



ΔιΧηNET

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών
Σπουδών της Διδακτικής της Χημείας και
των Νέων Εκπαιδευτικών Τεχνολογιών

Το υδρογόνο ως
Πολυδιάστατος μεταφορέας ενέργειας
*Η παρουσίαση των κυψελών υδρογόνου
στη σχολική τάξη*

Ιωάννης Χρ. Μπρίζας
Διπλωματική Εργασία

Θεσσαλονίκη
2009

Επιβλέπουσα καθηγήτρια
κ. Χατζηπαντωνίου-Μαρούλη Κωνσταντίνα

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
της Διδακτικής της Χημείας και των Νέων Εκπαιδευτικών
Τεχνολογιών

Το υδρογόνο ως
Πολυδιάστατος μεταφορέας ενέργειας

*Η παρουσίαση των κυψελών υδρογόνου
στη σχολική τάξη*

Ιωάννης Χρ. Μπρίζας
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:
κ. Χατζηαντωνίου –Μαρούλη Κωνσταντίνα

Θεσσαλονίκη 2009

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή	Υπογραφή
κ. Χατζηαντωνίου –Μαρούλη Κωνσταντίνα	
κ. Μαρούλης Απόστολος	
κ. Σιγάλας Μιχάλης	

**Η εργασία αυτή αφιερώνεται στην αγαπημένη
καθηγήτρια κ Χατζηαντωνίου - Μαρούλη Κωνσταντίνα,
διότι χωρίς την στήριξη της, δεν θα ήταν δυνατή η εκπόνηση της**

Πρόλογος

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2008-2009 στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης ως μέρος του προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών της Διδακτικής της Χημείας και των Νέων Εκπαιδευτικών Τεχνολογιών (ΔιΧηNET).

Βασικό κίνητρο της βιβλιογραφικής αυτής έρευνας απετέλεσε η σημαντική έλλειψη πληροφοριών στην ελληνική βιβλιογραφία. Θεωρούμε σημαντική την ενημέρωση σε ένα θέμα τεχνολογίας αιχμής με άμεσες επιπτώσεις στην ζωή μας.

Η ανθρωπότητα τα τελευταία χρόνια αντιμετωπίζει το πρόβλημα της υπερκατανάλωσης προϊόντων και ενέργειας. Η υπερκατανάλωση ενέργειας από τις αναπτυγμένες χώρες, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας και καταναλωτικών προϊόντων από τις αναπτυσσόμενες χώρες, οδήγησε σε ραγδαία αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας. Επιπροσθέτως το πρόβλημα του μικρού αποθέματος των ορυκτών καυσίμων ελλοχεύει στον ορίζοντα.

Στην προσπάθεια αντιμετώπισης του ενεργειακού προβλήματος, αναζητήθηκαν εναλλακτικές πηγές ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αποτελεί η περιοδικότητα στην παραγωγή ενέργειας. Το υδρογόνο έχει την δυνατότητα να μετατρέπει την ασυνεχή παραγωγή ενέργειας σε ενέργεια σταθερής ισχύος.

Η μονογραφία αυτή που παρουσιάζεται με τρόπο σύγχρονο και ταυτόχρονα εκπαιδευτικό απευθύνεται δε σε καθηγητές, μαθητές, αλλά και σε κάθε ενδιαφερόμενο ερευνητή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, την κ. Κωνσταντίνα Χατζηαντωνίου καθώς και τον καθηγητή μου κ. Απόστολο Μαρούλη για την καθοδήγηση, την βοήθεια, τις χρήσιμες συμβουλές, την υποστήριξη και τις προτάσεις τους σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, καθώς και για την επιμέλεια των κειμένων.

Μπρίζας Ιωάννης

Θεσσαλονίκη 2009

Περίληψη

Η αναχείρας μονογραφία παρέχει στον αναγνώστη απαραίτητες και σημαντικές πληροφορίες προς ενημέρωση και σφαιρική γνώση του θέματος.

Περιλαμβάνει:

1. Εκτενή συλλογή βιβλιογραφικού υλικού σε ένα θέμα αιχμής, που απασχολεί την σύγχρονη κοινωνία
2. Κατασκευή αφίσας (Poster) με στόχο την ανάρτηση της σε σχολεία και σε κέντρα περιβαλλοντικής εκπαίδευσης συνοδευόμενη από φυλλάδιο, το οποίο παρέχει επιλεγμένη, σύντομη και εύληπτη ενημέρωση των μαθητών

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά οι συμβατικές και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Δίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή και προτείνεται λύση του ενεργειακού προβλήματος με χρήση υδρογόνου.

Οι τεχνολογίες παραγωγής του υδρογόνου *θερμικά, ηλεκτρολυτικά και φωτολυτικά* παρουσιάζονται εκτενώς στο δεύτερο κεφάλαιο.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναπτύσσεται η τεχνολογία μεταφοράς και διανομής του H_2 .

Η αποθήκευση του υδρογόνου, που αποτελεί ζήτημα μεγάλης πρακτικής σημασίας, μελετάται στο τέταρτο κεφάλαιο.

Οι εφαρμογές και οι χρήσεις του υδρογόνου παρουσιάζονται στο πέμπτο κεφάλαιο. (κυψέλες καυσίμου).

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι απαιτούμενοι κανόνες ασφαλείας κατά τη μεταφορά και χρήση του υδρογόνου.

Ακολουθεί το έβδομο κεφάλαιο με ανασκόπηση –συμπεράσματα

Στο όγδοο κεφάλαιο παρουσιάζεται η αφίσα και το φυλλάδιο που την συνοδεύει με επιλεγμένες πληροφορίες, που είναι συμβατές με το επίπεδο γνώσεων και την ηλικία των μαθητών.

Στο ένατο κεφάλαιο δίνεται συγκεντρωμένη η βιβλιογραφία, η οποία χρησιμοποιήθηκε.

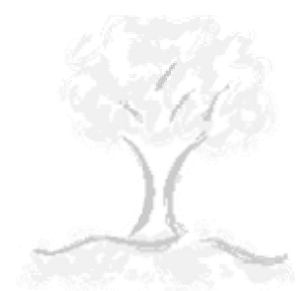
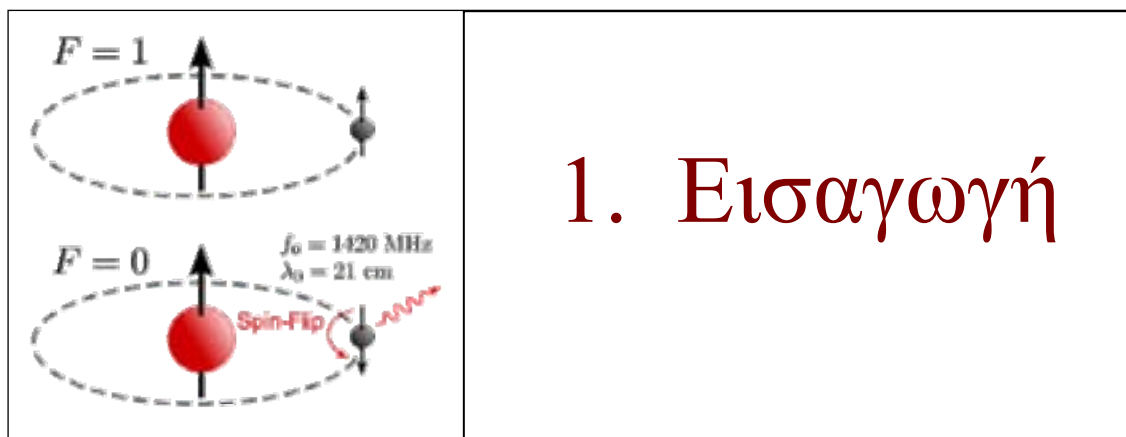
Υπάρχει ακόμη παράρτημα (126 σελίδων), το οποίο έχει βιβλιοδετηθεί χωριστά, λόγω του μεγάλου όγκου και στο οποίο παρουσιάζεται η Ελληνική και η Κοινοτική νομοθεσία, οι Ελληνικές εταιρείες που ασχολούνται με το υδρογόνο, τα φύλλα δεδομένων ασφαλείας, αναφορά ατυχημάτων, κανόνες ασφαλείας των (ΗΠΑ, Linde Ελλάς ,κλπ) και πολλές άλλες άκρως ενδιαφέρουσες πληροφορίες.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	ii
Πίνακας Περιεχομένων.....	iii
1. Εισαγωγή.....	2
1.1. Συμβατικές πηγές ενέργειας.....	2
1.2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	3
1.3. Το Υδρογόνο.....	6
1.3.1. Ιστορική αναδρομή.....	7
1.3.2. Φυσικές Ιδιότητες.....	9
1.3.3. Χημικές Ιδιότητες.....	11
1.4. Το υδρογόνο μια υποσχόμενη λύση στο ενεργειακό πρόβλημα.....	12
2. Τεχνολογίες παραγωγής Υδρογόνου.....	15
2.1. Θερμική διαδικασία.....	16
2.1.1. Αναμόρφωση φυσικού αερίου με διαβίβαση υδρατμών (Πυρόλυση φυσικού αερίου).....	16
2.1.2. Μερική οξειδωση μεθανίου, προπανίου, αιθανόλης, βενζίνης (ελαφρών υδρογονανθράκων).....	23
2.1.3. Εξαερίωση.....	29
2.1.3.1. Εξαερίωση του άνθρακα.....	29
2.1.3.1.1. Αντιδραστήρες εξαερίωσης σταθερής κλίνης.....	33
2.1.3.1.2. Αντιδραστήρες εξαερίωσης ρευστοστερεάς κλίνης.....	34
2.1.3.1.3. Αντιδραστήρες εξαερίωσης εξαναγκασμένης ροής.....	34
2.1.3.2. Εξαερίωση βιομάζας (αιθανόλη - βιοκαύσιμα).....	37
2.1.3.2.1. Παραγωγή υδρογόνου από βιοαιθανόλη-βιοκαύσιμα.....	45
2.2. Διάσπαση νερού με χρήση υψηλών θερμοκρασιών.....	46
2.2.1. Διάσπαση νερού με χρήση συμπυκνωμένης ηλιακής ενέργειας σε ηλιακούς συλλέκτες.....	47
2.2.2. Διάσπαση νερού με χρήση πυρηνικής ενέργειας.....	51
2.3. Ηλεκτρολυτικές διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου.....	54
2.3.1. Η ηλεκτρόλυση, ορισμός, βασικές έννοιες.....	54
2.3.2. Ηλεκτρολυτικές συσκευές.....	56
2.3.3. Ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου.....	60
2.3.3.1. Ηλεκτρολυτική διάσπαση νερού με χρήση συστημάτων πολυμερούς μεμβράνης.....	60
2.3.3.2. Ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού με Αλκαλικούς ηλεκτρολύτες.....	63
2.3.4. Ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού με ηλεκτρολύτες στερεά οξείδια.....	64
2.3.5. Ηλεκτρολυτική διάσπαση νερού με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας προερχόμενης από:.....	66
2.3.5.1. Ανανεώσιμες πηγές.....	66
2.3.5.2. Πυρηνική ενέργεια.....	68
2.4. Φωτολυτικές διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου.....	70
2.4.1. Φωτοβιολογική διάσπαση του νερού (με χρήση μικροοργανισμών, πράσινη άλγη).....	71
2.4.2. Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού (φωτοηλεκτρικά υλικά, εξειδικευμένοι ημιαγωγοί).....	77
2.4.2.1. Φωτόλυση με απευθείας αναγωγή του υδρογόνου.....	80
2.4.2.2. Φωτόλυση μέσω ΦωτοΕναισθητοποιημένων με επικάλυψη ηλιακών κυψελών.....	82
2.4.2.3. Οι δίδυμες κυψέλες.....	84
3. Μεταφορά και διανομή.....	88
3.1. Συστήματα διανομής υδρογόνου.....	90
3.1.1. Δίκτυα σωληνώσεων.....	90
3.1.2. Διανομή υδρογόνου με κυλίνδρους υπό χαμηλή θερμοκρασία και πίεση.....	95
3.1.3. Βυτιοφόρα οχήματα (πλοία, τρένα, φορτηγά βυτία).....	98
3.2. Σταθμοί διανομής υδρογόνου (κινούμενες μονάδες κατανάλωσης).....	102
4. Αποθήκευση.....	110
4.1. Μεγάλης κλίμακας υπόγεια αποθήκευση.....	110
4.2. Αποθήκευση υπό μορφή συμπιεσμένου υγρού.....	113
4.3. Αποθήκευση του H_2 ως κρυογενούς συμπιεσμένου αερίου.....	116
4.4. Αποθήκευση σε υλικά υπό μορφή χημικών ενώσεων.....	122
4.4.1. Μεταλλικοί υδρίτες.....	123
4.4.2. Υλικά μεγάλης επιφάνειας (Νανοϋλικά).....	127
4.4.2.1. Υδρίτες ως υλικά μεγάλης επιφάνειας.....	128
4.4.2.2. Υλικά μεγάλης επιφάνειας από άνθρακα.....	132
4.4.2.3. Πορώδη Υλικά μεγάλης απορροφητικής επιφάνειας.....	135

4.4.3.	Χημική αποθήκευση του υδρογόνου σε ενώσεις.....	138
4.4.3.1.	Αποθήκευση σε χημικούς υδρίτες.....	139
4.4.3.2.	Η αντίδραση υδρόλυσης NaBH_4	141
4.4.3.3.	Η υδρογόνωση.....	145
4.4.3.4.	Οι νέες χημικές προσεγγίσεις.....	147
4.4.4.	Νέα υλικά και μέθοδοι αποθήκευσης.....	149
4.5.	Αυτοαπόσβεση αποθήκευσης σε οχήματα.....	151
5.	Χρήσεις και Εφαρμογές του υδρογόνου.....	155
5.1.	Γιατί κυψέλη καυσίμου;.....	156
5.2.	Βασικές πληροφορίες.....	157
5.3.	Λειτουργία κυψέλης καυσίμου.....	158
5.4.	Τύποι Κυψελών καυσίμου.....	161
5.5.	Κυψέλες καυσίμου χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας.....	161
5.5.1.	Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC).....	161
5.5.2.	Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC).....	163
5.5.3.	Κυψέλη καυσίμου βόριο-υδρίτη. (DBFC).....	166
5.5.4.	Ανταλλαγής πρωτονίου μεμβράνης κυψέλες υδρογόνου (PEMFC).....	166
5.5.5.	Κυψέλες καυσίμου καθαρής μεθανόλης.....	168
5.6.	Κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας.....	172
5.6.1.	Κυψέλες ηλεκτρολύτη ανθρακικών αλάτων (MCFC).....	172
5.6.2.	Κυψέλες καυσίμου απευθείας άνθρακα.....	175
5.6.3.	Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC).....	176
5.7.	Προκλήσεις.....	180
5.7.1.	Απόδοση των κυψελών καυσίμου.....	180
5.7.2.	Εφαρμογές των κυψελών καυσίμου.....	181
5.8.	Η σημερινή πραγματικότητα.....	185
5.8.1.	Η ελληνική πραγματικότητα για το υδρογόνο.....	187
6.	Η ασφάλεια κατά την χρήση υδρογόνου.....	191
6.1.	Ατυχήματα.....	191
6.2.	Κίνδυνοι από το υδρογόνο.....	195
6.2.1.	Βλάβες που προκαλούνται στον άνθρωπο.....	195
6.2.2.	Φυσική διαβρωτική υποβάθμιση εξοπλισμού.....	198
6.2.3.	Χημική επικινδυνότητα.....	199
6.3.	Πιθανοί κίνδυνοι κατά την αποθήκευση του υδρογόνου.....	202
6.3.1.	Κίνδυνοι στις εγκαταστάσεις αποθήκευσης.....	203
6.3.2.	Κίνδυνοι κατά την μεταφορά.....	206
6.4.	Ανίχνευση του υδρογόνου.....	209
6.4.1.	Βασικές αρχές – ιχνηλατήσεις (μεθοδολογία- μηχανισμοί).....	209
6.4.2.	Ανιχνευτές υδρογόνου σε στερεά φάση.....	211
6.4.3.	Σύγχρονοι βιομηχανικοί ανιχνευτές σε εργοστάσια και πρατήρια ανεφοδιασμού.....	213
6.5.	Κανόνες ασφαλείας κατά την χρήση του υδρογόνου.....	217
6.5.1.	Βασικοί κανόνες ασφαλείας.....	217
6.5.2.	Παγκόσμια πρότυπα ασφαλείας.....	219
6.5.3.	Ελληνική οδηγία για το υδρογόνο.....	223
6.6.	Αντίλογος.....	225
7.	Ανασκόπηση, Συμπεράσματα.....	230
8.	Η παρουσίαση των κυψελών υδρογόνου στη σχολική τάξη.....	240
	Πίνακας περιεχομένων.....	240
8.1.	Εισαγωγή.....	241
8.2.	Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	241
8.3.	Ιδιότητες – παρασκευές.....	243
8.4.	Αποθήκευση.....	247
8.5.	Διανομή.....	249
8.6.	Χρήσεις.....	250
8.7.	Ασφάλεια στη χρήση.....	250
8.8.	Παραγωγή ενέργειας από το υδρογόνο Κυψέλες υδρογόνου.....	251
8.9.	Συμπεράσματα.....	253
8.10.	Ερωτήσεις προς τους μαθητές.....	256
9.	Βιβλιογραφία.....	258
10.	Παράρτημα.....	296
	Πίνακας Περιεχομένων.....	296
10.1.	Η Πράσινη βίβλος.....	297
10.2.	Φύλλα δεδομένων ασφαλείας Υδρογόνου (MSDS).....	356

10.3.	ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	360
10.3.1.	Κοινοτική Νομοθεσία	360
10.3.2.	Ελληνική Νομοθεσία	360
10.3.2.1.	Ιδρυση και λειτουργία εγκαταστάσεων Α.Π.Ε.....	360
10.3.2.2.	Περιβαλλοντική αδειοδότηση εγκαταστάσεων Α.Π.Ε.....	361
10.4.	Ελληνικές εταιρείες που ασχολούνται με το υδρογόνο	363
10.5.	Tropical μια Ελληνική εταιρεία που διακινεί υδρογόνο	364
10.6.	Φορείς που ασχολούνται με την Παραγωγή- Αποθήκευση – Διάθεση υδρογόνου στην Ελλάδα	365
10.7.	Κατάλογος κυψελών καυσίμου υδρογόνου, οι οποίες είναι εμπορικά διαθέσιμες ανά τον κόσμο.....	366
10.8.	Κατάλογος εγκατεστημένων κυψελών ανά τον κόσμο	369
10.9.	Κατάλογος σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου.....	370
10.10.	Κατάλογος λεωφορείων, που κινούνται με κυψέλες καυσίμου.....	372
10.11.	Κατάλογος αυτοκινήτων, που κινούνται με κυψέλες καυσίμου	373
10.12.	Ελληνική Εταιρεία Υδρογόνου (αίτηση εγγραφής).....	374
10.14.	Σχεδίαση πλήρους κάλυψης κατοικίας με ενεργειακό παράγοντα το υδρογόνο.....	387
10.15.	Κανόνες ασφαλείας για το H ₂ από την εταιρεία Linde	388
10.16.	Κανόνες ασφαλείας Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ	401
10.17.	Ατυχήματα Υδρογόνου, Βάση δεδομένων.....	411



1. Εισαγωγή

1.1. Συμβατικές πηγές ενέργειας

Ενέργεια είναι ο όρος που πρώτος χρησιμοποίησε ο Γαλιλαίος για να περιγράψει την ικανότητα παραγωγής έργου(1). Η ετυμολογία της λέξης (εν (εντός) και έργο), ανάγεται στην αρχαία ελληνική γλώσσα. Χρειάστηκε να περάσει αρκετός καιρός, πάνω από 200 χρόνια, αλλά και πολλά στάδια ανάπτυξης της επιστήμης της φυσικής, ώστε η ενέργεια να καθιερωθεί ως επιστημονικό πεδίο. Η εσωτερική ικανότητα παραγωγής έργου απέτέλεσε αντικείμενο μελέτης όλων των επιστημών και όχι μόνο της φυσικής.

Σήμερα γνωρίζουμε ότι *η ενέργεια* μεταφέρεται από ένα σώμα σε άλλο ή μετατρέπεται από μια μορφή σε άλλη και αποτελεί το φυσικό μέγεθος, το οποίο προκαλεί, μεταβολές στον φυσικό κόσμο(2,3).

Η ενέργεια ενός σώματος μπορεί να εμφανίζεται με πολλές μορφές, και να μετατρέπεται από την μία μορφή σε άλλη, αλλά κατά τις μετατροπές της η συνολική ενέργεια διατηρείται.

Οι δύο συνηθέστερες μορφές ενέργειας είναι η δυναμική και η κινητική. Η δυναμική και η κινητική ενέργεια είναι οι δύο θεμελιώδεις μορφές ενέργειας στον μικρόκοσμο. Στο μακρόκοσμο το άθροισμα των ενεργειών κινητική και μηχανική ονομάζεται μηχανική ενέργεια και αποτελεί σημαντικό στοιχείο της Νευτώνειας φυσικής.

Ποια είναι όμως η *προέλευση* της ενέργειας; Η βασική πηγή της είναι ο ήλιος. Στο εσωτερικό του ήλιου διεξάγονται αντιδράσεις πυρηνικής σύντηξης και η ενέργεια που παράγεται μετατρέπεται σε ακτινοβολία. Ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας αυτής φθάνει στη γη. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης η ενέργεια της ακτινοβολίας του ήλιου αποθηκεύεται στα φυτά με την μορφή χημικής ενέργειας.(4,5,6)

Στην ηλιακή ενέργεια επίσης οφείλεται ο κύκλος του νερού στη φύση, ο άνεμος, τα θαλάσσια κύματα κα. Τα ορυκτά καύσιμα, όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο προήλθαν όπως γνωρίζουμε από τα φυτά και τους υδρόβιους οργανισμούς, τα οποία τα καταπλάκωσε η γη και κάτω από τις κρατούσες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης μετασχηματίστηκαν σε πετρέλαιο και γαιάνθρακες σε διάστημα περίπου 30.000.000 ετών. Ο χρόνος σχηματισμού αυτών των καυσίμων είναι τεράστιος και γι' αυτό είναι αδύνατη η αναπλήρωσή τους.

Μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα απαιτεί η απολίθωση των πετρωμάτων περίπου (4 δισεκατομμύρια χρόνια). Έτσι λοιπόν τα πυρηνικά καύσιμα, τα οποία είναι πετρώματα που περιέχουν ραδιενεργές ενώσεις και χρησιμοποιούνται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, θα εξαντληθούν επίσης σύντομα.

Η σημερινή παγκόσμια κοινότητα (7,8,9) χρησιμοποιεί κυρίως ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, άνθρακα, φυσικό αέριο), αλλά και πυρηνικά καύσιμα (ουράνιο), που χαρακτηρίζονται ως *συμβατικές πηγές ενέργειας*. Οι συμβατικές πηγές ενέργειας παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα, όπως ότι τα αποθέματα τους εξαντλούνται με ταχύτατους ρυθμούς, έχουν υψηλό κόστος παραγωγής με αυξητική τάση και προκαλούν τη ρύπανση του αέρα, των υδάτινων πόρων και την εν γένει καταστροφή του περιβάλλοντος.

Οι παραπάνω αρνητικές επιπτώσεις των συμβατικών μορφών ενέργειας στη ζωή και στην ανάπτυξη του ανθρώπου, οδήγησαν στην προσπάθεια αξιοποίησης των *ανανεώσιμων πηγών ενέργειας*. Σ' αυτές περιλαμβάνονται διάφορες πηγές ενέργειας οι οποίες προέρχονται από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στη γη καθώς και από τα γεωθερμικά φαινόμενα.

1.2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι επιστήμονες (10,11,12,13) και οι κυβερνήσεις, αναγνωρίζοντας το περιβαλλοντικό πρόβλημα που δημιουργήθηκε από την κατανάλωση συμβατικών καυσίμων προχώρησαν στην αξιοποίηση όλων των δυνατοτήτων της τεχνολογίας προς παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Έτσι η σημαντικότερη πηγή ενέργειας η ηλιακή ακτινοβολία τάχθηκε πρώτη στην υπηρεσία του ανθρώπου.

Η *ηλιακή ενέργεια* είναι μια ήπια μορφή ενέργειας που αξιοποιείται με πολλούς τρόπους. Αρχικά ο άνθρωπος την χρησιμοποίησε για την θέρμανση του νερού (ηλιακοί θερμοσίφωνες). Κατόπιν με την ανάπτυξη της «πράσινης αρχιτεκτονικής» ο ήλιος χρησιμοποιήθηκε για την θέρμανση κλειστών ηλιόλουστων χώρων κατοικιών και χώρων εργασίας. Σήμερα χρησιμοποιούμε την ηλιακή ενέργεια μέσω των φωτοβολταϊκών στοιχείων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε απομακρυσμένες περιοχές και για ειδικές χρήσεις. (κινητά τηλέφωνα, κομπιουτεράκια, ραδιόφωνα κλπ).

Η *αιολική ενέργεια* αποτελεί μια σημαντική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας. Από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα οι άνθρωποι αδιάλειπτα την χρησιμοποίησαν για τις μετακινήσεις τους με ιστιοφόρα και στους ανεμόμυλους.

Η μετακίνηση των αερίων μαζών, λόγω της ανομοιόμορφης θέρμανσης της επιφάνειας της γης, σήμερα χρησιμοποιείται στις ανεμογεννήτριες. Τα συστήματα αυτά μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρισμό. Η πιο διαδεδομένη ανεμογεννήτρια είναι η ανεμογεννήτρια οριζοντίου άξονα.

Το νερό αποτελεί έναν πολλαπλά σημαντικό παράγοντα στη φύση. Με την άενη κίνηση του από τους ωκεανούς στην ατμόσφαιρα και κατόπιν με τις βροχές στην γη (κύκλος του νερού) διανύει μεγάλες αποστάσεις. Ο κύκλος του νερού περικλείει μεγάλες ποσότητες *υδραυλικής ενέργειας*, τις οποίες χρησιμοποίησε ο άνθρωπος από τα αρχαία χρόνια. Στην αρχή το νερό κινούσε νερόμυλους, μπαρουτόμυλους, μαντάνια (υφαντικές μηχανές αδιαβροχοποίησης) και δριστελές. Σήμερα περίπου το 10% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος παράγεται από υδροηλεκτρικά εργοστάσια. Αποτελεί στόχο για την ανθρωπότητα έως το έτος 2020 να διπλασιαστεί το ποσοστό της ενέργειας, που παράγεται από υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις.

Η υδραυλική ενέργεια περικλείει και την ενέργεια του κυματισμού και των ρευμάτων της παλίρροιας που συναντάμε στην θάλασσα. Είναι ένας σύγχρονος και τεχνολογικά νέος τομέας έρευνας, αλλά εάν αναλογιστούμε ότι το 70% της γης αποτελείται από θαλασσινό νερό μπορούμε να καταλάβουμε το μέγεθος της ενέργειας που μπορεί να παραχθεί.

Εκτός από τη θάλασσα η γη μας περιέχει τεράστιες ποσότητες ενέργειας μέσα της. Η *γεωθερμική ενέργεια* έχει συνδεθεί με την ανάπτυξη του πολιτισμού. Οι άνθρωποι χρησιμοποίησαν τα θερμά ύδατα, που προέρχονταν από τα έγκατα της γης στην αρχή για θερμά λουτρά και κατόπιν για την θέρμανση των αρχαίων πόλεων. Δημιουργούσαν κλειστά κυκλώματα ζεστού νερού που τα οδηγούσαν σε υπόγειες δεξαμενές και ζέσταιναν τα σπίτια τους. Σήμερα χώρες όπως η Ισλανδία, η Ρωσία και η Σκανδιναβία χρησιμοποιούν τις θερμές πηγές για την παραγωγή ενέργειας. Στην Ελλάδα στο νησί Μήλος και στην Νέα Καρβάλη Καβάλας υπάρχουν εργοστάσια παραγωγής θερμοηλεκτρικής ενέργειας.

Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ανήκει και η *βιομάζα*, η οποία αποτελείται από προϊόντα φυτικής ή δασικής προέλευσης που παράγονται με τη φωτοσύνθεση και έχουν σημαντικό ενεργειακό περιεχόμενο. Η βιομάζα αποτελεί μια μορφή ενέργειας

φιλικότατη προς το περιβάλλον, αλλά κατά την καύση της παράγονται ποσότητες καυσαερίων που περιέχουν CO₂ και έτσι συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επίσης η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας από βιομάζα μας προβληματίζει για το πώς θα πρέπει να κατανεμηθεί η αγροτική παραγωγή στη διατροφή των ανθρώπων και των ζώων αφενός και στην ενεργειακή αυτονομία αφετέρου.

Οι ανανεώσιμες πηγές (15,16,17) ενέργειας εμφανίζουν κάποια προβλήματα, που αφορούν στον βαθμό τεχνολογικής ανάπτυξης και αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως:

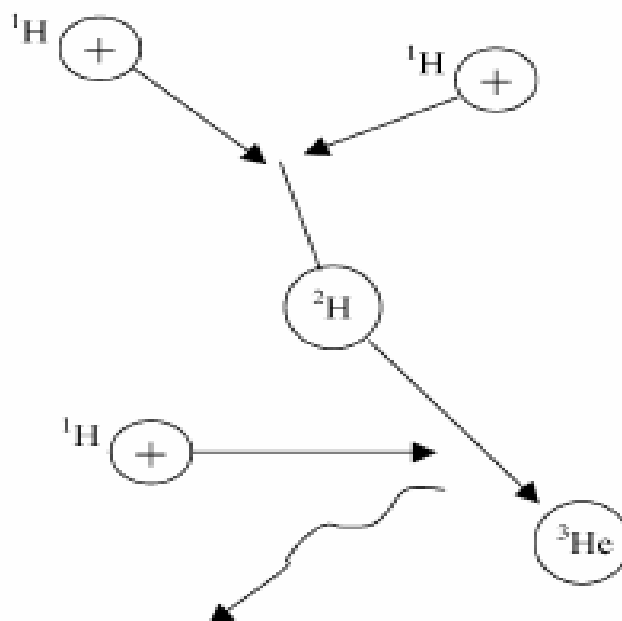
- Τα καιρικά φαινόμενα όπως η ανομβρία, το φαινόμενο του θερμοκηπίου επηρεάζουν την απόδοση των μονάδων παραγωγής. Υπάρχει άμεση επιρροή των καιρικών συνθηκών στις μονάδες παραγωγής ενέργειας, οπότε δεν υπάρχει σταθερή απόδοση ενέργειας
- Η παραγωγή ενέργειας είναι συνήθως μικρής ισχύος και απαιτούνται πολλαπλές και εκτεταμένες εγκαταστάσεις για την κάλυψη των αναγκών
- Το κόστος επένδυσης για την δημιουργία τέτοιων εγκαταστάσεων ξεπερνά κατά πολύ το αντίστοιχο των συμβατικών πηγών καυσίμων
- Επίσης υπάρχει χαμηλή διαθεσιμότητα κάποιων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανά περιοχή, γεγονός που αποτρέπει την χρησιμοποίησή τους, όσο και εάν φαίνονται ελκυστικές

Οι επιστήμονες ερεύνησαν(18,19) και ερευνούν την επίλυση των ποικίλων προβλημάτων που προκύπτουν από τη χρήση ΑΠΕ. Προσπάθησαν να καλύψουν την ασυνεχή παραγωγή ενέργειας των ανανεώσιμων πηγών με έναν ενδιάμεσο παράγοντα, που μετατρέπει την ασυνεχή παραγωγή ενέργειας, σε ενέργεια σταθερής ισχύος με την εύκολη μετατροπή, αποθήκευση και διανομή. Οι προτάσεις αυτές έφεραν στο προσκήνιο το υδρογόνο, που έχει τη δυνατότητα να μετατρέπει την ασυνεχή παραγωγή ενέργειας σε ενέργεια σταθερής ισχύος. Λόγω των ιδιοτήτων των ιδιοτήτων του ίσως αποτελέσει μια πιθανή συνεργιστική λύση στο ενεργειακό πρόβλημα.

1.3. Το Υδρογόνο

Σύμφωνα με υπολογισμούς(20,21,22) το 15,4% των ατόμων των ενώσεων όλων των στοιχείων του στερεού φλοιού της γης αποτελείται από υδρογόνο. Το υδρογόνο είναι το δεύτερο σε αφθονία στοιχείο στη φύση μετά το οξυγόνο.

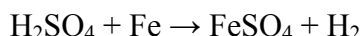
Έχει αποδειχθεί από την αστροφυσική(23) φασματοσκοπικά ό,τι η ατμόσφαιρα του ήλιου αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από υδρογόνο. Οι τεράστιες προεξοχές στην επιφάνεια του ήλιου αποτελούνται από υδρογόνο που καίγεται. Εκεί, στην επιφάνεια του ήλιου, λαμβάνει χώρα η αντίδραση σύντηξης του υδρογόνου, κατά την οποία δημιουργείται το αέριο Ήλιον και η οποία αποδίδει την ανεξάντλητη ηλιακή ενέργεια.



Σχήμα 1. Σύντηξη H σε He

1.3.1. Ιστορική αναδρομή

Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε (24,25) από τον **Paracelsus** (Filipe Aurelio Teofrastus Bombastus von Hohenheim 1493-1541 Ελβετία), ο οποίος το ανέφερε ως: «κροτούν αέριο» που προέκυπτε από την επίδραση θεικού οξέος σε ρινίσματα σιδήρου.



B Paracelsus

Αργότερα ο **Henry Cavendish** (1731-1810) πραγματοποίησε πειράματα (1766) με μέταλλα στα οποία επιδρούσε με αραιά οξέα οπότε παρήγαγε υδρογόνο. Επίσης το ανέφερε ως ένα από τα στοιχεία της ατμόσφαιρας.



H. Cavendish

Ο Priestley επίσης (1733-1804) ασχολήθηκε εκτεταμένα με την έρευνα των αερίων της ατμόσφαιρας και αναφέρθηκε στο υδρογόνο χωρίς όμως να το θεωρήσει κάποιο στοιχείο.

Ο πατέρας της σύγχρονης θερμοδυναμικής ο **Antoine Laurent Lavoisier** (1743-1794) με το βιβλίο του *Traité Élémentaire de Chimie*, (1789) συμπλήρωσε την έρευνα των προηγούμενων. Ονομάτισε στοιχεία όπως το Άζωτο, το Οξυγόνο και το Υδρογόνο (1783 το H_2). Η ονομασία του υδρογόνου προκύπτει από τη σύνθεση των ελληνικών λέξεων ύδωρ και γεννώ. Το υδρογόνο από το 1800 μέχρι και το 1900 χρησιμοποιήθηκε ως αεριοπόλης για φωτισμό και θέρμανση σε Αμερική και σε Ευρώπη. Το φωτιστικό αέριο ή φωταέριο είναι εύφλεκτο αέριο, που παράγεται από απόσταξη λιθάνθρακα και χρησιμοποιήθηκε για φωτισμό, θέρμανση και κίνηση ατμομηχανών. Αποτελείτο από υδρογόνο (50%) και από μονοξείδιο του άνθρακα (3 έως 6%) και το υπόλοιπο από μεθάνιο. Στην αγορά της Ελλάδας το πρωτοδιέθεσε στην Αθήνα μια γαλλική εταιρεία (1857).



A Lavoisier

Ο Βρετανός δικηγόρος Sir William Grove (1811–1896) μεταξύ των άλλων ήταν και ένας λαμπρός επιστήμονας. Το 1839 μετά από μακρόχρονη ενασχόληση του με την δημιουργία μπαταριών κλήθηκε από την τηλεγραφική εταιρεία του Λονδίνου

να παρουσιάσει την μπαταρία του, η οποία ήταν επαναστατική εφεύρεση για την εποχή της. Εφάρμοσε την θεωρία του Christian Friedrich Schoenbein (1838), ο οποίος σε μια συσκευή ηλεκτρόλυσης νερού αντέστρεψε την αντίδραση υδρόλυσης του νερού. Η αντιστροφή της ηλεκτρόλυσης του νερού κάτω από ορισμένες συνθήκες παρήγαγε ρεύμα. Η εφεύρεση του Grove η οποία συνέδεε τέτοιου τύπου συσκευές εν σειρά, προτιμήθηκε από την μπαταρία του Αλεξάντερ Βόλτα και χρησιμοποιήθηκε από τον τηλέγραφο της εποχής.



Sir W. Grove

Αργότερα οι Ludwig Mond και Charles Langer το 1889 προσπάθησαν να δημιουργήσουν την πρώτη βιομηχανική κυψέλη υδρογόνου.

Κυψέλες καυσίμου ονομάζονται όλες οι συσκευές, στις οποίες έχουμε ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας μετατροπής του οξυγόνου και του υδρογόνου προς νερό ενώ παράγονται ταυτόχρονα ηλεκτρισμός και θερμότητα.



Ludwig Mond

Παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από ένα καύσιμο (στην άνοδο) με την βοήθεια ενός οξειδωτικού παράγοντα (στην κάθοδο) σε μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρουσία ενός ηλεκτρολύτη. Είναι συστήματα που μετατρέπουν το καύσιμο σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Ο ηλεκτρισμός παράγεται με τη μορφή συνεχούς ρεύματος.

Παράλληλα με τους προαναφερθέντες πολλοί άλλοι επιστήμονες (26) ασχολήθηκαν με το υδρογόνο ο καθένας στο δικό του ερευνητικό πεδίο.

Το 1783 ο Jacques Alexander Cesar Charles εφευρέτης, και μαθηματικός χρησιμοποίησε υδρογόνο στο πρώτο αερόστατο, που κατασκευάστηκε και εκτελούσε μία πτήση διάρκειας μισής ώρας στα περίχωρα του Παρισιού.

Την ιδέα για χρήση του υδρογόνου στην αεροπλοΐα την ενστερνίστηκε ο Ferdinand Adolf August Heinrich Graf von Zeppelin καθώς και άλλοι από το 1880 και μετά.



Εικόνα 1. Το αερόστατο του Alexander Cesar Charles (1/12/1783 Παρίσι)

Στην περίοδο αυτή επετεύχθη κατασκευή αερόπλοιων αξιόλογου μεγέθους. Όμως το 1937 η πρώτη μεγάλη καταστροφή έλαβε χώρα στην Αμερική με το αερόστατο-αερόπλοιο Hindenburg στο Lake-wood του New Jersey (6-5-1937). Πολύ αργότερα αποδείχθηκε από μηχανικούς της NASA ότι ο στατικός ηλεκτρισμός και το εύφλεκτο ύφασμα του σκάφους σε συνδυασμό με τη μεγάλη ευφλεκτότητα του H_2 ήταν η αιτία του γνωστού ατυχήματος. Έκτοτε το υδρογόνο έπεσε σε περίοδο παρακμής μέχρι και το 1958, οπότε επαναχρησιμοποιήθηκε από την NASA ως καύσιμο στους πυραύλους, σπάζοντας έτσι τον πολυετή αποκλεισμό του. (Διαστημικά σκάφη Gemini και Apollo)

Στην δεκαετία του 1920 ο Rudolf Erren μετέτρεψε τον κινητήρα εσωτερικής καύσης,(27) ενός υποβρύχιου (Γερμανικά ναυπηγεία του Κίελου) προς κινητήρα υδρογόνου. Η μέθοδος παραμένει μυστική ακόμη και σήμερα.

Το 1959 ο Francis Thomas Bacon (1904-1992) κατασκεύασε την πρώτη κυνέλη καυσίμου συνεχούς ροής αέρα και υδρογόνου.



Thomas Bacon

Το 1970 ο John O M Bockris (Χημικός καθηγητής στο Πανεπιστήμιο της Pennsylvania ΗΠΑ) παρουσίασε μικρής κατανάλωσης εναλλακτικές μορφές ενέργειας προς παραγωγή H_2 και εισάγαγε την νέα του πρόταση για «Οικονομία Υδρογόνου» (Hydrogen Economy). Η ιδέα του για μια οικονομία, η οποία θα στηρίζεται στο υδρογόνο δεν ήταν πρωτόκουστη στην κοινωνία των επιστημόνων. Συζητήσεις και αναφορές υπάρχουν και από τον J.S Haldane ήδη από το 1923.

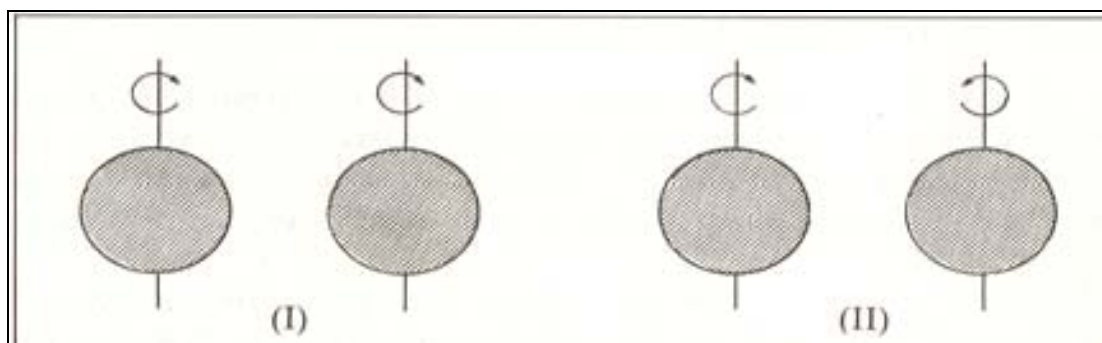
Το υδρογόνο παρουσιάζει διαχρονικό ενδιαφέρον για τους επιστήμονες. Την ιδιαίτερη αυτή θέση που κατέχει ανάμεσα στα υπόλοιπα στοιχεία την οφείλει στις φυσικοχημικές του ιδιότητες.

1.3.2.Φυσικές Ιδιότητες

Το μόριο του υδρογόνου (28,29,30) αποτελείται από δύο άτομα ενωμένα με σ δεσμό. Το μοριακό υδρογόνο είναι αέριο άχρωμο, άγευστο εξαιρετικά εύφλεκτο και ελαφρότερο από κάθε άλλο χημικό στοιχείο με σημείο ζέσεως $20\text{ }^{\circ}\text{K}$. Το σημείο τήξεως του υδρογόνου είναι $13,95\text{ }^{\circ}\text{K}$. Έχει ειδική λανθάνουσα θερμότητα τήξεως 28 Kcal/mol και θερμότητα διαστάσεως $102,5\text{ Kcal/mol}$. Ο ατομικός όγκος του είναι

$14.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και η πυκνότητα του αερίου στις κανονικές συνθήκες είναι 0.08988 g/cm^3 δηλαδή είναι ελαφρύτερο από τον αέρα.

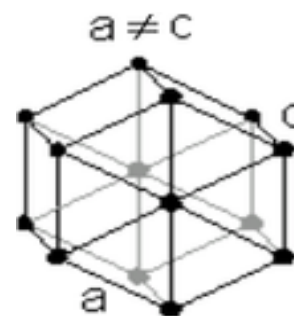
Οι πυρήνες των ατόμων του υδρογόνου στο μόριο του έχουν ξεχωριστό spin. Λαμβάνοντας υπόψη το spin των πυρήνων αυτών διακρίνουμε δύο ισομερείς μορφές πυρήνων υδρογόνου, το όρθο- και το πάρα- υδρογόνο. Το όρθο-υδρογόνο είναι το υδρογόνο με παράλληλο spin πυρήνων, ενώ το πάρα- υδρογόνο είναι αυτό με αντιπαράλληλο spin. Το κοινό υδρογόνο στη συνήθη θερμοκρασία είναι μίγμα τριών όγκων όρθο- και ενός όγκου πάρα- υδρογόνου. Όσο όμως η θερμοκρασία του κατέρχεται, η ποσότητα του πάρα-υδρογόνου αυξάνει σε βάρος του όρθο-.



Σχήμα 2 . Οι ισομερείς όρθο(I) και πάρα (II) μορφές του μορίου του υδρογόνου

Το υδρογόνο κρυσταλλώνεται σε δεκαοκταεδρική δομή. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ίση με $4 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{S}$. Τα ισότοπα του ατόμου του υδρογόνου το ^2H δευτέριο και το ^3H τρίτιο. Το δευτέριο λαμβάνεται από την ηλεκτρόλυση του νερού σε αναλογία 1/6000. Δίνει περισσότερο αδρανείς ενώσεις (μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης).

Το τρίτιο είναι προϊόν του δευτερίου μέσα σε κύκλοτρο. Το τρίτιο το συναντάμε σε αναλογία 1/10000 άτομα υδρογόνου. Χρησιμοποιείται ως ιχνηλάτης στην ραδιοχρονολόγηση με ημιπερίοδο ζωής τα 12,4 έτη.



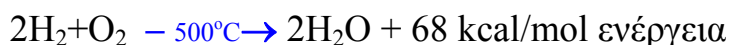
Σχήμα 3 . Κρυσταλλική δομή του υδρογόνου απαντάται στους 13,95 K ή στους $-259,17 \text{ } ^\circ\text{C}$

1.3.3.Χημικές Ιδιότητες

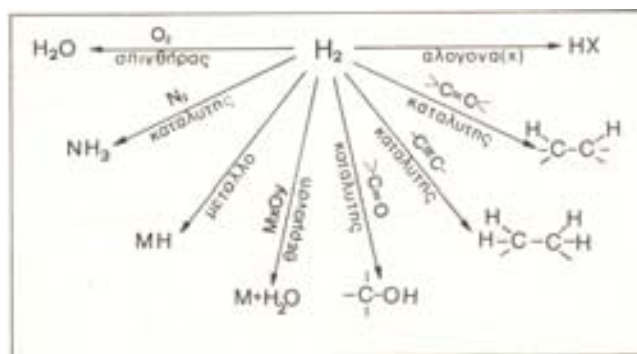
Το μόριο του υδρογόνου είναι διατομικό και ο σ δεσμός ανάμεσα σε όμοια άτομα μικρής ατομικής ακτίνας είναι αρκετά ισχυρός. Απαιτείται αρκετή ποσότητα ενέργειας(31,32,33) για την διάσπαση του, την δημιουργία των αντίστοιχων ατόμων και την αντίδραση αυτών με άλλα στοιχεία. Η ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση είναι :



Η πιο χαρακτηριστική αντίδραση του υδρογόνου είναι η καύση του. Το αέριο υδρογόνο παρουσία φλόγας ενώνεται με το οξυγόνο προς σχηματισμό νερού ως εξής:



Σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία καταλύτη το H_2 μπορεί να ενεργοποιηθεί και να δώσει πληθώρα αντιδράσεων με άλλα χημικά στοιχεία και χημικές ενώσεις.



Σχήμα 4. Οι αντιδράσεις του Υδρογόνου

Τα άτομα του υδρογόνου σχηματίζουν πάρα πολλές ομοιοπολικές ενώσεις. Είναι δυνατόν ο ομοιοπολικός δεσμός να εμφανίσει κάποια πόλωση λόγω διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας του υδρογόνου και των άλλων στοιχείων. Επίσης με τα πολύ ισχυρά ηλεκτραρνητικά χημικά στοιχεία δίνει ιοντικούς δεσμούς όπως με π.χ με το χλώριο στο υδροχλωρικό οξύ. (H^+Cl^-).

Σημαντική ιδιότητα του υδρογόνου είναι η δημιουργία ασθενών διαμοριακών δεσμών Wan der Waals μεταξύ ατόμων υδρογόνου και κάποιων από τα στοιχεία οξυγόνο (O), άζωτο (N) και φθόριο (F). Τα ηλεκτραρνητικά αυτά άτομα έλκουν τα ηλεκτρόνια προς το μέρος τους και εμφανίζουν ελάχιστη αύξηση του αρνητικού φορτίου του μορίου στην περιοχή τους. Αντίστοιχα το άτομο του υδρογόνου χάνει τμήμα του ηλεκτρονιακού του νέφους και εμφανίζεται ελαφρώς θετικά φορτισμένο. Σε επίπεδο μορίου η μετακίνηση του ηλεκτρονικού νέφους το εμφανίζει ως δίπολο.

Τα δίπολα μόρια προσανατολίζονται, είτε μεταξύ τους, είτε με άλλα δίπολα μόρια μέσα σε αντίστοιχους πολικούς διαλύτες και δημιουργούν μεταβολές στις φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων. Οι δεσμοί αυτοί επειδή εμφανίζονται στα άτομα του H_2 ονομάζονται δεσμοί υδρογόνου. Τα μόρια του DNA και RNA τα οποία είναι μακρομόρια εμφανίζουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου στους οποίους αποδίδεται η ελικοειδής δομή τους.



Εικόνα 1. Ελικοειδής δομή του DNA

1.4. Το υδρογόνο μια υποσχόμενη λύση στο ενεργειακό πρόβλημα

Οι ιδιαιτερότητες του υδρογόνου στις φυσικοχημικές του ιδιότητες το καθιστούν δύσκολο στον χειρισμό και στην αποθήκευση του. Εμπειρία στην διαχείριση του υδρογόνου υπάρχει λόγω της μακρόχρονης χρήσης του στο διάστημα, ως καύσιμου των προωθητικών πυραύλων στα διαστημόπλοια, και μάλιστα χωρίς να δημιουργηθούν ανυπέρβλητα προβλήματα. Βεβαίως η αεροδιαστημική τεχνολογία δεν άντεξε το οικονομικό βάρος και παραλίγο να καταρρεύσει, γεγονός το οποίο δεν βοηθά στην γενίκευση της χρήσης υγρού υδρογόνου. Ασφαλώς υπάρχει μία πρώτη τεχνολογία για την χρήση του σε αεροπλάνα αλλά για άλλα μέσα μεταφοράς η χρήση του είναι ακόμη μακρινή(33)

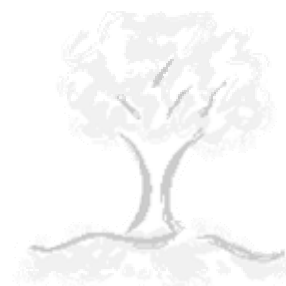
Το υδρογόνο θεωρείται(34,35) πάντως ένα ιδιαίτερο ή μοναδικό στοιχείο λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του και πιθανώς να μπορεί να αναλάβει μία αντίστοιχα μοναδική θέση στην μελλοντική ενεργειακή σκηνή. Είναι δυνατό, με την ανάπτυξη των νέων πηγών ενέργειας, να αποκτήσει σημαίνοντα ρόλο στη μεταφορά ενέργειας, αλλά και στην αποθήκευση της. Το ιδιαίτερο αυτό καύσιμο με τις διαφορετικές του ιδιότητες μπορεί να αναδειχθεί σε ένα καθαρό και οικολογικό ενεργειακό παράγοντα για την βεβαρημένη γήινη ατμόσφαιρα. Ενδεικτικώς αναφέρουμε ότι το υδρογόνο ως χημικό και ως μεταφορέας ενέργειας έχει τελείως άλλη κλίμακα οικονομικών προβλημάτων ανάπτυξης.

Υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές στον τρόπο παραγωγής υδρογόνου από συμβατικά καύσιμα και από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η κατανάλωση του υδρογόνου ως καυσίμου είναι δυνατή στις κυψέλες υδρογόνου. Ο κυψέλες έχουν ήδη δώσει την δυνατότητα φορητής ενέργειας, αλλά και ενέργειας κίνησης οχημάτων.

Η κατανάλωση υδρογόνου σήμερα καλύπτει μόνο το 2% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας, γεγονός που οφείλεται σε προβλήματα τεχνολογίας που δεν έχουν ακόμη επιλυθεί.



2. Τεχνολογίες Παραγωγής Υδρογόνου



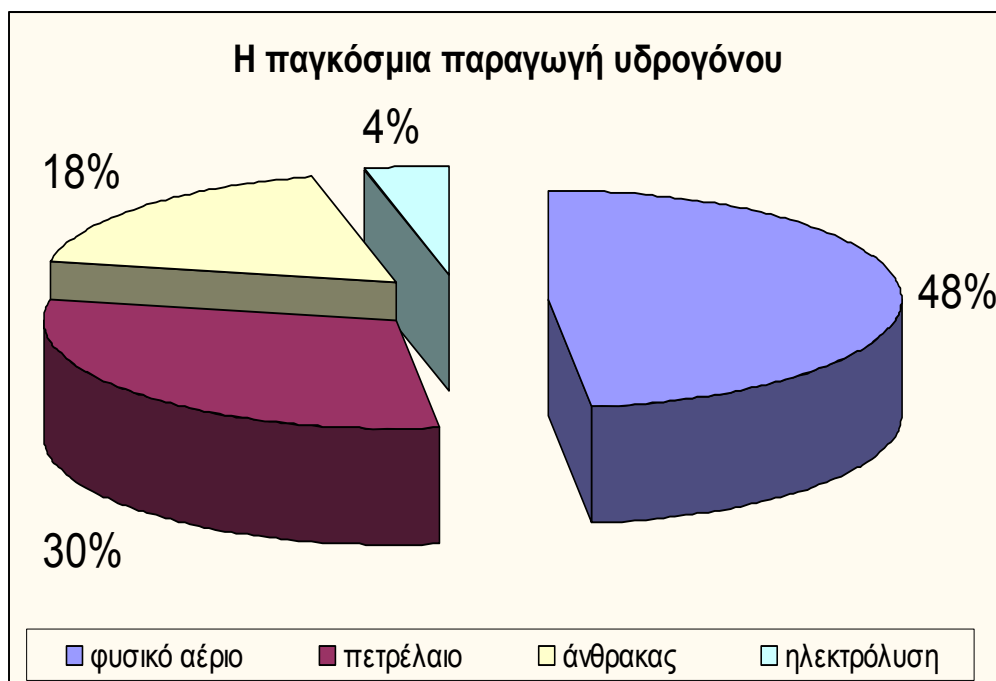
2. Τεχνολογίες παραγωγής Υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί ένα από τα περισσότερα διαδεδομένα στοιχεία της φύσης, αλλά δεν απαντάται σε στοιχειακή μορφή. Σε καθαρή μορφή το υδρογόνο παράγεται από ενώσεις, οι οποίες το περιέχουν σε σημαντική αναλογία όπως βιομάζα, υδρογονάνθρακες και νερό. Ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου δαπανάται και διαφορετική ποσότητα ενέργειας. Η σύγχρονη επιστήμη έχει αναπτύξει μια ποικιλία μεθόδων παραγωγής υδρογόνου.(36,37,38)

Οι μέθοδοι παραγωγής του ανάλογα με το είδος της ενέργειας που χρησιμοποιούν για την απομόνωση του αερίου H_2 κατατάσσονται σε θερμικές, ηλεκτρολυτικές και φωτολυτικές.

Οι επιστήμονες εστιάζουν την προσοχή τους σε μεθόδους παραγωγής υδρογόνου οικονομικά συμφέρουσες και φιλικές προς το περιβάλλον.

Η κυρίαρχη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου στην βιομηχανία χρησιμοποιεί το φυσικό αέριο (48%). Ακολουθούν τα προϊόντα πετρελαίου (30%), μέθοδοι παραγωγής που βασίζονται στον άνθρακα (18%) και οι ηλεκτρολυτικές μέθοδοι σε ελάχιστο ποσοστό (4%). Τα δεδομένα εμφανίζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5. Παγκόσμια κατανομή παραγωγής H_2

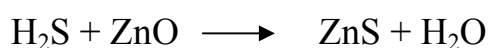
2.1. Θερμική διαδικασία

2.1.1. Αναμόρφωση φυσικού αερίου με διαβίβαση υδρατμών (Πυρόλυση φυσικού αερίου)

Η μεγαλύτερη βιομηχανικά παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου σήμερα προέρχεται από την οξειδωτική διαδικασία της αναμόρφωσης ελαφρών υδρογονανθράκων.(39) Η αναμόρφωση *φυσικού αερίου* είναι η πλέον σημαντική και ευρείας χρήσεως παραγωγική διαδικασία. Οι τιμές παραγωγικής ικανότητας ξεκινούν από λιγότερο από ένα τόνο H_2 /ώρα για τις μικρές περιφερειακές μονάδες και μπορούν να αποδώσουν έως και 100 τόνους H_2 /ώρα στις μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής αμμωνίας.

Η διαδικασία της αναμόρφωσης φυσικού αερίου περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

Αρχικά το μίγμα του μεθανίου οδηγείται σε ένα θάλαμο, όπου λαμβάνει χώρα αποθείωση, διότι η παρουσία του θείου δηλητηριάζει τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Οι θειο-οργανικές ενώσεις (θειόλες, μερκαπτάνες) μετατρέπονται σε υδρόθειο με υδρογόνωση και με καταλύτη Mo (μολυβδαίνιο) ή Co (κοβάλτιο) στους 290-300 °C. Ακολουθεί υδρογέννεση με την διαβίβαση του αερίου υδρόθειου σε στρώμα οξειδίου του κασσίτερου στους 340-390 °C . Όπως στην αντίδραση:



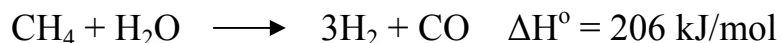
Στην ιδιαίτερη περίπτωση παρουσίας αλογονιδίων στο φυσικό αέριο (χλωριδίων πιο συχνά) χρησιμοποιείται παράλληλα και πλέγμα αλουμινίου για την καταλυτική κατακράτηση τους.

Στη συνέχεια ακολουθεί διαδικασία απομάκρυνσης των υδρογονανθράκων με δύο ή περισσότερα άτομα άνθρακα, που περιέχονται στο φυσικό αέριο. Οι υδρογονάνθρακες με δύο ή περισσότερα άτομα άνθρακα, όταν είναι παρόντες, αντιδρούν εύκολα παρουσία του καταλύτου της αναμόρφωσης και διασπώνται δημιουργώντας ένα στρώμα κωκ (μορφή άνθρακα) πάνω από τον καταλύτη, το οποίο τον απενεργοποιεί. Η ποσότητα των υδρογονανθράκων αυτών μπορεί να υπερβεί και το 10% στο φυσικό αέριο (40). Η απομάκρυνση τους γίνεται με την διαδικασία της

προ-αναμόρφωσης. Η *προ-αναμόρφωση* μετατρέπει τα άτομα των υδρογονανθράκων σε CH₄ και CO_x μέσα σε έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα κοντά στην τροφοδοσία στους 300-525 °C πάνω σε πλέγμα αλουμίνας, που φέρει στην επιφάνεια του νικέλιο. Έτσι αυξάνεται και το πλήθος των καυσίμων, που μπορούν να αναμορφωθούν, ενώ μειώνεται ταυτόχρονα και η αναλογία του υδραερίου/άνθρακα, που παράγει η μονάδα αναμόρφωσης με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης.

Το επεξεργασμένο πλέον φυσικό αέριο αναμιγνύεται με ατμό σε πίεση 2,6 MPa και τα αέρια θερμαίνονται στους 500 °C και εισάγονται στον αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης. Το μίγμα οδηγείται σε νικέλιους σωλήνες με υπόστρωμα Al₂O₃ (ή MgO, SiO₂, ZrO₂) που δρουν και ως καταλύτες. Εκτός από Ni (με μορφή οξειδίου) μπορεί σαν καταλύτης να χρησιμοποιηθεί Ru>Rh>Ir>Ni>Pt>Pt. Τα μεταβατικά αυτά στοιχεία είναι ίσως πιο δραστικά από το νικέλιο, αλλά και πιο ευπαθή στην δημιουργία καταλυτικού στρώματος κωκ και επίσης αντιοικονομικά για βιομηχανική χρήση.

Οι νικέλινοι σωλήνες θερμαίνονται εξωτερικά στους 850 - 900 °C και το μίγμα μετατρέπεται προς CO και H₂ όπως στην αντίδραση:



Η αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη και εφόσον συμμετέχουν αέρια ευνοείται από χαμηλή πίεση. Στην πράξη χρησιμοποιούνται 2,5 όγκοι H₂O με 3 όγκους CH₄ προς αποφυγήν δημιουργίας στρώματος κωκ πάνω στον καταλύτη, είτε από διάσπαση μεθανίου προς υδρογόνο και άνθρακα, είτε από την μεγάλη ποσότητα CO ως εξής:

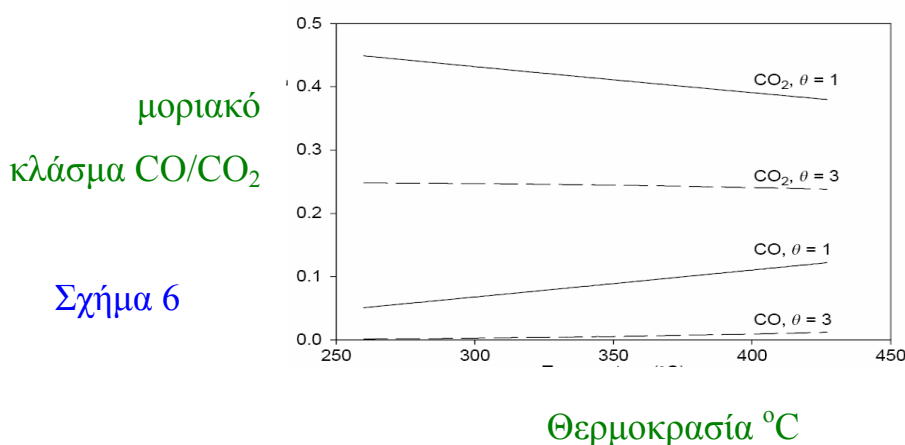


Οι νικέλινοι σωλήνες-καταλύτες, που χρησιμοποιούνται ως δοχεία αντιδράσεως έχουν μήκος περίπου 15 μέτρων και διατομή 12 εκατοστών. Τοποθετούνται μέσα σε ένα είδος κυλινδρικού φούρνου με πολλαπλούς καυστήρες κατά μήκος της διαδρομής. Το φυσικό αέριο εισέρχεται με θερμοκρασία 450-650 °C και εξέρχεται αναμορφωμένο στους 700-950°C. Το μίγμα στην εξαγωγή του περιέχει H₂, CO, ατμούς και περίπου 4% μεθάνιο που δεν αντέδρασε. Η θερμοκρασία από τους 800-900°C μειώνεται γρήγορα στους 350°C και το μίγμα οδηγείται στους

αντιδραστήρες αναμόρφωσης υδραερίου, όπου το CO αντιδρά με τον ατμό καταλυτικά και δίνει CO₂ και επιπλέον H₂ σύμφωνα με την αντίδραση (water-gas shift reaction):



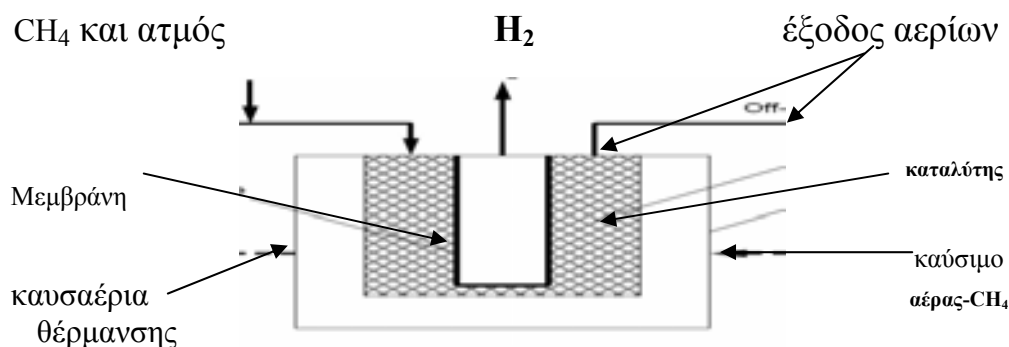
Η αντίδραση είναι εξώθερμη και ευνοείται από τη μείωση της θερμοκρασίας. (το διοξείδιο του άνθρακα αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας.) Το σχήμα δείχνει την μεταβολή του κλάσματος CO/CO₂ σε σχέση με την θερμοκρασία.



