογίζεται παραγωγή 9 Mtn H_2 . Επειδή όμως, μόνο το 7% των μονάδων βρίσκονται υπό κατασκευή, η αύξηση από 3 GW/έτος του 2020 υπολογίζεται για το 2030 σε 20 GW/έτος ανατρέποντας τις αρχικές προβλέψεις για 54 - 91 GW (με 22 GW στην Ευρώπη).

Η παραγωγή πράσινης ενέργειας ανέρχεται σήμερα στα 290 MW (μόλις το 40% στην Ευρώπη) ενώ το 2030 υπολογίζεται ότι η Γερμανία θα αγγίξει τα 9554 MW.

Η αποθήκευση του H_2 επιτρέπει τη χρονική και την τοπική ευελιξία χρήσης του με μεθόδους συμπίεσης, υγροποίησης ή μετατροπής του φορέα H_2 , όπως η NH_3 για τη μεταφορά του. Βάσει του IEA, μέχρι το 2030 η παροχή στους αγωγούς μεταφοράς θα πρέπει να τετραπλασιαστεί βάσει του σημερινού μήκους τους, το οποίο ανέρχεται στα

5000 km. Εξαιτίας της μη ανάπτυξης αγωγών για τη μεταφορά H₂, αρκετά εθνικά σχέδια περιλαμβάνουν τη χρήση των υποδομών φυσικού αερίου και την επαναχρησιμοποίηση του φυσικού αερίου έως και 90%. Η ανάμειξη αυτή θα μπορούσε να αυξηθεί από 4 ktn σε άνω των 2 Mtn έως το 2030 αλλά δεν θα υλοποιήσει τους στόχους για τη μείωση των εκπομπών άνθρακα. Η υπόγεια αποθήκευση του H₂ μπορεί να καλύψει τις εποχιακές ανάγκες, μέχρι στιγμής τέτοιου είδους αποθήκες αποτελούν τα τέσσερα λειτουργικά υπόγεια αλατοσπήλαια.

Το πράσινο H₂ θεωρείται από πολλούς ότι μέχρι το 2030 θα υπερτερήσει των καφέ/γκρι και μπλε γίνοντας πιο ελκυστικό μετά την εισαγωγή φόρου άνθρακα. Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης, οι τιμές της ηλεκτρικής ενέργειας, η ζήτηση και το κόστος άνθρακα προσεγγίζουν επενδύσεις για την ανάπτυξη του πράσινου H₂ μέχρι το 2030. Παρότι τη μείωση στις κεφαλαιουχικές δαπάνες της ηλεκτρόλυσης και του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ, δεν υπάρχει απόκλιση του εξισορροπημένου κόστους (LCOE) καφέ/γκρι, μπλε και πράσινου H₂ μέχρι και το 2030 όπου η μείωσή του έως και 35% μέχρι το 2030 θα επιτευχθεί σύμφωνα με πολλούς από τη μείωση του κόστους και την ένταξη στο δίκτυο των φωτοβολταϊκών όπου το H₂ δύναται να παράγεται με 1 €/kg. Βάσει της βιβλιογραφίας η μείωση πρέπει να είναι κάτω από 30 €/MWh αλλά επειδή ισοδυναμεί με τη σχεδόν τριπλάσια σημερινή τιμή του φυσικού αερίου 13 €/MWh στην ΕΕ, προτείνεται το κόστος άνθρακα να κυμανθεί από 50 €/tn CO₂ έως 100 €/tn CO₂ ώστε να κατασταλάξει του H₂ από 0,7 - 1 €/kg. Το LCOE των καφέ/γκρι και μπλε H₂ προβλέπεται να ποικίλει από 1,7 - 2,4 €/kg ενώ του πράσινου από 3 - 4,3 €/kg για το 2030. Σύμφωνα με άλλη έρευνα το κόστος παραγωγής του H₂ από ένα υπεράκτιο αιολικό πάρκο με ηλεκτρόλυση τύπου PEM και δυνατότητα υπόγειας αποθήκευσης από 2 έως 45 ημέρες μπορεί το 2030 να ισούται με 5 €/kg. Επειδή το κόστος της υπεράκτιας παραγωγής ενέργειας αναμένεται να μειωθεί, η παραγωγή H₂ κρίνεται κερδοφόρα και μπορεί βάσει του ΙΕΑ στην Β. θάλασσα να ανέλθει για το 2030 σε 2 €/kg. Επίσης, προβλέπεται μείωση των κεφαλαιουχικών δαπανών του βιομηχανικού ηλεκτρολύτη κατά 40 - 60% αναλόγως της κατάστασης της αγοράς η οποία οφείλει να παρέχει κίνητρα ώστε οι ώρες εργασίας να ξεπεράσουν τις 2000 ώρες ετησίως για την αύξηση του κέρδους πέραν του κόστους. Με την αύξηση της ζήτησης το κόστος του πράσινου H₂ θα αυξηθεί. Αυτή η αύξηση πρέπει να εξασφαλιστεί από το μπλε H₂ το οποίο θα αποτελέσει προπομπός για την

μετάβαση στην πράσινη ενέργεια.

Το κόστος του H_2 μπορεί να μειωθεί σε περιοχές που δύνανται να αξιοποιήσουν την ηλιακή και αιολική ενέργειας κατά την αποθήκευση και μεταφορά του αλλά αυτό ίσως για άλλες χώρες να σημάνει ασύμφορη την εγχώρια παραγωγή. Ωστόσο, με την ανάμειξη του H_2 στους αγωγούς του φυσικού αερίου θα επιτευχθεί μείωση του εγχώριου κόστους μεταφοράς του κατά 30% ^[9].

Στο ακόλουθο Κεφάλαιο γίνεται μια γενική επισκόπηση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή H_2 , με χρήση ΑΠΕ.

2 Ηλεκτρόλυση H₂O με τεχνολογίες ΑΠΕ

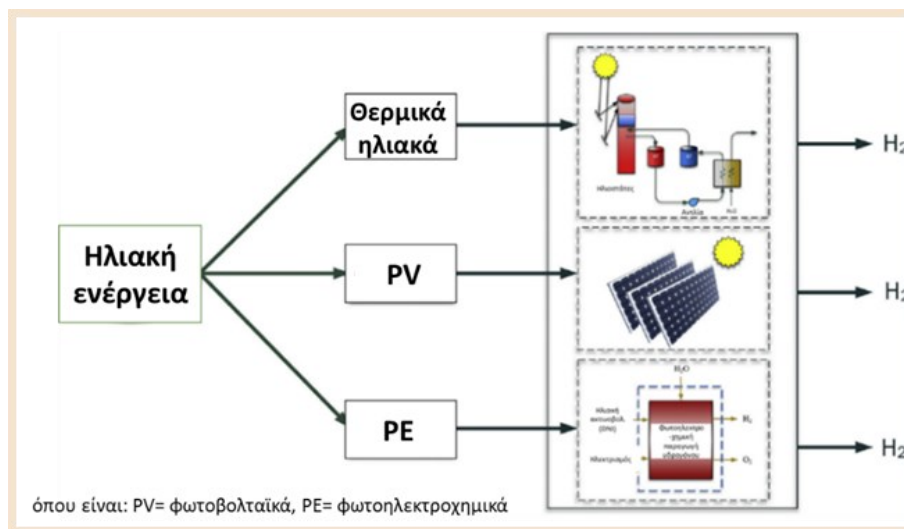
Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι παραγωγής του H₂ από ΑΠΕ. Η βιομάζα, η ηλιακή ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η γεωθερμική ενέργεια, η υδροηλεκτρική και ωκεάνια ενέργεια, τα φύκη και οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν τις κύριες πηγές από τις οποίες η εκάστοτε μέθοδος αξιοποιείται για την παραγωγή H₂.

2.1 Ηλιακή ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια, ως ΑΠΕ, παράγει καθαρό H₂ φωτοηλεκτροχημικά (PE) από ηλιακούς συλλέκτες (CSPV) ή από φωτοβολταϊκά (PV). Μέσω του ήλιου μπορεί να παραχθεί το H₂, με ηλεκτρόλυση, θερμόλυση, πυρόλυση, αεριοποίηση, από τον θερμοχημικό κύκλο, καθώς και με μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Τα PV παράγουν H₂ μέσω ηλεκτρόλυσης από ηλεκτρική ενέργεια, ενώ από την ηλιακή αεριοποίηση και αναμόρφωση της NH₃ μέσω θερμότητας οι CSPV [2].

Οι τρόποι παραγωγής του H₂ από την ηλιακή ενέργεια φαίνονται στην Εικ.2.1.



Εικόνα 2.1 Τρόποι παραγωγής H₂ [2].

2.1.1 Φωτοβολταϊκά (PV)

Τα φωτοβολταϊκά παράγουν το H₂ μέσω της ηλεκτρόλυσης νερού όπου απαιτείται κατάλληλος εξοπλισμός ο οποίος αποτελείται από PV πάνελ, DC ράβδους διαύλου, AC δίκτυο, συσσωρευτές, ηλεκτρολύτη και δοχεία αποθήκευσης H₂ [10].

Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται πάνω από τους 2500 °C, η διάσπαση του νερού γίνεται

ενδόθερμα και απευθείας μέσω της ηλιακής ενέργειας σε H_2 και O_2 . Ο ημιαγωγός είναι παρόμοιος με αυτόν του PV κυττάρου, ενώ στο ένα ηλεκτρόδιο, από τα εκτιθέμενα στην ηλιακή ακτινοβολία, χρησιμοποιείται διαφορετικός καταλύτης.

Η ενεργειακή απόδοση, η αξιοπιστία και το κόστος (μεγαλύτερο σχεδόν 25 φορές των εναλλακτικών ορυκτών καυσίμων ^[10]) χρήζουν βελτίωσης και γι' αυτό γίνονται συνεχώς έρευνες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το κόστος των PV κυψελών μειώθηκε από σχεδόν 11 € (1998) σε σχεδόν 7 € (2008) ενώ η απόδοση αυξήθηκε από 12% έως 15% για κύτταρο με βάση το πυρίτιο (Si) και 25 - 30% για κύτταρο αερίου.

Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού η απόδοση της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας είναι περίπου 16%, του φωτομετατροπέα περίπου 20% και των ηλεκτρολυτών σχεδόν 80% ^[11]. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης νερού με ενεργειακή απόδοση 70 - 75% και χρήση εμπορικών PV κυψελών με βάση το Si, η ενεργειακή απόδοση της απευθείας μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε H_2 είναι μόνο 8 - 14%, υπάρχει όμως η δυνατότητα αύξησης σε 25 - 30% με πιο εξελιγμένα PV κύτταρα και ηλεκτρολύτες.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, επιτυγχάνεται βέλτιστη παραγωγή H_2 με μειωμένο κόστος φόρτισης συσσωρευτών και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των συστημάτων, όταν δεν συνδέονται τα PV πάνελ σε ελεγκτές φόρτισης ή μετατροπείς ισχύος, η απευθείας σύνδεση αυτών στη μονάδα ηλεκτρόλυσης προϋποθέτει την παροχή ελάχιστης ισχύος ώστε η τάση να ομοιάζει με τη σταθερή της κυψέλης ηλεκτρόλυσης. Όμως, για τη βέλτιστη φόρτιση των συσσωρευτών, απαραίτητη είναι η συμβολή του σημείου μέγιστης ισχύος όπου μια πτώση τάσης των κυττάρων πέραν αυτού θα συμβάλλει στην αυθόρμητη φόρτισή τους.

Επιπλέον, η ενέργεια για τη συμπίεση H_2 και O_2 σε αέρια θα μπορούσε να τροφοδοτεί έναν ηλεκτρολύτη υψηλής πίεσης, καθιστώντας έτσι πιο οικονομική την παραγωγή H_2 . Συστήματα άμεσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε H_2 είναι τα φωτοκαταλυτικά (PC), φωτοηλεκτροχημικά (PEC) και φωτοβιολογικά (PB) κελιά.

Σε γενικό πλαίσιο τα μειονεκτήματά τους είναι:

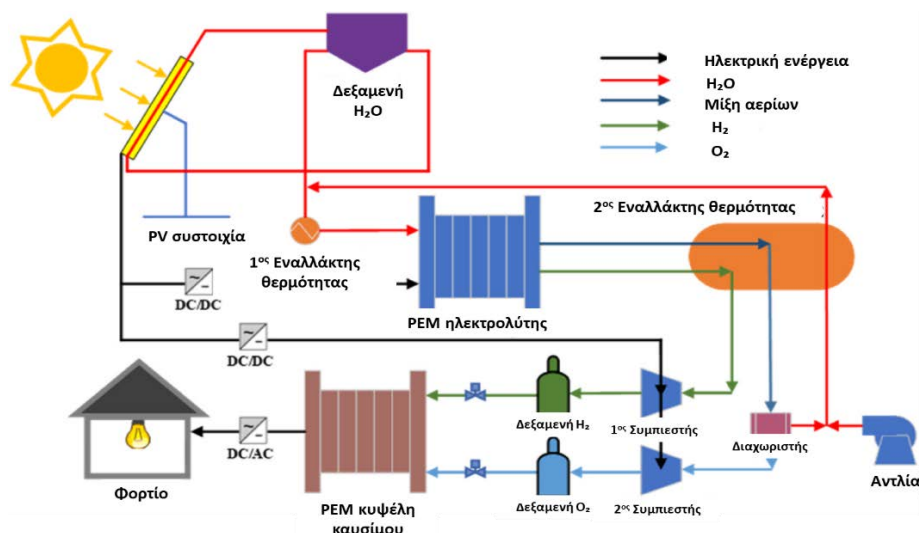
- ♦ η απόδοση μετατροπής είναι χαμηλή παρόλο που οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της διέγερσης των αντιδρώντων από το φως (και όχι με θερμική διέγερση όπως κατά τη θερμοχημική διάσπαση του νερού),
- ♦ η απόδοση των PV μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, για τη συνολική βελτίωσή της

απαιτείται αφαίρεση αυτής της θερμότητας και διοχέτευσή της στον ηλεκτρολύτη ^[12],
 ♦ τα PV χάνουν εμπορικά λόγω της χαμηλής απόδοσης των κυττάρων τους, γι αυτό γίνεται έρευνα αντικατάστασης της πρώτης γενιάς αυτών, με πολλαπλών συνδέσεων τρίτης γενιάς και χρήση αντανакλαστικών κατόπτρων που συμβάλλουν στη βέλτιστη παραγωγή H₂ με μηδενικές εκπομπές μέσω της ηλεκτρόλυσης νερού ^[13],
 ♦ τις συννεφιασμένες ημέρες τα στερεωμένα PV σε ηλιοστάτες δύνανται να απορροφούν σχεδόν περισσότερο από 40% ηλιακή ενέργεια έναντι των πακτωμένων στο έδαφος των οποίων η απορρόφηση ηλιακής ενέργειας δεν είναι σημαντική ^[12].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω των PV. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Fan Zhang et al. ^[14] σχεδίασαν ένα σύστημα που αποτελείται από φωτοβολταϊκή συστοιχία (PV), ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου PEM και κυψέλη καύσιμου (PEMFC).

Η απόδοση του συστήματος αρχικά ήταν αυξητική όμως μειώθηκε αφενός με την αύξηση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας και αφετέρου της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η συνολική απόδοση του συστήματος κυμάνθηκε από 6% έως 7% ανάλογα των περιβαλλοντικών συνθηκών. Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.2.2.



Εικόνα 2.2 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[14].

Οι Raíssa Aparecida da Silveira Rossi et al. ^[15] μελέτησαν ένα σύστημα αποτελούμενο από PV πάνελ και ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου AWE. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαφόρων ηλεκτροδίων (γραφίτη, ανοξείδωτου χάλυβα αλλά και επώνυμα εμπορικά ηλεκτρόδια) και ηλεκτρολυτών (NaOH, KOH και LiOH) όπου ως καταλληλότερα για τη μελέτη επιλέχθηκαν τα ηλεκτρόδια ανοξείδωτου χάλυβα και ο ηλεκτρολύτης υδροξειδίου του καλίου (KOH) συγκέντρωσης 6,18 mol/L.

Οι Yumeng Zhang et al. ^[16] προσομοίωσαν ένα σύστημα που περιελάμβανε PV πάνελ, συγκεντρωτικά θερμικά ηλιακά συστήματα (CSH) και ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου SOEC. Η μελέτη είχε σκοπό τη μείωση του κόστους παραγωγής από 4,6 €/kg σε 1,7 €/kg το 2030 καθώς ο επιπλέον ατμός που παρέχεται από τα CSH μειώνει την ανάγκη για επιπλέον ηλεκτρική ενέργεια.

Οι Lintong Liu et al. ^[17] σχεδίασαν ένα σύστημα (WSH - MES) που περιελάμβανε PV πάνελ, ανεμογεννήτρια (WT), συγκεντρωτικά ηλιακά συστήματα (CSP) και μονάδα PEMFC. Το σύστημα παρήγαγε ετησίως 253,187 MWh ενώ επέφερε κέρδος 15,55 Μ€ από τη μείωση των εκπομπών CO₂. Το κόστος αφορά την επαρχία Χεμπέι της Κίνας.

Οι M.H. Khoshgoftar Manesh et al. ^[18] υλοποίησαν ένα σύστημα αποτελούμενο κυρίως από παραβολικά κάτοπτρα (PTC) και γεωθερμική πηγή χρησιμοποιώντας φυσικό αέριο για παραγωγή ενέργειας, H₂, ζεστού και γλυκού νερού.

Πίνακας 2.1: Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
PV συστοιχία - PEM - PEMFC	164 kg	79,21 €/kWh	^[14]
PV - AWE	71,83 ml/min	-	^[15]
PV - CSH -SOEC	200 kg/day	-	^[16]
WSH - MES	931,39 kg	0,25 €/kWh	^[17]
PTC - Γεωθερμική πηγή	1,85 kg/h	0,13 €/kWh	^[18]

2.1.1.1 Φωτοκαταλυτικά κελιά (PC)

Για την παραγωγή H₂ μέσω φωτόλυσης του νερού, τα PC κελιά χρησιμοποιούν ενώσεις μεταλλικού συμπλέγματος ή βαφής (φωτοκαταλύτες) για την απορρόφηση του ορατού φωτός, όπου μέσω φωτοοξειδοαναγωγικών αντιδράσεων διασπούν το νερό ^[12], αυτά περιλαμβάνουν κατά βάσει:

- ♦ οξείδια μετάλλων,

- ♦ θειούχα μέταλλα (CdS, ZnS και τα στερεά διαλύματά τους) που είναι «καλοί καταλύτες» λόγω του μικρού διακένου μεταξύ των ζωνών,
- ♦ οξειδία του αζώτου, διαθέτουν το κατάλληλο διάκενο ώστε μετά από τροποποίηση να μπορούν να ανασυνθέτουν τα ζεύγη που δημιουργούνται,
- ♦ γραφικό νιτρίδιο του άνθρακα, είναι μη μεταλλικός καταλύτης με μεγάλες δυνατότητες,
- ♦ ετερογενείς φωτοκαταλύτες επεξεργασμένοι με νανοϋλικό άνθρακα (όπως φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα, κβαντικές κουκίδες άνθρακα) με εύκολα διαχειρίσιμη δομή.

Αρκετοί εξ αυτών περιορίζουν την απόδοση παραγωγής H_2 γιατί παρουσιάζουν χαμηλή αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας, χαμηλό ανασυνδυασμό ζευγών οπών - ηλεκτρονίων, πρόβλημα διάβρωσης από το φως και σταθερότητας κατά την ανακύκλωση, γι' αυτό υπάρχει ανάγκη κατασκευής PC πιο αποδοτικών, οικονομικών, περιβαλλοντικά φιλικών και απορρόφησης μεγαλύτερου μήκους κύματος, καθώς και φθηνότερων συν-καταλυτών, αντί των ευγενών μετάλλων, για πιο φθηνή και πιο αποδοτική παραγωγή H_2 .

Για την κατάλυση του H_2 δύναται να χρησιμοποιηθούν υγρά υλικά (όπως υγρά απόβλητα) και οργανικοί ημιαγωγοί (αφού συντεθούν, επεξεργαστούν, προσαρμοσθεί το διάκενο μεταξύ τους και δεχτούν ηλεκτρονική διαχείριση), όπως τα οργανικά συζευγμένα μικροπορώδη πολυμερή τα οποία συνδυάζουν χαρακτηριστικά συμβατικών ημιαγωγών από συζευγμένα πολυμερή και πορωδών υλικών υψηλής ειδικής επιφάνειας.

Βάσει βιβλιογραφίας, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με αναμορφωμένες οργανικές ενώσεις, ως προς την ένταση του υπεριώδους φωτός, την περιεκτικότητα και τον τύπο της αλκοόλης ως δότη ηλεκτρονίων, την περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων και την παρουσία χρυσού συν-καταλύτη, όπου η αλληλεπίδραση του χρυσού συν-καταλύτη με την ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας απέδωσε 2925 $\mu\text{mol } H_2/\text{gr/h}$ ^[19].

Θερμοδυναμικώς, η ελάχιστη ζώνη αγωγιμότητας (CBM) του ημιαγωγού πρέπει:

- ♦ να έχει μικρότερη δυναμική ενέργεια από αυτή της αναγωγής του H_2 (HER στα 0 V) αναφορικά με το κανονικό ηλεκτρόδιο H_2 (NHE σε pH = 0), ενώ η μέγιστη ζώνη σθένους (VBM) να έχει υψηλότερη της αντίδρασης εξέλιξης του O_2 (OER στα + 1,23 V),
- ♦ να εξασφαλίζεται η αντοχή των φωτοκαταλυτών, έχοντας αντίστοιχα μικρότερο και μεγαλύτερο δυναμικό από τις HER (Hydrogen evolution reaction) και OER (Oxygen evolution reaction), κατά την αναγωγή και οξείδωση.

Προς αποφυγή των παραπάνω περιορισμών, αναπτύχθηκε το φωτοκαταλυτικό σύστημα Z όπου δύο τύποι ημιαγωγών κατάλυσης μπορούν με την προσθήκη οξειδοαναγωγικών μεσολαβητών να συνδέονται ώστε να γίνεται ξεχωριστά στους αντίστοιχους ημιαγωγούς η παραγωγή H_2 και O_2 , έτσι διευκολύνεται και η εύρεση κατάλληλων ημιαγωγών. Οι συν-καταλύτες είναι απαραίτητοι στις ενεργές θέσεις, δρώντας επικουρικά στην κατάλυση των αντιδράσεων HER και OER, μειώνοντας και την κινητική της μη ελεγχόμενης διάσπασης νερού [20].

Σε ερευνητική εργασία που πραγματοποιήθηκε μελετήθηκαν οι ιδιότητες ενός νέου αποτελεσματικότερου τύπου PEC κελιού από γραφικό νιτρίδιο τετηγμένου άλατος (gC_3N_4) συνδυαστικά με φωτοκαταλύτη σεληνιούχο μολυβδαίνιο ($MoSe_2$) μεγάλης σταθερότητας και ικανότητας αποικοδόμησης της τετρακυκλίνης (TC) υπό το ορατό φως (ρυθμός αφαίρεσης > 99%, εντός 1 ώρας). Τα αποτελέσματα ανέφεραν μικρότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου, υψηλότερη πυκνότητα φωτορεύματος και χαμηλότερη απόδοση φωτογεννημένων φορέων από τη μεμονωμένη δράση των επιμέρους PEC κελιών. Εντούτοις, περισσότερα O^{2-} και οπές δημιουργούνται στη CBM και VBM του σύνθετου καταλύτη, βελτιώνοντας την οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοηλεκτρονίου (UPS) και υπεριώδους - ορατής διάχυσης φασματοσκοπίας ανάκλασης (UV - vis DRS) για φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις και μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL) μέσω δοκιμών περίθλασης ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) [21].

Σε άλλη μελέτη ερευνήθηκε η ικανότητα των μποζιτών Βισμούθου/ NH_2 -UiO-66 να αποσυνθέσουν την TC υπό την ακτινοβολία ηλιακού φωτός. Τα αποτελέσματα ανέφεραν ότι η προσθήκη Βισμούθου μετάλλου στον καταλύτη σε συνδυασμό με την αύξηση της ακτινοβολίας επέφεραν μείωση της TC 2,7 φορές μεγαλύτερη του NH_2 -UiO-66, δηλαδή σε ποσοστό 95,8%, ενώ παρατηρήθηκε μεταφορά φορτίου λόγω του φαινομένου συντονισμού του επιφανειακού πλασμονίου του Βισμούθιου και καλύτερος διαχωρισμός ηλεκτρονίων - οπών [22].

Τέλος, κατασκευάστηκε σύνθετος φωτοκαταλύτης που αποτελούταν από επικαθήμενα νανοσωματίδια CdS μέσω διαλυθερμικής μεθόδου σε τετράγωνο σωληνωτό gC_3N_4 (MCN) ο οποίος συνετέθη από τον θερμικό πολυμερισμό μελαμίνης σε τετηγμένο

άλας KCl/LiCl. Το PEC κελί εμφάνισε διπλή καταλυτική δράση αναγωγής του O_2 για παραγωγή υπεροξειδίου H_2 (H_2O_2) και ικανότητα αποικοδόμησης των αντιβιοτικών. Τα αποτελέσματα ανέφεραν καλύτερο διαχωρισμό φορτίου, απόδοση H_2O_2 υπό ορατό φως έως και $0,95 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ σε 80 λεπτά, αντίστοιχα μεγαλύτερη απόδοση κατά 1,9 και 1,2 των επιμέρους αποδόσεων, ρυθμό απομάκρυνσης της TC κατά 99,5% εντός 30 λεπτών με τη συμβολή του O_2 ή τέσσερις φορές ταχύτερα χωρίς O_2 ^[23].

2.1.1.2 Φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PEC)

Τα PEC κελιά δύνανται να μετατρέψουν απευθείας την ηλιακή ενέργεια σε καύσιμο H_2 μέσω της φωτοηλεκτρόλυσης ^[19] παράγοντας είτε χημική είτε ηλεκτρική ενέργεια, όπου:

- ♦ οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ξεχωριστά κελιά,
- ♦ το ένα ή και τα δύο φωτοηλεκτρόδια απορροφούν φως, αλλά το ένα είναι και ημιαγωγός,
- ♦ η μονάδα είναι πιο συμπαγής γιατί η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την απορρόφηση του φωτός και έτσι δεν απαιτείται επιπλέον γεννήτρια ισχύος ^[10],
- ♦ κυρίως χρησιμοποιούν ημιαγωγούς μικρού διακένου ζώνης ή ηλεκτρόδια ^[12],
- ♦ οι φωτοκάθοδοι για την παραγωγή του H_2 αποτελούνται από οξείδια μετάλλων των ομάδων III - V και II - V και χαλκογονίδια πυριτίου και χαλκού ^[19],
- ♦ οι CBM και VBM της φωτοανόδου και της φωτοκαθόδου όταν εφαρμόζεται εξωτερικά τάση, μπορεί στην περίπτωση μικρότερου/μεγαλύτερου δυναμικού από ότι της αναγωγής/οξειδωσης του νερού, να μην πραγματοποιούνται ταυτόχρονα ^[20].

2.1.1.3 Φωτοβολταϊκά - Φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PV - EC)

Το φωτοβολταϊκό στοιχείο των PV - EC κελιών παράγει ηλεκτρική ενέργεια μέσω του φωτός, την οποία παράσχει απευθείας στο στοιχείο ηλεκτρόλυσης για τη διάσπαση του νερού και ενώ συνήθως συνδέεται με την κάθοδο και την άνοδο, δεν διαβρώνεται γιατί δεν επαφίεται με τον ηλεκτρολύτη.

Η απόδοση της PV - EC κυψέλης ξεπερνά το 18%, του ηλεκτρολύτη κυμαίνεται από 60% έως 83%, με την απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας να υπερβαίνει το 10% ^[20].

2.1.1.4 Φωτοβιολογικά κελιά (PB)

Τα φωτοβιολογικά κελιά χρησιμοποιούν φωτοσυνθετικούς μικροοργανισμούς και ειδικά φύκη για την παραγωγή H_2 είτε από H_2O , είτε από βιομάζα (π.χ. γλυκογόνο) ^{[12], [20]}.

Πραγματοποιείται πρώτα βιοφωτόλυση και μετά φωτοζύμωση.

Αρχικά, το φωτοσυνθετικό κέντρο αντίδρασης PSII απορροφά φωτόνια όπου από την ενέργειά τους παράγονται ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, τα οποία μεταφέρονται μέσω αλυσίδας μεταφοράς και μέσω του PSII στην πλαστοκινίνη. Στο PSII λαμβάνει χώρα η φωτόλυση νερού όπου συμβαίνει οξειδωση του νερού σε O_2 και ιόντα υδρογόνου (H^+) καθώς και αναγωγή της πλαστοκινίνης σε φερρεδοξίνη (Fd), στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο PSII για τη μείωση της Fd, όπου η ανηγμένη Fd φέρει τα ηλεκτρόνια για την παραγωγή H_2 από τα H^+ τα οποία καταλύονται από υδρογονάσες ^[20].

2.1.2 Θερμικά ηλιακά συστήματα

Η συνολική απόδοση της απευθείας ηλιακής μετατροπής σε H_2 (η_{STH}) μπορεί να είναι μεγαλύτερη στα ηλιακά θερμικά συστήματα σε σχέση με αυτά της φωτομετατροπής, λόγω υψηλότερης ηλιακής απόδοσης και υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την απόδοση της ηλιακής μετατροπής (η_s) με αυτήν του ηλεκτρολύτη (η_{el}), στο σύστημα ($\eta_{STH} = \eta_s \eta_{el}$). Περιπτώσεις που αυξάνεται η απόδοση:

- ♦ όταν η η_s κυμαίνεται από 70% έως 75% και το ποσό απορροφούμενης ηλιακής ενέργειας (ο λόγος συγκέντρωσης) του ηλιακού πύργου είναι 1000 και του πιάτου 10000, τότε η απόδοση του H_2 φτάνει τα 50% και 60%, αντίστοιχα,
- ♦ η σύζευξη των θερμικών συστημάτων υψηλών και υπερυψηλών θερμοκρασιών με θερμοχημικούς κύκλους διάσπασης του νερού (TWSC) μπορεί να αυξήσει την απόδοση μεταξύ 60% και 70% σε σχέση με της απευθείας μετατροπής του ηλιακού φωτός, καθώς δεν απαιτείται μετατροπή της θερμότητας σε ηλεκτρική ενέργεια, ($\eta_{STH} = \eta_s$),
- ♦ τα συγκεντρωτικά ηλιακά συστήματα (CSPV) μπορούν να επιτύχουν θερμοκρασίες άνω των 2500 °C έναντι των πυρηνικών αντιδραστήρων που δεν ξεπερνούν τους 1000 °C με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των θερμοχημικών κύκλων που παράγουν H_2 από το νερό.

Θεωρητικά, η μέθοδος άμεσης διάσπασης του νερού σε H_2 και O_2 , με τη χρήση συγκεντρωμένης ηλιακής ακτινοβολίας για τη θέρμανση του νερού στη θερμοκρασία διάστασής του και διαχωρισμό αυτών από το μείγμα ισορροπίας, αν και είναι απλή δεν

έχει αρκετά υψηλή απόδοση μέχρι να επιτευχθεί θερμοκρασία περίπου 4000 °C.

Έγιναν προσπάθειες παραγωγής, συνδυάζοντας ηλιακό συμπυκνωτή μέχρι 2230 °C και κεραμική μεμβράνη για τον διαχωρισμό του H₂ και O₂, επίσης αναπτύσσονται κυκλικές διεργασίες πολλαπλών σταδίων σε θερμοκρασίες κάτω των 2000 °C, ως παράδειγμα οι ηλιακοί συγκεντρωτές πύργων και πιάτων, δύο σταδίων με οξείδια μετάλλων.

Η μέθοδος αυτή δεν καθίσταται εμπορική γιατί έχει σοβαρά τεχνικά προβλήματα, όπως τα χαμηλά ποσοστά μετατροπής, την αντοχή δομικών υλικών, τον διαχωρισμό αερίων κ.α..

Κατόπιν έρευνας, με τη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας ενός κύκλου στα TWSC, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση μικτών οξειδίων όπως το (Fe_{1-x}M_x)₃O₄ όπου Μ μπορεί να είναι Mn, Co, Ni, Zn, Mg, αξιοποιούνται περισσότερες πηγές θερμότητας, όμως σε ορισμένους κύκλους, παρατηρείται πρόβλημα σύντηξης και απενεργοποίησης των μεταλλικών οξειδίων σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς επίσης επιτελούνται με μεγάλο όγκο υλικών ανά μονάδα παραγόμενου H₂. Η απόδοση των κύκλων S - I (θείου - ιωδίου) και UT - 3 (βρωμιούχου σιδήρου) που χρησιμοποιήθηκαν σε TWSC, ήταν 45% και 49,5%, αντίστοιχα. Γενικότερα η παραγωγή H₂ μέσω TWSC είναι ενδιαφέρουσα αλλά βρίσκεται ακόμη σε πειραματικό στάδιο.

Η αποδοχή ενός κύκλου απαιτεί η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των αντιδράσεων να πλησιάζει το μηδέν εντός του εύρους των θερμοκρασιών, ο αριθμός των σταδίων να είναι ο ελάχιστος, οι ρυθμοί αντίδρασης κάθε σταδίου να είναι γρήγοροι και παρόμοιοι με των άλλων σταδίων, ώστε να μην επιβραδύνεται η όλη διαδικασία, τα προϊόντα να μην ευνοούν την παραγωγή υποπροϊόντων λόγω κόστους και κατανάλωσης ενέργειας και να επεξεργάζονται εύκολα τα ενδιάμεσα προϊόντα.

Οι διεργασίες Ispra-Mark UT-3 και αποσύνθεσης θειικού οξέος (H₂SO₄) ενώ πληρούν τις παραπάνω απαιτήσεις είναι ακριβότερες έναντι άλλων τεχνολογιών παραγωγής H₂, χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες τοξικών και διαβρωτικών υλικών, η κατασκευή των αντιδραστήρων τους χρήζει ειδικών υλικών και κάποιες, όπως στη διεργασία του υβριδικού θείου Ispra-Mark 11, απαιτούν ηλεκτροχημικά βήματα τα οποία και πρέπει να βελτιωθούν ^[12].

Συγκριτικά, η απόδοση δύναται να φτάσει μέχρι και 12% στα PV, ενώ 25% στα CSPV. Στα PV το H₂ παράγεται από την ηλεκτρόλυση νερού μέσω της ηλεκτρικής

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω των θερμικών ηλιακών συστημάτων. Στον Πίνακα 2.3. παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Οι Mohsen Rostami et al. [25] μελέτησαν ένα σύστημα που περιελάμβανε PTC, μονάδα PEMFC, κύκλο ORC (ζεοτροπικός κύκλος) , ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου AWE και θερμοηλεκτρική γεννήτρια (TEG).

The diagram illustrates a hybrid energy system for a desalination plant. Key components and their functions are as follows:

- PTC (Parabolic Trough Collector):** Collects solar energy to heat the feedwater.
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell):** Generates electricity from hydrogen and oxygen.
- TEG (Thermoelectric Generator):** Recovers waste heat from the PEMFC to generate additional electricity.
- AWE (Advanced Water Evaporation):** Uses heat from the PTC and PEMFC to evaporate seawater.
- Δεξαμενή H₂O (Water Storage Tank):** Stores the evaporated water before condensation.
- Σύστημα διαχείρισης ισχύος (Power Management System):** Manages the power output from the PEMFC and TEG, including energy storage (Αποθήκευση ενέργειας).
- Δοχείο αποθήκευσης (Storage Tank):** Stores the condensed water before it enters the hydro-turbine.
- Συμπιεστής (Compressor):** Compresses the air (Αέρας) for the PEMFC.
- Υδροστρόβιλος (Hydro-turbine):** Converts the potential energy of the stored water into mechanical energy.
- Βαλβίδα (Valve):** Controls the flow of water from the storage tank to the hydro-turbine.

The system is designed to produce fresh water from seawater using a combination of solar and fuel cell energy, with a focus on energy efficiency and waste heat recovery.

Ο Farayi Musharavati ^[26] προσομοίωσε ένα σύστημα που αποτελείται κυρίως από PTC και ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου PEM για παραγωγή 63 kg/year H₂.

Οι Yan Cao et al. ^[27] υλοποίησαν ένα σύστημα από ηλιοστάτες, ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου PEM και κύκλο ORC για παραγωγή H₂. Το παραγόμενο H₂ ανήλθε στα 627,1 kg/h.

Πίνακας 2.2. Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Ηλιοστάτες - sBC - tRC	2821 kg/h	-	[24]
PTC - PEMFC - ORC - AWE - TEG	97,3 gr/h	-	[25]
PTC - PEM	63 kg/year	-	[26]
Ηλιοστάτες - PEM - ORC	627,1 kg/h	0.15 €/kWh	[27]

2.1.3 «Ειδική» ηλεκτρόλυση νερού

Με την «ειδική» ηλεκτρόλυση του νερού αξιοποιείται πλήρως το ηλιακό φάσμα, εκτός της ηλιακής θερμότητας χρησιμοποιεί και την ενέργεια των φωτονίων, με την οποία μειώνεται η μέγιστη θερμοκρασία του κύκλου και αυξάνεται η συνολική ενεργειακή απόδοση, σε σχέση με έναν θερμοχημικό κύκλο. Οι κύκλοι της είναι πολλαπλών σταδίων και απαιτείται τουλάχιστον ένας να είναι φωτοχημικός, χρησιμοποιώντας ηλιακά φωτόνια. Παράδειγμα αποτελεί ο υβριδικός φωτοθερμοχημικός κύκλος διάσπασης νερού με θειούχα αμμωνία στο Κέντρο Ηλιακής Ενέργειας της Φλόριντας, το οποίο χρησιμοποιεί τα φωτόνια για παραγωγή H₂ και τη θερμότητα για παραγωγή O₂.

Μειονεκτήματα της διεργασίας είναι η έλλειψη της ηλιακής ενέργειας, η οποία επηρεάζει τη συνολική απόδοση αλλά και των κύκλων, επίσης οι υψηλές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις αντιδραστήρα - δέκτη δύνανται να προκαλέσουν την αστοχία των δομικών υλικών αλλά και του καταλύτη συγκεκριμένου θερμοκρασιακού εύρους ^[12].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω της «ειδικής» ηλεκτρόλυσης νερού. Στον Πίνακα 2.4. παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από την βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Juan Fang et al. ^[28] σχεδίασαν ένα σύστημα ταυτόχρονης παραγωγής πράσινου και γκρι H₂ από ηλεκτρόλυση τύπου SOEC και αναμόρφωση CH₄ (DRM). Για την ηλεκτρόλυση η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και για την αναμόρφωση η παροχή θερμικής ενέργειας, επιτυγχάνεται από PTC το οποίο

εκμεταλλεύεται όλο το φάσμα της ηλιακής ενέργειας. Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H_2 (957,72 kmol) σημειώθηκε τον Φεβρουάριο.