Στην πράξη για την αύξηση της απόδοσης σε υδρογόνο χρησιμοποιούνται σε σειρά δύο αντιδραστήρες αναμόρφωσης υδραερίου. Ο πρώτος αντιδραστήρας είναι υψηλής θερμοκρασίας και λειτουργεί με καταλύτη κράμα σιδήρου (90-95 % Μαγνητίτη) χρώμιου (Cr₂O₃ χρώμια) στους 340 - 360 °C. Ο αντιδραστήρας χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργεί στους 200 - 300 °C με καταλύτη, ο οποίος αποτελείται από CuO (15-30%), ZnO (30-60%), και Al₂O₃ (10-40%). Οι αναλογίες των στοιχείων μεταβάλλονται ανάλογα με την θερμοκρασία. Με την χρήση των δύο αντιδραστήρων το 92% του CO μετατρέπεται προς υδρογόνο, ενώ το τελικό προϊόν περιέχει λιγότερο από 0,1 % μονοξείδιου του άνθρακα.

Το τελικό μίγμα προκειμένου να κατακρατηθεί το διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται σε σειρά διαλυτών που περιέχουν μόνο-αιθανολαμίνη, νερό, διάλυμα αμμωνίας, διάλυμα ανθρακικού καλίου και μεθανόλης. Το τελικό μίγμα μετά από τη διαβίβαση σε μόνο –αιθανολαμίνη περιέχει κάτω από 100 ppm διοξείδιου του άνθρακα και η απόδοση σε H₂ αγγίζει το 70%.

Η απόδοση της αντίδρασης αναμόρφωσης μεθανίου κατά γενική ομολογία αυξάνει με την προσθήκη μεμβράνης η οποία εκλεκτικά απομακρύνει το υδρογόνο από τον χώρο της αντίδρασης. (Αρχή του Le Chatelier's). Οι πολύ λεπτές μεμβράνες αποτελούνται από Pd ή Pd/Ag ή από κράματα Pd . Το παρακάτω σχήμα δείχνει την διάταξη αντιδραστήρα, που χρησιμοποιεί H₂-εκλεκτική μεμβράνη.



Σχήμα 7. Αντιδραστήρας μεμβράνης

Τα πλεονεκτήματα του αντιδραστήρα που χρησιμοποιεί εκλεκτική μεμβράνη είναι:

- 🕒 Δεν υπάρχει περιορισμός στην ποσότητα του παραγόμενου H₂
- 🕒 Εμφανίζει αυξημένη απόδοση μετατροπής (κατά περίπου ~7%) CH₄ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (400-600 °C)
- 🕒 Υπάρχει ξεχωριστή έξοδος από τον αντιδραστήρα για το H₂ και για το CO₂
- 🕒 Δεν χρειάζεται επιπρόσθετος μετατροπέας του CO προς CO₂
- 🕒 Ο αντιδραστήρας είναι πιο απλός και πιο συμπαγής.

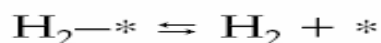
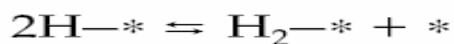
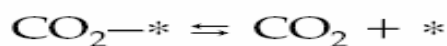
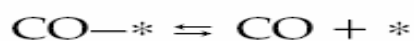
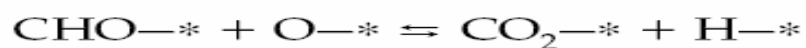
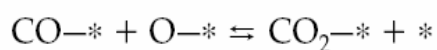
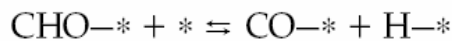
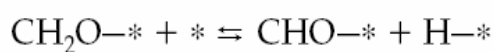
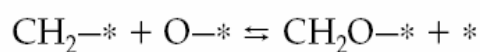
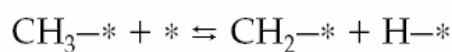
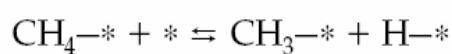
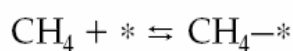
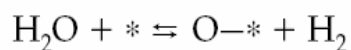
Ένας άλλος τρόπος καθαρισμού του τελικώς παραγόμενου υδρογόνου είναι με απορρόφηση υπό πίεση του αιωρήματος των καυσαερίων του διοξειδίου του άνθρακα αλλά και όλων των ακαθαρσιών της αντίδρασης (Pressure swing adsorption). (41). Συγκεκριμένα τα καυσαέρια μαζί με το υδρογόνο οδηγούνται υπό πίεση 4 Μpa σε κατάλληλο απορροφητικό υπόστρωμα (μοριακός ηθμός ή ενεργός άνθρακας). Εκεί κατακρατούνται εκλεκτικά όλα τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα και το καθαρό υδρογόνο διαπερνά το σύστημα. Η απόδοση σε καθαρότητα του υδρογόνου είναι 99,99 %, ενώ σε βιομηχανική κλίμακα αγγίζει σταθερά το 90%. Το απορροφητικό υπόστρωμα είναι σαν κλίνη (παραλληλεπίπεδα ή κυλινδρικά στρώματα ενεργού

άνθρακα) και σε βιομηχανικές εφαρμογές μπορεί να υπάρχουν και δώδεκα στοιχεία σε σειρά όπως στην εικόνα.



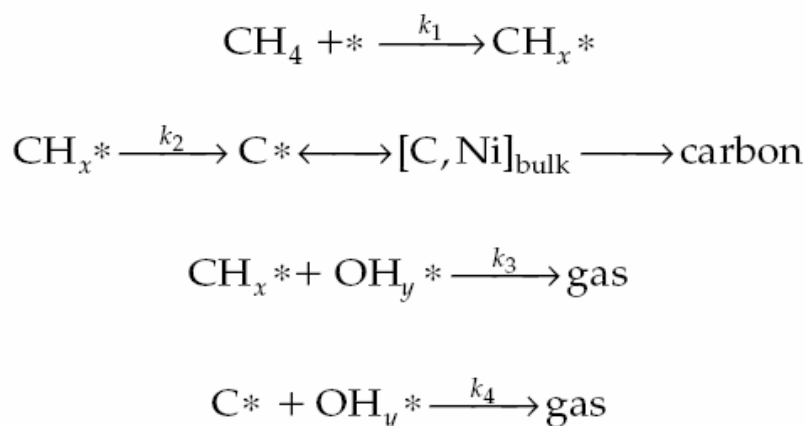
Εικόνα 2. Τμήμα εργοστασίου H_2 όπου γίνεται Pressure swing adsorption στις ΗΠΑ διακρίνεται η κλινοειδής σε σειρά διάταξη των υποστρωμάτων

Η **κινητική της αντίδρασης** αναμόρφωσης μεθανίου είναι ένα θέμα που απασχολεί αρκετά τους επιστήμονες. Οι επικρατέστερες οι απόψεις είναι του Xu και Froment (41) με μηχανισμό βασισμένο στη θεωρία των Langmuir - Hinshelwood και μηχανισμό αντίδρασης όπως στο σχήμα 8. Όπου το * - συμβολίζει το ενεργό υπόστρωμα.



Σχήμα 8. Μηχανισμός αναμόρφωσης μεθανίου κατά
Langmuir - Hinshelwood

Επίσης οι Rostrup-Nilsen έχουν αρκετά επιμείνει σε έναν διαφορετικό μηχανισμό αναμόρφωσης μεθανίου με καταλύτη Ni ο οποίος έχει ως εξής: (σχήμα 9)



Σχήμα 9 Μηχανισμός αναμόρφωσης μεθανίου κατά

Rostrup-Nilsen. Το * - συμβολίζει το ενεργό υπόστρωμα.

Από την δεκαετία 1960 (42) και μετά υπήρξε περίσσειμα σε Νάφθα. Ως *νάφθα* χαρακτηρίζεται κυρίως το ακάθαρμο πετρέλαιο καθώς και διάφορα κλάσματα λιθανθρακόπισσας, τα οποία περιέχουν κυρίως ξυλόλιο και άλλα ανώτερα ομόλογα. Νάφθα είναι το κλάσμα της απόσταξης του αργού πετρελαίου που βρίσκεται μεταξύ της βενζίνης και της κηροζίνης. Το κλάσμα αυτό αποτελείται κυρίως από αλκάνια με 5 έως 9 άτομα άνθρακα. Η επεξεργασία της αναμόρφωσης της νάφθας είναι παρόμοια με αυτήν του φυσικού αερίου. Το μίγμα της νάφθας οδηγείται σε νικελίνους σωλήνες θερμαινόμενους εξωτερικά και παράγει μίγμα H_2 , CO , CO_2 , CH_4 και ατμού. Το τελικό μίγμα είναι πιο πλούσιο σε προϊόντα άνθρακα λόγω της σύνθεσης της νάφθας, γι' αυτό χρειάζεται να υπάρχουν κάποιες διαφοροποιήσεις στις μονάδες παραγωγής υδρογόνου, με αναμόρφωση νάφθας, ως εξής:

- Να λειτουργεί ένα πιο αποτελεσματικό σύστημα αποθείωσης,
- Να υπάρχει εξειδικευμένο σύστημα σωληνώσεων (λόγω σχηματισμού κωκ-άνθρακα) και ειδικό σύστημα εκκίνησης της αντίδρασης,
- Να υπάρχουν λιγότεροι σωλήνες αναμόρφωσης για την ποσότητα του υδρογόνου σε ίση όμως ποσότητα παρεχόμενης θερμότητας, διότι η νάφθα απαιτεί περισσότερη θερμική ενέργεια για την παραγωγή ίδιου φορτίου H_2 .
- Καλύτερο και περισσότερο βελτιωμένο σύστημα συλλογής CO_2 .

2.1.2. Μερική οξείδωση μεθανίου, προπανίου, αιθανόλης, βενζίνης (ελαφρών υδρογονανθράκων)

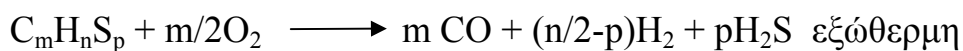
Η μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων είναι ένας μεγάλος και εμπορικός τομέας παραγωγής υδρογόνου.(42,43). Η μερική οξείδωση επιτυγχάνεται με την αντίδραση του υδρογονάνθρακα (καυσίμου) με ορισμένη ποσότητα οξυγόνου (ή αέρα) η οποία δεν επαρκεί για την πλήρη οξείδωση και μετατρέπει το καύσιμο σε μίγμα CO και H₂ (υδραέριο). Η μερική οξείδωση είναι μια εξώθερμη διαδικασία που αποδίδει όμως λιγότερο υδρογόνο ανά μονάδα, συγκρινόμενη με τη μέθοδο αναμόρφωσης μεθανίου. Τα προϊόντα πρέπει να οδηγηθούν προς επεξεργασία στους αντιδραστές αναμόρφωσης υδραερίου, όπου το CO αντιδρά με τον ατμό καταλυτικά και δίνει CO₂ και επιπλέον H₂ σύμφωνα με την αντίδραση (water-gas shift reaction):



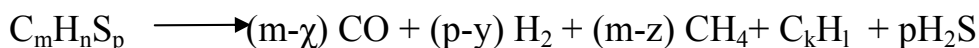
Η μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων μπορεί να γίνει χωρίς καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες και καταλυτικά σε χαμηλότερες. Η *μη καταλυτική μερική οξείδωση υδρογονανθράκων* λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 1100 - 1500 °C και μπορεί να χρησιμοποιήσει ως καύσιμο οποιονδήποτε υδρογονάνθρακα (βαρειά κατάλοιπα διυλιστηρίων τα οποία περιέχουν θειώδη και βαρειά μέταλλα π.χ Ni και V ακόμη και άνθρακα). Συνήθως τα βαρειά κατάλοιπα των υδρογονανθράκων είναι αντιοικονομικά και περιβαλλοντικά ασύμφορα (εξαιτίας των εκπομπών NO_x και SO_x) στη δε αναβάθμιση τους με μερική οξείδωση παράγουν σχετικά επαρκείς και βιώσιμες οικονομικά ποσότητες υδρογόνου.

Οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

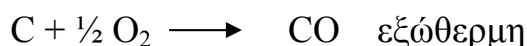
- Μερική οξείδωση βαρέων πετρελαϊκών θειούχων ενώσεων:



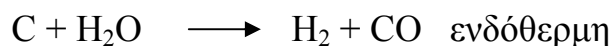
- Διάσπαση των βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων ενδόθερμα:



- Ατελής καύση άνθρακα (κωκ):



- Εξαερίωση κωκ :

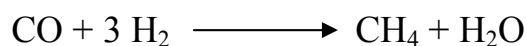


Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι αντιδράσεις αυτές ακολουθούνται από water-gas shift reaction (WGS) προς αύξηση της απόδοσης του προϊόντος.

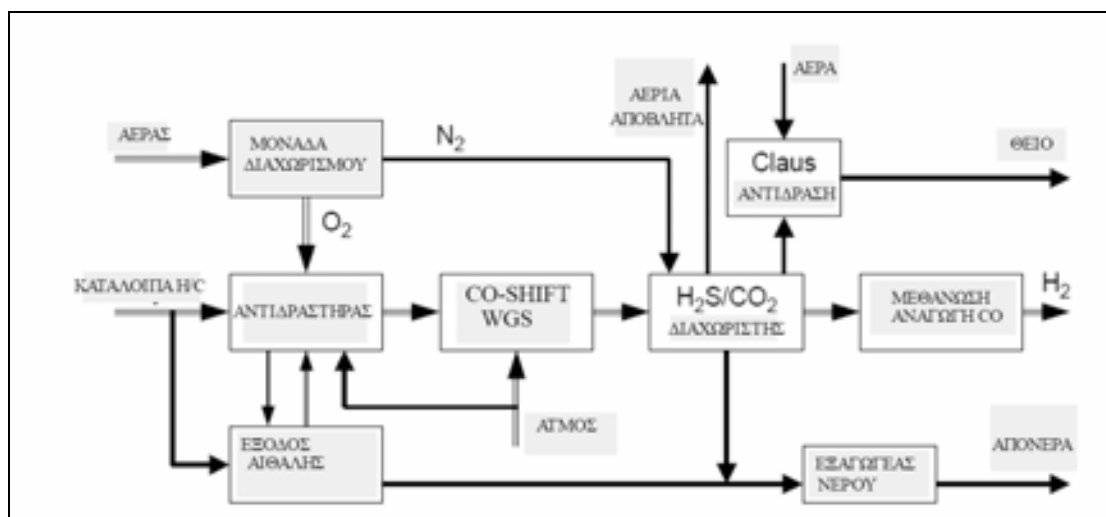
Η διαδικασία λειτουργίας έχει ως εξής. Αρχικά το καύσιμο υγροποιείται, προθερμαίνεται και εισέρχεται στον καυστήρα. Ακολουθεί νεφελοποίηση με ατμό και κατόπιν προκαλείται ατελής καύση σε κατάλληλο καυστήρα. Το οξυγόνο της καύσης 95% v/v τροφοδοτείται από μονάδα που διαχωρίζει το οξυγόνο του αέρα (ASU). Η τυπική θερμοκρασία λειτουργίας του είναι μεταξύ 1250-1500 °C και η πίεση κυμαίνεται από τρία έως 12 MPa. Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στην προσαρμογή των συνθηκών ανάλογα προς τα παραπροϊόντα που θέλει να λάβει αυτός που ελέγχει την αντίδραση.

Εκτός από την τροφοδοσία σε καύσιμο και O_2 υπάρχει ο αντιδραστήρας που αποδίδει αιθάλη (~2%) και CO , H_2 , CO_2 , H_2O . Η αιθάλη συγκεντρώνεται (μέσα από υπάρχοντα εκεί απόνερα) και ανατροφοδοτεί την καύση. Τα υπόλοιπα στοιχεία (νερό, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα) προωθούνται για καταλυτική μετατροπή τους πάνω από ειδικευμένο καταλύτη $Mo-Co$, ο οποίος αντέχει στην επαφή με τις θειούχες ενώσεις (δεν απενεργοποιείται). Το νερό που περισσεύει και από αυτή τη διεργασία συμπυκνώνεται και ανακυκλώνεται. (Βλέπε διάγραμμα ροής). Στο σημείο αυτό η σύνθεση του μίγματος περιλαμβάνει 30% vol CO_2 περίπου 1% vol H_2S και 0.5% vol CO (σε ισορροπία με το H_2). Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι αναγωγικές στο τελικό στάδιο γι' αυτό και οι περισσότερες θειούχες ενώσεις μετατρέπονται προς υδρόθειο. Το H_2S και το CO_2 απομακρύνονται από τον ατμό με

διαδικασία εκλεκτικής απορρόφησης (ανάκτηση) και με διαλύτη μεθανόλη. Ακολουθεί η απομάκρυνση πρώτα του H_2S και κατόπιν του CO_2 με την βοήθεια του αζώτου (αδρανές αέριο) που προέρχεται από την μονάδα παραγωγής οξυγόνου. Το τελικό και λιγοστό CO που απομένει ανάγεται με υδρογόνο σε μεθάνιο ως εξής (methanation) :

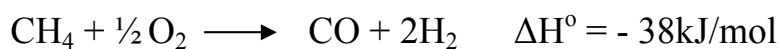


Το τελικό ελάχιστο νερό απομακρύνεται με απορρόφηση και προκύπτει καθαρό και στεγνό H₂ κατά 98,6 % v/v σε πίεση 5 Μρα. Η θερμική απόδοση στην διαδικασία υπολογίζεται περίπου 69,5%.

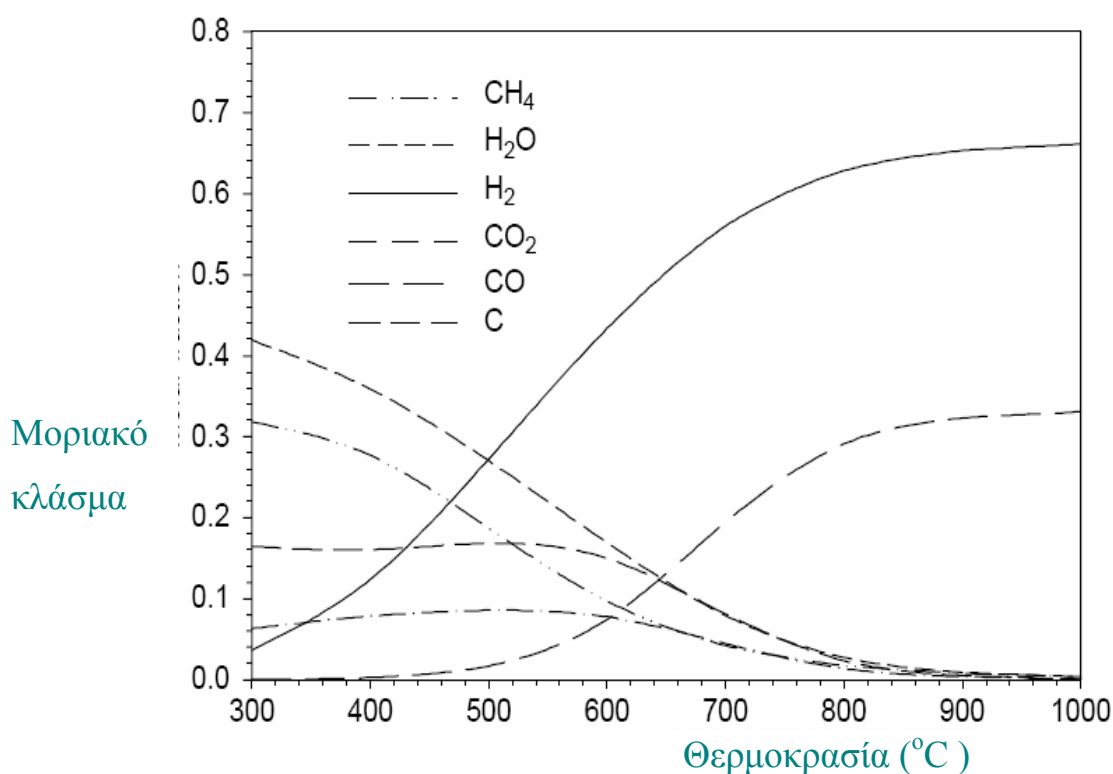


Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής μη καταλυτικής μερικής οξείδωσης υδρογονανθράκων

Η καταλυτική μερική οξείδωση υδρογονανθράκων γίνεται με ετερογενή κατάλυση με χρήση O_2 (ή αέρα) ως οξειδωτικού παράγοντα. Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων μικρού και μεγαλύτερου μοριακού βάρους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη, αλλά στην βιβλιογραφία συναντάμε συνήθως το μεθάνιο ως πρώτη ύλη. Η αντίδραση έχει ως εξής:



Η αντίδραση είναι εξώθερμη οπότε ευνοείται από την μείωση της θερμοκρασίας και έχει μελετηθεί αρκετά. Το σχήμα αναδεικνύει τη επίδραση της θερμοκρασίας στα μοριακά κλάσματα των προϊόντων. Εδώ φαίνεται και η απόλυτη μετατροπή του μεθανίου προς το αέριο της σύνθεσης σε θερμοκρασία 800 °C.

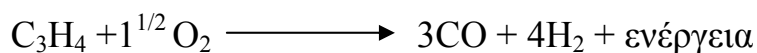


Σχήμα 11. Μοριακό κλάσμα αντιδρώντων και προϊόντων στην καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου.

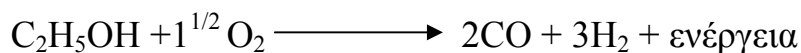
Στην ανωτέρω διαδικασία, παρόμοια προς την μη καταλυτική, τα αντιδρώντα αναμειγνύονται προτού εισέλθουν στο αντίστοιχο καταλυτικό υπόστρωμα και ακολουθεί η μερική οξείδωση υδρογονάνθρακα από μια σειρά ετερογενών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν ατελή και τέλεια καύση, αναμόρφωση με υδρατμούς και αντίδραση υδραερίου (WGS). Ο καταλύτης στην έναρξη της αλυσίδας αντιδράσεων έχει να αντιμετωπίσει θερμοκρασίες της τάξεως των 1000°C. Επίσης πρέπει να προσέχουμε την αναλογία του μίγματος καυσίμου ώστε να μην σχηματιστούν εκρηκτικά μίγματα με το οξυγόνο.

Παρόμοια αντίδραση λαμβάνει χώρα για:

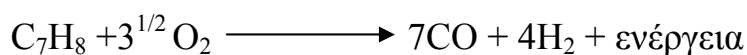
- Το προπάνιο



- Την αιθανόλη

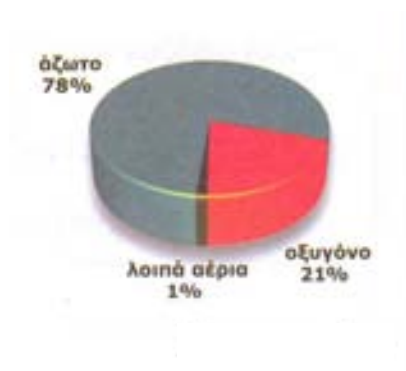


- Βενζίνη (παράγωγα πετρελαίου)



Η υφή (44) του καταλύτη μπορεί να έχει την μορφή μονόλιθου, σφαιριδίων, πλέγματος ή αφρώδους μάζας. Ο πλέον συνηθισμένος καταλύτης είναι το Ni σε υπόστρωμα αδρανών μετάλλων (π.χ. Rh, Pt, Pd, Ir, Ru, και Re). Ο μηχανισμός της καταλυτικής αντίδρασης δεν έχει πλήρως διαλευκανθεί. Σήμερα μελετάται και η χρήση των περοβσκητών {(perovskites) δηλαδή ενώσεων του γενικού τύπου LaNi-FexO_3 όπου $x \geq 0,3$ } στην καταλυτική αντίδραση καθόσον επιτυγχάνεται το ίδιο αποτέλεσμα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~ 650 °C). Πάντως όλες οι έρευνες για την καταλυτική μερική οξείδωση με καταλύτες Ni ή La σε επιφάνεια Al_2O_3 αναφέρονται σε θερμοκρασίες από 800 °C μέχρι 950 °C και δίνουν υψηλές αποδόσεις (80-98,7%).

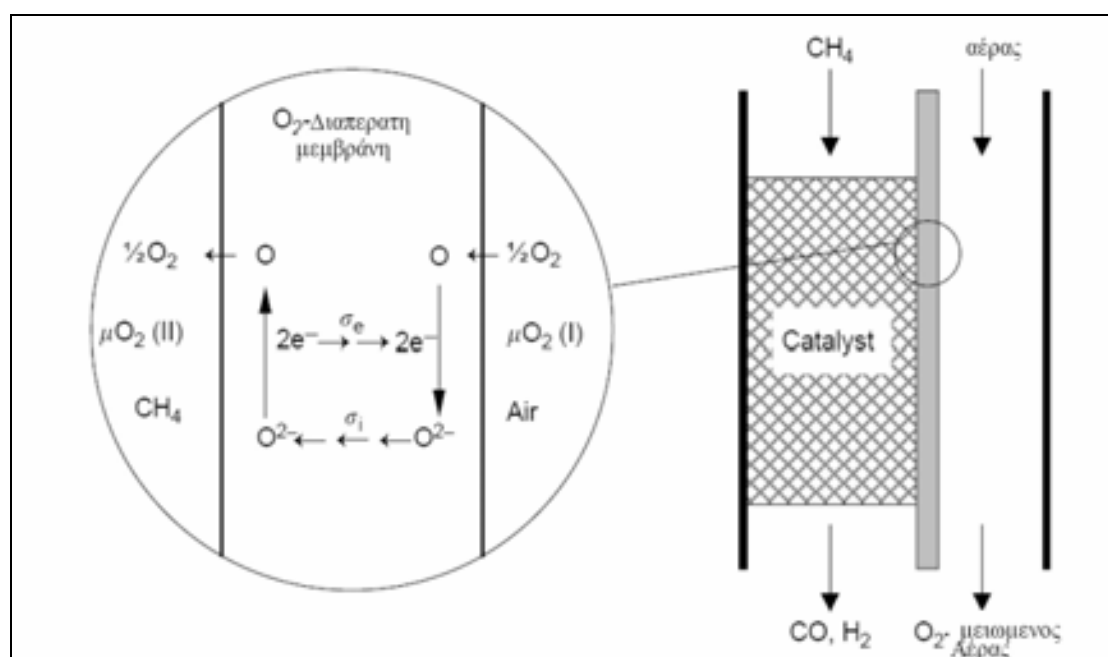
Η υψηλή διαλυτότητα του αερίου της σύνθεσης στις αζωτούχες ενώσεις καθιστά τη όλη διαδικασία της μερικής οξείδωσης οικονομικά ασύμφορη. Ωστόσο έχουν μελετηθεί τρόποι αποφυγής του ατμοσφαιρικού αέρα, ο οποίος είναι πολύ πλούσιος σε άζωτο. Η σύσταση του αέρα είναι Οξυγόνο (O_2) 20,95%, Άζωτο (N_2) 78,08%, Αργό (Ar) 0,03%, και άλλα αέρια 0,01%.



Σχήμα 12. Η σύσταση του αέρα

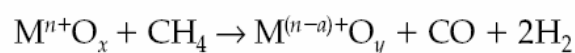
Από τεχνολογικής πλευράς η χρήση συσκευών παραγωγής καθαρού οξυγόνου είναι εφικτή καθόσον γνωστή από την βιομηχανική τεχνολογία της μεταλλουργίας αποτελεί μια ακριβή λύση στο πρόβλημα.

Τελευταία αναπτύσσεται η τεχνολογία των οξυγονο-διαπερατών μεμβρανών (OPMs). Οι μεμβράνες αφήνουν εκλεκτικά το οξυγόνο να τις διαπεράσει και έτσι ουσιαστικά καταργούν τις ακριβές μονάδες απομόνωσης οξυγόνου από τον αέρα. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και των ισχυρών οξειδοαναγωγικών συνθηκών που επικρατούν στον αντιδραστήρα σήμερα η έρευνα στρέφεται σε μεμβράνες κεραμικού τύπου, που είναι ιονικοί και ηλεκτρικοί αγωγοί όπως οι περοβσκήτες (perovskites) (La-Sr-Fe-Co, Sr-Fe-Co, Ba-Sr-Co-Fe). Με την χρήση τέτοιων μεμβρανών (OPMs), συγκεκριμένα $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, η απόδοση της μερικής οξείδωσης σε μεθάνιο άγγιξε το 99% στους 850 °C.



Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση οξυγονοδιαπερατής μεμβράνης (OPMs)

Σήμερα εξετάζεται επίσης η χρήση μεταλλικών οξειδίων για την μερική οξείδωση των ελαφρών υδρογονανθράκων προς παραγωγή αερίου της σύνθεσης το οποίο θα είναι ελεύθερο από αζωτούχες ενώσεις. Στο πρώτο στάδιο το μεθάνιο αντιδρά με το οξείδιο ως εξής:



$$x, y, a \geq 1.$$

Ακολουθεί στη συνέχεια η αναμόρφωση του ανηγμένου οξειδίου του μετάλλου (επαναοξείδωση) από τον ατμοσφαιρικό αέρα σε μια υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση όπως στην αντίδραση:



Επειδή οι δύο αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε ξεχωριστούς αντιδραστήρες το αποτέλεσμα είναι, το αέριο σύνθεσης να μην αναμιγνύεται με το άζωτο και να προχωρά καθαρό για WGS αντίδραση. Σήμερα έχει επιτευχθεί σύνθεση αερίου σύνθεσης με χρήση οξειδίου του χαλκού (CuO), ενώ μελετώνται και άλλα οξείδια.

2.1.3. Εξαερίωση

Η διεργασία εξαερίωσης (gasification) ενός στερεού καυσίμου περιλαμβάνει την αποπτητικοποίηση του και στη συνέχεια την μερική οξείδωση του με οξυγόνο (καθαρό ή του αέρα) και με ατμό με σκοπό την παραγωγή αερίου. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης, περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και μεθάνιο, καθώς και αδρανή και ανεπιθύμητα συστατικά, όπως θείο, αμμωνία, ενώσεις του χλωρίου κα.

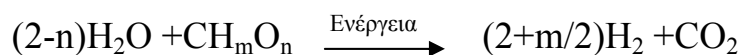
2.1.3.1. Εξαερίωση του άνθρακα

Το υδρογόνο προέρχεται κυρίως από την διάσπαση του νερού προς H₂ και O₂. Η διαδικασία αυτή (45) περιλαμβάνει αφ' ενός προσφορά της ανάλογης ενέργειας προς διάσπαση του μορίου του νερού και αφετέρου την ταυτόχρονη δέσμευση του παραγόμενου οξυγόνου. Μια από τις μεθόδους παραγωγής περιλαμβάνει έναν αναγωγικό παράγοντα σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση ως εξής:

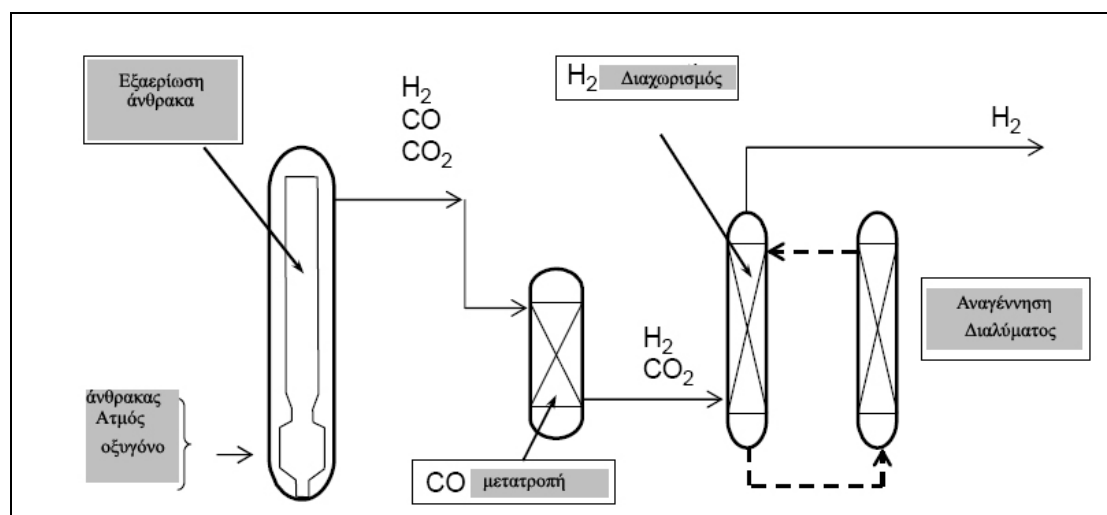


Ως αναγωγικό μέσο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και ο άνθρακας. Ο άνθρακας είναι στοιχείο της 14^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα. Υπάρχει στη φύση ελεύθερος

με την μορφή γαιανθράκων, διαμαντιών, γραφίτη ή ανθρακικών αλάτων. Είναι το τέταρτο σε αναλογία στοιχείο στον πλανήτη. Μια άφθονη ένωση του άνθρακα και έτοιμη προς χρήση είναι το κάρβουνο. (CH_mO_n)

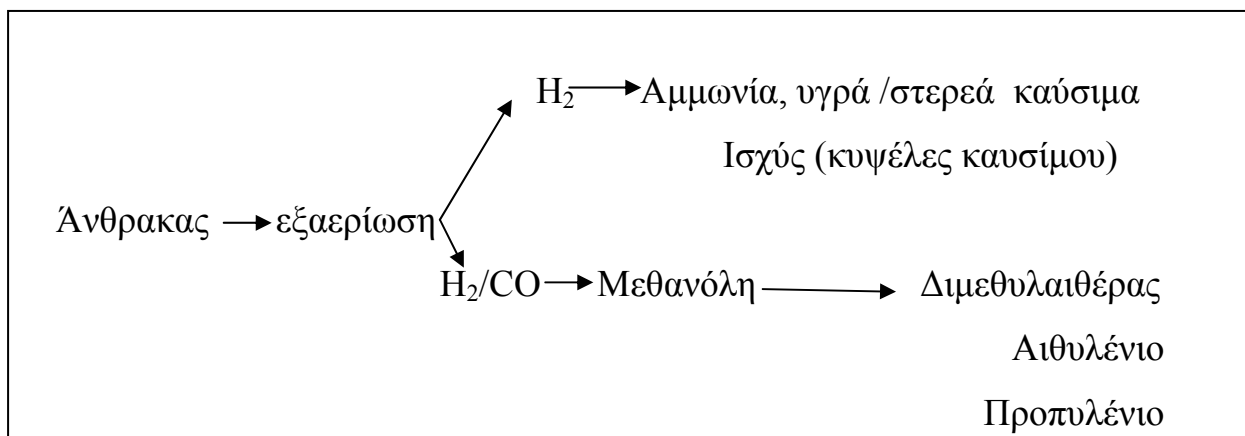


Η αντίδραση αυτή δίνει την δυνατότητα παραγωγής φθηνού υδρογόνου από απλές πρώτες ύλες. Είναι πολύ εύκολο να διαβιβάσουμε οξυγόνο ή ατμό πάνω από άνθρακα (κάρβουνο) για να παράγουμε H_2 , CO , και CO_2 , από τα οποία με κάποια από τις δόκιμες μεθόδους μπορούμε να απομονώσουμε το υδρογόνο. Η διαδικασία αποδίδεται σχηματικά παρακάτω:



Σχήμα 14. Σχηματική αναπαράσταση εξαερίωσης άνθρακα

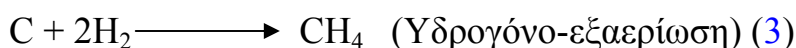
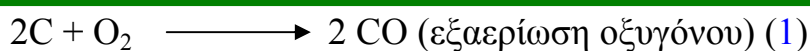
Είναι σημαντικό να αναφέρουμε, ότι η διαδικασία της εξαερίωσης του άνθρακα δεν είναι μια καινούργια διαδικασία παραγωγής υδρογόνου, αλλά χρησιμοποιείται εδώ και πολλές δεκαετίες προς παραγωγή διάφορων χημικών ενώσεων όπως είναι η αμμωνία, η μεθανόλη, το μεθάνιο και τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης Fischer-Tropsch όπως στο σχήμα:



Σχήμα 15 . Σημερινές χρήσεις εξαερίωσης άνθρακα με ταυτόχρονη παραγωγή H₂

Η διαδικασία εξαερίωσης του άνθρακα προς παραγωγή υδρογόνου είναι μια αρκετά γνωστή και καθιερωμένη τεχνολογία, αλλά οικονομικά ανταγωνιστική προς την διαδικασία αναμόρφωσης με υδρατμούς του φυσικού αερίου ή της νάφθας. Ωστόσο χρησιμοποιείται οπουδήποτε υπάρχει αφθονία σε άνθρακα και δυσκολία σε αποθέματα φυσικού αερίου ή πετρελαίου.

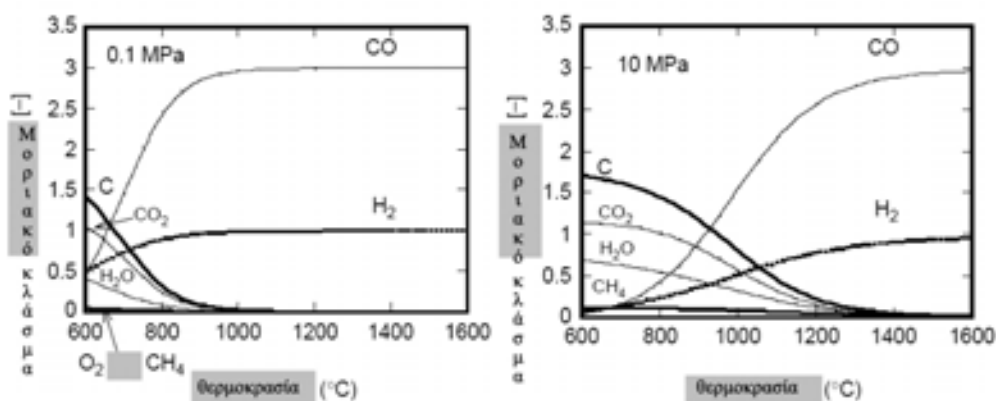
Στον εξαερωτή το κάρβουνο (ο άνθρακας) μετατρέπεται προς αέριο σύνθεσης σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αέριας φάσης αντίδραση υδραερίου (WGS) που ακολουθεί είναι μια σημαντική αντίδραση, η οποία ελέγχει την ισορροπία μεταξύ CO, H₂, CO₂ και H₂O. (water-gas shift reaction):



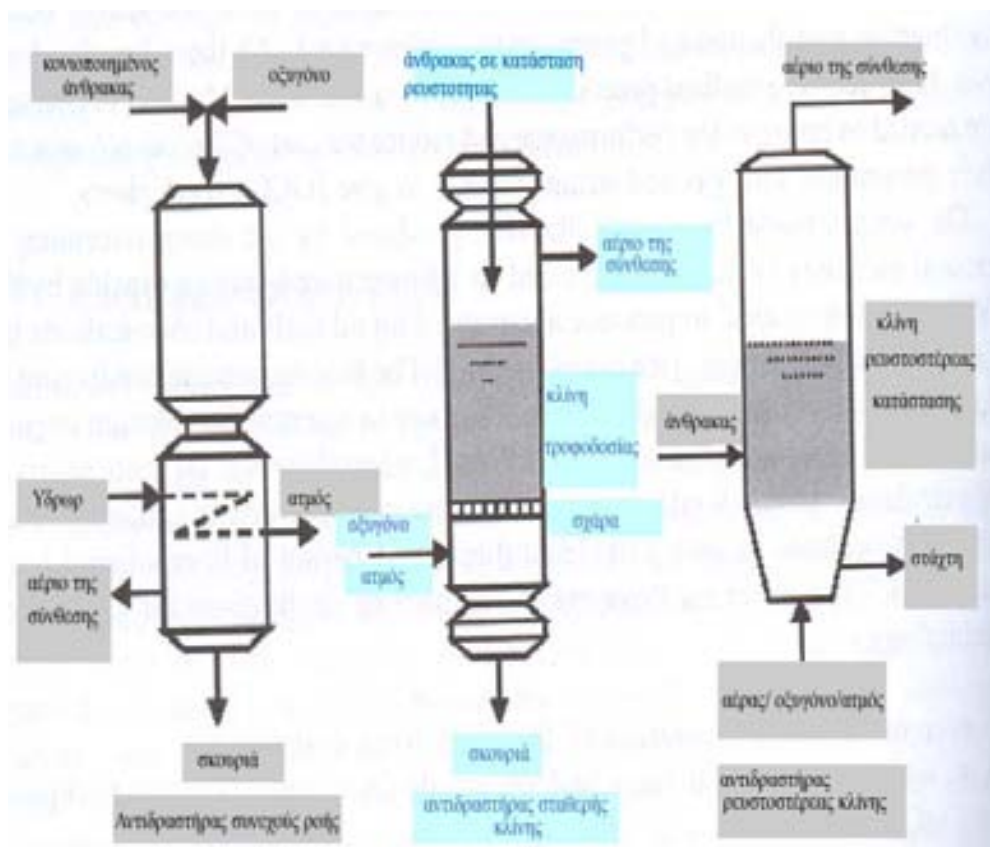
Οι αντιδράσεις 1&2 πρέπει και μπορούν να διεξάγονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, ωστόσο στη βιομηχανική πρακτική χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Το σχήμα που ακολουθεί δείχνει στην πράξη την ισορροπία C-O₂-H₂O στο σύστημα της αντίδρασης.



Σχήμα 16. Μοριακό κλάσμα εξαερίωσης C-O₂-H₂O σε πίεση 0,1 και 10 MPa (C/O₂/H₂O = 3/1/1 mol).

Ένα σημαντικό μειονέκτημα και μια γενικότερη ανησυχία που αφορά στη μέθοδο της εξαερίωσης του άνθρακα αποτελεί η παραγόμενη στάχτη. Η προερχόμενη από άνθρακα στάχτη μπορεί να ανέλθει μέχρι και στο 10% του ποσού των αντιδρώντων. Σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις η στάχτη είναι μαλακή σαν υγρή λάσπη, έχει υψηλό ιξώδες και μπορεί να προσροφηθεί στα τοιχώματα του εξαερωτή και των σωληνώσεων και να δημιουργήσει σημαντικά τεχνικά προβλήματα. Έτσι οι εταιρείες αποφεύγουν να λειτουργούν τους αντιδραστήρες τους στην θερμοκρασία που μαλακώνει τη στάχτη.

Οι σύγχρονες τεχνολογίες (46) εξαερίωσης του άνθρακα χρησιμοποιούν σε τρεις βασικές κατηγορίες εξαερωτήρων. Οι ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized bed) για θερμοκρασίες εξαερίωσης κάτω από την θερμοκρασία μαλακώματος τη στάχτης, οι αντιδραστήρες εξαναγκασμένης ροής (entrained flow bed) για θερμοκρασίες εξαερίωσης πάνω από την θερμοκρασία μαλακώματος της στάχτης και οι εξαεριωτήρες σταθερής κλίνης (Fixed bed).



Σχήμα 17. Βασικοί τύποι αντιδραστήρων εξαερίωσης άνθρακα

2.1.3.1.1. Αντιδραστήρες εξαερίωσης σταθερής κλίνης

Ο εξαεριωτής σταθερής κλίνης τροφοδοτείται από την κορυφή της κλίνης με τεμάχια άνθρακα διαστάσεων έως 50 mm και από τον πυθμένα με το οξειδωτικό αέριο, μέσω ενός διανομέα. Το αέριο της σύνθεσης κινείται ανοδικά και εγκαταλείπει το θάλαμο κοντά στην κορυφή. Ο χρόνος παραμονής είναι μία ώρα (1h) για το στερεό και μερικά δευτερόλεπτα για το αέριο καύσιμο. Τα αρχικά παραγόμενα προϊόντα CO_2 και H_2O ανάγονται προς CO και H_2 σε από το απανθράκωμα. Η θερμοκρασία στην βάση του αντιδραστήρα αγγίζει τους 2000 °C. Στην διεργασία BGL (British gas Lurgi), η οποία είναι η πλέον διαδεδομένη, ο εξαεριωτής είναι εφοδιασμένος με αναμίκτη και λειτουργεί με οξυγόνο και ατμό σε πίεση 20-30 bar και το αέριο της σύνθεσης παράγεται σε θερμοκρασία περίπου 500 °C. Η έξοδος των αερίων περιέχει άνθρακα και πίσσα και απαιτεί καθαρισμό και σχετική ανακύκλωση των υπολειμμάτων που προκύπτουν προς αύξηση της απόδοσης. Η μακροχρόνια παραμονή του καυσίμου στον εξαεριωτή καθυστερεί και μειώνει την βιομηχανική παραγωγή.

2.1.3.1.2. Αντιδραστήρες εξαερίωσης ρευστοστερεάς κλίνης

Το αέριο τροφοδοτείται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα με ικανή ταχύτητα ρευστοποίησης των σωματιδίων άνθρακα, ο οποίος τροφοδοτείται συνεχώς στον εξαεριωτή, έχοντας μέγεθος σωματιδίων 2-5 mm. Ο χρόνος παραμονής του παραγόμενου καυσίμου είναι περίπου $\frac{1}{2}$ h και η μεταφερόμενη από τα αέρια σκόνη διαχωρίζεται σε κυκλώνες και επανατροφοδοτείται στην κλίνη αυξάνοντας τον βαθμό απόδοσης. Παρατηρείται η ύπαρξη άκαυστου άνθρακα στην τέφρα εξαιτίας του χαμηλότερου ρυθμού μετατροπής του απανθρακώματος. Η θερμοκρασία στον εξαεριωτή διατηρείται χαμηλότερα από το σημείο τήξης της τέφρας. Η πιο γνωστή διεργασία του είδους είναι η HTW (Winkler) με συνθήκες λειτουργίας 950 °C και πίεση 10 bar. Η διεργασία KRW (Kellog-Rust-Westinghouse) είναι παρόμοια, πέραν της διαφορετικής τεχνικής συλλογής της τέφρας, με μορφή συσσωματωμάτων, κατάσταση που επιτρέπει υψηλότερους ρυθμούς εξαερίωσης.

2.1.3.1.3. Αντιδραστήρες εξαερίωσης εξαναγκασμένης ροής

Ο εξαεριωτής κλίνης εξαναγκασμένης ροής τροφοδοτείται με πίδακες κονιοποιημένου άνθρακα από τον πυθμένα του θαλάμου, μαζί με πίδακες οξυγόνου και ατμού. Παράγεται παρόμοια φλόγα με αυτή των συμβατικών λεβήτων, αλλά τα κύρια προϊόντα είναι CO και H₂. Έτσι, η εξαερίωση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 1200 °C και ο χρόνος παραμονής του στερεού καυσίμου ισούται με μερικά δευτερόλεπτα, ενώ η θερμοκρασία εξόδου των απαερίων βρίσκεται μεταξύ 1000 και 1500 °C. Η τέφρα απομακρύνεται τηγμένη μέσα σε λουτρό ύδατος από τον πυθμένα του εξαεριωτή. Στην διεργασία ,Shell & Prenflo (Koppers) η εξαερίωση επιτυγχάνεται με οξυγόνο και ατμό σε πίεση 20-30 bar. Στις διεργασίες NEDO (Mitsubishi Heavy Industries) και CE (Combustion Engineering) ο άνθρακας τροφοδοτείται σε δύο επίπεδα, χαμηλότερο και υψηλότερο (αντιδραστήρας δύο σταδίων), και η οξειδωτική ουσία είναι αέρας υπό πίεση (Tran 1991). Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί συγκρίνονται οι παραπάνω μέθοδοι. Η ρευστοστερεά και η εξαναγκασμένης ροής βρίσκουν συνήθως εφαρμογή στα περισσότερα έργα. Ο εξαεριωτής εξαναγκασμένης ροής φαίνεται ίσως ο περισσότερα υποσχόμενος για εφαρμογές εξαερίωσης του άνθρακα.

Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης απαιτεί ψύξη του για την είσοδό του στο σύστημα καθαρισμού, εκτός από το χαμηλής θερμοκρασίας αέριο των εξαεριωτών σταθερής κλίνης. Στα συστήματα ρευστοστερεάς κλίνης η ψύξη επιτυγχάνεται με εναλλάκτες αγωγής, ενώ για τα συστήματα εξαναγκασμένης ροής έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές. Η χρήση εναλλακτών ακτινοβολίας απαιτεί ειδικά επεξεργασμένα υλικά και αυξάνει το κόστος της επένδυσης. Το αέριο σύνθεσης περνά από διάφορους εναλλάκτες, όπου παράγεται ατμός χαμηλής και ενδιάμεσης πίεσης, έως ότου η θερμοκρασία του πέσει στους 250°C. Κατόπιν το αέριο περνά από κεραμικά φίλτρα για την απομάκρυνση των μικροσωματιδίων και στη συνέχεια υποβάλλεται σε ξηρό καθαρισμό, εισέρχεται στη μονάδα αποθείωσης και τέλος στον αεριοστροβίλο. Η προσθήκη ατμού στο αέριο μπορεί να συμβάλλει στη μείωση των παραγόμενων NO_x.

Η χρήση οξυγόνου αντί αέρα παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα(47,48) Διπλασιάζει τη δυναμικότητα εξαερίωσης και επιτυγχάνει υψηλότερους βαθμούς απόδοσης. Για την ίδια παραγόμενη ισχύ, απαιτείται σχεδόν ο μισός όγκος αερίου σύνθεσης, μειώνοντας σημαντικά το κόστος επένδυσης, που αφορά στη μεταφορά και στον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης. Επιπλέον, οδηγεί σε αυξημένη απόδοση καθαρισμού του αερίου, λόγω των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ρυπαντών στο ρεύμα. Επιπλέον στους εξαεριωτές εξαναγκασμένης ροής η απουσία αζώτου διευκολύνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, πάνω από το σημείο τήξης της τέφρας. Για το λόγο αυτόν, οι περισσότερες εγκαταστάσεις IGCC είναι εφοδιασμένες με κρυογενικές μονάδες διαχωρισμού αέρα, παρότι αυτές καταναλώνουν σημαντικά ποσά ενέργειας και μειώνουν τη συνολική απόδοση. Το παραγόμενο (85 - 95%) καθαρό οξυγόνο θερμαίνεται με ατμό και εισάγεται στον εξαεριωτή, ενώ το περισσότερο από το άζωτο οδηγείται στο χώρο καύσης του αεριοστροβίλου, ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία της φλόγας αλλά με μειονέκτημα τη συνεπακόλουθη ποσότητα των NO_x που παράγονται.

Πίνακας 1. Σύγκριση μεθόδων εξαερίωσης

	Τεχνολογία εξαερίωτη		
	Σταθερής κλίνης	Ρευστοστερεάς κλίνης	Εξαναγκασμένης ροής
Θερμοκρασία (°C)	800 – 1000	800 – 1100	1500 – 1900
Πίεση (bar)	10 – 100	10 – 25	20 – 40
Μέγεθος σωματιδίων (mm)	3 – 30	1 – 5	ca. 0,1
Προετοιμασία άνθρακα	Εύκολη	Απλή	Δαπανηρή
Χρόνος παραμονής άνθρακα	Υψηλός	Μέτριος	Μικρός (1 – 2 s)
Απαιτήσεις O ₂	Μη υψηλές	Μη υψηλές / Αέρας	Υψηλές
Ρυθμός αντίδρασης	Αργός	Αργός	Γρήγορος
Ροή υλικών	Αντιροή	Ομοροή	Ομοροή
Μετατροπή άνθρακα (%)	95 – 99	95 – 98 (O ₂) / ~70 (air)	97 – 99,5
Βαθμός απόδοσης αερίου (%)	75 – 89	80 – 85 (O ₂) / ~70 (air)	75 – 85
Μέγεθος αντιδραστήρα	Μεγάλο	Μέτριο (O ₂) / Μεγάλο (αέρας)	Μικρό
Δυναμικότητα	Μικρή	Μέτρια	Υψηλή
Tar, έλαια κλπ.	Ναι	Μικρές ποσότητες	Όχι
Ποσότητα παρασυρόμενης τέφρας	Μικρή	Μεγάλη	Μεγάλη
Τέφρα	Στερεά/Τήγμα	Στερεά/Τήγμα	Στερεά/Τήγμα

2.1.3.2. Εξαερίωση βιομάζας (αιθανόλη - βιοκαύσιμα)

Με τον όρο *βιομάζα* ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο προς παραγωγή ενέργειας. (50,51)

Η ενέργεια η προερχόμενη από την βιομάζα (βιοενέργεια ή πράσινη ενέργεια) μπορεί να χαρακτηριστεί ως δευτερογενής ηλιακή ενέργεια, ή αλλιώς ως ενέργεια του ήλιου που μετασχηματίζεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης. Οι βασικές πρώτες ύλες είναι το νερό και ο άνθρακας, που τα συναντάμε σε αφθονία στην φύση.

Προέλευση βιομάζας → ηλιακή ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης:



Σάκχαρα, άμυλο, κυτταρίνη,
άμυλο κυτταρίνη λιγνίνη
ΥΛΙΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι ζωντανοί οργανισμοί, οι ζωικοί οργανισμοί αυτή την ενέργεια την προσλαμβάνουν με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια την αποδίδει τελικά η βιομάζα, μετά την επεξεργασία και τη χρήση της. Είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, γιατί στην πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια, που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση. Η βιομάζα αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ο άνθρωπος από τα πρώτα του βήματα χρησιμοποίησε την ενέργεια από την καύση των ξύλων για να ζεσταθεί και μαγειρέψει. Σήμερα πολλοί πληθυσμοί είτε στην Ινδία, είτε στην Αφρική, είτε στην Λατινική Αμερική για να ζεσταθούν, να μαγειρέψουν και να φωτιστούν χρησιμοποιούν ξύλα, φυτικά υπολείμματα (άχυρα, πριονίδια, άχρηστους καρπούς ή κουκούτσια κ.ά.) και ζωικά απόβλητα (κοπριά, λίπος ζώων, άχρηστα αλιεύματα κ.ά.).

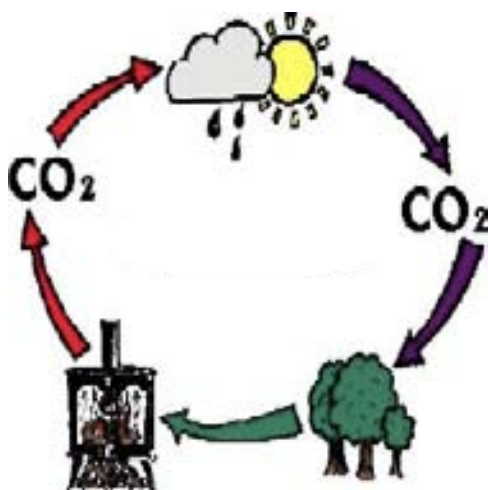
Η βιομάζα, την οποία συναντάμε σε αφθονία, μπορεί να χωριστεί ανάλογα με την προέλευση της σε υπολειμματική μορφή βιομάζας και σε βιομάζα από ενεργειακές καλλιέργειες.

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι:

- **Υπολείμματα ξυλείας**, (κοπή, αποφλοίωση, πριονίδια από τα πριονιστήρια, από την χαρτοβιομηχανία (υγρό καύσιμο απόβλητο – “black liquor”)
- **Γεωργικά υπολείμματα**, (Προέρχονται από καλλιέργειες ρυζιού, σιταριού, σακχαροκάλαμων, καλαμποκιού, πατάτας, κ.α. σιταριού σακχαροκάλαμων καλαμποκιού πατάτας)
- **Ζωικά απόβλητα**, (απόβλητα κτηνοτροφίας, πτηνοτροφείων, σφαγείων, εργοστασίων κονσερβοποίησης και εργοστασίων επεξεργασίας ζωικών και αλιευτικών προϊόντων)
- **Αστικά απορρίμματα** (στην πλειονότητα των πόλεων σήμερα τα απορρίμματα θάβονται στους Χ.Υ.Τ.Α. και ελάχιστα ανακυκλώνονται ως προς συγκεκριμένα υλικά. Στην Ιαπωνία σε τρεις πόλεις τα καίνε για την παραγωγή ενέργειας)

Οι ενεργειακές καλλιέργειες περιλαμβάνουν:

- Σόργο
- Ελαιοκράμβη
- Σπόρους μουστάρδας
- Καλάμια - λόχμες
- Μίσχανθο
- Ευκάλυπτο



Σχήμα 18. Ο κύκλος του άνθρακα

Υπάρχει ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα στη παραγωγή της βιομάζας και στην ενεργειακή κατανάλωση της. Έτσι θεωρείται ότι η βιομάζα στη οικολογία αποτελεί φιλικό ενεργειακό παράγοντα. (βλέπε σχήμα 18 κύκλος του άνθρακα). Η βιομάζα είναι λόγω σύνθεσης μία ήπια μορφή ενέργειας, λιγότερης ενεργειακής αξίας. Κατά μέσο όρο 10-18 MJ/Kgr. Η σύνθεση της ξηρής (στεγνής) βιομάζας μεταβάλλεται ανάλογα με την προέλευση της.

Συνήθως αποτελείται από 30-60% άνθρακα, 5-7% υδρογόνο 30-45% οξυγόνο και ανάλογα με την φύση της από άλλα στοιχεία όπως άζωτο και θείο ή ανόργανες ύλες.

Οι ανόργανες ύλες της βιομάζας περιλαμβάνουν SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO , P_2O_5 , και TiO_2 . Το ποσοστό των ανόργανων υλών κυμαίνεται από 0,5% στο ξύλο έως και 30-40% στο φλοιό ρυζιού. Ο παρακάτω Πίνακας 2 αποδίδει μια τυπική σύσταση κάποιων τύπων βιομάζας.

Πίνακας 2. Τυπική σύσταση διάφορων τύπων βιομάζας

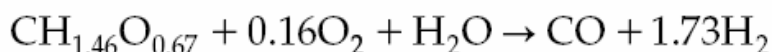
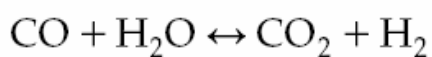
	Ξύλο (Πεύκο)	Ποώδη φυτά	Θαλάσσια φυτά	Απόβλητα Κτηνοτροφικών μονάδων	Οργανικά οικιακά απορρίμματα
Στοιχ. ανάλυση, % κ.β.					
C	51.8	45.8	41.1	35.1	43.75
H	6.3	5.9	5.29	5.3	6.24
O	41.3	29.6	28.84	33.2	19.35
N	0.1	4.8	1.96	2.5	3.16
S	0	0.4	0.41	0.4	0.97
Άμεση ανάλυση, % κ.β.					
Υγρασία	5-50	10-70	85-95	20-70	90-98
Οργανική ύλη	99.5	86.5	77.7	76.5	73.47
Τέφρα	0.5	13.5	22.4	23.5	26.53
Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη MJ./kg (ξηρή)	21.24	18.73	16.00	13.37	19.86

Η εξαερίωση της βιομάζας αποδίδει το λεγόμενο βιοαέριο της σύνθεσης. Το βιοαέριο που αποτελείται από CO και H_2 η αναλογία του οποίου εξαρτάται από την χρησιμοποιούμενη διαδικασία, το οξειδωτικό μέσο και την αναλογία καυσίμου - οξειδωτικού. Η θερμοκρασία παίζει επίσης ρόλο στη περιεκτικότητα του τελικού βιοαερίου σύνθεσης σε υδρογονάνθρακες. Εάν η θερμοκρασία σχηματισμού του βιοαερίου σύνθεσης ξεπερνά τους 1000°C , τότε οι υδρογονάνθρακες εξαφανίζονται. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην εξαερίωση βιομάζας εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα 3. Οι αντιδράσεις που χωρούν περιλαμβάνουν την ταυτόχρονη εξάτμιση της υγρασίας, την αποπτητικοποίηση του καυσίμου με σχηματισμό των αντίστοιχων αερίων, πίσσας, αιθάλης και τέφρας.

Πίνακας 3. Οι σημαντικότερες αντιδράσεις εξαερίωσης βιομάζας

	Αντιδράσεις εξαερίωσης βιομάζας	ΔH_r (298.15 K) (kJ/mol)	ΔG_r (298.15 K) (kJ/mol)
R1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.5	-394.4
R2	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-110.5	-137.2
R3	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$	131.3	91.4
R4	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	172.5	120.1
R5	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74.8	-50.8
R6	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	-41.2	-28.7
R7	$CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$	-206.1	-142.2

Η πρώτη αντίδραση είναι η πλήρης οξείδωση του άνθρακα και ακολουθεί η μερική οξείδωση του. Η τρίτη και η έκτη αντίδραση είναι η Water Gas Shift reaction, ενώ η τέταρτη είναι η αντίδραση του Boudouard και η πέμπτη μια υδρογένωση. Η τελευταία αντίδραση είναι η «μεθάνωση» του άνθρακα. Κατά καιρούς οι ερευνητές ανέφεραν και κάποιες αντιδράσεις με προσεγγιστικούς συντελεστές, που όμως δεν αναφέρονταν σε κάποιο συγκεκριμένο καύσιμο όπως :



Η αντίδραση αυτή αναφέρεται στην ιδανική περίπτωση της απόδοσης 14,3% κατά βάρος καυσίμου. Η πράξη εμφανίζει απώλειες βιομάζας σε πίσσα, κάρβουνο κ.α.

Οι μέθοδοι εξαερίωσης προσομοίαζαν και βασίζοντο στις αρχές εξαερίωσης του άνθρακα μέχρι και το 1980. Κατόπιν με την προσπάθεια προώθηση της εξαερίωσης της βιομάζας στην εμπορική αγορά βελτιώθηκε η τεχνολογία τους, αλλά οι βασικές αρχές παραμένουν ανάλογες με όσες ισχύουν για την εξαερίωση του άνθρακα.

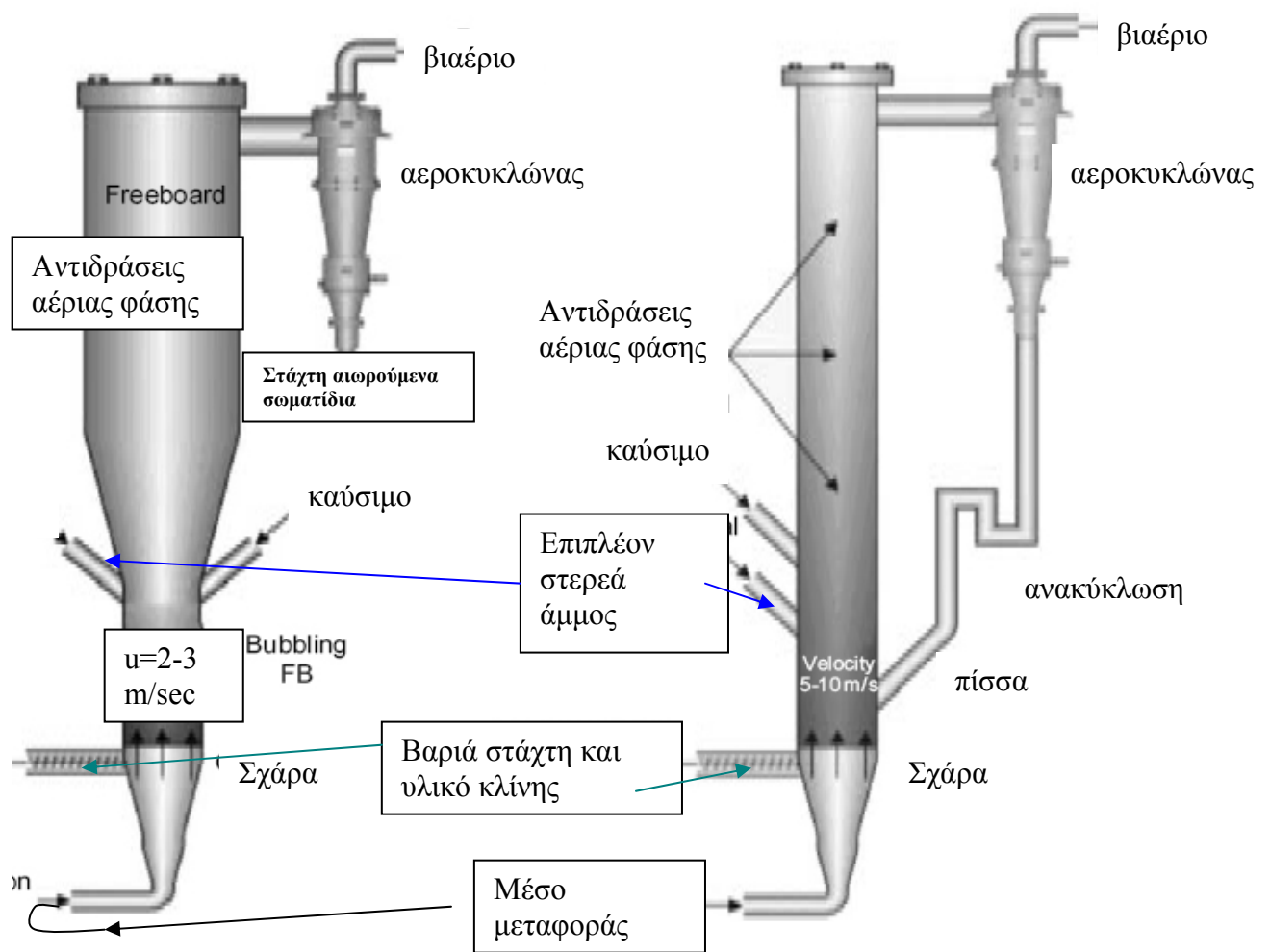
Σήμερα για μεγάλες ποσότητες βιομάζας με χαμηλή θερμιδική αξία χρησιμοποιείται εξαεριωτήρας σταθερής κλίνης.

Η μέθοδος της εξαερίωσης της βιομάζας έχει τα εξής στάδια. Με την έναρξη της διαδικασίας χρειάζεται η βιομάζα να υποστεί *προκατεργασία* για την ομοιομορφία του υλικού. Η προκατεργασία περιλαμβάνει συνήθως τεμαχισμό, διαχωρισμό ανάλογα με το μέγεθος και τη συμπίεση του υλικού. Κατά περίπτωση μπορεί να απαιτείται κάποιου είδους κοσκίνισμα στην περίπτωση χρήσης πριονιδιών ή μικρού μεγέθους υλικών. Επίσης η χρήση μύλων εφαρμόζεται κατά περίπτωση για να πετύχουν την κατάλληλη κοκκομετρία του υλικού.

Κατόπιν το υλικό οδηγείται στον *εξαεριωτήρα* για την αποπτητικοποίηση του. Στην έξοδο του βιοαέριου υπάρχει ένας πρόσθετος αεροκυκλώνας για την κατακράτηση των στερεών, τα οποία παρασύρει το αέριο μαζί του. Ανάλογα με το εάν είναι ικανοποιητική η ποσότητα του καυσίμου, το οποίο συμπαρασύρει το βιοαέριο της σύνθεσης, μπορεί να υπάρχει η όχι ανακύκλωση των στερεών στην έξοδο. Το βιοαέριο σύνθεσης στη συνέχεια οδηγείται σε αντίδραση όπου το CO αντιδρά με τον ατμό καταλυτικά (Ni) και δίνει CO₂ και επιπλέον H₂ σύμφωνα με την αντίδραση (water-gas shift reaction):



Η αντίδραση είναι εξώθερμη και ευνοείται με μείωση της θερμοκρασίας. Οι θερμοκρασίες, οι πιέσεις και γενικότερα οι συνθήκες που επικρατούν στους αντιδραστήρες εξαερίωσης προσομοιάζουν κατά πολύ αυτών του άνθρακα. Το σχήμα αναδεικνύει έναν εξαεριωτήρα ρευστοστερεάς κατάστασης βιομάζας με τον αεροκυκλώνα του και την δυνατότητα ανακύκλωσης που υπάρχει στα στερεά του βιοαέριου της εξόδου.



Σχήμα 19. Εξαεριωτήρας ρευστοστερεάς κατάστασης βιομάζας

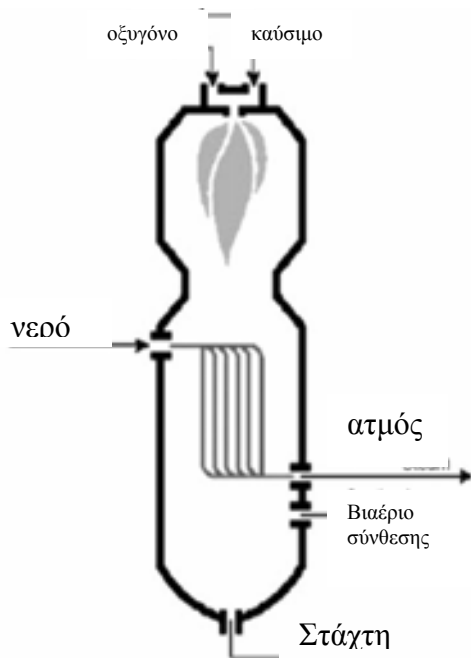
Η εικόνα δείχνει το αντίστοιχο εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας στο Varnamo ισχύος 18 MW που χρησιμοποιεί αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κατάστασης με ανακυκλούμενα αιρούμενα σωματίδια και πίσσα.



Εικόνα 3. Εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας στο Varnamo (USA)

Οι αντιδραστήρες εξαερίωσης εξαναγκασμένης ροής χρησιμοποιούν ένα λεπτό στρώμα ατμού στα τοιχώματα τους, ώστε να αποτραπεί η σταθεροποίηση της πίσσας στα τοιχώματα των αντιδραστήρων οφειλόμενη στην ατελή καύση της βιομάζας. Η ποσότητα της πίσσας και της βαρειάς σε μέταλλα στάχτης μπορεί να σταματήσει την

λειτουργία του αντιδραστήρα, διότι οι ποσότητες είναι μεγάλες. Σήμερα προσαρμόζονται πειραματικά στα κυκλικά τοιχώματα του εξαεριωτή ειδικές θερμοανθεκτικές μεμβράνες αντί του ακριβού ενεργειακά ατμού. Το σχήμα αναδεικνύει ένα εξαεριωτήρα εξαναγκασμένης ροής βιομάζας.



Σχήμα 20. Εξαεριωτήρας εξαναγκασμένης ροής Βιομάζας

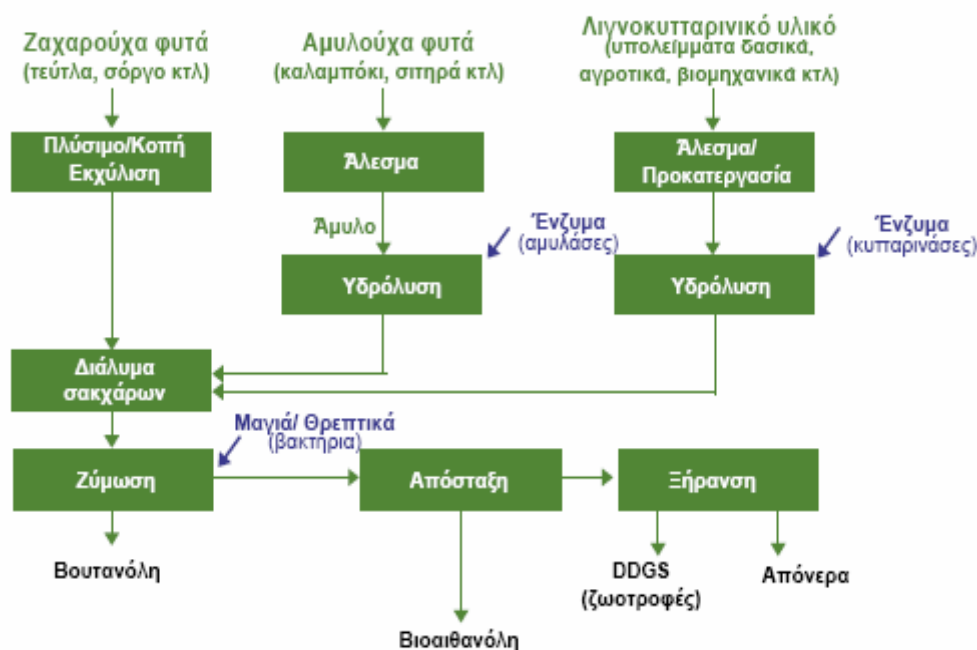


Εικόνα 4. Το εργοστάσιο στο Buggenum (Γερμανία) με Εξαεριωτήρα Εξαναγκασμένης ροής βιομάζας Παραγωγής ρεύματος Ισχύος 253 MW Καταναλώνει κοπριά κοτόπουλου αναμεμιγμένη με άνθρακα

Να αναφέρουμε εδώ ότι στο τελικό αέριο προϊόν της εξαερίωσης χρειάζεται να εφαρμόσουμε κάποιου είδους καθαρισμό, για προχωρήσουμε στο επόμενο στάδιο. Έτσι πρέπει να απομακρύνουμε το θείο, τα αλογόνα (HCl) και τις αζωτούχες ενώσεις. Ανάλογα με τις προδιαγραφές του προϊόντος μπορούμε να εφαρμόσουμε τον χαμηλής θερμοκρασίας υγρό καθαρισμό ή τον υψηλής θερμοκρασίας στεγνό καθαρισμό. Επίσης εάν το τελικό προϊόν φέρει οργανικές προσμίξεις μπορούμε, είτε να τις απομακρύνουμε, είτε να τις αναμορφώσουμε με υδρατμούς και να αυξήσουμε την απόδοση.

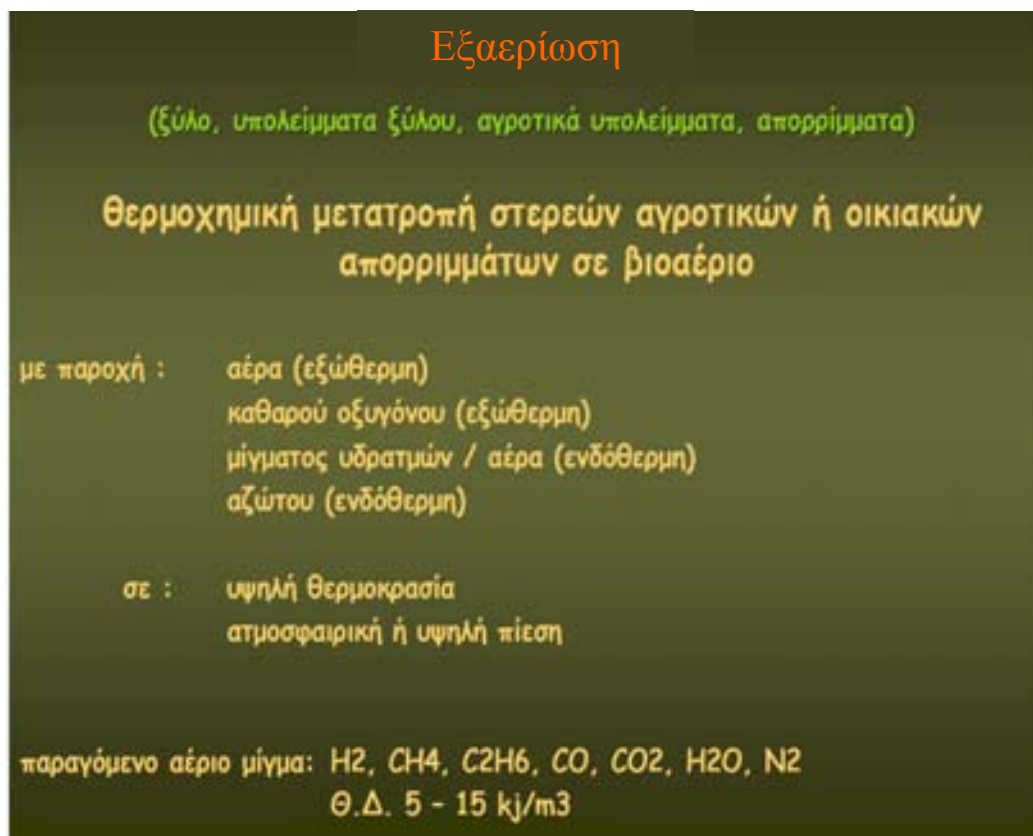
2.1.3.2.1. Παραγωγή υδρογόνου από βιοαιθανόλη-βιοκαύσιμα

Η βιοαιθανόλη παράγεται (51,52) είτε με μια ενζυμική όξινη υδρόλυση είτε από μία θερμοχημική αντίδραση υποκατάστασης. Κατόπιν της παραγωγής της αιθανόλης (βλέπε σχήμα 21) η βιοαιθανόλη μπορεί να αναμορφωθεί με υδρατμούς ή με μερική οξείδωση να μετατραπεί προς υδρογόνο. Δηλαδή μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο με τις κλασικές αντιδράσεις. Η βιοαιθανόλη επειδή ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής της μεταφέρει και τις αντίστοιχες προσμίξεις χρειάζεται συνήθως μία προκατεργασία καθαρισμού ή αναβάθμισης της ποιότητας της για να χρησιμοποιηθεί. Το πρόβλημα με την καταλυτική αναμόρφωση και την μερική οξείδωση είναι ο δηλητηριασμός του καταλύτη. Σήμερα διεξάγεται έρευνα στην βελτίωση των καταλυτών και έφερε στο προσκήνιο καταλύτες από Ni-Cu-Cr και καταλύτες με υπόστρωμα από αλουμίνα όπως Ni-Cu-K, Cu-Zn, και Ca-Zn.



Σχήμα 21. Ενζυμική υδρολυτική παραγωγή βιοαιθανόλης.

Τα βιοκαύσιμα(53) αποτελούνται από βαρύτερους υδρογονάνθρακες και δεν μπορούν να αναμορφωθούν το ίδιο εύκολα όπως το μεθάνιο. Το κυρίως πρόβλημα και εδώ είναι οι φθορές του καταλύτη. Έτσι οι εταιρείες στρέφονται προς παραγωγή υδρογόνου από βιοκαύσιμα στην διαδικασία της πυρόλυσης.



Σχήμα 23. Συνοπτική παρουσίαση εξαερίωσης

2.2. Διάσπαση νερού με χρήση υψηλών θερμοκρασιών

Ο διαχωρισμός του ύδατος με υψηλές θερμοκρασίες (*θερμοχημική διαδικασία*) είναι μια τεχνολογία στα αρχικά στάδια ανάπτυξης της (54). Η ηλεκτρόλυση ύδατος είναι η διαδικασία με την οποία το νερό διαχωρίζεται προς υδρογόνο και οξυγόνο μέσω της εφαρμογής ηλεκτρικής ενέργειας, όπως στην εξίσωση.



Παράλληλα με την βασική αντίδραση εξελίσσονται και άλλες αντιδράσεις. Οι ενώσεις που συμμετέχουν στις αντιδράσεις αυτές επαναχρησιμοποιούνται και σχηματίζουν έναν κλειστό βρόγχο ο οποίος καταναλώνει νερό και παράγει υδρογόνο και οξυγόνο. Η διαδικασία του κλειστού βρόγχου ονομάζεται και *κύκλος* της ένωσης που επαναχρησιμοποιείται και παραμένει αλώβητη στο τέλος της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού.

Η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση ύδατος αυξάνεται ελαφρώς με τη θερμοκρασία, ενώ η απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια ηλεκτρόλυσης

μειώνεται κατά πολύ. Μια υψηλής θερμοκρασίας διαδικασία ηλεκτρόλυσης, είναι υλοποιήσιμη όταν η απαιτούμενη θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία είναι εφικτή με χρήση ενέργειας από άλλες διαδικασίες (αποβαλλόμενη θερμότητα). Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, δεδομένου ότι το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιεί ορυκτούς πόρους με σχετικά χαμηλές αποδόσεις.

Τα βασικά στοιχεία της θερμοχημικής μεθόδου διάσπασης του νερού με υψηλές θερμοκρασίες συνοψίζονται στα εξής:

- Η θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (500 - 2000°C) οδηγεί σε μια σειρά χημικών αντιδράσεων που παράγουν το υδρογόνο
- Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία επαναχρησιμοποιούνται μέσα σε κάθε κύκλο, δημιουργώντας έναν κλειστό βρόχο που καταναλώνει μόνο νερό και παράγει το υδρογόνο και το οξυγόνο
- Η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες που απαιτείται, θα μπορούσε να παραχθεί από τους πυρηνικούς αντιδραστήρες επόμενων γενεών, που είναι υπό ανάπτυξη (έως και 1000°C) ή με τη χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός από ηλιακούς συμπυκνωτές (μέχρι για 2000°C).
- Οι ερευνητές έχουν προσδιορίσει τους κύκλους, που είναι κατάλληλοι για το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών και εξετάζουν αυτά τα συστήματα στο εργαστήριο. Από τους 200 πιθανούς κύκλους που έχουν προσδιοριστεί έχουν επιλεγεί περίπου δώδεκα για την αρχική έρευνα
- Ο διαχωρισμός ύδατος σε υψηλή θερμοκρασία είναι ο καταλληλότερος για τη μεγάλης κλίμακας, συγκεντρωτική παραγωγή υδρογόνου, παρόλα αυτά και η ημι-κεντρική παραγωγή από τους ηλιακούς κύκλους είναι δυνατή.

2.2.1. Διάσπαση νερού με χρήση συμπυκνωμένης ηλιακής ενέργειας σε ηλιακούς συλλέκτες

Η χρήση της ηλιακής ενέργειας ήταν διαδεδομένη από την αρχαιότητα. Σήμερα όταν χρησιμοποιούμε την απευθείας την θερμική ενέργεια του ήλιου, χρησιμοποιούμε 'ήλιο-θερμικές διαδικασίες'. Η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την θερμική διάσπαση του νερού μπορεί να επιτευχθεί με συγκέντρωση της ηλιακής ακτινοβολίας από ένα σύνολο καθρεπτών, που την αντανακλούν σε ένα συγκεκριμένο συλλέκτη

ακτινοβολίας. Ο συλλέκτης τοποθετείται συνήθως στην κορυφή ενός ηλιακού παραβολικού πιάτου ή στην κορυφή ενός ηλιακού πύργου. Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε συλλέκτες ηλιακής ακτινοβολίας είναι πάρα πολύ υψηλές συνήθως ξεπερνούν του 2000 °C.



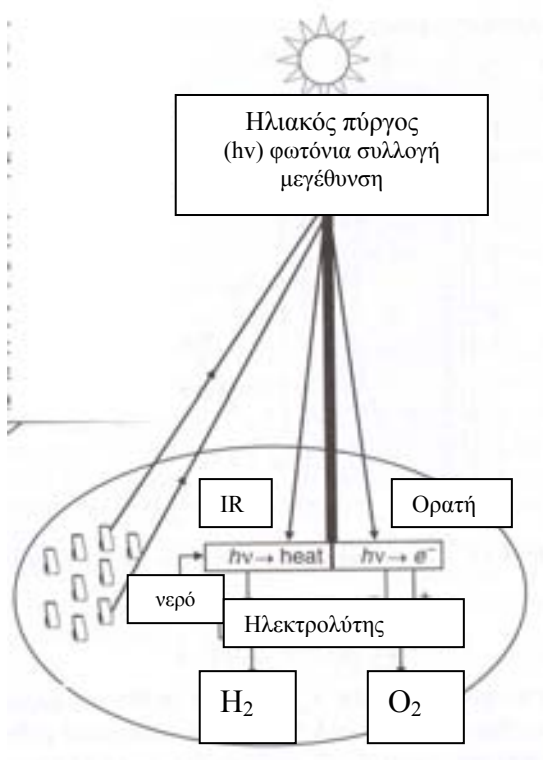
Εικόνα 5. Ηλιακός συλλέκτης σε σχήμα παραβολικού πιάτου.

Η ηλιακή ακτινοβολία περιέχει σε ένα τμήμα του φάσματος της, την υπέρυθη ακτινοβολία, η οποία είναι χαμηλής ενέργειας, διαχωρίζεται με αντίστοιχα φίλτρα και με αυτήν προθερμαίνουμε το νερό στους 300 °C.



Εικόνες 7 και 8. Το κάτοπτρο σε χρήση, διακρίνεται και ο συλλέκτης ακτινοβολίας.

Αντιστοίχως διαχωρίζεται και η ορατή και η υπεριώδης ακτινοβολία που περιέχεται στο ηλιακό φως και οδηγούνται σε φωτοβολταϊκά τόξα ή ηλεκτροχημικές κυψέλες, όπου παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Το ρεύμα αυτό το χρησιμοποιούμε στην ηλεκτρόλυση του νερού εξασφαλίζοντας έτσι μείωση στην κατανάλωση ρεύματος κατά σχεδόν 20%.

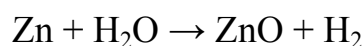


Εικόνα 6. Διάταξη ηλιακού πύργου για διάσπαση με συμπυκνωμένη ενέργεια.

Χαρακτηριστικός κύκλος για την αντίδραση διάσπασης νερού με χρήση συμπυκνωμένης ηλιακής ενέργειας είναι ο κύκλος του ψευδαργύρου, όπου χρησιμοποιείται ένας βρόγχος ψευδαργύρου/ οξειδίου του ψευδαργύρου, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασίες κοντά στους 1900 °C. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα δίνονται παρακάτω:

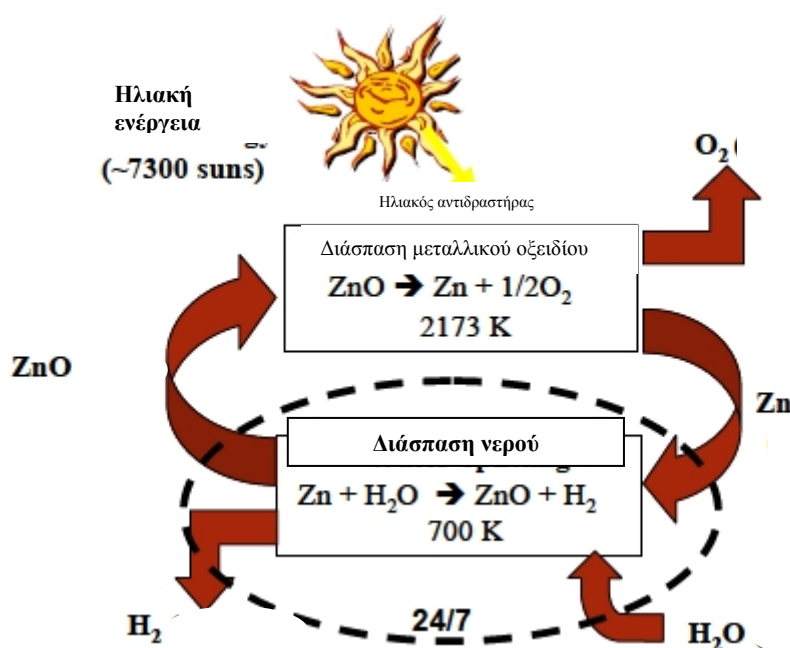


Η διάσπαση στους 1900°C είναι ενδόθερμη παρουσία ηλιακού φωτός



Αντίθετα απουσία ηλιακού φωτός γίνεται η υδρόλυση στους 427 °C

Η απόδοση της αντίδρασης είναι περίπου στο 40%



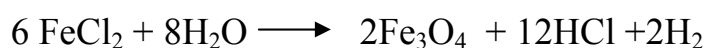
Σχήμα 24. Ο κύκλος ψευδαργύρου/ οξειδίου του ψευδαργύρου Zn/ZnO



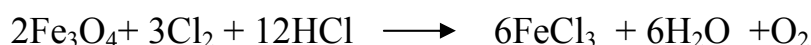
Εικόνα 7. Γαλλία, διάταξη ηλιακού συλλέκτη, μέγιστη θερμοκρασία 3800°C

2.2.2. Διάσπαση νερού με χρήση πυρηνικής ενέργειας.

Ο πρώτος θερμοχημικός (57-73) κύκλος διάσπασης του νερού προτάθηκε σε πυρηνικό εργαστήριο στην Ispra της Ιταλίας. (1970)



ενδόθερμη αντίδραση στους 850 °C



εξώθερμη αντίδραση στους 200 °C



εξώθερμη αντίδραση στους 420 °C

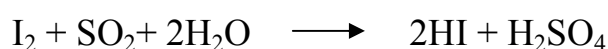
Μετά το 1970 (κύκλο του Funk) ερευνηθηκε η διάσπαση νερού με χρήση πυρηνικής ενέργειας. Στους πυρηνικούς αντιδραστήρες δεν επιτρέπεται η θερμοκρασία να ξεπεράσει τους 1000 °C και γι' αυτό λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους ηλιακούς συλλέκτες. Αυτό οδηγεί στην χρήση άλλων αντιδράσεων στους θερμοχημικούς κύκλους και επίσης προωθεί υλικά κατασκευής

άλλων κατηγοριών για τους αντιδραστήρες, όπου λαμβάνουν χώρα οι θερμοχημικοί κύκλοι.

Σήμερα έχουν ασχοληθεί ερευνητικά πολλοί επιστήμονες και έχουν προτείνει αρκετούς θερμοχημικούς κύκλους διάσπασης με θερμότητα από πυρηνική ενέργεια. Ο περισσότερα υποσχόμενος είναι ο **κύκλος του θείου**. Οι αντιδράσεις του κύκλου ξεκινούν με θειικό οξύ το οποίο διασπάται ήπια και ενδόθερμα, στους 850 °C, σε νερό, οξυγόνο και διοξείδιο του θείου. Το οξυγόνο αφαιρείται και το μίγμα ψύχεται και αντιδρά με προσθήκη ιωδίου αντιδρά προς θειικό οξύ και υδροϊώδιο. Με εκχύλιση το ελαφρότερο θειικό οξύ αφαιρείται και παραμένει το βαρύτερο υδροϊώδιο. Κατόπιν το υδροϊώδιο θερμαίνεται στους 300 °C όπου διασπάται σε υδρογόνο και ιώδιο. Το ιώδιο επαναπροστίθεται στο κύκλο και ως καθαρό αποτέλεσμα έχουμε υδρογόνο και οξυγόνο με τις παρακάτω αντιδράσεις:



ενδόθερμη αντίδραση στους 850-900 °C

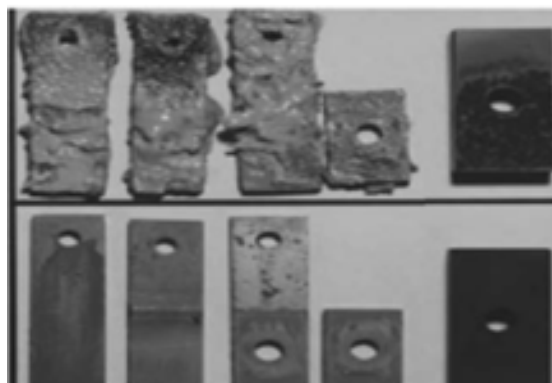


εξώθερμη αντίδραση στους 120 °C



ενδόθερμη αντίδραση στους 350-400 °C

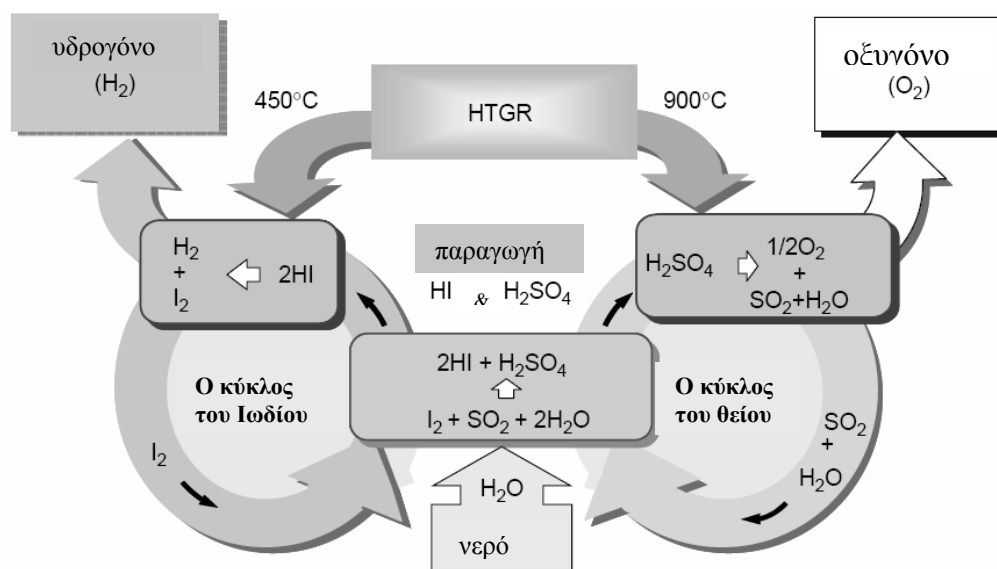
Η αντίδραση χρησιμοποιήθηκε (74-85) για πρώτη φορά σε μονάδα παραγωγής στην Ιαπωνία (1974) και ανάδειξε κάποιες αδυναμίες στην διαχείριση διαβρωτικών οξέων. Επίσης εμφανίστηκε πρόβλημα στεγανότητας στη γραμμή παραγωγής. Οι χημικές ενώσεις επειδή είναι εξαιρετικά διαβρωτικές καταπόνησαν τον αντιδραστήρα.



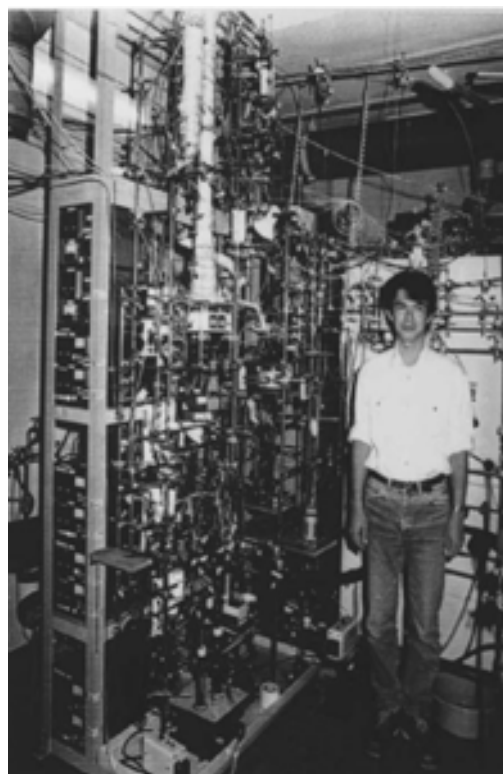
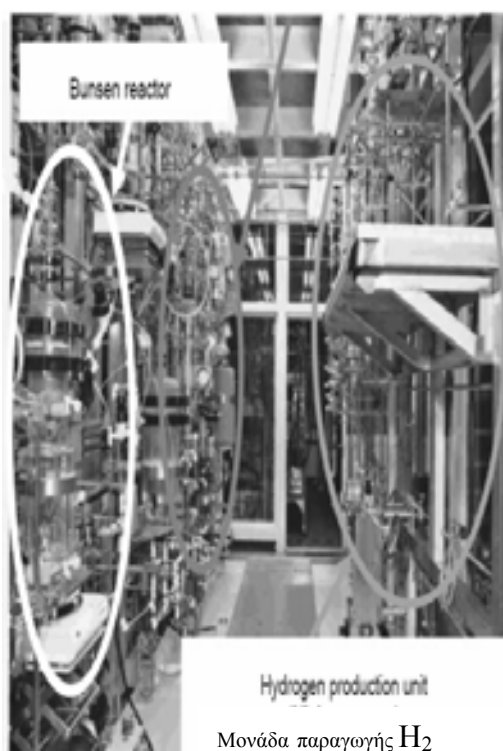
Εικόνα 11. Τα διαβρωμένα υλικά από κύκλο θείου /ιωδίου στην Ιαπωνία.

Οι σωληνώσεις παρουσίασαν πρόβλημα ροής, γεγονός, που οφείλονταν σε στερεοποίηση του ιωδίου.

Όλα βέβαια να αναδεικνύουν την δυσκολία χρήσης ενός τέτοιου μεγέθους θερμοδυναμικού κύκλου. Η έρευνα όμως συνεχίζεται και οι επιστήμονες είναι πεπεισμένοι ότι θα προκύψει καλό αποτέλεσμα.



Σχήμα 25 Ο κύκλος του θείου



Εικόνες 12 και 13. Εργαστηριακός αντιδραστήρας εφαρμογής κύκλου του θείου

2.3. Ηλεκτρολυτικές διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου

Ηλεκτρόλυση (86) είναι η διάσπαση μιας ουσίας με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Η αρχή έγινε το 1800, όταν πρώτοι οι Νίκολσον και Κάρλαϊλ παρατήρησαν πως όταν βύθιζαν δύο μεταλλικές ράβδους (ηλεκτρόδια) σε ορισμένα διαλύματα (ηλεκτρολύτες) και συνέδεαν έπειτα τις ράβδους με μια μπαταρία, το ηλεκτρικό ρεύμα κυκλοφορούσε μέσω του ηλεκτρολύτη. Μάλιστα στο ένα ή και στα δύο ηλεκτρόδια είχαμε εναπόθεση κάποιας ουσίας.

Αυτό εξηγείται ως εξής : Υπάρχουν ενώσεις, οι οποίες όταν βρεθούν σε διάλυμα, διασπώνται σε θετικά και αρνητικά φορτισμένα σωματίδια. Έτσι όταν συνδέσουμε με τα ηλεκτρόδια μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, τα θετικά φορτισμένα σωματίδια θα τα έλξει το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ενώ τα αρνητικά φορτισμένα το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Αυτά τα σωματίδια ο faraday τα ονόμασε "ιόντα" (από την μετοχή του Αρχαίου Ελληνικού "ειμί" = "Εκείνο που πηγαίνει"). Έτσι με το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης είναι δυνατόν να διασπαστεί μια ένωση στα στοιχεία που περιέχει, τα ιόντα χάνουν το φορτίο τους στα ηλεκτρόδια και μετατρέπονται συνήθως σε ουδέτερα άτομα.

Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για την εξαγωγή καθαρών μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους, για τον "γαλβανισμό" υλικών (δηλαδή την επίστρωση μετάλλων με ασήμι, χρυσό ή άλλες ουσίες).

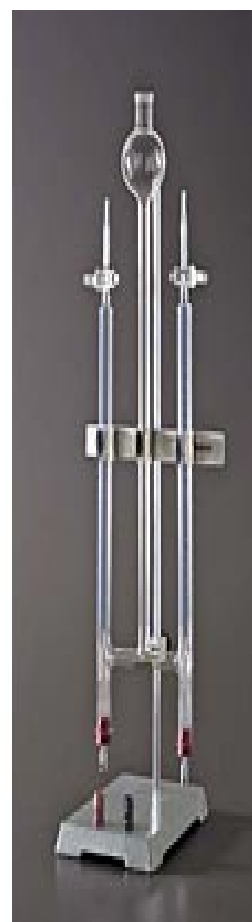
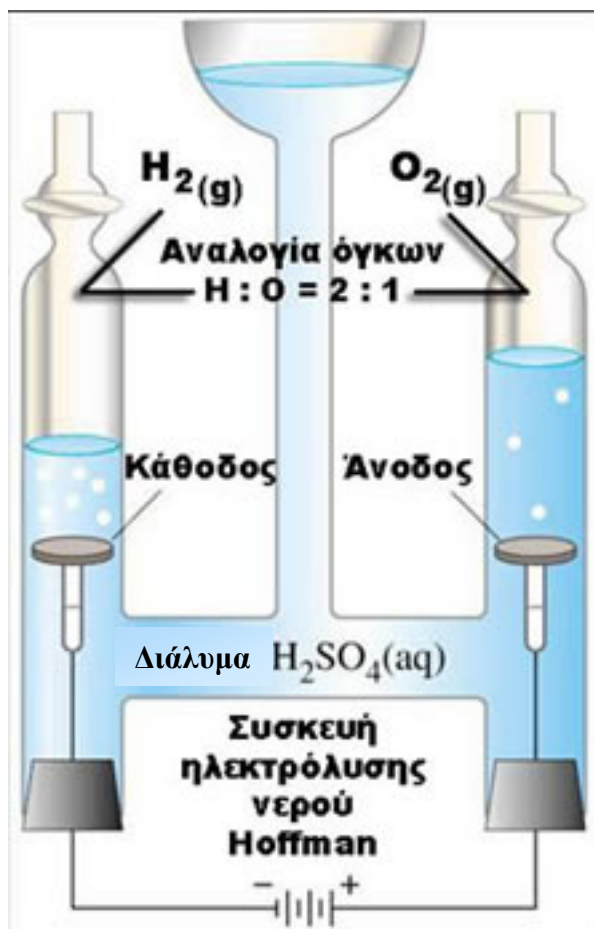
2.3.1. Η ηλεκτρόλυση, ορισμός, βασικές έννοιες.

Ηλεκτρόλυση (λύση δια του ηλεκτρισμού), ονομάζεται η διαδικασία της διάσπασης μιας ουσίας με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος. Αξιοποιείται ειδικά τόσο στην εξαγωγή καθαρών μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους, όσο και στις επιμεταλλώσεις. Η ηλεκτρόλυση θεωρείται ειδική χημική αντίδραση μετατροπής της ηλεκτρικής σε χημική ενέργεια και αποτελεί αντικείμενο έρευνας και μελέτης της Ηλεκτροχημείας. (87)

Ο ορισμός της ηλεκτρόλυσης στη ηλεκτροχημεία είναι ο εξής:

Ηλεκτρόλυση είναι το σύνολο των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα σε ένα τήγμα ή διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη όταν εφαρμόσουμε κατάλληλη διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων

Η διάταξη για την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή βολτάμετρο. Περιλαμβάνει τον κάδο ή δοχείο, τα ηλεκτρόδια, τα καλώδια σύνδεσης, την πηγή ρεύματος και τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 26. Συσκευή ηλεκτρόλυσης Hoffman

Στον **ηλεκτρολύτη** (ηλεκτρολυτικός αγωγός), τήγμα ή διάλυμα, ανάμεσα στα ηλεκτρόδια γίνεται μετακίνηση ιόντων του ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται στο εξωτερικό κύκλωμα που συνδέει την **πηγή ρεύματος** (συνήθως μπαταρία) με τα δύο ηλεκτρόδια.

Το **ηλεκτρόδιο** που συνδέεται με το **θετικό πόλο (+)** της πηγής ονομάζεται **άνοδος**, ενώ το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον **αρνητικό πόλο (-)** της πηγής ονομάζεται **κάθοδος**. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, που είναι το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, προσελκύονται



August Wilhelm von Hofmann 1892

τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη και υφίστανται **οξειδωση**. Τα ηλεκτρόνια που γεννιούνται από την οξειδωση, προσελκύονται από το θετικό πόλο της πηγής, αφήνοντας το ηλεκτρόδιο της ανόδου θετικά φορτισμένο. Οι κυριότερες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι οξειδοαναγωγικές, και αφενός παράγονται αέρια, αφετέρου αποτίθενται ή διαλύονται μέταλλα.

Κατά την ηλεκτρόλυση με παροχή ηλεκτρικού ρεύματος το νερό διασπάται στα βασικά του στοιχεία, υδρογόνο και οξυγόνο. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι το υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Το καθαρό υδρογόνο χρησιμοποιείται στην υδρογόνωση ακόρεστων λιπών και ελαίων, στη φαρμακευτική στην πυρηνική βιομηχανία και την βιομηχανία ολοκληρωμένων σιλικονούχων κυκλωμάτων (microchip). Η ηλεκτρόλυση είναι μια ακριβή μέθοδος εξαιτίας του απαιτούμενου κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος.

2.3.2. Ηλεκτρολυτικές συσκευές

Οι ερευνητές (88,89) στην προσπάθεια τους να μειώσουν την κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος επιλέγουν ηλεκτρολύτες με τη μέγιστη αγωγιμότητα. Σύμφωνα με τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται για την αγωγιμότητα τους, μπορούμε να χωρίσουμε την ηλεκτρόλυση σε τέσσερις κατηγορίες.

Στην πρώτη κατηγορία χρησιμοποιείται για ηλεκτρολύτης ένα οξύ. Είναι μια μέθοδος του περασμένου αιώνα και τείνει να εγκαταλειφθεί εξαιτίας των πολλών προβλημάτων οξειδωσης που προκαλεί. Στην δεύτερη κατηγορία χρησιμοποιείται μια πολυμερής μεμβράνη η οποία αντικαθιστά τον ηλεκτρολύτη και είναι πρωτόνιο-αγώγιμη [H^+], έχει δε το πλεονέκτημα να είναι αδιαπέραστη από το οξυγόνο. Μια νέα πολλά υποσχόμενη κατηγορία ηλεκτρόλυσης είναι η ατμοηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ατμοηλεκτρόλυση διακινεί σε κεραμικό ηλεκτρολύτη ιόντα οξυγόνου [O^{2-}], μπορεί και πετυχαίνει υψηλές αποδόσεις, αλλά δεν έχει ακόμη εφαρμοστεί σε βιομηχανική χρήση.

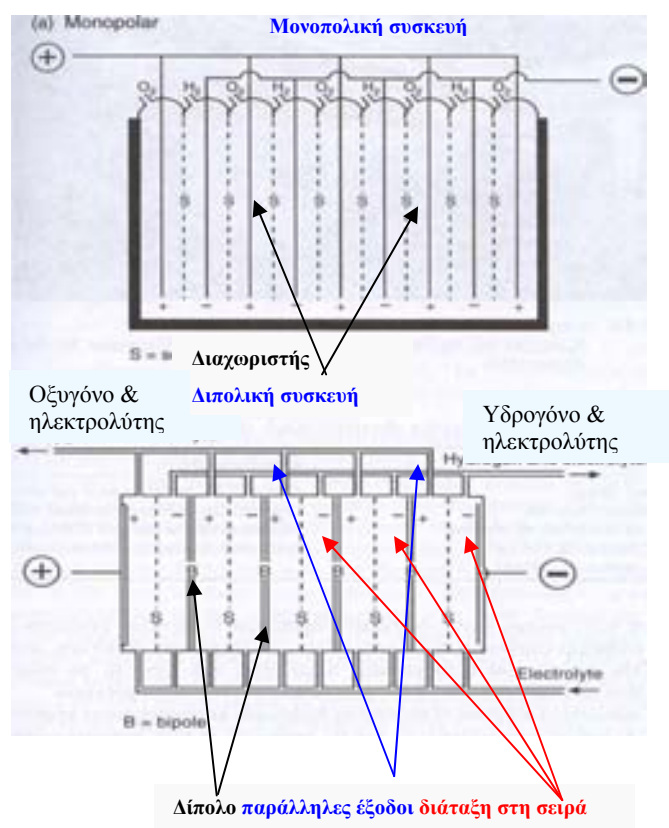
Η πλέον διαδεδομένη εμπορικά μέθοδος αφορά στη χρήση αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Συνήθως ένα διάλυμα καυστικού καλίου KOH (30-40% κατά βάρος) σε διάλυμα εξαιρετικά καθαρού νερού. Το νερό της βρύσης με το χλώριο (χλωρίωση) που περιέχει, προκαλεί διαβρωτικά φαινόμενα και είναι καλό να αποφεύγεται.

Στην πράξη(90) οι ηλεκτρολυτικές συσκευές μπορούν εύκολα να λειτουργήσουν και να αποδώσουν με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος προερχομένου από

ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι ηλεκτρολυτικές συσκευές είναι προσανατολισμένες να παράγουν υδρογόνο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ενίοτε χρησιμοποιούνται ανεμογεννήτριες ή φωτοβολταϊκά, ανάλογα με το φάσμα των καιρικών συνθηκών της κάθε περιοχής. Βέβαια οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν εμφανίσουν σταθερή ένταση ρεύματος, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα στην ηλεκτρολυτική διαδικασία. Οι μεταβολές στην ένταση του ρεύματος προέρχονται από στιγμιαίες μεταβολές στο περιβάλλον (αέρας, ήλιος, γεωθερμία) που εκμεταλλευόμαστε για την παραγωγή ρεύματος.

Οι ηλεκτρολυτικές συσκευές(91,92) προσομοιάζουν με τις μπαταρίες στον τρόπο κατασκευής τους. Οι ηλεκτρολυτικές συσκευές (93) μπορούν να είναι είτε **μονοπολικές** (monopolar, unipolar) είτε **διπολικές** (bipolar). Βλέπε σχήμα

Οι μονοπολικές (ή τύπου δεξαμενής) μονάδες, όπως το σχήμα 27, αποτελούνται από εναλλασσόμενα σε σειρά θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια, τα οποία είναι ξεχωριστά τοποθετημένα μεταξύ τους και ενδιάμεσα τους βρίσκονται διαχωριστές με μικρό-



Σχήμα 27 διατάξεις ηλεκτρολυτικών συσκευών μεγάλης κλίμακας

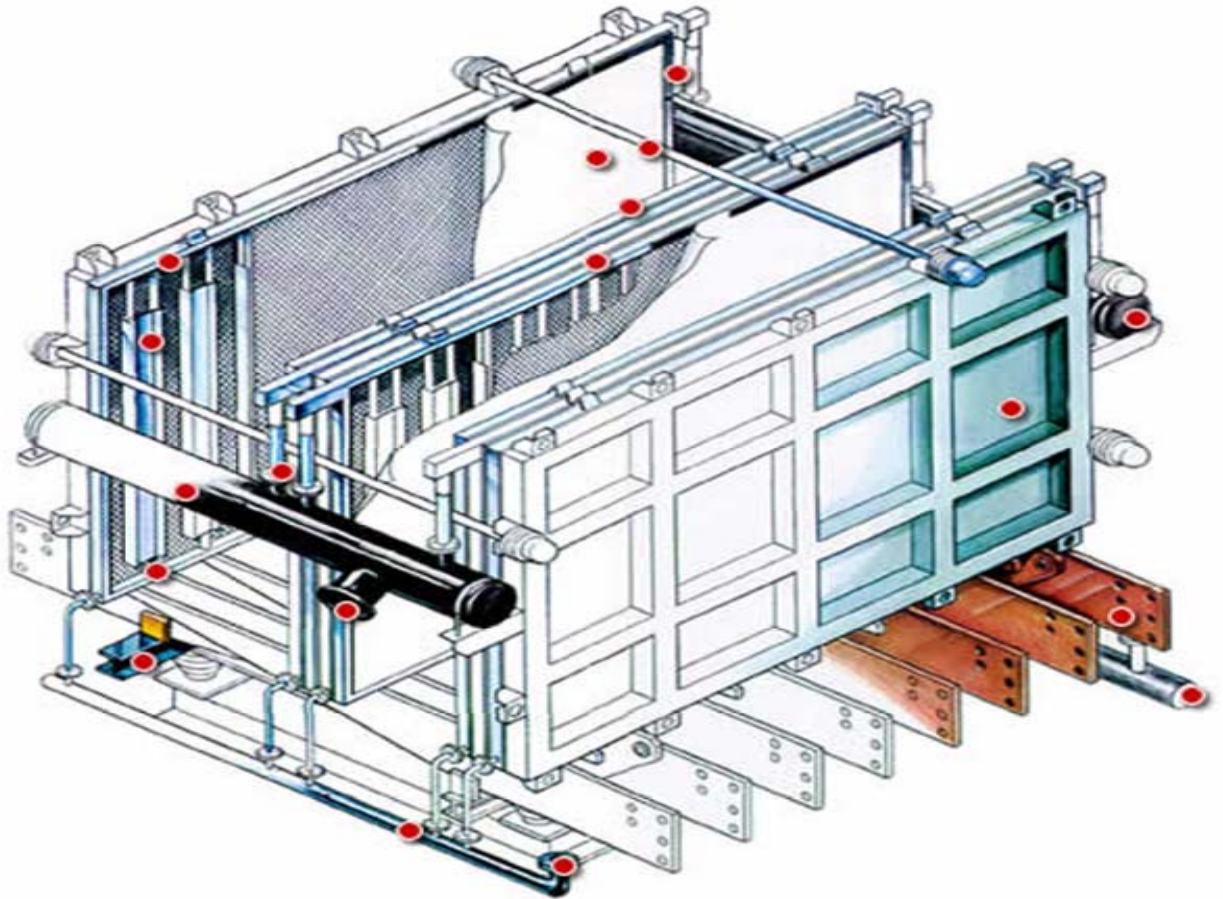
Τα θετικά και τα αρνητικά αντίστοιχα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα παράλληλα μεταξύ τους και το όλο σύστημα εμβαπτίζεται μέσα σε ένα διάλυμα (δεξαμενή) για να σχηματίσει μια κυψέλη. Οι κυψέλες αυτές περιέχουν συνήθως υδατικά διαλύματα υδροξειδίου του καλίου και ονομάζονται και αλκαλικές κυψέλες. Οι διαχωριστές διατηρούν σε ξεχωριστούς χώρους τα ηλεκτρόδια και διαχωρίζουν και τα αέρια,

υδρογόνο και οξυγόνο, τα οποία παράγονται. Επίσης οι συσκευές αυτές εισάγουν τον ηλεκτρολύτη (αλκαλικό διάλυμα) στη συσκευή από τον πυθμένα κάτω από τους διαχωριστές.

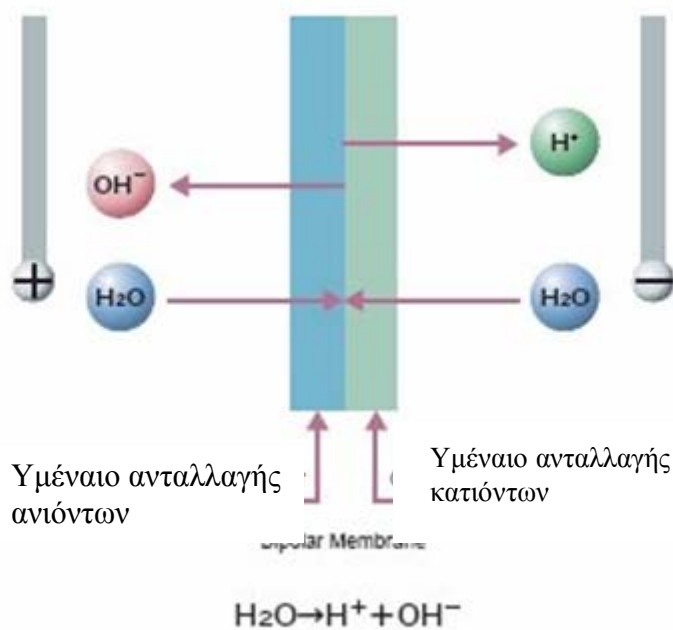
Οι διαχωριστές συνήθως κατασκευάζονται από φύλλα αμιάντου. Ο αμιάντος είναι σταθερό υλικό στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες αλλά ως καρκινογόνος ουσία ανεπιθύμητος. Η νέα τεχνολογία που αναπτύσσεται με βάση την έρευνα θα προσφέρει πολυμερή με μικροπόρους στη θέση του διαχωριστή.

Οι διπολικές μονάδες ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιούν μεταλλικά ελάσματα (ή δίπολα) για να ενώσουν συνεχόμενα (σε σειρά) μέρη και να τα ενσωματώσουν στην κυψέλη. Ο ηλεκτροκαταλύτης αυτός επικαλύπτεται από την μία και από την άλλη πλευρά του δίπολου, αντίστοιχα για το αρνητικό ηλεκτρόδιο και από την άλλη όψη για το θετικό ηλεκτρόδιο. Η κάθε κυψελίδα είναι ενωμένη ηλεκτρικά με την επόμενη εν σειρά και υδραυλικά παράλληλα ως προς τον ηλεκτρολύτη. Μια σειρά κυψελίδων ενωμένη σχηματίζει ένα συγκρότημα, το οποίο λειτουργεί ως συσσωρευτής, δημιουργώντας υψηλότερο δυναμικό ηλεκτρόλυσης και καταναλώνοντας λιγότερο ρεύμα από τον αντίστοιχο μονοπολικό τύπο δεξαμενής.

Οι αλκαλικές ηλεκτρολυτικές (94,95) συσκευές λειτουργούν υπο πίεση μέχρι πέντε MPa και βρίσκονται κάτω από την διαρκή τεχνολογική εξέλιξη και ανάπτυξη. Σήμερα παρόμοιες συσκευές ηλεκτρόλυσης κυκλοφορούν στο εμπόριο με δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου 10,8 Kgr / hour. Ο στόχος είναι να βελτιωθούν οι ηλεκτρολυτικές συσκευές, ώστε να είναι ενεργειακά αποδοτικές και να ανταποκρίνονται στην αυξομείωση της τροφοδοσίας, η οποία προκύπτει από την αυξομείωση στον αέρα και την φωτεινή ακτινοβολία.



Σχήμα 28. Κυψελίδα σε διατάξεις ηλεκτρολυτικών συσκευών μεγάλης κλίμακας (μονοπολικές και διπολικές)



Σχήμα 29.
Διαχωριστικό μεταλλικό δίπολο σε διπολική ηλεκτρολυτική συσκευή

2.3.3. Ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου

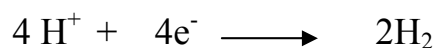
2.3.3.1. Ηλεκτρολυτική διάσπαση νερού με χρήση συστημάτων πολυμερούς μεμβράνης

Τα πυκνά διαλύματα (96,97%) KOH λειτουργώντας κοντά στους 100 °C δημιουργούν εξαιρετικά ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες για τις ηλεκτρολυτικές συσκευές. Οι συνθήκες επιδεινώνονται σε λειτουργίες των συστημάτων με υψηλές πιέσεις. Σήμερα οι επιστήμονες πειραματίζονται με έναν νέου τύπου στερεού πολυμερούς ηλεκτρολύτη. Το βασικό στοιχείο είναι το υπερφθοροσουλφονικό οξύ το οποίο είναι εξαιρετικά αγωγίμο για τα ένυδρα πρωτόνια. Επίσης είναι διαθέσιμο και σε λεπτά φύλλα για να λειτουργήσει και ως διαχωριστής (σχήμα 31).

Τα υδρογονοκατιόντα έρχονται σε επαφή με το αρνητικό ηλεκτρόδιο στην ηλεκτρολυτική συσκευή διαμέσου της μεμβράνης του πολυμερούς ξεκινώντας από τα θετικά και καταλήγουν στα αρνητικά ηλεκτρόδια.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον είναι:

Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο,

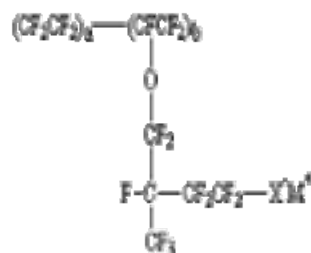


Στο θετικό ηλεκτρόδιο,



Nafion®

Perfluorinated Ionomer



Σχήμα 31. Υπερφθοροσουλφονικό ιόν, συντακτικός τύπος ζελατίνης

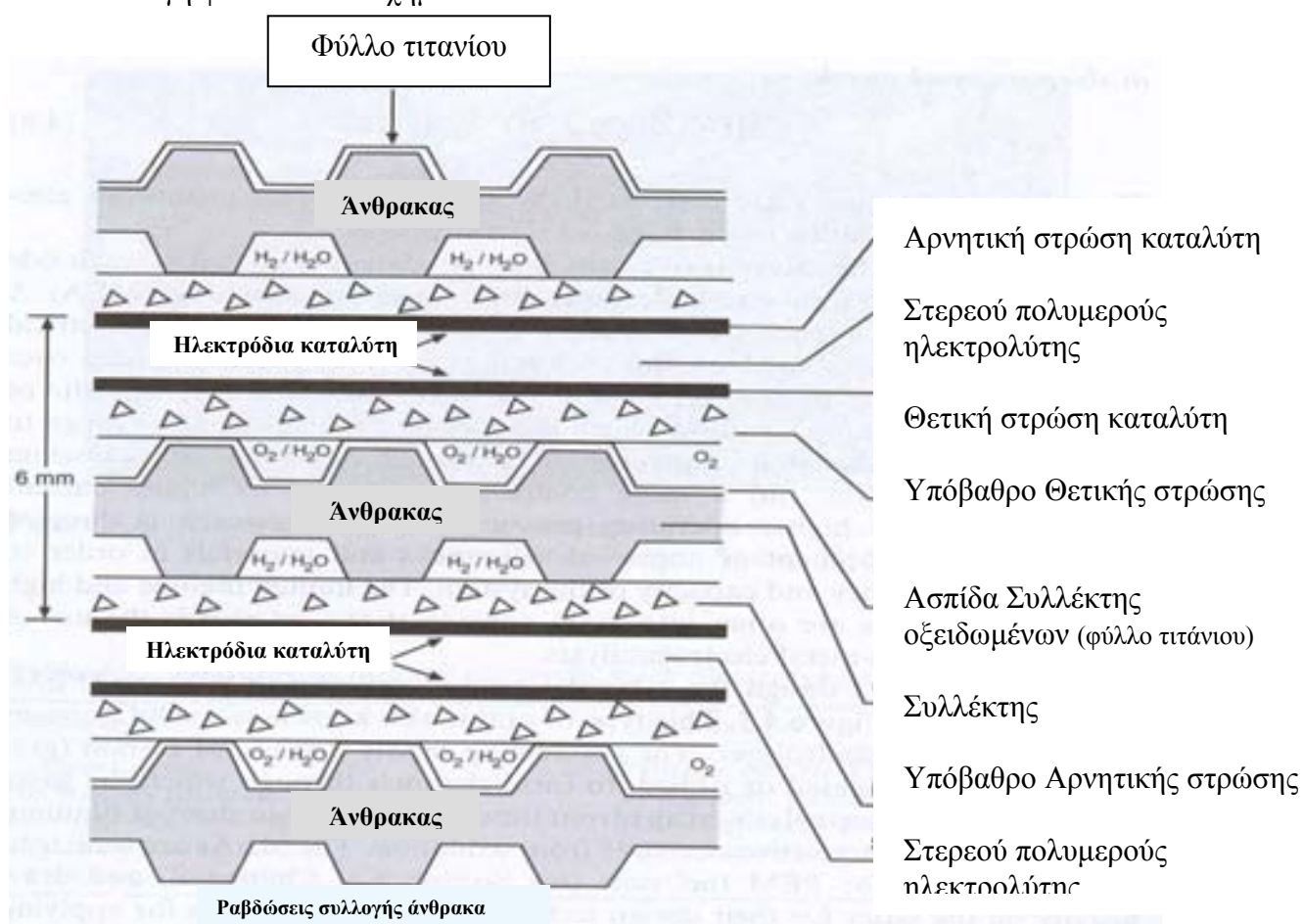
Οι ηλεκτρολυτικές συσκευές αυτού του είδους χρησιμοποιούν ηλεκτροκαταλύτες από πλατίνα ή τα αντίστοιχα κράματα της ως επικάλυψη για την μεμβράνη. Ένα επιπλέον μεταλλικό δίκτυο καλύπτει κάθε ηλεκτροκαταλύτη, έτσι ώστε να κλείνει με ομοιογένεια το κύκλωμα.

Οι ηλεκτρολυτικές συσκευές αυτού του τύπου προσφέρουν πληθώρα πλεονεκτημάτων σε σχέση με τις ομόλογες αλκαλικές συσκευές. Αναφέρουμε μερικά:

- Διαθέτουν μεγαλύτερο εύρος λειτουργίας σε ηλεκτρεγερτική δύναμη
- Επίσης έχουν μεγαλύτερη ασφάλεια και γενικά καλύτερη χρησιμότητα, διότι δεν χρησιμοποιείται το καυστικό κάλιο.
- Εμφανίζουν περισσότερο συμπαγή κατασκευή, διότι τα υλικά έχουν μεγαλύτερες πυκνότητες.
- Παρουσιάζουν δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλότερες πιέσεις.

Η έρευνα (98,99) και η τεχνολογία προσπαθεί να εξελίξει την σύνδεση σε σειρά και να βελτιώσει τα υλικά για την ενδιαφέρουσα αυτή ηλεκτρολυτική συσκευή.

Μια προσέγγιση (100)της διπολικής μεμβράνης, όπου γίνεται η πρωτονιο-ανταλλαγή φαίνεται στο σχήμα 32.

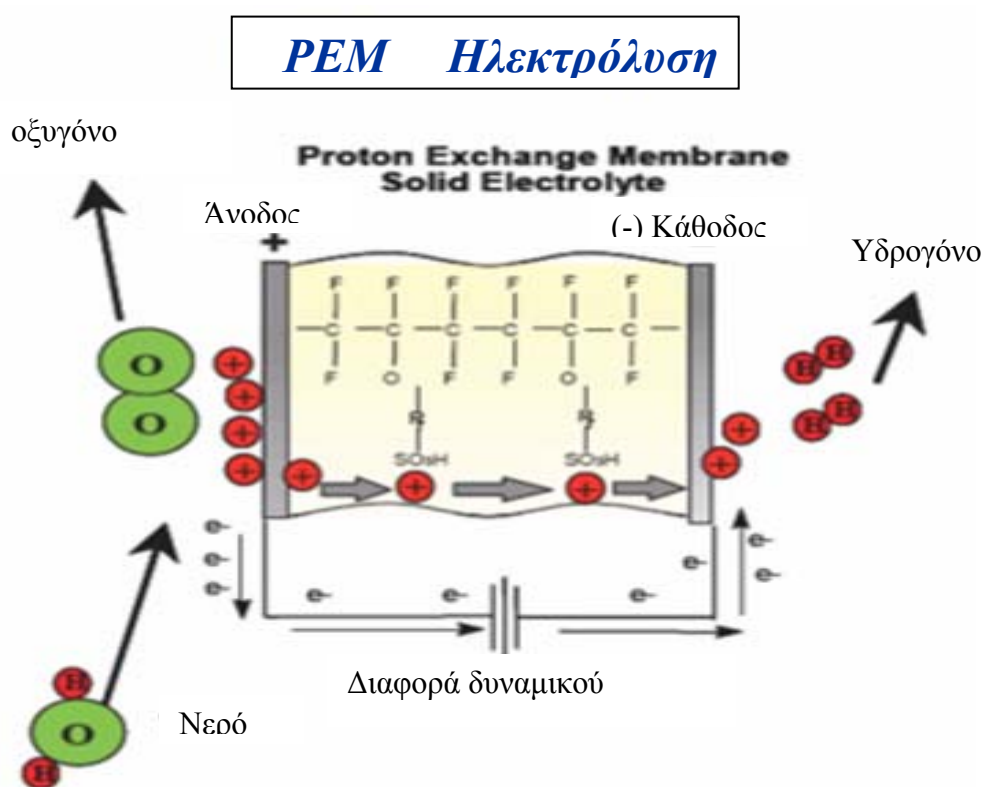


Σχήμα 32. Διάταξη διπολικής πρωτονιοανταλλακτικής μεμβράνης PEM

Η ηλεκτρολυτική συσκευή επίσης αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως συσκευή στερεού πολυμερούς ηλεκτρολύτη. Το συνδεόμενο δίπολο κατασκευάζεται από άνθρακα (γραφίτη) και πτυχώνεται ή γεμίζει ραβδώσεις, έτσι ώστε να σχηματίσει κανάλια για την διαφυγή των παραγόμενων αερίων. Ένα λεπτό φύλλο τιτανίου επικαλύπτει και προστατεύει από την οξείδωση το θετικό ηλεκτρόδιο του γραφίτη.