Πίνακας 2.3. Παραγωγή H_2 μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
PTC - DMR - SOEC	957,72 kmol	-	[28]

2.2 Αιολική ενέργεια

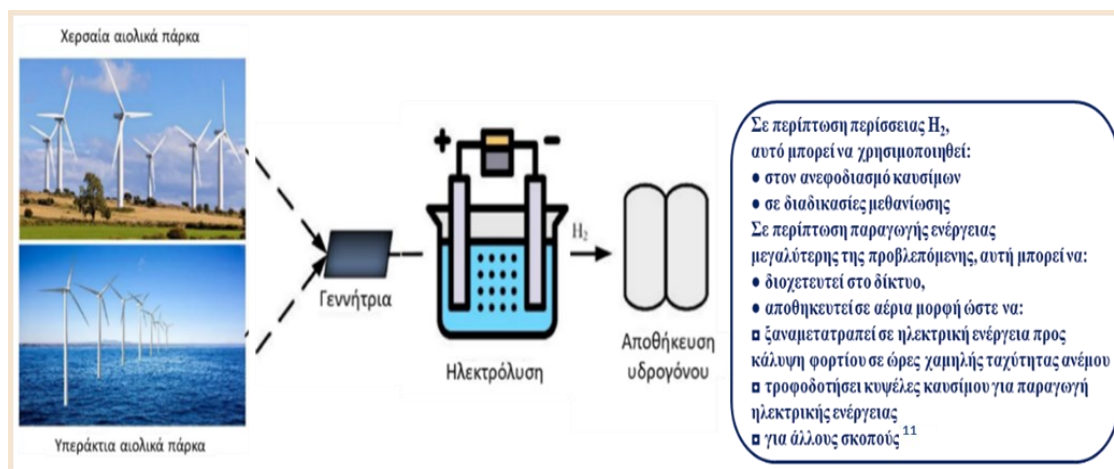
Οι ανεμογεννήτριες με την περιστροφική κίνηση των πτερυγίων τους αξιοποιούν την κινητική ενέργεια του ανέμου για να τη μετατρέψουν σε μηχανική, στη συνέχεια σε εναλλασσόμενη ηλεκτρική (AC) μέσω γεννήτριας όπου χρησιμοποιείται μετατροπέας AC/DC για να παρασχεθεί στον ηλεκτρολύτη συνεχές ρεύμα (DC) ώστε τελικά να παραχθεί H_2 [2], [29].

Η παραγωγή H_2 επιτυγχάνεται συνδέοντας απευθείας τις ανεμογεννήτριες με τον ηλεκτρολύτη, με ή χωρίς την υποβοήθηση ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο [29].

Ο ηλεκτρολύτης καταναλώνει ενέργεια περίπου 5 - 6 kWh/Nm³ και η απόδοση του μετατροπέα κυμαίνεται από 85% έως 95%, ενώ της διεργασίας μπορεί να αυξηθεί με προσαρμογή της προερχόμενης ισχύος από τις ανεμογεννήτριες [13].

Μελέτη που διεξήχθη σε νησιά του Αιγαίου, με εγκατάσταση ανεμογεννητριών οριζοντίου άξονα, κυψέλη καυσίμου και ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου AWE, έδειξε ότι η συνολική απόδοση έφτασε το 60%, ενώ άλλη μελέτη έδειξε ότι η παρεχόμενη ενέργεια δύναται να διαρκέσει από 2 έως 3 ημέρες. Εξαιτίας της διακύμανσης της ισχύος χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα διακοπής για τον έλεγχο της ηλεκτρικής ενέργειας στην είσοδο του ηλεκτρολύτη, ο οποίος λειτουργούσε σε πλήρες φορτίο ενώ αυξήθηκε η απόδοσή του και η διάρκεια ζωής του. Ωστόσο, τα κόστη είναι υψηλότερα έναντι της απλής εγκατάστασης αιολικού πάρκου [29].

Η τεχνολογία αυτή αποτελεί έναν περιβαλλοντικά φιλικό, αποτελεσματικό και βιώσιμο τρόπο παραγωγής ενέργειας, στην Εικ.2.4 φαίνεται η απεικόνιση αυτής [2], [13].



Εικόνα 2.4 Παραγωγή H_2 από αιολική ενέργεια ^[2].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω της αιολικής ενέργειας. Στον Πίνακα 2.5. παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Tabbi Wilberforce et al. ^[30] σχεδίασαν σύστημα παραγωγής H_2 που αποτελούταν από ανεμογεννήτρια (WT) οριζοντίου άξονα και ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου PEM. Επίσης, για τη βελτίωση του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν διάφορα ηλεκτρονικά ισχύος όπως σύγχρονες γεννήτριες μόνιμου μαγνήτη (PSMG), ανορθωτή διόδων πλήρους γέφυρας και μετατροπέα ενίσχυσης buck DC/DC. Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H_2 ανήλθε στα 4656,3 kg.

Οι Hossein Pourrahmani et al. ^[31] παρήγαγαν H_2 ερευνητικής κλίμακας από ανεμολογικά δεδομένα μιας περιοχής του Ιράν. Το σύστημα περιελάμβανε WTs οι οποίες τροφοδοτούσαν με την περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας (κάλυψη ζήτησης) τον ηλεκτρολύτη τύπου AWE ο οποίος παρήγαγε H_2 για να αποθηκευτεί στη δεξαμενή ώστε να χρησιμοποιηθεί από κυψέλη PEMFC για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε στιγμές όπου η ενέργεια από τις WTs δεν κάλυπτε τη ζήτηση ισχύος. Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H_2 ανήλθε στα 304 ml/h και η ισχύς στα 1008 W όταν η παρεχόμενη ισχύς των WTs ήταν 30 kW.

Οι Dongsheng Cai et al. ^[32] συνέκριναν δύο συστήματα με στόχο να αξιολογηθεί η

αποδοτικότητά τους. Το σύστημα CES - 1 περιελάμβανε WTs και ηλιοστάτες (CSP) ενώ το CES - 2 περιελάμβανε WTs με ηλιοστάτες αξιοποιώντας επιπλέον της ηλιακής και την θερμική ενέργεια (CPVT). Τα αποτελέσματα αναφέρουν μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση του CES - 2 με 90% έναντι 64,4% του CES -1. Επιπλέον, τα δύο συστήματα κατέγραψαν παραγωγή H₂ 4,138 L/sec.

Οι O.M. Babatunde et al. ^[33] προσομοίωσαν ένα σύστημα αποτελούμενο από PV με ηλιοστάτη, μικροανεμογεννήτρια, μονάδες FC και μπαταρίες, στη Νιγηρία και Νότια Αφρική. Τα αποτελέσματα ανέφεραν για τη:

- α) Νιγηρία μέγιστη ποσότητα H₂ 44 kg/year με καθημερινή οριζόντια κίνηση (DACA) όπου το κόστος ανήλθε περίπου στα 0,69 €/kWh, και
- β) Νότια Αφρική μέγιστη ποσότητα H₂ 46,7 kg/year με ηλιοστάτη διπλού άξονα συνεχούς παρακολούθησης (DAHA) όπου το κόστος ανήλθε περίπου στα 0,64 €/kWh.

Πίνακας 2.4. Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
WT - PEM	4656,3 kg	-	^[30]
WTs - AWE - PEMFC	304 ml/h	-	^[31]
CES -1 / CES -2	4,138 L/sec	-	^[32]
Ηλιοστάτης - Μικροανεμογεννήτρια - FC - Μπαταρίες	α) 44,0 kg/year β) 46,7 kg/year	α) 0,69 €/kWh β) 0,64 €/kWh	^[33]

2.3 Υβριδικό αιολικό - ηλιακό σύστημα

Με την υβριδική παραγωγή του H₂, όπου συνεργάζονται δύο πηγές ενέργειας, η αιολική και η ηλιακή, μπορεί να επιτευχθεί μείωση του κόστους παραγωγής λόγω μειωμένης εξάρτησης από τις καιρικές συνθήκες.

Οι αποδόσεις κυμαίνονται για το μεν αιολικό σύστημα από 5% μέχρι 14% και για το δε ηλιακό από 7,9% μέχρι 8,5%, για παραγωγή 30,4 kg H₂ από Απρίλιο μέχρι Ιούλιο, ξεχωριστά. Ο υβριδισμός λόγω των αυξήσεων αφενός της εισερχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας στον ηλεκτρολύτη και αφετέρου της θερμοκρασίας του νερού από την ηλιακή θερμότητα πριν εισέλθει σε αυτόν, επιτυγχάνει συνεχή και μεγαλύτερη παραγωγή H₂, κατά 26,2% από του αιολικού και 127% από του ηλιακού, επίσης και μείωση του κόστους κατά 20% με 26% λόγω της αφαίρεσης του κόστους των εκπομπών CO₂. Η ενεργειακή απόδοση του συστήματος είναι 61,34% και η απόδοση εξέργειας 47,8% με 239 kg /h ^[29].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω των αιολικών - ηλιακών συστημάτων. Στον Πίνακα 2.6. παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Mohamed Nasser et al. ^[34] προσομοίωσαν ένα σύστημα από PVs και WTs για παραγωγή H_2 λαμβάνοντας κλιματολογικά δεδομένα πόλης της Αιγύπτου. Η μεγαλύτερη παραγόμενη ποσότητα H_2 από τα πέντε σενάρια που εξέτασαν σημειώθηκε από την λειτουργία των PVs με 1,153 kg επιτυγχάνοντας μείωση 345 tn CO_2 . Ωστόσο η αμέσως επόμενη μεγαλύτερη παραγωγή καταγράφηκε από τον συνδυασμό 70% PVs και 30% με WTs με 1,125 kg επιτυγχάνοντας μείωση 333 tn CO_2 .

Πίνακας 2.5. Παραγωγή H_2 μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
PVs - WTs	1125 kg	3,65 €/kg	^[34]

2.4 Γεωθερμική ενέργεια

Η γεωθερμική ενέργεια εκμεταλλεύεται την εσωτερική θερμότητα της γης, την οποία μεταφέρει στην επιφάνεια του εδάφους, αξιοποιώντας τους ατμούς ή το ζεστό νερό για θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ^[2] και μέσω του κύκλου υγροποίησης του H_2 για ψύξη και συμπαραγωγή. Αρχικά η θερμότητα μεταφέρεται με αγωγή μέσω των πετρωμάτων και στη συνέχεια με συναγωγή για να αξιοποιηθεί ^[13].

Η γεωθερμική ενέργεια συντελεί με πολλαπλό τρόπο στην παραγωγή H_2 , τροφοδοτώντας τον ηλεκτρολύτη, έτσι αυξάνεται η αποτελεσματικότητά του μέσω της θέρμανσης του νερού, όπου του παρέχεται είτε ένα μέρος είτε όλη η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια, επίσης μέσω αντλιών θερμότητας αλλά και θερμοχημικά. Η International Geothermal Association ανέφερε ότι σε 24 χώρες υπήρξε αύξηση 80% το 2015 έναντι του 2005 ^[2].

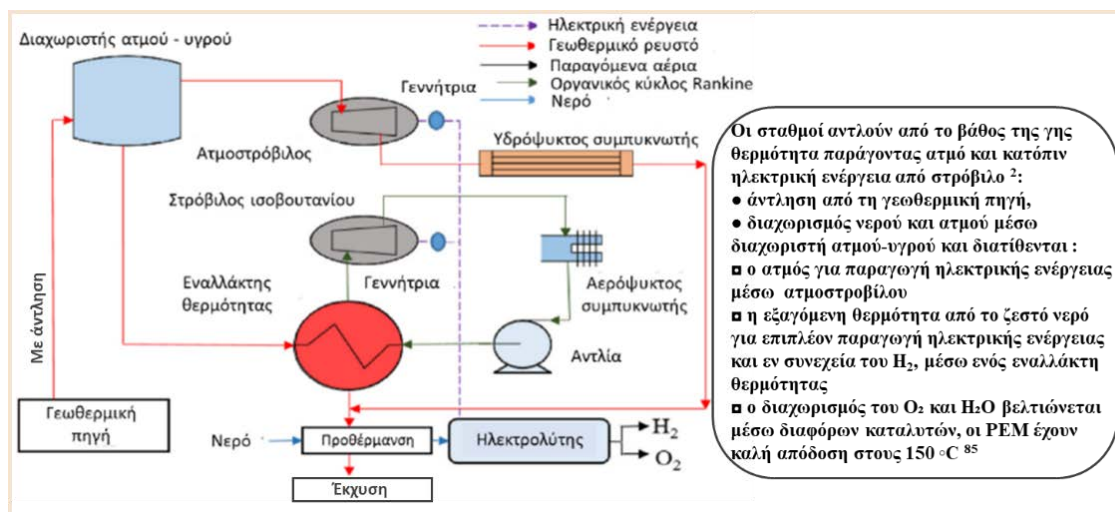
Η θερμοκρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο της παραγωγής, της απαιτούμενης ισχύος και του κόστους, γι' αυτό η άντληση νερού από πηγές υψηλών θερμοκρασιών τελεί οικονομικότερη την παραγωγή H_2 , επιπλέον το καθαρό νερό έχει υψηλότερη απόδοση

λόγω της ικανότητας να λαμβάνει μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Μπορεί να μειωθεί το κόστος παραγωγής H_2 κατά 19% αν το γεωθερμικό ρευστό είναι στους 200 °C.

Η ενεργειακή απόδοση ξεπερνά το 80% με ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας (HTE).

Μειονέκτημα της γεωθερμικής παραγωγής H_2 αποτελεί η απομάκρυνση των τοξικών αερίων, όπως H_2S , από το άλλο άκρο του ηλεκτροδίου [13].

Στην Εικ.2.5 φαίνεται η παραγωγή H_2 από γεωθερμική ενέργεια.



Εικόνα 2.5 Παραγωγή H_2 από γεωθερμική ενέργεια [13].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω της γεωθερμικής ενέργειας. Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Hassan Hajabdollahi et al. [35] μελέτησαν ένα σύστημα που αποτελούταν από γεωθερμική πηγή, κύκλο ORC, μονάδα αφαλάτωσης (MED), μονάδα αντίστροφης ώσμωσης (RO), θερμοσίφωνα (DWH) και ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου PEM για παραγωγή ενέργειας, γλυκού νερού, H_2 και O_2 . Η μέγιστη παραγωγή H_2 ανήλθε σε 0,42 m^3/day ενώ τα συμπεράσματα ανέφεραν βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης αλλά και αύξηση του συνολικού ετήσιου κόστους (TAC) έπειτα από την αύξηση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη PEM.

Οι Kun Li et al. [36] υλοποίησαν ένα σύστημα γεωθερμικού δυαδικού κύκλου με ταυτόχρονη αποσυμπίεση του νερού σε ατμό (flash - binary cycle) πραγματοποιώντας

ανάκτηση θερμότητας μέσω κύκλων ψύξης με εκτοξευτήρα και κύκλο Kalina, μονάδα MED ύγρανσης - αφύγρανσης (HDH) και ηλεκτρολυτική μονάδα χαμηλής θερμοκρασίας. Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H_2 ανήλθε σε 0,118 kg/h.

Οι Lining Xing και Jun Li ^[37] σχεδίασαν ένα σύστημα που περιελάμβανε γεωθερμική πηγή και πηγή βιομάζας για παραγωγή και H_2 με ταυτόχρονη δέσμευση CO_2 . Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H_2 ανήλθε σε 124 kg/h με δέσμευση 4,32 kg/sec CO_2 .

Οι Nasim Hashemian και Alireza Noorpoor ^[38] εξέτασαν ένα σύστημα που αποτελείτο από γεωθερμική πηγή και πηγή βιομάζας για παραγωγή μεταξύ άλλων και H_2 από ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου PEM πραγματοποιώντας και καύση στερεών αποβλήτων (MSW). Τα αποτελέσματα ανέφεραν μέγιστη παραγωγή H_2 τα 88,12 kg/h ενώ το σύστημα σημείωσε ενεργειακή απόδοση 58,54%.

Πίνακας 2.6. Παραγωγή H_2 μέσω διαφόρων εφαρμογών

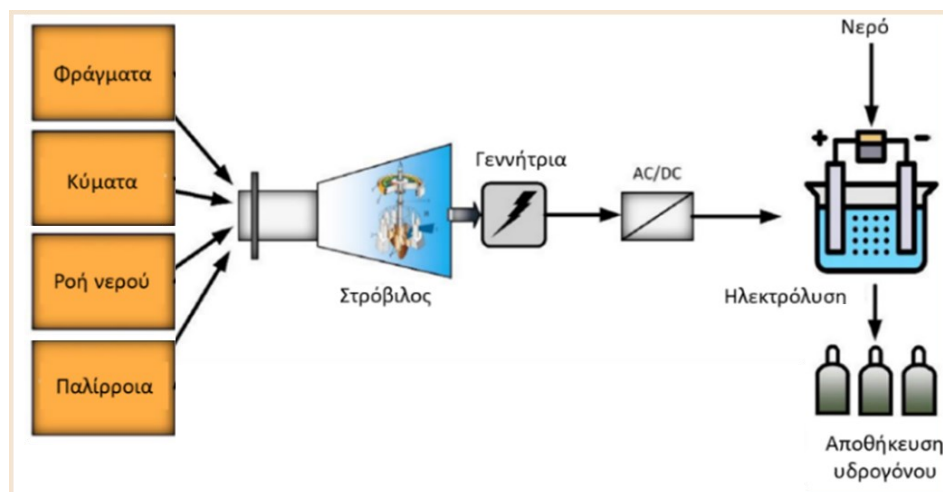
Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Γεωθερμική πηγή - ORC - MED - RO - DWH - PEM	0,42 m ³ /day	235,11 €/h	^[35]
Κύκλος Flash / Binary - Κύκλοι ψύξης, Kalina - MED - Ηλεκτρόλυση	0,118 kg/h	3,66 €/GJ	^[36]
Γεωθερμική πηγή - Βιομάζα	124 kg/h	-	^[37]
Γεωθερμική πηγή - Βιομάζα	88,12 kg/h	1,5 €/sec	^[38]

2.5 Υδροηλεκτρική ενέργεια

Η υδροηλεκτρική ενέργεια παράγει ηλεκτρική ενέργεια (καλύπτοντας την παγκόσμια κατά περίπου 17,5%) από τη δυναμική και την κινητική ενέργεια του νερού, όπου η κινητική μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς να σημειώνονται απώλειες θερμότητας γιατί δεν υπάρχουν ενδιάμεσες χημικές ή θερμοδυναμικές επεξεργασίες.

Οι υδροστρόβιλοι περιστρέφονται εκμεταλλευόμενοι την κρούση των ρευστών πάνω στα πτερύγιά τους και έτσι στη συνέχεια η γεννήτρια τίθεται σε λειτουργία. Η απόδοσή τους εξαρτάται από τις συνθήκες παροχής νερού ^[2].

Στην Εικ.2.6 φαίνεται η παραγωγή H_2 από υδροηλεκτρική ενέργεια.



Εικόνα 2.6 Παραγωγή H₂ από υδροηλεκτρική ενέργεια ^[2].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω της υδροηλεκτρικής ενέργειας. Στον Πίνακα 2.8. παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Athanasios-Foivos Papathanasiou et al. ^[39] σχεδίασαν ένα σύστημα που αποτελείτο από WTs και υδροηλεκτρικό σταθμό για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και H₂ στο νησί της Σκύρου. Σε ένα από τα εξεταζόμενα σενάρια διαπίστωσαν ότι το 95% της ηλεκτρικής ενέργειας του νησιού καλύφθηκε από το 64% της ενέργειας απευθείας από τις WTs, 22% από την υδροηλεκτρική ενέργεια και 7% από τις κυψέλες καύσιμου του αποθηκευμένου H₂, παράγοντας ετησίως 9485 MWh και 168657 kg H₂.

Πίνακας 2.7. Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Υδροηλεκτρικός σταθμός - WTs	168657 kg	0,134 €/kWh	^[39]

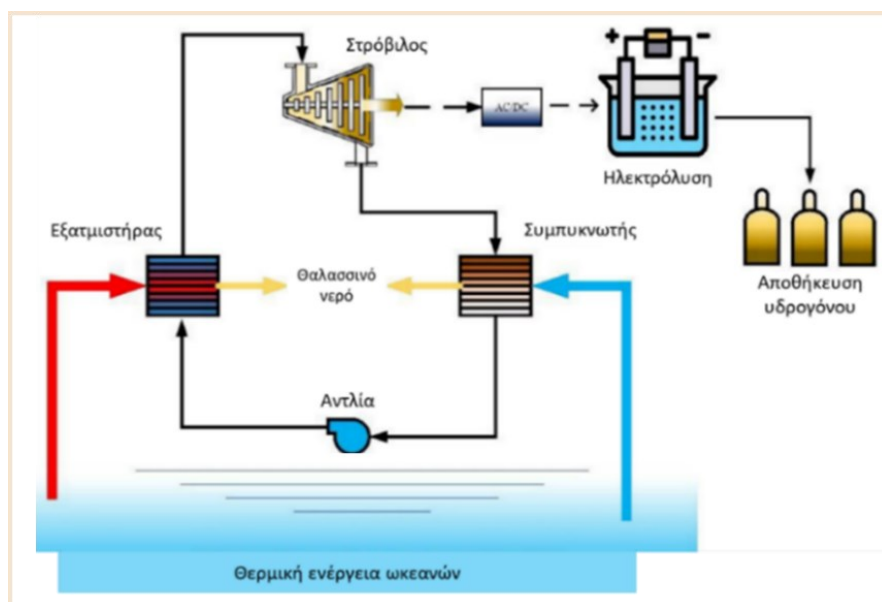
2.6 Ωκεάνια ενέργεια (OTEC)

Ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από τη θερμική ενέργεια μέσω κύκλου ισχύος, λόγω διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ των κρύων από τα βάθη και των επιφανειακών ζεστών ωκεάνιων νερών, τα οποία σε μεγάλες ποσότητες συλλέγουν ηλεκτροπαραγωγικοί σταθμοί για την περιστροφή στροβίλου, η οποία αρχικά παράγει μηχανικό έργο από ατμό

υπό πίεση και στη συνέχεια ηλεκτρική ενέργεια από τη γεννήτρια, ενώ το κρύο από τα βάθη νερό χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση των ατμών του ρευστού.

Ένας κύκλος OTEC βασίζεται στην αρχή χρήσης ζεστού νερού (όπως του επιφανειακού οι 25 °C) για την εξάτμιση του ρευστού εργασίας με χαμηλό σημείο βρασμού (όπως NH₃). Η μέγιστη θεωρητική θερμική απόδοση (Carnot) του κύκλου είναι περίπου 7% λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς [2].

Στην Εικ.2.7 φαίνεται η παραγωγή H₂ από την ενέργεια των ωκεανών.



Εικόνα 2.7 Παραγωγή H₂ από την ενέργεια των ωκεανών [2].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω της ωκεάνιας ενέργειας. Στον Πίνακα 2.9 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Gamze Soyturk και Onder Kizilkan [40] μελέτησαν ένα σύστημα από θερμικά ηλιακά συστήματα (PVT), το οποίο αξιοποιεί τη θερμότητα των ωκεανών για παραγωγή μεταξύ άλλων και H₂ (1349 kg/h) μέσω ηλεκτρολυτικής μονάδας τύπου PEM.

Πίνακας 2.8: Παραγωγή H₂ έσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
OTEC - PVT	1349 kg/h	-	[40]

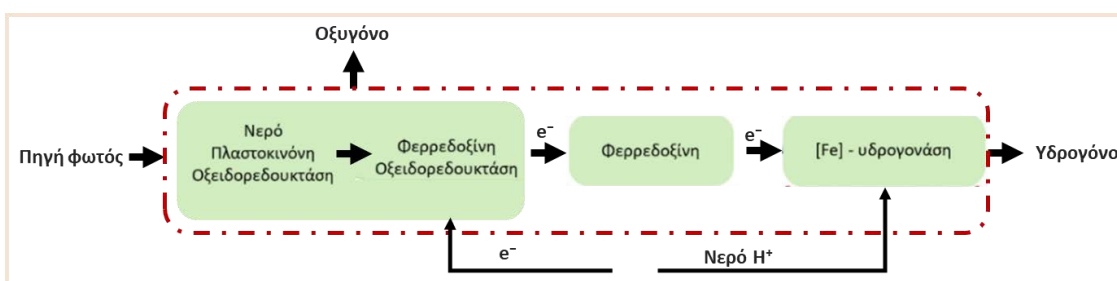
2.7 Φύκη

Τα φύκη αποτελούν πολλά υποσχόμενη πηγή βιομάζας χρηστική σε διάφορες τεχνολογίες παραγωγής H₂ απαιτώντας λιγότερη ενέργεια υπό περιβαλλοντικές συνθήκες. Η διαδικασία μετατροπής πραγματοποιείται είτε μέσω της βιοφωτόλυσης, είτε μέσω της σκοτεινής ζύμωσης μέσω συγκεκριμένων ενζύμων.

Κατά την καλλιέργειά της η άλγη δύναται να αναπτυχθεί γρηγορότερα με χρήση NPK λιπασμάτων. Εάν η συγκέντρωση σακχάρων είναι μεγαλύτερη στο υγρό κλάσμα, τότε το H₂ υφίσταται επιπλέον επεξεργασία μέσω υπερήχων και μικροκυμάτων.

Η ποσότητα H₂ με αφαίρεση του μοριακού O₂ μπορεί να αυξηθεί, ενώ με μείωση του υποστρώματος κατά την αλκαλική επεξεργασία μπορεί να μειωθεί [13].

Στην Εικ.2.8 φαίνεται η παραγωγή H₂ από φύκη.



Εικόνα 2.8 Παραγωγή H₂ από φύκη [13].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω φυκών. Στον Πίνακα 2.10. παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Marwa M. El-Dalatony et al. [41] παράγααν με υπερήχους από το μικροφίκο *Chlamydomonas mexicana* το υπόστρωμα ABE (ακετόνη, βουτανόλη και αιθανόλη) όπου μέσω της ζύμωσής του από το βακτήριο *C. Acetobutylicum* κατάφεραν να παράξουν βιοϋδρογόνο και πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).

Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα βιοϋδρογόνου ανήλθε σε 110,2 ml.

Πίνακας 2.9. Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Chlamydomonas mexicana - Ζύμωση ABE υποστρώματος με C. Acetobutylicum	110,2 ml	-	[41]

2.8 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου έναντι των άλλων τεχνολογιών παραγωγής H₂ παρουσιάζουν την υψηλότερη ηλεκτρική μετατροπή, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται θερμότητα και ισχύς, η απόδοση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας φθάνει μέχρι και 95%. Χρησιμοποιούν και άλλα καύσιμα υδρογονανθράκων, όπως το φυσικό αέριο, όπου παράγεται H₂ με τη διαδικασία εσωτερικής αναμόρφωσης συνδυαστικά με υδρογονάνθρακες και νερό ή ατμό.

Οι κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμου για παραγωγή H₂ είναι:

♦ Αλκαλική ηλεκτρόλυση AWE: θεωρείται η απλούστερη μέθοδος, όπου στη μονάδα ηλεκτρόλυσης τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο προς την κάθοδο, στην οποία αντιδρούν με H⁺ σχηματίζοντας το H₂, ενώ στην άνοδο μετακινούνται τα ιόντα υδροξυλίου OH⁻ μέσω του υδατικού διαλύματος ηλεκτρολύτη (NaOH/-KOH 20% έως 30%, σε 30 °C έως 80 °C) και δίνουν ηλεκτρόνια τα οποία επιστρέφουν στην κάθοδο.

Διαθέτει ηλεκτρόδια νικελίου (Ni) και διάφραγμα αμιάντου ή νέας τεχνολογίας μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων από πολυμερή. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή, ενεργειακή απόδοση και πίεση λειτουργίας, πυκνότητα ρεύματος (κάτω από 400 mA/cm²) και καθαρότητα H₂.

♦ Ηλεκτρολύσεις με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων:

- η PEM χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση και καθαρότητα H₂, εξαρτάται από τις αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια, τα υλικά του καταλύτη, το εύρος πίεσης λειτουργίας και έχει θερμοκρασία λειτουργίας από 60 °C έως 80 °C. Στην άνοδο, το νερό οξειδώνεται σε O₂ απελευθερώνοντας H⁺, τα οποία μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο ανάγονται σε H₂,

- στη PEMFCs λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού σε H₂ και O₂, όπου μεμβράνη πολυσουλφόνης ενεργεί ως ηλεκτρολύτης και ως αγωγός H⁺, τα οποία με τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο παράγουν H₂.

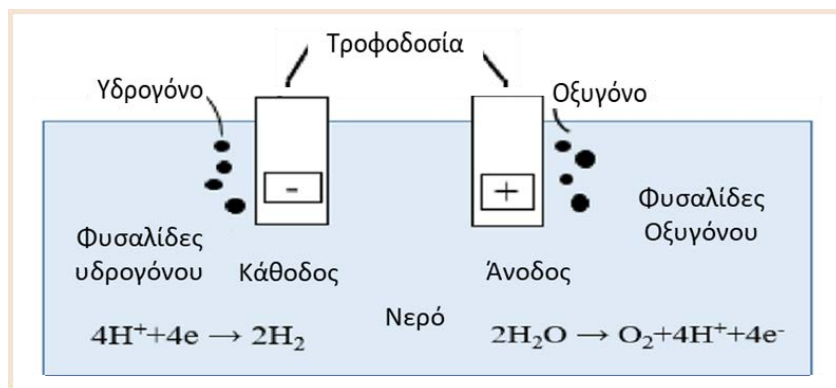
♦ Κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (όπως του στερεού οξειδίου (SOFC) και του

τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC)): από την αναμόρφωση παρεχόμενων απευθείας υδρογονανθράκων (π.χ. βιοαέριο) δύναται να παραχθεί αέριο H_2 και ηλεκτρική ενέργεια με υψηλή απόδοση μετατροπής. Στους SOFC, η εσωτερική αναμόρφωση δημιουργεί προβλήματα (όπως δηλητηρίαση του καταλύτη από το παραγόμενο αέριο CO, χαμηλή καθαρότητα και θερμογόνου δύναμη του βιοαερίου, κ.ά.).

♦ Μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κελιά (MECs): στηρίζονται στο ότι η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική. Αρχικά το υπόστρωμα (απόβλητα βιομηχανιών και λύματα) οξειδώνεται από μικροοργανισμούς στην άνοδο, κατόπιν παράγονται ηλεκτρόνια, H^+ και CO_2 , τα μεν H^+ μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, τα δε ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος και η συνένωση αυτών παράγει H_2 . Ο ρυθμός παραγωγής H_2 είναι αργός, γι' αυτό χρήζουν βελτίωσης καθώς και ως προς τα υλικά των ηλεκτροδίων, τις υψηλές εσωτερικές αντιστάσεις και την πολυπλοκότητα της διάταξης.

Όταν ως πρώτη ύλη είναι η επεξεργασμένη γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$) έχουν χαμηλή απόδοση αλλά σε συνδυασμό με συστοιχίες υγρών καταλυτών βελτιστοποιείται, δίνοντας στην κάθοδο αέριο H_2 και στην άνοδο CO_2 ^[13].

Στην Εικ.2.9 φαίνεται η παραγωγή H_2 από κυψέλες καυσίμου.



Εικόνα 2.9 Παραγωγή H_2 από κυψέλες καυσίμου ^[13].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω κυψελών καυσίμου. Στον Πίνακα 2.11. παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Farayi Musharavati και Shoaib Khanmohammadi ^[42] σχεδίασαν

ένα σύστημα που περιελάμβανε αεριοστρόβιλο, κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC, θάλαμο καύσης και μονάδα MED για παραγωγή H₂. Τα υπό πίεση εισερχόμενα στην άνοδο ατμός και καύσιμο και ο αέρας στην κάθοδο αντιδρούν για την παραγωγή μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας με το περισσευούμενο H₂ να θερμαίνεται στο θάλαμο καύσης για επιπλέον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον αεριοστρόβιλο και αφαλατωμένο νερό από την μονάδα MED. Τα αποτελέσματα ανέφεραν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας της SOFC από τους περίπου 829 °C στους περίπου 1027 °C η παραγόμενη ποσότητα H₂ ανήλθε σε 6,75 kg/h από 6,17 kg/h, ωστόσο το σύστημα παρήγαγε 7,43 kg/h και 54,8 MW.

Οι Shuaibing Wang et al. ^[43] προσομοίωσαν ένα σύστημα αποτελούμενο από PV μονάδες (SPV), ηλιακά πιάτα (SDCs), ηλεκτρολυτική μονάδα τύπου SOEC και κυψέλη καυσίμου τύπου MCFC για μετατροπή του καυσίμου σε ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Το σύστημα παρήγαγε 183,1 kWh/day και 3,9 kg/day παραγόμενο H₂.

Οι Armin Ebrahimi et al. ^[44] μελέτησαν ένα σύστημα παραγωγής υδροποιημένου H₂ από τον «βρασμό» (BOG) του φυσικού αερίου. Η διαδικασία περιελάμβανε μονάδα συμπίεσης H₂ (HPU) όπου αναμειγνύονται υδροποιημένο και ατμοποιημένο φυσικό αέριο και προκύπτει αέριο μείγμα το οποίο στη μονάδα υδροποιημένου H₂ (HLU) διαχωρίζεται ώστε να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από την κυψέλη καυσίμου PEMFC. Τα αποτελέσματα ανέφεραν παραγωγή 937,4 kW και 60,37 kg/h υδροποιημένου H₂.

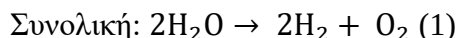
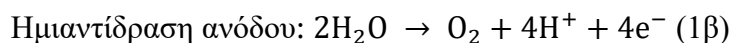
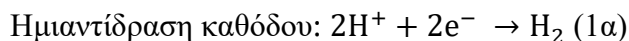
Πίνακας 2.10. Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Αεριοστρόβιλος - SOFC - Θάλαμος καύσης - MED	7,43 kg/h	1531,73 €/h	[42]
SPV - SDCs - SOEC - MCFC	3,9 kg/day	-	[43]
BOG φυσικού αερίου	60,37 kg/h	-	[44]

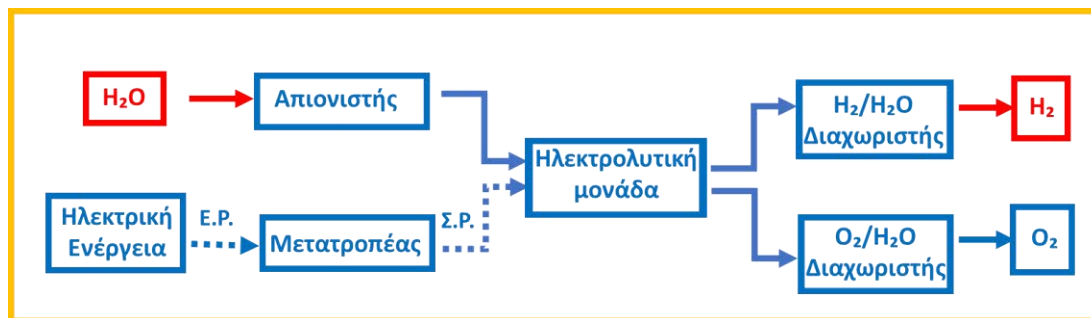
3 Παραγωγή H₂ από Ηλεκτρόλυση H₂O με χρήση ΑΠΕ

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος που συνδυαστικά με ΑΠΕ παράγει καθαρό H₂. Συγκεκριμένα, το H₂O με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης διασπάται σε H₂ και O₂ μέσω εφαρμογής ηλεκτρικού ρεύματος σε δύο ηλεκτρόδια, αλλά και μέσω των μεθόδων θερμόλυση, φωτόλυση, βιοφωτόλυση και θερμοχημικών κύκλων διάσπασης νερού [45].

Η ηλεκτρόλυση για τη διάσπαση του νερού, ως ενδόθερμη αντίδραση, χρειάζεται ενέργεια όπου το H₂ παράγεται στην κάθοδο με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος (Εικ.3.1) και η αντίδραση σχηματισμού είναι η ακόλουθη:



Ανάλογα τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι αλκαλικός (μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων, alkaline water electrolysis, AWE), όξινος (μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, proton exchange membrane electrolysis, PEM), κεραμικός (κύτταρο στερεού οξειδίου, solid oxide electrolyzer cell, SOEC) [1] ή αλκαλικός με μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (anion exchange membrane electrolysis, AEM).



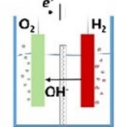
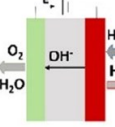
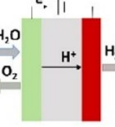
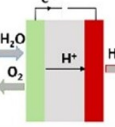
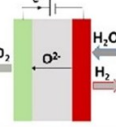
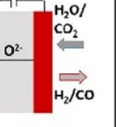
Εικόνα 3.1 Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρολυτικής διαδικασίας [1].

Οι τεχνολογίες AWE και PEM πλεονεκτούν στο ότι είναι φθηνότερες, έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, επιπλέον η PEM απαντάται σε περισσότερες εφαρμογές συνδυασμένη με ΑΠΕ [13], [45].

Η SOEC είναι πιο αποτελεσματική γιατί η προσδιδόμενη θερμότητα είναι οικονομικότερη της ηλεκτρικής ενέργειας και θεωρητικά σε υψηλές θερμοκρασίες ατμού η τάση διάσπασης είναι χαμηλή και άρα μικρότερη η κατανάλωση ενέργειας, δηλαδή η

θερμοκρασία λειτουργίας είναι αρκετά υψηλότερη των δύο προηγούμενων τεχνολογιών, μειώνοντας την παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Κατά τη λειτουργία της τεχνολογίας SOEC, η επίτευξη υψηλής θερμοκρασίας αντισταθμίζει την ανάγκη χρήσης υψηλής καταναλισκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας και επιπλέον δεν απαιτούνται δαπανηροί καταλύτες [46]. Εκτός αυτών, τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται και η τεχνολογία AEM η οποία συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των τεχνολογιών AWE και PEM και διαθέτει στερεή μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων έναντι της συμβατικής AWE ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιεί αλκαλικό διάλυμα.

Ειδικότερα, όπως απεικονίζεται στην Εικ.3.2 η ηλεκτρόλυση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες.

	Ηλεκτρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας			Ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας		
	Ηλεκτρόλυση αλκαλικού νερού (OH ⁻)		Ηλεκτρόλυση ανταλλαγής πρωτονίων (H ⁺)	Ηλεκτρόλυση ιόντων Οξυγόνου (O ²⁻)		
	Υγρό	Πολυμερική μεμβράνη ηλεκτρολύτη	H ⁺ - PEM	Κύτταρο στερεού οξειδίου (SOEC)		
	Συμβατική	Στερεή μεμβράνη		H ⁺ - SOEC	O ²⁻ - SOEC	Συν - ηλεκτρόλυση
						
	Κανόνες λειτουργίας	Ανταλλαγή φορτίου	Θερμοκρασία	Ηλεκτρολύτης	Αντίδραση ανόδου (OER)	Αντίδραση καθόδου (HER)
	OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻	O ²⁻
	20-80°C	20-200°C	20-200°C	500-1000°C	500-1000°C	750-900°C
	Υγρός	Πολυμερικός	Πολυμερικός	Κεραμικός	Κεραμικός	Κεραμικός
	$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$	$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$	$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$	$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
Άνοδος	Ni > Co > Fe (οξειδία) Περβοσκίτες: Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} , LaCoO ₃	Ni (ως βάση)	IrO ₂ , RuO ₂ , Ir _x Ru _{1-x} O ₂ Βοηθητικά: TiO ₂ , ITO, TiC	Περβοσκίτες με ηλεκτροπρωτονική αγωγιμότητα	La _x Sr _{1-x} MnO ₃ + Υ - Σταθεροποιημένο ZrO ₂ (LSM-YSZ)	La _x Sr _{1-x} MnO ₃ + Υ - Σταθεροποιημένο ZrO ₂ (LSM-YSZ)
	$2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_2$	$2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_2$	$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$	$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
Κάθοδος	Κράματα Ni	Ni, Ni-Fe, NiFe ₂ O ₄	Pt/C MoS ₂	Κεραμομεταλλικό Ni	Ni-YSZ Ουσία: LaCrO ₃	Ni-YSZ Περβοσκίτες
	59-70%		65-82%	> 100%	> 100%	-
Εφαρμογή	Εμπορικός	Εργαστηριακό	Προς εμπορικό	Εργαστηριακό	Επίδειξη	Εργαστηριακό
Πλεονεκτήματα	Χαμηλό κόστος κεφαλαίο, σχετικά σταθερό, ώριμη τεχνολογία	Συνδυασμός AWE και H ⁺ - PEM ηλεκτρολύτη	Συμπανής σχεδιασμός, γρήγορη απόκριση, υψηλή καθαρότητα H ₂	Ενισχυμένη κινητική, θερμοδυναμική: χαμηλή ζήτηση ενέργειας, χαμηλό κόστος κεφαλαίου		+ απευθείας παραγωγή αερίου σύνθεσης
	Διαβρωτικός ηλεκτρολύτης, διάχυση αερίου, αργή δυναμική	Χαμηλή OH ⁻ αγωγιμότητα στην πολυμερική μεμβράνη	Υψηλό κόστος πολυμερικής μεμβράνης, όξινος: ευγενή μέταλλα	Μηχανικά ασταθή ηλεκτρόδια, θέματα ασφαλείας: ακατάλληλη σφράγιση		
Προκλήσεις	Βελτίωση αντοχής, αξιοπιστίας και εξέλιξης του O ₂	Βελτίωση ηλεκτρολύτη	Μείωση χρήσης ευγενών μετάλλων	Αλλαγές στη μικροδομή των ηλεκτροδίων: αποκόλληση, αποκλεισμός TPBs, παθητικοποίηση		Απομάκρυνση C, αλλαγές στη μικροδομή των ηλεκτροδίων

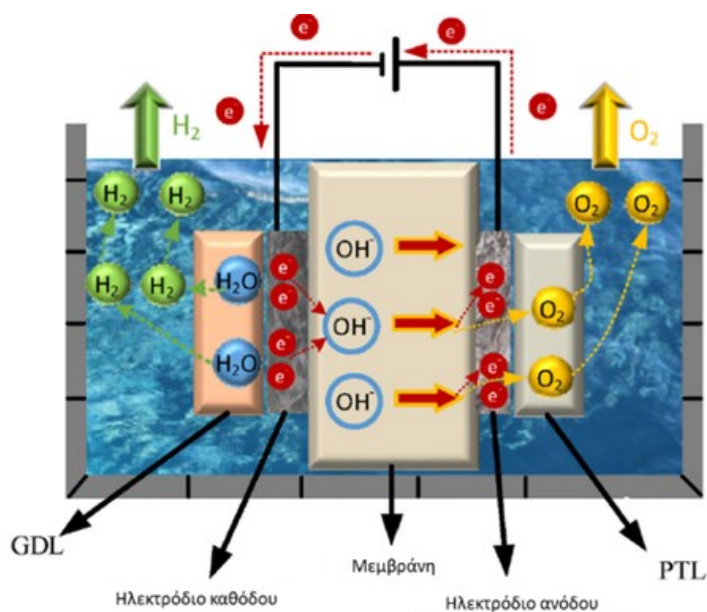
Εικόνα 3.2 Σύγκριση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης [47].

Βάσει της Εικ.3.2 προκύπτει ότι η ηλεκτρόλυση τύπου SOEC κατέχει πλεονεκτική θέση έναντι των υπολοίπων τεχνολογιών καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν μειώνουν την ανάγκη κατανάλωσης επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας. Η αξιοποίηση της θερμότητας που δημιουργείται από τους ατμούς συντελεί στην αύξηση της απόδοσης αφού

η παραγωγή του αερίου σύνθεσης πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό. Ωστόσο, ανασταλτικός παράγοντας για την εμπορευματοποίησή της αποτελεί η έλλειψη κατάλληλων υλικών, κυρίως των ηλεκτροδίων. Ωστόσο, η ηλεκτρόλυση τύπου PEM μέχρι στιγμής αποτελεί την καλύτερη επιλογή γιατί αφενός απαντάται στο εμπόριο και αφετέρου ο συμπαγής σχεδιασμός της δεν την εμποδίζει να παράγει υψηλής καθαρότητας H_2 με γρήγορο ρυθμό.

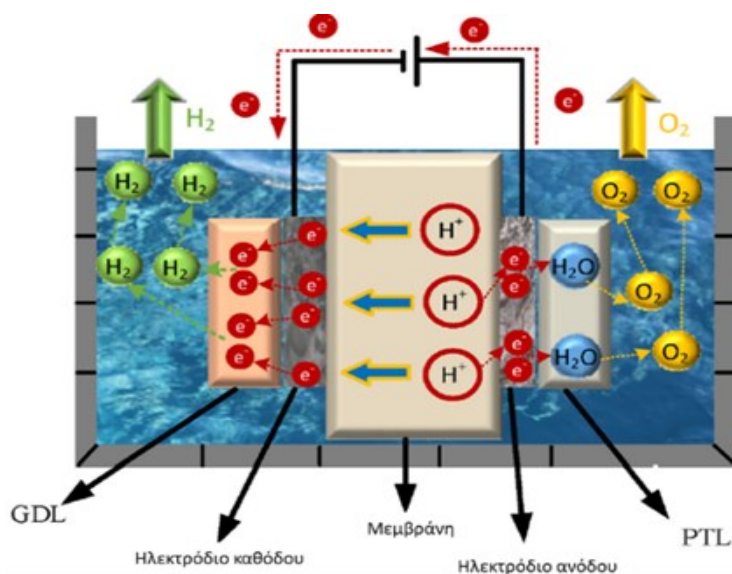
Αναλυτικά, οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης του νερού είναι οι ακόλουθες:

♦ Αλκαλική ηλεκτρόλυση AWE: η διάταξή της αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου στα οποία συντελείται η παραγωγή H_2 και O_2 . Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται σε αλκαλικό περιβάλλον KOH περιεκτικότητας 30% με 40% για τη μεταφορά OH^- , ανάμεσά τους υπάρχει πορώδες διάφραγμα κατασκευασμένο από υλικά κεραμικού οξειδίου (όπως αμίαντος και πολυμερή), ενώ η άνοδος και η κάθοδος από Ni και κοβάλτιο (Co). Όταν η θερμοκρασία κυμανθεί από $65\text{ }^{\circ}C$ έως $100\text{ }^{\circ}C$, τα OH^- μετακινούνται στην άνοδο μέσω του διαφράγματος όπου τελικά παράγονται στην κάθοδο H_2 και υδροξείδια ενώ στην άνοδο O_2 (Εικ.3.3). Οι ηλεκτρολύτες δύνανται να λειτουργήσουν σε χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος χωρίς την παρουσία καταλυτών, η απόδοση μετατροπής αυτών είναι 60% - 80% ενώ η τάση λειτουργίας της διάταξης 1,8 V έως 2,4 V. Ωστόσο κύριο πρόβλημα αποτελεί η διάβρωση των ηλεκτροδίων λόγω του αλκαλικού διαλύματος ^[48].



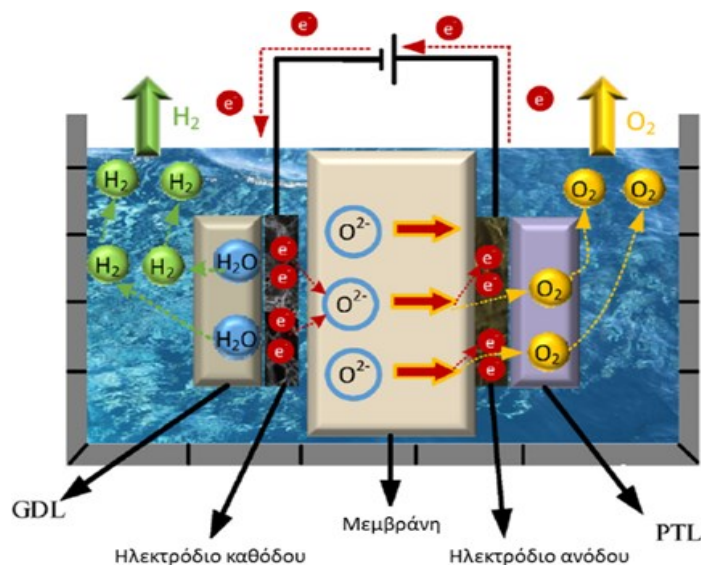
Εικόνα 3.3 Σχηματική απεικόνιση κελιού AWE ^[5].

♦ Κελί ηλεκτρόλυσης PEM: η διάταξή της αποτελείται από ηλεκτρόδια, της μεν ανόδου από διοξείδιο του ιριδίου (IrO_2) και της δε καθόδου από λευκόχρυσο (Pt) και στερεό ηλεκτρολύτη από Nafion για τη μεταφορά H^+ , όπου το παραγόμενο H_2 (από 70 °C έως 90 °C) χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα. Τα H^+ μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο όπου σχηματίζεται γρήγορα H_2 λόγω τις όξινης φύσης των υλικών (Εικ.3.4). Για τον λόγο αυτό, αυτοί οι ηλεκτρολύτες θεωρούνται πιο ασφαλείς έναντι των αλκαλικών, με την άνοδο να βρίσκεται υπό ατμοσφαιρική πίεση ενώ η κάθοδος σε υψηλότερη αυτής. Η PEM ηλεκτρόλυση δεν βρίσκει εφαρμογή σε μεγάλης κλίμακας έργα συνεπώς τίθενται προς αξιολόγηση τα χαρακτηριστικά της και η διάρκεια ζωής του ηλεκτρολύτη ^[48].



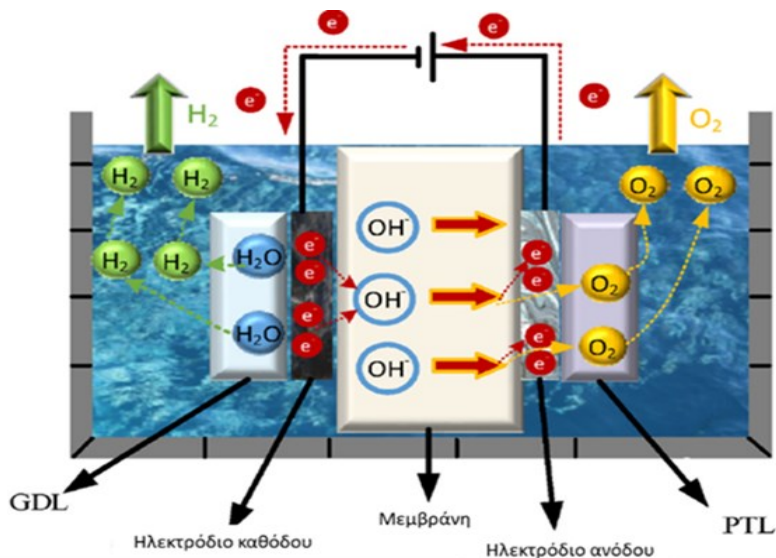
Εικόνα 3.4 Σχηματική απεικόνιση κελιού PEM ^[5].

♦ Κελί ηλεκτρόλυσης SOEC: λειτουργεί στους 700 °C με 1000 °C ^{[5], [48]}, σε θερμοκρασία αρκετά υψηλότερη των δύο προηγούμενων τεχνολογιών, με τη θερμότητα να προσδίδεται από διάφορες πηγές όπως την πυρηνική ή την ίδια μέσω ανακυκλοφορίας όταν απορρίπτεται, μειώνοντας έτσι την ανάγκη ηλεκτρικής ενέργειας για θέρμανση. Ενώ με τα ηλεκτρόδια Ni επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του H_2 με λιγότερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (Εικ.3.5). Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η απόδοση της κυψέλης, αλλά επέρχεται γρηγορότερη φθορά του ηλεκτρολύτη και μειώνεται η διάρκεια ζωής αυτής. Μειονεκτεί στο ότι λειτουργεί μέχρι τη τάξη των kW ^[48].



Εικόνα 3.5 Σχηματική απεικόνιση κελιού SOEC [5].

♦ Αλκαλική ηλεκτρόλυση AEM με μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων: το H_2 παράγεται ηλεκτροχημικά με τους ηλεκτρολύτες να συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των AWE και PEM. Το H_2 και τα υδροξείδια παράγονται στην κάθοδο με τα αδρανή υλικά κατάλυσης να χρησιμοποιούνται ως κύτταρά της μειώνοντας το κόστος παραγωγής H_2 (Εικ.3.6). Η απόδοση της μονάδας είναι χαμηλή εξαιτίας της αναποτελεσματικής κατάλυσης και της χαμηλής αγωγιμότητας της μεμβράνης, γι'αυτό επιδέχεται βελτίωσης σε αρκετές παραμέτρους παρόλο που χαρακτηρίζεται από σταθερή παραγωγή H_2 και χαμηλό συνολικό κόστος [48].



Εικόνα 3.6 Σχηματική απεικόνιση κελιών AEM [5].

Βάσει του «IEA (2020), HYDROGEN REPORT» οι εγκαταστάσεις ηλεκτρόλυσης νερού αυξήθηκαν από λιγότερο του 1 MW (2010) σε 25 MW (2019) ^[46].

Ο Πίνακας 3.1 δείχνει τα τεχνικά χαρακτηριστικά των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης.

Πίνακας 3.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης ^{[5], [48]}

Τεχνολογία	PEM	AWE	SOEC	AEM
Ηλεκτρολύτης	PFSA	20% - 30% KOH	YSZ	DVB - KOH
Φορτίο	H ⁺	OH ⁻	O ²⁻	OH ⁻
Αποδοτικότητα [%]	50 - 83	50 - 78	89	57 - 59
Πυκνότητα ρεύματος [A/cm ²]	0,6 - 2	0,2 - 0,4	0,3 - 1	0,2 - 2
Τάση κελιού [V]	1,8 - 2,2	1,8 - 2,4	0,95 - 1,3	1,4 - 2
Διάρκεια ζωής συστοιχίας [ώρες]	> 200000	100000	< 400000	-
Κόστος [€/kW]	694	557	185	-
Παραγωγή H ₂ [Nm ³ /h]	0,265 - 30	< 760	-	0,25 - 1

3.1 Ηλεκτρόλυση τύπου PEM με χρήση ΑΠΕ

Η ηλεκτρόλυση με την τεχνολογία κυψελών τύπου PEM δύναται να εξασφαλίσει σε χρόνο μόλις 10 sec πυκνότητα ρεύματος άνω των 2 A/cm² ώστε να παράξει H₂ υψηλής καθαρότητας σε μερικό φορτίο δίχως να μειωθεί η απόδοσή της. Αυτή η γρήγορη απόκριση οφείλεται στη χαμηλή τιμή pH καθόδου που προκαλεί επιτάχυνση της αντίδρασης HER.

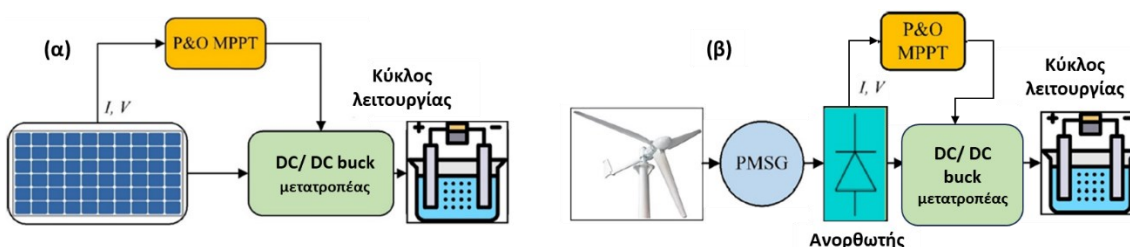
Η ηλεκτρόλυση PEM δεν απαντάται σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές εξαιτίας της αργής εξέλιξης της αντίδρασης σε όξινο περιβάλλον και συνεπώς της δυσκολίας εύρεσης πιο πολύπλοκων υλικών υψηλής ανθεκτικότητας στη διάβρωση. Επίσης, εμφανίζονται απώλειες όταν από το τροφοδοτούμενο νερό λόγω ακαθαρσιών προκαλείται διάβρωση των ηλεκτροδίων ή εμποδίζεται η ανταλλαγή ιόντων εξαιτίας επικάλυψης αυτών πάνω στον καταλύτη. Το κόστος κεφαλαίου είναι αρκετά υψηλότερο σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα αν και γίνονται προσπάθειες το 2030 να μειωθεί από 4,0 - 8,0 €/kg σε 2,4 - 4,0 €/kg.

Σε συνδυασμό με τον εμπορικό ηλεκτρολύτη Nel (10 W) συντελούν στο συνολικό κόστος, η συστοιχία κελιών κατά 37%, η μετατροπή ισχύος κατά 37% και η εξισορρόπηση και ο έλεγχος της διάταξης κατά 26%. Ακόμη, κατά την κατασκευή της συστοιχίας, τα υλικά υψηλής ποιότητας στη μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων επιμερίζονται το 36% του κόστους, τα πορώδη στρώματα ανταλλαγής το 32%, οι διπολικές πλάκες το 11%, η συναρμολόγηση το 8% και η διαδικασία εξισορρόπησης της διάταξης το 8%.

Τα ευγενή μέταλλα ως ηλεκτρόδια για την ολοκλήρωση της αντίδρασης OER, η επιλογή αποδοτικών ηλεκτροκαταλυτών αλλά και η κατάλληλη συστοιχία, θα εξασφαλίσουν την είσοδο της PEM ηλεκτρόλυσης στις εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Η απόδοση του ηλεκτρολύτη αλλά και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας συμβάλλουν στο τελικό κόστος λειτουργίας ^[49].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν ηλεκτρόλυση νερού με την τεχνολογία PEM σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Mohamed Awad et al. ^[50] στην Αλγερία, μέσω του λογισμικού MATLAB συνδυάζοντας έναν PEM ηλεκτρολύτη με ένα PV ονομαστικής ισχύος 7000 W με φορτίο ίσο περίπου με του ηλεκτρολύτη και με μια WT ονομαστικής ισχύος 12300 W με διπλάσιο φορτίο του ηλεκτρολύτη, σχεδίασαν και αξιολόγησαν τον ρυθμό παραγωγής H₂. Η ηλιακή ακτινοβολία για το PV κυμάνθηκε από 600 W/m² έως 1000 W/m² στους 25 °C ενώ για την WT η ταχύτητα ανέμου κυμάνθηκε από 10,0 m/sec έως 14,0 m/sec με μηδενική γωνία βήματος όπου και διαπιστώθηκε τριπλάσια απόδοση αυτής έναντι του PV κατά την παραγωγή H₂. Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.3.7.



Εικόνα 3.7 Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής H₂ με α) PV πάνελ και β) WT ^[50].

Οι Torbjørn Egeland-Eriksen et al. ^[51] στη Νορβηγία, υλοποίησαν ένα υπεράκτιο αιολικό πάρκο (FOWT) πραγματικής εφαρμογής ονομαστικής ισχύος 2,3 MW για παραγωγή H₂ με χρήση τύπου PEM κελί ηλεκτρόλυσης, μέσω του MATLAB. Τα ενδεικτικά αποτελέσματα αφορούν:

α) την περίοδο 20/12/2020 με 19/01/2021, υποθέτοντας ότι το σύστημα έχει μεγάλη

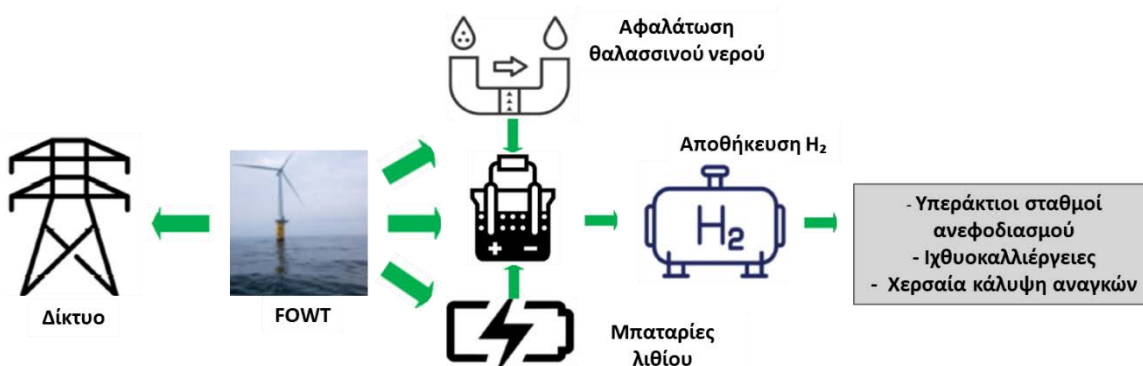
χωρητικότητα και δεν διαθέτει μπαταρίες, και

β) την περίοδο 01/01/2022 με 31/01/2022, υποθέτοντας ότι το σύστημα έχει μεσαία χωρητικότητα και διαθέτει μπαταρίες λιθίου.

Απέδειξαν ότι η συνολική παραγωγή και το κόστος του H_2 εξαρτώνται από τον συντελεστή χωρητικότητας της WT και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Συνεπώς, για το FOWT βρέθηκε ότι ο καλύτερος συνδυασμός είναι ο υψηλός συντελεστής χωρητικότητας και το χαμηλό κόστος ηλεκτρικής ενέργειας.

Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H_2 που καταγράφηκε σε διάστημα 31 ημερών από ηλεκτρολύτη 1852 kW ήταν 17242 kg με ελάχιστο κόστος 4,17 - 5,03 €/kg. Η συνολική απόδοση απ' όλες τις περιπτώσεις κυμάνθηκε από 56,1 έως 56,9 (LHV).

Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.3.8.



Εικόνα 3.8 Σχηματική απεικόνιση παραγωγής H_2 μέσω FOWT ^[51].

Οι Seyedhassan Fakourian και Mahsa Alizadeh ^[52] στο Τέξας, μέσω του ίδιου λογισμικού ανέπτυξαν σύστημα από 7 PV παράλληλα πάνελ ονομαστικής ισχύος 435 W έκαστο και συστοιχία 34 PEM ηλεκτρολυτών σε σειρά, όπου τα αποτελέσματα προέκυψαν με δεδομένο ότι η ημέρα διαρκεί 10 ώρες.

Απέδειξαν ότι η αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας επηρέασε ελάχιστα την ισχύ του σημείου λειτουργίας, ωστόσο βελτίωσε την απόδοση του PV η οποία όμως δε μεταβλήθηκε από τη διακύμανση του νερού εργασίας (353 - 373 K).

Οι Seyed Mojtaba Alirahmi et al. ^[53] προσομοίωσαν ένα σύστημα PTCs σε συνδυασμό με κύκλο rankine, όπου οι μετρήσεις H_2 ελήφθησαν στις 29 Ιανουαρίου, 30 Απριλίου, 1 Αυγούστου και 2 Νοεμβρίου στο Ιράν.

Απέδειξαν ότι η χρήση TEG αύξησε την ισχύ εξόδου και την απόδοση του συστήματος ενώ μείωσε και το κόστος παραγωγής. Εφαρμόζοντας το ίδιο σύστημα οι Ahmet Bozgeyik

et al. ^[54] διαπίστωσαν αφενός ότι η προσθήκη ή όχι του διαχωριστή νερού - ατμού δε μετέβαλε την ποσότητα του παραγόμενου H_2 και αφετέρου η αύξηση της θερμοκρασίας του στροβίλου ή της εισόδου του ηλιακού συλλέκτη, την αύξησε. Έτσι όταν η θερμοκρασία του στροβίλου είναι στους $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρήχθησαν $10,41\text{ kg/ημέρα } H_2$ ενώ στους $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρήχθησαν $20,39\text{ kg/ημέρα } H_2$ και με την αύξηση της θερμοκρασίας του συλλέκτη αυξήθηκε η παραγωγή H_2 από $20,39\text{ kg/ημέρα}$ σε $20,67\text{ kg/ημέρα}$.

Οι E. Escobedo et al. ^[55] σχεδίασαν και ανέλυσαν μια PEM κυψέλη διερευνώντας τα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων με την εξαγόμενη ποσότητα του H_2 σε επιφάνεια ηλεκτρολύτη 100 cm^2 , όπου αναγράφονται κατά σειρά ο αριθμός συστοιχιών, η ηλεκτρολυτική μεμβράνη, τα υλικά ανόδου ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) και καθόδου ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Τα συμπεράσματα που εξήγαγαν ύστερα από αρκετές προσομοιώσεις είναι ότι:

- α) παρατηρήθηκε σταδιακή πτώση πίεσης κατά μήκος του καναλιού ροής του νερού εξαιτίας των κινητικών απωλειών που δημιουργήθηκαν από τις επικαθίσεις στα σημεία όπου η ροή είναι γρηγορότερη,
- β) η μείωση της ταχύτητας εξυπηρέτησε τη λειτουργία του ηλεκτρολύτη καθώς το νερό αλληλοεπίδρασε καλύτερα με τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων,
- γ) η άσκηση πίεσης στα $103421,35\text{ Pa}$ εσωτερικά και εξωτερικά στις τέσσερις γωνίες των εξωτερικών πλακών όπου τοποθετούνται οι βίδες συγκράτησης, εκτός του ότι προσέφερε ασφαλή συγκράτηση, επέτυχε την εμφάνιση ομοιόμορφης δύναμης στο κέντρο των πλακών αποτρέποντας βλάβες στο εσωτερικό τους.

Οι Mohd Nur Ikmal Salehmin et al. ^[56] και οι S. Shiva Kumar, Hankwon Lim ^[57] συνέκριναν τις τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης και παρουσίασαν ορισμένες εφαρμογές τους από διάφορες εταιρίες.

Η ηλεκτρόλυση τύπου PEM διαθέτει τα περισσότερα πλεονεκτήματα και τα λιγότερα μειονεκτήματα κάνοντάς την ανταγωνιστικότερη των υπολοίπων τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης. Η γρήγορη απόκριση εξυπηρετεί ώστε η παραγωγή H_2 να πραγματοποιείται σε λιγότερο χρόνο ενώ η υψηλή καθαρότητα του H_2 μειώνει το κόστος αφού δεν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία.

Λόγω της προσπάθειας εμπορευματοποίησης και των τεσσάρων τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης, η βελτίωση τους στο εκάστοτε πρόβλημα κρίνεται αναγκαία.

Πίνακας 3.2 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογίες	Αποτελέσματα	Κόστος	Αναφορά
PV (1000 W/m ² και 25 °C) WT (12 m/sec και 0° γων. βήματος)	0,60655 Nm ³ /h ή 7,517*10 ⁻³ mol/sec 0,6514 Nm ³ /h ή 8,073*10 ⁻³ mol/sec	-	[50]
FOWT	α) 5649 kg β) 9036 kg	> 6,22 €/kg	[51]
PV πάνελ	39,2 Nm ³ /h/day (μ.ό.) ή 1,43*10 ⁴ Nm ³ /h/year	4,27 €/kg	[52]
PTCs - rankine	2,906 kg/h 24,6 kg (01 Αυγούστου)	27 €/GJ (εξέργιας)	[53]
PTCs - rankine	20,39 kg/day	56 €/GJ	[54]
(6) N177: IrO ₂ (2) / Pt/C (1) (10) N1100: Pt - IrO ₂ (2) / Pt/C (4) (9) N115: IrO ₂ (2,5) / 30% Pt/C (0,5) (3) N115: Ti - IrO ₂ (3) / 30% Pt/C (0,6)	42 NL*h ⁻¹ 420 NL*h ⁻¹ (1 A*cm ⁻²) 270 L*h ⁻¹ (600 mA*cm ⁻²) 80 L*h ⁻¹ (60 A)	-	[55]
Allagash (Giner Inc.) ME450/1400 (H-TEC) HyProvide A90 (GreenHydrogen) MC500 (Nelhydrogen)	400 Nm ³ /h 210 Nm ³ /h 90 Nm ³ /h 492 Nm ³ /h	-	[56]
M5000 (Nel.) HyLYZER [®] -4.000-30 (Cummins) Silyzer 300 (Siemens) M400 (Proton onsite) HGASXMW (ITM Power) GenFuel 5 MW (Plug Power) ELYTE 260 (Elogen)	5000 Nm ³ /h 4000 Nm ³ /h 100 - 2000 kg/h 417 Nm ³ /h 110 - 1900 Nm ³ /h 1000 Nm ³ /h 260 Nm ³ /h	-	[57]

3.2 Ηλεκτρόλυση τύπου AWE με χρήση ΑΠΕ

Η ηλεκτρόλυση με την τεχνολογία κυψελών τύπου AWE αναπτύχθηκε το 1789 για παραγωγή H₂ ενώ το 1939 επιτεύχθηκε βιομηχανική παραγωγή H₂ 10000 Nm³h⁻¹.

Η διάταξη αποτελείται από ανοξείδωτα χαλύβδινα ηλεκτρόδια επιστρωμένα με Ni τα οποία βρίσκονται εκατέρωθεν διαφράγματος αμιάντου/ZrO₂ σε συμπυκνωμένο αλκαλικό διάλυμα 5 M KOH -/- NaOH. Η παραγωγή H₂ εξασφαλίζεται στους 30 - 80 °C με την ανταλλαγή OH⁻ μέσω του πορώδους διαφράγματος, με τη διάρκεια ζωής του να ξεπερνά τις 90000 ώρες ενώ το κόστος διαμορφώνεται από 457 €/kW μέχρι 914 €/kW. Ένα σημαντικό μειονέκτημα της τεχνολογίας κυψελών τύπου AWE αποτελεί το περιορισμένο εύρος πυκνότητας ρεύματος (από 0,1 A/cm² μέχρι 0,5 A/cm²) εξαιτίας της αργής ανταλλαγής OH⁻ και της διαβρωτικής ικανότητας των ηλεκτρολυτών. Το CO₂ και το ανθρακικό άλας (K₂CO₃) παρεμποδίζουν την εξέλιξη των OH⁻ και άρα της ιοντικής

αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, το άλας επικάθεται πάνω στο στρώμα διάχυσης αερίων της ανόδου αποτρέποντας τη μεταφορά ιόντων με αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή H_2 ^[57].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν ηλεκτρόλυση νερού με την τεχνολογία AWE σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι S. Shiva Kumar και Hankwon Lim ^[57] συνέκριναν τις τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης και παρουσίασαν ορισμένες εφαρμογές τους από διάφορες εταιρίες. Η σύγκριση και τα συμπεράσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.

Οι Swellam W. Sharshir et al. ^[58] παρουσίασαν τα αποτελέσματα παραγωγής του H_2 από συγκεκριμένες εφαρμογές υβριδικών συστημάτων. Μεταξύ άλλων διαπίστωσαν ότι ένα συρμάτινο πλέγμα Ni κατάφερε πυκνότητα ρεύματος 2 A/cm^2 όταν εναποτέθηκε πάνω σε ζεστό ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου (Zn) σε τάση κυψέλης 1,85 V, περιεκτικότητα 30% KOH wt και θερμοκρασία λειτουργίας 80°C , ότι η ωμική αντίσταση του πορώδους διαφράγματος ενός ηλεκτρολύτη από ZrO_2 και 70% Al_2O_3 μειώθηκε στα $0,15 \text{ Ohm/cm}^2$ και επιτεύχθηκε πυκνότητα ρεύματος 2 A/cm^2 σε τάση κυψέλης 2 V, περιεκτικότητα 30% KOH wt και θερμοκρασία λειτουργίας 80°C .

Οι Yu Yang et al. ^[59] προσομοίωσαν ένα σύστημα PV πάνελ, μεταβάλλοντας κάθε φορά τη χωρητικότητά του, με δύο AWE ηλεκτρολύτες για τον υπολογισμό του παραγόμενου H_2 σε σχέση με τη ζήτηση (TOU).

Τα αποτελέσματα αναφέρονται σε PV χωρητικότητας 300 kW και 600 kW:

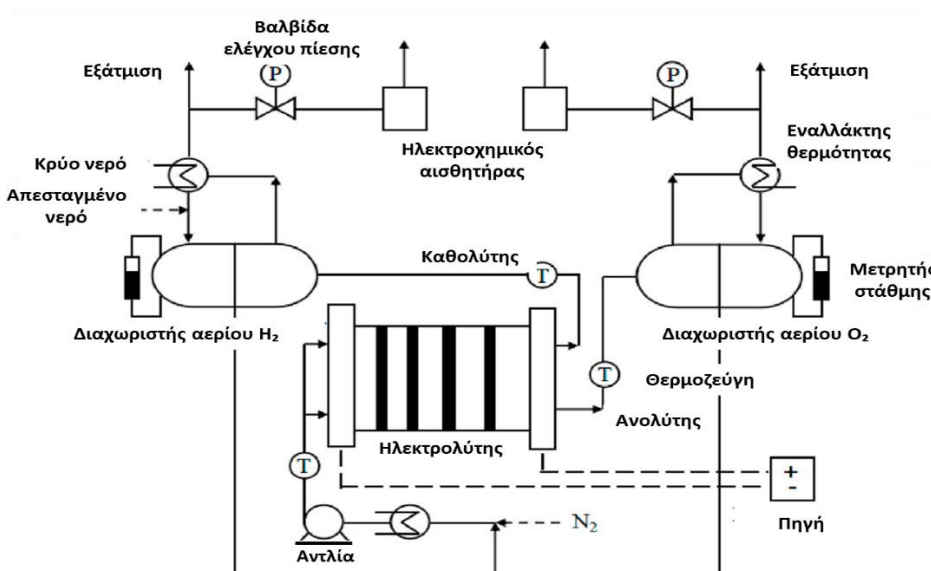
- α) μιας εβδομάδας του καλοκαιριού χαμηλής ζήτησης,
- β) μιας εβδομάδας του καλοκαιριού μεσαίας ζήτησης,
- γ) μιας εβδομάδας του χειμώνα υψηλής ζήτησης.

Συμπέραναν ότι όταν η ζήτηση είναι υψηλή, η κατανάλωση ενέργειας από τα PV πρέπει να περιοριστεί από τις 8:00 π.μ. έως τις 4:00 μ.μ. ενώ το κέρδος ανά kWh δύναται να διπλασιαστεί ή τριπλασιαστεί από την παραγωγή H_2 έναντι της πώλησής του στο δίκτυο.

Οι Qusay Hassan et al. ^[60] ανέλυσαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από ένα

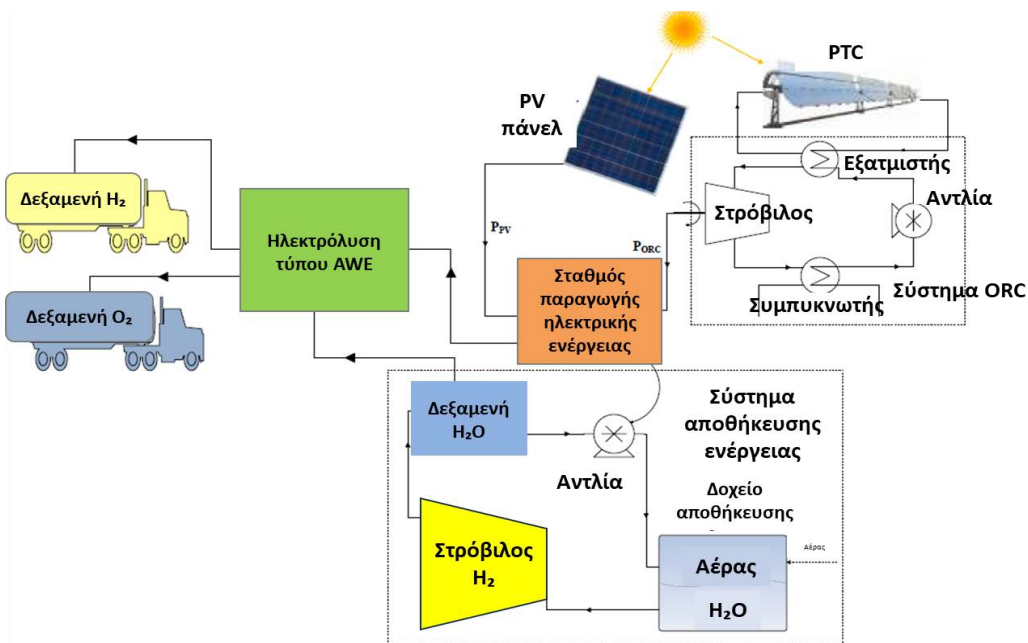
Οι Zhibo Ren et al. ^[61] προσομοίωσαν ένα σύστημα WT και αλκαλικού ηλεκτρολύτη 250 kW. Τα συμπεράσματα έδειξαν ότι:

- Ο ηλεκτρολύτης λειτούργησε στους 65 °C και στα 13 bar από 1000 A έως 2480 A. Για την παραγωγή H₂ κάτω από τα 1000 A καταναλώθηκαν 4,2 - 4,8 KWh/Nm³ για πυκνότητα ρεύματος 20000 A/m². Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.3.9.



Οι Wei Zhang et al. ^[62] ανέλυσαν τα αποτελέσματα ενός συστήματος που αποτελείτο κυρίως από PV πάνελ και PTCs. Μεταξύ άλλων, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ρυθμού ροής του οργανικού ρευστού και της θερμοκρασίας/πίεσης του στροβίλου, αύξησε την παραγωγικότητα και μείωσε τις βλάβες του κύκλου.

46



Εικόνα 3.10 Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του προτεινόμενου συστήματος [62].

Πίνακας 3.3 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογίες	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
A3880 (Nel)	2400 - 3880 Nm ³ /h	-	[57]
HySTAT [®] -100-10 (Cummins)	100 Nm ³ /h		
DQ-500 (John Cockerill)	500 Nm ³ /h		
MeLyzer 800-30 (McPhy)	800 Nm ³ /h		
HyLink Alkaline (Sunfire)	2230 Nm ³ /h		
ZDQ-600 (Nuberg PERIC)	600 Nm ³ /h		
FDQ800 (TIANJIN Mainland)	1000 Nm ³ /h		
HyProvide A-90 (GreenHydrogen)	90 Nm ³ /h		
PV - AWE	1179 kg/m ² /day	-	[58]
ORC - AWE	46,65 kg/day		
Ηλιοστάτες - PV - RC - ORC - AWE	0,1872 kg/sec		
PV - AWE	9600 m ³ /year		
AWE - WT	1374,142 kg/year		
AWEs - WT	62,3 tn/6017 h	2,92 €/kg 3,11 €/kg 2,92 €/kg 3,01 €/kg 2,83€/kg 3,01 €/kg	[59]
PV ₁ (300 kW)	47,2 kg*day		
PV ₁ (600 kW)	62,3 kg*day		
PV ₂ (300 kW)	49,9 kg*day		
PV ₂ (600 kW)	64,5 kg*day		
PV ₃ (300 kW)	45 kg*day		
PV ₃ (600 kW)	61 kg*day		
PV - AWE	94,432 kg/year	5,78€/kg	[60]
WT - AWE	11,963 kg/year	8,1 €/kg	[61]
WT- AWE	50 Nm ³ /h	-	
PV - PTC - AWE	1,4 kg/h	-	[62]

3.3 Ηλεκτρόλυση τύπου SOEC με χρήση ΑΠΕ

Η ηλεκτρόλυση με την τεχνολογία κυψελών τύπου SOEC μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική και αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1970 στις ΗΠΑ.