Η έρευνα (101,102) επικεντρώνεται στην βελτίωση της ηλεκτρολυτικής συσκευής ώστε να έχει μεγαλύτερο εύρος αντίδρασης άρα μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου και η ηλεκτρόλυση να μην είναι επιρρεπής στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Γενικά οι ηλεκτρολυτικές συσκευές διπολικής πρωτόνιο-ανταλλαγής μεμβράνης μπορούν να λειτουργήσουν αποδοτικότερα σε μικρές μονάδες και ειδικότερα σε αυτές που χρησιμοποιούν ηλεκτρικές πηγές από ανανεώσιμες μορφές ενέργειας.



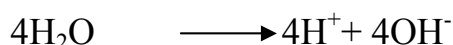
Σχήμα 33. Διάταξη PEM ηλεκτρόλυσης

2.3.3.2. Ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού με Αλκαλικούς ηλεκτρολύτες

Η ηλεκτρόλυση(104) του νερού για την παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιείται σε αρκετές περιπτώσεις όπου το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας δεν είναι η πρώτη προτεραιότητα. Η περισσότερο διαδεδομένη μέθοδος ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιεί *αλκαλικούς ηλεκτρολύτες*. Συνήθως χρησιμοποιεί διάλυμα (KOH) καυστικού καλίου 35-40% κατά βάρος σε θερμοκρασίες περίπου 90-100 °C. Ο υδατικός διαλύτης πρέπει να είναι πολύ καθαρός, διότι οι ακαθαρσίες δημιουργούν προβλήματα συσσωμάτωσης ή και οξείδωσης των στοιχείων της ηλεκτρολυτικής συσκευής. Όλα αυτά μαζί με τις ωμικές απώλειες δίνουν ένα εύρος απόδοσης των ηλεκτρολυτικών συσκευών μεταξύ 60 και 80%.(πιο συχνά 77% περίπου).

Η αντίδραση η οποία γίνεται σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη έχει ως εξής:

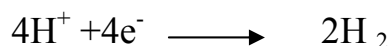
Στον ηλεκτρολύτη



Στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος),



Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος),

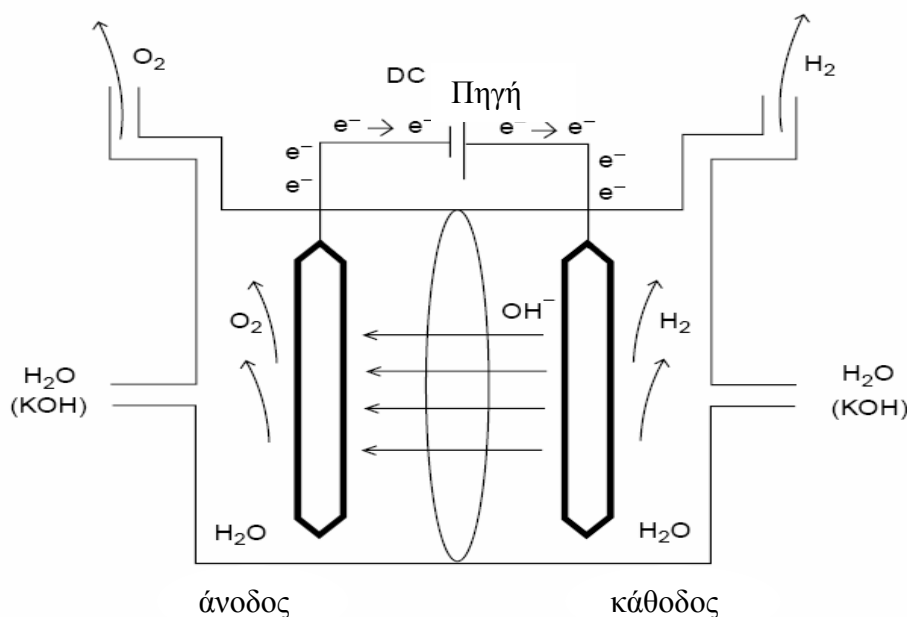


Συνολική αντίδραση



Η ηλεκτρολυτική συσκευή συνεχούς ροής φαίνεται στο σχήμα 34.

Το υδρογόνο που παράγεται έχει καθαρότητα 98% και οδηγείται σε στεγνωτήριο για την απομάκρυνση των ατμών. Ακολουθεί καταλυτική απομάκρυνση του οξυγόνου με αποξείδωση, (αποξυγόνωση, αναγωγική μέθοδο). Η όλη διαδικασία καταναλώνει το 5-10% του παραγομένου υδρογόνου, αλλά αποδίδει εντελώς καθαρό προϊόν H_2 .



Σχήμα 34. Διάταξη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης συνεχούς ροής

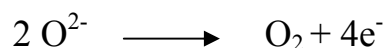
Το οξυγόνο που παράγεται είναι επίσης καθαρό 95% και μπορεί να καθαριστεί εύκολα και να προωθηθεί στην αγορά με στόχο την μείωση του κόστους παραγωγής υδρογόνου.

2.3.4. Ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού με ηλεκτρολύτες στερεά οξείδια

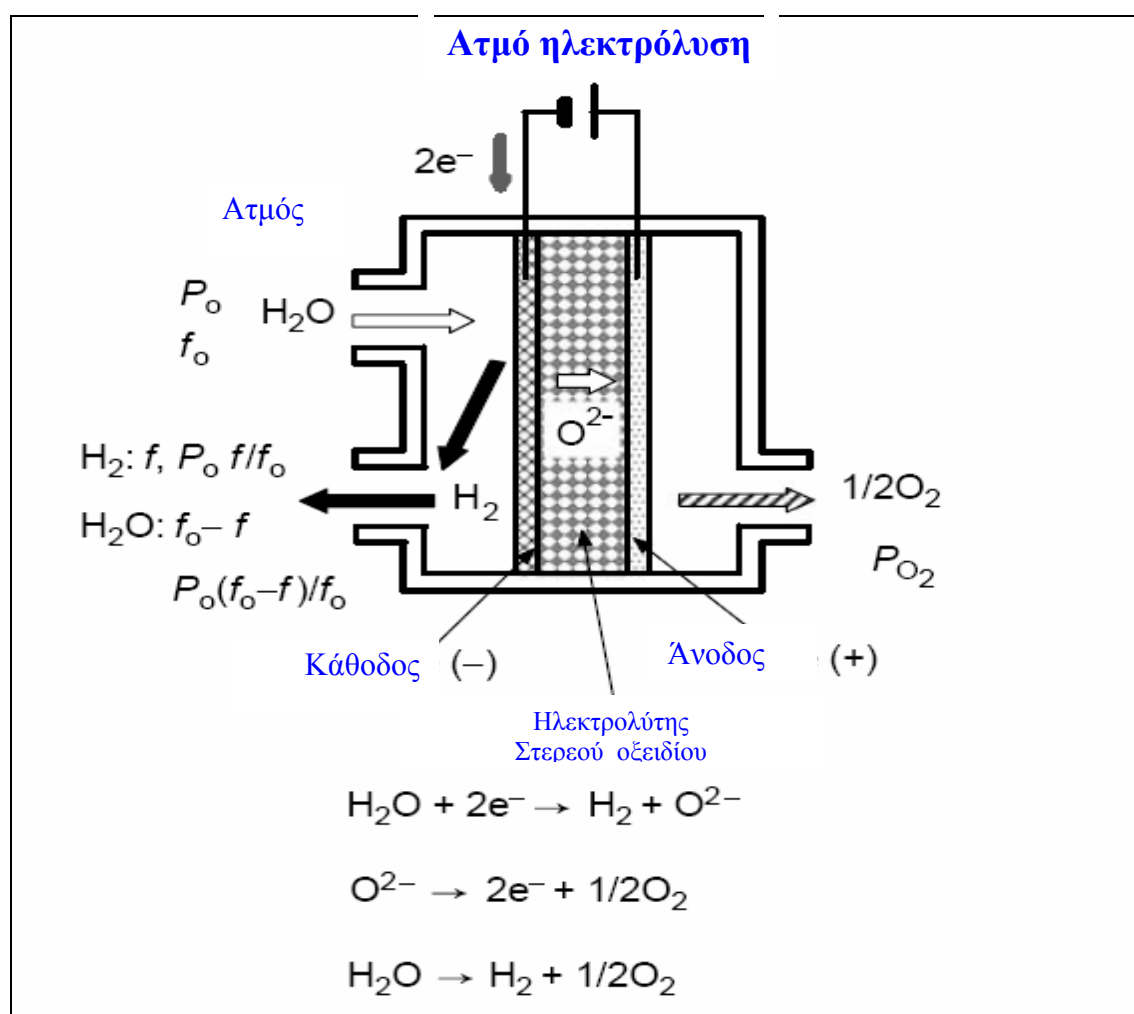
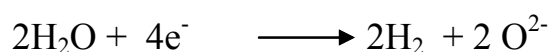
Η προσπάθεια των επιστημόνων (105,106,107) να κατασκευάσουν ηλεκτρολυτικές συσκευές με περιορισμένη κατανάλωση ενέργειας είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτρολυτών στερεού οξειδίου. Ένας αγωγός ιόντων οξυγόνου αντικατέστησε τον ηλεκτρολύτη και ενσωματώθηκε ένα κεραμικός αγωγός ιόντων οξυγόνου μέσα σε ένα φούρνο, που μπορούσε να αποδώσει θερμοκρασίες από 700 έως 1000 °C. Το νερό στην θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου βρίσκεται υπό μορφή ατμού και γι' αυτό η διαδικασία ονομάζεται *ατμοηλεκτρόλυση*. Η ενέργεια διάσπασης του νερού, επειδή υποβοηθείται από την θερμότητα της υψηλής θερμοκρασίας είναι αισθητά λιγότερη, τα δε δυναμικά των ηλεκτροδίων μειώνονται. Η ατμοηλεκτρόλυση πλεονεκτεί από θερμοδυναμική και από κινητική άποψη. Η πρακτική διαδικασία ανέδειξε όφελος στη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας τουλάχιστον κατά 25%, αλλά οι προδιαγραφές των υλικών στις υψηλές θερμοκρασίες είναι πολύ πιο αυστηρές.

Μεγάλες ποσότητες θερμότητας (108) απαιτούνται για να γίνει η αντίδραση και για να λειτουργήσει το περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας, οπότε πρέπει να στραφούμε προς συλλέκτες ηλιακής ακτινοβολίας ή προς πυρηνικούς αντιδραστήρες υψηλής θερμοκρασίας. Η ηλεκτροχημική αντίδραση στερεού οξειδίου (ως ατμοηλεκτρόλυση χαρακτηρίζεται μόνο η διάσπαση του νερού) είναι η εξής:

Στο θετικό ηλεκτρόδιο,



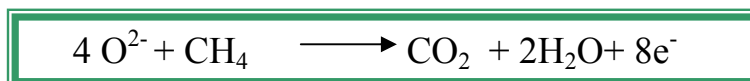
στο αρνητικό ηλεκτρόδιο,



Σχήμα 35. Διάταξη ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (ατμοηλεκτρόλυση)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 35 το νερό υπό μορφήν ατμού διασπάται στην κάθοδο με σχηματισμό αερίου υδρογόνου και ταυτόχρονα με πρόσληψη ηλεκτρονίων δημιουργείται το ιόν του δισθενούς οξυγόνου O^{2-} το οποίο διαπερνά το κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτρολυτικού υλικού. Στην κάθοδο δημιουργείται το οξυγόνο απελευθερωμένο από άλλα αέρια, αφού μόνο τα ιόντα O^{2-} διαπερνούν το στερεό οξείδιο. Να αναφέρουμε τέλος ότι υπάρχει αντίθετη κίνηση των ιόντων από αυτήν που χωρεί στη διαδικασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης και την PEM ηλεκτρόλυση (αντίθετα φορτισμένα σωματίδια).

Η έρευνα(109,110,111) για την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας στις κεραμικές ατμό-ηλεκτρολυτικές συσκευές, οδήγησε στην απελευθέρωση φυσικού αερίου κοντά στο θετικό ηλεκτρόδιο. Η διαδικασία εξυπηρετεί τη χημική αναγωγή του οξυγόνου σε διοξείδιο του άνθρακα για την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας. Έτσι η ημιαντίδραση στο ηλεκτρόδιο της ανόδου γίνεται ως εξής:



Θερμοδυναμικά εξετάζοντας (112,113,114) την αντίδραση έχουμε μείωση της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού (μεγαλύτερη η ενέργεια σχηματισμού του οξυγόνου), και για αυτόν το λόγο μειώνεται και το δυναμικό. Δηλαδή γίνεται αντικατάσταση ενός ηλεκτροδίου με ισοδύναμης ενέργειας μονάδα φυσικού αερίου. Σε πειραματικό (115,116,117) στάδιο η απόδοση του εγχειρήματος κυμαίνεται από 50-80%, αρκετά υψηλή σε σχέση με το βιομηχανικό 45% της απόδοσης της ηλεκτρόλυσης που λαμβάνουμε συνήθως. Επίσης η διαφορά τιμής ηλεκτρικής ενέργειας και φυσικού αερίου συνυπολογίζεται.

2.3.5. Ηλεκτρολυτική διάσπαση νερού με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας προερχόμενης από:

2.3.5.1. Ανανεώσιμες πηγές

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη στην ηλεκτρόλυση είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στην διαδικασία παραγωγής του υδρογόνου. Έτσι λοιπόν η οποιασδήποτε μορφής ανανεώσιμη ενέργεια μετατρέπεται με κάποιο τρόπο σε ηλεκτρική ενέργεια, η οποία προκαλεί ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου.

Αναγκαία προϋπόθεση είναι να υπάρχει υψηλός συντελεστής απόδοσης (118), ώστε μην προκαλούνται περαιτέρω περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι κύριες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι η αιολική, η φωτοβολταϊκή, η γεωθερμική και η υδραυλική ενέργεια και η ενέργεια από βιομάζα.

Η αιολική ενέργεια κάνει σταθερά βήματα προς την κατεύθυνση παραγωγής ρεύματος σε αιολικά πάρκα.

Η ηλιακή ενέργεια στα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι και αυτή πολλά υποσχόμενη. Εδώ η τεχνολογία καλπάζει με πολύ γρήγορους ρυθμούς. Νέα είδη φωτοβολταϊκών αναπτύσσονται με τη μορφή φύλλων χαρτιού και ρολών. Έχει υπολογιστεί(119) ότι η παραγωγή υδρογόνου μέσω φωτοβολταϊκών συστημάτων για την κάλυψη των αναγκών κίνησης των οχημάτων στην Ελλάδα απαιτεί φωτοβολταϊκά τόξα επιφάνειας 400 τετραγωνικών χιλιομέτρων. Αυτό σημαίνει ότι την απόσταση Κατερίνης-Αθήνας πρέπει να την καλύψουμε με φωτοβολταϊκά πλάτους ενός χιλιομέτρου.



Εικόνα 8. Σύγχρονη τεχνολογία φωτοβολταϊκών συστημάτων

Η γεωθερμική ενέργεια απαντάται στο το 1% του γήινου φλοιού του πλανήτη και είναι 500 φορές πολλαπλάσια του αθροίσματος των αποθεμάτων ενέργειας πετρελαίου και φυσικού αερίου. Απαιτεί όμως ιδιαίτερη προσοχή στην χρήση της, γιατί εάν είναι επιπόλαιη θα χαθούν τα θερμικά στρώματα ή θα διαρρεύσουν ενοχλητικά ή τοξικά αέρια με δυσάρεστες συνέπειες. Υπενθυμίζουμε την αποβολή θείου στο γεωθερμικό ηλεκτροπαραγωγικό εργοστάσιο της Μήλου.

Πάντως η γεωθερμική ενέργεια είναι ήπια και συνεχής μορφή ενέργειας, που αποδίδει ηλεκτρικό ρεύμα αλλά και θερμότητα στους τοπικούς δήμους.

Η Υδραυλική ενέργεια χρησιμοποιεί υδροστροβίλους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αν και οι περισσότερες θέσεις στην Ευρώπη για την εγκατάσταση μεγάλων υδροηλεκτρικών σταθμών έχουν ήδη αξιοποιηθεί, υπάρχει ακόμη μεγάλο δυναμικό και για μικρότερες εγκαταστάσεις. Αυτές μπορούν να χρησιμοποιήσουν είτε ένα μικρό φράγμα ή να λειτουργήσουν στη ροή του υδατορεύματος, δημιουργώντας μηδαμινές επιπτώσεις στο τοπικό περιβάλλον.



Εικόνα 9. Το φράγμα της λίμνης πλαστήρα Απρίλιος 2009 (Υπερχείλιση)

Οι υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις εκπληρώνουν τις κύριες οικολογικές απαιτήσεις για τη διατήρηση της λειτουργίας των οικοσυστημάτων των ποταμών. Η γενικότερη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τέτοιες εγκαταστάσεις δυστυχώς επηρεάζεται όπως όλα τα φράγματα από το ετήσιο βροχομετρικό ύψος και γι' αυτό τα φράγματα είναι προσωρινές πηγές ενέργειας.

Με δεδομένες τις μεγάλες δυνατότητες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας γίνεται κατανοητή η επιτακτική ανάγκη βελτίωσης της τεχνολογίας προς αποδοτικότερη παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας.

2.3.5.2. Πυρηνική ενέργεια

Η πυρηνική ενέργεια (120-130) μπορεί θαυμάσια να παράγει ηλεκτρική ενέργεια και εν συνεχεία υδρογόνο. Υπάρχουν δύο απόψεις για τη χρήση της πυρηνικής ενέργειας.

Η πρώτη λόγω του ότι είναι φθηνή ενέργεια χωρίς την παραγωγή άμεσων αποβλήτων βρίσκει θερμούς υποστηρικτές. Απέναντι τους όμως στέκονται όλοι όσοι δεν εμπιστεύονται την επάρκεια της τεχνολογίας και τα ανθρώπινα λάθη. Εξαιρετικό πλεονέκτημα είναι εκτός από το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής ηλεκτρισμού και εν συνεχεία υδρογόνου, αποτελεί η παραγόμενη θερμότητα από έναν πυρηνικό αντιδραστήρα.

Με την χρήση πυρηνικού αντιδραστήρα μειώνεται κατά 25% η κατανάλωση ενέργειας της ηλεκτρόλυσης του νερού προς παραγωγή υδρογόνου και υπάρχει η δυνατότητα κάλυψης με θερμό νερό των κατοικιών της γύρω περιοχής. Επιπροσθέτως το παραπροϊόν της ηλεκτρόλυσης του νερού το οξυγόνο μειώνει το κόστος παραγωγής με την εμπορική του διάθεση.

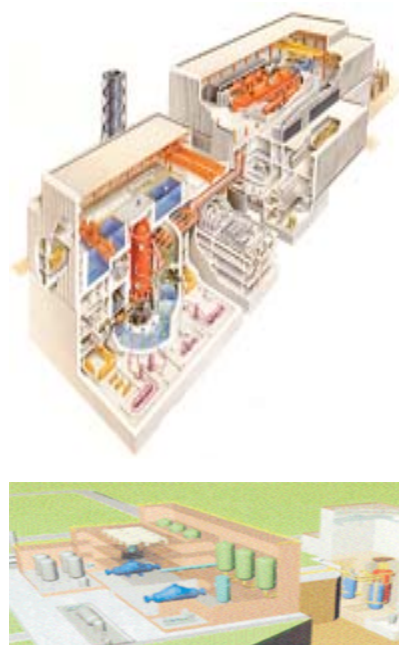
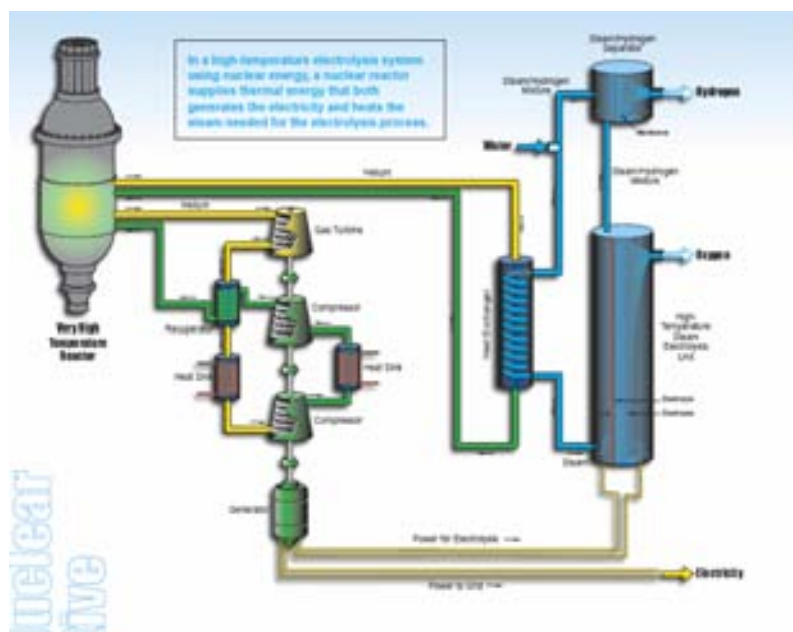
Πρέπει ωστόσο να τονίσουμε ότι έχουν υπάρξει πυρηνικά ατυχήματα με δραματικές συνέπειες για τη ζωή των ανθρώπων και για το περιβάλλον και ότι κανείς δεν γνωρίζει με ακρίβεια όλα τα πυρηνικά ατυχήματα, την έκταση τους και τις συνέπειες τους στην ανθρωπότητα.



Εικόνα 10. Επιστήμονες σε πειραματική πυρηνική ατμό-ηλεκτρική συσκευή παραγωγής H_2

Η έρευνα συνεχίζεται με εντατικούς ρυθμούς καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας των πυρηνικών αντιδραστήρων κυμαίνεται ανάμεσα στους 300 με 450 °C, δηλαδή πολύ μεγάλη για χρήση σε συμβατική ηλεκτρόλυση και χαμηλή για την χρήση της σε ατμοηλεκτρόλυση. Βελτιώσεις παρουσιάζονται και στα συστήματα διαχείρισης και ασφάλειας των πυρηνικών σταθμών.

Το μέγιστο όριο ηλικίας για τα πυρηνικά εργοστάσια οποιασδήποτε χρήσης είναι 25 χρόνια. Είδη στα Βαλκάνια το 30% των πυρηνικών εργοστασίων διανύει την εικοσαετία λειτουργίας τους.



Σχήμα 36. Διάταξη πυρηνικού εργοστασίου που χρησιμοποιεί θερμική και ηλεκτρική ενέργεια για ατμοηλεκτρόλυση.

2.4. Φωτολυτικές διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου.

Ο ήλιος τροφοδοτεί με μεγάλα ποσά ενέργειας την γη. Υπολογίσθηκε (131) ότι τα ποσά της ενέργειας της ηλιακής ακτινοβολίας αγγίζουν τα 14 TW/ώρα. Η ποσότητα αυτής της ενέργειας εάν δεσμευτεί ολόκληρη για μια ώρα, είναι ικανή να καλύψει την κατανάλωση του πλανήτη σε ενέργεια επί έναν ολόκληρο χρόνο.

Όλες οι διαδικασίες που χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο ονομάζονται φωτολυτικές διαδικασίες.(132). Οι διαδικασίες αυτές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Φωτοβιολογικές διαδικασίες διάσπασης του νερού
- Φωτοηλεκτροχημικές διαδικασίες διάσπασης του νερού

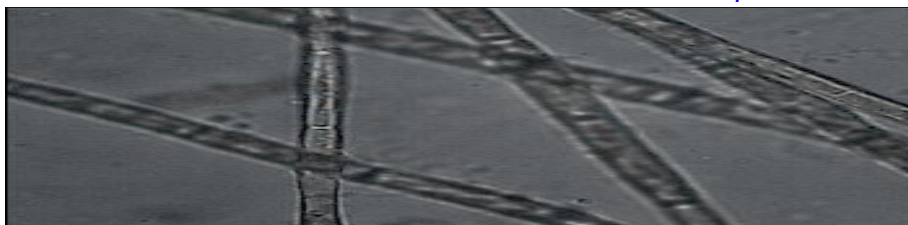
2.4.1.Φωτοβιολογική διάσπαση του νερού (με χρήση μικροοργανισμών, πράσινη άλγη)

Είναι γνωστό ότι στη φύση πολλές αντιδράσεις γίνονται με την βοήθεια μικροοργανισμών(133). Η παρουσία τους είναι απαραίτητη για την συνέχιση της ζωής στον πλανήτη. Μερικά φυσικά βακτήρια όπως η μπλε – πράσινη άλγη (alga) έχουν την ικανότητα υπό την επίδραση φωτός να διασπούν το νερό και να ελευθερώνουν υδρογόνο στον αέρα. Αυτή είναι μια βιοχημική διαδικασία, η οποία είναι γνωστή ως *βιοφωτόλυση*. Η άλγη είναι μια ομάδα οργανισμών που εμφανίζονται σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών βιότοπων. Είναι *φωτοσυνθετικοί οργανισμοί* που περιέχουν χλωροφύλλη, έχουν απλές αναπαραγωγικές δομές και οι ιστοί τους δεν διαφοροποιούνται σε ρίζες, μίσχους ή φύλλα.(134,135,136) Κυμαίνονται από μονοκύτταρους μέχρι σύνθετους πολυκύτταρους οργανισμούς. Μερικά είδη άλγης έχουν τόσο σύνθετη ανάπτυξη, που μπορεί να τα μπερδέψουμε με τα αγγειώδη φυτά. Ένα μέσο μεμονωμένο μικροσκοπικό μονοκύτταρο άλγης έχει διάμετρο περίπου 0.0010 mm. Η άλγη βρίσκεται σε όλο τον κόσμο και μπορεί να προκαλέσει ενοχλητικά προβλήματα σε εγκαταστάσεις κατεργασίας ύδατος, παροχές πόσιμου νερού, σε εισρεόμενες λίμνες, πισίνες, και ψυκτικούς πύργους. Η εξολόθρευση της άλγης είναι ένα πρόβλημα, το οποίο έχει απασχολήσει τους ειδικούς εδώ και πολύ καιρό.



17α

17β



17γ

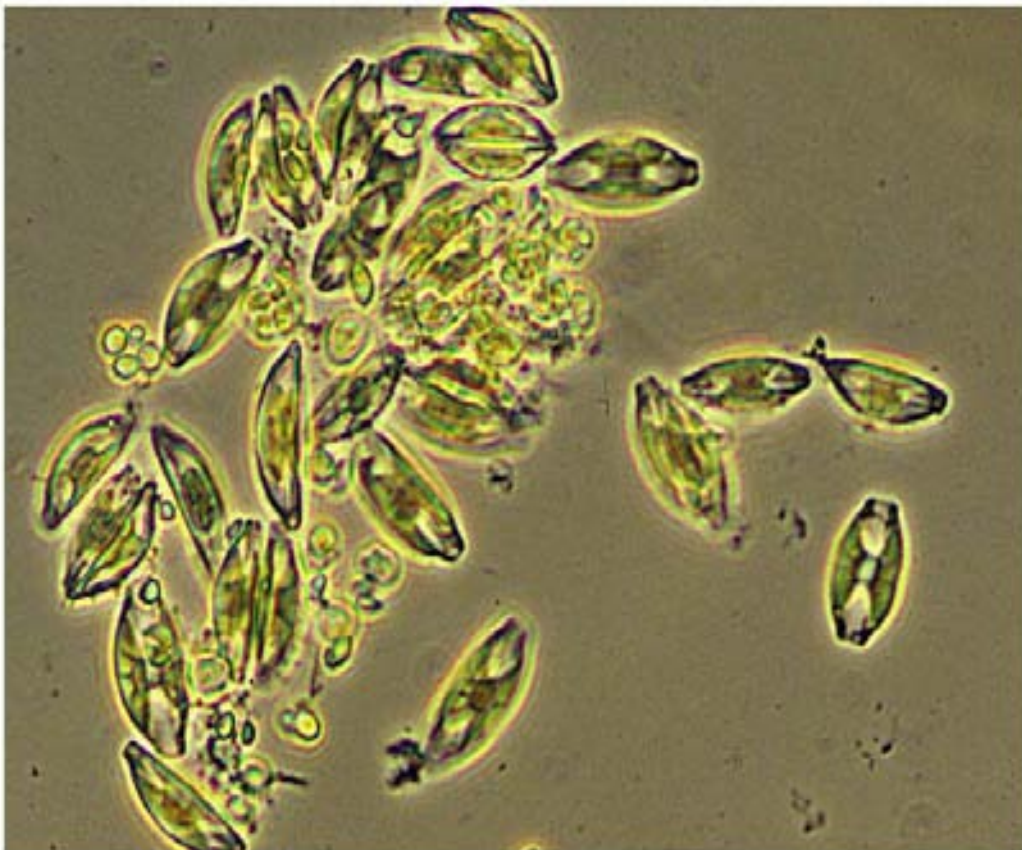
Εικόνες 17 (α,β). Μπλε –πράσινη άλγη στην λίμνη Χαραμίδα. (Λέσβος, κόλπος Γέρας)
17 (γ). Εικόνα μικροσκόπιο 400Xμακριά και κοντά, 400X)

Η άλγη αποτελείται από μικροσκοπικές μονόκυτταρικές μορφές φυτών που αναπτύσσονται με την επίδραση του ήλιου και εμφανίζονται στη βλάστηση π.χ πάνω στα δέντρα, αλλά και στον αέρα, στο χώμα, και στο νερό. Οι μικροσκοπικοί σπόροι τους, εισάγονται συνεχώς στις λίμνες και σε άλλες υδάτινες μάζες με τον αέρα, τις αμμοθύελλες, τη βροχή. Αναπτύσσονται γρήγορα σε στάσιμα ύδατα όταν εκτίθενται στο φως του ήλιου και σε θερμοκρασίες πάνω από τέσσερις βαθμούς Κελσίου. Μπορούν να δημιουργήσουν γλίτσα και δυσάρεστες οσμές. Μπορούν να παρεμποδίσουν το σωστό φιλτράρισμα του νερού απαιτούν δε αυξημένη χρήση χλωρίου. (137)

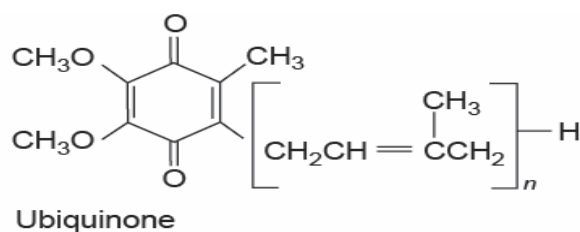
Τα φωσφορικά και νιτρικά άλατα στο νερό ευνοούν την ανάπτυξή της. Η ανάπτυξη της άλγης εμφανίζεται με τρεις βασικές μορφές: planktonic, filamentous και macrophytic. Η Planktonic άλγη είναι ένας μονοκύτταρος, μικροσκοπικός οργανισμός που επιπλέει ελεύθερα στο νερό. Όταν είναι εξαιρετικά άφθονη ή «ανθισμένη», καθιστά το νερό της λίμνης πράσινο. Σε πιο σπάνιες περιπτώσεις, μπορεί να δώσει και άλλα χρώματα, συμπεριλαμβανομένου του κίτρινου, γκριζου, καφετί ή κόκκινου. Η Filamentous άλγη αναφέρεται μερικές φορές ως «ινώδης άλγη» ή «αφρός των λιμνών». Η Filamentous άλγη εμφανίζεται ως λεπτά πράσινα νήματα που διαμορφώνουν επιπλέοντα στρώματα, τα οποία κινούνται συχνά γύρω από τη λίμνη λόγω του αέρα. Αυτό το είδος άλγης βρίσκεται συνήθως συνδεδεμένο με βράχους, καταδυόμενα δέντρα, άλλα υδρόβια φυτά και αποβάθρες βαρκών. Η Macrophytic άλγη μοιάζει με αληθινό φυτό εμφανίζεται να έχει μίσχους, φύλλα και είναι συνδεδεμένη με το βυθό. Μία συνηθισμένη μορφή macrophytic άλγης είναι το Chara ή musk grass. Είναι χονδροειδής στην αφή, λόγω των υπολειμμάτων ασβέστη (CaO) στην επιφάνειά της, κάτι που της δίνει κι ένα άλλο κοινό όνομα -- stonewort.

BGA=Blue-Green-Algae=μπλε-πράσινη-άλγη: Η πραγματική ονομασία της BGA είναι κυανοβακτηρίδια γιατί στην ουσία περί βακτηριδίων πρόκειται. Η ομοιότητα της με τα διάφορα είδη άλγης της έχουν δώσει την οικεία ονομασία BGA. Τα κυανοβακτηρίδια είναι υδρόβια, δηλαδή ζουν στο νερό και είναι φωτοσυνθετικά. Χωρίς φως δεν μπορούν να φωτοσυνθέσουν άλλα ούτε και να επιζήσουν. Σαν βακτηρίδια έχουν αρκετά μικρό μέγεθος και είναι μονοκύτταρο ευκαρυωτικό είδος (διαθέτουν πυρήνα). Οι αποικίες που δημιουργούν δεν περνούν απαρατήρητες λόγω του χρώματος, της ασχήμιας και τις άσχημης οσμής. Έχουν βρεθεί μέσα στα

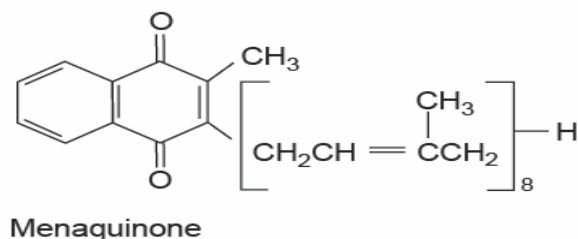
αρχαιότερα απολιθώματα της γης. Είναι μια από τις αρχαιότερες και σημαντικότερες ομάδες βακτηριδίων της γης. Πολλά πρωτοζωικά ιζήματα πετρελαίου αποδίδονται στην δραστηριότητα των κυανοβακτηριδίων. Είναι επίσης σημαντικοί προμηθευτές αζώτου και λειτουργούν ως λίπασμα στις καλλιέργειες του ρυζιού και των φασολιών. Οι φωτοσυνθετικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα είναι παρόμοιες στα βακτήρια, στην άλγη και στα φυτά, επειδή η άλγη περιέχει χλωροπλάστες όμοιους με αυτούς που απαντούν στα ανώτερα φυτά. Τα φωτοσυνθετικά βακτήρια περιέχουν βακτηριοχλωροφύλλη a,b ή d, η οποία έχει ισχυρό φάσμα απορρόφησης κοντά στα 770 nm ανάλογα με την ποικιλία τους. Περιέχουν επίσης πολυπεπίδια, βακτηριοχλωροφύλλη, βακτηριοφαιοφυτίνη και κινόνες. Ανάλογα με το είδος τους περιέχουν ακόμη ουβικινόνη (ubiquinone), μενακινόνη (menaquinone) και φυλλοκινόνη (phylloquinone)



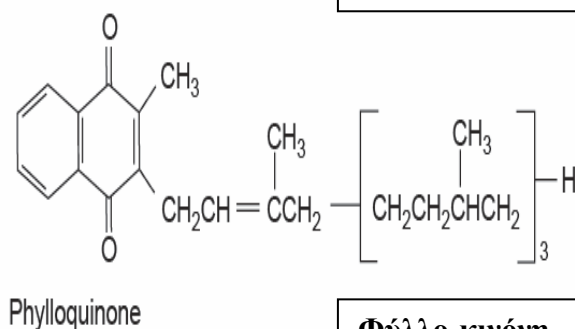
Εικόνα 11. Μπλε-πράσινη-άλγη



Ούβι-κινόνη



Μένα-κινόνη



Φύλλο-κινόνη

Σχήμα 37. Οι Κινόνες που περιέχονται στα φωτοσυνθετικά βακτήρια

Στη διαδικασία(139) της βακτηριδιακής φωτοσύνθεσης τα ηλεκτρόνια προέρχονται από την διέγερση της χρωμοφόρας ομάδας. Το κύκλωμα της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης «κλείνει» με την παράλληλη μεταφορά ενός πρωτονίου διαμέσου της θυλακοειδούς μεμβράνης. Έτσι η οξείδωση και η αναγωγή γίνεται σε κάθε πλευρά της μεμβράνης και έχει ένα μέγιστο δυναμικό 1,28 eV από την ενέργεια δύο τουλάχιστον φωτονίων (3,6 eV). Τα διαφορετικά είδη της κινόνης λειτουργούν στην φωτοσύνθεση ως ηλεκτρονιοδέκτες σε ηλιακές κυψέλες.

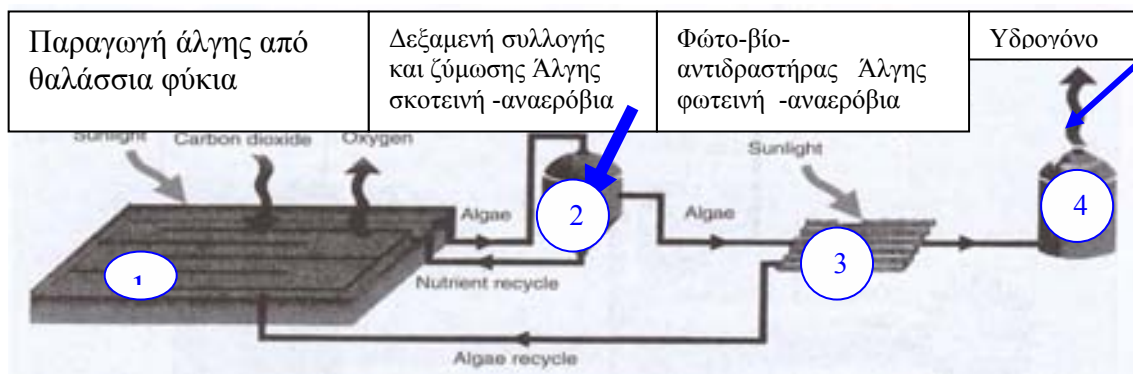
Θεωρητικά, η άλγη μπορεί να μετατρέψει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο με απόδοση μέχρι 25%, αλλά στην πράξη η εργασία αυτή έχει ελάχιστη απόδοση, μικρότερη και από 1 %.



Εικόνα 11. Εργαστηριακή παραγωγή υδρογόνου από άλγη, ΗΠΑ 1978

Το πρόβλημα προκύπτει από την δίδυμη αυτή διαδικασία παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου παράλληλα. Το οξυγόνο είναι ένα στοιχείο που η παρουσία του αποτρέπει τις υδρογενάσεις δηλαδή τα παραγωγικά ένζυμα του υδρογόνου, να δράσουν. Η ευαισθησία των υδρογενεσών να δράσουν παρουσία οξυγόνου ουσιαστικά παραλύει την αντίδραση. Έτσι στη πράξη παράγονται μόνο μικρές ποσότητες υδρογόνου. Ο ρόλος των υδρογενεσών είναι να ελέγχουν την μετάβαση από το σκοτάδι στο φως και την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο μικροοργανισμός όταν αντικρύζει την ημέρα. Η υδρογενάση καταλύει την αναγωγή των πρωτονίων από ηλεκτρόνια για την παραγωγή υδρογόνου. Το ένζυμο είναι πολύ ευαίσθητο στο οξυγόνο και συνθέτει μόνο μετά από αρκετές ώρες επώασης στο σκοτάδι και κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Όλα τα παραπάνω συντελούν στο ότι το σύστημα δεν είναι σχεδιασμένο για συνεχή λειτουργία. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα ερευνώνται τα δύο στάδια της **‘πλάγιας βιοφωτόλυσης’**.

Συγκεκριμένα ερευνάται η φωτοσυνθετική καθήλωση του άνθρακα με επακόλουθο την παραγωγή οξυγόνου. Μετά ακολουθεί η σκοτεινή αναερόβια φάση όπου λαμβάνει χώρα ενζυμική ζύμωση με έκλυση υδρογόνου. το σύστημα προτάθηκε από το εθνικό ινστιτούτο της Χαβάης όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 38.



Σχήμα 38. Βιολογική παραγωγή H_2 στην Χαβάη με χρήση μπλε άλγης.

Προϋποθέσεις:

- Μία ανοιχτή λίμνη για την παραγωγή της φυκώδους βιομάζας από άλγη.
- Μία δεξαμενή συλλογής άλγης, όπου γίνεται αναερόβια ζύμωση από ενδογενή αναπνοή και ενεργοποιείται ή παρακινείται το ένζυμο της υδρογενάσης
- Μία δεξαμενή ζύμωσης όπου γίνεται χωρίς φως η παραγωγή του ενός τρίτου του υδρογόνου(υπάρχει αμφίδρομη σύνδεση με την προηγούμενη δεξαμενή)
- Ένας Φωτοβιοαντιδραστήρας όπου γίνεται η ολοκλήρωση της παραγωγής υδρογόνου από τους εναπομείναντες υδρογονάνθρακες παρουσία φωτός αλλά αναερόβια.
- Μία μονάδα διαχωρισμού αερίων (υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα)
- Τέλος συλλογή και η αποθήκευση του υδρογόνου



Εικόνες 20-21-22 τμήματα του εργοστασίου βιο-παραγωγικού υδρογόνου από φύκια στη Χαβάη.

Η ερευνητική προσπάθεια (140) στοχεύει στη βελτίωση και στην αύξηση της παραγωγής υδρογόνου. Επίσης η υλοποίηση του εγχειρήματος, με οικονομικά συμφέρουσες διαδικασίες, αποτελεί στόχο της έρευνας.

Ένα ερευνητικό πρωτόκολλο (141,142,143) ακολουθεί την μελέτη της γενετικής μηχανικής των βακτηρίων, που δίνουν ‘γένη’ τα οποία χρησιμοποιούν λιγότερο υδρογόνο στο μεταβολισμό τους και την αναπαραγωγή τους και έτσι εκλύουν περισσότερο ελεύθερο αέριο. Με άλλη διαδικασία αναζητείται ο μηχανισμός λειτουργίας της υδρογενάσης με απώτερο στόχο την διαλεύκανση του ρόλου του οξυγόνου στην εμπλοκή των υδρογενασών και γίνεται προσπάθεια σχεδιασμού μιας απλής και περισσότερο αποτελεσματικής χημικής αναλογίας. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **βιομιμητική κατάλυση**. Τελικά η τεχνολογική ανάπτυξη(144,145,146) της απόδοσης και ο σχεδιασμός των οικονομικών Φωτοβιοαντιδραστήρων πρέπει να ερευνηθούν προκειμένου η πρόταση για παραγωγή υδρογόνου με μικροοργανισμούς να αποτελέσει πρακτικό τρόπο παραγωγής του.

2.4.2. Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού

(φωτοηλεκτρικά υλικά, εξειδικευμένοι ημιαγωγοί).

Οι χημικές διεργασίες (147) οι οποίες πραγματοποιούνται με ταυτόχρονη αποθήκευση ελεύθερης ενέργειας ή ενθαλπίας μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ενέργεια. Σε αυτές τις φωτοχημικές διαδικασίες πραγματοποιείται απευθείας μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική. Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται ονομάζονται “μετατροπείς κβάντων”. Στους μετατροπείς κβάντων πραγματοποιείται ηλεκτρονική διέγερση ενός μέσου από φωτόνια κατάλληλης ενέργειας.

Στην φωτοχημεία, η απορρόφηση του φωτός πραγματοποιείται είτε από ένα μεμονωμένο μόριο, είτε από έναν ημιαγωγό, που διεγείρονται με συγκεκριμένα κβάντα ενέργειας για κάθε υλικό. Συνέπεια της διέγερσης είναι η μετάπτωση των μορίων του από τη θεμελιώδη ηλεκτρονική τους κατάσταση σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη.

Στον Πίνακα 4 περιλαμβάνονται μερικές από τις διεργασίες, που σχετίζονται με φώτο-ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

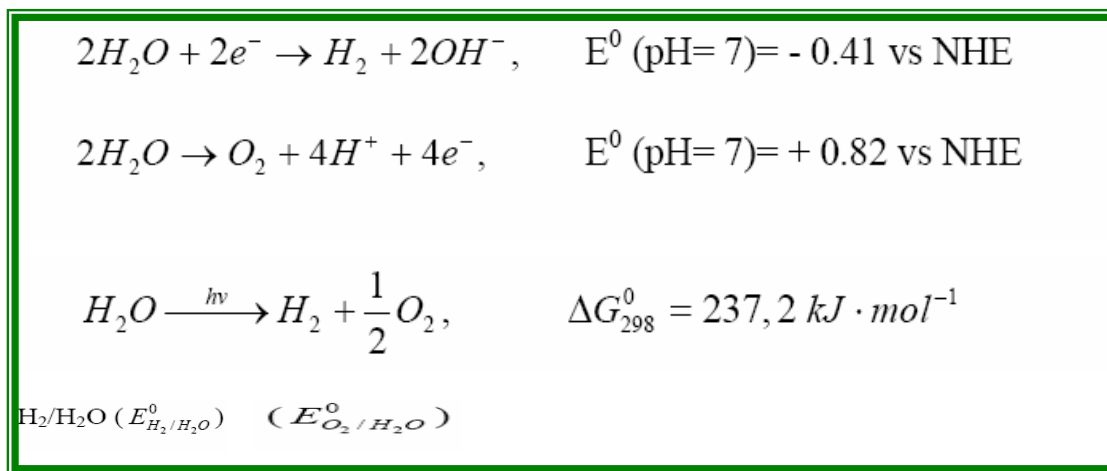
Πίνακας 4 Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά στοιχεία ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων για χρήση στην φωτοηλεκτρόλυση

Αντίδραση	$\Delta G^0_{298}(\text{kcal/mol})$	$\Delta H^0_{298}(\text{kcal/mol})$	n^a	ΔE^0 (ανά ηλεκτρόνιο)
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	56.71	68.25	2	1.23
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)}$	195.54	212.8	8	1.06
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2 \text{O}_{2(g)}$	167.92	173.64	6	1.21
$3\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3 \text{O}_{2(g)}$	318.34	336.82	12	1.15
$3/2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{NH}_{3(g)} + \frac{3}{4} \text{O}_{2(g)}$	81.09	91.44	3	1.17
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_{4(l)} + \text{O}_{2(g)}$	181.33	148.74	4	1.97

n : αριθμός ηλεκτρονίων

ΔE^0 : ενέργεια ανά μεταφερόμενο ηλεκτρόνιο.

Η παραγωγή υδρογόνου διαμέσου της φωτολυτικής διάσπασης του νερού φαίνεται να αποτελεί μια από τις πιο ενεργειακά κερδοφόρες διεργασίες μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, διότι το υδρογόνο περιέχει μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας. Η απευθείας παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου από την φωτολυτική διάσπαση του νερού υπακούει σε κάποιους κανόνες. Η ενέργεια για την αντίδραση απαιτεί μήκη κύματος έξω από το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην αρχική (Υδωρ) και την τελική (οξυγόνο και υδρογόνο) κατάσταση της αντίδρασης είναι μόλις 1,229 eV κάτι που σημαίνει ότι όλα τα φωτόνια με $\lambda < 1000 \text{ nm}$ μπορούν, θεωρητικά, να οδηγήσουν σε διάσπαση του νερού. Η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για άμεση φωτόλυση του νερού είναι το αποτέλεσμα της ύπαρξης ενός φράγματος δυναμικού, το οποίο οφείλεται στην ενδιάμεση δημιουργία ιόντων. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με χρήση κατάλληλων φωτοκαταλυτικών συστημάτων.



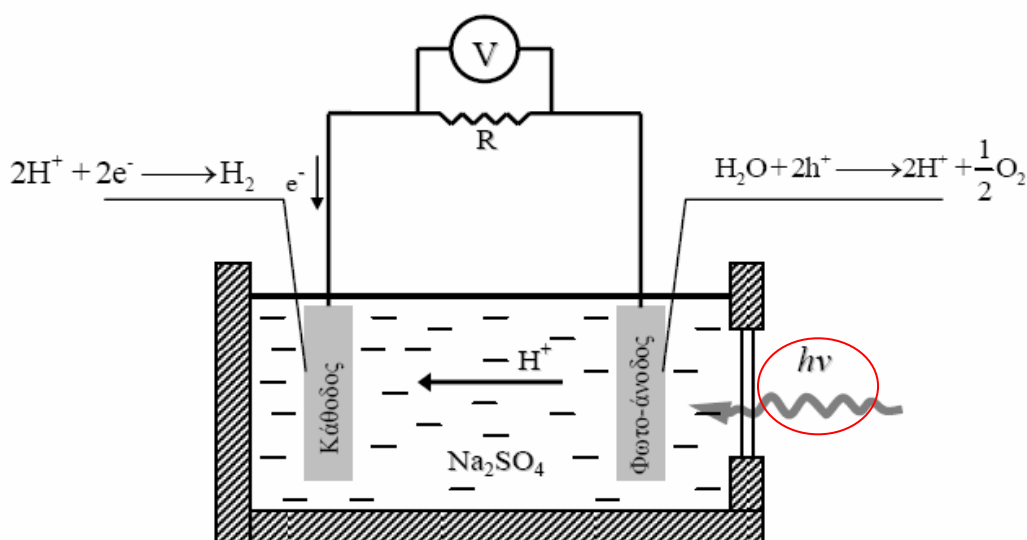
Σχήμα 39. Αντίδραση διάσπασης νερού με χρήση φωτονίων

Τα *φωτοκαταλυτικά συστήματα* (148,149) αποτελούνται από φωτοκαταλύτες, οι οποίοι δημιουργούν τα απαραίτητα φωτοχημικά βήματα και καταλύτες που παρέχουν τα επόμενα «σκοτεινά» βήματα της αντίδρασης μιας χημικής διεργασίας αποθήκευσης ενέργειας. Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να βοηθήσουν καταλύοντας τις φωτοαντιδράσεις. Ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι φωτοενεργός, να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί το φως στο ορατό ή στο υπεριώδες φάσμα. Οι φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ανάμεσα σε έναν ημιαγωγό και ένα οξειδοαναγωγικό είδος σε διάλυμα, συμβαίνουν προς μια διεύθυνση χωρίς τη μεσολάβηση της διάχυσης μάζας.

Για να είναι δυνατή (151,152) η πλήρης (κυκλική) διάσπαση του νερού, ώστε παράγονται ταυτόχρονα υδρογόνο και οξυγόνο, πρέπει η ζώνη αγωγιμότητας (E_{CB}) και η ζώνη σθένους (E_{vb}) του ημιαγωγού να «διασκελίζουν» τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των σταθμών και O_2/H_2O για την παραγωγή H_2 και O_2 αντίστοιχα.

Οι **Φωτοηλεκτροχημικές** αντιδράσεις όπως αναφέρεται (153,154), είναι αυτές οι οποίες συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια και οι οποίες είναι φωτοευαίσθητες.

Η **Φωτοηλεκτροχημεία** ασχολείται με την παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω φωτοευαίσθητων ηλιακών κυψελών με τον οποίο μπορούμε να παράγουμε υδρογόνο. Η θεωρία βασίζεται στην δυνατότητα κάποιων ηλεκτροδίων, όταν φωτιστούν να ανάγουν επιτόπου και απευθείας το νερό προς υδρογόνο. (Βλέπε σχήμα 40). Η όλη διαδικασία ονομάζεται *φωτόλυση* και γίνεται με τους δύο ακόλουθους τρόπους.



Σχήμα 40. Δομή του πρώτου φωτοηλεκτροχημικού κελιού για την φωτοηλεκτρόλυση του νερού.

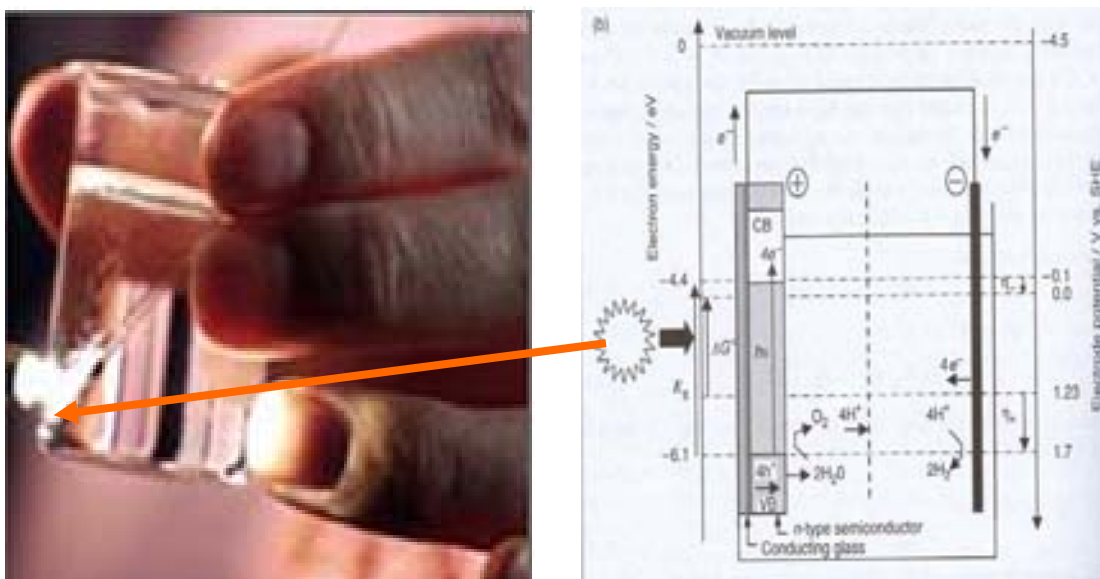
2.4.2.1. Φωτόλυση με απευθείας αναγωγή του υδρογόνου

Υπάρχει η δυνατότητα σε μία φωτοηλεκτροχημική αντίδραση να γίνει παράλληλα με την παραγωγή ηλεκτρισμού και παραγωγή υδρογόνου. Αυτή η διαδικασία συνθέτει ένα φωτοβολταϊκό σύστημα και μια ηλεκτρολυτική συσκευή σε ένα σύστημα(155). Ουσιαστικά η διπλή αυτή εργασία αποφέρει μεγαλύτερη απόδοση από ότι εάν γίνονταν χωριστά οι διεργασίες. Η συνένωση η οποία χρειάζεται για να γίνει ο αποδοτικός διαχωρισμός ηλεκτρονίων και αντίστοιχων κενών που αφήνουν, λαμβάνει χώρα με την εμβάπτιση του ημιαγωγού σε κατάλληλο ηλεκτρολύτη. Ο υγρός ηλεκτρολύτης προσφέρει την δυνατότητα της έτοιμης και χωρίς πίεση συνένωσης. Η μετατροπή της ενέργειας του φωτός απευθείας σε υδρογόνο εξαλείφει την ανάγκη για εξωτερικά κυκλώματα και ηλεκτρολυτικές συσκευές.

Παρόλο που έχει επιτευχθεί ενθαρρυντική απόδοση (156)(12,4%), χρειάζεται να βελτιωθεί το θέμα του κόστους και να γίνουν κάποιες τεχνολογικές βελτιώσεις. Τα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, δεν αποδίδουν σε όλο το φάσμα της φωτεινής ακτινοβολίας. Λειτουργούν καλύτερα στην υπεριώδη περιοχή και για αυτό αποδίδουν λιγότερο στην ορατή(157). Με χρήση ηλεκτροδίου τιτάνιου (TiO_2) μπορεί να γίνει προσπάθεια χρήσης **Φώτο-ευαισθητοποιητών**, έτσι ώστε να οδηγηθεί το σύστημα σε αποδοτικότερη χρήση ταυτόχρονα στην υπεριώδη και την ορατή περιοχή, είτε με τη μία διαδικασία ξεχωριστά είτε με τον συνδυασμό τους.



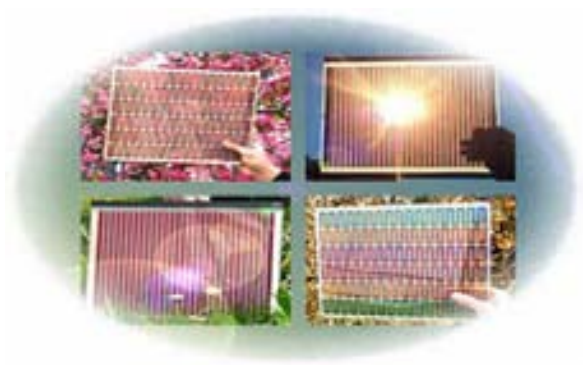
Εικόνα 12. Ο καθηγητής John Turner σε εργαστηριακή απευθείας παραγωγή Υδρογόνου με φωτοηλεκτρόλυση.



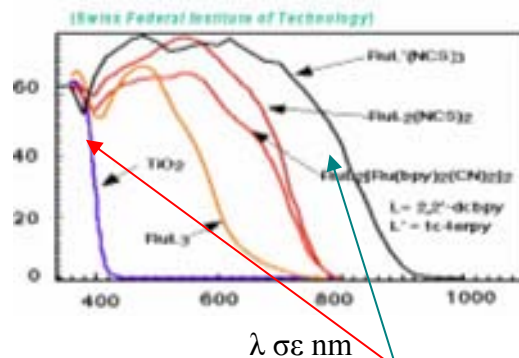
Εικόνα 13. Εργαστηριακή απευθείας παραγωγή Υδρογόνου με φωτοηλεκτρόλυση

2.4.2.2. Φωτόλυση μέσω ΦωτοΕυαισθητοποιημένων με επικάλυψη ηλιακών κυψελών.

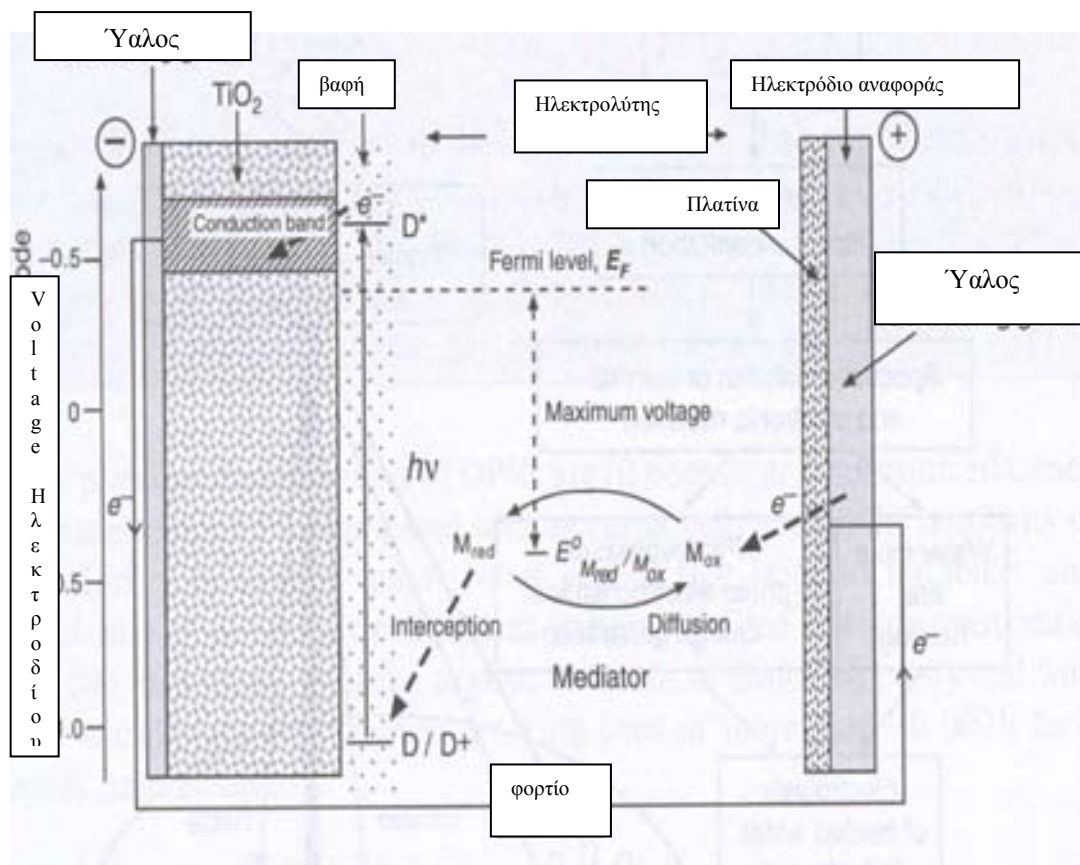
Το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) απορροφά (159) την φωτεινή ενέργεια περισσότερο στην υπεριώδη περιοχή από ότι στην ορατή. Γι' αυτό δεν έχει αξία ως φωτοβολταϊκή κυψέλη (160, 161). Κατόπιν όμως αξιόλογης επιστημονικής έρευνας, η οποία έγινε εδώ και χρόνια, αυξήθηκε η αποδοτικότητα του TiO_2 για την ηλιακή ενεργειακή μετατροπή, με την μεταφορά της απορρόφησης του ηλιακού φάσματος στην ορατή περιοχή. Η επιτυχημένη αυτή μεταφορά πραγματοποιήθηκε με την *βαφή (επικάλυψη)* του ηλεκτροδίου του Τιτάνιου με μια ένωση που περιέχει ρουθένιο (162, 163). Το ρουθένιο λειτουργεί σαν ήλεκτρο μεταφορέας - ευαισθητοποιητής. Το φώτο-ευαισθητοποιημένο (με επικάλυψη ρουθηνίου οξείδιο του τιτανίου) λειτουργεί ως ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο σε ένα Φωτοηλεκτροχημικό σύστημα. Το σχήμα 41 περιγράφει την μεταβολή στο φάσμα απορρόφησης του οξειδίου του τιτανίου.



Εικόνα 14. Φωτοευαισθητοποιημένες κυψέλες



Σχήμα 41. Φάσμα απορρόφησης TiO_2 και φώτο-ευαισθητοποιημένων παραγών του με Ρουθίνιο



Σχήμα 42. Ηλιακή κυψέλη Φωτοευαισθητοποιημένη με επικάλυψη με TiO_2/Ru

Με την παρουσία φωτός (164,165,166) η βαφή (επικάλυψη) διεγείρεται και μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο πλέγμα τιτανίου (injection process) από το ρουθίνιο που οξειδώνεται. Το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) κατασκευάζεται με μορφή μικρού φιλμ ($\sim 10\mu\text{m}$) με λεπτούς κρυστάλλους πάνω σε διαφανή γυάλινη επιφάνεια. (167)

Το τιτάνιο έχει μεγάλους πόρους και εμφανίζει μεγάλη ενεργή επιφάνεια για την συλλογή ηλιακής ενέργειας, περίπου 1000 φορές μεγαλύτερη από τα κοινά στοιχεία χωρίς πόρους. Είναι σε θέση να απορροφήσει την βαφή από το διάλυμα. Η βαφή εκμεταλλευόμενη την μεγάλη ενεργή επιφάνεια του (TiO_2) απορροφά πολλαπλάσια ενέργεια και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διεγείρεται και να ξεκινά την αντίδραση. Το όλο σύστημα έρχεται σε επαφή με ένα μετρήσιμο ηλεκτρόδιο από γυαλί και το σύστημα πληρώνεται με ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης συνήθως περιέχει ζεύγος $\text{I}^- // \text{I}_3^-$ διαλυμένα σε ακετονιτρίλιο ή άλλον οργανικό διαλύτη. Μια μικρή ποσότητα πλατίνας αποτίθεται πάνω στο απέναντι ηλεκτρόδιο για να καταλύσει την αντίδραση του μέσου. Η απόδοση της μετατροπής από 11% στο εργαστήριο στην πράξη φθάνει να είναι η μισή (168). Η μικρή απόδοση $\sim 5\%$ του συστήματος αποτελεί πρόβλημα, ωστόσο η μέθοδος αυτή έναντι των κοινών φωτοβολταϊκών ανταποκρίνεται πολύ καλύτερα σε συνθήκες μειωμένης ηλιοφάνειας (170,171). Επίσης το σύστημα είναι πολύ σταθερό στις θερμοκρασιακές μεταβολές γεγονός το οποίο δεν συναντάται στα κοινά φωτοβολταϊκά, τα οποία χάνουν έως και 20% της απόδοσης τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η χρονική διάρκεια ζωής του πολύπλοκου αυτού συστήματος ξεπερνά τα είκοσι χρόνια.

Οι συγκεκριμένες φωτοηλεκτρικές κυψέλες έχουν επιδείξει σημαντικά χαρακτηριστικά στοιχεία για την βελτίωση της χρήσης των φωτοβολταϊκών. Χρειάζεται όμως ακόμα να αυξηθεί ή βελτιωθεί κατά πολύ η απόδοση τους σε ενέργεια. Προσπάθειες γίνονται επίσης προς την κατεύθυνση της μείωσης του αυξημένου κόστους.

2.4.2.3. Οι δίδυμες κυψέλες

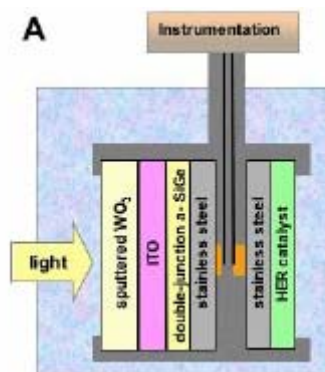
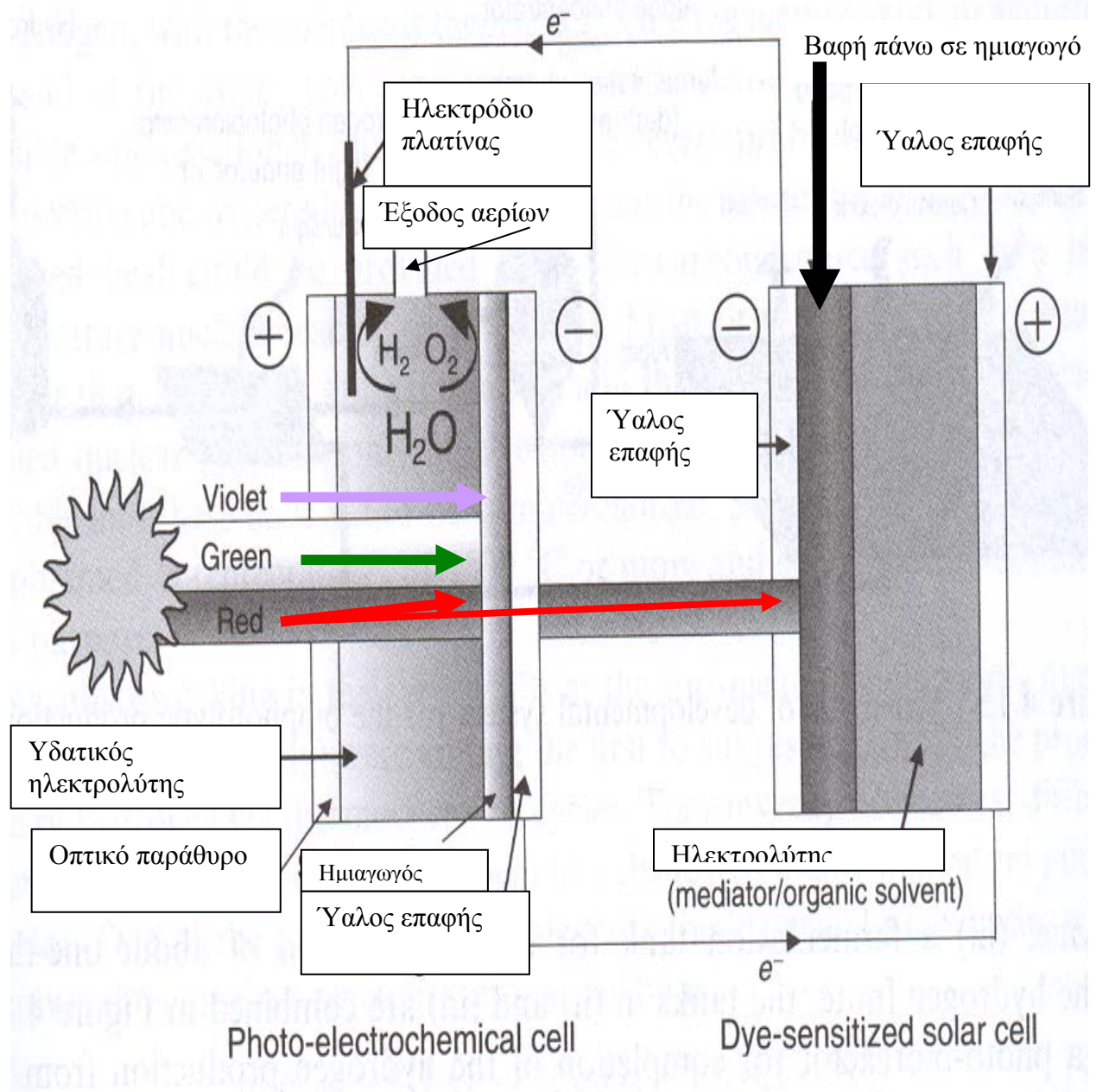
Μια τεχνική για την αύξηση της απόδοσης στην φωτοηλεκτρόλυση είναι η χρήση συζευγμένων κυψελών (172,173,174). Υπάρχουν πολλοί τρόποι σύνδεσης. Ο κλασικός τρόπος είναι η σύζευξη εν σειρά. Με την διάταξη αυτή οι κυψέλες τοποθετούνται η μια μετά την άλλη έτσι ώστε να έχουν ευρεία διαφορά στο φάσμα

απορρόφησης και να διασφαλίζεται έτσι διέγερση σε ολόκληρο το ορατό και το υπεριώδες φάσμα.

Εφαρμογή της εναλλαγής συζευγμένων εν σειρά φωτοευαισθητοποιημένων με επικάλυψη TiO_2/Ru ηλιακών κυψελών με τις Φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες αποτελούν οι δίδυμες κυψέλες (σχήμα 43), όπου οι πρώτες απορροφούν το υπεριώδες φως και οι δευτέρες την υπόλοιπη ενέργεια του φάσματος. Η διαδικασία αυτή αυξάνει και επιταχύνει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν στο ηλεκτρόδιο της αντικαθόδου προς παραγωγή υδρογόνου. Έχει υπολογιστεί απόδοση έως και 12% στην πράξη. Η ανάπτυξη της συνδεσμολογίας των εν σειρά κυψελών βρίσκεται ερευνητικά σε εξέλιξη και δεν υπάρχουν αρκετές ανακοινώσεις. (175,176,177)



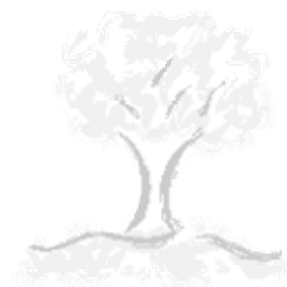
Εικόνα 15. Δίδυμη κυψέλη



Σχήμα 43. Δίδυμες κυψέλες και συνολική συσκευή Α



3. Μεταφορά και διανομή

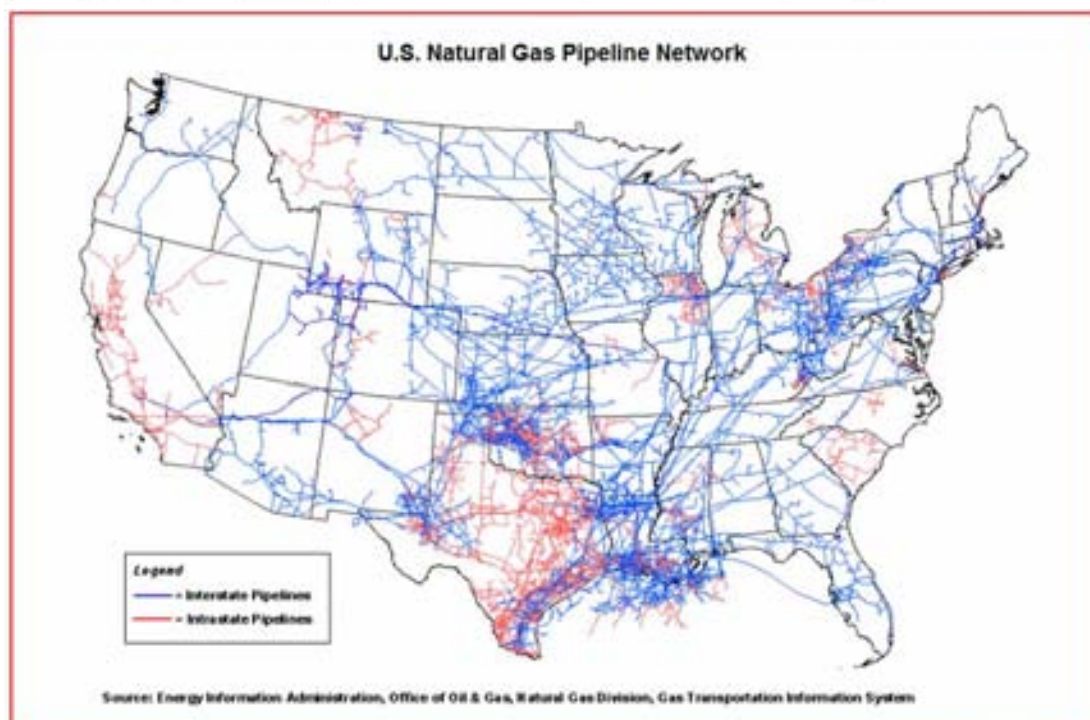
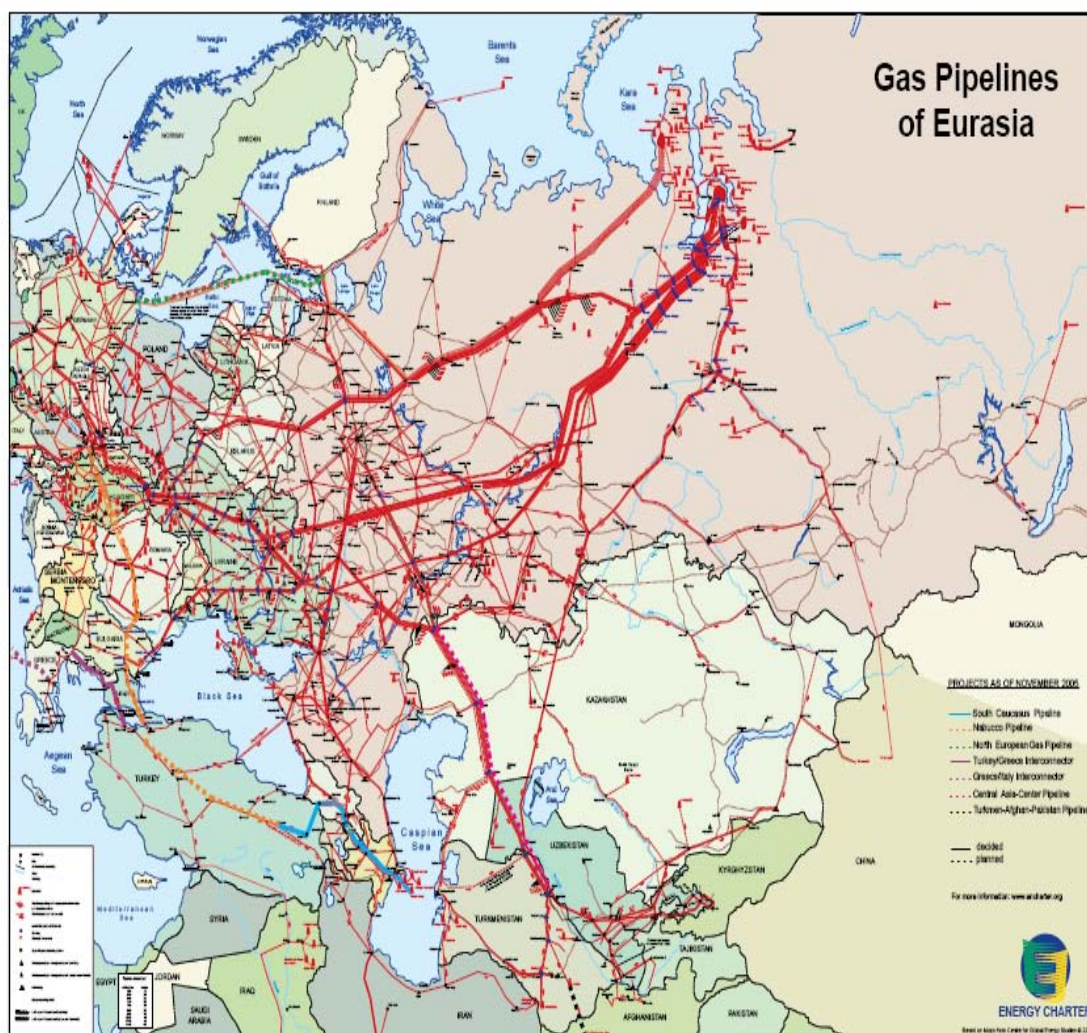


3. Μεταφορά και διανομή

Όταν παρασκευαστεί το υδρογόνο θα πρέπει στη συνέχεια να προωθηθεί προς την κατανάλωση. Ο τρόπος με τον οποίο το υδρογόνο θα φτάσει στον τελικό καταναλωτή έχει μεγάλη σημασία και καθορίζει και την τελική τιμή του προϊόντος (178-181). Οι μεγάλες μονάδες παραγωγής υδρογόνου μπορούν να διαθέσουν το προϊόν σε χαμηλότερες τιμές, ωστόσο ανάλογα με την απόσταση στην οποία πρόκειται να μεταφερθεί επηρεάζεται η τιμή του. Αντίθετα οι μικρές περιφερειακές παραγωγικές μονάδες υδρογόνου επειδή κατασκευάζονται πιο κοντά στην καταναλωτική αγορά δεν έχουν τόσα έξοδα μεταφοράς, αλλά λόγω μικρού όγκου παραγωγής δεν μπορούν να διατηρήσουν χαμηλές ανταγωνιστικές τιμές.

Σημαντικό ρόλο παίζει και ο τρόπος με τον οποίο το H_2 θα χρησιμοποιηθεί. Εάν χρησιμοποιηθεί για θέρμανση ή για βιομηχανική χρήση είναι απλούστερη η διαδικασία μεταφοράς του από την μεταφορά για χρήση σε κινούμενες μονάδες καυσίμου που απαιτούν αυστηρές προδιαγραφές μάζας και όγκου. Αναφέρουμε ότι για την μεταφορά ενός εύφλεκτου αερίου, όπως είναι το υδρογόνο, πρέπει να τηρούνται αυστηροί κανόνες ασφαλείας.

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται επί πολλά χρόνια από την βιομηχανία. Στην εξειδικευμένη χρήση του ως ενδιάμεσου μεταφορέα ενέργειας η μεταφορά, η αποθήκευση και η τελική παράδοση στον καταναλωτή έχει σημαντικό κόστος σε ενέργεια και χρήματα. Οι διαδικασίες μεταφοράς, τα μέσα μεταφοράς, καθώς και οι σταθμοί διάθεσης του από την παραγωγή στην κατανάλωση αποτελούν τα συστήματα διανομής του υδρογόνου. Στόχος της τεχνολογίας είναι η μείωση του κόστους του υδρογόνου που προωθείται στην αγορά, ανεξάρτητα από τον τρόπο παραγωγής και μεταφοράς του.



Σχήμα 44. Το σύστημα αγωγών φυσικού αερίου στην Ευρασία και τις ΗΠΑ

3.1. Συστήματα διανομής υδρογόνου

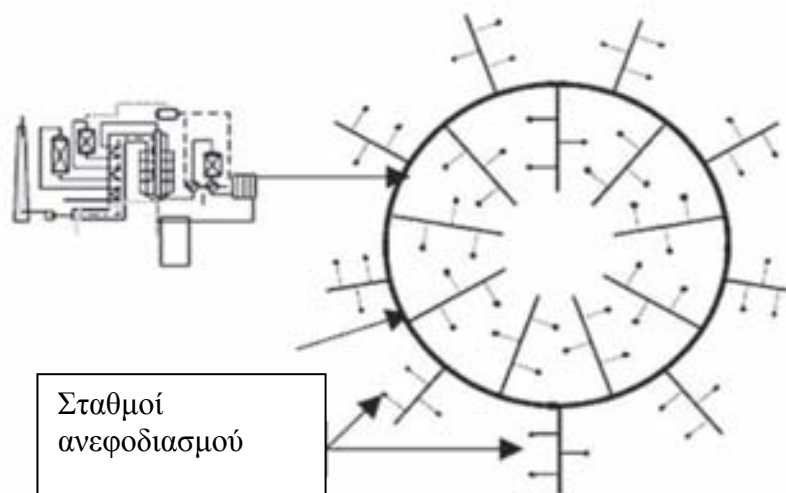
Η διανομή του υδρογόνου στην κατανάλωση επιτυγχάνεται: (182)

- Μέσω δικτύου σωληνώσεων
- Με βυτιοφόρα οχήματα (φορτηγά βυτία, τραίνα, πλοία)
- Σε κυλίνδρους υπό χαμηλή πίεση
- Με σταθμούς διανομής

3.1.1. Δίκτυα σωληνώσεων

Η μεταφορά (183-193) των χημικών και των πετρελαιοειδών μέσω δικτύου σωληνώσεων είναι συνηθισμένη διαδικασία στις βιομηχανικές περιοχές. Συγκεκριμένα στην βιομηχανική περιοχή Θεσσαλονίκης στην παλιά ζώνη Α υπάρχουν τουλάχιστον εκατό χιλιόμετρα αγωγών μεταφοράς αμμωνίας, πετρελαίου, θειικού και φωσφορικού οξέως καθώς και άλλων χημικών που τροφοδοτούν τις μεγάλες βιομηχανικές μονάδες με πρώτες ύλες. Αυτοί οι αγωγοί ξεκινούν είτε από τα γειτονικά εργοστάσια, είτε από τα διυλιστήρια, είτε ενώνουν τα εργοστάσια με το λιμάνι της πόλης.

Σήμερα σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι αγωγοί φυσικού αερίου στην Ασία την Ευρώπη και στην χώρα μας. Μέσω των δικτύων σωληνώσεων μπορεί να γίνεται ταχύτερη και ασφαλέστερη μεταφορά των χημικών. Τα δίκτυα διανομής με σωληνώσεις στις πόλεις (όπως δίκτυο φωταερίου στο ιστορικό κέντρο της Αθήνας) συνήθως είναι ακτινωτά στην κατασκευή. Αυτό συμβαίνει για την γρήγορη αντιμετώπιση με παρακάμψεις τυχών ατυχημάτων, διαρροών ή αστοχιών στην κατασκευή (βλέπε σχήμα 45). Να αναφέρουμε πάντως ότι υπάρχουν πολλοί τρόποι κατασκευής δικτύου σωληνώσεων ανάλογα τις ανάγκες και τις δυνατότητες κάθε περιοχής.

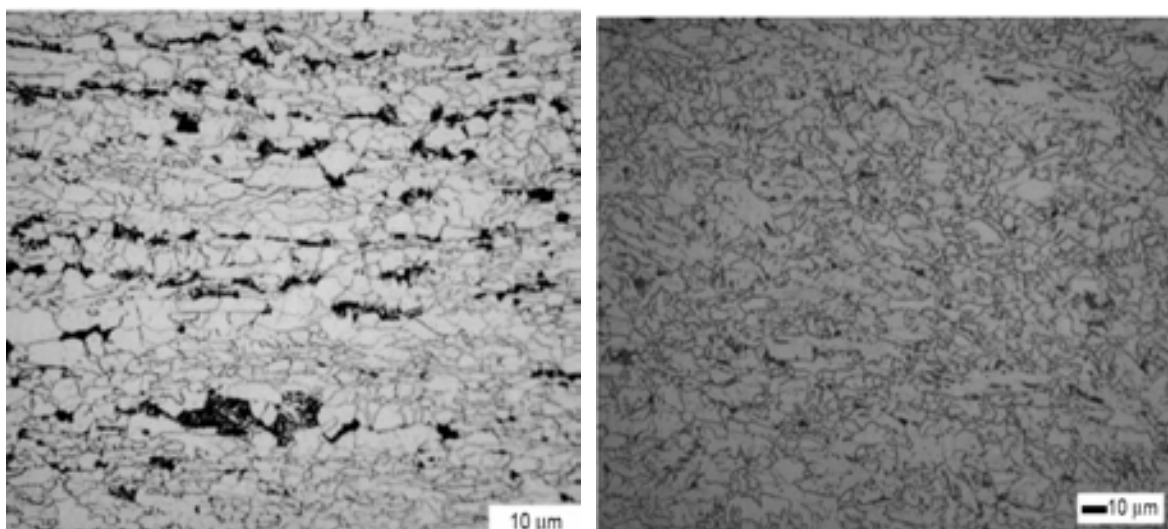


Σχήμα 45. Ακτινωτό δίκτυο διανομής υδρογόνου.

Το υδρογόνο δεν είναι κατάλληλο χημικό για να χρησιμοποιηθεί στο είδη υπάρχον δίκτυο σωληνώσεων του φυσικού αερίου, (194-199) διότι αλληλεπιδρά με το ατσάλι (σίδηρος με άνθρακα) ή το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, υλικά που έχουν υιοθετηθεί για τα δίκτυα σωληνώσεων του φυσικού αερίου.

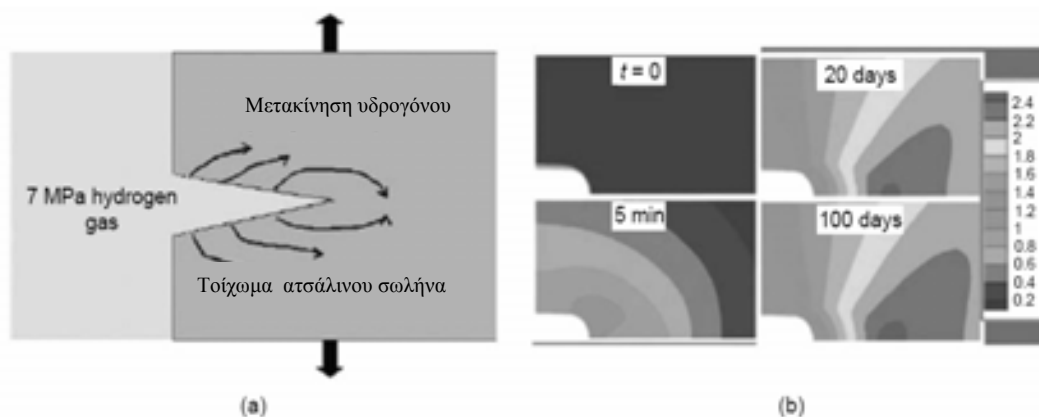
Κατά την διακίνηση αερίου υδρογόνου μέσω δικτύου σωληνώσεων πρέπει να έχουμε υπόψιν μας:

- Ότι υπάρχει υψηλό **κόστος επένδυσης** για την κατασκευή των αγωγών. Το δίκτυο υπόγειων (υποθαλάσσιων) ή υπέργειων αγωγών έχει υψηλό κόστος τοποθέτησης, στεγανοποίησης και συντήρησης. Στο είδη υπάρχον δίκτυο του φυσικού αερίου ακόμα κι εάν διακινήσουμε φυσικό αέριο εμπλουτισμένο με H_2 (Hythane 20-35 % H_2) και πάλι απαιτούνται κάποιες μετατροπές και βελτιώσεις.
- Υπάρχει σοβαρό πρόβλημα με την **διείσδυση** του υδρογόνου. Η διακίνηση του υδρογόνου μέσα από σωλήνες για να είναι συμφέρουσα βιομηχανικά θα πρέπει να γίνει σε πολύ υψηλές πιέσεις μέχρι και 3000 psi. Οι πιέσεις αυτές απαιτούν σωλήνες από ατσάλι για το δίκτυο υδρογόνου. Ωστόσο έχει αποδειχθεί ότι οι σωλήνες από ατσάλι παρουσιάζουν ένα φαινόμενο το οποίο το αναφέρουμε σαν διείσδυση.



Εικόνα 16. Εικόνα από μικροσκόπιο Φερρίτη και κράματος φερρίτη με περλίτη με εμφανή την διείσδυση.

Το υδρογόνο μόλις εισέλθει στον ατσαλένιο σωλήνα διεισδύει στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου και το αποσαθρώνει. Σαν συνέπεια ακολουθεί η απολέπιση εσωτερικά του σωλήνα και η αποδυνάμωση των ιδιοτήτων του. Το φαινόμενο συνεχίζεται σε νέα στρώματα μετάλλου της εσωτερικής επιφάνειας του σωλήνα έως ότου να βγει το υδρογόνο στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία έδειξε ότι σε πίεση 20000 psi (1379 bar) η διείσδυση έχει ολοκληρωθεί για ένα στρώμα ατσαλιού μέσα σε διάστημα οκτώ ημερών (βλέπε σχήμα 46).



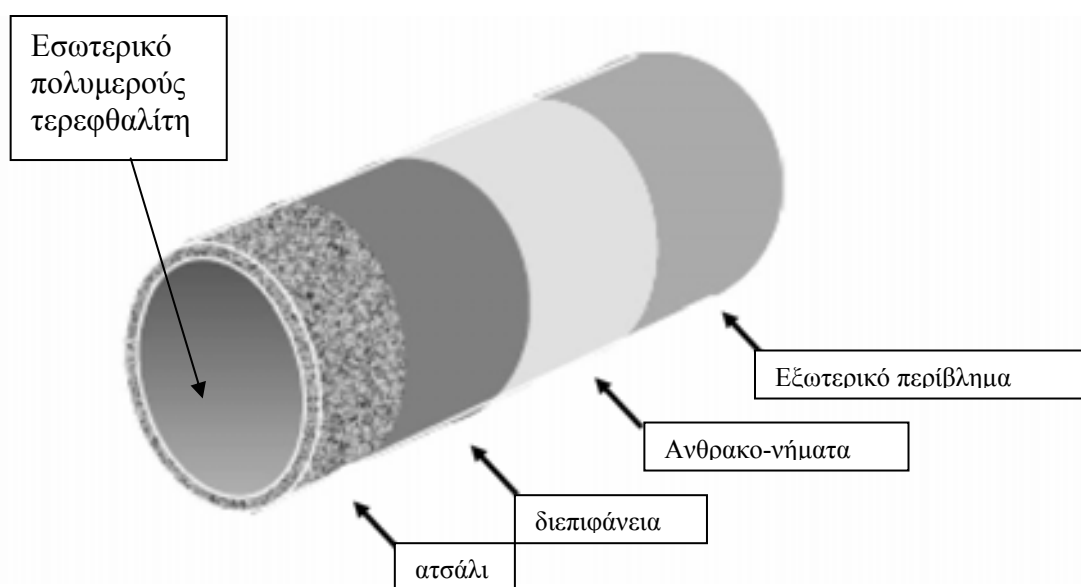
Σχήμα 46. Διαγραμματική διείσδυση υδρογόνου στο ατσάλι με κωδικούς κυλίνδρων

AISI 4130, AISI 4145, and AISI 4147,

Είναι λοιπόν σημαντικό να ελέγχονται οι συνθήκες που επικρατούν στα εσωτερικά τοιχώματα των σωληνώσεων, γιατί έτσι βελτιώνουμε τις αντοχές στις πιέσεις και γενικότερα τις μηχανικές αντοχές τους.

Οι ιδιότητες των σωληνώσεων βελτιώνονται με εσωτερική επίστρωση τους με ένα σχετικά αδιαπέραστο στρώμα ενός σιλικονούχου πολυμερούς σε σύντηξη μαζί με πολύ(αιθυλένο) και τερεφθαλίτη, οπότε μειώνεται η διείσδυση του υδρογόνου σε ποσοστό 60 % περίπου.(200-215)

Υπάρχει και εξωτερική τελική επένδυση για την προστασία των στρωμάτων των πολυμερών από τον ήλιο, την υγρασία και γενικότερα τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες. Το σχήμα 47 αποδίδει τα στρώματα πολυμερούς στον ατσάλινο σωλήνα. Είδη στον Καναδά ξεκίνησαν να χρησιμοποιούν δοκιμαστικά και σε μικρή κλίμακα τους «ενισχυμένους» ατσάλινους σωλήνες με θετικά αποτελέσματα.

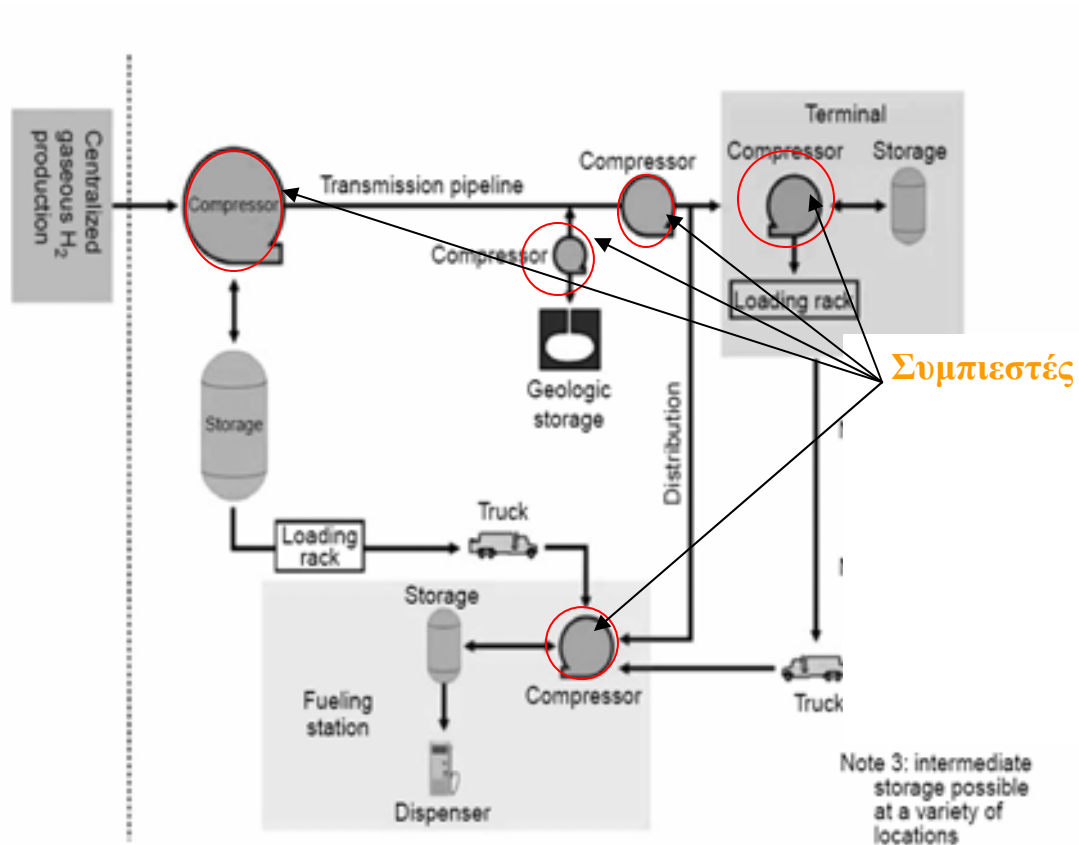


Σχήμα 47. Διάγραμμα ενισχυμένο με πολυμερή σωλήνα για χρήση στο υδρογόνο.

Η τεχνολογία έλεγχου της ακεραιότητας των σωληνώσεων και των διαρροών είναι ένας πολύ σημαντικός κλάδος των δικτύων σωληνώσεων. Το υδρογόνο, επειδή το μόριο του είναι μικρό, παρουσιάζει έντονη διάχυση και πρέπει να βελτιωθούν οι φλάντζες, οι διακόπτες και οι γωνίες και όλα τα συναφή υλικά για την απόλυτη στεγανοποίηση των κυκλωμάτων. Επίσης είναι απαραίτητος ο έλεγχος των διαρροών για την ασφάλεια των εγκαταστάσεων.

Η συμπίεση του υδρογόνου έχει εξέχουσα σημασία. Το μόριο του υδρογόνου είναι μικρό και συγκρινόμενο με το μεθάνιο μεταφέρει περίπου το ένα τρίτο της ενέργειας του μορίου του μεθανίου, συνεπώς χρειάζεται να μετακινείται στα δίκτυα σωληνώσεων με υψηλές πιέσεις. Το να συμπιεστεί ένα τόσο μικρό μόριο είναι δύσκολο και ενεργοβόρο. Οπότε απαιτείται κατανάλωση περισσότερης ενέργειας για την συμπίεση και μεταφορά μέσω του δικτύου σωληνώσεων. Το δίκτυο σωληνώσεων

απαιτεί μεγάλη αναλογία συμπιεστών σε σχέση με τα υπόλοιπα μέσα χρήσης του δικτύου σωληνώσεων. Το σχήμα 47 αναδεικνύει τους συμπιεστές για μια απλή διαδικασία από την κεντρική στην λιανική διάθεση του H_2 .



Σχήμα 47. Οι συμπιεστές είναι τα μηχανήματα που συναντάμε περισσότερο στην διάθεση υδρογόνου.

Σήμερα στην Ευρώπη έχει εγκατασταθεί 1500 Km δίκτυο αγωγών υδρογόνου και στην Αμερική 1100Km. Μικρότερα δίκτυα αγωγών υδρογόνου διατηρούν η Κίνα, η Ταϊλάνδη και η Νότια Κορέα



Εικόνα 17. Η διάβαση αγωγού υδρογόνου κάτω από τον ποταμό Μισισιπιή

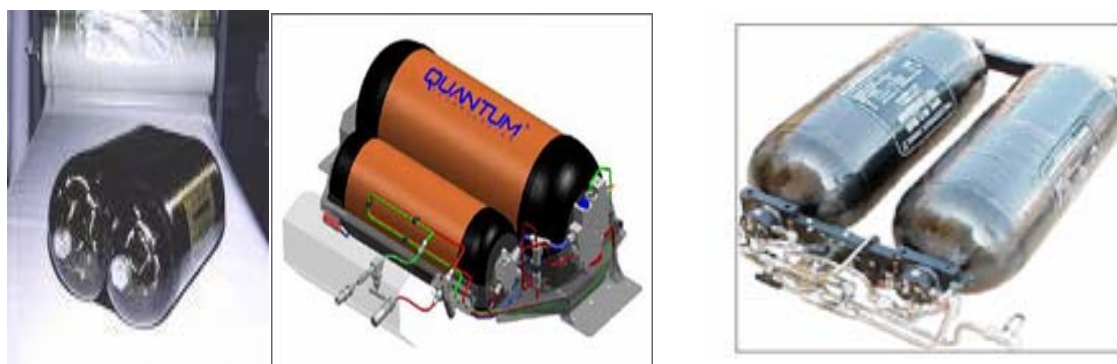
3.1.2. Διανομή υδρογόνου με κυλίνδρους υπό χαμηλή θερμοκρασία και πίεση.

Για την μεταφορά του υδρογόνου με οχήματα-βυτία χρησιμοποιούνται μικροί κύλινδροι σε υψηλές πιέσεις.(216-230) Οι κύλινδροι αυτοί είναι μόνιμα προσαρμοσμένοι στο όχημα και αδειάζουν το υδρογόνο μέσω βαλβίδων. Οι πιέσεις που διατηρούν και μεταφέρουν το υδρογόνο είναι περίπου 20 Mpa. Οι ποσότητες του υδρογόνου, που μπορούν μεταφερθούν μέσω των ατσάλινων κυλίνδρων είναι ογκομετρικά και σταθμικά μικρές και γενικότερα ασύμφορες. Σήμερα ένας νέος τύπος κυλίνδρων μεταφοράς υδρογόνου αναπτύσσεται για τα οχήματα-βυτία με κυλίνδρους αερίου. Οι σύγχρονοι κύλινδροι αντικαθιστούν το βαρύ ατσάλι με ελαφρότερα, αλλά κι εξίσου ανθεκτικά υλικά.



Εικόνα 18. Βυτία υδρογόνου με ασάλινους κυλίνδρους

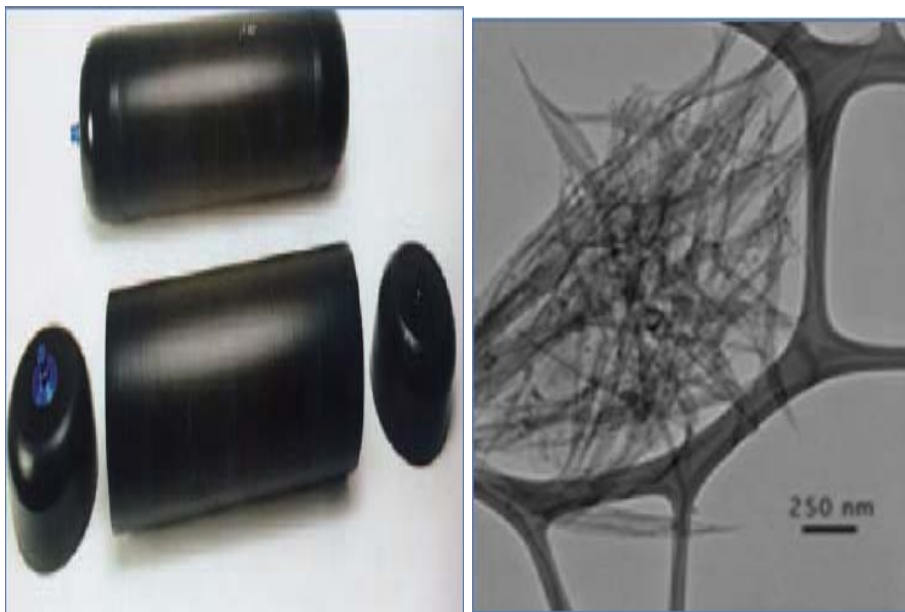
Ο κύλινδρος επενδύεται εσωτερικά, με αλουμίνιο, που ενισχύεται από ένα συνθετικό ινώδες πολυμερές. Για να επιτευχθούν υψηλές πιέσεις συνήθως χρησιμοποιούνται ανθρακονήματα. Ο κύλινδρος διαθέτει και μια εξωτερική επένδυση από ινώδες πολυμερές, για την βελτίωση των αντοχών του στην πίεση. Υπάρχουν δύο τύποι κυλίνδρων. Ο πρώτος τύπος έχει την αντίστοιχη επένδυση μόνο στα τοιχώματα του και ο δεύτερος είναι πλήρως επενδυμένος κύλινδρος σε όλα τα τοιχώματα και στην κορυφή και στη βάση. Οι πιέσεις λειτουργίας τους είναι κοντά στα 55 MPa και η δυνατότητα αποθήκευσης αερίου υδρογόνου έχει αυξηθεί κατά περίπου 50%.



Εικόνα 19. Πολυμερείς κύλινδροι αποθήκευσης H_2 υψηλής πίεσης

Μειονέκτημα αποτελεί το υψηλό κόστος αγοράς των κυλίνδρων και η κατανάλωση ενέργειας για την συμπίεση (υπό ταυτόχρονη ψύξη) του υδρογόνου. Ο στόχος της τεχνολογίας είναι η πίεση που αντέχουν οι κύλινδροι να αγγίζει τα 10000 psi, γεγονός που θα οδηγήσει σε πιο συμφέρουσες μετακινήσεις υδρογόνου.

Μια εντελώς νέα μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αύξηση της ποσότητας που αποθηκεύεται μέσα σε συνθετικούς κυλίνδρους αφορά στην *κρυογονική συμπίεση του αερίου*. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι τα αέρια είναι περισσότερο πυκνά σε κρυογονική θερμοκρασία μπορούμε να αυξήσουμε την ποσότητα υδρογόνου που αποθηκεύεται στον κύλινδρο. Ένας απλής πίεσης συνθετικός κύλινδρος γεμίζεται με ενεργό άνθρακα ως απορροφητικό και κλείνεται μέσα σε ένα απομονωμένο δοχείο με κάλυμμα πληρούμενο με υγρό άζωτο. Το συμπιεσμένο υδρογόνο εισέρχεται στον κύλινδρο ψύχεται, πυκνώνει και απορροφάται από την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα σε πίεση 20 έως 40 MPa. Το αποτέλεσμα είναι να αυξηθεί σε πολλαπλάσιες τιμές η ικανότητα μεταφοράς υδρογόνου ακόμη και σε κανονική θερμοκρασία. Το πρόβλημα είναι η διατήρηση του δοχείου με εσωτερική θερμοκρασία τους 77 K.



Εικόνα 31 . Απλής πίεσης συνθετικός κύλινδρος κρυογεννούς αερίου

Εικόνα 32 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου προσροφημένου σε άνθρακα κρυογεννούς αερίου υδρογόνου.

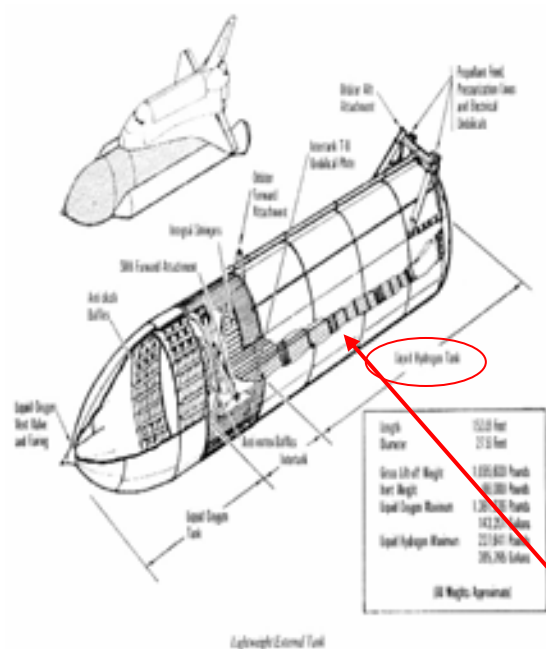
3.1.3. Βυτιοφόρα οχήματα (πλοία, τρένα, φορτηγά βυτία)

Τα βυτιοφόρα οχήματα μπορούν να μεταφέρουν μόνον μικρές ποσότητες υδρογόνου (λόγω μεγέθους) με μικρές πιέσεις μέχρι 5000 psi.

Από τα στοιχεία αυτά φαίνεται στο ότι η μεταφορά υδρογόνου ως υγρού από τα οχήματα είναι πιο συμφέρουσα από την μεταφορά του ως αερίου. Πρώτη η NASA το 1970 κατανάλωσε ως καύσιμο το H_2 . Εκείνη την περίοδο διακίνησε τρία εκατομμύρια λίτρα υγρού υδρογόνου από διάφορα σημεία των Η.Π.Α. ως καύσιμο στο διαστημόπλοιο Απόλλων 15. Υγρό υδρογόνο χρησιμοποιεί η NASA ακόμη και σήμερα.



Εικόνα 33 η εκτόξευση του Απόλλων 15



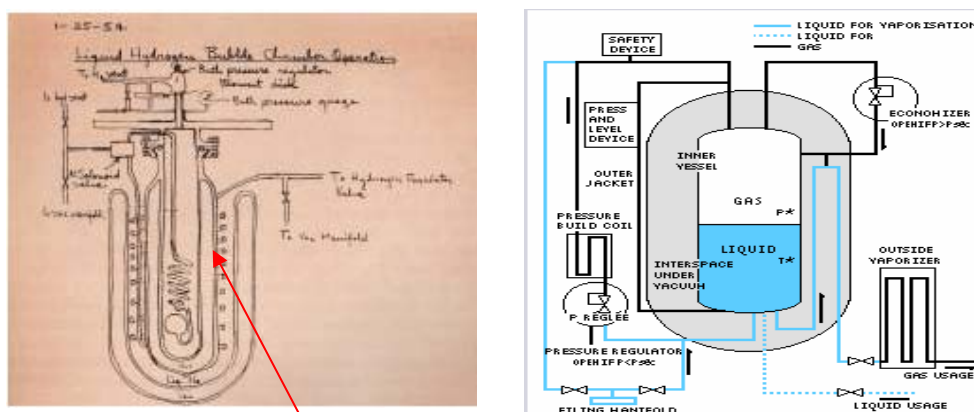
Σχήμα 48. Εξωτερική δεξαμενή καυσίμων του διαστημικού λεωφορείου διακρίνεται η μεγάλη ποσότητα υγρού υδρογόνου

Σήμερα διακινούνται σημαντικές ποσότητες σε υγρή μορφή. Η πυκνότητα του αερίου υδρογόνου είναι 7 g/L ενώ του υγρού είναι πολύ μεγαλύτερη 71g/L. Είναι λοιπόν αναμενόμενη η προσπάθεια των εταιρειών για εμπορική διακίνηση του H_2 σε υγρή μορφή. Έχουν προταθεί πολλοί τύποι δεξαμενών υγρού υδρογόνου. Η πιο σημαντική αποτελείται από δοχείο το οποίο εσωτερικά καλύπτεται από στρώμα αλουμινίου. Απομονώνεται από το εξωτερικό περιβάλλον με πολλαπλά στρώματα

πολυμερών, που δημιουργούν πολλαπλούς χώρους με κενά αέρος μεταξύ της δεξαμενής και του περιβάλλοντος. Τα εσωτερικά τοιχώματα τους έχουν επίστρωση καθρέπτου αργύρου. Εξωτερικά υπάρχει και μια επιπλέον πολύ ανθεκτική περιτύλιξη της δεξαμενής από πολυμερές υλικό, αλλά για τα εξωτερικά χτυπήματα μεταξύ αυτής και της δεξαμενής μεσολαβεί κενό αέρος. Αυτά τα δοχεία μπορούν να αποθηκεύσουν το υδρογόνο, είτε ως κρυογενές υγρό (LH_2), είτε ως κρυογενές αέριο (cryo-CH_2).

Να αναφέρουμε ότι ως κρυογενές χαρακτηρίζει κάθε στοιχείο όταν εξετάζεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, χαμηλότερες των $-150\text{ }^\circ\text{C}$, $-238\text{ }^\circ\text{F}$ ή 123 K . Η ενέργεια που καταναλώνεται για να υγροποιήσουμε το υδρογόνο είναι ίση προς το 30% της ενεργειακής αξίας που περικλείει το ίδιο. Η κατανάλωση ενέργειας προς υγροποίηση είναι και το βασικό του μειονέκτημα, μαζί με ολόκληρη την απαιτούμενη τεχνολογία για την κρυογενή διαχείριση.

Σήμερα χρησιμοποιείται το υγρό υδρογόνο για πιο οικονομικές μεταφορές με τροποποιημένα βυτία φορτηγά και (δεξαμενόπλοια) βυτία πλοία. Τα πλοία μάλιστα έχουν και το όφελος της κατανάλωσης του υγρού καυσίμου, καθώς το υγρό υδρογόνο στα πλοία έχει θεωρηθεί ως εξίσου ασφαλές με τα συμβατικά υγρά καύσιμα (231-244). Τα βαγονια-βυτία υγρού υδρογόνου αντιμετωπίζονται όπως τα φορτηγά βυτία, αλλά είναι οικονομικότερα λόγω πληθώρας βαγονιών στο ίδιο τραίνο.



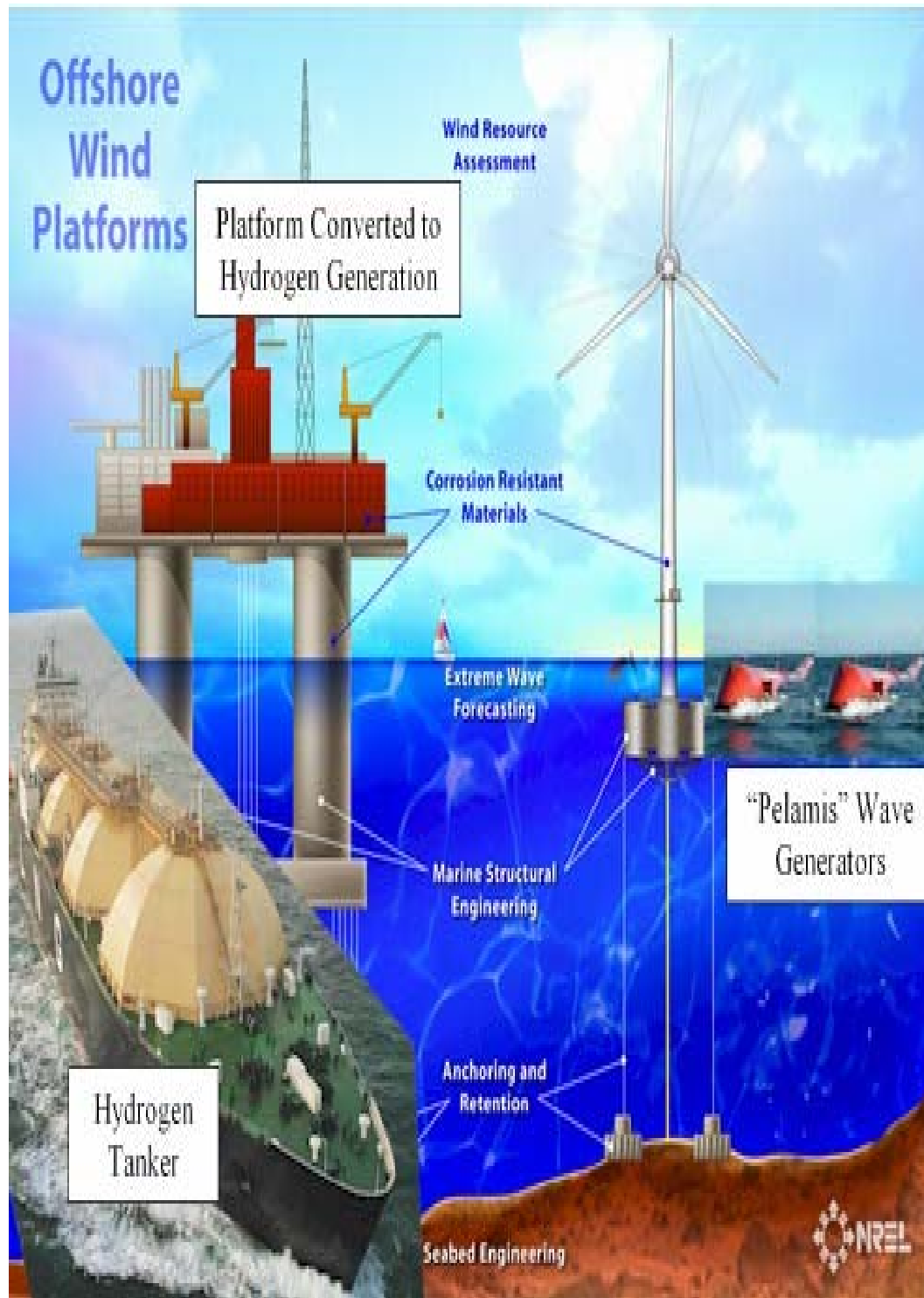
Σχήμα 49. Η πρώτη διάταξη παραγωγής και διάταξη αποθήκευσης υγρού H_2



Εικόνα 34. Βαγόνι για μεταφορά υγροποιημένων με ψύξη αερίων H_2 και N_2



Εικόνα 20. Βυτίο μεταφοράς υγροποιημένου υδρογόνου



Εικόνα 21. Πλοία μεταφοράς υδροποιημένου υδρογόνου

3.2. Σταθμοί διανομής υδρογόνου (κινούμενες μονάδες κατανάλωσης)

Σε ολόκληρο τον κόσμο υπάρχουν μονάδες παραγωγής υδρογόνου. Ο χάρτης απεικονίζει την διαθεσιμότητα του υδρογόνου στην Ευρώπη.

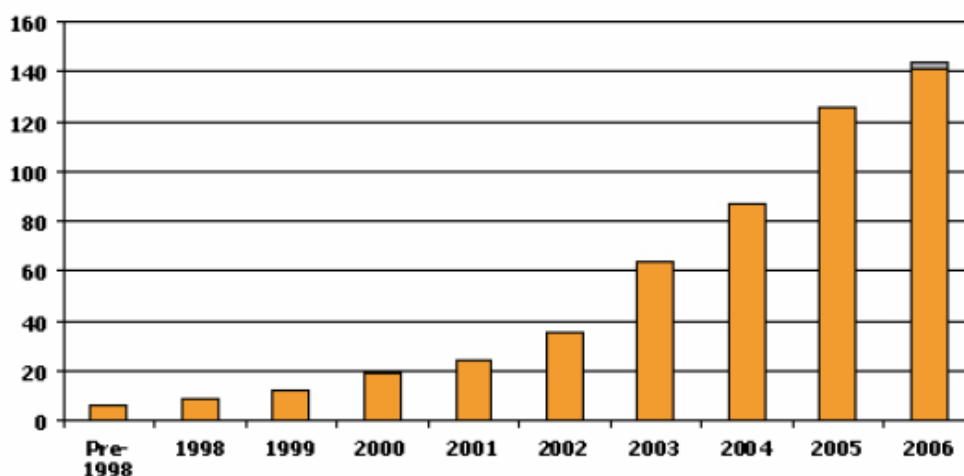


Εικόνα 22. Η διαθεσιμότητα του υδρογόνου στην Ευρώπη. (Ελλάδα)

Η χρήση του υδρογόνου για την κίνηση των οχημάτων συνεπάγεται και την ανάγκη για σταθμούς ανεφοδιασμού σε όλες σχεδόν τις περιοχές της γης. Με την εμφάνιση των πρώτων οχημάτων με καύσιμο υδρογόνο δημιουργήθηκε και η ανάγκη για σταθμούς ανεφοδιασμού τους με υδρογόνο.

Στην αρχή κάθε περιοχή όπου δραστηριοποιούνται οχήματα υδρογόνου κατασκεύαζε έναν σταθμό ανεφοδιασμού. Κατόπιν εξελίχθηκαν οι ανάγκες και σε συνεργασία με τους τοπικούς φορείς δημιουργήθηκαν περισσότεροι σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου ανά περιοχή. Σήμερα αναφερόμαστε σε εθνικές οδούς εκατοντάδων χιλιομέτρων, που καλύπτουν τους καταναλωτές υδρογόνου. Υπάρχουν τέσσερις εθνικές οδοί που καλύπτονται με δίκτυο σταθμών ανεφοδιασμού στις ΗΠΑ και δύο

δρόμοι στην Ευρώπη, ενώ η Ιαπωνία κάλυψε τα πρώτα 300 Km στο νησί Χογκάιντο. Το σχήμα δείχνει την εξέλιξη των σταθμών αριθμητικά ανά έτος στις ΗΠΑ.



Σχήμα 50. Η ανάπτυξη των σταθμών ανεφοδιασμού σε υδρογόνο από το 1998 μέχρι το 2006 στις ΗΠΑ

Στους σταθμούς ανεφοδιασμού διατηρήθηκε η κλασική κάνουλα, αλλά επειδή διαχειρίζεται αέριο της πρόσθεσαν βαλβίδες ασφάλειας.(251) Η διαρρύθμιση των μηχανικών σημείων του αυτοκινήτου είναι τέτοια, ώστε εάν δεν αναφερθεί στο είδος του καύσιμου ο οδηγός, κανένας επιβάτης δεν καταλαβαίνει τη διαφορά από ένα κοινό αυτοκίνητο βενζίνης ή πετρελαίου.



Εικόνα 23. Πρατήριο υδρογόνου

Οι σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου μπορεί να παράγουν το H_2 ή να είναι ενδιάμεσοι καταναλωτές ανάλογα την περιοχή και το δίκτυο αερίου σωληνώσεων που υπάρχει εκεί. Έτσι οι σταθμοί ανεφοδιασμού χωρίζονται σε αυτούς που παράγουν και

πουλούν το υδρογόνο και σε αυτούς που απλά με κάποιο συμπιεστή είτε το διαχειρίζονται,(252,253,254), είτε απλά το αποθηκεύουν και το πουλούν σταδιακά όπως και την βενζίνη. Σήμερα κατασκευάζονται και κινητοί σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου.



Εικόνα 24. Σταθμός ανεφοδιασμού υδρογόνου στην Ελλάδα.(Αθήνα)

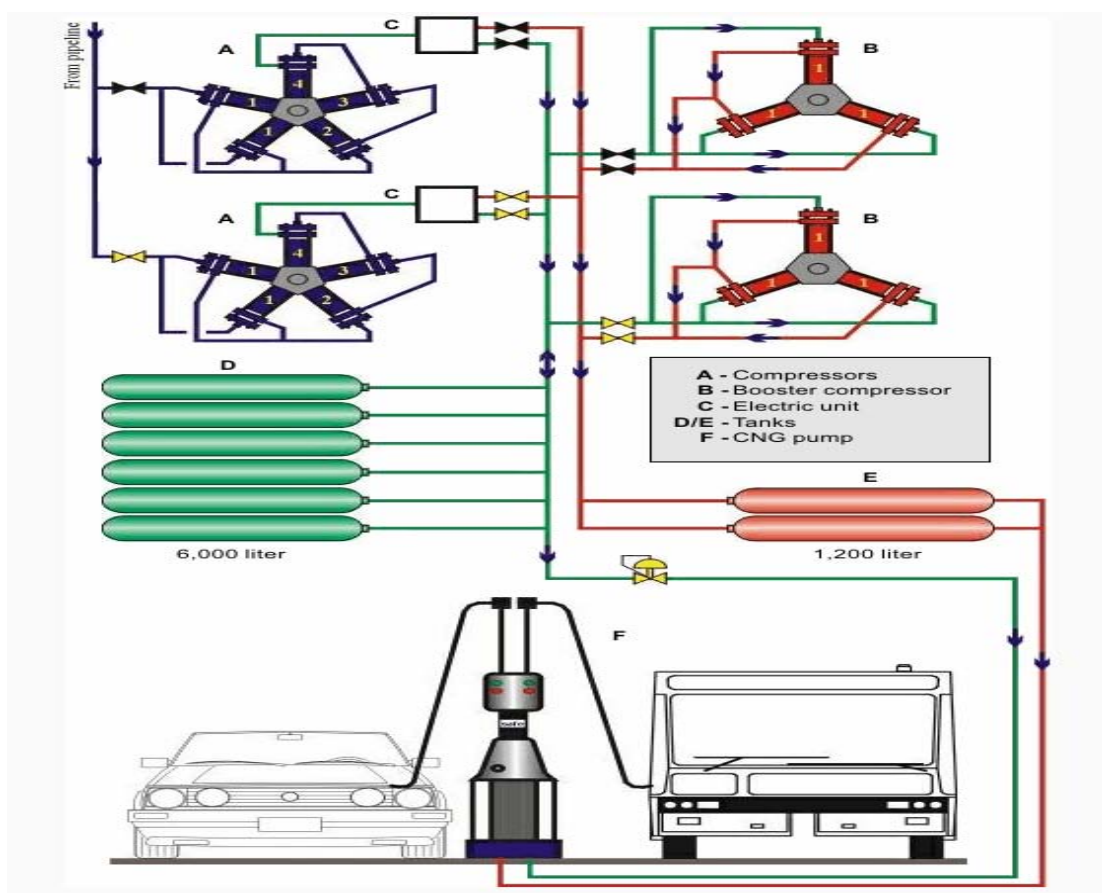
Η κατανάλωση του υδρογόνου λόγω μικρής απόδοσης του σε ενέργεια είναι σχετικά γρήγορη. Οι εταιρείες χρηματοδοτούν την έρευνα. Σύντομα ένα όχημα H_2 , θα μπορεί να ανεφοδιάζεται με καύσιμου υδρογόνο για 500 Km, που είναι και ο σημερινός μέσος όρος χιλιομέτρων των συμβατικών αυτοκινήτων βενζίνης.(255-258) Σήμερα υπάρχουν αρκετοί αυτοκινητόδρομοι με πρατήρια υδρογόνου για ανεφοδιασμό οχημάτων υδρογόνου. Πρώτα αναπτύχθηκαν τα πρατήρια H_2 στις ΗΠΑ, ακολούθησε η Ευρώπη, η Νορβηγία, η Γερμανία, το Βέλγιο και η Ιταλία. Η Ιαπωνία δημιούργησε τον δικό της αυτοκινητόδρομο με πρατήρια H_2 καθώς και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα λειτουργεί σταθμός υδρογόνου για κίνηση, με μετατροπή αιολικής ενέργειας σε ηλεκτρική και κατόπιν ηλεκτρόλυση, στη Κερατέα στην Ανατολική Αττική (2006). Επίσης υπάρχουν οι βιομηχανικές μονάδες παραγωγής υδρογόνου με συμβατικές μεθόδους (άνθρακας κα). (Κοζάνη, Πτολεμαΐδα, Κομοτηνή). Η αύξηση των πρατηρίων καυσίμου ενδυναμώνει την εμπιστοσύνη του καταναλωτή στο προϊόν. Η αύξηση της κατανάλωσης σε υδρογόνο απαιτεί όμως και την βελτίωση στο χειρισμό και τη αποθήκευση του.



Σχήμα 51. Ο Ευρωπαϊκός αυτοκινητόδρομος και ένας από τους τέσσερις αυτοκινητόδρομος υδρογόνου στις Η.Π.Α



Εικόνα 25. Αντλία υδρογόνου



Σχήμα 52. Διάγραμμα σταθμού ανεφοδιασμού υδρογόνου για κίνηση



42 α



42 β



42 γ

Εικόνα 26 (α-γ) Κινητός σταθμός ανεφοδιασμού υδρογόνου



Εικόνα 27. Το γερμανικό πλοίο Hydrogen Challenger

Το υδρογόνο παράγεται με ηλεκτρόλυση του θαλασσινού νερού. Ικανότητα διαχείρισης υδρογόνου 1,194 m³ (42,000 ft³)

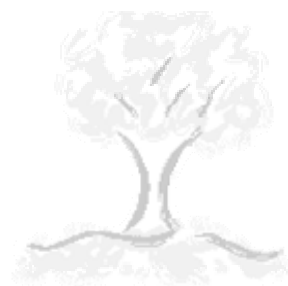


Fig. 3. Winch truck on the chassis GAS-AA on the stand. At the left – gas-holder with the “used” hydrogen, behind – the aerostat.

Εικόνα 28. Ο πρώτος διαχειριστικός σταθμός πώλησης αερίου υδρογόνου (1890 περίπου)



4. Αποθήκευση



4. Αποθήκευση

Ο όρος αποθήκευση περιλαμβάνει τις δεξαμενές, τα μέσα αποθήκευσης (συμπιεστές κ.α.), τα δίκτυα τοπικών σωληνώσεων, τις βαλβίδες ασφαλείας, τους ρυθμιστές τις πίεσης καθώς και τα συστήματα ψύξης που χρησιμοποιούνται. Για το υδρογόνο που είναι αέριο σε κανονικές συνθήκες, χρησιμοποιούνται όλοι οι γνωστοί τρόποι αποθήκευσης των αερίων. Η ποσότητα της ενέργειας ανά μονάδα μάζας του είναι η υψηλότερη δυνατή. Η ενέργεια ανά μονάδα όγκου του είναι όμως μικρή και ως γνωστόν ο όγκος ενός συστατικού παίζει σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση του.(259-263)

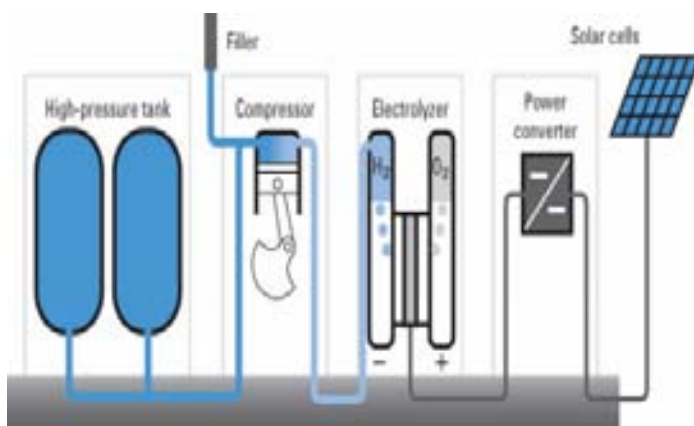
Η αποθήκευση του υδρογόνου απαιτεί υψηλές προδιαγραφές και αυστηρούς κανόνες ασφαλείας προς αποφυγή ατυχημάτων. Βέβαια οι κινούμενες αποθηκευτικές μονάδες απαιτούν υψηλότερες προδιαγραφές ασφαλείας και περισσότερη προσοχή από τους χειριστές σε σύγκριση με τις σταθερές αποθήκες χημικών.