Επειδή οι θερμοκρασίες λειτουργίας της κυμαίνονται από 500 °C έως 850 °C, το H₂O βρίσκεται υπό τη μορφή ατμού εξοικονομώντας έτσι ενέργεια για τη διάσπαση του H₂ και O₂ ενώ μειώνεται και το κόστος παραγωγής του H₂. Οι υψηλές θερμοκρασίες συνεισφέρουν στην επιτάχυνση των αντιδράσεων βελτιστοποιώντας τόσο τις θερμοδυναμικές όσο και τις κινητικές ιδιότητες των αντιδρώντων κάνοντας την τεχνολογία ανταγωνιστικότερη έναντι των άλλων τύπων ηλεκτρόλυσης. Επίσης, δύναται να παραχθούν θερμικά μεθανόλη, διμεθυλαιθέρας και αμμωνία, ενώ επειδή δεν απαιτούνται ηλεκτροκαταλύτες ευγενών μετάλλων η απόδοση μετατροπής αυξάνεται. Όμως, η μεταβολή των ιδιοτήτων αυτής της ηλεκτρόλυσης σε βάθος χρόνου καθίσταται αναποτελεσματική για εμπορική χρήση. Έχει καταγραφεί ομαλή λειτουργία μέχρι 20000 ώρες με τη χρήση λεπτού ηλεκτρολύτη ζirkονίου σταθεροποιημένου με ύττρια ^[57].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν ηλεκτρόλυση νερού με την τεχνολογία SOEC σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι S. Shiva Kumar και Hankwon Lim ^[57] συνέκριναν τις τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης και παρουσίασαν ορισμένες εφαρμογές τους από διάφορες εταιρίες.

Η σύγκριση και τα συμπεράσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.

Οι Shuaibing Wang et al. ^[63] προσομοίωσαν ένα σύστημα που περιελάμβανε αεριοποίηση βιομάζας (Biog), κύκλο rankine και μονάδα MED. Αποδείχθηκε ότι η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας οργανικού καυσίμου στον κύκλο rankine, συνέβαλε στην αυξημένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς περισσότερη χημική ενέργεια μετατράπηκε σε θερμότητα που τροφοδοτούσε τον κύκλο και έτσι οδήγησε στην ποσοτική αύξηση του H₂.

Η αεριοποίηση πραγματοποιήθηκε στους 690 °C με αναλογία ατμού/βιομάζας 1,32. Η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας της συστοιχίας μεγέθους 400 cm² ήταν οι 749,85 °C και 1,15 bar αντίστοιχα, με συντελεστή χρήσης ατμού 60%.

Οι Leila Mohammadi Hadelua et al. ^[64] σχεδίασαν και ανέλυσαν ένα σύστημα που αποτελούταν από κύκλο υπερκρίσιμου CO₂ (sCO₂), ηλιακή μονάδα αφαλάτωσης (SSDU) και παραβολικά πιάτα (PDCs) χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια από χαλκό (Cu) και Si. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της πίεσης στην είσοδο του στροβίλου και της θερμοκρασίας του SOEC, οδήγησε σε μέγιστη ενεργειακή απόδοση 16,06%.

Η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας του κελιού ορίστηκε στους 990 °C και 20 bar με πυκνότητα ρεύματος τα 5000 A/m².

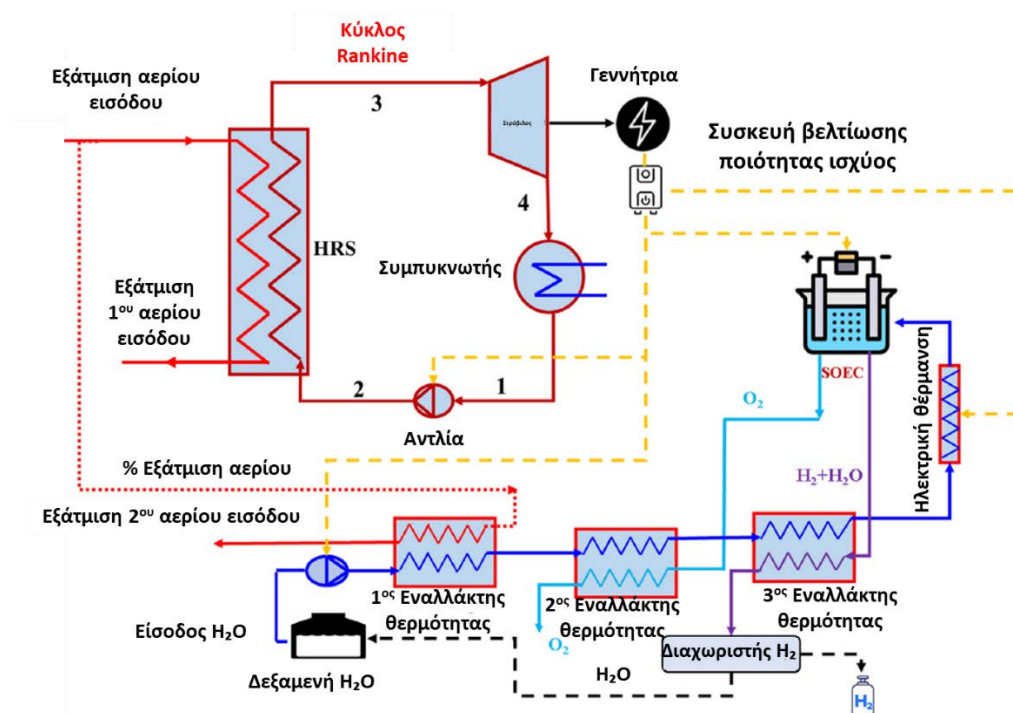
Οι Amir Reza Razmi et al. ^[65] έφτιαξαν ένα σύστημα συνδυάζοντας ηλιοστάτες, κυψέλη καυσίμου SOFC και ηλεκτρολύτη τύπου SOEC. Αυτό που παρατήρησαν είναι ότι το παραγόμενο H₂ τριπλασιάζεται το καλοκαίρι φτάνοντας τους 834 tn με το μέγιστο ηλεκτρικό κόστος έναντι του χειμώνα που φτάνει τους 254 tn. Επομένως, η αποθήκευσή του τον χειμώνα κρίνεται μη αναγκαία.

Η θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού ορίστηκε στους 850 °C με πυκνότητα ρεύματος τα 8000 A/m².

Οι Mohamed Nasser και Hamdy Hassan ^[66] υλοποίησαν ένα υβριδικό σύστημα ανάκτησης θερμότητας (HRS) από κύκλο rankine. Η βέλτιστη απόδοση του συστήματος επήλθε με τη σωστή αναλογία ατμού - νερού στον ηλεκτρολύτη όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων αυξήθηκε η ισχύς του κύκλου rankine, ο ρυθμός παραγωγής του H₂ ενώ ταυτόχρονα μειώθηκε και το κόστος παραγωγής.

Το ρευστό εργασίας του κύκλου rankine ήταν η αιθανόλη με κρίσιμη θερμοκρασία τους 241 °C και πίεση 40,6 bar. Η θερμοκρασία του SOEC ορίστηκε στους 799,85 °C και κατάφερε μέγιστη παραγωγή H₂ 36,9 tn/day στους 780 °C.

Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.3.11.



Εικόνα 3.11 Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του προτεινόμενου συστήματος [66].

Οι Gianluigi Lo Basso et al. [67] προσομοίωσαν ένα σύστημα AWE, SOEC ηλεκτρολύσεων με sCO₂ κύκλο τροφοδοτούμενα από PV πάνελ και WT όπου εξήγαγαν αποτελέσματα βάσει του μεγέθους του κεραμικού ηλεκτρολύτη. Τα αποτελέσματα αναφέρονται για:

- α) μέγεθος κεραμικού ηλεκτρολύτη που να αντιστοιχεί σε παραγωγή 62,64 kW_{el} και αλκαλικού σε 431,8 kW_{el} με παραγωγή 20 kg_{steam}/h,
- β) μέγεθος κεραμικού ηλεκτρολύτη που να αντιστοιχεί σε παραγωγή 234,9 kW_{el} και αλκαλικού σε 244,2 kW_{el} με παραγωγή 70 kg_{steam}/h.

Οι Coulibaly Souleymane et al. [68] δημιούργησαν ένα εικονικό εργοστάσιο για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και H₂ από PTCs όπου πραγματοποιήθηκε ανάκτηση θερμότητας μέσω MCFC.

Η συστοιχία SOEC αποτελούμενη από 23070 κελιά μεγέθους 69,3 cm² των 1,25 MWe, λειτούργησε στους 750 °C και στα 4 bar, όπου η πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτρολύτη ήταν 0,63 A cm⁻² και η τάση κελιού 1,241 V.

Οι Tao Hai et al. [69] ανέλυσαν ένα σύστημα για παραγωγή H₂ από θαλασσινό νερό μέσω RO που τροφοδοτούσε έναν κύκλο Cu - Cl (χαλκού - χλωρίου) και ανακτούσε θερμότητα από έναν κύκλο αερίου.

Πίνακας 3.4 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογίες	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
HyLink SOEC (Sunfire)	750 Nm ³ /h	-	[57]
Biog - RC - MED	12,3 kg/h	~ 15 €/GJ	[63]
sCO ₂ - SSDU - PDCs	44,56 kg/h	-	[64]
Ηλιοστάτες - SOFC - SOEC	7,76 tn/day	~ 2 €/kg	[65]
HRS - Rankine	36,9 kg/h	~ 0,8 €/kg	[66]
sCO ₂ - AWE - SOEC	α) 107,36 Nm ³ /h β) 116,13 Nm ³ /h	- -	[67]
PTC - MCFC	73,37 tn/year	-	[68]
RO - (Cu - Cl) cycle - Κύκλος αερίου	23616 tn/year	-	[69]

3.4 Ηλεκτρόλυση τύπου AEM με χρήση ΑΠΕ

Η ηλεκτρόλυση με την τεχνολογία κυψελών τύπου AEM είναι μια πρόιμη τεχνολογία η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλό συνολικό κόστος και υψηλή απόδοση υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Πρόκειται για ένα νέο είδος αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, σχετικά όμοια της AWE τεχνολογίας καθώς διαθέτει τεταρτοταγή μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων αμμωνίου (NH₄⁺) αντί για διάφραγμα αμιάντου, οικονομικά αποδοτικούς καταλύτες μετάπτωσης έναντι αυτών των ευγενών μετάλλων και αλκαλικό διάλυμα 1 M KOH αντί για 5 M. Ωστόσο, χρήζει βελτίωσης ως προς τη σταθερότητα της μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων και της αποτελεσματικότητας των κυττάρων της ώστε να αξιοποιηθεί σε εμπορικές και μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Έχει καταγραφεί σταθερότητα 1000 ωρών («Fumatech»), 2000 ωρών («Sustain ion») και άνω των 35000 ωρών («Enapter») [57].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν ηλεκτρόλυση νερού με την τεχνολογία AEM σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας

Συγκεκριμένα, οι S. Shiva Kumar και Hankwon Lim [57] συνέκριναν τις τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης και παρουσίασαν ορισμένες εφαρμογές τους από διάφορες εταιρίες. Η σύγκριση και τα συμπεράσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.

Οι Eid Gul et al. [70] δημιούργησαν ένα σύστημα αποτελούμενο από ένα εργοστάσιο

βιοαερίου, WT και PV για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας η οποία τροφοδοτούσε έναν ηλεκτρολύτη AEM για παραγωγή H₂. Διαπίστωσαν ότι η παραγωγή H₂ και O₂ αυξήθηκε όταν σε σταθερή θερμοκρασία 60 °C επιταχύνθηκε η ανταλλαγή ανιόντων, συγκεκριμένα παρήχθησαν 63 kg/h σε ροή 100 kmol/h και πυκνότητα ρεύματος 2,41 A/cm². Επίσης, βρέθηκε ότι η βέλτιστη λειτουργία του ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται από 60 - 70 °C και συγκέντρωση KOH 0,3% wt.

Οι Mert Temiz και Ibrahim Dincer ^{[71], [72]} σχεδίασαν δύο διαφορετικά συστήματα όπου το μεν ένα περιελάμβανε κυρίως WT, πλωτά PV και έναν πυρηνικό αντιδραστήρα Na για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και H₂ ενώ το άλλο κυρίως WT, συγκεντρωτικούς ηλιακούς συλλέκτες Fresnel, κύκλο rankine και μονάδα MED.

Πίνακας 3.5 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
AEM Multicore (Enapter)	210 Nm ³ /h	-	[57]
Βιοαέριο - WT - PV	63 kg/h	0,084 €/ kWh	[70]
WT - πλωτά PV - πυρηνικός αντιδραστήρας	28713 tn	-	[71]
WT - Frensel - Rankine - MED	38843 tn	-	[72]

3.5 Θερμόλυση και θερμοχημικοί κύκλοι διάσπασης του νερού

Η θερμόλυση είναι αποτέλεσμα της θερμοχημικής διάσπασης του νερού σε H₂ και O₂, σε υψηλή θερμοκρασία άνω των 2500 °C. Οι θερμοχημικοί κύκλοι διάσπασης νερού πραγματοποιούνται σε διάφορα θερμοκρασιακά επίπεδα ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία και να αυξηθεί η συνολική απόδοση. Οι αντιδράσεις τους φαίνονται στον Πίνακα 3.6 ^[1].

Πίνακας 3.6 Αντιδράσεις θερμόλυσης και θερμοχημικών κύκλων διάσπασης νερού ^[1].

Αντίδραση θερμόλυσης (μονού σταδίου)	Επιπλέον θερμοχημικές αντιδράσεις	
	Πολυεπίπεδες αντιδράσεις κύκλου Cu - Cl	Κύκλος δύο σταδίων SnO ₂ /SnO
2H ₂ O → 2H ₂ + O ₂ T > 2500 °C	2CuCl(s)+H ₂ O(g)→ CuO*CuCl ₂ {s}+ 2HCl(g), T = 400 °C	SnO ₂ (s)→SnO(g) + 0,5O ₂ , T = 1600 °C
	CuO*CuCl ₂ (s) → 2CuCl(l) + 0,5O ₂ , T = 500 °C	SnO(s)+H ₂ O(g)→ SnO ₂ (s) + H ₂ (g), T = 550 °C
	4CuCl(s)+H ₂ O→ 2CuCl ₂ (aq) + 2Cu(s), T = 25 - 80 °C	
	CuCl ₂ (aq) → CuCl ₂ (g), T = 100 °C	
	2Cu(s)+2HCl(g)→ 2CuCl ₂ (l) + H ₂ (g), T = 430 – 475 °C	

Έως σήμερα, οι θερμοχημικοί κύκλοι μη βιολογικής προέλευσης χαμηλής-θερμοκρασίας Cu - Cl (χαλκού - χαλκού) και Mg - Cl (μαγνήσιο - χλωρίου) δεν απελευθερώνουν GHG στην ατμόσφαιρα και η απαιτούμενη θερμότητα είναι τουλάχιστον οι 550 °C^[1], επίσης μελετώνται και άλλοι συνδυασμοί όπως του υβριδίου του S και του ZnO - Zn^[46].

Εξαιτίας της αντιστρεψιμότητας των κύκλων, ο διαχωρισμός των εξερχόμενων αερίων H₂ και O₂ είναι επικίνδυνος λόγω της έκρηξης από την ανάμειξή τους, επίσης πρόβλημα αποτελεί και η εύρεση κατάλληλων ανθεκτικών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο οι περισσότεροι θερμοχημικοί κύκλοι τελούνται σε θερμοκρασίες κάτω των 1000 °C, έτσι τα αέρια H₂ και O₂ παράγονται ξεχωριστά οπότε δεν υφίστανται τα παραπάνω προβλήματα καθώς όσο περισσότεροι κύκλοι τόσο μειώνεται η θερμοκρασία, αλλά από την άλλη η διαδικασία γίνεται πολύπλοκη^[45]. Αναφορικά, σε πείραμα ηλιακής θερμόλυσης με χρήση μεμβρανών παλλαδίου (Pd) τα εξερχόμενα αέρια, τα οποία ψύχθηκαν στους 1226 - 1726 °C, δεν αναμείχθησαν^[10].

Οι θερμοχημικοί κύκλοι UT - 3 και S - I κρίνονται αποτελεσματικότεροι, ο τελευταίος κατά την αντίδραση Bunsen παράγει H₂SO₄ και υδροϊωδικό οξύ (HI), τα οποία αφού καθαριστούν και συμπυκνωθούν, το μεν H₂SO₄ διασπάται σε O₂ και διοξείδιο του θείου (SO₂), το δε HI σε H₂ και ιώδιο (I₂)^[13].

Βάσει της Ιαπωνικής Υπηρεσίας Ατομικής Ενέργειας οι θερμοχημικοί κύκλοι υβριδίων δύνανται να αποδίδουν 52% με ρυθμό παραγωγής 100 NL/h. Το 2016, με τον κύκλο S - I μέσω μίας συσκευής από γυαλί και φθορίζον υλικό, παρήχθησαν σε 8 ώρες 10 L/h H₂, ενώ ο ίδιος κύκλος για παραγωγή H₂ από ηλιακή ακτινοβολία θεωρείται πιο οικονομικός^[46].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν θερμόλυση μονού ή πολλαπλών σταδίων σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Yarkin Gevez και Ibrahim Dincer^[73] σχεδίασαν ένα σύστημα που βασιζόταν σε γεωθερμική πηγή για άντληση νερού και Cu - Cl κύκλο για παραγωγή

H₂ πραγματοποιώντας υδρόλυση στους 400 °C, θερμόλυση στους 500 °C και ηλεκτρόλυση στους 70 °C.

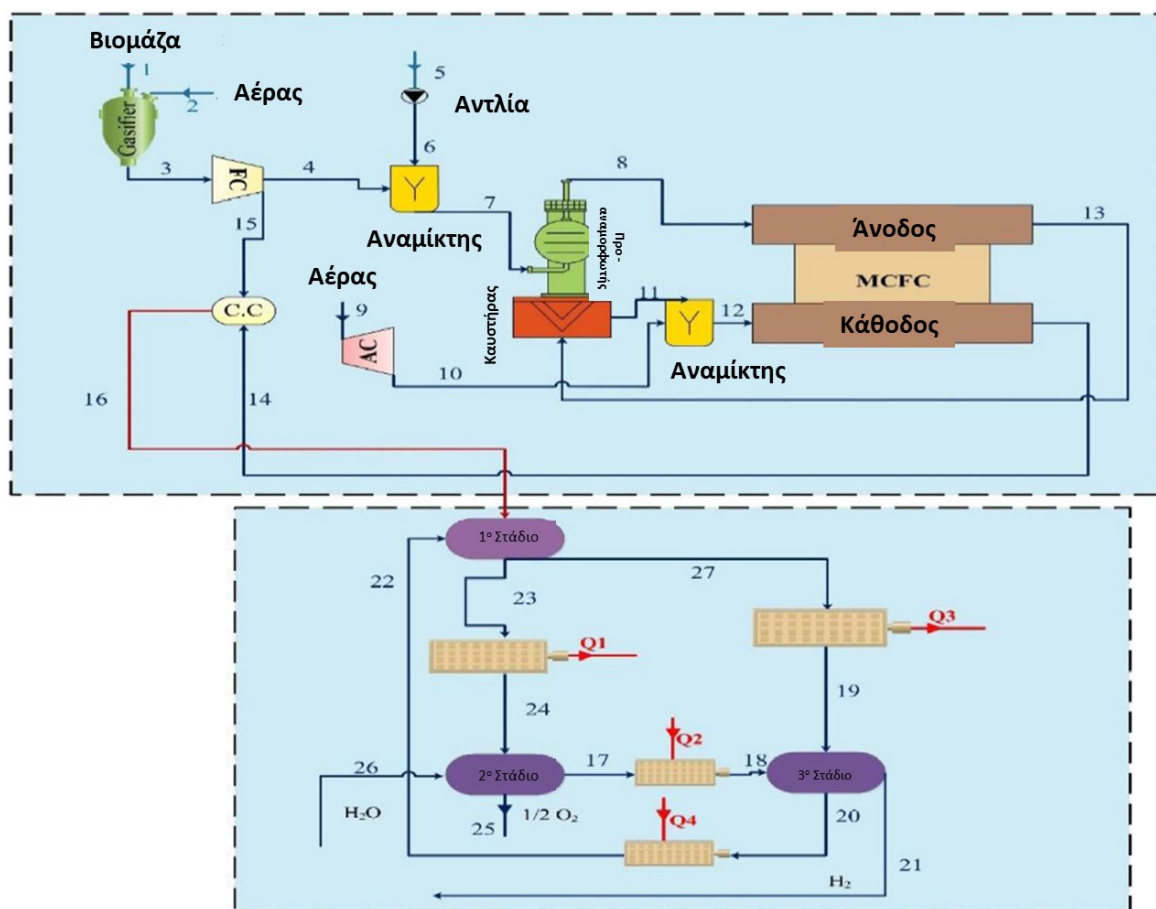
Οι Shayan Sadeghi και Samane Ghandehariun^[74] συνδύασαν τον παραπάνω κύκλο με έναν ηλιακό πύργο (STP) τετηγμένου άλατος όπου πραγματοποιήθηκε υδρόλυση στους 390 °C, θερμόλυση στους 530 °C και ηλεκτρόλυση στους 25 °C. Το σύστημα κατέγραψε τις μεγαλύτερες απώλειες θερμότητας από τους ηλιοστάτες παρά από τον ηλιακό πύργο όπου με την αύξηση όμως της θερμοκρασίας του τετηγμένου άλατος, μειώθηκαν. Επιπλέον, έπειτα από την εγκατάσταση περισσότερων ηλιοστατών, η συνολική απόδοση αυξήθηκε με ταυτόχρονη μείωση των απωλειών θερμότητας καθώς εισήχθη μεγαλύτερο ποσό ενέργειας. Από την άλλη, η αύξηση της θερμοκρασίας εσωτερικά των ηλιοστατών μείωσε και την συνολική απόδοση αλλά και την παραγωγή H₂.

Οι Yarkin Gevez και Ibrahim Dincer^[75] ερεύνησαν την επίδραση του Mg - Cl κύκλου στην παραγωγή H₂ όπου συνδυάστηκε με γεωθερμική πηγή, STP και κύκλο ORC. Ο θερμοχημικός κύκλος περιελάμβανε αντίδραση υδρόλυσης (460 - 545 °C), χλωρίωσης (450 - 500 °C) και ηλεκτρόλυσης (< 100 °C).

Η ενεργειακή και εξεργειακή απόδοση του κύκλου ORC αυξήθηκε με την αύξηση της πίεσης η οποία οδήγησε σε αύξηση της ενθαλπίας του εργαζόμενου ρευστού και άρα της συνολικής απόδοσης.

Οι Farid Safari και Ibrahim Dincer^[76] προσομοίωσαν ένα σύστημα που περιελάμβανε κύκλο Brayton, Biog και V - Cl κύκλο (βαναδίου - χλωρίου) ενώ βάσει του ίδιου κύκλου οι Yan Cao et al.^[77] παρήγαγαν H₂ μέσω MCFC.

Η Εικ. 3.12 παρουσιάζει το σύστημα των τελευταίων όπου το H₂ παράγεται από κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος μέσω V - Cl κύκλου. Αρχικά, η βιομάζα αεριοποιείται με τη βοήθεια του αέρα για να προκύψει το αέριο σύνθεσης (θέση 3), το οποίο υφίσταται αναμόρφωση ώστε να εισαχθεί στην άνοδο ενώ αέρας στην κάθοδο αφού συμπιεστεί (θέση 10) και αναμειχθεί (θέση 11). Κατά την ανάμειξη παράγονται CO₂ και O₂, τα οποία συμβάλουν στην ολοκλήρωση της ηλεκτρόλυσης ενώ το παραγόμενο καύσιμο και ο πεπιεσμένος αέρας εισάγονται στον θάλαμο καύσης (θέση 14) για την παροχή θερμότητας στον V - Cl κύκλο.



Εικόνα 3.12 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος [77].

Πίνακας 3.7 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

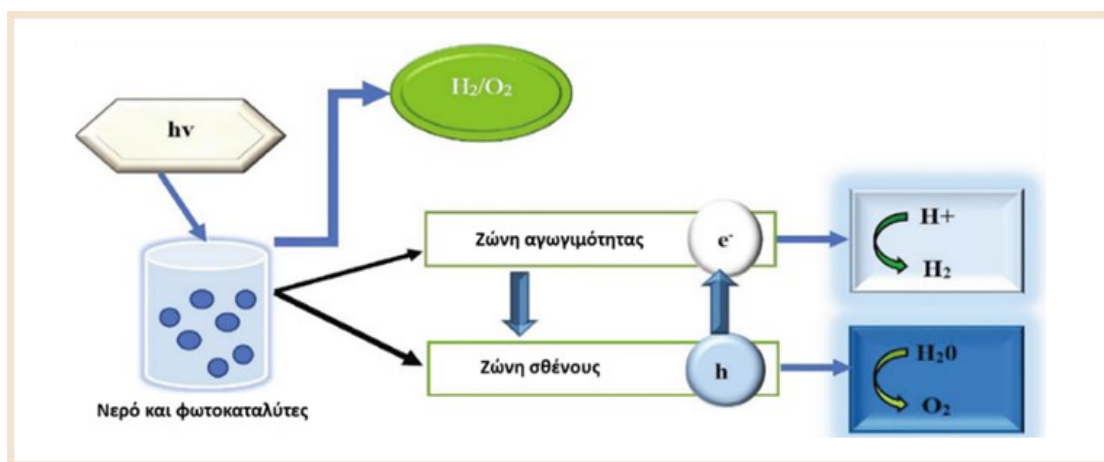
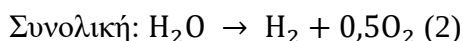
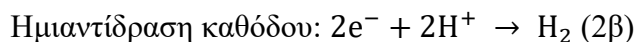
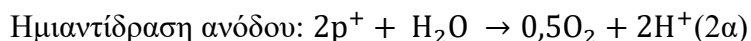
Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Γεωθερμική πηγή - (Cu - Cl) cycle	7,25 kg/h	-	[73]
STP - (Cu - Cl) cycle	1530,4 kg/h	~ 9 €/kg H ₂	[74]
STP - Γεωθερμική πηγή - ORC - (Mg- Cl) cycle	8,70880 kg/h	-	[75]
Brayton - Biog - (V - Cl) cycle	23,42 kg/h	-	[76]
MCFC - (V - Cl) cycle	585 kg/day	~ 3,5 €/GJ	[77]

3.6 Φωτοηλεκτρόλυση

Στη φωτόλυση, το νερό διασπάται σε H₂ και O₂ με τη βοήθεια του ορατού ηλιακού φωτός μέσω ημιαγωγών.

Φωτόνια με ίση ή μεγαλύτερη ενέργεια Fermi του ημιαγωγού, φτάνουν στην επιφάνεια της ανόδου όπου δημιουργείται ένα ζεύγος σπών - ηλεκτρονίων το οποίο εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου διαχωρίζεται μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη.

Εν συνεχεία οι οπές ανόδου διασπούν το νερό σε κατιόντα H^+ , όπου αυτά μετακινούνται στην κάθοδο διαμέσου του ηλεκτρολύτη ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος όπου αντιδρούν μεταξύ τους και παράγεται H_2 (Εικ.3.13). Τέλος, τα ηλεκτρόνια και οι οπές δύνανται να επανασυνδεθούν αυθόρμητα. Οι αντιδράσεις φαίνονται παρακάτω ^[1]:



Εικόνα 3.13 Σχηματική απεικόνιση φωτοηλεκτρόλυσης ^[46].

Η απαιτούμενη ενέργεια διάσπασης νερού είναι τα 1,23 eV, ωστόσο για την απελευθέρωση του ηλεκτρονίου από την οπή χρειάζεται υψηλή ενέργεια Fermi. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα ηλεκτρόδια καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) συνθέτουν μια αυτόνομη διάταξη με κατάλληλη ενέργεια Fermi με απόδοση μετατροπής φωτός 0,06 % ^[1], αναφορικά, του TiO_2 η επανασύνδεση ηλεκτρονίων - οπών μειώνει την απόδοση εξαιτίας του μεγάλου κενού μεταξύ των ημιαγωγικών ζωνών. Συνεπώς είναι αναγκαίος ο συνδυασμός με άλλα ημιαγωγικά στοιχεία που απαιτούν λιγότερη ενέργεια μετάβασης όπως θειούχου καδμίου, οξύ σουφιδίου και νιτρίδιων υπό ορατό φως.

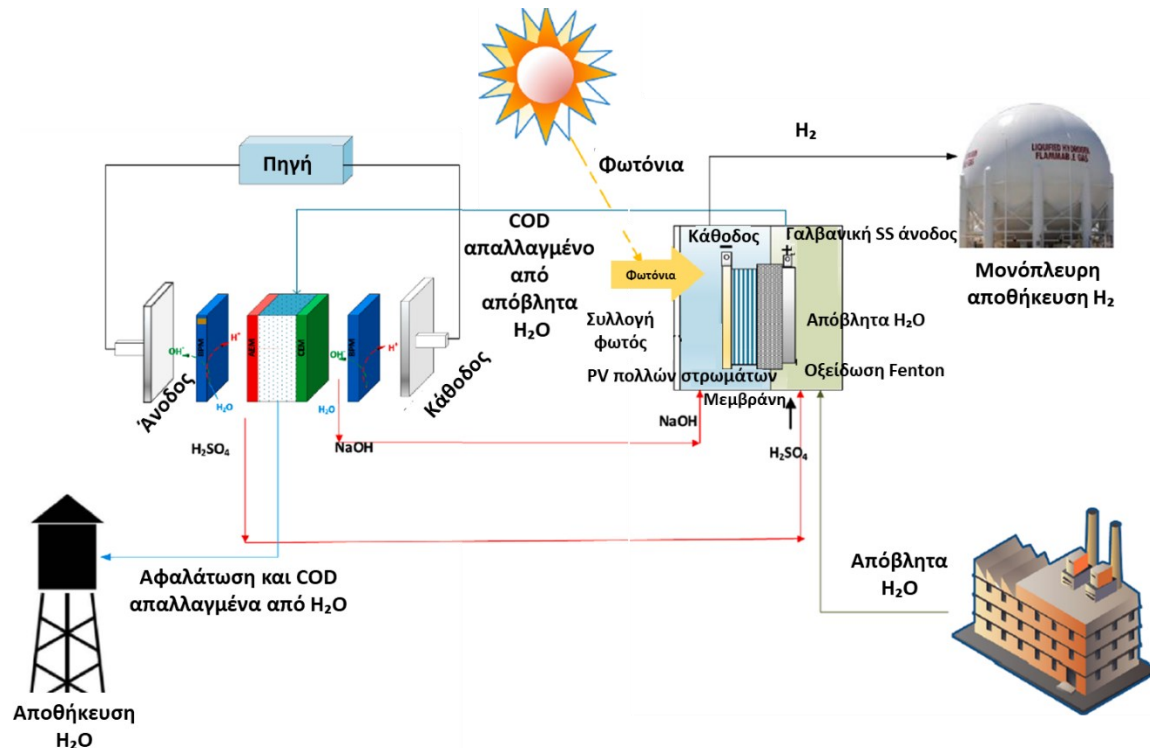
Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης υστερεί στην απόδοση συγκριτικά με τις υπόλοιπες τεχνολογίες παραγωγής H_2 από ηλιακή ενέργεια, καταγράφοντας απόδοση 0,2%. Στην Κίνα η παραγωγή H_2 τις εποχές άνοιξη και καλοκαίρι φτάνει τα 2,9 - 4,0 L/h.

Τέλος, η απορροφητική ικανότητα του φωτός από το υλικό, η αντιδιαβρωτική

ικανότητα, η κρυσταλλική δομή, το είδος της επιφάνειας, αλλά και η αντιδραστικότητα, καθορίζουν την απόδοση της διάταξης ^[46].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν φωτοηλεκτρόλυση σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

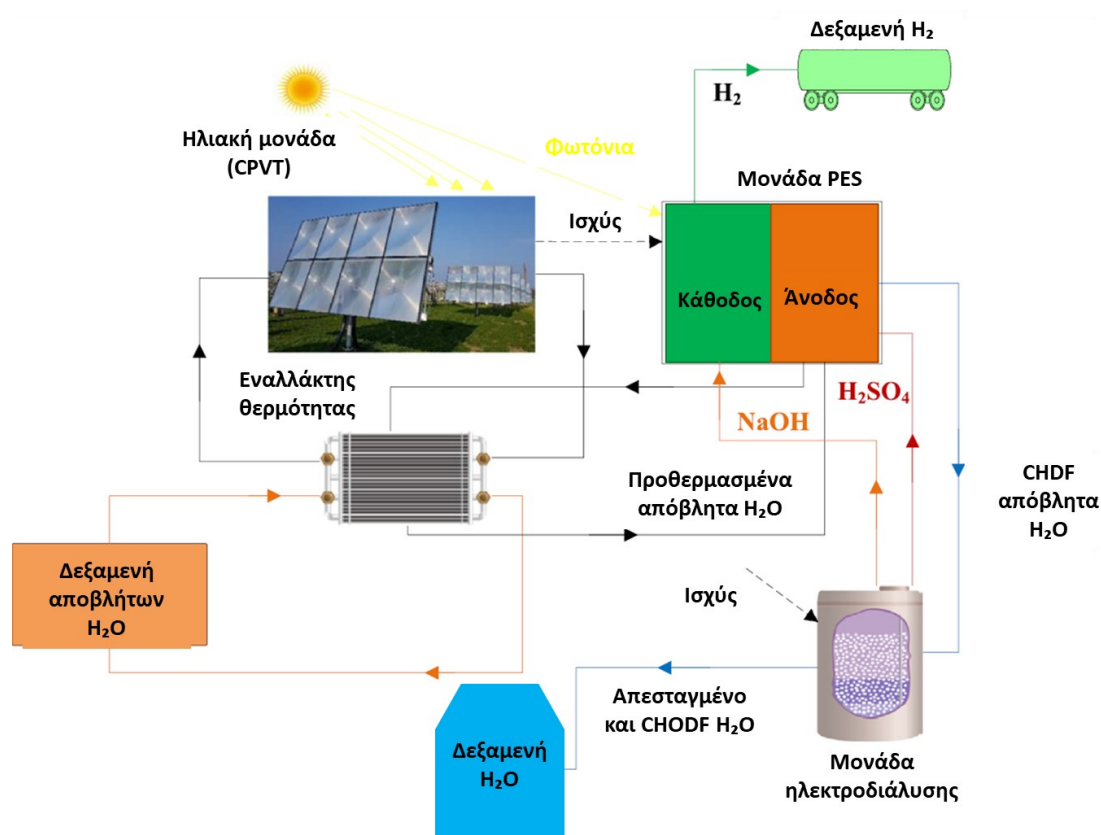
Συγκεκριμένα, οι Murat Emre Demir και Ibrahim Dincer ^[78] υλοποίησαν ένα σύστημα αποτελούμενο από ηλιακά φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PEC) και ηλιοστάτες για παραγωγή καθαρού νερού και H_2 (1000 kg).



Εικόνα 3.14 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[78].

Στην Εικ. 3.14 πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση με επεξεργασία λυμάτων στην άνοδο μέσω της αντίδρασης Fenton και παραγωγή H_2 στην κάθοδο η οποία δεν εκτίθεται στο όξινο διάλυμα, στα ιόντα σιδήρου ή στο φαινόμενο φασματικού αποκλεισμού των λυμάτων. Η παραγωγή του H_2 συμβαίνει ταυτόχρονα με τη μείωση του O_2 και τον αποχρωματισμό του νερού στα λύματα, το οποίο εισέρχεται στη μονάδα ηλεκτρόλυσης για αφαλάτωση.

Οι Linlong Hu et al. ^[79] ερεύνησαν ένα σύστημα που περιλαμβάνει CSPV, συστοιχία φωτοηλεκτροχημικών κελιών (PES) και μονάδα ηλεκτροδιάλυσης όπου η παραγωγή H_2 ανήλθε σε 1072 kg.



Εικόνα 3.15 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[79].

Στην Εικ. 3.15 παράγεται H_2 με ταυτόχρονη επεξεργασία των λυμάτων μέσω της αντίδρασης Fenton για την απομάκρυνση του O_2 . Τα λύματα στη συνέχεια οδηγούνται στη μονάδα ηλεκτροδιάλυσης για αφαλάτωση κατά την οποία αναδημιουργούνται Na_2SO_4 (θειικό νάτριο), $NaOH$ και H_2SO_4 .

Πίνακας 3.8 Παραγωγή H_2 μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Ηλιοστάτες - PEC	1000 kg	4,87 €/kg H_2	^[78]
CSPV - PES - Ηλεκτροδιάλυση	1072 kg	4,79 €/kg H_2	^[79]

4 Παραγωγή H₂ από βιομάζα

4.1 Βιομάζα

Βάση της βιομάζας αποτελούν ζωικοί και φυτικοί οργανισμοί που προέρχονται από καλλιέργειες ενεργειακών φυτών, υπολείμματα φυτικά και δασικά, απόβλητα ζωικά και αστικά, υπολείμματα βιομηχανιών κ.ά.. Κατά την επεξεργασία της, απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα ποσότητα CO₂ η οποία όμως ισοδυναμεί στην αποβαλλόμενη από τα φυτά της εν λόγω βιομάζας κατά τη διαπνοή τους.

Η παραγωγή του H₂ πραγματοποιείται μέσω θερμοχημικών και βιολογικών μεθόδων, οι τελευταίες ενώ είναι περιβαλλοντικά φιλικότερες και καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια, αποδίδουν ελάχιστα συναρτήσεως των πρώτων υλών, αντίθετα, οι θερμοχημικές είναι και γρηγορότερες αλλά και πιο αποδοτικές ^[1].

Στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται ορισμένες διεργασίες παραγωγής H₂ από βιομάζα ^[45].