Η αποθήκευση μπορεί να διατηρήσει ένα υλικό για αρκετό διάστημα, ανάλογα με τις ανάγκες για την μετέπειτα χρήση του. Για την αποθήκευση του υδρογόνου χρησιμοποιούνται μεγάλοι αποθηκευτικοί χώροι κοντά στα *σημεία παραγωγής* του. Μεγάλης κλίμακας αποθήκευση αλλά και μικρής κλίμακας μπορεί όμως να γίνει κοντά στο *σημείο χρησιμοποίησης* του. Οι μελέτες για αποθήκευση του υδρογόνου κοντά στα σημεία χρήσης του, που συνεπάγεται τις λιγότερες δυνατές απώλειες σε όγκο, μάζα και ενέργεια βρίσκονται στην αιχμή της τεχνολογίας του.

4.1. Μεγάλης κλίμακας υπόγεια αποθήκευση

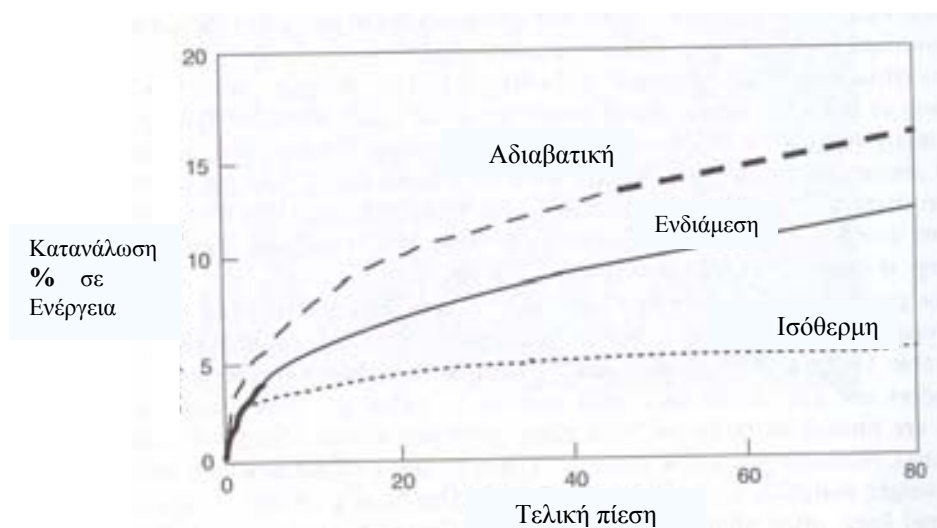
Η αποθήκευση του αερίου υδρογόνου ακολουθεί τις κοινές αποθηκευτικές οδούς των αερίων. Όπως αναφέρθηκε (264-275) το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε μεγάλους σταθερούς **βιομηχανικούς κυλίνδρους**. Εκεί συσσωρεύεται το υδρογόνο σε πιέσεις μεταξύ 20 και 70 MPa. Η κατασκευή αυτών των κυλίνδρων γίνεται με την ενσωμάτωση ομόκεντρων ατσάλινων κυλίνδρων σε έναν σχετικά μεγαλύτερο. Εσωτερικά σήμερα χρησιμοποιείται ένα χημικό επίστρωσης προς αποφυγή της διείσδυσης. Βέβαια πρόβλημα βάρους δεν παρουσιάζουν οι σταθερές κατασκευές, αλλά εμφανίζεται υψηλό κόστος ανάλογα με την ποιότητα κατασκευής. Σήμερα κατασκευάζονται δεξαμενές συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου, που αντέχουν σε πίεση 35MPa δηλαδή 5500 psi, αλλά ο στόχος είναι να κατασκευαστούν δεξαμενές συμπιεσμένου υδρογόνου, που να λειτουργούν ανθεκτικά σε πιέσεις 10000

psi. (εικόνα 45) Η δυσκολία εστιάζεται και στο συμπιεστή, ο οποίος για το μικρό μόριο του υδρογόνου πρέπει να είναι **εμβολοφόρος συμπιεστής** (πιστονιού). Η δυνατότητα συμπίεσης που έχουν αυτοί οι συμπιεστές σε μέγιστη πίεση για το υδρογόνο είναι τα 35Mpa και η μέγιστη ροή τους είναι 2 τόνοι / ώρα. (psi=pound per square inch= λίβρες ανά τετραγωνική ίντσα),(1 Atm=1,033 kg/cm²=14,7 lb / sq.in ή 14,7 psi).



Εικόνα 30. Αποθηκευτικός κύλινδρος πεπιεσμένου υδρογόνου (σχεδιάγραμμα εγκατάστασης)

Το υδρογόνο μπορεί να συμπιεστεί (276) αδιαβατικά ή ισόθερμα ή με ενδιάμεση διαδικασία ανάλογα με τον συμπιεστή. Η ενέργεια που καταναλώνεται ανάλογα με την πίεση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



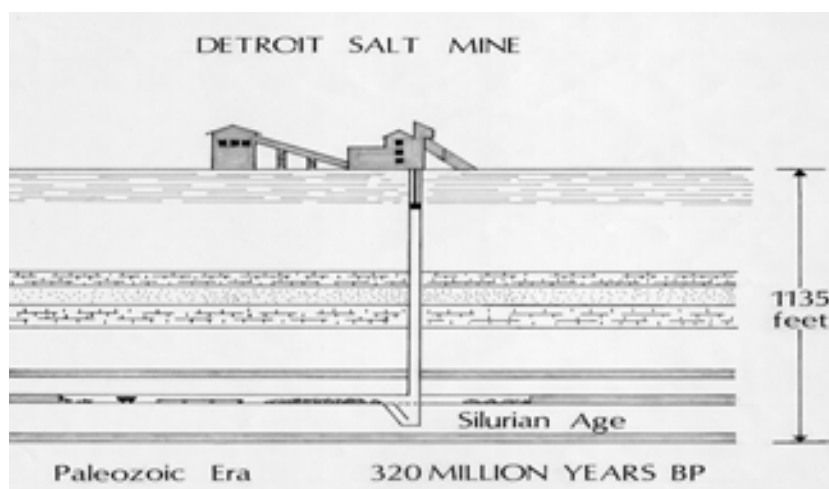
Σχήμα 53. Η ενέργεια που χρειάζεται επί τοις εκατό για την συμπίεση του υδρογόνου.

Το υδρογόνο όταν παράγεται σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να υιοθετήσει τεχνολογίες αποθήκευσης άλλων αερίων. Η τεχνολογία του φυσικού αερίου μπορεί με αντίστοιχες μετατροπές να χρησιμοποιηθεί σήμερα για το H₂. Το περίσσιο φυσικό

αέριο αποθηκεύεται το καλοκαίρι, όταν μειώνεται η κατανάλωση του, σε άδειες πετρελαιοπηγές. Εκεί η φύση δημιούργησε δεξαμενές που διατήρησαν για χρόνια το αργό πετρέλαιο και τα αέρια του. Μάλιστα οι υπόγειες αυτές δεξαμενές περιέχουν και κάποιο αδρανές αέριο πλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την εξόρυξη του πετρελαίου. Με τον ίδιο τρόπο και με μικρές μετατροπές μπορεί και το υδρογόνο να αποθηκευτεί εκεί. Επίσης οι εγκαταλελειμμένες πηγές φυσικού αερίου είναι σε θέση να φιλοξενήσουν με ασφάλεια το υδρογόνο. Η διάχυση του μικρού μορίου του υδρογόνου μπορεί να αποφευχθεί εφόσον τα υπόγεια πετρώματα διατηρούν την φυσική τους υγρασία.

Ένας άλλος υπόγειος σχηματισμός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση υδρογόνου είναι τα αλατοπετρώματα. Τα ορυχεία άλατος είναι πολύ διαδεδομένα στην Ασία και την Βόρεια Ευρώπη. Ως γνωστό το αλάτι είναι αδιαπέραστο από αέρια και μπορεί να κρατήσει και το υδρογόνο σε χαμηλές πάντα πιέσεις. Έτσι σε φλέβα άλατος μπορούμε να διατηρήσουμε το υδρογόνο κάτω από ήπιες συνθήκες. Οι φλέβες άλατος είναι εύκολα διαμορφούμενες με βάση την τεχνολογία των αλατωρυχείων (υδροδυναμική εξόρυξη).

Σήμερα στην Σουηδία σε εγκαταλελειμμένες υπόγειες αποθήκες και σε σπήλαια έχουν επενδυθεί τα τοιχώματά τους με σκυρόδεμα πάχους ενός μέτρου και τα γέμισαν με συμπιεσμένο υδρογόνο. Λειτουργούν ακριβώς ως βιομηχανικοί κύλινδροι σε πιέσεις 12 με 25 MPa και δεν παρουσιάζουν προβλήματα. Το καλό είναι ότι τα σπήλαια αυτά, δεν έχουν ανάγκη από υπόγεια στρώματα άλατος. Την τεχνολογία αυτήν την υιοθέτησαν η Ρωσία, η Γαλλία, η Κίνα και η ΗΠΑ.



Σχήμα 54. Το αλατωρυχείο του Ντιτρόιτ που θα φιλοξενήσει μονάδα αποθήκευσης υδρογόνου.

Το φωταέριο που χρησιμοποιήθηκε παλιά περιείχε περίπου 35% H_2 . Στην διανομή του οι εταιρείες χρησιμοποιούσαν κοντά στις πόλεις δεξαμενές φωταερίου για την κάλυψη των αυξομειώσεων στην πίεση του. Αναφέρουμε ότι τα μικρού μεγέθους αεριοφυλάκια είναι ικανά να διατηρήσουν συμπιεσμένο υδρογόνο. Τα αεριοφυλάκια σήμερα διατηρούνται σε πολλές περιοχές και μπορούν να φιλοξενήσουν με μικρό κόστος το αέριο H_2 για τις αρχικές ανάγκες των πόλεων.

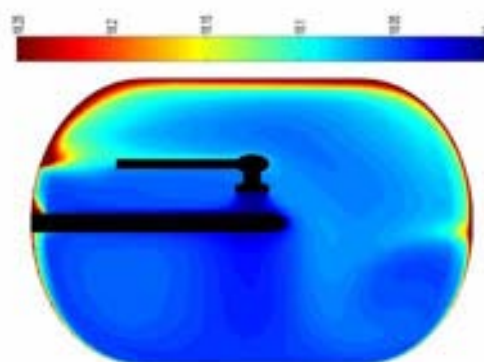
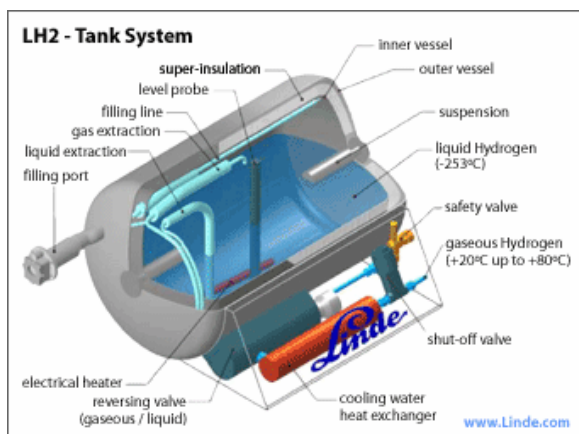
4.2. Αποθήκευση υπό μορφή συμπιεσμένου υγρού

Το υδρογόνο όπως αναφέρθηκε έχει μικρή πυκνότητα ενέργειας κατά όγκο και αρκετά υψηλή σταθμική ενεργειακή πυκνότητα. Για να μειωθεί ο όγκος του αερίου πρέπει να το υγροποιήσουμε. Η διαδικασία αυτή είναι επίπονη και ενεργειοβόρα. (277-280)

Το υδρογόνο αρχικά με πολύ μικρή πίεση 2 MPa οδηγείται σε θάλαμο ψύξης χαμηλής θερμοκρασίας και ψύχεται στους 77 K, δηλαδή στη θερμοκρασία που υγροποιείται το Άζωτο. Σε αυτή τη θερμοκρασία αδρανοποιούνται όλες οι ακαθαρσίες και απομακρύνονται με συμπύκνωση ή με απορρόφηση του υδρογόνου. Το υδρογόνο κατόπιν ψύχεται περαιτέρω με διαδοχικές διαστολές διαμέσου μονωμένων ακροφυσίων. (μέθοδος Joule Thomson). Κατόπιν στους 20 K το υγρό υδρογόνο συμπυκνώνεται.

Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι συμπύκνωσης του H_2 (οι μαγνητικές). Η μαγνητοθερμική μέθοδος ουσιαστικά μετατρέπει το όρθο υδρογόνο (με παράλληλα spin πυρήνα) σε πάρα υδρογόνο (με αντιπαράλληλα spin πυρήνα) δηλαδή μεταβαίνει σε ενεργειακή κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας, οπότε απορροφά ενέργεια και προκαλείται μείωση της θερμοκρασίας.

Οι δεξαμενές διατήρησης του υγρού υδρογόνου είναι πολλαπλών τοιχωμάτων με κενό αέρος όπως τα δοχεία Dewar. Ενδιάμεσα στα κενά περιέχουν φύλλα αργύρου (ανάκλαση ψύξης) ενώ τα εξωτερικά τοιχώματα είναι κατασκευασμένα με επένδυση από ανθρακονήματα. Εσωτερικά περιέχουν στρώση από φύλλα αλουμινίου για την αναστολή της διείσδυσης (εικόνα 31).



Εικόνα 31. Δεξαμενή διατήρησης υγροποιημένου υδρογόνου (Linde)

Οι δεξαμενές αυτές ονομάζονται και κρυογενείς κρυοστάτες και κυκλοφορούν στο εμπόριο. Το κρυογενές υγρό εσωτερικά συνυπάρχει με κρυογενές αέριο και η συσκευή λειτουργεί εξίσου καλά και για το κρύο συμπιεσμένο αέριο H_2 . (cryo- CH_2).

Μειονέκτημα αποτελεί η μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση για την υγροποίηση, αλλά υπάρχει αισιοδοξία για μελλοντική λύση του προβλήματος. Σήμερα η κατανάλωση υγρού υδρογόνου έχει πολλαπλασιαστεί και η έρευνα διαπιστώνει τη χρήση του υγρού υδρογόνου και αλλού εκτός από καύσιμο, οπότε υπάρχει ανάγκη να κατασκευαστούν διαφόρων μεγεθών δεξαμενές υγρού υδρογόνου.



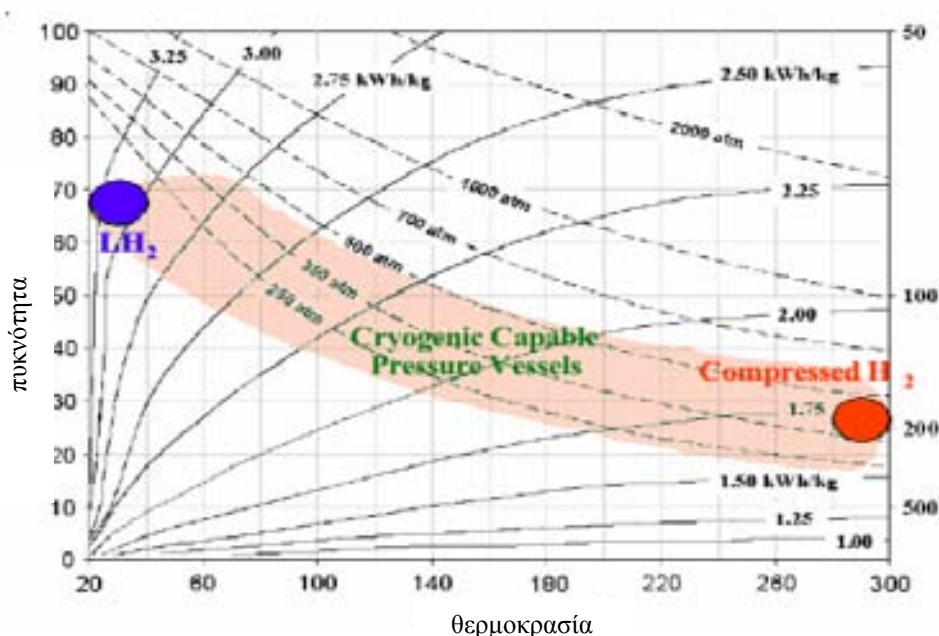
Εικόνα 32. Σύγχρονη μονάδα παραγωγής Υγρού Υδρογόνου

4.3. Αποθήκευση του H_2 ως κρυογενούς συμπιεσμένου αερίου.

Το υδρογόνο με μεθόδους που αναφέρθηκαν προηγούμενα ψύχεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-238\text{ }^{\circ}\text{F}$ ή 123 K και γι' αυτό χαρακτηρίζεται κρυογονικό ή κρυογενές. (280—284)

Εάν η θερμοκρασία (π.χ 80 K) παραμένει πάνω από το σημείο υγροποίησης (συμπύκνωσης) του, το υδρογόνο διατηρείται ως κρυογενές αέριο. Οι ιδιότητες του αρχίζουν να διαφοροποιούνται σε σχέση με το υγρό υδρογόνο. Σε μεγάλες πιέσεις (25 Mpa) αποκτά υψηλότερη αποθηκευτική πυκνότητα. Μειώνεται ο χρόνος που διατηρείται «αδρανές» και κερδίζεται και η ενέργεια για την μετατροπή του προς υγροποίηση. Επίσης αποκτά ευελιξία στην κίνηση και καλύπτει όλο το εσωτερικό της δεξαμενής.

Έχει ερευνηθεί (286) η μεταβολή των ιδιοτήτων του κρυογενούς υδρογόνου κατά την μετάβαση του από αέριο σε υγρό.



Λίτρα
που
καταλαμβάνουν
5 Kgr H_2

Σχήμα 55. Μεταβολή της πυκνότητας και της ενέργειας σε σχέση με την θερμοκρασία και τον όγκο που κατέχουν πέντε κιλά υδρογόνου στις κανονικές συνθήκες και σε συνθήκες υγροποίησης.

Η μελέτη της μεταβολής των ιδιοτήτων του υδρογόνου κατά την κρυογενή συμπύκνωση έδειξε ότι το υδρογόνο είναι εφικτό να αποδώσει τον ενεργειακό στόχο του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ για το 2007-2010. Ο στόχος ήταν η κατασκευή

μικρών δεξαμενών 150 λίτρων προς αποθήκευση υδρογόνου με ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο 1,2KWh/lit. Η ενεργειακή πυκνότητα θα έπρεπε να αυξηθεί κατά μάζα στα 2.32KWh/Kgr μέχρι το έτος 2010. Η αυτοκινητοβιομηχανία Toyota παρουσίασε ένα κρυογενές δοχείο αποθήκευσης χωρητικότητας 151 λίτρων υγροποιημένου υδρογόνου (10,7 Kgr LH₂) το οποίο λειτουργεί σε πιέσεις 34,5 MPa (5000 psi) και αποδίδει την ενέργεια που απαιτούν οι τελευταίες προδιαγραφές. Η εταιρεία κατασκευής και τοποθέτησης των δοχείων ήταν η Quantum Inc. Το δοχείο κρυογενούς υδρογόνου τοποθετήθηκε στα Toyota Prius (35 οχήματα μόνο στην Νέα Υόρκη, κυρίως Ταξί) και μετά από μέσο όρο, για το κάθε όχημα ενός εκατομμυρίου χιλιομέτρων, σε πέντε χρόνια αποδείχτηκε ότι η κατανάλωση τους είναι το ένα τρίτο της κατανάλωσης των αυτοκινήτων βενζίνης και πετρελαίου (Βλέπε Εικόνα 33).

Τα δοχεία τρίτης γενιάς για κρυογενές υγρό H₂ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και για συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο.



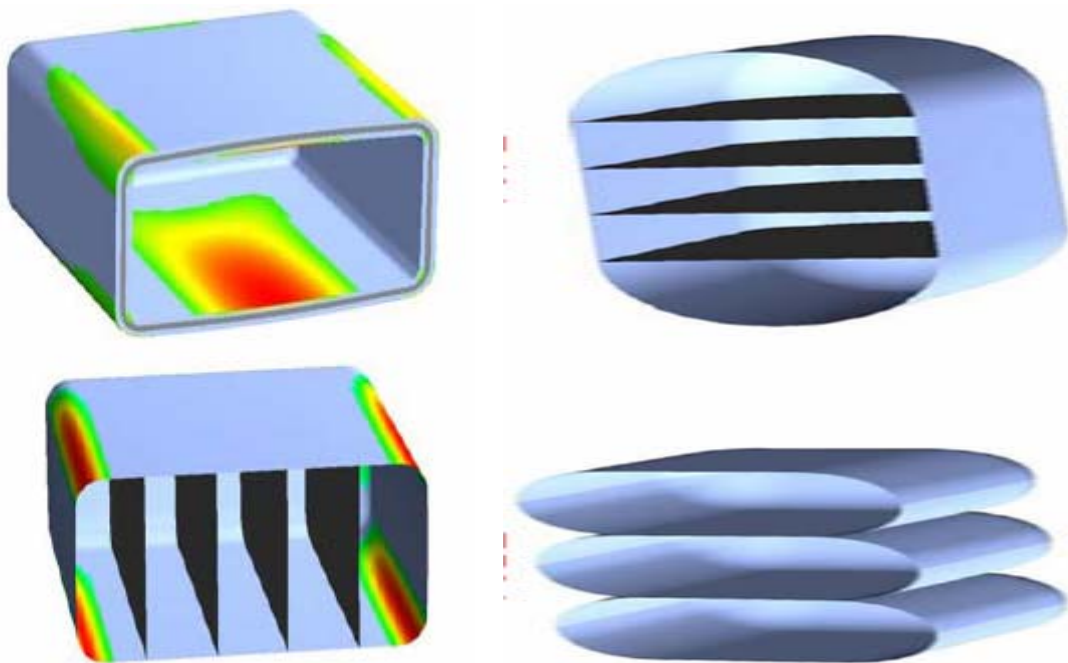
Εικόνα 33. Κρυογενής δεξαμενή υγροποιημένου υδρογόνου τρίτης γενιάς



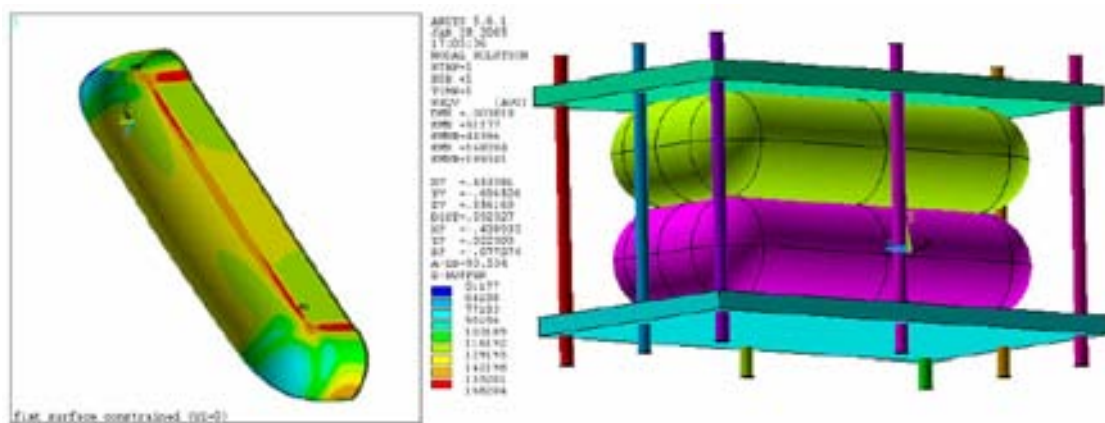
Εικόνα 34. Κρυογενής δεξαμενή LH_2 τρίτης γενιάς στα Toyota Prius. (2005).

Σήμερα η έρευνα έχει θέσει νέους στόχους για το 2015 με βάση τις σύγχρονες απαιτήσεις σε ενεργειακή πυκνότητα κατά μάζα. Οι υψηλές τιμές ενεργειακής πυκνότητας κατά μάζα αποτελούν πρόκληση για τους επιστήμονες με τα πειράματα που στρέφονται στην βελτίωση της μηχανικής και στην χημεία της αποθήκευσης.

Για την μηχανική των δεξαμενών έχουν προταθεί πολλές νέες αρχιτεκτονικές διατάξεις (285), που θα μειώνουν ή θα διαμοιράζουν την πίεση εσωτερικά και εξωτερικά της δεξαμενής. Έτσι εξελίχθηκαν αρκετές προτάσεις σε πειραματικό στάδιο όπως π.χ. ο χωρισμός του εσωτερικού των δεξαμενών σε διαμερίσματα ή δεξαμενών που έχουν την όψη διπλού μαξιλαριού, (σχήμα 56). Οι νέες δεξαμενές ξεκίνησαν να υποβάλλονται και στα τεστ ντεπόζιτων καυσίμων οχημάτων (εικόνα 35 και σχήμα 57).



Σχήμα 56. Διατάξεις δεξαμενών με βελτιωμένη μηχανική αντοχή
(διαμερισματικές ή τύπου μαξιλαριού Pillow)

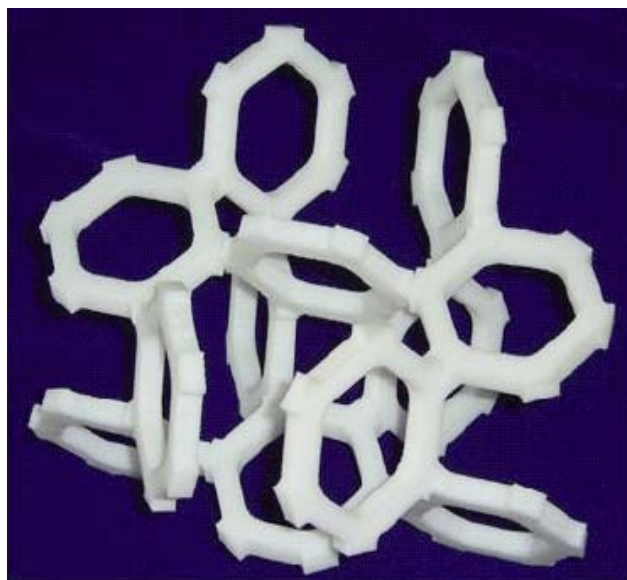


Σχήμα 57. Διατάξεις δεξαμενών με βελτιωμένη μηχανική αντοχή σε τεστ αντοχής πίεσης



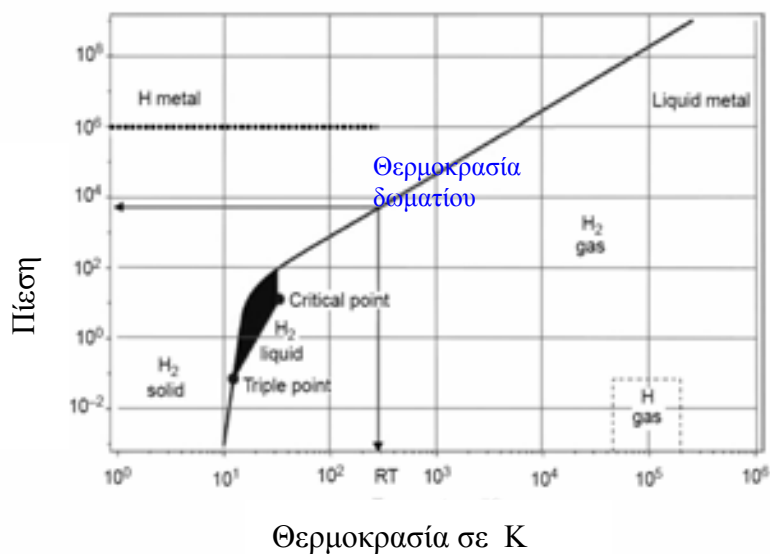
Εικόνα 35. Διατάξεις δεξαμενών με βελτιωμένη μηχανική αντοχή σε τεστ αντοχής πίεσης (μαξιλάρι)

Σήμερα υπάρχουν και κάποιες άλλες πολύ προχωρημένες στο σχεδιασμό τους προτάσεις για δεξαμενές υγρού υδρογόνου σε τύπο κρυσταλλικού πλέγματος.



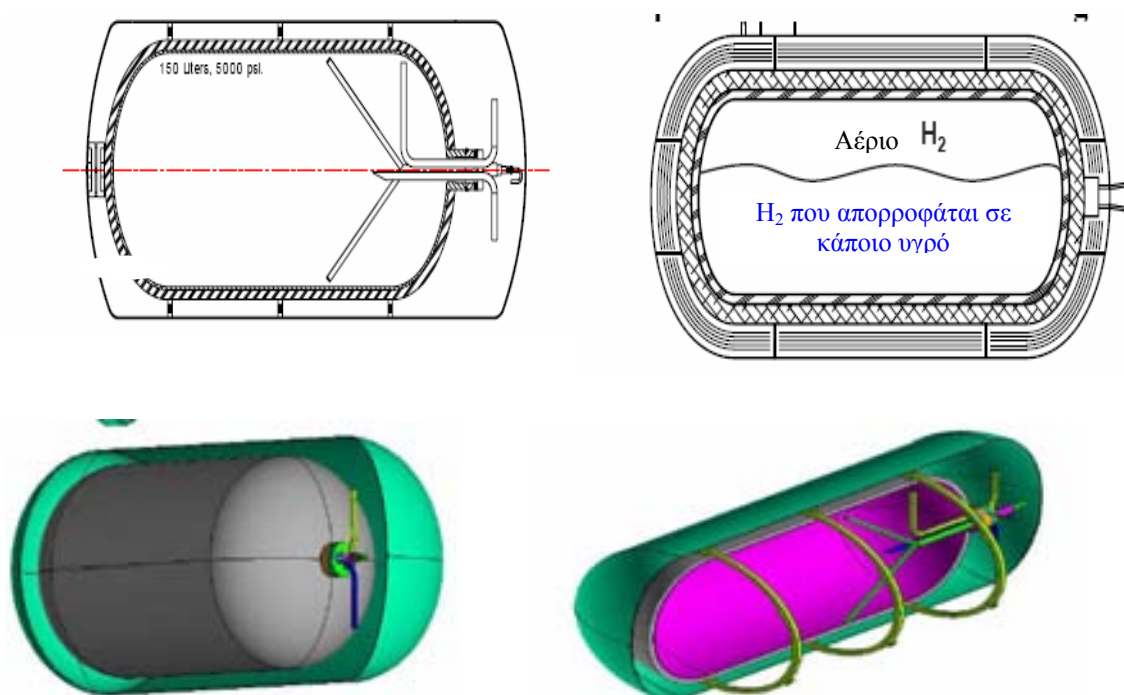
Εικόνα 36. Νέες προτάσεις για κρυογενείς δεξαμενές υδρογόνου τύπου κρυσταλλικού πλέγματος

Η έρευνα των επιστημόνων (287-292) για την βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας στα επιθυμητά όρια για το 2015 τους έφερε να μελετούν την διάλυση του κρυογονικού αέριου υδρογόνου σε διάφορες ουσίες όπως στον άνθρακα και στο άζωτο. Έχει αποδειχθεί ότι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες το H_2 είναι περισσότερο ευκίνητο και μπορεί να απορροφηθεί σε μεγαλύτερες ποσότητες, οπότε έτσι αυξάνεται και η ενεργειακή πυκνότητα της δεξαμενής. Οι πρώτες ανακοινώσεις για δεξαμενές τέταρτης γενιάς έδειξαν την βασική ομοιότητα με την παλιά δεξαμενή σε μονωτικά υλικά βαλβίδες κ.α. Η προσπάθεια γίνεται για να συντηρηθεί το κρυογενές υδρογόνο ως υπερκρίσιμο υγρό μέσα σε υγρό άζωτο ή σε κάποιο άλλο αδρανές στοιχείο. Η πίεση στη δεξαμενή πρέπει να είναι περίπου 5000 psi και η $T \leq 50$ K. Αυτός είναι και ο στόχος ενεργειακής πυκνότητας για το έτος 2015.



Σχήμα 58. Διάγραμμα φάσεων θερμοκρασίας και πίεσης του υδρογόνου.

Η επιστημονική κοινότητα δεν γνωρίζει ακόμα με σιγουριά την αλήθεια, αλλά όλοι είναι πεπεισμένοι ότι το υπερκρίσιμο υδρογόνο έχει την δυναμική να πετύχει υψηλή τιμή ενέργειας ανά μάζα και ανά όγκο. Το υδρογόνο σε θερμοκρασία $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ (80 K) και πίεση 1000 bar ξεκινά να γίνεται υπερκρίσιμο.



Σχήμα 59. Δεξαμενή τέταρτης γενιάς κρυογενούς υδρογόνου

4.4. Αποθήκευση σε υλικά υπό μορφή χημικών ενώσεων:

Το υδρογόνο εκτός από τις κλασσικές μεθόδους αποθήκευσης του ως αέριου και ως υγρού, είναι δυνατόν να αποθηκευτεί με απορρόφηση σε αντίστοιχα κατάλληλα κρυσταλλικά πλέγματα ή να αντιδράσει με κάποιες ενώσεις, που μπορούν να το αποδώσουν μετέπειτα.

Το υδρογόνο επειδή αντιδρά σχεδόν με όλες τις ενώσεις είναι δυνατόν να αντιδράσει με κάποιες ενώσεις και να δεσμευτεί σε αυτές. Κατόπιν με ελεγχόμενη αντίδραση μπορεί να αποδοθεί ελεύθερο το H_2 της ένωσης και να χρησιμοποιηθεί, λειτουργώντας σαν να είχε αποθηκευτεί. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **αποθήκευση του υδρογόνου σε υλικά** και περιλαμβάνει την απορρόφηση του υδρογόνου είτε επιφανειακά, είτε σε ολόκληρο τον όγκο του κρυσταλλικού πλέγματος μιας ένωσης. Τα υλικά που είναι σε θέση να δώσουν την χημική αποθήκευση του υδρογόνου κατατάσσονται σε τέσσερις σημαντικές κατηγορίες:

- Μεταλλικοί υδρίτες
- Υλικά μεγάλης επιφάνειας ή νανοϋλικά
- Υλικά που δίνουν Χημική αποθήκευση
- Νέα υλικά και μέθοδοι αποθήκευσης

Τα υλικά που αποθηκεύουν το υδρογόνο θα πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθούν. Οι σημαντικότερες των οποίων είναι:

- Να μπορεί το υλικό να δεσμεύσει H_2 σε μεγάλες ποσότητες ανά μονάδα μάζας και όγκου.
- Να μπορεί το υλικό να το αποδεσμεύσει και να το δεσμεύσει σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.
- Να υπάρχει αντιστρεψιμότητα στην ενέργεια φόρτισης / αποφόρτισης και να υπάρχει γρήγορη κινητική στην αντίδραση.
- Να εμφανίζει σταθερότητα έναντι του οξυγόνου και της υγρασίας.
- Να εμφανίζεται κυκλική διαδικασία.
- Οι υποδομές να είναι χαμηλού κόστους
- Να είναι ασφαλής η διαδικασία.

Σήμερα λόγω της πίεσης που έχει προκαλέσει ο ανταγωνισμός στην αγορά ενέργειας και η μικρή περιεκτικότητα κατά όγκο και κατά βάρος που εμφανίζει το

υδρογόνο, ώθησαν στην εκτενή έρευνα της αποθήκευσης σε υλικά και χημικές ενώσεις του υδρογόνου.

4.4.1 Μεταλλικοί υδρίτες

Υδρίτες ονομάζονται οι ενώσεις του υδρογόνου με τα χημικά στοιχεία. Όταν το υδρογόνο αντιδρά ομοιοπολικά με τα μέταλλα σχηματίζει τους μεταλλικούς υδρίτες. (293)

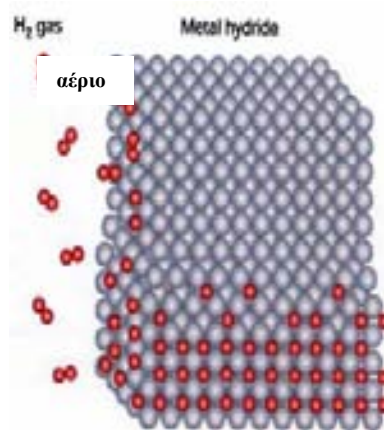
Οι γνωστοί μεταλλικοί υδρίτες αποθηκεύουν το υδρογόνο περίπου 0,2-5% κ.β. Τα περισσότερα μεταλλικά στοιχεία αντιδρούν με το υδρογόνο και μόνο ελάχιστα εξ αυτών μπορούν να προκαλέσουν το ενδιαφέρον προς την αποθήκευση του σε φυσιολογικές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Τα μέταλλα αντιδρούν με το υδρογόνο και σχηματίζουν τριών κατηγοριών μεταλλικούς υδρίτες ανάλογα με το είδος του δεσμού που σχηματίζουν με το υδρογόνο δηλαδή τους ιονικούς, τους σύμπλοκους και τους μεταλλικούς υδρίτες. Οι δεσμοί τους με το υδρογόνο κατηγοριοποιούνται επίσης ως αντιστρέψιμοι δεσμοί και μη αντιστρέψιμοι.

Οι αναστρέψιμοι μεταλλικοί υδρίτες έχουν την ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο ως εξής:

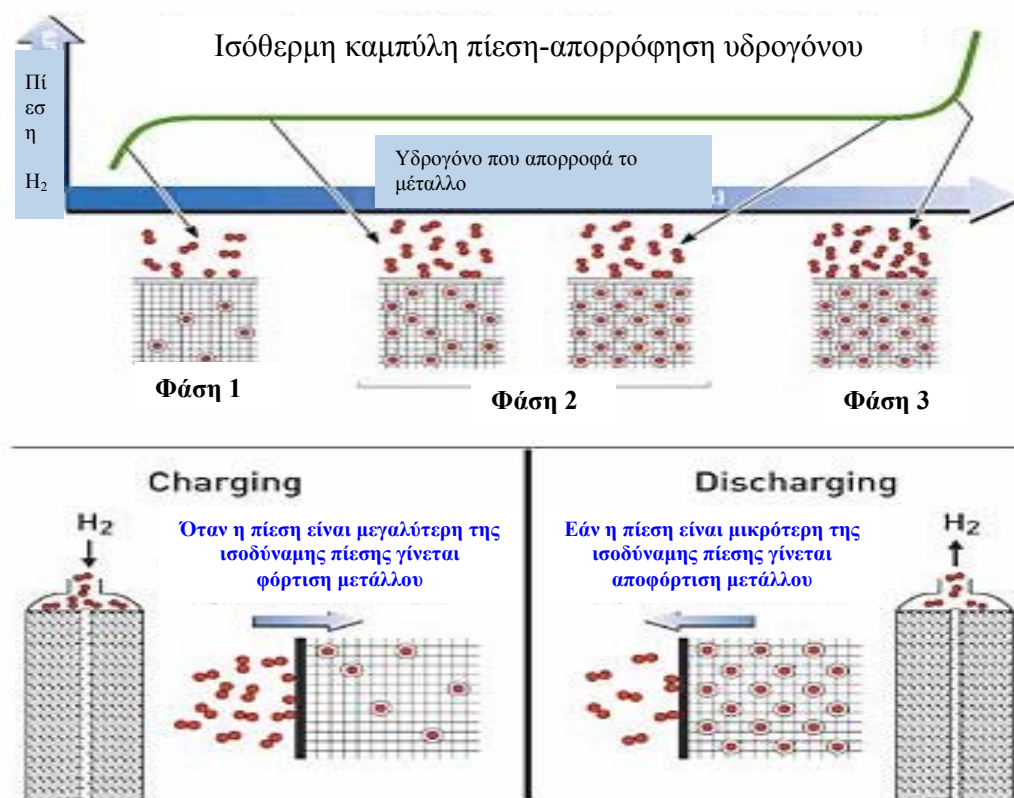


Τα υδρίδια των μετάλλων λειτουργούν όπως ο σπόγγος με το νερό. Το μόριο του υδρογόνου πρώτα διασπάται σε δύο άτομα, τα οποία απορροφώνται χημικά στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, και κατόπιν διαχέονται στο μεταλλικό πλέγμα. Τα άτομα που έχουν διαχυθεί στο πλέγμα μπορούν να πάρουν τη μορφή ενός τυχαίου στερεού διαλύματος ή να επαναντιδράσουν για να παράγουν τον υδρίτη με σταθερή στοιχειομετρική αναλογία. (σχήμα 60)



Σχήμα 60. Απορρόφηση H₂ σε μεταλλικό υδρίτη

Η ποσότητα του υδρογόνου, η οποία μπορεί να απορροφηθεί εκφράζεται με όρους της σύνθεσης του υδρίτη, είτε σαν μοριακή βάση (MH_x), είτε επί τοις εκατό κατά βάρος αναλογία. Η όλη διαδικασία ελέγχεται από τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. (Σχήμα 61)



Σχήμα 61. Η διαδικασία απορρόφησης H_2 σε μεταλλικό υδρίτη

Για να είναι λειτουργικός ένας μεταλλικός υδρίτης ως αποθηκευτικό χημικό θα πρέπει οι κρατούσες συνθήκες να είναι κοντά σχετικά στις κανονικές χωρίς εντυπωσιακές αποκλείσεις. Η σχέση που ισχύει μεταξύ της ισόθερμης διάλυσης και της απόλυτης θερμοκρασίας εκφράζεται από το νόμο του Van't Hoff.

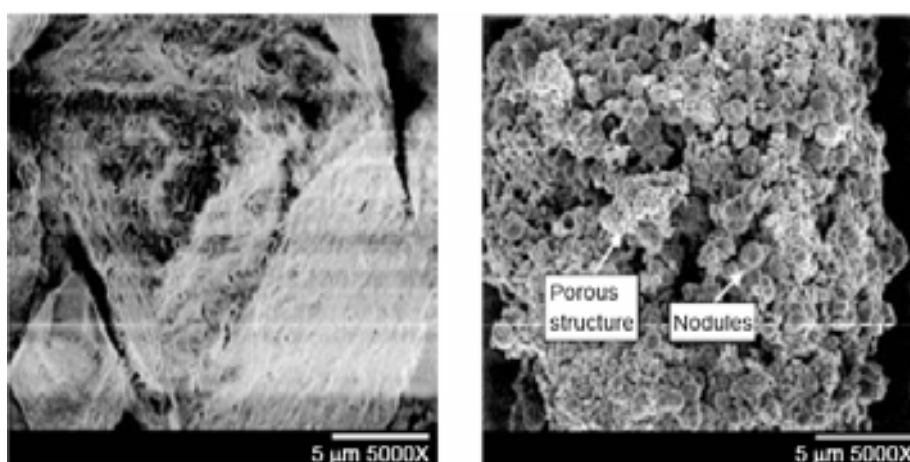
Οι υδρίτες που λειτουργούν σε χαμηλή θερμοκρασία είναι αυτοί που ενδιαφέρουν τις κυψέλες υδρογόνου και συγκεκριμένα το ελάχιστο ποσό ενέργειας, που να μπορεί να αποδοθεί από την χρήση της κυψέλης στο μέταλλο. Δηλαδή η ενθαλπία διάλυσης του υδρογόνου να μπορεί να αποδοθεί από την θερμότητα της κυψέλης.

Το πολύ ενδιαφέρον(294-296) είναι ότι η σταθμική ποσότητα του υδρίτη είναι περιορισμένη, αλλά σε ογκομετρική βάση, η συνολική ποσότητα της αντίδρασης καθορίζεται από το υδρογόνο. Έτσι υπάρχει μια απευθείας σύνδεση της υψηλής πυκνότητας συμπίκνωσης του υδρίτη με την χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου.

Αναφέρουμε ότι, όταν η διαδικασία της ισορροπίας του υδρίτη εξελίσσεται σε φόρτιση και αποφόρτιση υδρογόνου, ο υδρίτης διογκώνεται ελαφρώς και κατόπιν συστέλλεται. Η όλη διαδικασία αποσαθρώνει σιγά σιγά τον υδρίτη, που στο τέλος της ζωής του έχει μετατραπεί σε πούδρα. Μάλιστα στις δοκιμαστικές συσκευές χρειάστηκε η προσθήκη φίλτρου στο αέριο για να μη μπλοκάρει η «πούδρα» το μετέπειτα σύστημα ελέγχου του υδρογόνου.



Εικόνα 37. Η υποβάθμιση του προϊόντος υδριδίου μετάλλου με την φόρτιση – αποφόρτιση



Εικόνα 38. Η υποβάθμιση του προϊόντος υδριδίου μετάλλου με την φόρτιση – αποφόρτιση (Εικόνα Μικροσκοπίου)

Στους μεταλλικούς υδρίτες χρειάζεται η πίεση για την διάλυση του υδρογόνου στον υδρίτη να είναι μικρή, 0,1-1 MPa σε φυσιολογική θερμοκρασία. Η κινητική της αντίδρασης που μπορεί να επιδείξει το σύστημα να είναι εύκολα αναπαραγόμενη. Το σύστημα είναι δυνατόν να αντέξει χιλιάδες επαναλήψεις χωρίς υποβιβασμό του σε σκόνη. (296-298).

Κάποιοι υδρίτες χρειάζονται ενεργοποίηση για να λειτουργήσουν. Η διαδικασία **ενεργοποίησης** είναι η επεξεργασία με υδρογόνο σε μεγαλύτερη πίεση από την θεωρητική του για να αρχίσει η ισορροπία να λειτουργεί.(π.χ. υποχρεωτικά υπέρ πίεση στο μαγνήσιο).

Η επιφάνεια του μετάλλου καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης και έχει αποδειχτεί ότι η κονιοποίηση του μετάλλου μειώνει τον χρόνο που θέλει το σύστημα να έρθει σε ισορροπία. Σήμερα γίνεται έρευνα για την διαλεύκανση του τρόπου διάχυσης του υδρογόνου μέσα σε νανοϋλικά. Τα νανοδομημένα κρυσταλλικά πλέγματα παρουσία νανοκαταλυτών είναι το τρέχον αντικείμενο της έρευνας. Εμφανίστηκαν πάντως αποτελέσματα με διάφορα μέταλλα, που επιδεικνύουν βελτίωση στην κινητική της αντίδρασης, της απορρόφησης και της απόδοσης, με την απλή μείωση των διαστάσεων των κόκκων του μετάλλου. Η μείωση των διαστάσεων συνήθως στα μέταλλα γίνεται με σύνθλιψη με σφαίρες. (Οι σφαιρόμυλοι είναι βασική τεχνική στην κατεργασία κόνεων)

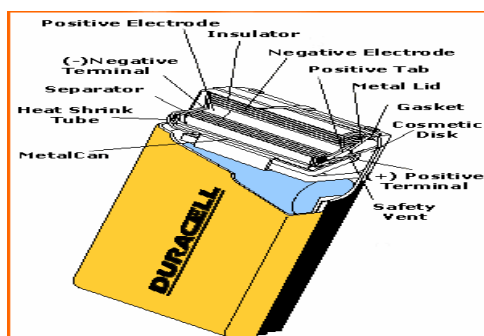
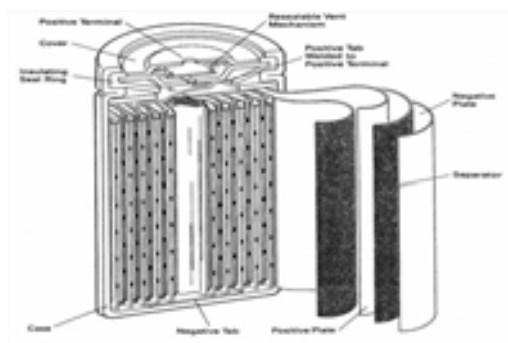
Πίνακας 5 Διάφοροι τύποι και είδη υδριδίων μετάλλου

Ενεργειακό περιεχόμενο διαφόρων τύπων υδριδίου μετάλλου

Χημικός τύπος	Υλικό	Υδρίτης	περιεκτικότητα	Ενεργειακή πυκνότητα	Ενthalπία υδρογόνωσης
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1.3	1,850	30.1
AB	TiFe	TiFeH _{1.95}	1.7	2,560	28.1
AB ₂	ZrMn ₂	ZrMn ₂ H ₄	1.7	2,419	53.2
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	7.0	10,000	64.5
Metal	Mg	MgH ₂	7.7	11,000	74.2

Πρέπει να αναφερθεί ότι οι υδρίτες δημιουργούν συστήματα αρκετά ανταγωνιστικά και ελκύνοντα και προκαλούν έτσι το ενδιαφέρον των ερευνητών για

την ανάπτυξη της τεχνολογίας τους. Βέβαια είναι ακόμη μικρή η κατακράτηση υδρογόνου και έχουν υψηλό κόστος, αλλά βελτιώνονται με ταχύτατους ρυθμούς. Οι υδρίτες ήδη κυκλοφορούν στο εμπόριο στις μπαταρίες ως ράβδοι και ως μικρά παραλληλεπίπεδα (σαν στρώματα σε κρεβάτια).



Εικόνα 39. Μπαταρίες με υδρίδιο μετάλλου από αυτές που κυκλοφορούν σήμερα στην αγορά.

4.4.2.Υλικά μεγάλης επιφάνειας (Νανοϋλικά)

Στα τελευταία χρόνια εμφανίζεται με γρήγορους ρυθμούς εξέλιξη στη νανοεπιστήμη.(299) Η επιστήμη των υλικών με έκταση nm (nanometer) οφείλει το όνομα της στην μονάδα μέτρησης της τάξης μεγέθους των υλικών. Το χαρακτηριστικό μέγεθος του 10^{-7} m αποδίδει μια σειρά από επιθυμητές ιδιότητες στα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση του υδρογόνου. Τα υλικά αυτά λόγω της αυξημένης ενεργής επιφάνειας είναι σε θέση να απορροφούν αυξημένες ποσότητες μοριακού υδρογόνου δημιουργώντας ασθενής επιφανειακούς διαμοριακούς δεσμούς. Ειδοποιός διαφορά αποτελεί η μοριακότητα του

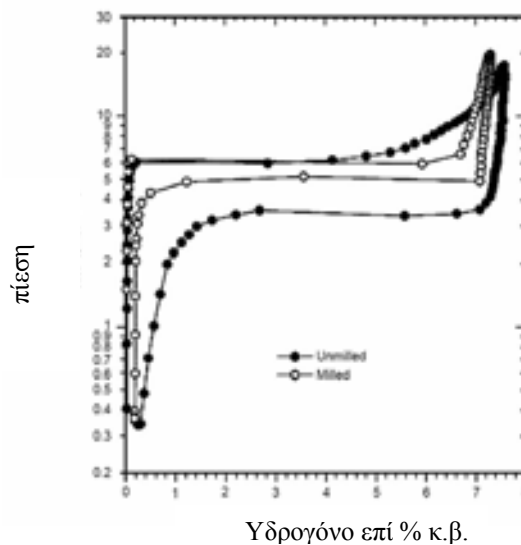
αποροφούμενου υδρογόνου σε σχέση με το ατομικό υδρογόνο που κατακρατούν οι υδρίτες.

Η απορρόφηση του μοριακού υδρογόνου και μάλιστα σε συνηθισμένες θερμοκρασίες δωματίου περικλείει ενθαλπία (θερμότητα απορρόφησης -10 με -20 kJ/mol). Οι χαμηλές τιμές ενέργειας οφείλονται στους πολύ ασθενείς δεσμούς που σχηματίζει το H_2 με τα υλικά αυτά. Επίσης οι χαμηλές τιμές ενθαλπίας οδηγούν σε απόδοση του υδρογόνου στο περιβάλλον σε χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς να χρειάζεται να καταναλωθεί θερμότητα.

4.4.2.1. Υδρίτες ως υλικά μεγάλης επιφάνειας

Οι μεταλλικοί υδρίτες δεν έχουν όλοι την ίδια ικανότητα αποθήκευσης του υδρογόνου. Εδώ εκτός από το μέταλλο, ρόλο παίζει και το μέγεθος της ενεργής επιφάνειας. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας αντιδρά με τα μέταλλα των υδριτών δίνοντας στρώματα μεταλλικών οξειδίων που επικαλύπτουν και απομονώνουν τον υδρίτη από το υδρογόνο με αποτέλεσμα να σταματά η απορρόφηση H_2 . Ανάλογα με το είδος του μετάλλου διαφοροποιείται η κινητική της αντίδρασης και συνεπώς και η ταχύτητα της αντίδρασης. (299-305)

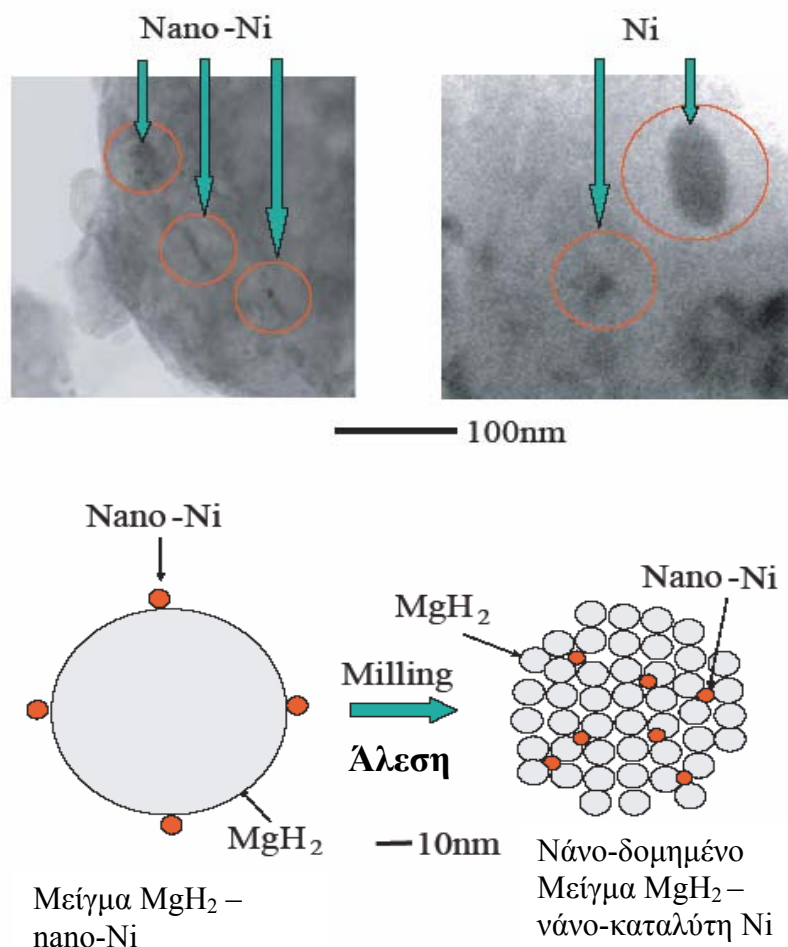
Η έρευνα οδήγησε την τεχνολογία στο να μειώσει το μέγεθος των επιφανειών των υδριτών οι οποίοι δεσμεύουν το υδρογόνο. Έτσι η τεχνολογία οδηγήθηκε στα νανοϋλικά σε επίπεδα μικρό-κόκκων. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κατεργασίας κόνεων με στόχο την μείωση του όγκου και την αύξηση της επιφάνειας του υδρίτη. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας ήταν να αυξηθεί η ενεργή επιφάνεια των υδριτών, οι οποίοι έτσι μπορούν να αποθηκεύουν μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου σε βελτιωμένους χρόνους απορρόφησης στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Στους υδρίτες αυτούς η αντίδραση βελτιώθηκε κινητικά και προς τις δύο κατευθύνσεις. Τα προϊόντα ονομάστηκαν *νανομεταλλικά υδρίδια*. (Σχήμα 62)



Σχήμα 62. Αύξηση της ενεργής επιφάνειας του υδρίτη και της ικανότητας απορρόφησης υδρογόνου με κονιοποίηση σε σφαιρόμυλους για την κατασκευή νανοδομημένου υδρίτη

Η νανοκρυσταλλική νέα δομή με τους ενεργοποιητές σε διασπορά μέσα στο πλέγμα παρουσίασε ένα είδος ενεργοποίησης στην απορρόφηση υλικών που ονομάστηκε *νανοκατάλυση*. Οι νανοδομημένοι καταλύτες αυτοί αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως *νανοκαταλύτες*. Οι νανοκαταλύτες μεταβάλουν τις ιδιότητες τους ανάλογα με την ποσότητα του καταλύτη που υπάρχει στο νανοδομημένο πλέγμα και με την κοκκομετρική επιφάνεια που θα δημιουργήσει ο σφαιρόμυλος.

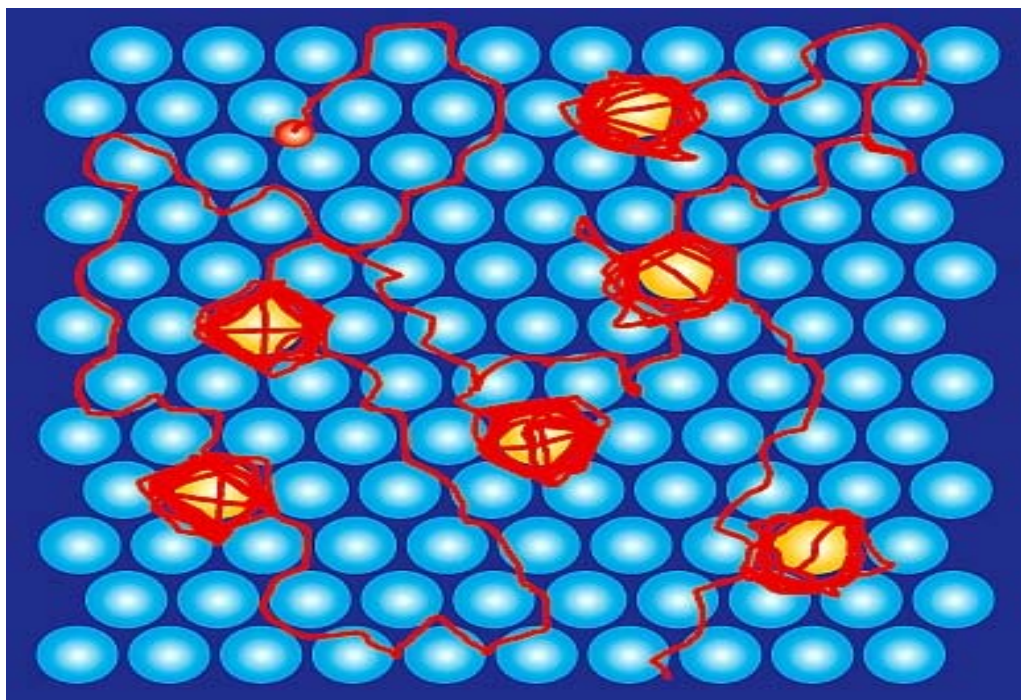
Οι υδρίτες όπως αναφέρθηκε με την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα δημιουργούν στην επιφάνεια τους οξειδία με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή τους. Το ρόλο του καταλύτη στη αντίδραση δέσμευσης του υδρογόνου αναλαμβάνουν τότε τα μέταλλα παλλάδιο (Pd), νικέλιο (Ni), βανάδιο(V) και τιτάνιο (Ti). Όταν η συγκέντρωση αυξηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό στην επιφάνεια τους τότε μόνο το H_2 εισέρχεται στο εσωτερικό της νανοκρυσταλλικής δομής. (Εικόνα 40)



Εικόνα 40 νανοκαταλύτης νικελίου και απλός καταλύτης σε πλέγμα νανοϋδρίτη MgH_2

Υπάρχει περίπτωση να χρησιμοποιηθεί μίγμα νανομεταλλικών υδριτών. Ο στόχος της ανάμιξης υδριτών είναι οι διαφορές που προκύπτουν στις φυσικοχημικές ιδιότητες του μείγματος.(306-315) Έτσι είναι δυνατόν δύο υδρίτες με διαφορετικές θερμότητες απορρόφησης να φορτίζονται με υδρογόνο χωρίς ιδιαίτερες διαφορές αλλά κατά την αποφόρτιση η θερμότητα που απαιτείται για την αποβολή υδρογόνου, μπορεί να προκύψει από το γεγονός ότι ο ένας μπορεί ταυτόχρονα να θερμάνει και τον άλλον, οπότε έχουμε οικονομία στην ενέργεια.

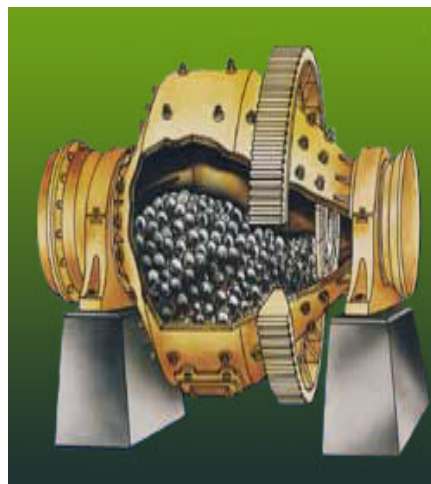
Σε άλλη περίπτωση μπορούν δυο νανοϋδρίτες σε ένα μίγμα να δρουν καταλυτικά μεταξύ τους και έτσι να αυξάνουν την συνολική ποσότητα που μπορεί να αποθηκεύσει το μίγμα (περίπου μέχρι 5% αύξηση). (316-321) Επίσης η χρήση καθαρού νανομετάλλου μαζί κάποιο νανοϋδρίτη βοηθά στην αγωγή της θερμότητας από το μέταλλο στον υδρίτη κατά την φόρτιση και την αποφόρτιση του υδρογόνου. Η αύξηση της ταχύτητας που μεταβάλει την θερμότητα του ο νανοϋδρίτης αυξάνει και την κινητική της αντίδρασης απορρόφησης του υδρογόνου.



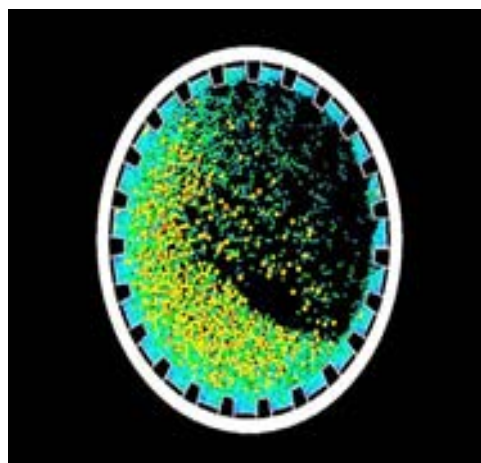
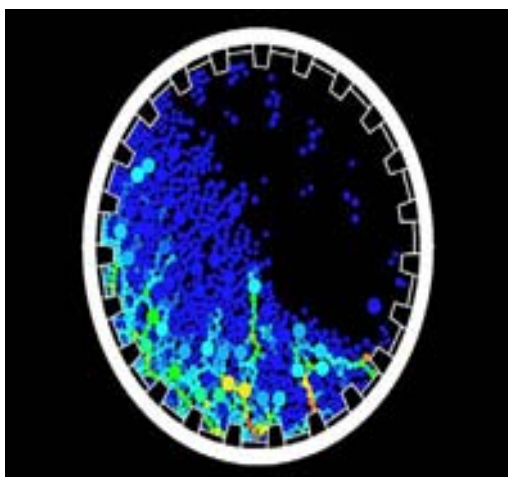
Σχήμα 63. Νανοϋδρίτης αλουμίνας ενεργοποιημένος με μέταλλο τιτάνιου (H₂= κόκκινο χρώμα Al= μπλε χρώμα και Ti= κίτρινο χρώμα.)