Πίνακας 4.1 Ορισμένες διεργασίες παραγωγής H₂ από βιομάζα ^[45]

Διεργασίες	Μέθοδος	Πρώτη ύλη	Συνθήκες
Σκοτεινή ζύμωση	Βιολογική	Υπόστρωμα πλούσιο σε υδατάνθρακες	Ανοξικές
Φωτοζύμωση	Βιολογική	Μικρά οργανικά μόρια	Αναερόβιες
Πυρόλυση	Θερμοχημική	Αποξηραμένη βιομάζα	300 - 1000 °C Απουσία O ₂
Αεριοποίηση	Θερμοχημική	Αποξηραμένη βιομάζα	800 - 900 °C
Υδροθερμική υγροποίηση*	Θερμοχημική	Υγρή βιομάζα	250 - 3700 °C και 4 - 22 MPa
Αναμόρφωση ατμού	Θερμοχημική	Υγρά βιομάζας	800 - 1000 °C
* Απαιτεί πολλαπλή αναμόρφωση με ατμό			

4.1.1 Θερμοχημικές μέθοδοι

Μέσω των θερμοχημικών διεργασιών της βιομάζας παράγονται H₂ και αέρια πλούσια σε H₂, όπου η παραγωγή τους πραγματοποιείται με μηδενικές εκπομπές άνθρακα.

Οι κυριότερες θερμοχημικές διεργασίες είναι η πυρόλυση και η αεριοποίηση όπου και στις δυο παράγονται εκτός του H₂ και άλλα αέρια όπως CH₄ και CO, τα οποία με επιπλέον επεξεργασία μπορούν να παράξουν περισσότερη ποσότητα H₂ μέσω της αναμόρφωσης του ατμού και της αντίδρασης WGS (water - gas shift) ^[1] χρησιμοποιώντας μεταλλικούς καταλύτες (όπως το Ni που δύναται να επιτύχει το 90% της παραγωγής του

H₂) και μη μεταλλικούς (όπως ο ενεργός άνθρακας ^[45], τα ανόργανα άλατα που επιταχύνουν την αντίδραση της πυρόλυσης και άλλοι όπως ζεόλιθου, K₂CO₃, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, CaO για την εξάλειψη υδρογονανθράκων πίσσας ^[11]).

Τα προϊόντα από την πυρόλυση της βιομάζας είναι υγρά έλαια, στερεός C και αέρια ενώσεων κυρίως σε θερμοκρασίες 377 - 527 °C, πιέσεις 0,1 - 0,5 MPa και κατεξοχήν χωρίς την παρουσία O₂. Το CO μετατρέπεται σε CO₂ και H₂ το οποίο απομονώνεται μέσω διεργασίας με πολυσουλφοναμίδιο (PSA).

Η γενική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την πυρόλυση είναι η ακόλουθη ^[1]:

Πυρόλυση βιομάζας → H₂ + CO + CO₂ + αέρια υδρογοναναθράκων + πίσσα + ξυλάνθρακας (3)

Υπάρχουν δύο τύποι πυρόλυσης ανάλογα τις συνθήκες παραγωγής:

- ♦ η ταχεία, η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή H₂, απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και υπερτερεί λόγω του μικρού χρόνου παραμονής στον χωνευτήρα, και
- ♦ η συμβατική κατά την οποία παράγεται κυρίως C.

Η παραγωγή H₂ μέσω της καταλυτικής πυρόλυσης σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης αλλά και ρευστοποιημένης, αποδίδει πάνω από 50% ποσότητα H₂ του αερίου μείγματος. Ενώ μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης με ατμό παράγεται βιοέλαιο και επιπλέον βελτιώνεται η συγκέντρωσή του σε άζωτο (N₂) και O₂, όμως η μετατροπή και η απόδοση του H₂ που ήταν άνω του 80% αμέσως μετά την αναμόρφωση στους 850 °C, μειώνονται κατά την πορεία της αντίδρασης. Τέλος, προς επίλυση λειτουργικών προβλημάτων του μετασχηματισμού του βιοελαίου, ερευνάται η αναμόρφωση με ατμό των πτητικών ουσιών του, μελετώντας την επίδραση των αναλογιών ατμού/βιομάζας, του χωροχρόνου και της θερμοκρασίας, σε μια πυρόλυση δύο σταδίων ^[11].

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO, CO₂, H₂) από την αεριοποίηση της βιομάζας αντιδρώντας με αέρα ή O₂ ή/και ατμό που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 500 °C έως 1400 °C και πιέσεις από 1,013 bar έως 33 bar, συναρτήσεως των τύπων των αντιδραστήρων και του είδους χρήσης του αερίου ^[1], αποδίδει μικρή θερμότητα, με τη θερμογόνο δύναμη να κυμαίνεται από 1000 kcal/Nm³ έως 1200 kcal/Nm³ ^[2].

Θεωρητικά, κατά την παραγωγή H₂ μέσω αεριοποίησης της βιομάζας από υπολείμματα ζωοτροφών, όταν προηγηθεί ανάμειξη αυτών σε μια ορισμένη αναλογία, επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση καθώς και διαχείριση των δύσκολα επεξεργάσιμων υλικών (όπως η ιλύς καθαρισμένων λυμάτων και η γλυκερίνη). Σε πείραμα, όπου

αναμείχθηκε μείγμα φλούδας μπανάνας η οποία έχει καταλυτικό ρόλο λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε αλκάλια και αλκαλικές γαίες, ξύλου ιαπωνικού κέδρου και φλοιού ρυζιού, για παραγωγή αερίου πλούσιου σε H_2 , διαπιστώθηκε πως η αναλογία αλλά και η θερμοκρασία ανάμειξης συμβάλλουν στην απόδοση του αερίου, αντίθετα η βιομάζα με υψηλή συγκέντρωση σε Si δυσχεραίνει την αεριοποίηση ^[80].

Οι αντιδραστήρες βάσει της ροής και της ταχύτητας αεριοποίησης διαχωρίζονται σε:

- ♦ σταθερής κλίνης: το προκύπτον αέριο περιέχει μικρότερη συγκέντρωση σε σκόνη και σωματίδια και ο αντιδραστήρας είναι οικονομικότερος,
- ♦ ρευστοποιημένης κλίνης: επιτυγχάνουν καλύτερη μεταφορά θερμότητας και μάζας κατά την αλλαγή φάσης από στερεή σε αέρια, με αποτέλεσμα το σταθερό προφίλ θερμοκρασίας να βελτιώνει τον μετασχηματισμό του C και να αποτρέπει την εμφάνιση πίσσας, και
- ♦ έμμεσων αεριοποιητών ^{[1], [80]}.

Οι γενικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι ^[1]:

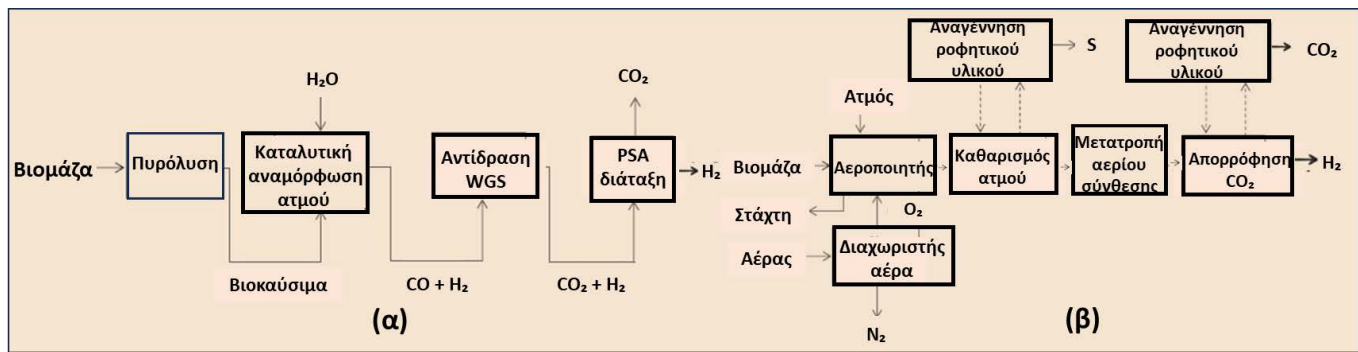


Στην απόδοση του H_2 επιδρούν ο τύπος βιομάζας, η θερμοκρασία, ο καταλύτης και η αναλογία ατμού/βιομάζας ^[1]. Κατάλληλη βιομάζα είναι αυτή με υγρασία μέχρι 35% ^[11].

Κατά την αεριοποίηση επειδή δεν εφαρμόζεται καύση, αποτρέπεται ο σχηματισμός βλαβερών σωματιδίων όπως NO_x SO_x κ.ά. ^[2], αλλά κατά την εξέλιξη της μπορεί να σχηματιστούν τέφρα που δημιουργεί πυροσυσσωμάτωση, σκωρίαση και συσσώρευση ρύπων στους αντιδραστήρες και αερολύματα πίσσας που ο πολυμερισμός τους δυσχεραίνει την αναμόρφωση με ατμό ^[11], η πίσσα προκαλεί φθορές στον εξοπλισμό και τον καταλύτη και μπορεί να απομακρυνθεί σε θερμοκρασίες άνω των 1250 °C για 0,5 sec ή σε θερμοκρασίες άνω των 2000 °C παρουσία οξειδωτικού (αεριοποίηση με πλάσμα) ^[1].

Η καταλυτική αεριοποίηση μειώνει την κατανάλωση ενέργειας καθώς μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης, καλύτερη αποτελεσματικότητα έχουν οι καταλύτες Ni ^[45]. Συγκριτικά με την πυρόλυση, κατά την αεριοποίηση με ατμό, η απόδοση του H_2 δύναται να υπερβεί το 52%.

Στην Εικ. 4.1 απεικονίζονται σχηματικά η πυρόλυση και αεριοποίηση της βιομάζας ^[1].



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση α) της πυρόλυσης και β) της αεριοποίησης της βιομάζας ^[1].

Η υδροθερμική υγροποίηση διασπά την πολυμερική υγρή βιομάζα σε αέριο περιβάλλον με θερμοκρασίες από 250 °C έως 370 °C, πιέσεις από 4 MPa έως 22 MPa και απουσία O₂, σε:

- ♦ ένα βιοακατέργαστο υγρό,
- ♦ μία υδατική φάση, η οποία επαναχρησιμοποιείται στην παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιου σε H₂ μέσω αναμόρφωσης ατμού και για βελτίωση της απόδοσης του βιοελαίου,
- ♦ ένα στερεό υποπροϊόν.

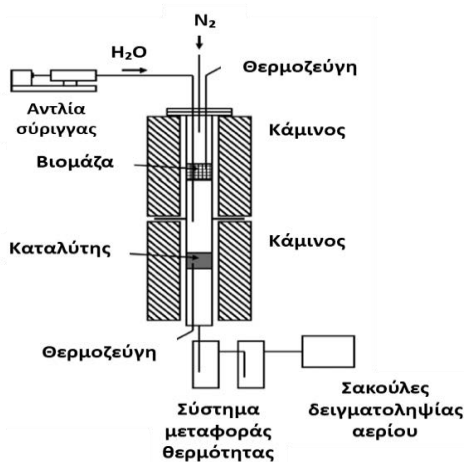
Η διεργασία περιλαμβάνει αποσύνθεση της βιομάζας σε μονομερή, ανασχηματισμό και πολυμερική επανασύνθεση αυτής, αλλά εξαιτίας της πολυπλοκότητάς της λόγω λιπιδίων, πρωτεϊνών, υδατανθράκων και λιγνίνης, η μετάβασή της σε υγρά προϊόντα είναι δύσκολη. Ζωτικό ρόλο στην απόδοση του βιοελαίου, στη μείωση της θερμοκρασίας και της πίεσης, διαδραματίζει η επιλογή καταλύτη με βάση το υπόστρωμα (όπως οι όξινοι ή οι ζεόλιθοι για τις αλκοόλες, ενώ οι αλκαλικοί για λιγνοκυτταρινικά ή με μικροφύκη υποστρώματα).

Συγκριτικά με την πυρόλυση η υδροθερμική υγροποίηση είναι ενεργειακά αποδοτικότερη, χρειάζεται χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας και σχηματίζει λιγότερη πίσσα, ενώ και από τις δύο διαδικασίες μπορεί να παραχθεί επιπλέον ποσότητα H₂ με επεξεργασία του παραγόμενου βιοελαίου, το οποίο θεωρείται καύσιμο χαμηλής ποιότητας γιατί έχει χαμηλή θερμογόνο δύναμη, είναι διαβρωτικό και δεν αναμειγνύεται με άλλα καύσιμα. Από το υδατικό του κλάσμα, που συνίσταται κυρίως από νερό και οξυγονούχες οργανικές ενώσεις από 15 % wt/wt έως 60 % wt/wt, μπορεί να παραχθεί επιπλέον H₂ μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης. Όμως, επειδή η απόδοση του H₂ μειώνεται εξαιτίας αφενός, θερμοδυναμικών περιορισμών κατά τη μετάβαση νερού - αερίου και αφετέρου,

επιμέρους αντιδράσεων (όπως μεθανίωσης, παραγωγής κωκ), η χρήση κατάλληλου καταλύτη θα επιταχύνει την αντίδραση αλλά και θα διασπάσει τους δεσμούς C - C, C - H και O - H. Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων είναι σταθεροί με υψηλή δραστηριότητα αλλά ακριβοί, ενώ των μετάλλων μετάπτωσης (όπως του Ni), είναι χαμηλότερου κόστους και με καλύτερη αλληλεπίδραση στην αναμόρφωση του ατμού ^[45].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H₂ από βιομάζα μέσω θερμοχημικών διεργασιών σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Qari M. K. Waheed και Paul T. Williams ^[81] διερεύνησαν ξεχωριστά την παραγωγή H₂ από φλοιούς ρυζιού, μπάγασο ζαχαροκάλαμου και άχυρο σίτου, όπου παρήχθησαν 25,44 mmol/gr, 25,41 mmol/gr και 24,47 mmol/gr αντίστοιχα, πραγματοποιώντας πυρόλυση και αεριοποίηση αυτών. Διαπίστωσαν ότι μεταξύ των τριών τύπων βιομάζας με τη χρήση καταλυτών 10 % wt Ni - δολομίτη οι φλοιοί ρυζιού είχαν τη μεγαλύτερη απόδοση καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες κατά την αναμόρφωση του ατμού συνέβαλαν στη θερμική πυρόλυση της πίσσας και στην ολική αναμόρφωση του CH₄ και άλλων υδρογονανθράκων που δημιουργήθηκαν κατά την πυρόλυση. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες επέφεραν μείωση του επικαθήμενου C στον δολομίτη διατηρώντας έτσι την υψηλή δραστηριότητά του. Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.2.



Εικόνα 4.2 Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα επεξεργασίας ^[81].

Οι Fangjun Wang et al. ^[82] μελέτησαν την παραγωγή H_2 μέσω αεριοποίησης βιομάζας ξύλου πεύκου χρησιμοποιώντας δολομίτη και έναν καυστήρα που παράγει φουσαλίδες ώστε ο αεροποιητής να λειτουργεί σε σταθερή πίεση.

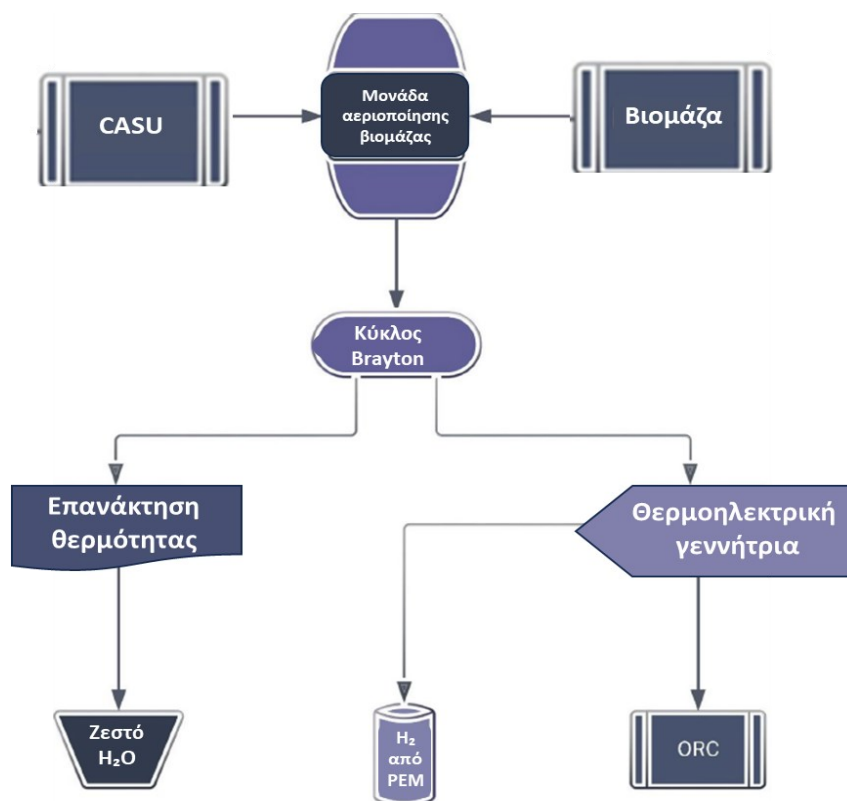
Η περιεκτικότητα του H_2 , μέσω συνεχούς εισαγωγής βιομάζας, μεταβλήθηκε από 68,6 % σε 72,8 % με ταυτόχρονη μείωση του CO_2 από 8,1% σε 7,2 %.

Οι H. Ishaq et al. ^[83] σχεδίασαν ένα σύστημα όπου πραγματοποιήθηκε αεριοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή H_2 με χρήση TEG και ηλεκτρόλυση τύπου PEM ενώ παρήχθη ηλεκτρική και θερμική ενέργεια από κύκλους Brayton και rankine αντίστοιχα.

Η αύξηση στη ροή του ατμού οδήγησε σε αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας και έτσι περισσότερη θερμότητα στάλθηκε στην TEG, οπότε η θερμοκρασία στον καυστήρα μειώθηκε.

Για τον διαχωρισμό του O_2 από το N_2 χρησιμοποιήθηκε μονάδα κρυογονικού διαχωρισμού αέρα (CASU) με τη βιομάζα να υφίσταται αεριοποίηση. Εν συνεχεία, ο κύκλος Braton εξασφάλισε την απαιτούμενη ενέργεια αφενός για την παραγωγή H_2 από PEM ηλεκτρολύτη και αφετέρου της ηλεκτρικής ενέργειας από θερμοηλεκτρικές γεννήτριες.

Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.3.



Εικόνα 4.3 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[83].

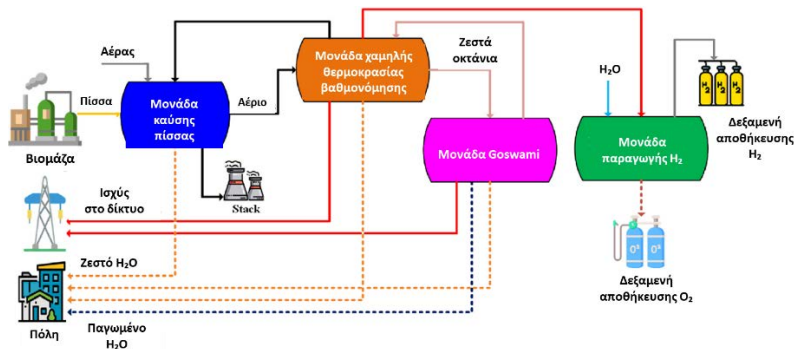
Οι Yunus Emre Yuksel et al.^[84] για την παραγωγή συμπιεσμένου H_2 μέσω ηλεκτρόλυσης τύπου PEM, προσομοίωσαν ένα σύστημα που πραγματοποιήθηκε αεριοποίηση και καύση βιομάζας συνοδευόμενη από κύκλους ORC και rankine. Η αεριοποίηση της βιομάζας πραγματοποιήθηκε στους $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, η καύση στους $736\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η συγκέντρωση της βιομάζας σε H_2 ήταν $6,22\%$.

Οι Nejat Tukenmez et al.^[85] για παραγωγή H_2 μέσω ηλεκτρόλυσης τύπου PEM ανέπτυξαν ένα σύστημα αποτελούμενο κυρίως από PDCs, αεριοποιητή βιομάζας, κύκλους ORC και rankine. Η αεριοποίηση της βιομάζας πραγματοποιήθηκε στους $625\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ ο PEM ηλεκτρολύτης λειτούργησε στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στα $1,1\text{ bar}$.

Οι Dan Wang et al.^[86] για παραγωγή H_2 μέσω ηλεκτρόλυσης τύπου PEM, υλοποίησαν ένα σύστημα που χρησιμοποίησε τη γεωθερμία, την αεριοποίηση της βιομάζας και τον κύκλο rankine.

Οι Mohamad Abou Houran et al.^[87] σχεδίασαν ένα σύστημα που περιελάμβανε καύση πίσσας (TCS), μονάδα χαμηλής θερμοκρασίας βαθμονόμησης (LGTS) και κύκλο Goswami (GUS) για παραγωγή H_2 μέσω ηλεκτρόλυσης τύπου PEM ($79,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ και 50 bar). Η παραγόμενη πίσσα από την αεριοποίηση της βιομάζας κάηκε με το O_2 στη μονάδα καύσης πίσσας, επίσης χρησιμοποιήθηκε για την παροχή θερμότητας στον οργανικό κύκλο rankine καθώς και για παραγωγή ζεστού νερού χρήσης (ZNX) όπου μετά τα καυσάερια απελευθερώθηκαν στην ατμόσφαιρα.

Η θερμότητα των καυσαερίων εισήχθη μαζί με ρευστό εργασίας οκτανίων σε κύκλο ORC για παραγωγή επιπλέον θερμότητας και ζεστού νερού στον κύκλο Goswami ο οποίος παράγει ψύξη ή κρύο νερό, θέρμανση ή ZNX. Τέλος, το H_2 παρήχθη μέσω ηλεκτρόλυσης τύπου PEM τροφοδοτούμενη από ρεύμα της μονάδας LGTS το οποίο τροφοδότησε και τη μονάδα ανάκτησης θερμότητας. Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.4.



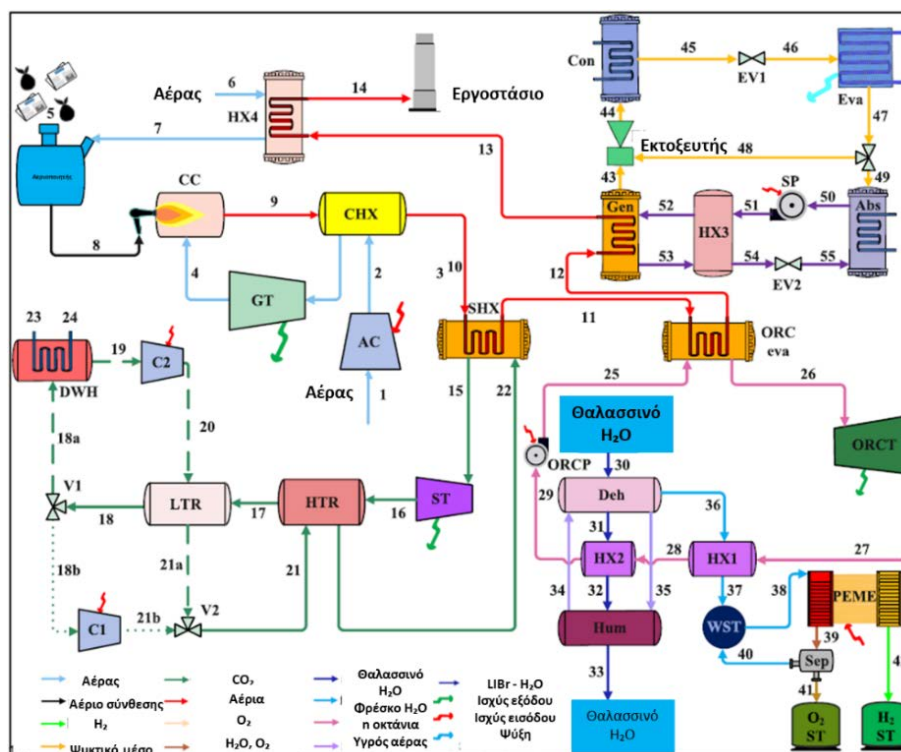
Εικόνα 4.4 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος^[87].

Οι Shubo Zhang et al. ^[88] ανέλυσαν ένα σύστημα που περιελάμβανε αεριοποιητή βιομάζας, PTCs, γεωθερμική πηγή και έναν ψύκτη απορρόφησης (ACH) για παραγωγή H_2 μέσω ηλεκτρόλυσης τύπου PEM.

Διαπίστωσαν ότι ενώ με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος του PEM ηλεκτρολύτη αυξήθηκε η ποσότητα του H_2 , η απόδοση όλου του συστήματος μειώθηκε καθώς η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια αυξήθηκε. Με την αύξηση αυτή μειώθηκε και η απόδοση του PEM ηλεκτρολύτη λόγω των απωλειών που ήταν μεγαλύτερες από την απαιτούμενη θερμική ενέργεια.

Οι Mohammad Mohsen Soltani et al. ^[89] ανέλυσαν ένα σύστημα αποτελούμενο από sCO_2 κύκλο, κύκλο ORC και μονάδα MED για παραγωγή H_2 μέσω ηλεκτρόλυσης τύπου PEM από την αεριοποίηση στερεών αποβλήτων (MSW), ξύλου και χαρτιού, όπου παρήχθησαν 9,355 gr/sec, 9,038 gr/sec και 8,438 gr/sec αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι καλύτερη απόδοση είχε το σύστημα με τη χρήση στερεών αποβλήτων.

Το σύστημα χρησιμοποίησε έναν στρόβιλο αερίου (GT), έναν κύκλο επανασυμπίεσης sCO_2 Brayton (RSCBC) μαζί με DWH για παραγωγή ZNX, έναν κύκλο ORC με μονάδα ύγρυνσης - αφύγρυνσης (HDH) και εναλλάκτη θερμότητας (HX1) για την προθέρμανση του νερού πριν την μονάδα αποθήκευσής του (WST). Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.5.



Εικόνα 4.5 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[89].

Πίνακας 4.2 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Πυρόλυση/Αεριοποίηση φλοιών ρυζιού	25,44 mmol/gr	-	[81]
Αεριοποίηση ξύλου πεύκου	0,46 Nm ³ /kg	-	[82]
Bryton - ORC - TEG - PEM	0,13 kg/day	0,3 €/M/year	[83]
Αεριοποίηση/Καύση βιομάζας - ORC - rankine - PEM	0,028 kg/sec	-	[84]
PDCs - Αεριοποίηση βιομάζας - ORC - rankine	0,0855 kg/sec	-	[85]
Γεωθερμική πηγή - Αεριοποίηση βιομάζας - PEM	177,8 kg/day	63,45 €/MWh	[86]
TCS - LGTS - GUS - PEM	0,56 kg/sec	0,0063 €/kWh	[87]
Αεριοποίηση βιομάζας - PTCs - Γεωθερμική πηγή - ACH	11,42 kg/h	17,33 €/GJ	[88]
Αεριοποίηση MSW - sCO ₂ - ORC - MED	9,355 gr/sec	28,49 €/MWh	[89]

4.1.1.1 Αεριοποίηση βιομάζας υπερκρίσιμου νερού

Η αεριοποίηση της βιομάζας δύναται να πραγματοποιηθεί πέραν του κρίσιμου σημείου του νερού (374 °C και 2,1 MPa) οπότε το H₂O δρα ως μέσον αντίδρασης και ως αντιδρών. Το υπερκρίσιμο νερό έχοντας μικρή διηλεκτρική σταθερά και ελάχιστους δεσμούς H₂ διαλύεται, αντιδρά και διαχέεται εύκολα, διευκολύνοντας την ανάμειξη και τον μετασχηματισμό των οργανικών ενώσεων και αερίων. Η βιομάζα μη απαιτώντας αποξήρανση των υλικών της μπορεί να έχει υψηλή συγκέντρωση σε υγρασία (όπως φύκια, ιλός λυμάτων). Λαμβάνουν μέρος οι αντιδράσεις πυρόλυση, υδρόλυση, συμπύκνωση και αφυδρογόνωση, όπου τα πολύπλοκα μακροσκελή μόρια (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη) διασπώνται μέσω υδρόλυσης και κατάλυσης σε μικρότερα (σάκχαρα, μικρά οξέα, αλκοόλες, φαινόλες κ.ά.) με τελική αποικοδόμηση το αέριο νερό όπου το H₂ λαμβάνεται μέσω της αντίδρασης WGS:



Η αεριοποίηση με υπερκρίσιμο νερό είναι ακριβή λόγω άντλησης και υψηλών πιέσεων, ενώ με ατμό παρέχει υψηλότερη μετατροπή ενέργειας σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες [80].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H₂ μέσω αεριοποίησης της βιομάζας από υπερκρίσιμο νερό σε συνδυασμό με ΑΠΕ. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από

διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Louise Bardwell et al.^[90] σχεδίασαν ένα σύστημα παραγωγής H₂ μέσω αεριοποίησης βιομάζας υπερκρίσιμου νερού (SCWG) από κοπριά χοίρων και διεργασίας αναμόρφωσης CH₄ (SMR) με χρήση μεμβράνης Pd σε θερμοκρασία κάτω των 600 °C. Η παρεχόμενη ενέργεια προήλθε από PV, WT και συνδυασμό αυτών.

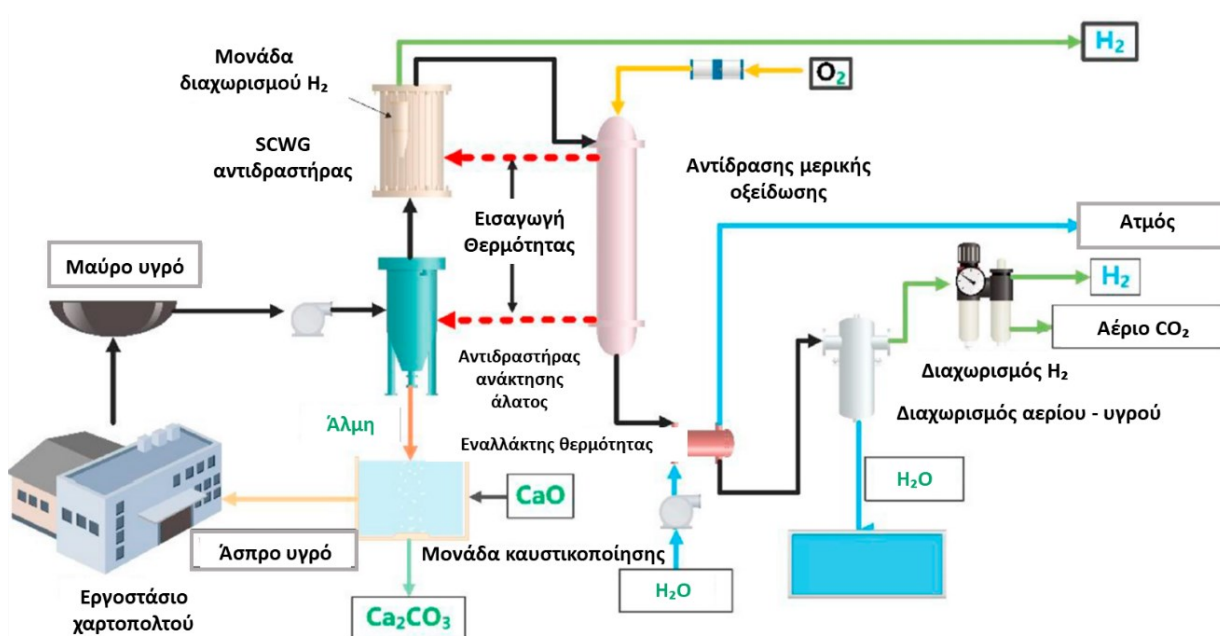
Το σύστημα κατάφερε μετατροπή της βιομάζας σε H_2 σε ποσοστό 10% και αναμόρφωση CH_4 κατά 73%.

Οι Xingang Qi et al. ^[91] ανέπτυξαν ένα σύστημα SCWG «μαύρου υγρού» (black liquor) από χαρτοπολτό όπου με την ενσωματωμένη ανάκτηση αλάτος αυξήθηκε η απόδοση από 74,95 % σε 88,16 %,.

Ενδεικτικά, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

α) Η αύξηση της συγκέντρωσης του «μαύρου υγρού» από 10% σε 20% συνέβαλε ώστε η παραγόμενη ποσότητα H_2 να αυξηθεί από 41992 Nm^3/h σε 57403 Nm^3/h , και

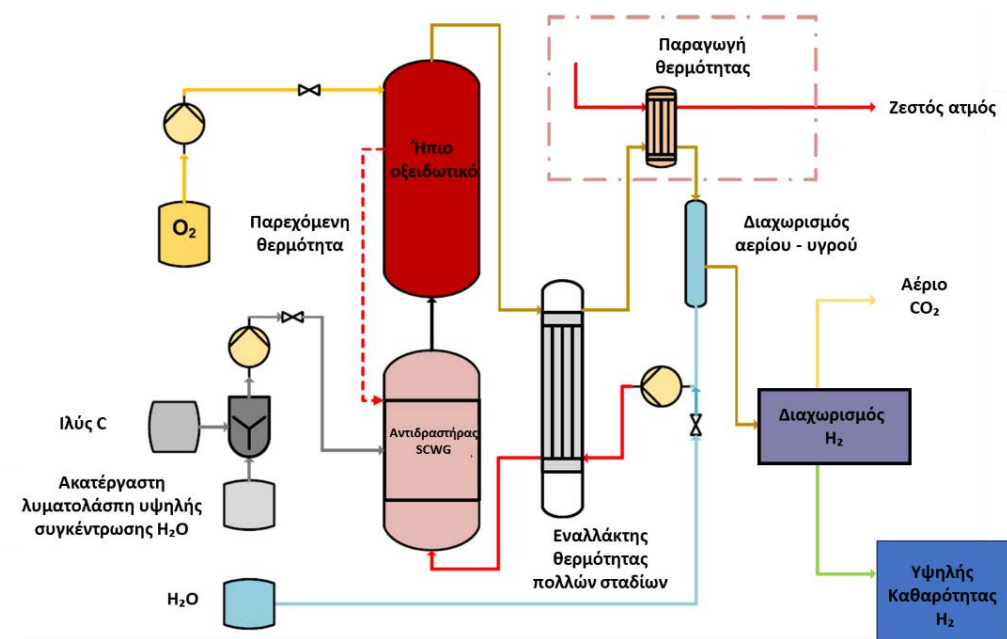
β) η αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης από τους 560 °C στους 650 °C συνετέλεσε στην αύξηση του παραγόμενου H_2 από 54947 Nm^3/h σε 57403 Nm^3/h ενώ παράλληλα μειώθηκε το CO_2 από 92,94 kg στα 27,52 kg. Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.6.



Εικόνα 4.6 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[91].

Οι Akbar Mohammadidoust και Mohammad Rasoul Omidvar ^[92] ερεύνησαν την παραγωγή H₂ μέσω SCWG από άχυρο σίτου. Επιτεύχθηκε μέγιστη ποσότητα H₂ 32,7 kg/h, καθώς και CO 80kg/h και CH₄ 326 kg/h στους 700 °C με ρυθμό ροής νερού τα 2000 kg/h και βιομάζας τα 1500 kg/h.

Οι Changyifan Ren et al. ^[93] προσομοίωσαν ένα σύστημα για SCWG λυματολάσπης (SS) και C. Με την προσθήκη 21% ξηρού C σε ακατέργαστη ποσότητα SS δεν απαιτήθηκε ενέργεια για προεπεξεργασία. Η ενεργειακή απόδοση και η απόδοση εξέργειας έφτασαν τα 79,5 % και 47,9 % αντίστοιχα, με αναλογία 1/3 προθερμασμένου νερού/ξηρού άνθρακα. Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.7.



Εικόνα 4.7 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[93].

Πίνακας 4.3 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
SCWG - SMR	14,4 kg/h	12,73 €/kg	[90]
SCWG - Ανάκτηση άλατος	58438 Nm ³ /h	-	[91]
SCWG άχυρο σίτου	32,7 kg/h	-	[92]
SCWG SS	347,1 kg/h	-	[93]

4.1.2 Βιολογικές διεργασίες

Οι βιολογικές διεργασίες καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια γιατί απαιτούν περιβαλλοντικές συνθήκες (25 °C, 1 atm) για τις αντιδράσεις τους, ενώ ταυτόχρονα συμβάλλουν στην ανακύκλωση των προϊόντων επειδή χρησιμοποιούν υπολείμματα

πρώτων υλών. Κυρίως είναι η βιοφωτόλυση (άμεση και έμμεση), η φωτοζύμωση και η σκοτεινή ζύμωση. Το βιοϋδρογόνο παράγεται με ζύμωση βιομάζας πλούσιας σε υδατάνθρακες από ορισμένα βακτήρια και φύκια μέσω ενζυμικής υδρογονάσης ή νιτρογενάσης που μετατρέπονται σε οργανικά οξέα και κατόπιν σε αέριο H_2 ^[11].

Η απόδοση του H_2 επηρεάζεται από το είδος του υποστρώματος, το ενοφθάλμισμα, τις συνθήκες αντίδρασης, αλλά περισσότερο από τη μεταβολική οδό, για παράδειγμα, ενώ στοιχειομετρικά επιτυγχάνονται $12 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_6H_{12}O_6$, κατά την οξική σκοτεινή ζύμωσή της, προκύπτουν μόνο $4 \text{ mol } H_2$ ^[45].

4.1.2.1 Βιοφωτόλυση

Η βιοφωτόλυση είναι διεργασία διάσπασης νερού με τη βοήθεια φωτονίων. Αναερόβια φωτοσυνθέτουν μικροοργανισμοί όπως τα κυανοβακτήρια και τα πράσινα μικροφύκη όπου μέσω του ενζύμου υδρογονάση, διασπούν το νερό σε ιόντα H^+ και O^- .

Κατά την άμεση βιοφωτόλυση σε συνθήκες περιβάλλοντος δύναται να παραχθεί H_2 από νερό, είναι τεχνολογία οικονομική και περιβαλλοντικά βιώσιμη αλλά απαιτεί σημαντική επιφάνεια συλλογής ηλιακού φωτός, λόγω της χαμηλής απόδοσης H_2 ^[45].

Η ικανότητα διάσπασης των βακτηρίων μειώνεται όταν η συγκέντρωση του O_2 ξεπεράσει το 0,1%, τα επεξεργασμένα μικροφύκη παράγουν περισσότερο H_2 λόγω της ανοχής τους στο O_2 ^[11]. Συγκεκριμένα, τα φύκη *Chlamydomonas reinhardtii* δεν επηρεάζονται από τη συνεχή παροχή νερού αλλά έχουν μικρή απόδοση που κυμαίνεται από 5% μέχρι 15% ^[94].

Η φωτοσύνθεση λαμβάνει μέρος σε δύο στάδια, το πρώτο συμβάλλει στην αναγωγή του CO_2 και στον σχηματισμό H_2 (φωτοσυνθετικό σύστημα PSI), ενώ το δεύτερο στη διάσπαση του νερού σε O_2 (PSII) ^[11] όπου για την ολοκλήρωσή τους κρίνονται απαραίτητες η αντίστροφη υδρογονάση, η Fd και η ανηγμένη μορφή της ^[94].