Τα μίγματα νανοϋδριτών με άλλους νανοϋδρίτες ή νανομέταλλα αποτελούν ένα δυναμικό τομέα για την ανάπτυξη της αποθήκευσης του υδρογόνου. Μέχρι σήμερα δεν έχουν προσδιορίσει κάποια νανοϋλικά με αξιοποιήσιμες τιμές αποθήκευσης υδρογόνου κατά βάρος. Η έρευνα εστιάζεται στην ποικιλία υλικών που κονιορτοποιούνται στο σφαιρόμυλο (ball milling).

Η *τεχνική της κατεργασίας κόνεων* σε σφαιρόμυλο (Ball milling) (322-328) αποτελεί βιομηχανική κατεργασία κονιοποίησης των στερεών με σφαιρίδια. Κατά την διαδικασία ένας κύλινδρος με το στερεό ετερογενές μίγμα μαζί με κεραμικά σφαιρίδια περιστρέφεται, συνθλίβει το μίγμα και το αναμειγνύει διασπείροντας τα στερεά. Ανάλογα με τον χρόνο διάρκειας της κατεργασίας επιτυγχάνεται αφ' ενός ομογενοποίηση του στερεού και αφ' ετέρου ισομεγέθεις κόκκοι. Σε περίπτωση υπέρβασης των ορίων χρόνου της κατεργασίας δημιουργούνται και κομμάτια άμορφης μάζας υλικού, τα οποία είναι ανεπιθύμητα. Ο κύλινδρος χρειάζεται να είναι ελεύθερος υγρασίας διότι δεν ανακινείται ομαλά το μίγμα. (σχήμα 64).



Σχήμα 64. Κυλινδρικός μύλος κατεργασίας κόνεων



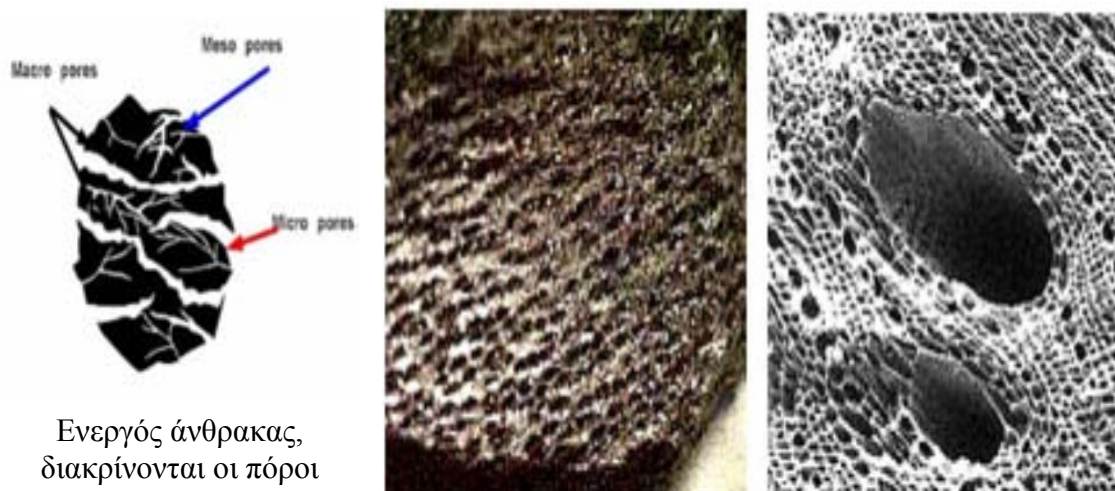
Σχήμα 64β. Θερμική ανάλυση μετάλλων στην έναρξη και την λήξη της διαδικασίας. Διακρίνονται τα ανισομεγέθη τεμάχια.

4.4.2.2. Υλικά μεγάλης επιφάνειας από άνθρακα

Σήμερα δίνεται έμφαση στην χρήση οργανικών νανοϋλικών για την αποθήκευση του υδρογόνου. Συνήθως αποτελούνται από ομοιοπολικές ενώσεις του άνθρακα από μικροϊνες οι οποίες δημιουργούν ενώσεις με κενό χώρο στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Στα ενδιάμεσα διάκενα μπορεί και εισέρχεται το υδρογόνο όπου κατακρατείται.

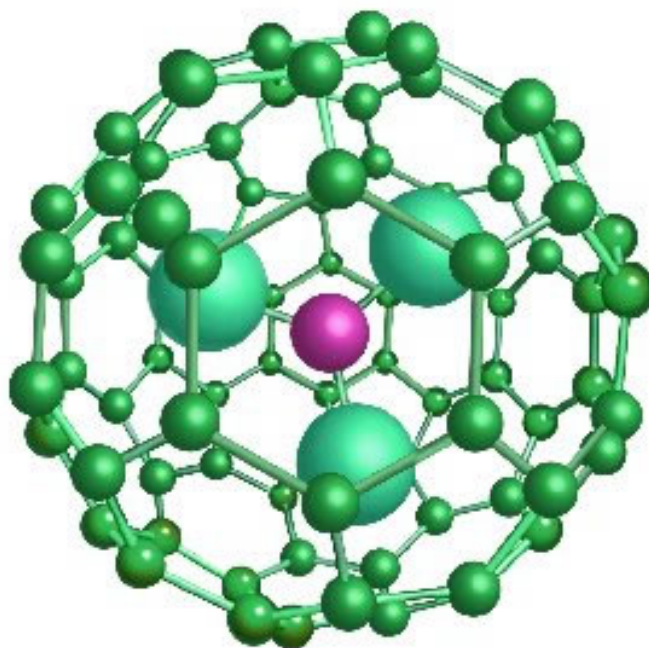
Ο άνθρακας μπορεί να απορροφήσει το υδρογόνο επιφανειακά. Η ποσότητα του υδρογόνου που μπορεί να απορροφηθεί εξαρτάται άμεσα από τον τύπο της επιφάνειας της ένωσης. Έχει υπολογιστεί (328-334) ότι 1 mol H_2 απαιτεί ελάχιστο $85,9 \text{ m}^2$ άνθρακα για την αποθήκευση του. Έτσι με βάση τα m^2 της επιφάνειας φύλλα

γραφενίου με επιφάνεια $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ (τετραγωνικά μέτρα ενεργής επιφάνειας ανά γραμμάριο ουσίας) έχουν απορροφητική ικανότητα 3% σε κρυογενείς συνθήκες.



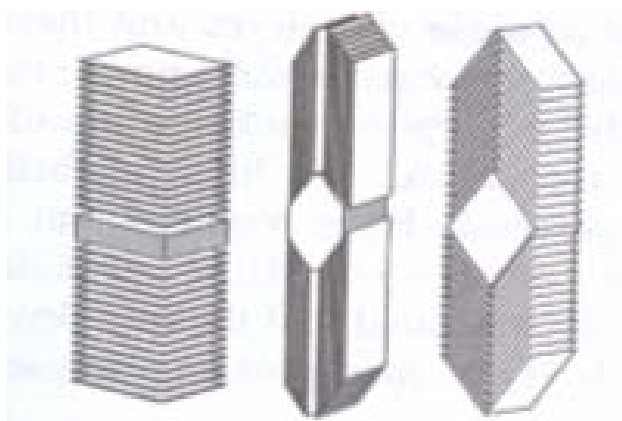
Εικόνα 41. Ενεργός άνθρακας, εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Υπάρχει μια άλλη κατηγορία υλικών από άνθρακα που εμφανίζουν μεγάλη επιφάνεια,(335-339) τα νανοϋλικά του άνθρακα που είναι πορώδη και έχουν χαμηλή πυκνότητα. Η αποθηκευτική τους ικανότητα εξαρτάται από την επιφάνεια τους. Η ενεργή επιφάνεια τους μπορεί να φτάσει σε μέγεθος τα $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ στον ενεργό άνθρακα, γεγονός που τους προσδίδει την ικανότητα αποθήκευσης 2,4 φορές παραπάνω από τον ίδιο τον όγκο του υδρογόνου, που θα μπορούσε να συμπιεστεί σε δοχείο με πίεση 200 bar. Η ογκομετρική ικανότητα αποθήκευσης H_2 από αυτά τα νανοϋλικά ενεργού άνθρακα είναι συγκρίσιμη με την πυκνότητα του υγρού υδρογόνου, που είναι περίπου $0,7\text{g}/\text{cm}^3$. Η υψηλή αυτή απορροφητικότητα μπορεί να αυξηθεί με την διαμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος του ενεργού άνθρακα.



Σχήμα 65. Το νανοϋλικό φουλερένιο (Fullerene) μαζί με έγκλειστη ουσία

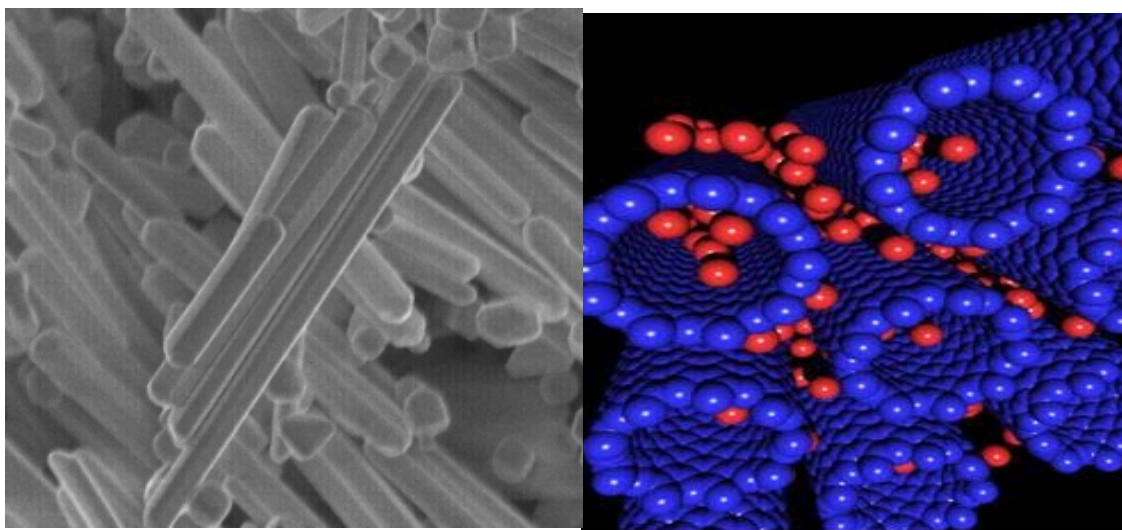
Υπάρχει μια δυνατότητα να αποθηκευτεί υδρογόνο σε γραφιτικές μικροΐνες. Αυτές οι ίνες κατασκευάζονται και μεγαλώνουν με την βοήθεια της αποσύνθεσης υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα πάνω από μεταλλικούς καταλύτες. Οι γραφιτικές μικροΐνες, μπορούν να αναπτυχθούν (διαμορφωθούν) κατά τρεις τρόπους: πεπλατυσμένες, σαν ταινίες-λωρίδες ή ψαροκόκαλο. (Σχήμα 66). Τα σχήματα είναι ευμετάβλητα και μπορούν να επεκταθούν ώστε να προσαρμοστούν στις ανάγκες του υδρογόνου.



Σχήμα 66. Διάταξη διαμορφωμένου πλέγματος κρυσταλλικού άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες από άνθρακα αποτελούν άλλη μια ελκυστική κατηγορία ενώσεων που αποθηκεύουν το υδρογόνο. Οι νάνο σωλήνες κατασκευάστηκαν στην Ιαπωνία από τον Lijima το 1990, είναι επίπεδα στρώματα όπου ο άνθρακας

εμφανίζεται με τη μορφή πενταμελών δακτυλίων. Έχουν την δυνατότητα να αποθηκεύουν υδρογόνο σε συγκρίσιμα μεγέθη με τους υδρίτες, ενώ επιπλέον εμφανίζουν εκτός από την απορρόφηση και τη δυναμική των εσωτερικών δεσμών τύπου van de Walls στα κενά ανάμεσα από τα επίπεδα των σωλήνων. Το γεγονός της «στερεάς αποθήκευσης H_2 » σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και χωρίς ιδιαίτερες πιέσεις, καθιστά την στερεά αποθήκευση περισσότερο ασφαλή από την υγρή και την αέρια αποθήκευση του.



Εικόνα 42. Οι νανοσωλήνες σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. (Κόκκινες σφαίρες = υδρογόνο).

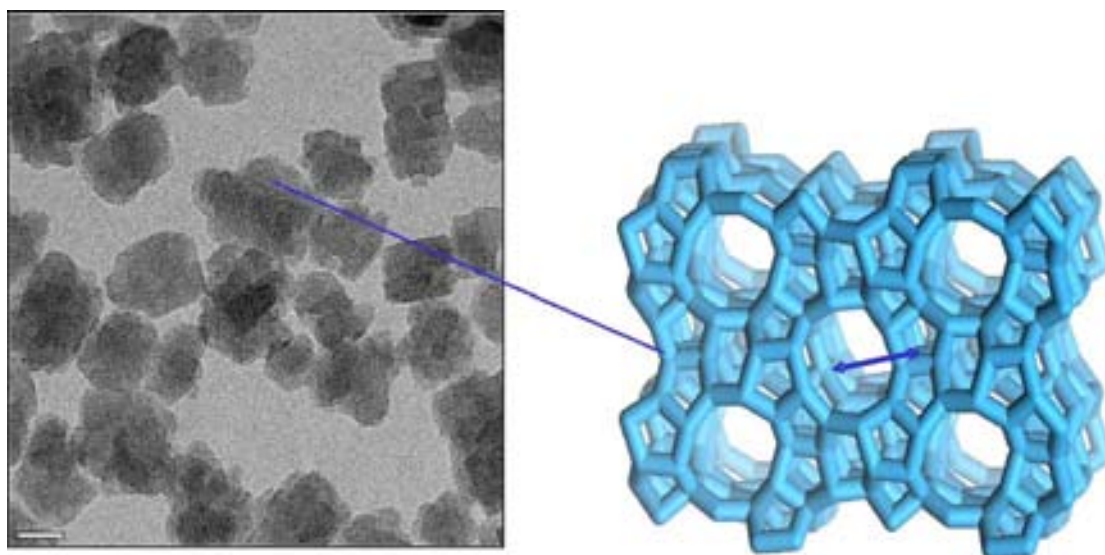
4.4.2.3. Πορώδη Υλικά μεγάλης απορροφητικής επιφάνειας

Παράλληλα με τις μικρό κρυσταλλικές μελέτες η έρευνα προσανατολίσθηκε και σε άλλα πορώδη υλικά με μεγάλη απορροφητική επιφάνεια όπως είναι τα ακόλουθα(340-355):

Οι *ζεόλιθοι* (προέρχεται από τις λέξεις “ζέειν” και “λίθος”) είναι ορυκτά που παρουσιάζουν μικροπορώδη δομή. Αυτή η ορολογία καθιερώθηκε τον 18^ο αιώνα από το Σουηδό μεταλλειολόγο Axel Fredrik Cronstedt ο οποίος παρατήρησε ότι θερμαίνοντας φυσικά ορυκτά, αυτά αρχίζουν να κινούνται ταχύτατα καθ’ όλη τη διάρκεια της εξάτμισης του νερού. Για αυτόν τον λόγο τα ονόμασε ως “*πέτρες που ζέουν*” (ζεό-λίθοι), από τις αντίστοιχες Ελληνικές λέξεις. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούν τους πόρους τους ως μοριακούς ηθμούς, ενώ έχουν μελετηθεί στην απορρόφηση άλλων αερίων πλην του υδρογόνου. Είναι γνωστά επίσης και ως

“Μοριακά Κόσκινα” (molecular sieves). Οι ζεόλιθοι είναι σύμπλοκες ενώσεις αλουμινίου-πυριτίου. Η δομή τους βασίζεται στα τετραεδρικά μόρια AlO_4^{-5} και SiO_4^{-4} ενωμένα μέσω των οξυγόνων. Για να θεωρηθεί ένα ορυκτό ως ζεόλιθος θα πρέπει η αναλογία $(\text{Si} + \text{Al})/\text{O}$ να είναι ίση τουλάχιστον με $1/2$ (κυμαίνεται από 1-6,5 στους φυσικούς ζεόλιθους). Η άργιλο-πυριτική δομή τους είναι αρνητικά φορτισμένη και για αυτό το λόγο είναι πολύ καλά πυρηνόφιλα (έλκουν θετικά ιόντα). Οι ζεόλιθοι είναι ένας ευρύς όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή μιας οικογένειας μετάλλων που καλούνται τεκτοπυριτικοί εστέρες.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ηφαιστειακά πετρώματα αλλά απαντώνται και σε ορυχεία αλλά και σε θαλάσσιες αποθέσεις. Υπάρχει η δυνατότητα της συνθετικής παρασκευής τους από κολλοειδή ζελέ (sol-gel) με υδροθερμική κατεργασία και από ιπτάμενη τέφρα (καύση λιγνίτη, καύση απορριμμάτων ή απόβλητα αποφλοιώσης ρυζιού).

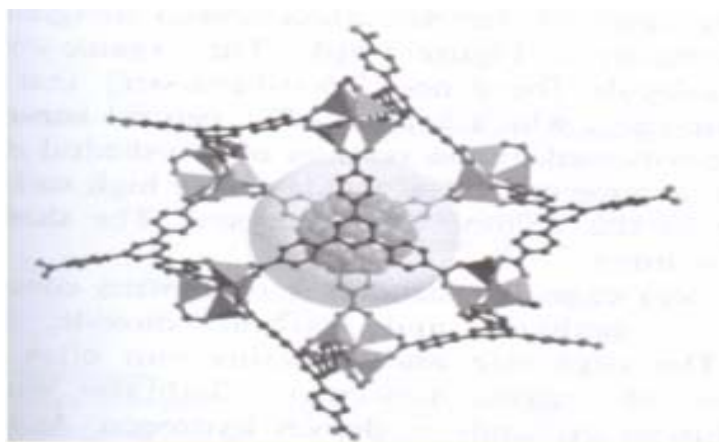


Εικόνα 43. Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και σχηματική αναπαράσταση Ζεόλιθου

Οι ζεόλιθοι ταξινομούνται :

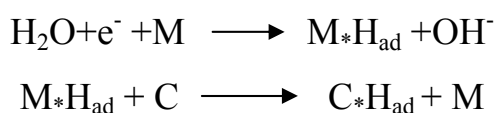
1. Βάσει του πορώδους τους (διάμετρος 3 έως 20 E) σε οικογένειες
 - Μικρού πορώδους (μέχρι 8R, <5 E), π.χ. Linde A
 - Μεσαίου πορώδους (μέχρι 10R, >5 και <6 E), π.χ. ZSM-5
 - Μεγάλου πορώδους (12R, >6 E), π.χ. Φαουχασίτης
2. Βάσει των δευτερευουσών δομικών μονάδων (SBU) που περιέχουν.
3. Βάσει της δομής τους και βάσει του γενικού τους τύπου (IZA-International Zeolite Association).

Αποθήκευση του υδρογόνου είναι σε θέση να προσφέρουν ενώσεις με *όργανο μεταλλικό πλαίσιο*(356-362). Είναι συνήθως οξείδια του ψευδαργύρου τα οποία ενώνονται μέσω κάποιων γεφυρών με βενζοϊκούς δακτυλίους.



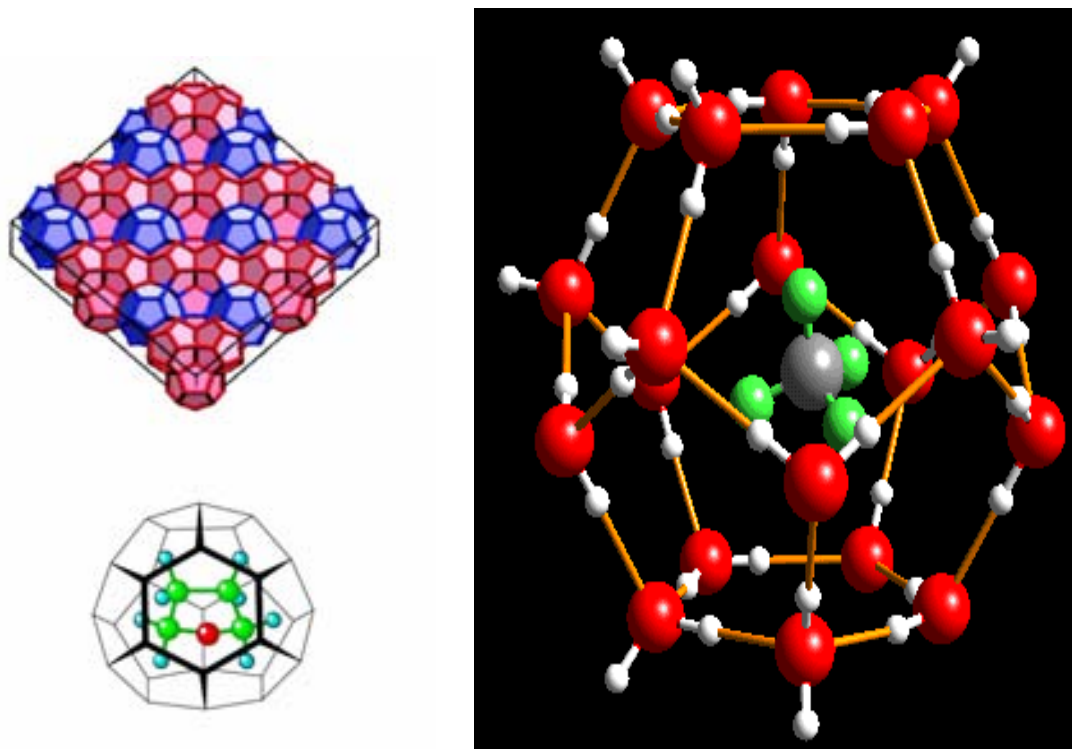
Σχήμα 67. Ενώσεις με οργανομεταλλικό πλαίσιο

Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη επιφάνεια, ευελιξία και εμφανίζονται με πάρα πολλές κρυσταλλικές δομές. Επειδή η παρουσία μετάλλου αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου, εικάζεται ότι το μέταλλο λειτουργεί ως καταλύτης για την ενδιάμεση αντίδραση παρασκευής του υδρίτη. Η θεωρητική αντίδραση έχει ως εξής:



Ολόκληρη η διαδικασία βρίσκεται ακόμα σε στάδιο έρευνας.

Μερικές ενώσεις με το κρυσταλλικό τους πλέγμα που μοιάζει σαν δοχείο μπορούν να εγκλείσουν (363) κάποια μόρια. Τα *ένυδρα αυτά άλατα* σε πλέγμα εγκλωβισμού αυτού του τύπου μπορούν να μεταφερθούν ως οργανική πάστα ή στερεά και να μεταφέρουν υδρογόνο. Συνήθως εγκλωβίζουν μικρά μόρια όπως το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Το μέγεθός τους εξαρτάται από την εγκλωβισμένη ένωση.



Σχήμα 68. Ένυδρα άλατα σε πλέγμα εγκλωβισμού

Για τις παραπάνω ενώσεις η πρόκληση είναι να βρεθεί τρόπος να αποθηκευτεί εύκολα μεγάλη ποσότητα υδρογόνου, το οποίο να μπορεί αναστρέψιμα να αποδοθεί σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις και τα ένυδρα άλατα σε πλέγμα εγκλωβισμού αποτελούν εντελώς νέες προτάσεις και ιδέες για την αποθήκευση του υδρογόνου. Μέχρι στιγμής δεν έχει αναδειχθεί κάποια πρόταση για αποθήκευση υδρογόνου σε θερμοκρασίες και σε συνθήκες δωματίου.

4.4.3. Χημική αποθήκευση του υδρογόνου σε ενώσεις

Με τον όρο *χημική αποθήκευση* αναφερόμαστε σε διαδικασίες όπου το υδρογόνο αποθηκεύεται και ανακτάται με τη βοήθεια κάποιων χημικών αντιδράσεων. Το υδρογόνο είναι το άτομο που ενώνεται σχεδόν με όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Οι κυριότερες ενώσεις του υδρογόνου είναι με τον άνθρακα (υδρογονάνθρακες) με ομοιοπολικούς δεσμούς και με το άζωτο (αμμωνία). Οι ενώσεις αυτών των κατηγοριών που περιέχουν υδρογόνο, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν διότι είναι σταθερές ενώσεις δεν διασπώνται εύκολα και δεν επανασυντίθενται εύκολα. Υπάρχει όμως ποικιλία ελαφρότερων ιονικών ενώσεων οι οποίες περιέχουν το υδρογόνο στο μόριο τους ως ιόν. Το υδρογόνο σε αυτές τις

ενώσεις, αποτελεί ιοντικά ενωμένο άτομο όπως π.χ. LiAlH_4 , LiBH_4 και NaAlH_4 . Οι παραπάνω κατηγορίες ενώσεων έχουν υψηλή περιεκτικότητα κατά βάρος σε υδρογόνο. Οι ομοιοπολικές αυτές ενώσεις του υδρογόνου στην βιβλιογραφία ονομάζονται «ενώσεις που ενέχουν υδρογόνο» και οι αντίστοιχες ιοντικές ενώσεις του υδρογόνου ονομάζονται σαν «χημικοί υδρίτες».

Τα υδρογόνο φέροντα χημικά και οι χημικοί υδρίτες μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά τα *ανατρέψιμα υλικά* ή αυτά που επαναφορτίζονται με υδρογόνο και η δεύτερη κατηγορία τα μη αναστρέψιμα υλικά.

Τα ανατρέψιμα υλικά που ενέχουν υδρογόνο μπορούν να μεταφερθούν όπου χρειάζεται. Εκεί με ελεγχόμενη θέρμανση αποδίδουν το υδρογόνο. Κατόπιν τα υλικά αυτά με κάποιο τρόπο επιστρέφουν στην κεντρική εγκατάσταση επεξεργασίας και όπου δύναται να λάβει χώρα η επαναφόρτιση τους με υδρογόνο.

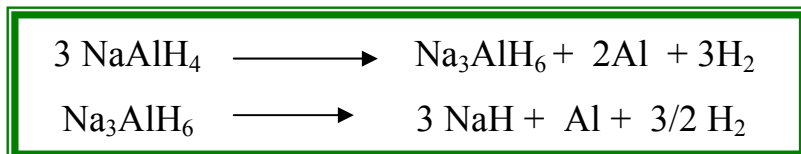
Αντίθετα υπάρχουν οι ενώσεις μίας χρήσης, οι οποίες όταν διασπώνται ή αναμορφώνονται πάνω στο όχημα, παράγουν υδρογόνο και ένα παραπροϊόν. Οι ενώσεις αυτές οι οποίες είναι πλούσιες σε υδρογόνο ονομάζονται μη αναστρέψιμες. Παράλληλα με την παραγωγή υδρογόνου εμφανίζεται και ένα εξαντλημένο ενεργειακά παραπροϊόν το οποίο μπορεί να απορριφθεί. Θεωρείται πλεονέκτημα των ενώσεων το ότι δεν επιστρέφουν στην αρχική μονάδα επεξεργασίας τους. Το παραπροϊόν θα πρέπει να είναι φιλικό με το περιβάλλον και να αποσυντίθεται γρήγορα εκεί που απορρίπτεται χωρίς την ανάγκη δημιουργίας υποδομής για την αποκομιδή του.

4.4.3.1. Αποθήκευση σε χημικούς υδρίτες

Υπάρχει μια κατηγορία ανόργανων μεταλλικών υδριτών η φύση των οποίων είναι περισσότερο ανιονική παρά μεταλλική. Έτσι το βόριο και το αλουμίνιο (364-371) σχηματίζουν υδρίτες ανιόντα $[\text{BH}_4]^-$ και $[\text{AlH}_4]^-$ κατά περίπτωση. Όταν αντιδρούν με τα κατιόντα των μεταλλικών αλκαλίων σχηματίζουν, διαλυτά ιονικά άλατα όπως : LiBH_4 , NaBH_4 , NaAlH_4 . Οι ενώσεις αυτού του τύπου ονομάζονται γενικά «χημικοί υδρίτες» ή «σύμπλοκοι χημικοί υδρίτες». Οι βόριο υδρίτες του λίθιου και του νάτριου χρησιμοποιούνται από την οργανική χημεία ως αναγωγικά αντιδραστήρια. Για την αποθήκευση του υδρογόνου προτιμούνται οι αλουμινο-

υδρίτες από τους βόρο-υδρίτες. Οι αλουμίνιο υδρίτες NaAlH_4 ονομάζονται και αλανάτες ‘alanates’.

Η θερμική διάσπαση του αλανάτη NaAlH_4 λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια ως εξής:

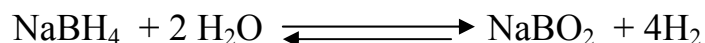


Οι αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, αλλά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο τήξεως του NaAlH_4 , δηλαδή τους 183°C . Η πίεση που χρειάζεται για να επιτευχθεί η ισορροπία στο υδρογόνο είναι 10-40 MPa η οποία είναι πρακτικά ανεφάρμοστη. Η έρευνα ανακάλυψε ότι φόρτιση και αποφόρτιση του υδρογόνου μπορεί να γίνει και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την βοήθεια του τιτανίου ως καταλύτη (372-377). Η καταλυτική αντίδραση του NaAlH_4 , παρουσία τιτανίου, έχει θερμοδυναμικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες που έχουν οι κλασικοί υδρίτες σε αντιδράσεις που τους που χωρούν σε χαμηλή θερμοκρασία (LaNi_5H_6 , TiFeH). Στην πρώτη φάση της αντίδρασης διάσπασης απελευθερώνουν υδρογόνο σε ποσοστό 3,7% κατά βάρος σε θερμοκρασία $50-100^\circ\text{C}$. Στη δεύτερη φάση απελευθερώνουν υδρογόνο στους $130-180^\circ\text{C}$, επιπλέον 1,9 % κατά βάρος. Η ποσότητα του υδρογόνου το οποίο απελευθερώνεται είναι μεγάλη. Εάν μετρήσουμε μόνο το σταθμικό υδρογόνο το οποίο εκλύεται στην πρώτη φάση της διάσπασης του NaAlH_4 θα δούμε ότι εκλύεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από αυτήν που εκλύουν οι περισσότεροι μεταλλικοί υδρίτες. Σε αντίθεση το Na_3AlH_6 χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία (378) για να ελευθερώσει το υδρογόνο και αυτό μπορεί να είναι χρήσιμο σε άλλες διεργασίες όπως, η άντληση ή αποθήκευση θερμότητας. Σήμερα γίνεται έρευνα να μειωθεί η θερμότητα διάσπασης του Na_3AlH_6 και έχει προταθεί η λύσης της κατάλυσης με Ti (τιτάνιο).

Σήμερα γίνεται προσπάθεια να βελτιωθεί η κινητική της διάσπασης και να μειωθεί η θερμοδυναμική σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς επίσης να βελτιωθεί η απόδοση του καταλύτη. Πάντως θα μπορούσε κάποιος αναφέρει ότι όσοι υδρίτες έχουν αρκετό υδρογόνο στο κρυσταλλικό τους πλέγμα το διατηρούν σε σταθερή ενεργειακή κατάσταση.

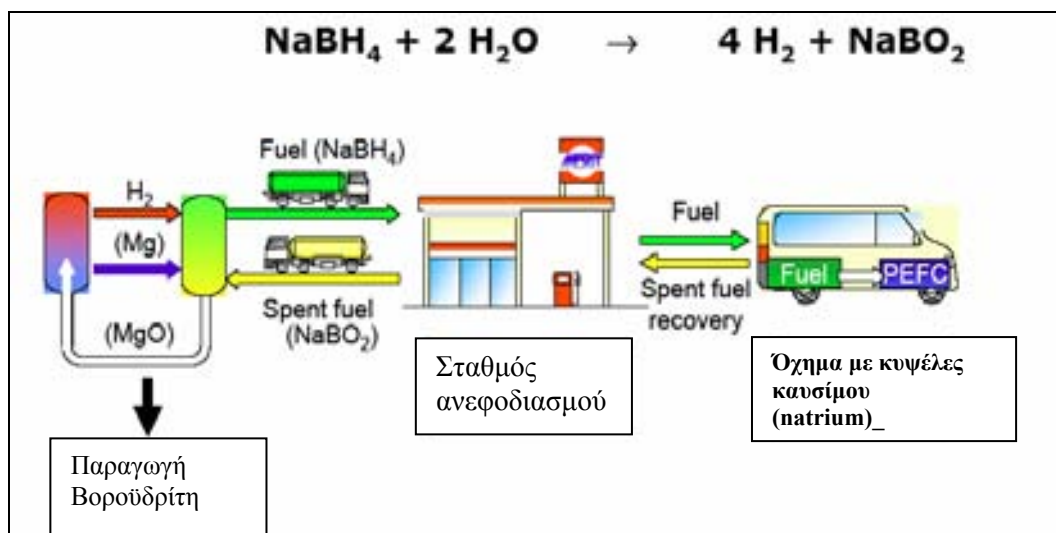
4.4.3.2. Η αντίδραση υδρόλυσης NaBH_4

Παρόλο που το NaBH_4 είναι στην πράξη αρκετά σταθερό για να αποδώσει με θερμική διάσπαση το υδρογόνο, μπορεί να απελευθερώσει το αέριο και με την βοήθεια του νερού. Παράγεται επίσης βορικό νάτριο.(379-420)

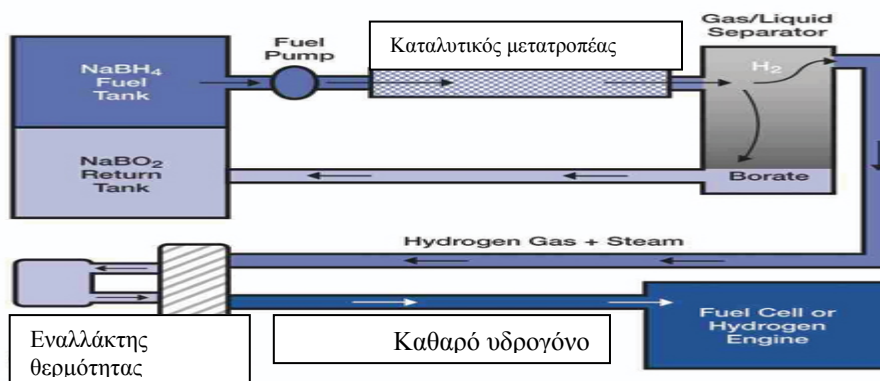


Αυτή είναι μία μη αμφίδρομη αντίδραση, αλλά έχει το πλεονέκτημα ότι δεσμεύει και το υδρογόνο του νερού. Το μισό υδρογόνο που παράγεται προέρχεται από το νερό. Δηλαδή το NaBH_4 γίνεται ένας 'διαχωριστής νερού'. Βασιζόμενοι στην μάζα του NaBH_4 το τελικά διαθέσιμο υδρογόνο αγγίζει το 21% κατά βάρος και αυτή είναι μια αξιόλογη ποσότητα. Βέβαια η παρεχόμενη ποσότητα έχει να κάνει και με την διαθέσιμη ποσότητα του νερού, η οποία αυξάνει την παραγόμενη ποσότητα H_2 κατά 10,9% κατά βάρος. Αυτό είναι ένα πολύ ενδιαφέρον πεδίο της έρευνας. Είναι πιο συμφέρουσα διαδικασία για παραγωγή υδρογόνου από ότι μέσω των μεταλλικών υδριτών. Οι ενώσεις αυτού του είδους ονομάζονται «μη αναστρέψιμοι χημικοί υδρίτες» και είναι π.χ CaH_2 , LiH , LiAlH_4 , LiBH_4 , KH , MgH_2 και NaH .

Για την χρήση των υδριτών χρειάζεται η ανάμιξη του NaBH_4 με ένα ελαφρύ λάδι για την δημιουργία ενός οργανικού μίγματος, την *οργανική πάστα*. Έτσι λοιπόν αντί να γίνεται ο ανεφοδιασμός με υδρογόνο στον σταθμό ανεφοδιασμού με υδρογόνο, μπορεί να γεμίζεται το ντεπόζιτο π.χ. ενός οχήματος με φρέσκια *οργανική πάστα*. Η χρησιμοποιημένη ποσότητα του υλικού είναι δυνατόν να επιστρέφεται σε κεντρικές μονάδες προς ανακύκλωση. Το κόστος είναι ακόμη υψηλό αλλά ίσως όχι απαγορευτικό. Υπολογίστηκε ότι εάν κατορθώσουν να μειώσουν την τιμή του NaBH_4 στο μισό, τότε η όλη διαδικασία είναι εφικτή για την κίνηση των οχημάτων (Σχήμα 69). Ένα ακόμη θετικό σημείο είναι ότι η αποφόρτιση και φόρτιση του υδρογόνου στην οργανική πάστα γίνεται αρκετά γρήγορα. Τα πειράματα απέδειξαν ότι ένα μίνι Βαν μπορεί να διανύσει περίπου 480 χιλιόμετρα χρησιμοποιώντας NaBH_4 .



Hydrogen on Demand™ Typical System Schematic



Σχήμα 69. α) Η σχηματική παρουσίαση της χρήσης NaBH_4 σε οργανική πάστα.

Σχήμα 69. β) Πλήρες κυκλικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου από βόριο υδρίτη



Sodium borohydride

CAS No.: 16940-66-2

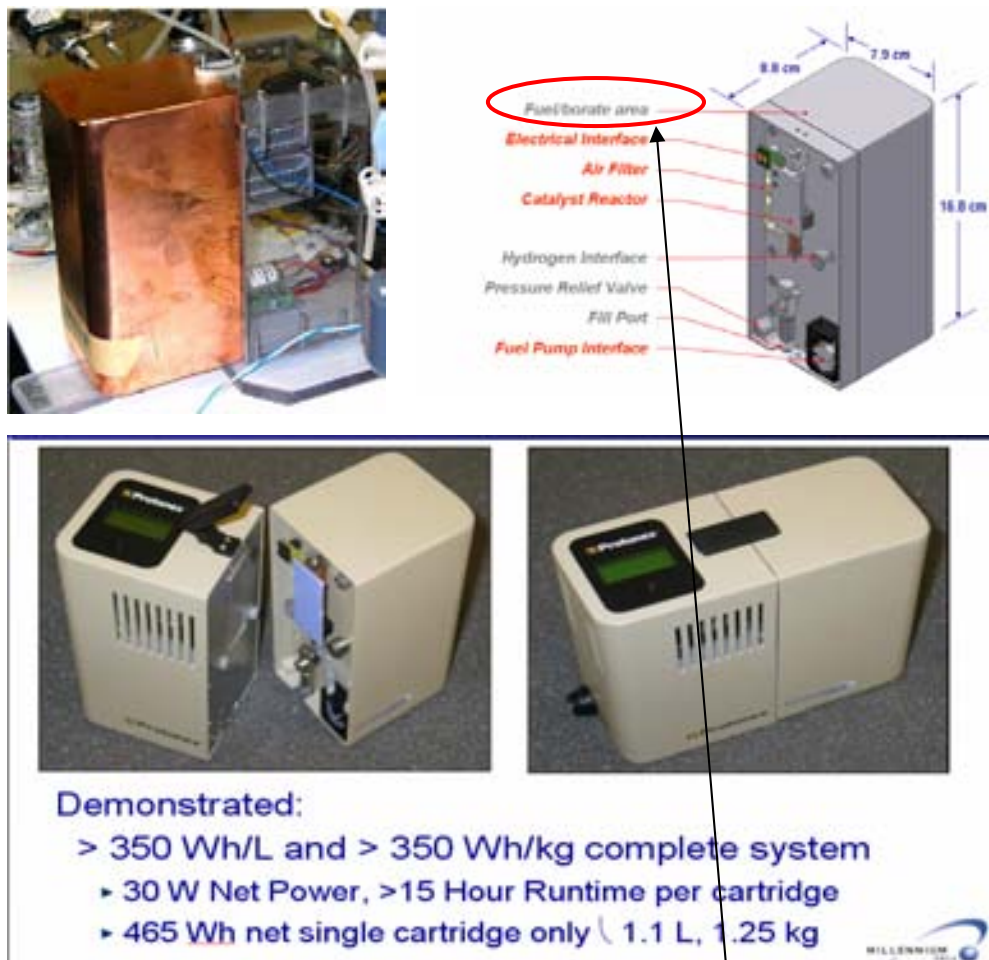
Synonyms: Sodium tetrahydroborate, SBH

Appearance: White crystalline powder/white unregular granule,

Assay: NaBH_4 97%,98% min.,

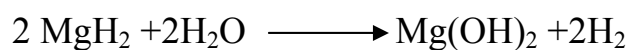
Loss on dry: 0.3% max.

Εικόνα 44. Το στερεό NaBH_4 με τις φυσικές του ιδιότητες

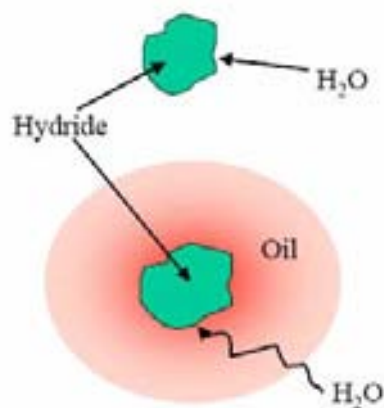
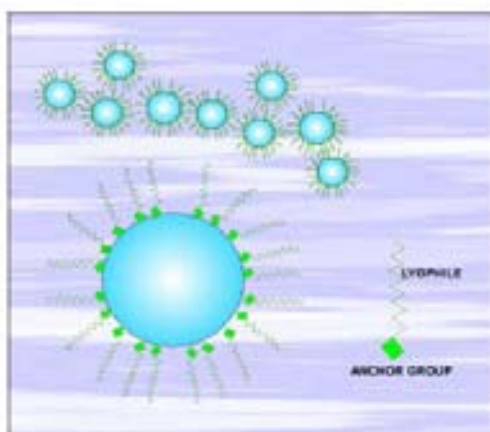


Εικόνα 45. Διαφήμιση μπαταρίας βόρο-υδρίτη, κατάλληλη για κυψέλες καυσίμου.

Αντίστοιχη χημική έρευνα έγινε από την General Motors και με το μαγνήσιο. Έτσι κατασκευάστηκε οργανική πάστα η οποία περιέχει κρυστάλλους μαγνησίου και οργανικές ενώσεις. Η πειραματική εφαρμογή σε όχημα παρουσιάστηκε στην Αμερική το 2006. Ο Μαγνήσιο υδρίτης αντιδρά με το νερό και παράγει υδρογόνο ως εξής:



Το γάλα μαγνησίου, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ αναμιγνύεται επίσης ως έκπλυμα-προϊόν με τους κρυστάλλους μαγνησίου και με την οργανική ουσία. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί και στο μαγνήσιο υδρίτη η κυκλική διαδικασία με αναγέννηση του αντιδρώντος MgH_2 .

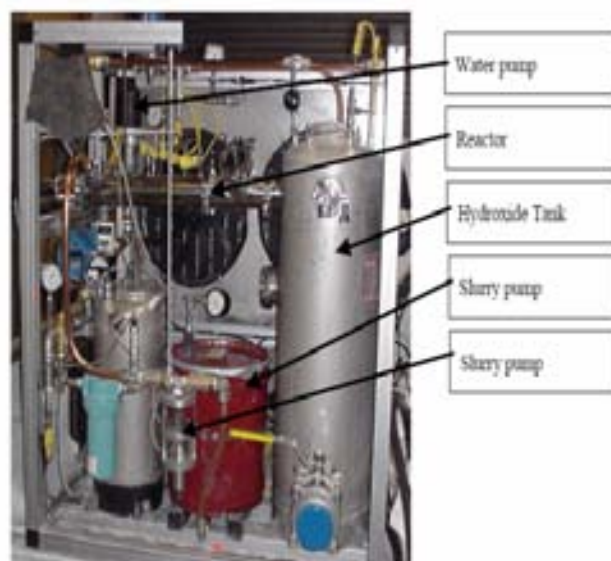


Σχήμα 70. Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης του μαγνήσιο-υδρίτη με το νερό. (με ή χωρίς οργανική πάστα)

Το μίγμα προστατεύεται από την υγρασία και λειτουργεί όπως ο βόριο-υδρίτης.(εικόνα 46). Η απόδοση σε υδρογόνο του $Mg(OH)_2$ αγγίζει το 11% . Η έρευνα για το μαγνήσιο-υδρίτη συνεχίζεται.



Εικόνα 46. Η οργανική πάστα MgH_2 πριν από τη χρησιμοποίηση της σε συσκευή απομάκρυνσης της υγρασίας



Εικόνα 47 Πειραματικός αντιδραστήρας παρασκευής υδρίτη σε πάστα.

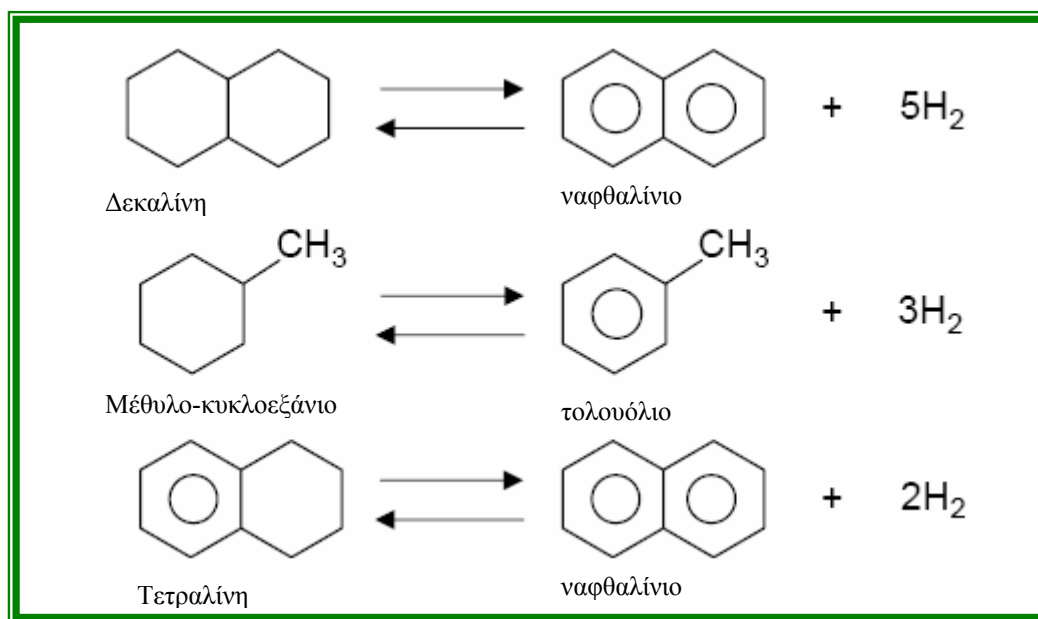
4.4.3.3. Η υδρογέννεση

(Αποθήκευση υδρογόνου σε οργανικούς χημικούς υδρίτες)

Αναφέρθηκε προηγουμένως, ότι οι ενώσεις που αποθηκεύουν χημικά το υδρογόνο θα πρέπει να εμφανίζουν κάποια χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα:

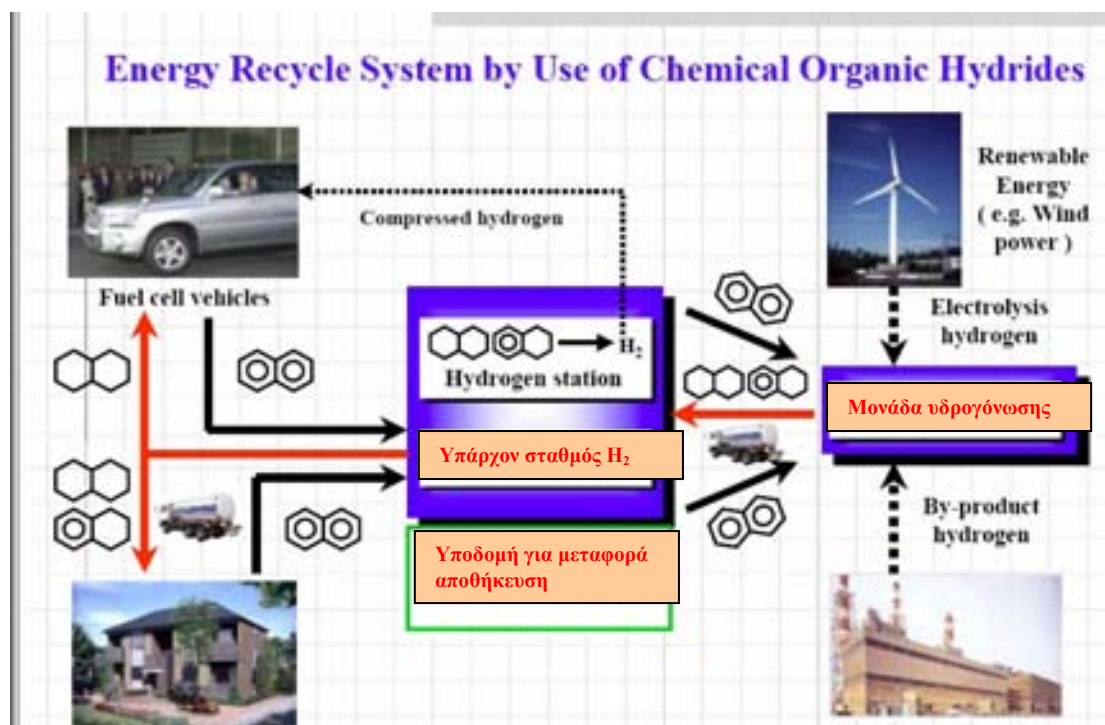
1. Να έχουν μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα σε όγκο και μάζα υδρογόνου
2. Να είναι αντιστρέψιμα στην αντίδραση τους
3. Να έχουν ευνοϊκό το δίπτυχο κόστος- ασφάλεια.

Με βάση το ότι πληρούν αυτά τα στοιχεία(420) μια σειρά οργανικών ενώσεων ονομάστηκαν *οργανικοί χημικοί υδρίτες*. Συνήθως οι ενώσεις αυτές απαντούν σε ζεύγη όπως αφυδρογονωμένη δεκαλίνη / ναφθαλίνιο, υδρογονωμένο τολουόλιο (μέθυλο-κυκλοεξάνιο) / τολουόλιο και υδρογονωμένη τετραλίνη / ναφθαλίνιο



Σύμφωνα με τους στόχους που έχει θέσει η παγκόσμια κοινότητα για την αποθήκευση του υδρογόνου η δεκαλίνη επιδεικνύει ικανότητα αποθήκευσης 7,3% κ.β. και 64,8 Kgr-H₂/m³ γεγονός που υπερκαλύπτει τον στόχο του 6,5 % κ.β. και 62,0 Kgr-H₂/m³. να αναφερθεί ότι η δεκαλίνη και το ναφθαλίνιο είναι κοινώς αποδεκτό ότι ως χημικά είναι εύχρηστα και χρησιμοποιούνται ως εντομοαπωθητικά για οικιακή χρήση εδώ και δεκαετίες. Η έρευνα για την δεκαλίνη ξεκίνησε το 1940. με τον καιρό και την πρόοδο της έρευνας η επιστήμονες στράφηκαν στη τετραλίνη λόγω της πολύ γρήγορης αντίδρασης του ναφθαλίνιου προς τετραλίνη σε σχέση με την αντίστοιχη της δεκαλίνης. Με την έρευνα φάνηκε ότι τα χημικά αυτού του τύπου μπορούσαν

εύκολα να περάσουν στην παραγωγή, διότι προσομοιάζουν στις ιδιότητες με την κηροζίνη. Έτσι με την εκμετάλλευση της υπάρχουσας υποδομής για αποθήκευση και διακίνηση της κηροζίνης είναι δυνατή η άμεση μετάβαση στην χρήση δεκαλίνης ή τετραλίνης. Για τους ίδιους λόγους και το ζεύγος μέθυλο-κυκλοεξάνιο / τολουόλιο με ικανότητα αποθήκευσης 6,2 % κ.β. και 46,5 Kgr-H₂/m³ αποτελεί έναν επίσης εύχρηστο μεταφορέα για την αποθήκευση του υδρογόνου.



Σχήμα 71. Ο κύκλος του υδρογόνου με οργανικούς χημικούς υδρίτες.

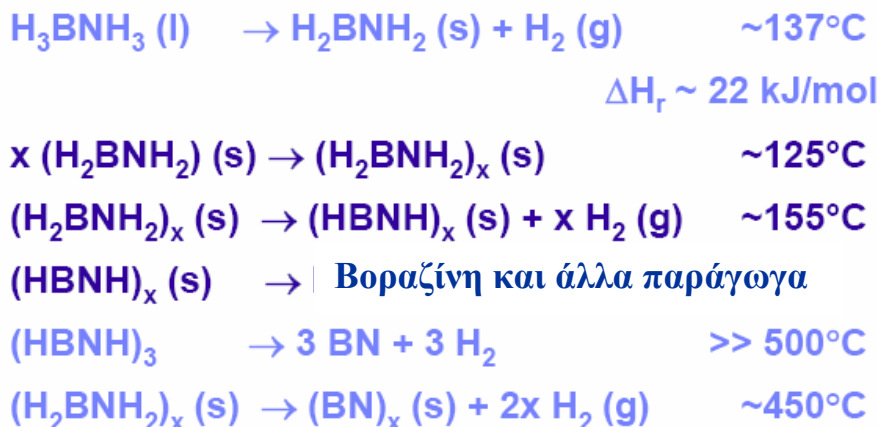
Αντίθετα η τετραλίνη με ικανότητα αποθήκευσης 3,0 % κ.β. και 28,2 Kgr-H₂/m³ στο ζεύγος τετραλίνη αφυδρογόνωση / ναφθαλίνιο υδρογόνωση είναι μια επιλογή. Ο λόγος που επιλέγεται η τετραλίνη άσχετα με την μικρή αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου που παρουσιάζει είναι οι ρυθμοί απορρόφησης και απόδοσης του H₂, οι οποίοι είναι εξαιρετικά γρήγοροι. Έτσι μπορούμε να περάσουμε σε ένα νέο κύκλο χρήσης και αποθήκευσης του υδρογόνου (σχήμα 71). Να αναφέρουμε ότι το ναφθαλίνιο είναι στερεό σε συνήθη θερμοκρασία (σ.τ. 80,5 °C) αλλά μπορεί να διαλυθεί στο υγρό τολουόλιο (και σε άλλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες) και να σχηματίσει ένα ελαιώδες μίγμα γνωστό ως λάδι του ναφθαλίνιου. Το λάδι του ναφθαλίνιου όταν υδρογονώνεται παράγει ταυτόχρονα δεκαλίνη και μέθυλο-

κυκλοεξάνιο. Είναι δυνατό, το λάδι ναφθαλίνιου μπορεί να αποτελέσει έναν παράγοντα αποδεκτό και πρακτικό στην αποθήκευση και μεταφορά του υδρογόνου.

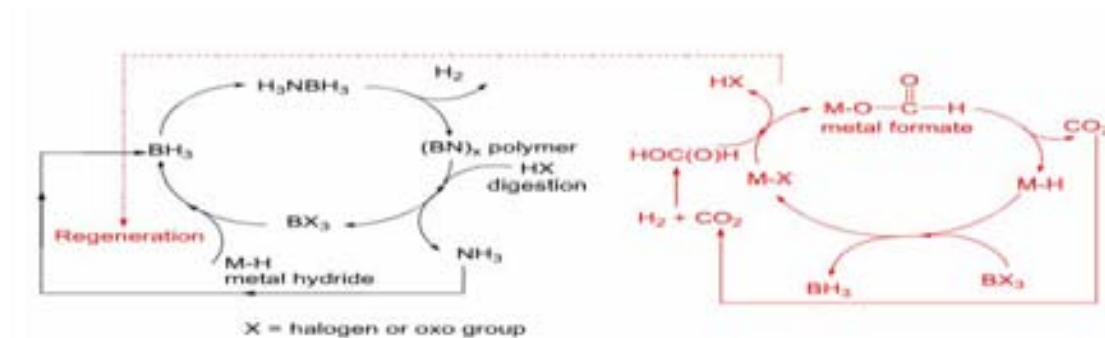
Η δυσκολία ενάγεται στην αφυδρογόνωση των ναφθαλινίων εξαιτίας της υψηλής ενδόθερμης αντίδρασης (+297,3 kJ/mol). Έχει υπολογιστεί ότι είτε καταλυτικά, είτε χωρίς καταλύτη η θερμότητα της διάσπασης πρέπει να αγγίζει τους 440 °C για ικανοποιητική απόδοση (98%).

4.4.3.4. Οι νέες χημικές προσεγγίσεις.

Σήμερα η επιστήμη προσπαθεί να εξερευνήσει παράλληλα άλλους δρόμους για την αποθήκευση του υδρογόνου.(465-479) Ένας από αυτούς περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα ενώσεων τα άμινο βοράνια. Έχουν μοριακό τύπο BH_3NH_3 και είναι σε θέση να αποδώσουν δύο μόρια H_2 για κάθε τους μόριο σε σχετικά φυσιολογικές συνθήκες. Σε θερμοκρασίες κοντά στους 150 °C αποδίδουν 13% κ.β. υδρογόνο ενώ για την απόσπαση του τρίτου μορίου χρειάζεται η θερμοκρασία να φτάσει στους 450 °C. Εάν αποδοθεί το τρίτο μόριο υδρογόνου τότε η θεωρητική ικανότητα αποθήκευσης γίνεται 19% κ.β. οι αντιδράσεις φαίνονται στο σχήμα:



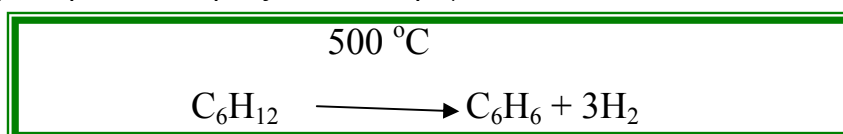
Σχήμα 72. Οι αντιδράσεις των άμινο βορανίων



Σχήμα 73. Ο κύκλος απόδοσης υδρογόνου με άμινο βοράνιο.

Σήμερα έχει διαπιστωθεί ότι δεν χρειάζεται καταλύτη το τρίτο στάδιο απόδοσης του υδρογόνου αλλά έλεγχο της θερμοκρασίας της ένωσης. Οι μελέτες υποστηρίζουν ότι τα άμινο βοράνια μπορούν να ανταγωνιστούν τους άλλους χημικούς υδρίτες.

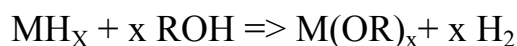
Η έρευνα των επιστημόνων προχώρησε και στους οργανικούς χημικούς υδρίτες. Η μετατροπή στο κυκλοεξάνιο (αφυδρογόνωση) / βενζόλιο (υδρογόνωση). Με θέρμανση μετατρέπεται σε βενζόλιο και υδρογόνο.



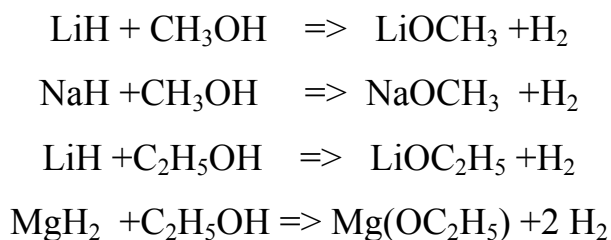
Στη θεωρία αυτή η αντίδραση γίνεται χωρίς τα παραπροϊόντα του cracking τα οποία είναι πολλά και πρέπει να ελεγχθούν. Επίσης η καταλυτική υδρογόνωση του βενζολίου είναι μια κοινή αντίδραση στους 150-200 °C. Το κυκλοεξάνιο είναι ένα πτητικό αέριο και χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Περιέχει περίπου 7,1% κ.β. υδρογόνο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ως μεταφορέας για το αέριο υδρογόνο. Σε ένα αυτοκίνητο, είναι δυνατόν με θέρμανση εύκολα, να αποδώσει το H₂. Η έρευνα στρέφεται και προς άλλες ενώσεις με αρωματικούς δακτυλίους όπως η φαινανθρολίνη με 7,2% κ.β. υδρογόνο και 69 gr-H₂/l κ.α.

Προτάθηκαν και άλλες ενώσεις για παράδειγμα η αμμωνία(NH₃) και η ένυδρη υδραζίνη (N₂H₄ H₂O). Η αμμωνία περιέχει 17,7 % κατά βάρος προσβάσιμο υδρογόνο και είναι υγρή σε θερμοκρασία δωματίου. Η αμμωνία διασπάται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες για την παραγωγή υδρογόνου. Τα θετικά της αμμωνίας είναι ότι ήδη είναι ένα φθινό εμπορικό προϊόν, έχει δοκιμαστεί η διανομή με οχήματα και πλοία και επίσης έχει δοκιμαστεί και στην πράξη δίκτυο αγωγών διανομής αμμωνίας. Βέβαια υπάρχουν και αρνητικά στοιχεία όπως είναι τοξικότητα και η ανάγκη διατήρησης της αμμωνίας κάτω από πίεση. Το σημαντικό είναι ότι διασπάται αποτελεσματικά με καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες. Σήμερα η έρευνα της αμμωνίας οδήγησε τους επιστήμονες σε στερεά παράγωγα. Η υψηλή θερμοκρασία διάσπασης αποτελεί σοβαρό πρόβλημα.

Επίσης κάποιοι χημικοί υδρίτες ελαφρών μετάλλων όπως LiH, NaH, και MgH₂ στην αντίδραση τους με αλκοόλη είναι δυνατόν να παράγουν υδρογόνο. Η διαδικασία λέγεται *αλκοολόλυση*, γίνεται σε θερμοκρασίες δωματίου και μπορεί να παράγει ικανοποιητικές ποσότητες υδρογόνου. η γενική αντίδραση γίνεται ως εξής:



Και μετατρέπεται με τους υδρίτες ως εξής:



Οι έρευνες συνεχίζονται και σε άλλες κατηγορίες χημικών ενώσεων. Η χημική αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί έναν ιδιαίτερης σημασίας τεχνολογικό τομέα, θα βοηθήσει στην χρήση του υδρογόνου προς λύση του ενεργειακού προβλήματος.