Αντίθετα, κατά την έμμεση βιοφωτόλυση μετατρέπεται αρχικά το CO_2 σε οργανικές ενώσεις εκπέμποντας έτσι λιγότερους ρύπους, ταυτόχρονα σχηματίζεται O_2 και το H_2 παράγεται στο επόμενο στάδιο, έτσι μειώνεται η ανάγκη προσθήκης θρεπτικών ουσιών γιατί ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούνται τα παραγόμενα υποστρώματα.

Αρχικά συντελείται φωτοσύνθεση, ακολουθεί αερόβια σκοτεινή ζύμωση όπου παράγονται $4 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_6H_{12}O_6$ μαζί με 2 mol οξικού ($C_2H_4O_2$) και τέλος μετασχηματισμός του

C₂H₄O₂ σε H₂.

Η απόδοση του H₂ πέραν της μεγάλης επιφάνειας συλλογής ηλιακού φωτός ^[45] επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, ενδεικτικά:

- ♦ όλα τα κυανοβακτήρια δεν παράγουν ίδια ποσότητα H₂, τη μεγαλύτερη παράγουν αυτά που δεν σταθεροποιούν το N₂,
- ♦ ανάμεσα και στα είδη του ίδιου γένους παράγεται διαφορετική ποσότητα H₂, για παράδειγμα το *Anabaena variabilis* από το γένος *Anabaena* sp. έχει την υψηλότερη απόδοση παραγωγής που φτάνει τα 0,355 (mmol/h)/L,
- ♦ το *A.variabilis* παράγει υπό ηλιακό φως 12 mol H₂/gr/κύτταρο σε στερεή κατάσταση αλλά με αργότερο ρυθμό σε σχέση με τη σκοτεινή ζύμωση και τη φωτοζύμωση ^[94],
- ♦ το κυανοβακτήριο *gloeocapsaalpicola* σε pH από 6,8 έως 8,3 βελτίωσε την παραγωγή του H₂ ενώ τη διπλασίασε στη θερμοκρασία των 40 °C, από ότι στους 30 °C ^[11].

Γενικότερα, οι πιο κοινές μέθοδοι βιοφωτόλυσης χρησιμοποιούν μικροφύκη ή κυανοβακτήρια.

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H₂ μέσω βιοφωτόλυσης. Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Muhammad Asad Javed et al. ^[95] μέσω της συγκαλλιέργειας άλγης (στέλεχος *Chlorella vulgaris* sp.) και βακτηρίων ιλύος, σε αναλογία 1:1,5 vt/vt, παρήγαγαν εντός 6 ημερών την επιθυμητή ποσότητα H₂ (1246 ml/L) με ελάχιστη συγκέντρωση σε O₂.

Πίνακας 4.4 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
<i>Chlorella vulgaris</i> - Βακτήρια ιλύος	1246 ml/L	-	^[95]

4.1.2.2 Φωτοζύμωση

Η παραγωγή του H₂ και CO₂ μπορεί να γίνει υπό το ηλιακό φως με χρήση οργανικών οξέων ή βιομάζας από τα ένζυμα φωτοσυνθετικών βακτηρίων, τη νιτρογενάση ή τις αναστρέψιμες υδρογονάσεις.

Από τη χλωροφύλλη απορροφάται ηλιακό φως, το οποίο μεταβιβάζεται στις μεμβράνες και υπό την επίδρασή του με σειρά αντιδράσεων διασπώνται τα μόρια νερού σε πρωτόνια, ηλεκτρόνια και O_2 [11], [80], [94].

Οι συνθήκες για την παραγωγή H_2 , καλλιέργειας των βακτηρίων (T: 30 - 36 °C, pH αναερόβιου περιβάλλοντος: 6,8 - 7,5), εκπομπής και μετάδοσης του φωτός (λ : 400 - 1000 nm, φως ομοιόμορφα κατανεμημένο), πρέπει να είναι συγκεκριμένες, η επιλογή υποστρώματος να είναι κατάλληλης συγκέντρωσης και τα βακτήρια να είναι ικανά όπως τα μωβ μη θειούχα βακτήρια (PNS, όπως *Rhodobacter sphaeriodes* RV, NRLL και DSZM) που διαθέτουν το ένζυμο νιτρογενάση και αναερόβια χρησιμοποιούν απλά οργανικά οξέα.

Η σωστή αναλογία C-N στις θρεπτικές ουσίες δύναται όχι μόνο να ενεργοποιήσει τη νιτρογενάση αλλά και να μειώσει την απαιτούμενη ενέργεια. Το H_2 με τη βοήθεια της υδρογονάσης ανακυκλώνεται αλλά και συνεπικουρεί στη θρέψη των βακτηρίων [94].

Στη σημερινή της μορφή η καλλιέργεια βακτηρίων για παραγωγή H_2 δε θεωρείται ανταγωνιστική μέθοδος παραγωγής H_2 , χρήζει περαιτέρω διερεύνησης ως προς τα κύρια προβλήματα της που είναι η ζήτηση ενζύμων νιτρογενάσης με τις υψηλές ενεργειακές τους απαιτήσεις, το κόστος καθορίζεται από τον μεταβολισμό τους, η χαμηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, η απαιτητική αναερόβια διεργασία στον φωτοβιοαντιδραστήρα και η αναστρεψιμότητα της οξείδωσης H_2 . Επίσης, ο συνδυασμός οργανικών οξέων και ενζύμου νιτρογενάσης καθυστερούν την αντίδραση, γεγονός που τα καθιστά λιγότερο αποτελεσματικά [11], [45], [94].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H_2 μέσω φωτεινής ζύμωσης. Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Grazia Policastro et al. [96] μέσω φωτοαντιδραστήρα ο οποίος τροφοδοτούταν από ορό γάλακτος, κατάφεραν να παράξουν H_2 (87 ml/L*d) κυρίως από το βακτήριο *Rhodopseudomonas* sp. BR0Y6.

Οι Changpeng Ren et al. [97] σε έναν σύνθετο σωληνωτό φωτοαντιδραστήρα (CTPB) υπό την επίδραση τεχνητού και φυσικού φωτός και με επιλεγμένη χρήση του

βακτηρίου *R. sphaeroides* sp. HY01, μελέτησαν την παραγωγή H_2 όπου τα αποτελέσματα έδειξαν τη μέγιστη παραγωγή H_2 (22,8 ml/L*h) στις 5 ημέρες παραμονής του υποστρώματος $C_6H_{12}O_6$ στον αντιδραστήρα.

Οι Danping Jiang et al. ^[98] παρήγαγαν H_2 (2670 ml) από μίξη 5 στελεχών (*Rhodospirillum rubrum*, *Rhodopseudomonas capsulata*, *Rhodopseudomonas pulastris*, *Rhodobacter sphaeroides*, and *Rhodobacter capsulatus*) προερχόμενα από λύματα λάσπης, κοπριάς χοίρων και κοπριάς αγελάδας μέσω CTPB, με μέγιστη παραγωγή στις 24 ώρες παραμονής του υποστρώματος κοτσανιού καλαμποκιού στον αντιδραστήρα.

Πίνακας 4.5 Παραγωγή H_2 μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Φωτοαντιδραστήρας με <i>Rhodopseudomonas</i> sp. BR0Y6	87 ml/L*day	-	^[96]
CTPB με <i>R. sphaeroides</i> sp. HY01	22,8 ml/L*h	-	^[97]
CTPB με μίξη 5 στελεχών	2670 ml	-	^[98]

4.1.2.3 Σκοτεινή ζύμωση

Η σκοτεινή ζύμωση για την παραγωγή H_2 πραγματοποιείται κατά βάση από αναερόβια βακτήρια σε πλούσιο με υδατάνθρακες περιβάλλον, απουσία οξυγόνου και θερμοκρασία από 30 °C έως 80 °C ^{[1], [11]}. Από τα προϊόντα μεταβολισμού του υποστρώματος $C_6H_{12}O_6$, κατέχουν άνω του 80% τα οξέα $C_2H_4O_2$ και βουτυρικό ($C_4H_8O_2$), όπου θεωρητικά αποδίδουν 4 mol και 2 mol H_2 , αντίστοιχα.

Οι κύριες προϋποθέσεις για την επίτευξη της σκοτεινής ζύμωσης είναι:

- ♦ η βιομάζα πρέπει να είναι φθηνή (άμυλο, κυτταρίνη), να περιέχει πολλούς υδατάνθρακες να βρίσκεται εύκολα και σε αφθονία και να αποσυντίθεται με βιολογική επεξεργασία (γλυκόζη, λακτόζη, α-κυτταρίνη μέσω κατάλυσης από *Cl. Thermocellum*, κ.α.) ^[94],
- ♦ για βέλτιστη παραγωγή, το pH θα πρέπει να κυμαίνεται από 5 έως 6,
- ♦ το παραγόμενο H_2 πρέπει να απομακρυνθεί γιατί η αύξηση της πίεσης θα το μειώσει ^[1], επίσης ο έλεγχος της πίεσης αποτρέπει και την καταστροφή του υποστρώματος ^[11],
- ♦ για επίτευξη μέγιστης παραγωγής, ο χρόνος παραμονής του υποστρώματος στον χωνευτήρα (HRT) πρέπει να είναι μισή μέρα ^{[11], [94]}, εάν μείνει τρεις ημέρες τότε ο ρυθμός παραγωγής H_2 μπορεί να ελαττωθεί από 198 σε 34 mmol/L/ημέρα ^[94],
- ♦ δεν απαιτεί φως και γι' αυτό το H_2 δύναται να παράγεται συνεχώς κατά τη διάρκεια της

ημέρας και της νύχτας με τα υπάρχοντα υποστρώματα ^[1].

Συγκριτικά με τη φωτοζύμωση, οι βιοαντιδραστήρες της σκοτεινής ζύμωσης είναι πιο απλοί λόγω της μη ρύθμισης προσπίπτοντος φωτός και φθηνότεροι λόγω αξιοποίησης της απορριπτόμενης οργανικής ύλης με μειωμένο κόστος.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παρήχθη H_2 από αραιωμένο ελαιόλαδο με νερό 640 gr/tn πολτού ελιάς ενώ άλλη πηγή αναφέρει απόδοση H_2 σχεδόν 77 gr/ kg $C_6H_{12}O_6$ ^[10].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H_2 μέσω σκοτεινής ζύμωσης. Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Camila Rabelo et al. ^[99] μέσω των βακτηρίων *Enterococcus* και *Paraclostridium* παρήγαγαν H_2 (166,8 ml/L) σε υπόστρωμα μπάγασο ζαχαροκάλαμου.

Οι Vinicius Leite Soares et al. ^[100] κατάφεραν να παράξουν H_2 (573,2 Nml/L) από τη ζύμωση προεπεξεργασμένης ιλύος με προσθήκη χυμού σιζάλ (SJ).

Οι Balasubramani Ramprakash και Aran Incharoensakdi ^[101] με ζύμωση από το βακτήριο *Escherichia coli* από την υδρόλυση αποβλήτων κήπου παρήγαγαν H_2 (97 ml/gr ξηρών αποβλήτων).

Οι Agung Dian Kharisma et al. ^[102] κατά την παραγωγή H_2 από απόβλητα πεπονιού, μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης H_2O_2 σε μικτή μικροβιακή καλλιέργεια, σε σχέση με τον μάρτυρα. Η προσθήκη 0,4 mM H_2O_2 πέτυχε τη μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H_2 (954,6 ml/L) ενώ η προσθήκη 0,1 mM αύξησε την απόδοσή του κατά 23,8%.

Οι Carol J. Rangel et al. ^[103] μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας, του αρχικού οργανικού φορτίου και του λόγου C/N στην παραγωγή του H_2 με βακτήρια ιλύος από μείγμα κοπριάς χοίρου, βλέννας κακάου και καφέ. Ενδεικτικά, για τους 55 °C, επιτεύχθηκε η μέγιστη παραγωγή H_2 (465,5 ml) με συγκέντρωση 8 gr COD/L (ζήτηση χημικού O_2), λόγο C/N 45 και αναλογία βλέννας κακάου / καφέ (CFM/ CCM) 1,02.

Οι Gawel Sołowski et al. ^[104] συνέκριναν την παραγωγή H_2 από τα υποστρώματα αποβλήτων βαμβακιού, ξινού λάχανου, άχυρου σίτου και αποβλήτων πατάτας, όπου διαπιστώθηκε ότι το πρώτο υπόστρωμα δεν ευνοεί την παραγωγή H_2 σε σχέση με τα

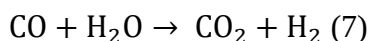
υπόλοιπα. Ενδεικτικά από τη βραστή πατάτα καταγράφηκε παραγωγή H₂ 165 ml.

Πίνακας 4.6 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Enterococcus και Paraclostridium	166,8 ml/L	-	[99]
Ζύμωση βακτηρίων ιλύος σε SJ	573,2 Nml/L	-	[100]
Ζύμωση Escherichia coli σε απόβλητα κήπου	97 ml/gr ξηρών αποβλήτων	-	[101]
Ζύμωση βακτηρίων με H ₂ O ₂ σε απόβλητα πεπονιού	954,6 ml/L	-	[102]
Ζύμωση βακτηρίων σε μείγμα κοπριάς χοίρου, CFM και CCM	465,5 ml	-	[103]
Ζύμωση βακτηρίων σε βραστή πατάτα	165 ml	-	[104]

4.1.2.4 Διαχωρισμός νερού - αερίου (Βιολογικό WGS)

Ο διαχωρισμός του νερού - αερίου (WGS), αν και βρίσκεται σε εργαστηριακό επίπεδο είναι μία ευνοϊκή διαδικασία παραγωγής H₂. Έχει διαπιστωθεί ότι υπό αναερόβιες συνθήκες αναπτύσσονται σε περιβάλλον CO ορισμένα φωτοετερότροφα κατά Gram⁻ και κατά Gram⁺ βακτήρια και το χρησιμοποιούν ως μοναδική πηγή άνθρακα, δημιουργώντας ATP για την οξείδωση του CO σε CO₂ και την αναγωγή του H⁺ σε H₂. Το CO οξειδώνεται από την αφυδρογονάση μονοξειδίου του άνθρακα, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια, μέσω της πρωτεΐνης FeeS σχηματίζεται αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων και αυτά χρησιμοποιούνται από υδρογονάση μονοξειδίου του άνθρακα για την αναγωγή δύο πρωτονίων σε H₂, σύμφωνα με την αντίδραση ^{[11], [94]}:



Διαφορετικές τιμές pH και θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στα κύτταρα. Με το βακτήριο *R.rubrum*, αν και απαιτεί φως για να αναπτυχθεί, η διαδικασία παρουσία Ni ολοκληρώνεται σε λιγότερο από 5 ώρες και η παραγόμενη ποσότητα H₂ μειώνεται όταν η πίεση του CO ξεπεράσει τα 0,02 MPa, ενώ με το βακτήριο *Citrobacter* sp.Y19 η απόδοση τριπλασιάζεται (27 mmol /gr κυττάρου /ώρα).

Η αναερόβια μετατροπή δεν παρέχει πολύ ενέργεια για τις μεταβολικές διεργασίες με αποτέλεσμα την αργή γήρανση των κυττάρων, αντίθετα η αερόβια παρέχει σημαντική ενέργεια για την ανάπτυξη των κυττάρων ανά mol CO χωρίς όμως την παραγωγή H₂.

Η διεργασία λαμβάνει χώρα και σε έναν συνήθη κλειστό φωτοβιοαντιδραστήρα ^[94], είναι οικονομικότερη από άλλες που χρησιμοποιούν συμβατικά μέσα (μη ύπαρξη

αναμορφωτή και μειωμένο εξοπλισμό), αλλά παράγει και 3% CH₄ ^[11].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H₂ μέσω της βιολογικής αντίδρασης WGS. Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

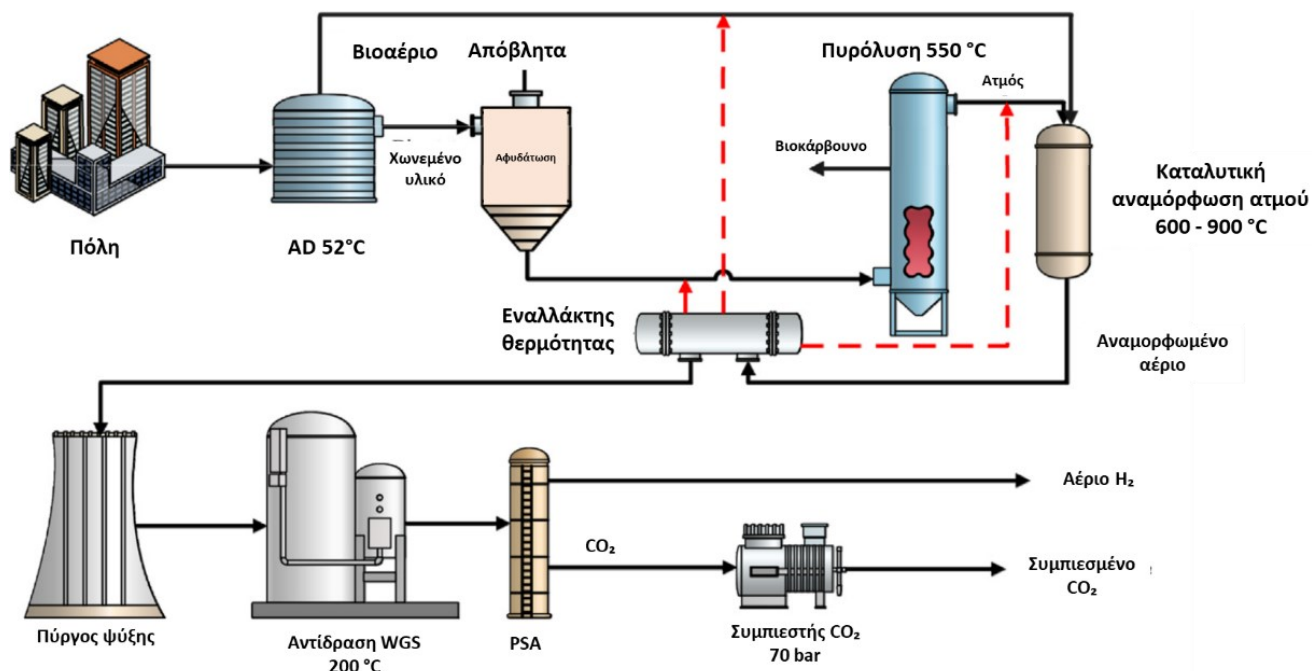
Συγκεκριμένα, οι Shule Wang et al. ^[105] σχεδίασαν ένα σύστημα που περιλαμβάνει μονάδες αναερόβιας χώνευσης (AD), πυρόλυσης, καταλυτικής αναμόρφωσης ατμού, WGS και PSA. Η πυρόλυση των στερεών οργανικών υλικών πραγματοποιήθηκε στους 550 °C, η καταλυτική αναμόρφωση του ατμού έλαβε χώρα στους 600 - 900 °C και για την ενίσχυση της παραγωγής του H₂ η αντίδραση WGS στους 200 °C. Κατά τη διαδικασία παραγωγής δεσμεύτηκαν από την ατμόσφαιρα 701,47 kg CO₂.

Αναφορικά, τα κόστη αφορούν την πόλη της Στοκχόλμης:

α) το καθαρό μηνιαίο εισόδημα μετά φόρου χωρίς το επιμίσθιο δέσμευσης εκπομπών CO₂,

β) το καθαρό μηνιαίο εισόδημα μετά φόρου με το επιμίσθιο δέσμευσης εκπομπών CO₂.

Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.8.



Εικόνα 4.8 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος ^[105].

Οι Yixin Ma et al. ^[106] μελέτησαν ένα σύστημα για την παραγωγή H₂ όπου πραγματοποιήθηκε αεριοποίηση ελαστικών (πολυμερή) τελικού σταδίου. Διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός μετατροπής του C έφτασε το 99,12%, ο ρυθμός ανάκτησης ενέργειας το 93,67% και η ενεργειακή απόδοση της αεριοποίησης με χρήση ατμού και αέρα το 80,04%.

Πίνακας 4.7 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

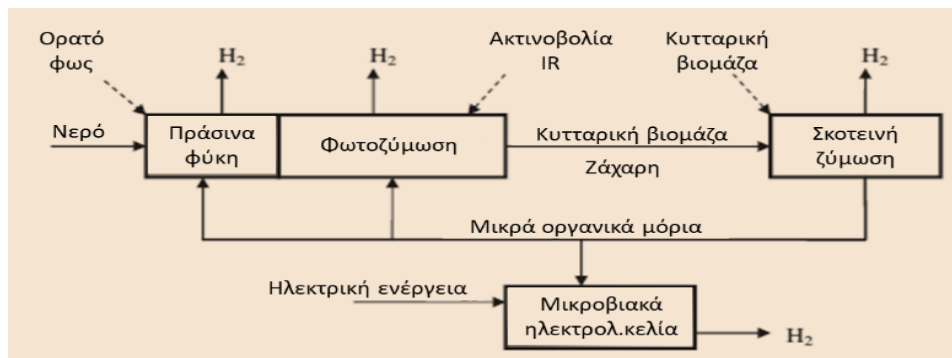
Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
AD - Πυρόλυση - Καταλυτική αεριοποίηση ατμού - WGS - PSA	72,2 kg	119,73 MSEK (χωρίς επιμίσθιο) 203,24 MSEK (με επιμίσθιο)	^[105]
Αεριοποίηση ελαστικών	969,05 kmol/h	-	^[106]

4.1.2.5 Αντιδράσεις πολλαπλών σταδίων

Υβριδικά συστήματα μπορεί να εξασφαλίσουν υψηλότερη απόδοση παραγωγής H₂ και μείωση της ανάγκης ύπαρξης φωτεινής πηγής, συνδυάζοντας αντιδράσεις πολλαπλών σταδίων, βακτήρια (αερόβια, φωτοσυνθετικά και μη), υποστρώματα και συνθήκες ^[1].

Η διαδοχική σκοτεινή - φωτεινή ζύμωση αποτελεί ένα παράδειγμα όπου παράγεται H₂ στο στάδιο I ($C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2$) υπό σκοτεινές συνθήκες και αναερόβια ζύμωση σακχάρων ή οργανικών αποβλήτων, δημιουργούνται ενδιάμεσα προϊόντα με χαμηλή μοριακή μάζα, όπως τα οργανικά οξέα, τα οποία αποτελούν για τα φωτοσυνθετικά βακτήρια του σταδίου II ($CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$) θρεπτικό υπόστρωμα παράγοντας επιπλέον H₂ ^{[1], [94]}. Δύναται και περαιτέρω συνέχεια με χρήση μικροβιακών ηλεκτρολυτικών κύτταρων, τα οποία παράγουν H₂ από ορισμένα οργανικά οξέα ενώ δεν απαιτούν φως. Αν στο στάδιο I παραχθεί NH₃ αυτή πρέπει να εξουδετερωθεί πριν το στάδιο II για να μην το καταστρέψει, δηλαδή προκύπτουν προβλήματα λειτουργίας, ελέγχου και συντήρησης της διαδικασίας ^[94].

Στην Εικ.4.9 φαίνεται η παραγωγή βιοϋδρογόνου πολλαπλών σταδίων.



Εικόνα 4.9 Παραγωγή βιοϋδρογόνου πολλαπλών σταδίων ^[94].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H_2 μέσω αντιδράσεων πολλαπλών σταδίων. Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Grazia Policastro et al. ^[107] παρήγαγαν H_2 (μέσω σκοτεινής και φωτεινής ζύμωσης με μικτή καλλιέργεια η οποία απομονώθηκε από απόβλητα κόκκινου κρασιού κατά την οينوποίησή του, όπου κατά αντιστοιχία τα πιο αποτελεσματικά στελέχη ήταν τα *Klebsiella pneumoniae* strain MF101 και *Rhodopseudomonas* sp. strain BR0Y6. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ της μικτής καλλιέργειας η οποία συμπεριλαμβάνει τα δύο πιο αποτελεσματικά στελέχη (MC) και της συγκαλλιέργειας μόνο με τα δύο πιο αποτελεσματικά στελέχη (Kr. + R.) όπου η μέγιστη παραγωγή H_2 (290 Nml/L) καταγράφηκε κατά τη ζύμωση με MC.

Οι C. Nino-Navarro et al. ^[108] παρήγαγαν H_2 μέσω σκοτεινής και φωτεινής ζύμωσης όπου κατά το πρώτο στάδιο ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα φρούτων - λαχανικών (FVW) και σκόνη ορού γάλακτος (CWP) και τα λύματα που επιλέχθηκαν ήταν χαμηλής περιεκτικότητας σε $C_4H_8O_2$, υψηλής περιεκτικότητας σε γαλακτικό οξύ ($C_3H_6O_3$) και υπέστησαν αραίωση. Η μέγιστη συνολική απόδοση H_2 (793,7 ml/gr COD) επιτεύχθηκε με αραίωση 1:10 και 60 αναλογία C/N.

Πίνακας 4.8 Παραγωγή H_2 μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Ζύμωση με MC	290 Nml/L	-	^[107]
Ζύμωση σε FVW, CWP	793,7 ml/gr COD	-	^[108]

4.1.2.6 Βιοϋδρογόνο

Το βιοϋδρογόνο είναι προϊόν ζωικής ή φυτικής προέλευσης, δεν εκπέμπει ρύπους και δίνει υποπροϊόντα αέριας φάσης. Παράγεται σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου αποδίδοντας 120 kJ/kg από πολλές μεθόδους όπως σκοτεινή ζύμωση, φωτοζύμωση, μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κύτταρα και από συνδυασμό αυτών, γι' αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα ένζυμα και μικροοργανισμοί (όπως κυανοβακτήρια, πράσινα φύκη, νιτρογενάση, *E. coli*, *Clostridium*) και διάφορες πρώτες ύλες (βιομάζα πλούσια σε

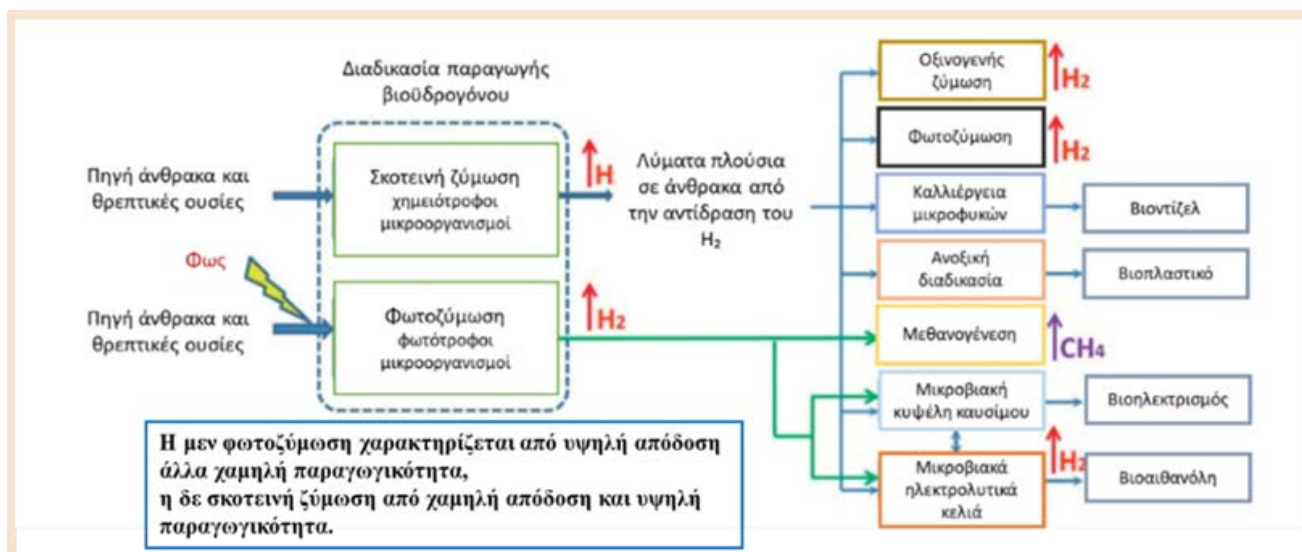
υδατάνθρακες, απορρίμματα τροφίμων, οργανικά απόβλητα, ιλύς λυμάτων, φύκη).

Το βιοϋδρογόνο δύναται να παραχθεί από:

- αέρια του θερμοκηπίου: για παραγωγή 1kg H₂, συγκριτικά με τη μέθοδο αναμόρφωσης αερίου CH₄, επιτεύχθηκε μείωση, αφενός 57% με 73% σε αυτά και αφετέρου 65% με 79% ως μη καθαρή ενέργεια, όπου η απόδοσή του αυξάνεται αν ληφθούν και τα υποπροϊόντα.
- σκοτεινή ζύμωση: πραγματοποιείται με αναερόβια χώνευση έχοντας τη δυνατότητα ανάκτησης της ενέργειας και μείωσης του CO₂, ενώ παράγονται σε δύο στάδια H₂ και CH₄ σε ξεχωριστούς αντιδραστήρες, αλλά έχει τα εξής μειονεκτήματα:
 - ♦ κοστοβόρα, η λειτουργία για μεγάλο χρονικό διάστημα, η προεπεξεργασία με χρήση οξέος - υδρολύματος, ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός του H₂, η συντήρηση, καθώς επίσης και οι διεργασίες δύο σταδίων, αν και είναι πιο αποτελεσματικές,
 - ♦ μπορεί να είναι ζημιογόνος η συγκέντρωση N₂ και NH₃ όταν ξεπεράσει τα 800 mg/L,
 - ♦ όταν τελείται με μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κύτταρα, ενώ αυξάνεται η ανακτώμενη ενέργεια και η απόδοσή του, τα παραγόμενα μεθανογόνα επιδρούν αρνητικά σε αυτή,
 - ♦ θεωρητικά παράγονται 4,2 mol βιοϋδρογόνου/mol D-C₆H₁₂O₆, ενώ από τον συνδυασμό σκοτεινής - φωτεινής ζύμωσης βελτιώθηκε η απόδοση, προκύπτουν 12 mol και σε αυτό συντελούν τα παραγόμενα πτητικά λιπαρά οξέα της σκοτεινής ζύμωσης,
 - ♦ απαιτείται συνεχής παροχή φωτός που είναι εμπορικά και ενεργειακά ασύμφορο,
 - ♦ η έλλειψη τροφίμων και η δυσκολία μετασχηματισμού των υποστρωμάτων περιορίζει την παραγωγή του H₂, με αποτέλεσμα την ανάγκη πολλών αντιδραστήρων.

Στην αύξηση της παραγωγής του H₂ συμβάλλουν η διαδικασία ζύμωσης, η κατάλληλη προετοιμασία της καλλιέργειας, τα πρόσθετα και η επιλογή κατάλληλων υποστρωμάτων, αντιδραστήρων και περιβαλλοντικών συνθηκών ^{[19], [46]}.

Η παραγωγή βιοϋδρογόνου μέσω δύο οδών φαίνεται στην Εικ.4.10.



Εικόνα 4.10: Δύο τρόποι παραγωγής του βιοϋδρογόνου με φωτοζύμωση και σκοτεινή ζύμωση ^[19].

Το 2016, τη μεγαλύτερη απόδοση βιοϋδρογόνου ως ακατέργαστη βιομάζα από διάφορες καλλιέργειες κατά την σκοτεινή ζύμωση, είχε 1^ο το ρύζι με 622,6 PJ/έτος και 2^ο το σιτάρι με 372,3 PJ/έτος, ενώ ως προεπεξεργασμένη βιομάζα είχε 1^ο το σιτάρι με 959,3 PJ/έτος και 2^ο το ρύζι με 740,6 PJ/έτος (όπου 1 PJ = 10^{15} J) ^[46].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή βιοϋδρογόνου. Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι K. Vishali et al. ^[109] παρήγαγαν μεταξύ άλλων και βιοϋδρογόνο από σπόρους *Calophyllum inophyllum*, κατόπιν αφαίρεσης του ελαίου τους και επεξεργασίας μέσω σακχαροποίησης και σκοτεινής ζύμωσης από τη συγκαλλιέργεια των *Enterobacter aerogenes* και *Trichoderma harzianum*. Επιτεύχθηκε η μέγιστη παραγωγή βιοϋδρογόνου (44,5 ml/L) σε pH 6, με αναλογία ενοφθαλμίσματος 1,25, μέγεθος 7 % vt/vt και συγκέντρωση επεξεργασμένων σπόρων 4 % wt/vt.

Οι Hong Liu et al. ^[110] συνέκριναν την παραγωγή βιοϋδρογόνου της απευθείας ενζυμικής υδρόλυσης και της αλκαλικά προεπεξεργασμένης ενζυμικής υδρόλυσης από μικροφύκη *Chlorella vulgaris* μέσω φωτοζύμωσης. Η αλκαλικά προεπεξεργασμένη ενζυμική υδρόλυση πέτυχε μεγαλύτερη παραγωγή βιοϋδρογόνου (294,5 ml) σε σχέση με

την απευθείας ενζυμική υδρόλυση (132,1 ml).

Οι Weiming Li et al. ^[111] μελέτησαν την παραγωγή βιοϋδρογόνου από καφέ άλγη σε υπόστρωμα μαννιτόλης. Το παραγόμενο βιοϋδρογόνο ανήλθε στα 123,76 ml.

Πίνακας 4.9 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Σακχαροποίηση και σκοτεινή ζύμωση <i>Calophyllum inophyllum</i> από <i>Enterobacter aerogenes</i> και <i>Trichoderma harzianum</i>	44,5 ml/L	211,45 €/h	[109]
Φωτοζύμωση αλκαλικά προεπεξεργασμένης <i>Chlorella vulgaris</i>	294,5 ml	-	[110]
Ζύμωση καφέ άλγης σε μαννιτόλη	123,76 ml	-	[111]

4.1.2.7 Μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κελιά

Τα μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κελιά (MECs) και βιοηλεκτροχημικά υποβοηθούμενοι μικροβιακοί αντιδραστήρες (BEAMR) μέσω ηλεκτροχημικής υδρογόνωσης, μετατρέπουν την αποσυντιθέμενη βιομάζα σε H₂.

Τα MECs είναι μια τροποποιημένη μικροβιακή κυψέλη καυσίμου της οποίας η λειτουργία είναι η αναερόβια διάσπαση της οργανικής ύλης, στην άνοδο, από μικρόβια όπου κατά τους μεταβολισμούς αυτών προκύπτουν ηλεκτρόνια, H⁺ και CO₂.

Η μετακίνηση των H⁺ από την άνοδο στην κάθοδο γίνεται μέσω του ηλεκτρολύτη ενώ των ηλεκτρονίων μέσω της αντίστασης του κυκλώματος για να παραχθεί ρεύμα, στη συνέχεια αυτά ενώνονται με το οξύ ενώ παράγεται H₂ και νερό.

Έχει χαμηλή απόδοση και η ενεργειακή τροφοδοσία για τη λειτουργία των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων είναι συνεχής καθώς τα λύματα απαρτίζονται από βακτήρια.

Στα MECs η νέα μεμβράνη Nafion μαζί με μεμβράνη διάχυσης αερίου επιτυγχάνει μείωση της τάσης από 1 V σε 0,5 V και αύξηση της απόδοσης από 23% σε 53%, ενώ χωρίς αυτή φτάνει τα 0,4 V, η απόδοση το 76% και η παραγόμενη ποσότητα τα 3,12 m³ H₂/ημέρα. Η απόδοση εξαρτάται από τον λόγο της χαμηλής θερμογόνου δύναμης του H₂ προς αυτή της οργανικής ύλης και της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.

Στα BEAMR το H₂ παράγεται στην κάθοδο ενώ αφαιρείται το O₂ υπό χαμηλή τάση και παρουσία βακτηρίων *Geobacter*, *Shewanella* sps. ή *Rhodospirillum rubrum*. Θεωρητικά,

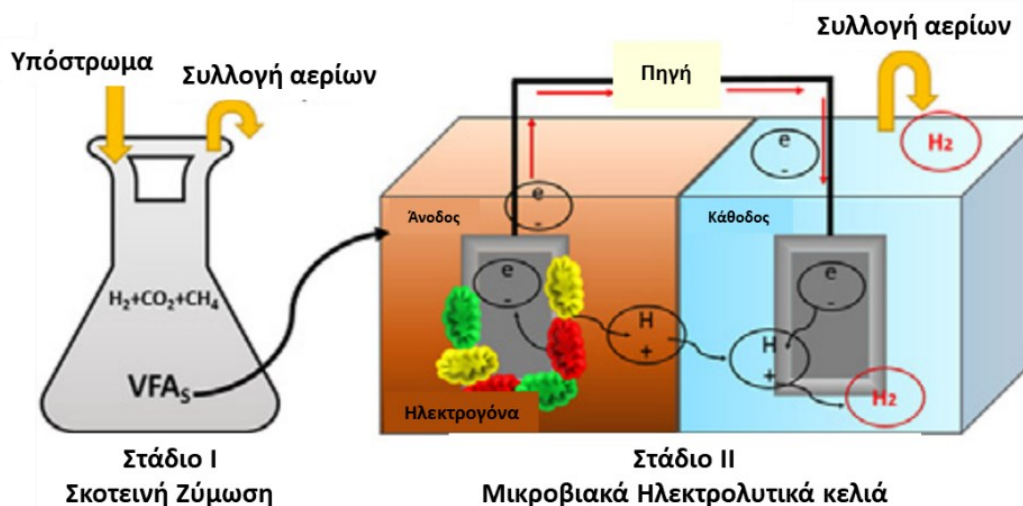
σε ουδέτερο περιβάλλον η τάση της καθόδου είναι 0,61 V όταν το άλλο ηλεκτρόδιο είναι Ag/AgC. Στην άνοδο από μικροοργανισμούς πραγματοποιείται οξείδωση της οργανικής ύλης στα 0,5 V αλλά γενικά η ελάχιστη απαιτούμενη τάση είναι τα 0,11 V. Η ελάχιστη τάση παραγωγής H₂ από βιοηλεκτρόλυση οξικού πρέπει να ξεπερνά τα 0,25 V λόγω της ωμικής αντίστασης και υπέρτασης των ηλεκτροδίων. Στα BEAMR συμβαίνει διαρροή H₂ από την κάθοδο μέσω της μεμβράνης.

Από αρκετά βιολογικά απόβλητα η απόδοση του H₂ ξεπερνά το 99,5% [94].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H₂ μέσω μικροβιακών ηλεκτρολυτικών κελιών. Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι A. Yagmur Goren et al. [112] κατάφεραν να παράξουν H₂ από αντιδραστήρα ηλεκτροβιομεμβράνης αξιοποιώντας ενεργά φύλλα λεύκης τα οποία υπέστησαν σκοτεινή ζύμωση. Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H₂ (1341,6 ml) επιτεύχθηκε σε pH 5,5 και συγκέντρωση 2 M KOH.

Οι Pratiksha Srivastava et al. [113] μελέτησαν την παραγωγή H₂ σε μικροβιακό ηλεκτρολυτικό κελί (MEC) από λιπαρά οργανικά οξέα (VFAs) τα οποία υπέστησαν σκοτεινή ζύμωση. Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H₂ ανήλθε σε 1,714 L/L επιτυγχάνοντας ανάκτηση ενέργειας περίπου 46 %. Το σύστημα φαίνεται στην Εικ.4.11.



Εικόνα 4.11 Σχηματική απεικόνιση του προτεινόμενου συστήματος [113].

Πίνακας 4.10 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
Αντιδραστήρα ηλεκτροβιομεμβράνης - Σκοτεινή ζύμωση φύλλων λεύκης	1341,6 ml	-	[112]
MEC - Σκοτεινή ζύμωση VFAs	1,714 L/L	-	[113]

4.1.2.8 Τεχνητή φωτοσύνθεση

Η τεχνητή φωτοσύνθεση αντιγράφοντας τη φυσική φωτοσύνθεση επιτυγχάνει μέσω των PVs παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για την τροφοδότηση του δικτύου και της γεωργίας (όπως παραγωγή ζωοτροφών κ.ά.), με σχεδόν μηδενική χρήση νερού.

Επιτυγχάνεται με τροφοδοσία H₂ και βιοηλεκτρικών μετατροπών που σταθεροποιούν το CO₂ ενός αντιδραστήρα ενζυμικής κλίνης και η παραγωγή του H₂ γίνεται ηλεκτρολυτικά με διάσπαση του νερού σε H₂ και O₂ για συνέχιση της φωτοσύνθεσης ^[10].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή H₂ μέσω τεχνητής φωτοσύνθεσης. Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H₂ από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Xiaowen Ruan et al. ^[114] μελέτησαν την παραγωγή H₂ μέσω του διπλού φωτοκαταλυτικού συστήματος S πραγματοποιώντας διπλή αναγωγή με στόχο τη βελτίωση της παραγωγής χωρίς όμως την καταστολή των ενεργών ηλεκτρονίων και οπών. Νανοσωματίδια TiO₂ επικαθήμενα σε ημιαγωγό θειούχου καδμίου (CdS) τοποθετήθηκαν σε επιφάνεια γραφενίου (C₃N₄) συνθέτοντας τον καταλύτη DRSP (Dual Reduction Site Photocatalyst). Επιτεύχθηκε παραγωγή H₂ 26,84 mmol/gr/h στα 365 nm.

Πίνακας 4.11 Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
DRSP καταλύτης	26,84 mmol/gr/h	-	[114]

4.1.2.9 Πλασμόλυση

Κατά την πλασμόλυση νερό ή ατμοί διέρχονται μέσω αντιδραστήρα για τη δημιουργία πλάσματος μέσω καθορισμένης κατάλυσης (PACT), όπου ένας σωλήνας χαλαζία περιέχει δύο ηλεκτρόδια και έναν σωληνωτό αντιδραστήρα PACT ο οποίος αποτελείται εσωτερικά από ενεργά μέταλλα όπως Ru, Au, Pd, Ni, Rh και εξωτερικά από ηλεκτρόδια αλουμινίου.

Η παραγωγή H_2 εξασφαλίζεται από πρώτες ύλες όπως νερό, ατμό και υδρογονάνθρακες. Οι εκκενώσεις κορώνας που παράγουν ρίξεις με ροές ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας συντελώντας στη δημιουργία νέων ενώσεων, δεν ευνοούνται λόγω απαίτησης μικρής ισχύος, αλλά με την αύξηση της ισχύος εμφανίζεται τόξο, έτσι με ακόμη υψηλότερη ισχύ επιτυγχάνονται εκκενώσεις διηλεκτρικού φραγμού (DBD) χωρίς τη δημιουργία τόξου.

Ο υβριδικός αντιδραστήρας με εκκενώσεις DBD θεωρείται ο πιο αποτελεσματικός για χημική σύνθεση, όπου πλεονεκτεί στα εξής:

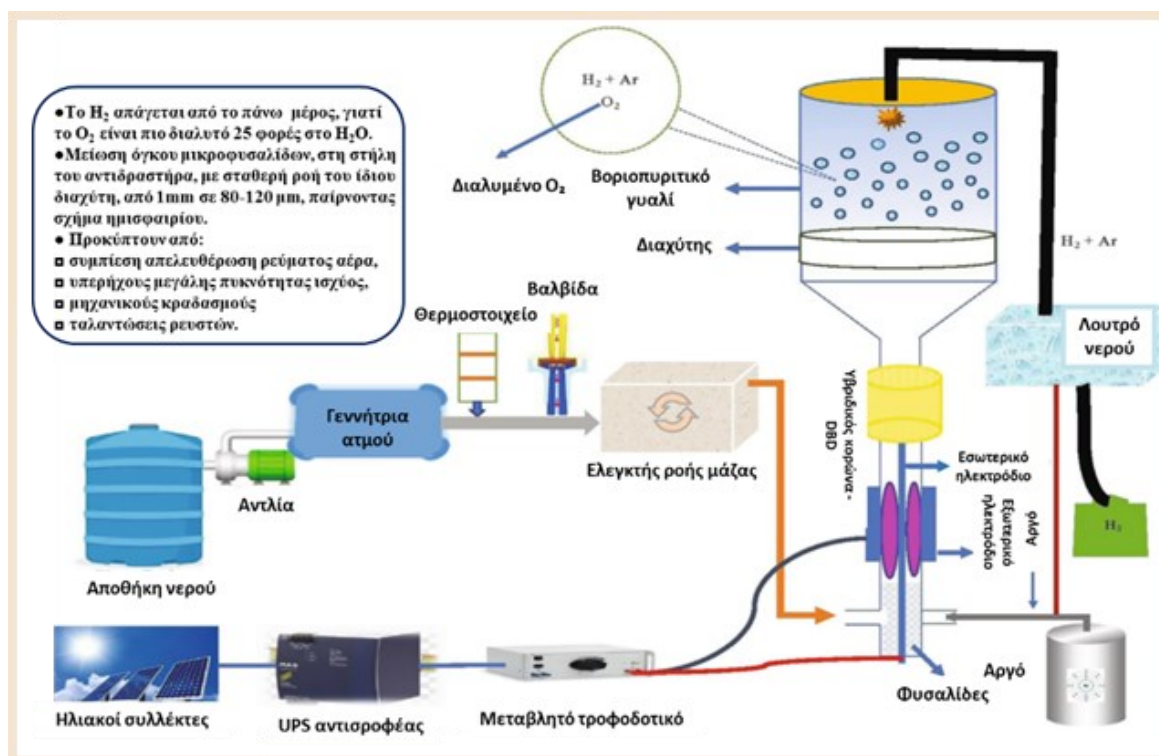
- ♦ παρέχει λιγότερη ενέργεια η οποία ταυτίζεται με την απαίτηση του μικροπλάσματος για μικρότερη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του, μειώνοντας έτσι την αμφιπολική διάχυση και συγχρόνως το ενεργειακό κόστος παραγωγής όζοντος καλύτερης απόδοσης,
- ♦ επιδέχεται πυροδότηση από μπαταρίες ενισχύοντας την τοπική παραγωγή H_2 για διανομή σε καταναλωτές αλλά και τη στιγμιαία αποθήκευσή του σε κυψέλες καυσίμου.

Ο συνδυασμός του μικροπλάσματος με τη μειωμένη κατανάλωση ενέργειας επιτυγχάνει καλύτερο έλεγχο έναντι της συμβατικής πλασμόλυσης, αλλά έχει τα εξής μειονεκτήματα:

- ♦ τη διάλυση του H_2 , έχει όμως επιτευχθεί βελτίωση. Βάσει βιβλιογραφίας, προέκυψαν 0,32% mol H_2 , όταν αναφλεγεί το πλάσμα στα 2,5 kV και το νερό περιέχει 14,2% αργό,
- ♦ ο διαχωρισμός, συνήθως γίνεται με κοστοβόρες τεχνικές (όπως η κρυογονική απόσταξη, η προσρόφηση αιώρησης πίεσης) και με την τεχνική της μεμβράνης παρουσιάζονται προβλήματα επιλεκτικότητας, διαπερατότητας και γήρανσης αυτής, ενώ με την εισαγωγή μικροφυσαλίδων στο σύστημα, η οποία οδηγεί σε αυξημένο συντελεστή μεταφοράς μάζας, γίνεται οικονομικά, αποτελεσματικά - όσο μεγαλύτερη η μάζα τόσο μικρότερος ο κίνδυνος - και δεν χρειάζεται συντήρηση λόγω μη ύπαρξης μηχανικού μέρους.

Ο διαχωρισμός των ατμών O_2 και H_2 στους αντιδραστήρες πλάσματος πραγματοποιείται σε παγίδα πάγου (θερμοκρασία παγωμένου υγρού από $-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$) και ο ανασυνδυασμός τους αποτρέπεται από τη συμπύκνωση του ατμοποιημένου νερού και έτσι το νερό δύναται να διασπαστεί παράγοντας ξηρά αέρια, τα οποία εξερχόμενα από τον συμπυκνωτή κατευθύνονται προς τον μετρητή ροής και τον καταλυτικό αισθητήρα H_2 , το δε αργό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί μέσω της ανακυκλοφορίας του ^[46].

Στην Εικ.4.12 παρουσιάζεται ένα προτεινόμενο σύστημα πλασμόλυσης.



Εικόνα 4.12 Παραγωγή H_2 με πλασμόλυση από τη διάσπαση ατμών ^[46].

Το παρόν υποκεφάλαιο εστιάζει στις εργασίες που μελέτησαν ή και πραγματοποίησαν παραγωγή μέσω της πλασμόλυσης. Στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα H_2 από διάφορες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω προσομοίωσης με πραγματικά δεδομένα στον υπολογιστή είτε μέσω πραγματικών εφαρμογών. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Συγκεκριμένα, οι Tianyi Wu et al. ^[115] πραγματοποίησαν εκκένωση υγρού πλάσματος (LPD) εξετάζοντας δύο τρόπους εκκένωσης για την αποσύνθεση της μεθανόλης και την παραγωγή H_2 . Η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα ανήλθε στα:

α) 1012,63 ml/min, όταν η εκκένωση λάμπης (GD) έφτασε τα 460,2 W όπου η απόσταση των ηλεκτροδίων ήταν 20 mm και η διάμετρός τους 0,2 mm, και

β) 905,32 ml/min, όταν η εκκένωση τόξου ολίσθησης (GAD) έφτασε τα 460,2 W όπου η απόσταση των ηλεκτροδίων ήταν 5 mm και η διάμετρός τους 0,2 mm.

Οι Olugbenga Akande και BongJu Lee ^[116] μελέτησαν την παραγωγή H₂ μέσω της αναμόρφωσης CH₄ με τη βοήθεια πλάσματος (PSMR) και χωρίς καταλύτη. Το σύστημα τροφοδοτήθηκε ενεργειακά με 32 kW από γεννήτρια μικροκυμάτων όπου επιτεύχθηκε μέγιστη παραγωγή H₂ 2247 gr/h.

Πίνακας 4.12: Παραγωγή H₂ μέσω διαφόρων εφαρμογών

Τεχνολογία	Αποτέλεσμα	Κόστος	Αναφορά
LPD	α) 1012,63 ml/min β) 905,32 ml/min	-	^[115]
PSMR	2247 gr/h	-	^[116]

5 Τεχνολογικές εξελίξεις στους ηλεκτροκαταλύτες

Η απόδοση της αντίδρασης εξέλιξης H_2 (HER) βελτιώνεται με τη χρήση ηλεκτροκαταλυτών μετάλλου. Στο πλαίσιο αυτό, έχει σχεδιαστεί ένας σταθερός ηλεκτροκαταλύτης κράματος RhNi με φωτοκαταλυτικό σύστημα S ο οποίος ενεργοποιείται κοντά στα 0 mV όταν βρεθεί σε διάλυμα H_2SO_4 0,5 M καταγράφοντας κλίση Tafel 24,61 mV dec⁻¹. Με το πέρας 1000 κύκλων το δυναμικό του μεταβάλλεται ελάχιστα όταν η πυκνότητα ρεύματος παραμένει στα -20 mA*cm⁻² για 10 ώρες ενώ για -60 mA*cm⁻² η καμπύλη πόλωσης μετατοπίζεται κατά 3,9 mV ^[117].

Αντίστοιχα, για τη βελτίωση της αντίδρασης εξέλιξης O_2 (OER) έχει σχεδιαστεί ένας καταλύτης από νανόφυλλα μολυβδαινικού Co (CoMoO₄) και φθόριο σε επιφάνεια γραφίτη. Αυτός ο καταλύτης προσφέρει περισσότερες «κενές» θέσεις O_2 και έτσι περισσότερες ενεργές θέσεις δύνανται για την αντίδραση. Σε σύγκριση με το CoMoO₄, ο νέος σύνθετος καταλύτης εκτός του ότι μειώνει το διάκενο ανάμεσα στις ζώνες αυξάνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα, σημειώνει σε αλκαλικό διάλυμα και χαμηλότερο υπερδυναμικό OER 256 mV στα 10 mA cm⁻² με μικρή κλίση Tafel 64,4 mV dec⁻¹ ^[118].

Αναφορικά με την απομάκρυνση του παραγόμενου CH_4 έχει μελετηθεί ένας ηλεκτροκαταλύτης πολυκρυσταλλικής Ag δομής σε ζirkόνιο σταθεροποιημένο με ύττρια. Σε θερμοκρασίες από 720 °C έως 850 °C διαπιστώθηκε έως και 50πλάσια μείωση της ποιότητας CH_4 με ταυτόχρονη μείωση των υδατανθράκων, όταν παρεχόταν ηλεκτροχημικά στη μεμβράνη O^{2-} ενώ στην αντίθετη περίπτωση σημειώθηκε περιορισμένη κατανάλωση CH_4 με ταυτόχρονη αύξηση των υδατανθράκων. Η απόδοση των υδατανθράκων ανήλθε σε 8% με το δυναμικό να μεταβάλλεται από 25% έως 75% ανάλογα με το παρεχόμενο ρεύμα. Τα αποτελέσματα ανέφεραν ότι το ηλεκτροχημικά παρεχόμενο O_2 δρα καλύτερα σε σχέση με αυτό της αέριας φάσης ^[119].

Η κατασκευή ηλεκτροδίων τρισδιάστατης μορφής φαίνεται ότι υπερτερεί τόσο λειτουργικά όσο και οικονομικά της συμβατικής κατασκευής αυτών λόγω των ιξωδοελαστικών χαρακτηριστικών των μελανιών αλλά και της τάσης διαρροής. Ωστόσο, για να διατηρηθεί η ακεραιότητα της διαδικασίας θα πρέπει το νήμα μελανιού να εξωθείτε χωρίς καθυστερήσεις και με ομοιόμορφο ρυθμό. Εκτός αυτού, τα πρόσθετα των μελανιών πρέπει να αφαιρούνται, το οποίο όμως αλλοιώνει τις ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων ^[120].

Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη δραστικών, οικονομικά προσιτών και σταθερών καταλυτών και ηλεκτροκαταλυτών για τη μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας αποτελεί πρόκληση για τη μετάβαση σε ένα πιο καθαρό μέλλον. Έτσι, αναφέρεται ότι τόσο στις μπαταρίες όσο και στις κυψέλες καυσίμου η χρήση υλικών βασισμένων στον C επιτυγχάνει καλύτερες αποδόσεις στις αντιδράσεις O_2 (OER, ORR). Το πορώδες των υλικών, η μετατόπιση των κέντρων κατά τη σύνθεση ατόμων αλλά και η πυρόλυση των ηλεκτροδίων συνεπικουρούν στη βελτίωση των ενεργών θέσεων του καταλύτη. Ως εκ τούτου, η μεταλλική - οργανική δομή κρίνεται κατάλληλη για τους καταλύτες ^[121].

Αναφορικά το υλικό ηλεκτροδίου καθόδου $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ κατέγραψε χαμηλότερη πόλωση και σειριακή αντίσταση σε σχέση με τα ηλεκτρόδια $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ και $La_2NiO_{4+\delta}$ για τις κυψέλες καυσίμου SOFC ^[122].

Η κινητική των περισσοτέρων αντιδράσεων με οξέα όπως των υδροξυλικών, των καρβοξυλικών και των εποξειδικών παρουσιάζει βελτίωση άνω του 90% όταν αυτές πραγματοποιηθούν σε καταλύτη γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου επειδή από τη φύση τους έχουν αρκετά p ηλεκτρόνια. Οι οργανικοί καταλύτες που βασίζονται στα οξείδια του γραφενίου παρέχουν σταθερότητα, είναι οικονομικά προσιτοί και μπορούν να ανακυκλωθούν ^[123].

Ο καταλύτης μετάλλου Pd παρουσιάζει αυξημένη καταλυτική δράση, υψηλότερη από τον ρυθμό παροχής ιόντων με αποτέλεσμα την εκθετική σχέση μεταξύ κατάλυσης - καταλύτη ^[124].

Η σύνθεση εξαγωνικού μεσοπωρόδους άνθρακα/καρβιδίου του βολφραμίου με μεταβολφραμικό αμμώνιο μέσω της μεθόδου soft - template και με Pt επέφερε καλύτερη απόδοση ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης σε σχέση με το PtRu@C αναφορικά της ειδικής δραστηριότητας μάζας κατά συντελεστή 2,4 (ανά mg Pt) και 3,2 (ανά mg μετάλλου) ^[125].

Για την ηλεκτροοξειδωση της $C_6H_{12}O_6$ αναφέρεται ότι τα νανοσωματίδια Pd_3Sn_2/C (20% wt) κατείχαν τις μεγαλύτερες σε επιφάνεια ενεργές θέσεις με $28,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ έναντι των $PdSn/C$ με $22,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ και των Pd/C με $10,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Τα πρώτα σημείωσαν ηλεκτροκαταλυτική δράση $3,64 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ σε θερμοκρασία δωματίου ενώ στους 40°C αυτή ανήλθε σε $5,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Οι συντελεστές διάχυσης της $C_6H_{12}O_6$ όπως ανέφεραν τα χρονοαμπερομετρικά αποτελέσματα, ανήλθαν κατά αντιστοιχία σε $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

$3,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ και $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Με την αύξηση της περιεκτικότητας ηλεκτρολύτη και $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ παρατηρήθηκε αυξημένος ρυθμός οξείδωσης της $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ^[126].

Για την ηλεκτροοξείδωση της ντοπαμίνης αναφέρεται ότι ο ηλεκτροκαταλύτης Co/KB-N σημείωσε καλύτερη απόδοση από τον Fe/KB-N σε pH 13 (δοκιμάστηκε και το Fe/KB-N), 7,25 ενώ διακρίθηκε για την υψηλή ευαισθησία του, τη σταθερότητά του και την εκλεκτικότητά του. Με την αύξηση του ρεύματος από 7 σε 50 μA , η ευαισθησία του από $571,3 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ άγγιξε τα $1185,7 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Οι χαμηλότερες τιμές pH ευνόησαν την αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης ντοπαμίνης ^[127],

6 Σύγκριση μεθόδων

Η απόδοση της παραγωγής H_2 που επιτυγχάνεται από τη βιομάζα, μιας εκ των ΑΠΕ και η οποία προέρχεται κυρίως από αποθέματα ζωοτροφών, μέσω της θερμοχημικής πυρόλυσης και της αεριοποίησης κυμαίνεται από 35% έως 50%, όπου επιπλέον μέσω της ζύμωσης γίνεται και ανακύκλωση των υλικών. Οι ρύποι CO_2 και στις δύο μεθόδους είναι ασήμαντοι, προσθέτως η βιοφωτόλυση τους χρησιμοποιεί στη φωτοσύνθεση.

Οι θερμοχημικές διεργασίες δύνανται να εφαρμοστούν σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές και παρουσιάζουν προβλήματα λόγω σύστασης και εποχιακής διαθεσιμότητας των αποθεμάτων ζωοτροφών, προκαλώντας ποσοτικές διακυμάνσεις στην παραγωγή του H_2 . Απεναντίας οι βιολογικές διεργασίες αξιοποιούνται για τοπική παραγωγή H_2 ή για ανακύκλωση υλικών και επιτελούνται σε ογκώδεις αντιδραστήρες με χαμηλές ταχύτητες και αποδόσεις.

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια καθαρή διεργασία που παράγει μόνο H_2 και O_2 , το CO_2 σχηματίζεται μόνο όταν χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα. Με τη συμμετοχή των ΑΠΕ στην παραγωγή του H_2 βελτιώνεται ο συντελεστής φορτίου π.χ. ενός εργοστασίου. Κατά τη θερμοχημική διάσπαση του νερού προκύπτουν προβλήματα τοξικότητας των ουσιών και διαχωρισμού αυτών. Η απόδοση της φωτοηλεκτρόλυσης και γενικότερα της μετατροπής μέσω ηλιακής ενέργειας είναι χαμηλή, φτάνοντας το 0,06% εξαιτίας της μη αποτελεσματικότητας των φωτοκαταλυτών κελιών.

Το κόστος παραγωγής H_2 διαμορφώνεται από το στάδιο ανάπτυξης της τεχνολογίας, τις υπάρχουσες υποδομές και το κόστος των πρώτων υλών. Από ορυκτά καύσιμα είναι πολύ υψηλό καθώς τα παραγόμενα CO_2 και ο άνθρακας κατά την αναμόρφωση και την πυρόλυση υδρογονανθράκων, απαιτούν ενεργοβόρες διαδικασίες για συλλογή των ρύπων τους, μετατροπής και υπόγειας αποθήκευσης (CCS), από την άλλη επαρκούν οι υπάρχοντες οικονομικοί αντιδραστήρες. Το φυσικό αέριο και ο άνθρακας, ως πρώτη ύλη, δύνανται να μειώσουν το τελικό κόστος παραγωγής H_2 γιατί χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση.

Οι πιο οικονομικές μέθοδοι παραγωγής H_2 και με παρόμοιο οικονομικό κόστος, είναι η θερμοχημική πυρόλυση και η αεριοποίηση της βιομάζας, η αποσύνθεση τόξου πλάσματος, οι θερμοχημικοί και υβριδικοί θερμοχημικοί κύκλοι αλλά και η μετατροπή της βιομάζας, ενώ πέραν της παραγωγής από φύκη που είναι ακριβή, οι βιολογικές διεργασίες και

συγκεκριμένα η άμεση και έμμεση βιοφωτόλυση κρίνονται οικονομικά βιώσιμες. Η σκοτεινή ζύμωση και η φωτοζύμωση είναι ακριβότερες των παραπάνω τεχνολογιών κυρίως λόγω χαμηλών ρυθμών και αποδόσεων και απαίτησης μεγάλων αντιδραστήρων. Αυξημένο κόστος παραγωγής έχουν η θερμόλυση και περισσότερο η ηλεκτρόλυση του νερού, κυρίως όταν χρησιμοποιεί ηλιακή και αιολική ενέργεια λόγω του υψηλού κόστους κεφαλαίου και της χαμηλής απόδοσης μετατροπής. Τα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα, αν και αναπτυσσόμενη, θεωρείται ακριβή και λιγότερο αποτελεσματική τεχνολογία. Επιπλέον η επιβολή φόρων άνθρακα αυξάνει το κόστος της παραγωγής H_2 . Γι' αυτό θα πρέπει να αναζητηθούν τεχνολογίες ΑΠΕ που να χρησιμοποιούν φθινό εξοπλισμό για αποδοτική παραγωγή H_2 ^[1].

Για τη μείωση του CO_2 , ως ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι αλλά η εξασφάλιση μιας πλήρους «απανθρακοποιημένης» οικονομίας με ασφάλεια στον ενεργειακό εφοδιασμό είναι μόνο από καθαρές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το Κέντρο Περιβαλλοντικής Επιστήμης του Πανεπιστημίου του Leiden εκδίδει πρότυπα ISO ώστε να γίνεται αξιολόγηση των εκπομπών CO_2 μέσω του κύκλου ζωής του. Κριτήρια αποτελούν το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη (GWP) που αφορά τις εκπομπές CO_2 και το δυναμικό οξίνισης (AP) που αφορά την ποσοτική απόρριψη SO_2 στο έδαφος και το νερό, μετρώντας την αλλαγή της οξύτητας. Έτσι και οι τεχνολογίες παραγωγής H_2 εξετάζονται ως προς τις **περιβαλλοντικές επιπτώσεις**. Οι περισσότερο επιβλαβείς μέθοδοι παραγωγής H_2 προέρχονται από τα ορυκτά καύσιμα ενώ η αεριοποίηση της βιομάζας παρόλο τις χαμηλές τιμές GWP και AP έχει τις υψηλότερες σε σχέση με τις άλλες. Αντίθετα, οι φωτονικές μέθοδοι και οι θερμοχημικοί κύκλοι θεωρούνται οι πιο φιλικές τεχνολογίες ^[10]. Συγκεκριμένα ο κύκλος S - I είναι περιβαλλοντικά φιλικότερος του κύκλου Cu - Cl με τον τελευταίο να παίρνει τιμές GWP 15,9 kg CO_2 και AP 14,8 gr SO_2 , ενώ η ηλεκτρόλυση του νερού με τροφοδότηση από το δίκτυο κατέχει την υψηλότερη κατά μέσο όρο τιμή. Η μείωση του GWP επιτυγχάνεται με την εφαρμογή του CCS. Εκτός του GWP και AP, μελετώνται και τα δυναμικά ευτροφισμού (EP), αβιοτικής εξάντλησης (ADP) και ανθρώπινης τοξικότητας (HTP) ^[80]. Τέλος, το **κοινωνικό κόστος** άνθρακα (SCC) που προκύπτει από τις εκπομπές CO_2 , συσχετίζοντας τις εκπομπές με τις αλλαγές των θερμοκρασιών και τις οικονομικές απώλειες, αξιολογεί την κοινωνική ευημερία και έμμεσα την κατανάλωση ^[10].

Πίνακας 6.1 Σύγκριση διεργασιών παραγωγής H₂ (κανονικοποιημένο) ^[10]

Διεργασία	Ενεργειακή απόδοση*	Απόδοση εξέργειας *	SCC*	GWP*	AP*
Ηλεκτρόλυση	5,3	2,5	3,33	3,33	8,86
Ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας	2,9	2,6	7,92	7,92	8,57
Θερμόλυση	5	4	7,5	7,5	7,43
Θερμοχημικοί κύκλοι	4,2	3	9,17	9,17	9,43
Φωτοηλεκτρόλυση	0,78	3,4	8,33	8,33	9,71
Αεριοποίηση βιομάζας	6,5	6	5,83	5,83	0
Βιοφωτόλυση	1,4	1,3	7,5	7,5	9,71
Φωτοζύμωση	1,5	1,4	9,58	9,58	9,71
Σκοτεινή ζύμωση	1,3	1,1	9,58	9,58	9,71
Τεχνητή φωτοσύνθεση	0,9	0,8	9,58	9,58	9,71
Αποσύνθεση τόξου πλάσματος	7	3,2	0,83	0,83	5,14
PV ηλεκτρόλυση	1,24	0,7	7,5	7,5	7,71
Φωτοκατάλυση	0,2	0,1	9,58	9,58	9,71
Φωτοηλεκτροχημικοί μέθοδοι	0,7	0,15	9,58	9,58	9,71
Υβριδικοί θερμοχημικοί κύκλοι	5,3	4,8	9,43	9,43	9,02
*όπου οι τιμές πλησίον του 10 υποδηλώνουν την ιδανική κατάσταση					

Πίνακας 6.2 Σύγκριση διεργασιών παραγωγής H₂ ^{[45], [46]}

Διεργασία	Απόδοση (%)	Απόδοση H ₂ (gr/Kg _{πρ.ύλης})
Ηλεκτρόλυση	40 - 80	111*
Θερμοχημικοί κύκλοι	52	-
Θερμόλυση	20 - 50	111*
Φωτοηλεκτρόλυση	0,06 - 14	111*
Πυρόλυση βιομάζας	35 - 50	25 - 65
Αεριοποίηση βιομάζας	30 - 60	40 - 190
Υδροθερμική υγροποίηση	85 - 90	0,3 - 2
Διαχωρισμός νερού - αερίου	74 - 85	40 - 130
Βιοφωτόλυση	10 - 15	111*
Σκοτεινή ζύμωση	60 - 80	4 - 44
Φωτοζύμωση	0,1 - 12	9 - 49
Βιοϋδρογόνο	0,1	-
Πλασμόλυση	79,2	-
* Υπολογίστηκε με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης διάσπασης νερού		

Πίνακας 6.3 Σύγκριση διαφόρων διεργασιών παραγωγής H₂ [1], [13], [45], [46]

Διεργασία / Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ηλεκτρόλυση	- Μηδενική ρύπανση από ΑΠΕ - χαμηλές θερμοκρασίες - υπάρχουσες υποδομές - άφθονη πρώτη ύλη - μοναδικό παραπροϊόν το O₂ - δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό διαχωρισμού προϊόντων - συμβάλλει στην αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας - συνδυασμός με κυψέλες καυσίμου	- Χαμηλή συνολική απόδοση - υψηλό κόστος κεφαλαίου
Θερμοχημικοί κύκλοι	- Επαναχρησιμοποίηση χημικών ουσιών στον κύκλο - χαμηλότερο κόστος στον κύκλο S - I - καλή ενεργειακή απόδοση - οικονομικά αποδεκτή	- Απαιτήση υψηλών θερμοκρασιών - χαμηλή θερμική απόδοση - πολυπλοκότητα αντιδραστήρα
Θερμόλυση	- Καθαρή και βιώσιμη - άφθονη πρώτη ύλη - μοναδικό παραπροϊόν το O₂	- Τοξικότητα ουσιών - προβλήματα διάβρωσης - υψηλό κόστος κεφαλαίου - πολλαπλοί κύκλοι για αποφυγή εκρηκτικού μίγματος
Φωτοηλεκτρόλυση	- Μηδενική ρύπανση - άφθονη πρώτη ύλη - μοναδικό παραπροϊόν το O₂ - μετατροπή ηλεκτρικής σε χημική ενέργεια - βιολογική/θερμική/ηλεκτρική παραγωγή H₂	- Απαιτεί ηλιακό φως και ειδική επιφάνεια απορρόφησης φωτός - χαμηλή απόδοση μετατροπής - αναποτελεσματικά φωτοκαταλυτικά υλικά
Πυρόλυση βιομάζας	- Ουδέτερη από CO₂ - άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη	- Σχηματισμός πίσσας - μεταβλητή παραγωγή H₂ ανάλογα εποχής και ακαθαρσιών
Αεριοποίηση βιομάζας	- Ουδέτερη από CO₂ - άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη	- Σχηματισμός πίσσας - μεταβλητή παραγωγή H₂ ανάλογα εποχής και ακαθαρσιών - απαιτεί οξειδωτικούς παράγοντες
Υδροθερμική υγροποίηση	- Άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη - δεν απαιτεί αφαίρεση υγρασίας - υψηλή ενεργειακή απόδοση - ποικίλα προϊόντα	- Η παραγωγή εξαρτάται από διαθεσιμότητα υλικών - παρουσία νιτρογενάσης
Διαχωρισμός νερού - αερίου	Δεν απαιτείται αναβάθμιση βιοελαίου	- Αναπτυσσόμενη τεχνολογία - παραγωγή παραπροϊόντων C
Βιοφωτόλυση	- Κατανάλωση CO₂ - μοναδικό παραπροϊόν το O₂ - ήπιες συνθήκες λειτουργίας	- Απαιτεί ηλιακό φως, φωτοκαταλυτικά υλικά και ειδική επιφάνεια απορρόφησης φωτός - χαμηλοί ρυθμοί και αποδόσεις - ογκώδη αντιδραστήρα - προσαρμογή συνθηκών ανάλογα τα βακτήρια - ευαισθησία στο O₂ - υψηλό κόστος πρώτης ύλης
Σκοτεινή ζύμωση	- Ουδέτερη από CO₂ - ανεξάρτητη από το O₂ - δεν απαιτεί φως - ανακύκλωση υλικών - απλή	- Αφαίρεση λιπαρών οξέων - χαμηλοί ρυθμοί, αποδόσεις και απόδοση μετατροπής - αρκετά παραπροϊόντα - ογκώδεις αντιδραστήρες

Φωτοζύμωση	• Ουδέτερη από CO₂ • ανακύκλωση υλικών • χρήση διαφόρων οργανικών υποστρωμάτων • υψηλή απόδοση λόγω της απομάκρυνσης του O₂	• Απαιτεί ηλιακό φως και ειδική επιφάνεια απορρόφησης φωτός • χαμηλοί ρυθμοί, αποδόσεις και απόδοση μετατροπής • ογκώδη αντιδραστήρα • ευαισθησία στο O₂
Βιοϋδρογόνο	• Άφθονη και φθηνή πρώτη ύλη • μηδενικές εκπομπές • καθαρή ενέργεια	• Διαθεσιμότητα πρώτων υλών • υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας • πρόβλημα καθαρότητας • χαμηλή ενεργειακή απόδοση • χαμηλή μετατροπή υποστρώματος
Πλασμólυση	• Χαμηλό κόστος (λειτουργικό και κεφαλαίου) • απλός σχεδιασμός αντιδραστήρα • χαμηλή κατανάλωση ισχύος • υψηλή ενεργειακή/θερμική απόδοση	• Πρόβλημα διαχωρισμού προϊόντων • αναπτυσσόμενη τεχνολογία
Ηλιακή	• Παραγωγή H₂ από αρκετές διεργασίες • Αυξημένη απόδοση λόγω: παραβολικών συστημάτων, «πιάτων» και χρήση ανακλαστήρων	• Χαμηλή απόδοση κελιών • Γεωγραφική διακύμανση έντασης φωτός και ηλιακής ακτινοβολίας
Γεωθερμική	• Ανεξάρτητη περιβαλλοντικών συνθηκών • Επιπλέον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για ηλεκτρόλυση από τις μονάδες παραγωγής • Απαιτεί χαμηλή τάση αφαλάτωσης θαλασσινού νερού με δυνατότητα επιπλέον ποσότητας H₂ και O₂	• Μη καθαρό προϊόν. Μπορεί να περιέχει H₂S και άλλες τοξικές ουσίες
Αιολική	• Το υβριδικό σύστημα θεωρείται η πιο αποτελεσματική διεργασία • Καθαρή τεχνολογία	• Απαιτεί περιοχές με άνεμους • Απαιτεί επιπλέον συστήματα όπως μετατροπέα AC/DC, εκλεκτή ισχύος κ.τ.λ.
Φύκη	• Άφθονη πρώτη ύλη • Χρήση λιγότερης ενέργειας • Προϊόντα τους (όπως γλυκόζη, γλυκίνη) χρησιμοποιούνται για θερμοχημική παραγωγή H₂	• Οι φωτότροφοι οργανισμοί απαιτούν φως, θρεπτικές ουσίες, υποστρώμα • Χαμηλή απόδοση παρουσία O₂
Κυψέλες καυσίμου	• Υψηλή ηλεκτρική μετατροπή άνω του 95% • Δυνατή η απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου σε κυψέλες υψηλών θερμοκρασιών	• Σχηματισμός CO και απώλεια καταλύτη κατά την εσωτερική αναμόρφωση

7 Παγκόσμιες μελλοντικές προσδοκίες στην παραγωγή H₂

Το υψηλότερο δυναμικό παγκοσμίως στην παραγωγή H₂ κατέχει η Υποσαχάρια Αφρική με 2715 EJ ενώ η Μέση Ανατολή και η Β. Αφρική μοιράζονται τη δεύτερη θέση με 2023 EJ, η Β. Αμερική σημειώνει 1314 EJ, η Ωκεανία 1272 EJ, η Ν. Αμερική 1114 EJ, η υπόλοιπη Ασία 684 EJ πλην της Β.Α. 212 EJ και της Ν.Α. 64 EJ.

Η Αυστραλία λόγω των άφθονων φυσικών της πόρων κατέστη σημαντικός παραγωγός H₂ σύμφωνα με την Εθνική Στρατηγική Υδρογόνου. Ως σημαντικός παραγωγός πρέπει να προχωρήσει σε επίλυση των προβλημάτων της αγοράς και να προχωρήσει σε εμπορικές συμμαχίες μέχρι το 2030.

Η Ινδία από την άλλη, στοχεύει να γίνει κέντρο παραγωγής πράσινου H₂ παράγοντας 5 μετρικούς τόνους ετησίως και πράσινη NH₃ μέχρι το 2030, καθώς από χαλβουργεία, εργοστάσια λιπασμάτων και διυλιστήρια πετρελαίου καταναλώνει 6,7 εκατομμύρια τόνους ετησίως αναμένοντας διπλασιασμό μέχρι το 2030.

Η Ιαπωνία ευελπιστεί σε ένα μέλλον ενεργειακά ασφαλές με μηδενικές εκπομπές άνθρακα και προχωρά στη δημιουργία μιας συνολικής παγκόσμιας αλυσίδας εφοδιασμού H₂ ώστε μέχρι το 2030 να μειωθεί το κόστος του H₂ αλλά και να χρησιμοποιηθεί η NH₃ ως καύσιμο. Στο Μπαγκλαντές έχει κατασκευαστεί μονάδα έρευνας και επεξεργασίας παράγοντας H₂ από βιομάζα και απόβλητα και με το κόστος αποθήκευσης να ανέρχεται στα 0,083 €/kWh ώστε να διαχωριστεί το ενεργειακό απόθεμα της χώρας όπου μέχρι στιγμής βασίζεται στον άνθρακα και το φυσικό αέριο.

Η Γερμανία στοχεύει μακροπρόθεσμα στην παραγωγή πράσινου H₂ εξετάζοντας σε πρώτο στάδιο την παραγωγή μπλε και τυρκουάζ. Μέσω διεθνών συμμαχιών επιθυμεί να αποκτήσει ηγέτιδα θέση στην ανάπτυξη και εξαγωγή H₂ μιας και μέχρι στιγμής εξαρτάται από τις εισαγωγές ενέργειας.

Η Κίνα, μέσω του σχεδίου της Εθνικής Επιτροπής Ανάπτυξης και Μεταρρυθμίσεων και της Εθνικής Διοίκησης Ενέργειας θέτει ως στόχο μέχρι το 2025 να έχει ολοκληρώσει την ανάπτυξη της βιομηχανίας της ενέργειας σε κομμάτια καινοτομίας, γνώσης και παραγωγής. Μέσα σε αυτή την περίοδο 10000 - 20000 τόνοι H₂ αναμένεται να παραχθούν και 1 - 2 εκατομμύρια τόνοι CO₂ να μειωθούν. Για την μείωση αυτή σχεδιάζεται περαιτέρω παραγωγή H₂ μέχρι το 2030. Η πλήρη μετάβαση σε ένα καθαρότερο μέλλον αναμένεται μέχρι το 2035.

Το Ηνωμένο Βασίλειο επιθυμεί επίσης να γίνει ηγέτης στον τομέα του H₂ με παραγωγή 5 GW από τεχνολογίες χαμηλών εκπομπών άνθρακα, όπου η υλοποίηση θα επιτευχθεί με την εφαρμογή του προϋπολογισμού για την μείωση των εκπομπών άνθρακα. Οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής προσδοκούν μείωση του κόστους σε 0,93 €/kg μέχρι το 2030 από το σημερινό των 2,33 - 6,33 €/kg^[128].

Συμπεράσματα

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια καθαρή τεχνολογία με μηδενικές εκπομπές άνθρακα η οποία αν συνδυαστεί με ΑΠΕ παράγει το πράσινο H_2 . Αυτή η ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος σε H_2 και O_2 δύναται εκτός από τις ΑΠΕ, για να εξασφαλίσει ενέργεια να συνδυαστεί και με την απορριπτόμενη από τις βιομηχανίες θερμότητα για την παραγωγή του πράσινου H_2 .

Οι κύριες τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί βάσει του ηλεκτρολύτη, των συνθηκών λειτουργίας και του μεταφερόμενου φορτίου είναι η αλκαλική ηλεκτρόλυση (AWE), η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), η αλκαλική ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (AEM) και η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOEC).

Κατά την ηλεκτρόλυση τύπου SOEC παράγονται ατμός και CO_2 τα οποία μετατρέπονται σε H_2 και CO . Ο κεραμικός ηλεκτρολύτης που διαθέτει υπερισχύει των ηλεκτρολυτών χαμηλής θερμοκρασίας τύπου AWE και PEM καθώς λειτουργεί σε υψηλότερο ρυθμό ηλεκτροχημικών αντιδράσεων παράγοντας H_2 χωρίς την ανάγκη επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας. Σε σχέση με την αλκαλική ηλεκτρόλυση καταγράφει λιγότερες εκπομπές CO_2 ενώ δύναται να λειτουργήσει και σε αντίστροφη κατάσταση. Παρότι είναι ακόμη σε ερευνητικό επίπεδο, θεωρούνται πολύ αποδοτικοί ηλεκτρολύτες οι οποίοι αναμένεται σε βιομηχανικές εφαρμογές να βελτιώνουν τη συνολική απόδοση λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας η οποία θα εξασφαλίζεται από την απορριπτόμενη θερμότητα.

Οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης τύπου AEM και PEM είναι οικονομικότερες, υψηλότερης απόδοσης και ταχύτερης απόκρισης από της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης. Ο στερεός ηλεκτρολύτης της τεχνολογίας AEM μειώνει ή και εκμηδενίζει το κίνδυνο διάβρωσης των ηλεκτροδίων, έχει χαμηλή εσωτερική αντίσταση και υψηλή αγωγιμότητα ενώ ο ηλεκτρολύτης της τεχνολογίας PEM μπορεί να κατασκευαστεί από μη ευγενή μέταλλα διατηρώντας τις ιδιότητές του σχεδόν αναλλοίωτες.

Οι ηλεκτρολύτες τύπου SOEC είναι αφενός οι πιο αποδοτικοί όπου η απόδοσή τους ανέρχεται έως το 90% ενώ του PEM από 60 - 80 % και του αλκαλικού να κυμαίνεται από 50 - 60 % και αφετέρου πιο οικονομικοί, παρά τον υψηλό χρόνο εκκίνησης, μιας και απαρτίζονται από κεραμικά υλικά και όχι από μεμβράνη ανταλλαγής υδροξειδίου, η οποία

αναφορικά βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο καθώς αντιμετωπίζει προβλήματα αντοχής και απόδοσης ωστόσο διακρίνεται για την υψηλή της απόδοση, ασφάλεια και το χαμηλό κόστος. Ωστόσο, οι ηλεκτρολύτες τύπου SOEC βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο καθώς έχουν μικρή διάρκεια ζωής από 2 - 3 χρόνια εν αντιθέσει με τους αλκαλικούς και τους PEM που έχουν 10 - 20 χρόνια.

Τα μικροβιακά βιοηλεκτροχημικά κελιά (BEAMRs) παράγουν H_2 από μικροοργανισμούς όπου ως υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί το απορριπτόμενο από τις βιομηχανίες CO_2 ενώ στην ίδια κατηγορία, τα μικροβιακά ηλεκτροχημικά κελιά (MECs) πραγματοποιούν οξειδωση διαφόρων οργανικών υποστρωμάτων χρησιμοποιώντας ετερότροφα βακτήρια για παραγωγή H_2 . Τα κελιά MECs δύνανται να μειώσουν τα απόβλητα σε βιομηχανίες επεξεργασίας λυμάτων και τροφίμων παράγοντας H_2 με ταυτόχρονη επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων. Σε στάδιο ανάπτυξης βρίσκονται και τα φωτοβιολογικά κελιά (PB) όπου η αύξηση της ισχύος αποτελεί παράγοντα μελέτη ^[128].

Οι διεργασίες διάσπασης του νερού δύνανται να επιτύχουν υψηλές αποδόσεις παραγωγής H_2 με ωστόσο χαμηλή ενεργειακή απόδοση ^[45]. Η πυρόλυση και η αεριοποίηση της βιομάζας επιτυγχάνουν μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής H_2 σε σχέση με άλλες διεργασίες που χρησιμοποιούν βιομάζα με αποτέλεσμα οι θερμοχημικές διεργασίες να υπερσχύουν των βιολογικών. Επιπλέον, οι βιολογικές διεργασίες απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες CO_2 ^[1].

Η αναμόρφωση με ατμό θα συμβάλει στην αύξηση της ενεργειακής απόδοσης και της απόδοσης H_2 . Η υδροθερμική υγροποίηση χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργειακή απόδοση παρά το γεγονός ότι το κύριο προϊόν είναι υγρό ^[45].

Η ανάπτυξη των υποδομών στο τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί σημαντική προϋπόθεση για τη μετάβαση στην πράσινη ενέργεια. Μέσω της αποθήκευσής της εξασφαλίζεται επάρκεια στο δίκτυο η οποία μπορεί να αποδοθεί ως παροχή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας ή καυσίμου από κυψέλες καυσίμου, δεξαμενές ηλεκτρόλυσης και κινητήρες εσωτερικής καύσης H_2 . Η αξιοποίηση νέων υλικών όπως οργανικών υλικών υγρής φάσης για την αποθήκευση του H_2 ή κατασκευαστικών μεταλλικών, οργανικών υλικών θα συμβάλει στην αύξηση της αποθηκευτικής ικανότητας και άρα της ενεργειακής πυκνότητας του H_2 μειώνοντας παράλληλα τον όγκο και το βάρος του εξοπλισμού ^[129].

Επειδή η ενέργεια από τις ΑΠΕ και η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης είναι φθηνή, το κόστος για το πράσινο H_2 αναμένεται να είναι ανταγωνιστικότερο του μπλε H_2 ^[128].

Η παραγωγή πράσινου H_2 αφενός απαιτεί την εξ' ολοκλήρου παραγωγή του από ΑΠΕ μειώνοντας έτσι την κατανάλωση των μπλε και γκρι και αφετέρου τη μείωση του υψηλού κόστους. Η χρήση οικονομικούς πράσινης ενέργειας με αυξημένη απόδοση μετατροπής καυσίμου - ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί από κυψέλες καυσίμου με ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας. Η αντιστροφή της ισχύος θα βοηθήσει στην αύξηση της χρήσης των ΑΠΕ.

Επειδή η παραγωγή H_2 μέσω της ηλεκτρόλυσης μεταβάλλεται ανάλογα των καιρικών συνθηκών, η σταθερή παραγωγή H_2 είναι βασικός παράγοντας για να διασφαλιστεί η ομαλότητα στο δίκτυο και γι' αυτό πρέπει να προβλέπονται ενέργειες που αφενός θα ελαχιστοποιούν οποιαδήποτε ζημία του συστήματος και αφετέρου θα εξασφαλίζουν συνεχή τροφοδοσία στο δίκτυο.

Η ρύθμιση των τιμών ενέργειας και η εξισορρόπηση της προσφοράς - ζήτησης από την αγορά ηλεκτρικής ενέργειας διευκολύνει τη μετάβαση στη πράσινη ενέργεια η οποία αν το H_2 διεισδύσει στην αγορά αφενός θα προσεγγίσει επενδύσεις δημιουργώντας ένα μοντέλο συναλλαγών παραγωγού και καταναλωτή και αφετέρου δημιουργείται η απαίτηση για μείωση του κόστους του και για βελτιώσεις της τεχνολογίας ^[129].

Επειδή μέχρι στιγμής καμία τεχνολογία παραγωγής H_2 δεν είναι τελειοποιημένη, όλες έχουν μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3 γι' αυτό θα πρέπει να αναζητηθούν τεχνολογίες που να χρησιμοποιούν φθινό εξοπλισμό για αποδοτική παραγωγή H_2 ^[1]. Οι τεχνολογίες με την υλοποίησή τους σε διάφορους τομείς μέσω της ανάπτυξης και της οικονομικής ωρίμανσης θα επιτύχουν τη μετάβαση σε ένα ενεργειακά καθαρότερο μέλλον με μειωμένες εκπομπές άνθρακα και αυξημένη ενεργειακή απόδοση.

Άλλες υπό ανάπτυξη τεχνολογίες παραγωγής H_2 είναι η ηλεκτρική αναμόρφωση CH_4 με ατμό (ESMR) η οποία αξιοποιεί την ηλεκτρική ενέργεια για θέρμανση κατά την αναμόρφωση του CH_4 ενώ δύναται να συνδυαστεί με μονάδα CCS για μείωση των εκπομπών CO_2 . Η απευθείας ηλεκτρόλυση από τον αέρα (DAE) μέσω υδροσκοπικού ηλεκτρολύτη παράγει υψηλής καθαρότητας H_2 χρησιμοποιώντας φθηνά ηλεκτρόδια και μεμβράνη ενώ λειτουργεί και σε χαμηλή υγρασία ^[128].

Βιβλιογραφία

1. Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2017 Jan;67:597–611. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116305366>
2. Ishaq H, Dincer I, Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(62):26238–64. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>
3. Hassan Q, Algburi S, Sameen AZ, Salman HM, Jaszczur M. Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2024;50:310–33. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.321>
4. Orhan MF, Dincer I, Rosen MA, Kanoglu M. Integrated hydrogen production options based on renewable and nuclear energy sources. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2012;16(8):6059–82. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112003887>
5. Guo X, Zhu H, Zhang S. Overview of electrolyser and hydrogen production power supply from industrial perspective. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2024;49(October):1048–59. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.325>
6. Dash SK, Chakraborty S, Elangovan D. A Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges. *Energies*. 2023;16(3).
7. Hydrogen Tools [Internet]. Available from: <https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-compared-other-fuels>
8. What Are The Colours Of Hydrogen And What Do They Mean? [Internet]. 2022. Available from: https://www.acciona.com.au/updates/stories/what-are-the-colours-of-hydrogen-and-what-do-they-mean/?_adin=02021864894
9. Lagioia G, Spinelli MP, Amicarelli V. Blue and green hydrogen energy to meet European Union decarbonisation objectives. An overview of perspectives and the current state of affairs. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2023;48(4):1304–22. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.044>
10. Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2014;40(34):11094–111. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>
11. Abdalla AM, Hossain S, Nisfindy OB, Azad AT, Dawood M, Azad AK. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers Manag*. 2018;165(January):602–27.
12. Abbasi T, Abbasi SA. “Renewable” hydrogen: Prospects and challenges. *Renew Sustain Energy Rev*. 2011;15(6):3034–40.
13. Amin M, Shah HH, Fareed AG, Khan WU, Chung E, Zia A, Rahman Farooqi ZU, Lee C. Hydrogen

- production through renewable and non-renewable energy processes and their impact on climate change. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(77):33112–34. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.172>
14. Zhang F, Wang B, Gong Z, Zhang X, Qin Z, Jiao K. Development of photovoltaic-electrolyzer-fuel cell system for hydrogen production and power generation. *Energy* [Internet]. 2023;263(PA):125566. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125566>
 15. Aparecida da Silveira Rossi R, D’Arc de Fátima Palhares D, Cordeiro Rodrigues da Cunha P, Jorge Ribeiro Damasceno J, Antonio de Souza Barrozo M, Gustavo Martins Vieira L. Operational and design parameters evaluation to improve hydrogen production using a low-cost alkaline water electrolysis cell in direct combination with a photovoltaic cell. *Renew Energy Focus*. 2023;47(July).
 16. Zhang Y, Wang Z, Du Z, Li Y, Qian M, Van herle J, Wang L. Techno-economic analysis of solar hydrogen production via PV power/concentrated solar heat driven solid oxide electrolysis with electrical/thermal energy storage. *J Energy Storage* [Internet]. 2023;72(PA):107986. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107986>
 17. Liu L, Zhai R, Hu Y. Performance evaluation of wind-solar-hydrogen system for renewable energy generation and green hydrogen generation and storage: Energy, exergy, economic, and enviroeconomic. *Energy* [Internet]. 2023;276(March):127386. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127386>
 18. Khoshgoftar Manesh MH, Mousavi Rabeti SA, Nourpour M, Said Z. Energy, exergy, exergoeconomic, and exergoenvironmental analysis of an innovative solar-geothermal-gas driven polygeneration system for combined power, hydrogen, hot water, and freshwater production. *Sustain Energy Technol Assessments* [Internet]. 2022;51(November 2021):101861. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101861>
 19. Zhang B, Zhang SX, Yao R, Wu YH, Qiu JS. Progress and prospects of hydrogen production: Opportunities and challenges. *J Electron Sci Technol* [Internet]. 2021;19(2):1–15. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jnlest.2021.100080>
 20. Song H, Luo S, Huang H, Deng B, Ye J. Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *ACS Energy Lett*. 2022;7(3):1043–65.
 21. Liang H, Wang A, Cheng R, Chen F, Jing S, Brouzgou A, Tsiakaras P. Graphitic carbon nitride coupled with molybdenum selenide composite photocatalyst for tetracycline degradation. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2024;12(1):111809. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111809>
 22. Jing S, Wang H, Wang A, Cheng R, Liang H, Chen F, Brouzgou A, Tsiakaras P. Surface plasmon resonance Bismuth-modified NH₂-UiO-66 with enhanced photocatalytic tetracycline degradation performance. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2024;655(October 2023):120–32. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.149>
 23. Jing S, Zhao J, Wang A, Ji Q, Cheng R, Liang H, Chen F, Kannan P, Brouzgou A, Tsiakaras P.

- Efficient photocatalytic production of H₂O₂ and photodegradation of tetracycline by CdS/square tubular g-C₃N₄ S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem Eng J* [Internet]. 2024;479(October 2023):147150. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147150>
24. Yilmaz F, Ozturk M, Selbas R. Development and assessment of a solar-driven multigeneration plant with compressed hydrogen storage for multiple useful products. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2023;48(99):39043–63. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.080>
 25. Rostami M, Manshadi MD, Afshari E. Energy production and storage from a polygeneration system based on parabolic trough solar collector, proton exchange membrane fuel cell, organic Rankine cycle, and alkaline electrolyzer. *J Energy Storage* [Internet]. 2022;47(November 2021):103635. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103635>
 26. Musharavati F. Transient simulation of a solar-based hydrogen production plant with evacuated tube collector and ejector refrigeration system. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(62):26053–66. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.215>
 27. Cao Y, Mansir IB, Mouldi A, Alsharif S, Aly AA, Jarad F, Batcha MFM, Bouallegue B. Sustainability and financial assessments and double-criteria optimization of a novel power/hydrogen coproduction scheme using solar power and compressed air energy storage cycle. *J Energy Storage* [Internet]. 2022;52(PC):105053. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105053>
 28. Fang J, Yang M, Dong X, Luo T, Pan C, Liu Z, Zhang C, Wang H. Electrochemical-thermochemical complementary hydrogen production system for efficient full-spectrum solar energy storage. *Therm Sci Eng Prog* [Internet]. 2024;49(November 2023):102501. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102501>
 29. Nasser M, Megahed TF, Ookawara S, Hassan H. A review of water electrolysis–based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems. *Environ Sci Pollut Res* [Internet]. 2022;29(58):86994–7018. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23323-y>
 30. Wilberforce T, Olabi AG, Imran M, Sayed ET, Abdelkareem MA. System modelling and performance assessment of green hydrogen production by integrating proton exchange membrane electrolyser with wind turbine. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2023;48(32):12089–111. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.263>
 31. Pourrahmani H, Zahedi R, Daneshgar S, Van herle J. Lab-Scale Investigation of the Integrated Backup/Storage System for Wind Turbines Using Alkaline Electrolyzer. *Energies*. 2023;16(9).
 32. Cai D, Bamisile O, Adebayo V, Huang Q, Dagbasi M, Okonkwo EC, Al-Ansari T. Integration of wind turbine with heliostat based CSP/CPVT system for hydrogen production and polygeneration: A thermodynamic comparison. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(5):3316–45. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.106>
 33. Babatunde OM, Munda JL, Hamam Y. Off-grid hybrid photovoltaic – micro wind turbine renewable energy system with hydrogen and battery storage: Effects of sun tracking technologies. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2022;255(January):115335. Available from:

- <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115335>
34. Nasser M, Megahed TF, Ookawara S, Hassan H. Techno-economic assessment of green hydrogen production using different configurations of wind turbines and PV panels. *J Energy Syst.* 2022;6(4):560–72.
 35. Hajabdollahi H, Saleh A, Shafiey Dehaj M. A multi-generation system based on geothermal driven: energy, exergy, economic and exergoenvironmental (4E) analysis for combined power, freshwater, hydrogen, oxygen, and heating production [Internet]. *Environment, Development and Sustainability.* Springer Netherlands; 2023. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10668-023-03735-7>
 36. Li K, Ding YZ, Ai C, Sun H, Xu YP, Nedaei N. Multi-objective optimization and multi-aspect analysis of an innovative geothermal-based multi-generation energy system for power, cooling, hydrogen, and freshwater production. *Energy* [Internet]. 2022;245:123198. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123198>
 37. Xing L, Li J. Proposal of biomass/geothermal hybrid driven poly-generation plant centering cooling, heating, power, and hydrogen production with CO₂ capturing: Design and 3E evaluation. *Fuel* [Internet]. 2022;330(May):125593. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125593>
 38. Hashemian N, Noorpoor A. A geothermal-biomass powered multi-generation plant with freshwater and hydrogen generation options: Thermo-economic-environmental appraisals and multi-criteria optimization. *Renew Energy* [Internet]. 2022;198(January):254–66. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.149>
 39. Papathanasiou AF, Bertsiou MM, Baltas E. Pumped-storage hydropower and hydrogen storage for meeting water and energy demand through a hybrid renewable energy system. *Euro-Mediterranean J Environ Integr* [Internet]. 2024;(0123456789). Available from: <https://doi.org/10.1007/s41207-024-00523-1>
 40. Soyuturk G, Kizilkan O. An innovative OTEC and PV/T-based multi-generation system with LNG cold energy recovery for sustainable production of hydrogen and distilled water. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2024;(April). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.022>
 41. El-Dalatony MM, Basak B, Kurade MB, Roh HS, Jang M, Jeon BH. Effect of sonication pretreatment on hydrogen and acetone-butanol-ethanol coproduction from *Chlamydomonas mexicana* biomass using *Clostridium acetobutylicum*. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2022;10(3):107600. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107600>
 42. Musharavati F, Khanmohammadi S. Design and exergy based optimization of a clean energy system with fuel Cell/MED and hydrogen storage option. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(62):26715–27. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.214>
 43. Wang S, Wu X, Jafarmadar S, Singh PK, Khorasani S, Marefati M, Alizadeh A. Numerical assessment of a hybrid energy system based on solid oxide electrolyzer, solar energy and molten carbonate fuel cell for the generation of electrical energy and hydrogen fuel with electricity storage option. *J Energy Storage* [Internet]. 2022;54(September 2021):105274. Available from:

<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105274>

44. Ebrahimi A, Ghorbani B, Delpisheh M, Ahmadi MH. A comprehensive evaluation of a novel integrated system consisting of hydrogen boil-off gas reliquifying process and polymer exchange membrane fuel cell using exergoeconomic and Markov analyses. *Energy Reports* [Internet]. 2022;8:1283–97. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.12.014>
45. Megia PJ, Vizcaino AJ, Calles JA, Carrero A. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. *Energy and Fuels*. 2021;35(20):16403–15.
46. Younas M, Shafique S, Hafeez A, Javed F, Rehman F. An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges. *Fuel* [Internet]. 2022;316(December 2021):123317. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317>
47. Chi J, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal* [Internet]. 2018;39(3):390–4. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8)
48. El-Shafie M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results Eng* [Internet]. 2023;20(July):101426. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>
49. Liu RT, Xu ZL, Li FM, Chen FY, Yu JY, Yan Y, Chen Y, Xia BY. Recent advances in proton exchange membrane water electrolysis. *Chem Soc Rev*. 2023;52(16):5652–83.
50. Awad M, Mahmoud MM, Elbarbary ZMS, Ali LM, Fahmy SN, Omar AI. Design and analysis of photovoltaic/wind operations at MPPT for hydrogen production using a PEM electrolyzer: Towards innovations in green technology. *PLoS One* [Internet]. 2023;18(7 July):1–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0287772>
51. Egeland-Eriksen T, Jensen JF, Ulleberg Ø, Sartori S. Simulating offshore hydrogen production via PEM electrolysis using real power production data from a 2.3 MW floating offshore wind turbine. *Int J Hydrogen Energy*. 2023;48(74):28712–32.
52. Fakourian S, Alizadeh M. Hydrogen Generation from the Wastewater of Power Plants via an Integrated Photovoltaic and Electrolyzer System: A Pilot-Scale Study. *Energy and Fuels*. 2023;37(8):6099–109.
53. Alirahmi SM, Assareh E, Arabkoohsar A, Yu H, Hosseini SM, Wang X. Development and multi-criteria optimization of a solar thermal power plant integrated with PEM electrolyzer and thermoelectric generator. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(57):23919–34. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.196>
54. Bozgeyik A, Altay L, Hepbasli A. A parametric study of a renewable energy based multigeneration system using PEM for hydrogen production with and without once-through MSF desalination. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(74):31742–54. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.186>
55. Escobedo E, García D, Ruiz M, Izquierdo A, Pacheco-Catalán D, Ordóñez LC. Design, construction, and performance of a próton exchange membrane water electrolyzer (PEM-WE). *Int J Electrochem*

- Sci [Internet]. 2023;18(5):100110. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100110>
56. Salehmin MNI, Husaini T, Goh J, Sulong AB. High-pressure PEM water electrolyser: A review on challenges and mitigation strategies towards green and low-cost hydrogen production. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2022;268(June):115985. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115985>
 57. Shiva Kumar S, Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* [Internet]. 2022;8:13793–813. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>
 58. Sharshir SW, Joseph A, Elsayad MM, Tareemi AA, Kandeal AW, Elkadeem MR. A review of recent advances in alkaline electrolyzer for green hydrogen production: Performance improvement and applications. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2024;49:458–88. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.107>
 59. Yang Y, De La Torre B, Stewart K, Lair L, Phan NL, Das R, Gonzalez D, Lo RC. The scheduling of alkaline water electrolysis for hydrogen production using hybrid energy sources. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2022;257:115408. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115408>
 60. Hassan Q, Sameen AZ, Salman HM, Jaszczur M. Large-scale green hydrogen production via alkaline water electrolysis using solar and wind energy. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2023;48(88):34299–315. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.126>
 61. Ren Z, Wang J, Yu Z, Zhang C, Gao S, Wang P. Experimental studies and modeling of a 250-kW alkaline water electrolyzer for hydrogen production. *J Power Sources* [Internet]. 2022;544(June):231886. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231886>
 62. Zhang W, Lin X, Li Q, Bi Y. Parametric development and multi-aspect assessment of a novel solar energy driven plant for synchronic generation of green hydrogen and electricity. *Fuel*. 2022;330(August).
 63. Wang S, Lin H, Abed AM, Sharma A, Fooladi H. Exergoeconomic assessment of a biomass-based hydrogen, electricity and freshwater production cycle combined with an electrolyzer, steam turbine and a thermal desalination process. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(79):33699–718. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.273>
 64. Hadelu LM, Noorpoor A, Boyaghchi FA, Mirjalili S. Exergoeconomic, carbon, and water footprint analyses and optimization of a new solar-driven multigeneration system based on supercritical CO₂ cycle and solid oxide steam electrolyzer using various phase change materials. *Process Saf Environ Prot* [Internet]. 2022;159:393–421. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.013>
 65. Razmi AR, Hanifi AR, Shahbakhti M. Design, thermodynamic, and economic analyses of a green hydrogen storage concept based on solid oxide electrolyzer/fuel cells and heliostat solar field. *Renew Energy* [Internet]. 2023;215(June):118996. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.118996>

66. Nasser M, Hassan H. Assessment of hydrogen production from waste heat using hybrid systems of Rankine cycle with proton exchange membrane/solid oxide electrolyzer. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2023;48(20):7135–53. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.187>
67. Lo Basso G, Mojtahed A, Pastore LM, De Santoli L. High-temperature green hydrogen production: A innovative– application of SOEC coupled with AEC through sCO₂ HP. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2024;52:978–93. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.231>
68. Souleymane C, Zhao J, Li W. Efficient utilization of waste heat from molten carbonate fuel cell in parabolic trough power plant for electricity and hydrogen coproduction. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(1):81–91. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.210>
69. Hai T, Goyal V, Aminian S, Almujiab H, Van Thuong T, Soliman NF, El-Shafai W. Developing and optimizing a new cogeneration cycle to produce hydrogen from seawater. *Process Saf Environ Prot* [Internet]. 2023;(October). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.11.005>
70. Gul E, Baldinelli G, Farooqui A, Bartocci P, Shamim T. AEM-electrolyzer based hydrogen integrated renewable energy system optimisation model for distributed communities. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2023;285(April):117025. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117025>
71. Temiz M, Dincer I. A new solar and wind integrated sodium fast reactor with molten salt to generate multiple useful outputs with hydrogen. *Appl Therm Eng* [Internet]. 2023;232(May):120960. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120960>
72. Temiz M, Dincer I. Cleaner production of energy and fuels from a renewable energy-based self-sufficient system with energy storage options. *J Energy Storage* [Internet]. 2023;72(PC):108415. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108415>
73. Gevez Y, Dincer I. Investigation of a new integrated energy system with thermochemical hydrogen production cycle and desalination. *Appl Therm Eng* [Internet]. 2022;203(August 2021):117842. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117842>
74. Sadeghi S, Ghandehariun S. A standalone solar thermochemical water splitting hydrogen plant with high-temperature molten salt: Thermodynamic and economic analyses and multi-objective optimization. *Energy* [Internet]. 2022;240:122723. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122723>
75. Gevez Y, Dincer I. A novel renewable energy system designed with Mg–Cl thermochemical cycle, desalination and heat storage options. *Energy* [Internet]. 2023;283(August):129101. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129101>
76. Safari F, Dincer I. Assessment and multi-objective optimization of a vanadium-chlorine thermochemical cycle integrated with algal biomass gasification for hydrogen and power production. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2022;253(October 2021):115132. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115132>
77. Cao Y, Bani Hani EH, Mansir IB, Safarzadeh M. Design analysis and tri-objective optimization of

- a novel integrated energy system based on two methods for hydrogen production: By using power or waste heat. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(62):26574–88. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.257>
78. Demir ME, Dincer I. An integrated solar energy, wastewater treatment and desalination plant for hydrogen and freshwater production. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2022;267(June):115894. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115894>
 79. Hu L, Yan G, Chauhan BS, Elbadawy I, Abouelela M, Marefati M, Salah B. Development and evaluation of an electro-Fenton-based integrated hydrogen production and wastewater treatment plant coupled with the solar and electrodialysis units. *Process Saf Environ Prot* [Internet]. 2023;177(June):568–80. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.072>
 80. Ji M, Wang J. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2021;46(78):38612–35. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142>
 81. Waheed QMK, Williams PT. Hydrogen production from high temperature pyrolysis/steam reforming of waste biomass: Rice husk, sugar cane bagasse, and wheat straw. *Energy and Fuels*. 2013;27(11):6695–704.
 82. Wang F, Zhou W, Chen S, Duan L, Xiang W. Investigations on biomass gasification of compact-fast dual fluidized bed calcium looping. *J Clean Prod* [Internet]. 2023;405(2):137065. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137065>
 83. Ishaq H, Islam S, Dincer I, Yilbas BS. Development and performance investigation of a biomass gasification based integrated system with thermoelectric generators. *J Clean Prod* [Internet]. 2020;256:120625. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120625>
 84. Yuksel YE, Ozturk M, Dincer I. Performance investigation of a combined biomass gasifier-SOFC plant for compressed hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2020;45(60):34679–94. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.076>
 85. Tukenmez N, Koc M, Ozturk M. A novel combined biomass and solar energy conversion-based multigeneration system with hydrogen and ammonia generation. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2021;46(30):16319–43. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.215>
 86. Wang D, Ali MA, Alizadeh A, Singh PK, Almojil SF, Alali AF, Almoalimi KT, Almohana AI. Thermoeconomic appraisal of a novel power and hydrogen cogeneration plant with integration of biomass and geothermal energies. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2024;52:385–400. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.066>
 87. Abou Houran M, Habila MA, Riaz F, Kumar Agrawal M, Shi K. Process development for a novel polygeneration purpose based on tars produced by a biomass gasification unit; feasibility study from the thermodynamic, economic, and environmental viewpoints. *J Clean Prod* [Internet]. 2023;422(June):138636. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138636>
 88. Zhang S, Jian W, Zhou J, Li J, Yan G. A new solar, natural gas, and biomass-driven polygeneration

- cycle to produce electrical power and hydrogen fuel; thermoeconomic and prediction approaches. *Fuel* [Internet]. 2023;334(P2):126825. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126825>
89. Soltani MM, Ahmadi P, Ashjaee M. Techno-economic optimization of a biomass gasification energy system with Supercritical CO₂ cycle for hydrogen fuel and electricity production. *Fuel* [Internet]. 2023;333(P1):126264. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126264>
 90. Bardwell L, Rahbari A, Wang Y, Amidy M, Pye JD. Piggery waste to sustainable fuels via indirect supercritical water gasification and membrane reforming at 600°C: a techno-economic assessment. *Sustain Energy Fuels* [Internet]. 2024; Available from: 56
 91. Qi X, Chen Y, Zhao J, Su D, Liu F, Lu L, Jin H, Guo L. Thermodynamic and environmental assessment of black liquor supercritical water gasification integrated online salt recovery polygeneration system. *Energy*. 2023;278(May).
 92. Mohammadidoust A, Omidvar MR. Simulation and modeling of hydrogen production and power from wheat straw biomass at supercritical condition through Aspen Plus and ANN approaches. *Biomass Convers Biorefinery*. 2022;12(9):3857–73.
 93. Ren C, Hu D, Chen Y, Guo L. Thermodynamic and environmental analysis of auto-thermal supercritical water co-gasification polygeneration system of sewage sludge with coal. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2023;288(March):117127. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117127>
 94. Bičáková O, Straka P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2012;37(16):11563–78. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.047>
 95. Javed MA, Zafar AM, Aly Hassan A. Regulate oxygen concentration using a co-culture of activated sludge bacteria and *Chlorella vulgaris* to maximize biophotolytic hydrogen production. *Algal Res* [Internet]. 2022;63(January):102649. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102649>
 96. Policastro G, Cesaro A, Fabbicino M. Photo-fermentative hydrogen production from cheese whey: Engineering of a mixed culture process in a semi-continuous, tubular photo-bioreactor. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2023;48(55):21038–54. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.063>
 97. Ren C, Zhang S, Li Q, Jiang Q, Li Y, Gao Z, Cao W, Guo L. Pilot composite tubular bioreactor for outdoor photo-fermentation hydrogen production: From batch to continuous operation. *Bioresour Technol* [Internet]. 2024;401(January):130705. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852424004085>
 98. Jiang D, Ge X, Lin L, Zhang T, Liu H, Hu J, Zhang Q. Continuous photo-fermentative hydrogen production in a tubular photobioreactor using corn stalk pith hydrolysate with a consortium. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2020;45(6):3776–84. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.078>
 99. Silva Rabelo CAB, Camargo FP, Sakamoto IK, Varesche MBA. Metataxonomic characterization of

- an autochthonous and allochthonous microbial consortium involved in a two-stage anaerobic batch reactor applied to hydrogen and methane production from sugarcane bagasse. *Enzyme Microb Technol* [Internet]. 2023;162(September 2022):110119. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.110119>
100. Soares VL, Faber M de O, Monteiro AF, Cammarota MC, Ferreira-Leitão VS. Potential use of sisal juice as raw material for sequential biological production of hydrogen and methane. *Brazilian J Chem Eng* [Internet]. 2024;41(1):97–108. Available from: <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00342-x>
 101. Ramprakash B, Incharoensakdi A. Dark fermentative hydrogen production from pretreated garden wastes by *Escherichia coli*. *Fuel* [Internet]. 2022;310(PB):122217. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122217>
 102. Kharisma AD, Amekan Y, Sarto, Cahyanto MN. Effect of hydrogen peroxide on biohydrogen production from melon fruit (*Cucumis melo* L.) waste by anaerobic digestion microbial community. *Int J Renew Energy Dev*. 2022;11(1):95–101.
 103. Rangel CJ, Hernández MA, Mosquera JD, Castro Y, Cabeza IO, Acevedo PA. Hydrogen production by dark fermentation process from pig manure, cocoa mucilage, and coffee mucilage. *Biomass Convers Biorefinery*. 2021;11(2):241–50.
 104. Sołowski G, Konkol I, Cenian A. Methane and hydrogen production from cotton waste by dark fermentation under anaerobic and micro-aerobic conditions. *Biomass and Bioenergy*. 2020;138.
 105. Wang S, Yang H, Shi Z, Zaini IN, Wen Y, Jiang J, Jönsson PG, Yang W. Renewable hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste through a novel carbon-negative process concept. *Energy*. 2022;252.
 106. Ma Y, Qi H, Zhang J, Cui P, Zhu Z, Wang Y. Thermodynamic analysis of a carbon capture hydrogen production process for end-of-life tires using plasma gasification. *J Clean Prod* [Internet]. 2023;384(December 2022):135662. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135662>
 107. Policastro G, Carraturo F, Compagnone M, Guida M, Fabbicino M. Enhancing hydrogen production from winery wastewater through fermentative microbial culture selection. *Bioresour Technol Reports* [Internet]. 2022;19(August):101196. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101196>
 108. Niño-Navarro C, Chairez I, Christen P, Canul-Chan M, García-Peña EI. Enhanced hydrogen production by a sequential dark and photo fermentation process: Effects of initial feedstock composition, dilution and microbial population. *Renew Energy*. 2020;147:924–36.
 109. Vishali K, Rupesh KJ, Prabakaran S, Sudalai S, Uppuluri KB, Arumugam A. Development and techno-economic analysis of *Calophyllum inophyllum* biorefinery for the production of biodiesel, biohydrogen, bio-oil, and biochar: Waste to energy approach. *Renew Energy* [Internet]. 2023;218(August):119313. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119313>
 110. Liu H, Zhang Z, Lu C, Wang J, Wang K, Guo S, Zhang Q. Effects of enzymatic hydrolysis and

- alkalization pretreatment on biohydrogen production by chlorella photosynthesis. *Bioresour Technol* [Internet]. 2022;349(February):126859. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126859>
111. Li W, Lu L, Cheng C, Ren N, Yang ST, Liu M. Biohydrogen production from brown algae fermentation: Relationship between substrate reduction degree and hydrogen production. *Bioresour Technol* [Internet]. 2022;364(2):128069. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128069>
 112. Yagmur Goren A, Dincer I, Khalvati A. Development of a unique integrated bioreactor for simultaneous desalination and bioenergy and biohydrogen production. *Chem Eng J* [Internet]. 2024;486(January):150312. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150312>
 113. Srivastava P, García-Quismondo E, Palma J, González-Fernández C. Coupling dark fermentation and microbial electrolysis cells for higher hydrogen yield: Technological competitiveness and challenges. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;52:223–39.
 114. Ruan X, Meng D, Huang C, Xu M, Jiao D, Cheng H, Cui Y, Li Z, Ba K, Xie T, Zhang L, Zhang W, Leng J, Jin S, Ravi SK, Jiang Z, Zheng W, Cui X, Yu J. Artificial Photosynthetic System with Spatial Dual Reduction Site Enabling Enhanced Solar Hydrogen Production. *Adv Mater*. 2024;36(9):1–10.
 115. Wu T, Wang J, Zhang W, Zuo L, Xu H, Li B. Plasma bubble characteristics and hydrogen production performance of methanol decomposition by liquid phase discharge. *Energy* [Internet]. 2023;273(November 2022):127252. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127252>
 116. Akande O, Lee BJ. Plasma steam methane reforming (PSMR) using a microwave torch for commercial-scale distributed hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(5):2874–84. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.258>
 117. Lu J, Tang Z, Luo L, Yin S, Kang Shen P, Tsiakaras P. Worm-like S-doped RhNi alloys as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2019;255(May):117737. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.039>
 118. Xie W, Huang J, Huang L, Geng S, Song S, Tsiakaras P, Wang Y. Novel fluorine-doped cobalt molybdate nanosheets with enriched oxygen-vacancies for improved oxygen evolution reaction activity. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2022;303(October 2021):120871. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120871>
 119. Tsiakaras P, Vayenas C. Oxidative coupling of CH₄ on Ag catalyst-electrodes deposited on ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃). *J Catal* 144.1993;(June 23):333–47.
 120. Polychronopoulos ND, Brouzgou A. Direct Ink Writing for Electrochemical Device Fabrication: A Review of 3D-Printed Electrodes and Ink Rheology. *Catalysts*. 2024;14(2).
 121. Shah S, Najam T, Brouzgou A, Tsiakaras P. Alkaline Oxygen Electrocatalysis for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. *Encyclopedia of Electrochemistry*. 2021; (DECEMBER): 120080. Available from <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard120080>
 122. Lyagaeva J, Medvedev D, Pikalova E, Plaksin S, Brouzgou A, Demin A, Tsiakaras P. A detailed

- analysis of thermal and chemical compatibility of cathode materials suitable for $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\Delta}$ and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton electrolytes for solid oxide fuel cell application. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2017;42(July):1715-1723. Available from <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.248>
123. Brouzgou A. Graphene-based Nanomaterials as Organocatalyst, Graphene-Based Nanomaterial Catalysis. (2022); 1-24. Available from <https://doi.org/10.2174/9789815040494122010004>
 124. Vayenas C, Bebelis S, Yentekakis I, Tsiakaras P, Karasali H. Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. *Platinum Metals Rev.* 1990: 34(3)
 125. Wang Y, He C, Brouzgou A, Liang Y, Fu R, Wu D, Tsiakaras P, Song S. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation. *Power Sources* [Internet]. 200;(2012): 8-13. Available from [10.1016/j.jpowsour.2011.10.037](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.037)
 126. Brouzgou A, Song S, Tsiakaras P. Carbon-supported PdSn and Pd_3Sn_2 anodes for glucose electrooxidation in alkaline media. *Catalysis B: Environmental* [Internet]. 158-159; (2014): 209-216. Available from <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.051>
 127. Balkourani G, Brouzgou A., Vecchio C.L, Aricò A.S, Baglio V, Tsiakaras P. Selective electro-oxidation of dopamine on Co or Fe supported onto N-doped ketjenblack. *Electrochemical Acta* 409(2022):139943. Available from [10.1016/j.electacta.2022.139943](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139943)
 128. Zainal BS, Ker PJ, Mohamed H, Ong HC, Fattah IMR, Rahman SMA, Nghiem LD, Mahlia TMI. Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2024;189(PA):113941. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113941>
 129. Ge L, Zhang B, Huang W, Li Y, Hou L, Xiao J, Mao Z, Li X. A review of hydrogen generation, storage, and applications in power system. *J Energy Storage* [Internet]. 2024;75(July 2023):109307. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109307>