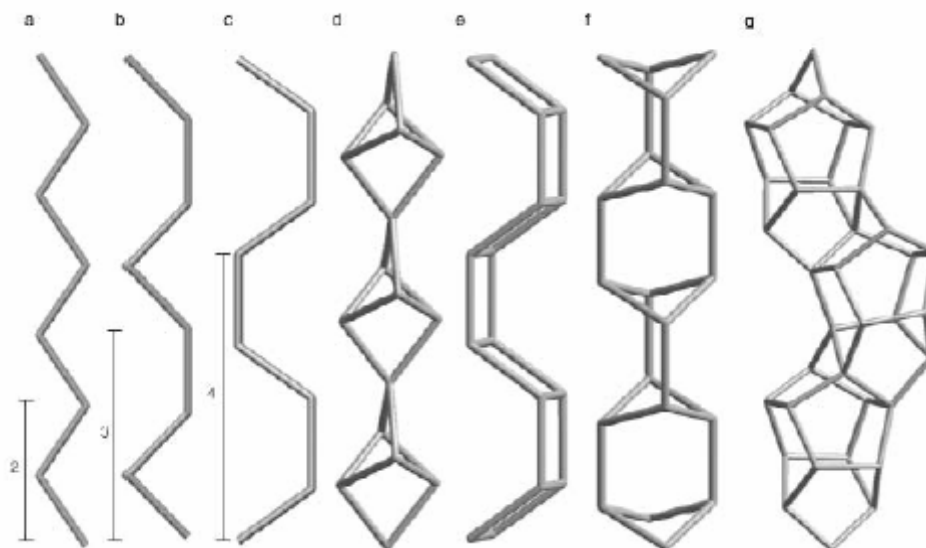
4.4.4. *Νέα υλικά και μέθοδοι αποθήκευσης*

Μια άλλη τεχνική αποθήκευσης είναι η χρησιμοποίηση μικρών ειδικών μικροσκοπικών σφαιριδίων, τα οποία να έχουν κοιλώματα(480). Αυτά τα σφαιρίδια με διάμετρο 5-200μm και με σαθρή επιφάνεια πάχους 0,5-20μm, θα μπορούν να αποθηκεύσουν αέριο υδρογόνο σε μεγάλη πίεση.

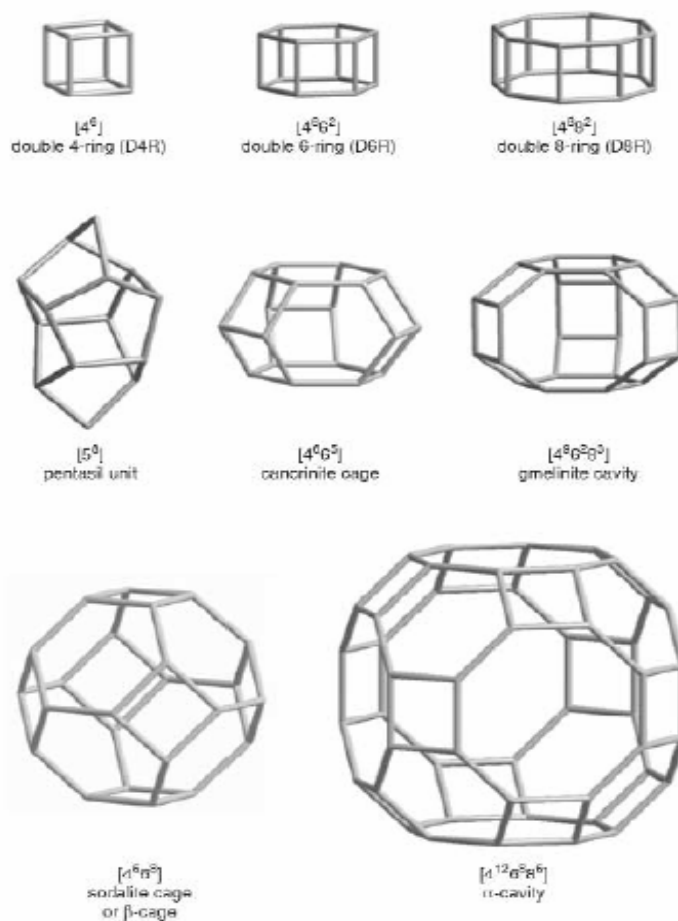
Αρχικά το όλο σύστημα θα φορτίζεται με αέριο υδρογόνο σε θερμοκρασία 300 °C και πίεση 35-70 Mpa. Κατόπιν τα φορτισμένα σφαιρίδια ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου και μεταφέρονται στην χαμηλής πίεσης δεξαμενή. Εκεί τα σφαιρίδια με θέρμανση αποδίδουν το αέριο σε θερμοκρασίες 300 °C. Η ιδέα αυτή (481) προτάθηκε σχετικά πρόσφατα, αλλά αντιμετωπίζει δυσκολίες υλοποίησης της, διότι απαιτείται η παροχή θερμοκρασίας σε κινούμενο μέσο, οι δε χρήστες πρέπει να κατέχουν την τεχνολογία και τη τεχνογνωσία των σφαιριδίων κατά την ώρα του ανεφοδιασμού και όχι μόνον.

Σήμερα η έρευνα προχώρησε και στα μέσο πορώδη υλικά. Σε αυτά έχουμε την δυνατότητα ελέγχου του σχήματος και του μεγέθους, γεγονός πολύ θετικό για την αποθήκευση υδρογόνου. Η αποθήκευση του υδρογόνου σε αυτά τα μέσα είναι περισσότερο μια φυσικοχημική διαδικασία παρά μία χημική αντίδραση.

Αναφέρουμε επίσης ότι η συνθετική οργανική χημεία προχώρησε και σε νέες κατασκευές πολυμερών, αλλά και άλλων εξειδικευμένων υλικών, τα οποία μπορούν να δεσμεύουν το υδρογόνο (σχήματα 74,75).

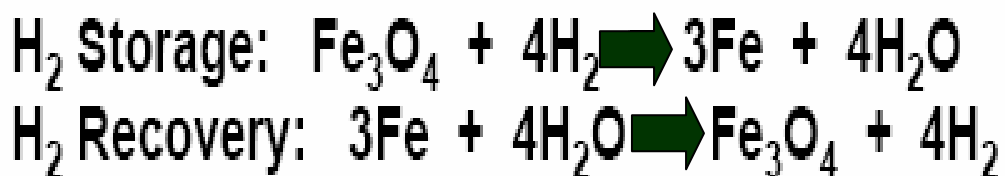


Σχήμα 74. Σύγχρονα συνθετικά υλικά (εξειδικευμένα πολυμερή)



Σχήμα 75. Σύγχρονα συνθετικά υλικά που προτάθηκαν κατά καιρούς για τον εγκλωβισμό του υδρογόνου.

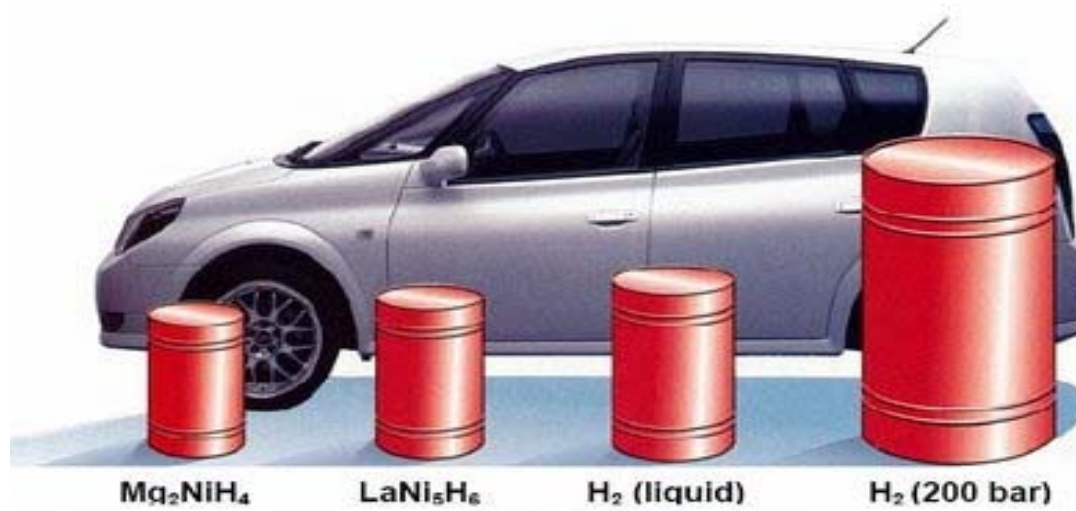
Επίσης είναι δυνατόν να αποθηκευτεί H_2 σε μεταλλικά οξείδια (σχήμα 76).



Σχήμα 76. Αποθήκευση υδρογόνου σε μεταλλικά οξείδια.

4.5. Δυνατότητα αποθήκευσης σε οχήματα

Σήμερα (482-488) η μοναδική δυνατότητα αποθήκευσης του υδρογόνου που παρέχεται για κίνηση οχημάτων δρόμων είναι η χρήση κυλίνδρων υψηλής πίεσης αερίου. Όπως αναφέραμε βελτιωμένοι σύγχρονοι και ελαφροί κύλινδροι έχουν αντικαταστήσει τους ατσάλινους κυλίνδρους. Η χρήση του κρυογεννούς υγρού υδρογόνου και των μεταλλικών υδριτών έχουν πολλά πλεονεκτήματα, αλλά είναι ακόμη αντικοινομικοί. Οι μη ανατρέψιμοι χημικοί υδρίτες $NaBH_4$ στην ένωση τους με το νερό επίσης δεν αποτελούν οικονομικά συμφέρουσα παραγωγή. Βέβαια η τεχνολογία του $NaBH_4$ αναπτύσσεται ακόμη. Έτσι επί του παρόντος το πρόβλημα της αντικατάστασης των καυσίμων υδρογονανθράκων με υδρογόνο παραμένει αξεπέραστο.



Σχήμα 77. Σχηματική απεικόνιση όγκου ρεζερβουάρ αυτοκινήτου για την ίδια ποσότητα ενέργειας

Στο σχήμα 77 απεικονίζεται ο όγκος του ρεζερβουάρ αυτοκινήτου που παράγει την ίδια ποσότητα ενέργειας (θεωρητικό ντεπόζιτο 4 Kgr υδρογόνου)

Να τονίσουμε ότι δεν υπάρχει δεξαμενή αυτοκινήτου για κρυοστατικό υγρό υδρογόνο (LH_2) η οποία να αντέχει πίεση 70 MPa (περίπου 10.000 psi). Απεναντίας τα πρώτα λεωφορεία με LH_2 έκαναν την εμφάνιση τους σε Ευρώπη και Αμερική, αλλά με χαμηλότερη πίεση στην δεξαμενή αποθήκευσης. Η ίδια ενέργεια που αποδίδεται από 45 lit πετρελαίου για να αποδοθεί με H_2 διαφορετικών μορφών απαιτεί πολύ μεγαλύτερη μάζα και όγκο αποθήκευσης, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5 Η σύγκριση της αποθήκευσης υδρογόνου σε σχέση με το πετρέλαιο ενός κανονικού ρεζερβουάρ αυτοκινήτου 45 λίτρων

Υλικό	Μάζα αποθήκευσης Κιλά		Όγκος αποθήκευσης Λίτρα	
Πετρέλαιο(45L)	41		45	
Συμπιεσμένο H_2 (20Mpa)	1150		1080	
Συμπιεσμένο H_2 (70Mpa)	200		170	
LH_2 σε κρυοστάτη	100		350	
Ti-Fe σε υδρίτη	1050		275	

Από τον πίνακα καταλαβαίνουμε ότι ένα από τα πρώτα προβλήματα που θα προκύψουν με την αλλαγή του καυσίμου από βενζίνη ή πετρέλαιο σε H_2 στα αυτοκίνητα θα είναι η αλλαγή του ρυθμού ανεφοδιασμού, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου που απαιτούνται. Επίσης επειδή οι υδρίτες καθυστερούν σημαντικά στην φόρτιση υδρογόνου θα δημιουργούν πρόβλημα στο χρόνο ανεφοδιασμού των πρατηρίων καυσίμου. Υπάρχει βέβαια στον ορίζοντα η δυνατότητα χρήσης της οργανικής πάστας του NaBH_4 , αλλά ακόμη βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο.

Είναι βέβαιο ωστόσο ότι οι καταναλωτές αυτοκινήτων δεν θα δεχθούν εύκολα κάποιο όχημα με κατώτερες δυνατότητες από αυτό το οποίο έχουν συνηθίσει να οδηγούν.

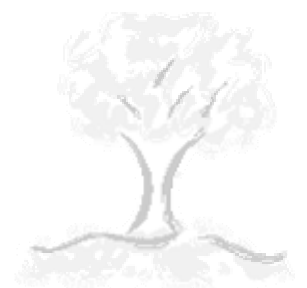
Μέχρι στιγμής είναι γεγονός, ότι η αυτοκρατορία του πετρελαίου δεν κλονίζεται. Το υδρογόνο στο μέλλον παρά τις δυσκολίες και τα αξεπέραστα προβλήματα σίγουρα θα αποδώσει λύσεις, γι' αυτό και οι ερευνητικές προσπάθειες συνεχίζονται.



Εικόνα 48. Στο Αμβούργο κυκλοφορούν είδη τα πρώτα πλοία που, χρησιμοποιούν υδρογόνο. (σταθμός-dock ανεφοδιασμού 29 Αυγούστου 2008)



5. Χρήσεις Εφαρμογές



5. Χρήσεις και Εφαρμογές του υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο που χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στην βιομηχανία. Στην πετροχημική βιομηχανία αποτελεί σημαντικό παράγοντα με εξειδίκευση στην κατασκευή πολυμερών. Επίσης η αναμόρφωση βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου προς καταναλωτικά καύσιμα και πετροχημικά διαφόρων ειδών είναι ένας ακόμη σημαντικός ρόλος του υδρογόνου. Παρομοίως στην ανόργανη βιομηχανία εφαρμόζεται με θέρμανση για να διαυγάσει τα υαλικά. Στην παραγωγή ημιαγωγών η υδρογόνωση βελτιώνει την απόδοση και την ποιότητα του προϊόντος. Σημαντική θέση διατηρεί το υδρογόνο στον εμπλουτισμό των ακόρεστων λιπαρών προς τον σχηματισμό ανώτερης ποιότητας ελαίων.

Ο σημαντικότερος όμως ρόλος του υδρογόνου αφορά στην χρήση του μέσω των κυψελών καυσίμου προς παραγωγή ενέργειας. Όπως αναφέρθηκε, *κυψέλες καυσίμου ονομάζουμε τις διατάξεις εκείνες που μετατρέπουν συνεχόμενα τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική*. Στο εσωτερικό μιας κυψέλης καυσίμου, το υδρογόνο αντιδρά ηλεκτροχημικά με το οξυγόνο του αέρα και παράγει ενέργεια, καθαρό νερό και κατά περίπτωση θερμότητα.

Η κυψέλη καυσίμου παρομοιάζεται με τον συσσωρευτή, διότι περιέχει ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) διαχωρισμένα από έναν ηλεκτρολύτη. Η διαφορά της ως προς τον συσσωρευτή είναι η συνεχής παροχή της ηλεκτρικής ενέργειας. Το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο, το οποίο είναι συνήθως οξυγόνο, παρέχονται αδιάκοπα στην κυψέλη καυσίμου από μια εξωτερική πηγή. Στον συσσωρευτή, το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο περιέχονται στο εσωτερικό του και όταν τα αντιδρώντα καταναλωθούν, ο συσσωρευτής θα πρέπει να αντικατασταθεί ή να επαναφορτιστεί.

Οι κυψέλες καυσίμου ανακαλύφθηκαν το 1839 από τον sir William Grove 50 χρόνια πριν από την ανακάλυψη του κινητήρα εσωτερικής καύσης (489). Αν και χρησιμοποιήθηκαν ως γεννήτριες ρεύματος από την τοπική τηλεγραφική εταιρεία, ωστόσο δεν χρησιμοποιήθηκαν αρκετά γι' αυτό το σκοπό. Επίσης η χρήση ηλεκτροδίων από πλατίνα τις έκανε αντί-οικονομικές.

Το 1930 ο Thomas Bacon (490) ασχολήθηκε ξανά με τις κυψέλες καυσίμου και δημιούργησε ένα τρακτέρ που ήταν το πρώτο αυτοκινούμενο όχημα κυψελών καυσίμου. Χρησιμοποίησε αλκαλικό ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασία 100-200 °C.

Αργότερα οι ανάγκες σε ενέργεια ώθησαν την NASA να ασχοληθεί με τις κυψέλες καυσίμου για την αυτονομία των δορυφόρων και εξερευνητικών οχημάτων στο διάστημα. Ακολούθησαν οι εταιρείες που συνεργάζονται στη αεροδιαστημική τεχνολογία με την πρόταση για κυψέλες με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου. Η επιτυχία των προγραμμάτων έδωσε νέα ώθηση στην τεχνολογία των κυψελών.

Την ίδια περίοδο η Ιαπωνία ξεκίνησε ένα νέο ερευνητικό πρόγραμμα, το Moonlight Programme, το οποίο υποστηριζόταν ένθερμα από την κυβέρνηση. Αντίθετα το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα για την έρευνα των κυψελών καυσίμου έχει περικοπεί στο ελάχιστο.

5.1. Γιατί κυψέλη καυσίμου;

Οι γεννήτριες ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ διαδεδομένες. Ανάμεσα στις γεννήτριες συγκαταλέγονται και οι κυψέλες καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου παρά την μικρή τους διάδοση συγκεντρώνουν σημαντικά πλεονεκτήματα(491) έναντι των συμβατικών γεννητριών.

Τα συστήματα κυψελών έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση, ειδικά εάν γίνεται ανακύκλωση ή άλλη χρήση της θερμότητας που παράγεται ταυτόχρονα από την συσκευή. Η απόδοση ξεκινά από 33-35 % και μπορεί να φτάσει έως 50%. Εμφανίζουν μεγάλη απόδοση χωρίς να χρειαστεί να λειτουργούν στο μέγιστο των δυνατοτήτων τους. Παρουσιάζουν γρήγορη ανταπόκριση στο μέγιστο των δυνατοτήτων τους, αν και κάποιες κυψέλες χρειάζονται προθέρμανση. Εμφανίζεται πολύ καλή αναλογία βάρους – ενεργειακής απόδοσης.

Υπάρχουν πολλές (492) πηγές του καυσίμου για τις κυψέλες, υπάρχει δηλαδή ευελιξία στην καύσιμη πρώτη ύλη. Είναι φιλικές προς το περιβάλλον, χωρίς λειτουργικούς ρύπους.

Μεγάλα συστήματα κυψελών είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται και εντός οικίας. Επίσης παράγεται καθαρό νερό με την καύση του υδρογόνου. Ακόμη μειώνεται κατά πολύ η συντήρηση, λόγω του ότι οι κυψέλες καυσίμου δεν έχουν κινούμενα μέρη (λίπανση φθορές εξαρτημάτων από τριβή). Τέλος η εντελώς αθόρυβη λειτουργία και οι μονοψήφιες τιμές στις μετρήσεις του ήχου (Decibel) είναι ένα χρήσιμο προσόν, καθώς και ο πρότυπος σχεδιασμός και η εύκολη τοποθέτηση τους.

Δυναμική χρήση των κυψελών(493) μπορεί να γίνει σε κάθε σύγχρονη ανάγκη για ηλεκτρική ενέργεια, είτε πρόκειται για σταθερή χρήση, είτε για τις μεταφορές, είτε

για το στρατό, είτε για κινητές ατομικές συσκευές (τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές, φακοί, απομονωμένοι μετεωρολογικοί σταθμοί κα.).

Η ενέργεια η οποία μπορεί να αποδοθεί από της κυψέλες καυσίμου είναι από 1 kW μέχρι πάρα πολλά MW.

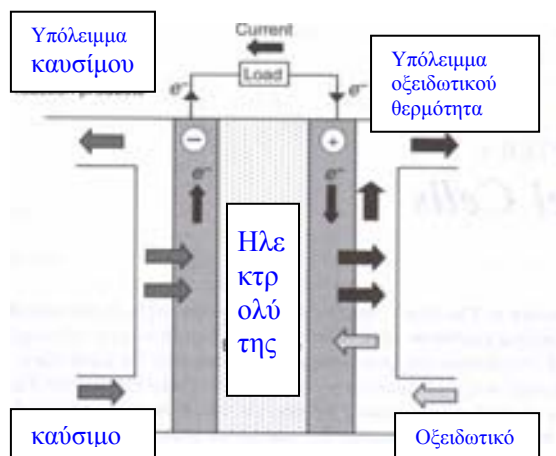
5.2. Βασικές πληροφορίες

Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως το υδρογόνο, τους υδρογονάνθρακες και το φυσικό αέριο. Όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, το μόνο παραπροϊόν είναι το νερό και η θερμότητα. Το οξειδωτικό μέσο είναι αέριο οξυγόνο ή αέρας.

Τα είδη των κυψελών είναι αρκετά. Όλες οι κυψέλες έχουν μία βασική κοινή τεχνολογία ανεξαρτήτως κατηγορίας, η οποία διατηρεί έναν αριθμό βασικών στοιχείων ή εξαρτημάτων που περιλαμβάνει.

Κάθε κυψέλη έχει ένα ηλεκτρολυτικό μέσο το οποίο έρχεται σε επαφή με τα ιόντα. Αυτό μπορεί να είναι ένα πορώδες υλικό, το οποίο περιέχει έναν ηλεκτρολύτη ή μία μεμβράνη ή ένα κεραμικό. Η μεμβράνη πρέπει να απομονώνει τα ηλεκτρόνια και να είναι καλός αγωγός των ιόντων, καθώς επίσης να αντέχει σε συνθήκες ισχυρά οξειδωτικές και ισχυρά αναγωγικές.

Επίσης οι κυψέλες καυσίμων διαθέτουν δύο αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια με διαφορά δυναμικού.

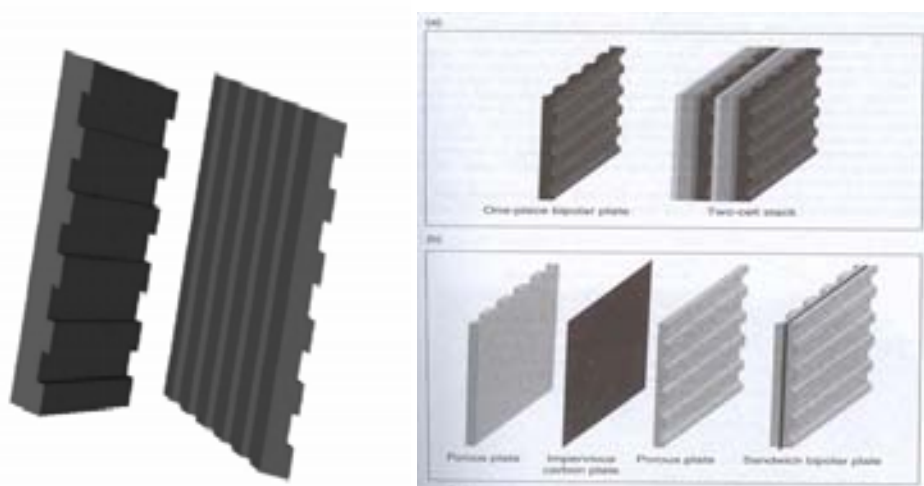


Σχήμα 78. Κυψέλη καυσίμου

Το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου περιλαμβάνει έναν ηλεκτροκαταλύτη, ο οποίος απλώνεται πάνω σε ένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό. Το ηλεκτρόδιο αυτό πρέπει να είναι έτσι κατασκευασμένο, ώστε ο ηλεκτροκαταλύτης και το καύσιμο να έρχονται σε ταυτόχρονη επαφή στο ονομαζόμενο 'Τριπλό σημείο συνάντησης'

Στο θετικό ηλεκτρόδιο, με ένα επίσης τριπλό σημείο συνάντησης ηλεκτροκαταλύτη και καυσίμου, το εισερχόμενο οξυγόνο (ή αέρας) ανάγεται με την πρόσληψη ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα.

Στις κυψέλες καυσίμου συναντάμε ακόμη ένα διπολικό πιάτο (δίπολο), που εξυπηρετεί την συνένωση των χωριστών κυψελών. Στα δίπολα κατασκευάζονται κανάλια για την εισαγωγή και τη γενικότερη διακίνηση των αερίων καθώς και την αποκομιδή των προϊόντων. Επιπλέον υπάρχουν φλάντζες και τσιμούχες που διατηρούν την στεγανότητα στους χώρους των αερίων και του ηλεκτρολύτη και εμποδίζουν την ανεξέλεγκτη ροή ηλεκτρισμού (βραχυκύκλωμα ή μείωση απόδοσης). Τέλος οι κυψέλες καυσίμου έχουν συλλέκτες συνεχούς ρεύματος που είναι συνδεδεμένοι στα δίπολα στην άκρη της στοίβας των κυψελών. Επίσης υπάρχει ανάγκη για αερισμό ή για χρήση ψυκτικού υγρού.



Εικόνα 49. Δίπολα - διπολικά πιάτα

5.3. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου

Η βασική αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου είναι αντίστροφη της αντίστοιχης των ηλεκτρολυτικών συσκευών. Μετατρέπουν την χημική ελεύθερη ενέργεια σε ηλεκτρισμό (494,495). Το καύσιμο οξειδώνεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου και ταυτόχρονα απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, τα οποία χρησιμοποιούν το εξωτερικό κύκλωμα για να περάσουν απέναντι και να ανάγουν το οξυγόνο. Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων εξισορροπείται από το ρεύμα που δημιουργούν τα ιόντα στον ηλεκτρολύτη. Το δυναμικό που δημιουργείται στην κυψέλη από την μετακίνηση ιόντων – ηλεκτρονίων δίνεται από την σχέση:

$$V_r = - \Delta G / n F$$

Όπου ΔG είναι η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης της κυψέλης (joules ανά mole), n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συνδέονται με την αντίδραση και F είναι η σταθερά του Faraday. (96485 Coulombs ανά mole).

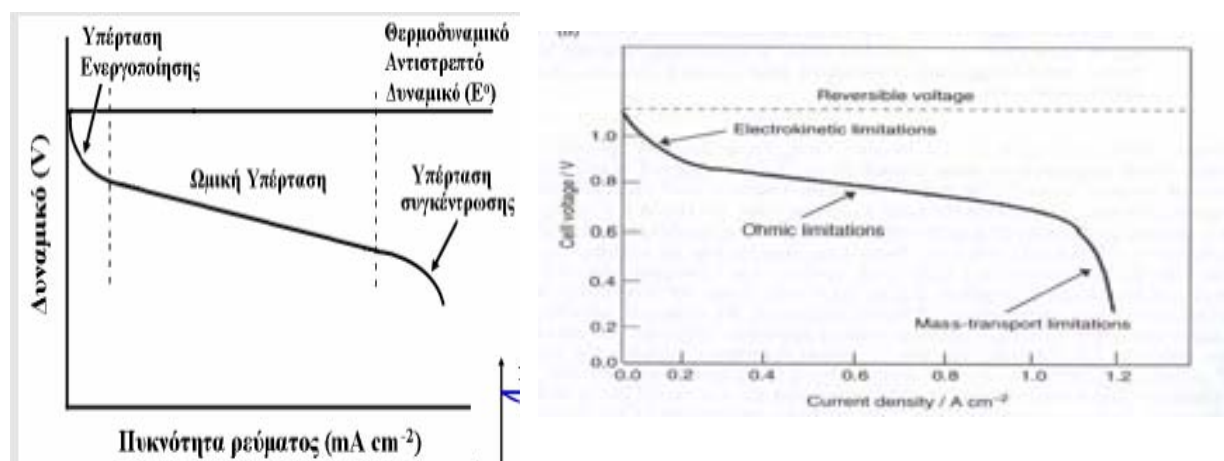
Με καύσιμο το υδρογόνο στις κανονικές συνθήκες πρέπει να εμφανίζεται δυναμικό 1,229V για ένα ηλεκτρολύτη. Στην πράξη το δυναμικό που αναπτύσσεται είναι περίπου το μισό (0.6-0.8 Volt).

Στο σχήμα φαίνεται η μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με την ένταση.

Η αρχική πτώση οφείλεται σε ηλεκτροκινητικές διαδικασίες ενεργοποίησης των ηλεκτροδίων.

Στη μέση της καμπύλης υπάρχουν ωμικές απώλειες, που οφείλονται στην αντίσταση που δημιουργεί η μετακίνηση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Τελικά η μαζική μεταφορά ιόντων δημιουργεί το όριο (συγκέντρωση) στις τιμές του δυναμικού, το οποίο προκύπτει όταν η κατανάλωση αερίου ξεπερνά την προμήθεια. Επίσης αναφέρουμε ότι υπάρχει ηλεκτρική αντίσταση και απώλειες στους συλλέκτες και στις επαφές.

Η ΔG ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης της κυψέλης είναι διαθέσιμη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η εντροπία $T\Delta S$ αντιπροσωπεύει την ενέργεια η οποία γίνεται θερμότητα στο περιβάλλον(496).



Σχήμα 79. Η μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με την ένταση

Όσο αυξάνει η θερμοκρασία τόσο λιγότερο είναι το δυναμικό το οποίο αναπτύσσεται και τόσο περισσότερη θερμοκρασία εκλύεται. Γι' αυτό το λόγο πρέπει οι κυψέλες καυσίμου να λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, Υπάρχουν και κυψέλες που

λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, οπότε απαιτείται διαχείριση της θερμότητας για την αύξηση της απόδοσης τους.

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες κυψελών καυσίμου:

- Χαμηλής θερμοκρασίας (50-150 °C)
- Μέσης θερμοκρασίας (περίπου 200 °C)
- Υψηλής θερμοκρασίας (600-1000 °C)

Με την χρήση υδρογόνου ως καυσίμου το επιτρεπόμενο όριο καθαρότητας αερίου γίνεται λιγότερο αυστηρό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για συστήματα υψηλής θερμοκρασίας. Όμως τα συστήματα αλκαλικού ηλεκτρολύτη και ανταλλαγής μεμβράνης πρωτονίου δηλητηριάζονται εύκολα από μικρές ποσότητες θείου ή μονοξειδίου του άνθρακα. Αυτός είναι ο λόγος που απαιτούν στη χρήση τους εξαιρετικά καθαρό υδρογόνο.

Εκτός από την καθαρότητα υπάρχουν και διάφορα άλλα υποστηρικτικά συστήματα, για να μπορέσει μια κυψέλη να λειτουργήσει και να παράγει ενέργεια. Τα βασικά βοηθητικά συστήματα (497,498) περιλαμβάνουν τα εξής:

- Σύστημα καθαρισμού του καυσίμου(π.χ. αποθείωση)
- Μονάδα αναμόρφωσης υδρατμών με συσκευή μετατόπισης καυσίμου
- Διαχωριστής διοξειδίου του άνθρακα
- Αφυγραντήρας
- Διανομείς αέρα και καυσίμου
- Εξισορροπιστής ενέργειας.
- Εγκαταστάσεις διαχείρισης θερμότητας και νερού
- Μονάδα εποπτικού ελέγχου και διαχείρισης ασφαλείας
- Μονωτές θερμότητας

Επίσης υπάρχουν και μικρότερα εξαρτήματα όπως: αντλίες δεξαμενές βαλβίδες, διακόπτες κ.α.

5.4. Τύποι Κυψελών καυσίμου

Οι τύποι των κυψελών καυσίμου διακρίνονται με απλούς τρόπους. Ένας σημαντικός παράγοντας κατηγοριοποίησης των κυψελών είναι ο ηλεκτρολύτης. Ο ηλεκτρολύτης δεν κατηγοριοποιεί μόνο τις κυψέλες, αλλά συνήθως τις ονομάζουμε με βάση το ηλεκτρολύτη τους.

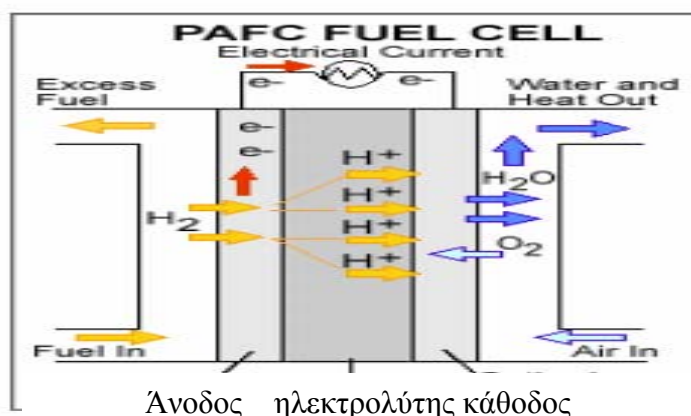
Η θερμοκρασία λειτουργίας αποτελεί έναν ακόμη τρόπο διαχωρισμού των κυψελών καυσίμου. Αναφέρουμε τις τρεις μεγάλες κατηγορίες κυψελών καυσίμου. Οι μέσης θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου (150 - 200 °C) έχουν μικρό εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας (50 °C) και φυσικοχημικά εξετάζονται μαζί με κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, οι οποίες λειτουργούν σε θερμοκρασίες 50-150 °C. Οι κυψέλες της αθροιστικής αυτής κατηγορίας συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασίες 60 - 280 °C

Οι πιο χαρακτηριστικές κυψέλες της κάθε κατηγορίας με βάση την θερμοκρασία λειτουργίας κυψελών κατατάσσονται ως εξής:

5.5. Κυψέλες καυσίμου χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας

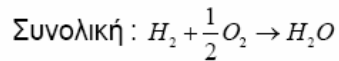
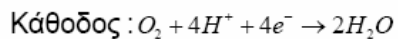
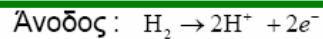
5.5.1.Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC)

Η PAFC αποτελεί την κυψέλη η οποία πρώτη απέκτησε δυνατότητα εμπορικής διανομής(499). Μονάδες μέχρι 250 KW διατέθηκαν στην αγορά σε μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές. Το φωσφορικό οξύ ως ηλεκτρολύτης διατηρείται μέσα σε ένα πλέγμα από πυριτικό καρβίδιο, το οποίο περιβάλλεται από πολυτέτραφλωροαιθυλένιο (PTFE TEFLON), για να μπορέσει να σχηματιστεί μια σταθερή δομή.



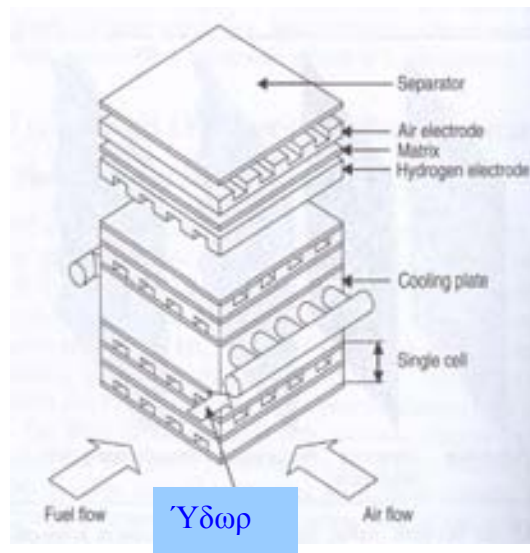
Σχήμα 80. Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέως

Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 150-220 °C. Οι ημιαντιδράσεις έχουν ως εξής:



Τα ηλεκτρόδια είναι από άνθρακα επίσης ενισχυμένα με PTFE και το καθένα στηρίζει ένα πλατινένιο ηλεκτροκαταλύτη. Το PTFE στερεώνει τα μέρη του άνθρακα σε ένα πορώδες, αλλά ενιαίο, δίκτυο, το οποίο στηρίζεται σε ένα ανθρακικό υπόστρωμα. Στις κυψέλες καυσίμου για να επιτευχθεί η επιθυμητή τάση χρησιμοποιούνται δίπολα πιάτα, τα οποία ενώνονται αντίθετα (θετικό με αρνητικό). Στα δίπολα πιάτα υπάρχουν ραβδώσεις για την εισαγωγή και διανομή των αντιδρώντων αερίων σε όλο το μήκος και το πλάτος των διπόλων. Οι ραβδώσεις είναι τοποθετημένες σε ορθογώνια διάταξη.

Άλλου τύπου(500) κατασκευή περιέχει ένα λεπτό διαπερατό φύλλο άνθρακα, το οποίο γίνεται σάντουιτς ανάμεσα σε δύο πορώδη μέρη. Τώρα, τα μέρη έχουν τις ραβδώσεις για την αέρια φάση και περικλείουν το φωσφορικό οξύ με στόχο την μείωση του όγκου.



Σχήμα 81. Υδροψυκτη κυψέλη φωσφορικού οξέως

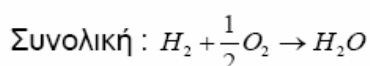
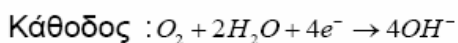
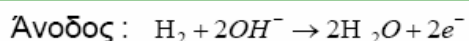
Στις μονάδες μικρού τύπου υπάρχουν ανεμιστήρες για την ψύξη, αλλά οι μεγάλες μονάδες είναι υδρόψυκτες. Στο υδρόψυκτο σύστημα υπάρχουν δίπολα πιάτα που εισάγουν και ανακυκλώνουν το νερό με στόχο τον έλεγχο της θερμοκρασίας.

Σήμερα οι αποδόσεις τέτοιων κυψελών κυμαίνονται μεταξύ 40 και 60 % με ισχύ μέχρι 11KW. Η απόδοση μειώνεται, εάν το σύστημα περιέχει και μονάδα παραγωγής υδρογόνου, έστω και εάν γίνεται ανακύκλωση της ενέργειας.

Όπως σε όλες τις κυψέλες υπάρχει εντελώς αθόρυβη λειτουργία και η συσκευή δεν παράγει ρύπους. Ο χρόνος ζωής μιας τέτοιου είδους κυψέλης εξαρτάται από τη θερμοκρασία χρήσης, την ένταση του ρεύματος, την τάση και την συχνότητα επανεκκίνησης. Τα αρνητικά σημεία είναι η ισχυρή οξείδωση του ηλεκτροδίου, ο κατακλυσμός των ραβδώσεων του ηλεκτροδίου που εμποδίζει την διάχυση καυσίμου αερίου στις άκρες και η προοδευτική κροκίδωση στους ηλεκτροκαταλύτες διαφόρων σωμάτων. Πλεονέκτημα της PAFC είναι η ανθεκτικότητα της στις ακαθαρσίες που υπάρχουν στο καύσιμο που παράγεται με αναμόρφωση των υδρογονανθράκων. Αυτός ήταν και ο λόγος για τον οποίο επιλέχτηκε η ουσιαστική ανάπτυξη της PAFC. Η ικανότητα λειτουργίας της με "ακάθαρτο" καύσιμο, την κάνει φθηνότερη από τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου, καθώς μειώνεται το κόστος του αναμορφωτή. Οι εταιρείες προωθούν τις κυψέλες φωσφορικού οξέως με στόχο την λειτουργία τους για τουλάχιστον 40.000 ώρες.

5.5.2. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)

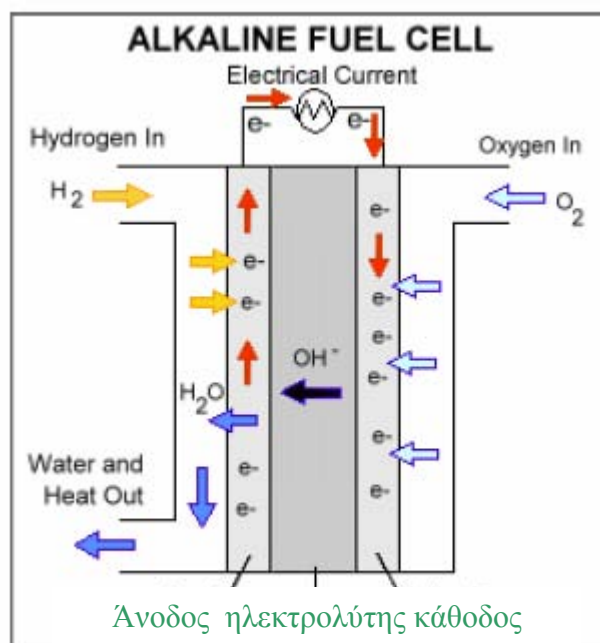
Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου είναι αποτέλεσμα της σκληρής δουλειάς του Tomas Bacon, ο οποίος ασχολήθηκε ιδιαίτερα με αυτόν τον τύπο των κυψελών. Αργότερα η δουλειά του Bacon υιοθετήθηκε από την NASA. Χρησιμοποιήθηκε καθαρό οξυγόνο με στόχο να μειωθεί ο όγκος και να απλοποιηθεί το σύστημα. Εάν όμως δεν συντρέχουν αυτοί οι λόγοι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο αέρας, που δεν προσθέτει κόστος. Οι ημιαντιδράσεις είναι:



Δυστυχώς οι αλκαλικές κυψέλες (AFC) είναι ευαίσθητες όταν αντιδράσουν με το διοξείδιο του άνθρακα, που υπάρχει στην ατμόσφαιρα (501). Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην δηλητηρίαση των αλκαλικών κυψελών.

Το αέριο διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδροξείδιο του καλίου προς το σχηματισμό ανθρακικού καλίου. Η ένωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την γενική υποβάθμιση της κυψέλης με σημαντικές συνέπειες. Η αντίδραση με το αέριο CO_2 μειώνει την συγκέντρωση του υδροξειδίου του καλίου, έτσι μειώνεται το εύρος της αντίδρασης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Προκαλείται ταυτόχρονα μείωση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη με συνέπεια την αύξηση των ωμικών απωλειών. Τα προϊόντα μειώνουν τη διαλυτότητα του οξυγόνου, γεγονός που οδηγεί σε απώλειες στο θετικό ηλεκτρόδιο. Η παραγωγή ανθρακικού καλίου αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος του ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας διάδοσης των αντιδραστηρίων. Η αντίδραση παράγει ανθρακικά ιόντα και η τελική καθίζηση των ανθρακικών οδηγεί στην απενεργοποίηση των ηλεκτροδίων και μπλοκάρει του πόρους σε έναν σχεδόν ακινητοποιημένο ηλεκτρολύτη.



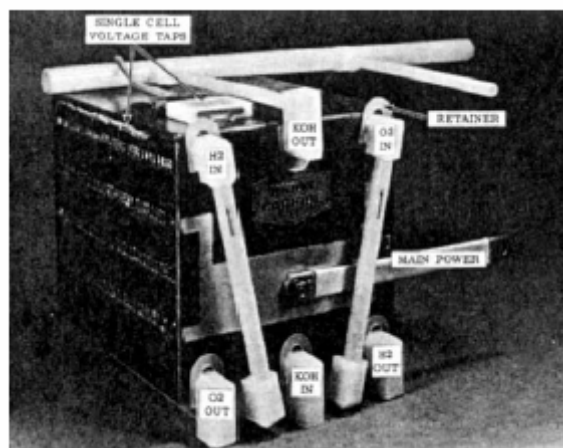
Σχήμα 82. Αλκαλική κυψέλη καυσίμου

Είναι λοιπόν απαραίτητη η προεργασία απομάκρυνσης από τον αέρα του διοξειδίου του άνθρακα. Ο αέρας οδηγείται σε παγίδα υδροξειδίου του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, η οποία πρέπει να ανανεώνεται από καιρό σε καιρό. Το ίδιο ισχύει και για το καύσιμο υδρογόνο.

Κανονικά οι AFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες $60\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ όμως σήμερα (502) με την βελτίωση της τεχνολογίας μπορούν να λειτουργούν μέχρι και στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ ή εάν

είναι απολύτως απαραίτητο, είναι δυνατόν να αυξήσουμε την πυκνότητα του ηλεκτρολύτη και να λειτουργήσουν και στους 230 °C .

Εκτός από τη θερμοκρασία λειτουργίας η κυψέλη χρειάζεται και ελαφριά προθέρμανση. Ο ηλεκτρολύτης διατηρείται σε ένα δοχείο (από άσβεστο), το οποίο εξυπηρετεί στον διαχωρισμό των ηλεκτροδίων. Ο ηλεκτρολύτης είναι εξαιρετικά διαβρωτικός και τείνει να αποφορτίζεται επιφανειακά με αποτέλεσμα το περιεχόμενο του κινείται δύσκολα. Για να διατηρηθεί η αντίδραση χρειάζεται να υπάρχει σταθερή θερμοκρασία, η οποία να ελέγχει τη συγκέντρωση του διαλύτη που πρέπει να διατηρείται και αυτή σταθερή. Για να επιτευχθεί αυτό υπάρχουν θερμαντικές συσκευές. Επίσης θα πρέπει να υπάρχει πρόβλεψη, ώστε οι διακλαδώσεις να είναι οι λιγότερες δυνατές.



Εικόνα 50. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου εμπορίου 2,4 Kw και πειραματική

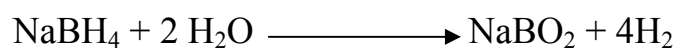
Είναι φανερό ότι χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στις συνθήκες που επικρατούν στην κυψέλη για τη μείωση των απωλειών. Μια μικρή διακλάδωση μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης. Η απόδοση των αλκαλικών κυψελών μπορεί να αγγίξει και το 70% με τη χρήση οξυγόνου ως καυσίμου.

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου έχουν αποδειχθεί και δυνατές και επιτυχείς στη λειτουργία τους. Με καύσιμο το οξυγόνο είναι δυνατόν να αποτελέσουν βασικά στοιχεία στη παραγωγή ενέργειας. Εάν χρησιμοποιηθεί ο αέρας ως καύσιμο θα χρειαστεί περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας για την εμπορική τους εφαρμογή. Το πρόβλημα του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα είναι αρκετά σοβαρό και πρέπει να αντιμετωπιστεί για την ανάπτυξη και χρήση αυτής της κατηγορίας κυψελών.

5.5.3.Κυψέλη καυσίμου βόριο-υδρίτη. (DBFC)

Η χρήση σύμπλοκων χημικών αλκαλικών υδριτών του βορίου NaBH_4 ως μεταφορέων υδρογόνου είναι μια εφικτή λύση. Η διαδικασία είναι παραλλαγή της μεθόδου λειτουργίας των αλκαλικών κυψελών. Το NaBH_4 δεν είναι σταθερό σε όξινο περιβάλλον, αλλά εμφανίζει σταθερότητα σε αλκαλικό. Έτσι μπορεί το NaBH_4 να προστεθεί κατευθείαν στην κυψέλη με τη οξείδωση του ηλεκτροχημικά, χωρίς την ανάγκη διατήρησης υδρογόνου σε δεξαμενές.

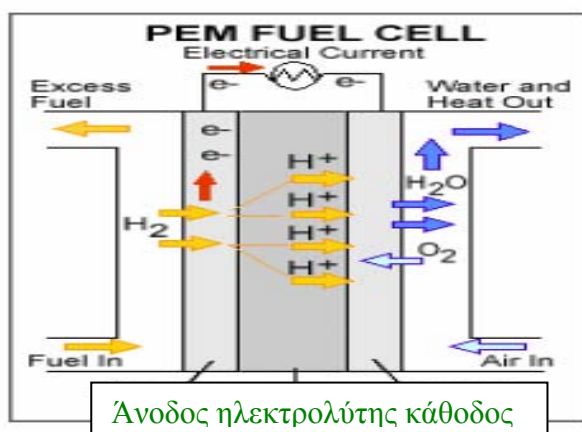
Σήμερα(503) στις DBFC το διάλυμα του βόριο-υδρίτη προστίθεται κατευθείαν στον ηλεκτρολύτη και κατόπιν γίνεται η ηλεκτρολυτική αντίδραση. Με την αντίδραση του NaBH_4 με το νερό παράγεται το υδρογόνο και κατόπιν το NaBO_2 είναι δυνατόν να οδηγείται σε ανακύκλωση (αναμόρφωση):



Το όλο εγχείρημα έδωσε ελπιδοφόρα αποτελέσματα σε αρκετά προβλήματα των κυψελών αλλά ακόμη βρίσκεται σε πειραματικές εφαρμογές.

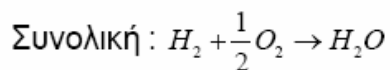
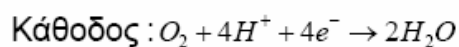
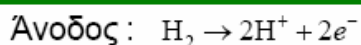
5.5.4. Ανταλλαγής πρωτονίου μεμβράνης κυψέλες υδρογόνου (PEMFC)

Οι κυψέλες αυτού του τύπου είναι γνωστές και ως κυψέλες καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτου μεμβράνης. Οι κυψέλες αυτές λειτουργούν με έναν όξινο ηλεκτρολύτη(504,505). Προσομοιάζουν προς τις κυψέλες φωσφορικού οξέως, έχουν όμως και κάποιες διαφοροποιήσεις.



Σχήμα 83. Κυψέλες υδρογόνου ανταλλαγής πρωτονίου μεμβράνης (PEMFC)

Οι ημιαντιδράσεις που γίνονται είναι:



Οι υπέρ-φθόρο θεϊκές μεμβράνες έχουν να επιδείξουν μεγάλη σταθερότητα. Βέβαια η δυσκολία στην κατασκευή τους αυξάνει το κόστος. Γίνονται όμως έρευνες σε επίπεδο εταιρειών για την τεχνολογική εξέλιξη τους με στόχο την εμπορική εκμετάλλευση.

Τα αρνητικά των μεμβρανών PEMFC είναι ότι δεν έχουν την κατάλληλη αντοχή, την κατάλληλη στεγανότητα και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ο πυρήνας της PEMFC αποτελείται από μία μεμβράνη η οποία τοποθετείται ανάμεσα από τα δύο ηλεκτρόδια και έχει πάχος 0,5 mm περίπου. Η μεμβράνη κατασκευάζεται με ανάμιξη ενεργού άνθρακα, ίσο-προπυλικής αλκοόλης, τεμαχίων πλατίνας και απιονισμένου νερού για την τελική δημιουργία πάστας. Στη συνέχεια η πάστα ξηραίνεται υπό μορφή φύλλων. Όταν η επαναλαμβανόμενη διαδικασία αποδώσει το επιθυμητό πάχος, τότε η μεμβράνη τοποθετείται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Επίσης η πάστα μπορεί σαν κόλλα να απλωθεί κατευθείαν πάνω στα ηλεκτρόδια.



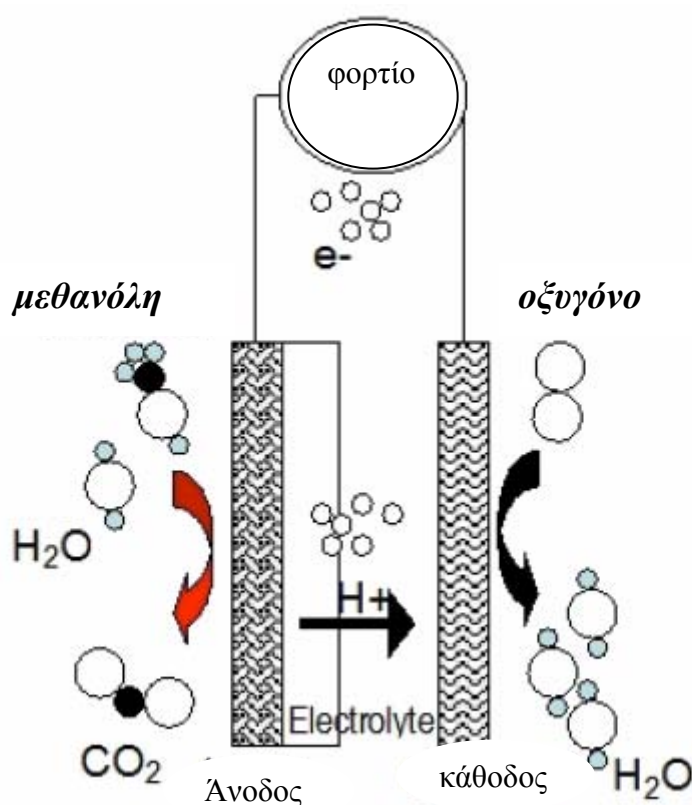
Εικόνα 51. Οι PEMFC χρησιμοποιούνται ήδη στις πρώτες εφαρμογές H_2

Οι μεγάλες εταιρείες παρουσιάζουν νέες και περισσότερο ισχυρές μονάδες PEMFC και αναφέρουν απόδοση έως και 75 % με χρόνο ζωής πάνω από 6000 ώρες.

Οι PEMFC χρησιμοποιούνται ήδη σε συστήματα για την κίνηση, σε δοκιμαστικά πλαίσια, αστικών λεωφορείων σε Ευρώπη, Αμερική και Ασία.

5.5.5.Κυψέλες καυσίμου καθαρής μεθανόλης

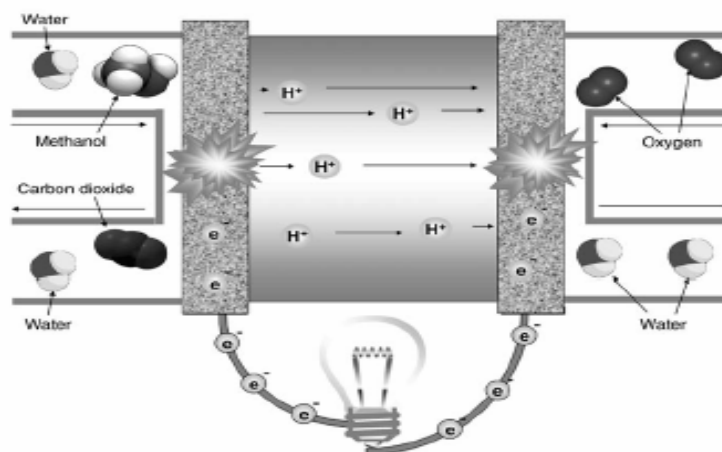
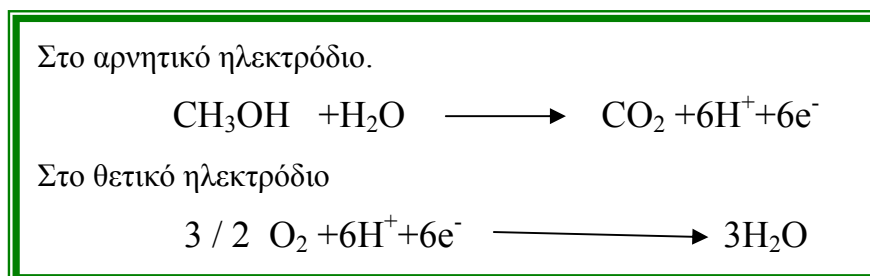
Η υγρή μεθανόλη είναι το καύσιμο, το οποίο μπορεί απευθείας να χρησιμοποιηθεί, χωρίς να χρειαστεί η απομάκρυνση του υδρογόνου. Η μεθανόλη προκύπτει από την ένωση δύο μορίων υδρογόνου με ένα μόριο μονοξειδίου του άνθρακα. Υπάρχει το ενεργό πλεονέκτημα η ένωση αυτή να απαντάται σε φθηνή και άφθονη ποσότητα. Με την καύση της μεθανόλης προκύπτει διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Σίγουρα η χρήση μεθανόλης σε κυψέλες καυσίμου θα αποδώσει στη ατμόσφαιρα αέρια του θερμοκηπίου(507,508), αλλά οι ποσότητες είναι ελάχιστες σε σχέση με το τι αποδίδουν οι κινητήρες εσωτερικής καύσης. Με την σημερινή τεχνολογία από τις κυψέλες μεθανόλης εκλύεται περίπου τριάντα φορές λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα λόγω καύσης της μεθανόλης ενώ είναι δυνατή η περαιτέρω μείωση του.



Σχήμα 84. Κυψέλη καυσίμου καθαρής μεθανόλης

Η απευθείας οξείδωση της μεθανόλης σε ηλεκτρολύτη θειικού οξέως με την τεχνολογία των μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίου έχει αποδειχθεί ότι είναι μια ‘αξιοπρεπής’ ενεργειακά διαδικασία.

Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι οι εξής:

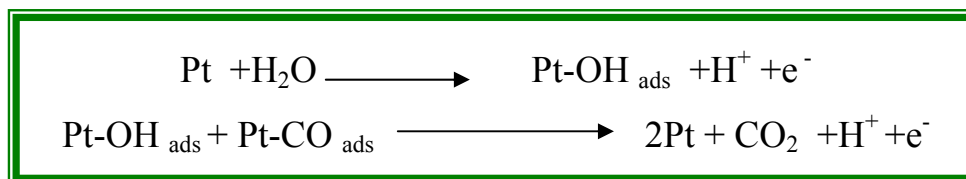


Σχήμα 85. Κυψέλη καυσίμου καθαρής μεθανόλης

Πρέπει να αναφέρουμε ότι τα πρωτόνια είναι αυτά που μεταναστεύουν από το αρνητικό στο θετικό ηλεκτρόδιο και όχι τα μόρια της μεθανόλης. Αυτή η διαδικασία μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίου.

Οι καθαρής μεθανόλης κυψέλες καυσίμου (DMFC) παρουσιάζουν μια σειρά από προκλήσεις. Σημαντική είναι η ανάγκη βελτίωσης της κινητικής των αντιδράσεων στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Η έρευνα έδειξε ότι σήμερα γνωρίζουμε μόνο την χρήση ηλεκτροκαταλυτών με βασικό στοιχείο τους την πλατίνα για την ενεργοποίηση της μεθανόλης. Η όλη αντίδραση στο αρνητικό ηλεκτρόδιο παραμένει αργή. Αυτό συμβαίνει διότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Δεν μεταφέρονται άμεσα τα έξι ηλεκτρόνια, κάποια μόνο από αυτά απορροφώνται επιφανειακά στον ηλεκτροκαταλύτη. Η κλιμακωτή αυτή διαδικασία οδηγεί σε μείωση της ταχύτητας της οξείδωσης.

Η συνήθης υποβάθμιση (δηλητηρίαση) του καταλύτη από μονοξείδιο του άνθρακα λαμβάνει χώρα και εδώ (Pt-CO). Όμως η αντίδραση υποκατάστασης του Pt-CO με υδρατμούς παράγει αέριο διοξείδιο του άνθρακα και αναβαθμίζει τον καταλύτη.



Η σημαντική αυτή αντίδραση είναι αργή και γίνονται προσπάθειες από την έρευνα να βελτιωθεί. Η προσθήκη Ru ρουθηνίου στο νερό, επειδή αυτό αντιδρά πιο γρήγορα, είναι μία λύση. Το Ru-OH_{ads} αντιδρά κατόπιν με το καταλύτη (Pt-CO) και τον αναβαθμίζει.

Η λειτουργία του συστήματος σε υψηλότερη θερμοκρασία θα είναι μία σοβαρή εξέλιξη στην τεχνολογία DMFC. Αυτό θα γίνει εάν αυξηθεί η κινητική της αντίδρασης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Με την βελτίωση της κινητικής της αντίδρασης θα μπορέσει το όλο σύστημα να λειτουργήσει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Άμεσο επακόλουθο θα είναι η βελτίωση της ποιότητας της μεμβράνης, ώστε να αντέχει σε συνθήκες λιγότερης υγρασίας και να αντιστέκεται στην αφύγρανση.

Τα φαινόμενα μαζικής μεταφοράς αποτελούν μια πρόκληση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην διαπερατότητα της πρωτόνιο – ανταλλακτικής μεμβράνης, η οποία είναι διαπερατή και από τα πρωτόνια και από την μεθανόλη. Η αντίθετη κατεύθυνση μεθανόλης πρωτονίων δημιουργεί επιβράδυνση στην ταχύτητα, με αποτέλεσμα να μειώνει την απόδοση της κυψέλης. Αυτό συμβαίνει επειδή η μείωση της απόδοσης οφείλεται στην απενεργοποίηση του θετικού ηλεκτροδίου και την μείωση της κατανάλωσης καυσίμου. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα και να επανέλθει σε φυσιολογικές τιμές η απόδοση της κυψέλης, χρειάζεται σχεδόν να δεκαπλασιαστεί η ποσότητα της πλατίνας, γεγονός εντελώς αντί-οικονομικό. Επίσης έρευνες γίνονται για τη μείωση της περιεκτικότητας % κατά βάρος σε μεθανόλη όμως αυτό θα μείωνε εν γένει την ενέργεια. Η ποσότητα του νερού η οποία μεταναστεύει διαμέσου της μεμβράνης πλημμυρίζει το θετικό ηλεκτρόδιο, το οποίο δεν μπορεί να αντιδράσει με το οξυγόνο. Εδώ η έρευνα προχωράει και έχει αναπτύξει νέες μεμβράνες για την αποδοτικότερη διαχείριση του νερού και της μεθανόλης.

Έχουμε διαφορετική διαμόρφωση της κινητικής της αντίδρασης στο θετικό ηλεκτρόδιο. Εδώ η αντίδραση χωρεί με μεταφορά ηλεκτρονίων σε μεγάλο αριθμό

(τέσσερα) και γίνεται επιφανειακά, γεγονός που μειώνει την ταχύτητα. Η επιβάρυνση θεωρείται ότι προέρχεται από τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή την πλατίνα και γίνεται μεγάλη προσπάθεια για την αντικατάστασή του.

Παρ' όλες τις προκλήσεις που όπως αναφέρθηκαν είναι πολλές και δύσκολες, υπάρχουν και αρκετά πλεονεκτήματα όπως η διαθεσιμότητα σε φθηνή μεθανόλη, η δυνατότητα διανομής και αποθήκευσης, η υψηλή ενεργειακή παραγωγή, η ανεπτυγμένη τεχνολογία παραγωγής.

Σήμερα η ενέργεια στρέφεται επίσης και στις φορητές συσκευές όχι μόνο στις κινούμενες. (509) Η χρήση ατομικών συσκευών, με ανάγκες σε μεγάλες ποσότητες ενέργειας, οι οποίες να προσφέρουν το μέγιστο χρονικό διάστημα ζωής στο χρήστη, έδωσε νέα στροφή στην έρευνα. Οι DMFC έχουν τις ενεργειακές δυνατότητες να καλύψουν αυτές τις ανάγκες ίσως και περισσότερο από την χρήση τους για την κίνηση οχημάτων. Θα υπάρχουν σίγουρα κάποια λειτουργικά προβλήματα.

Υπάρχει και προοπτική και εξέλιξη στις DMFC, όποτε στο εγγύς μέλλον είναι αναμενόμενο ότι μια συσκευή κυψέλης καυσίμου μεθανόλης να βρίσκεται σπίτι μας ή να μας συνοδεύει ολόκληρη μέρα.



Εικόνα 52. Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης με δυνατότητα ανεφοδιασμού τους με μεθανόλη από τον καταναλωτή.

5.6. Κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας

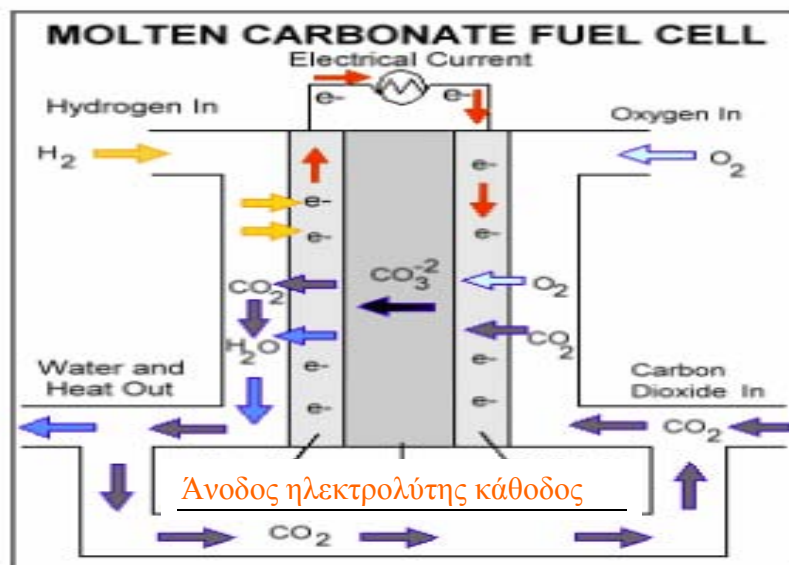
Η εξέλιξη της τεχνολογίας στις κυψέλες καύσιμου που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία μας οδήγησε σε δύο κατηγορίες κυψελών(510-513). Τις *κυψέλες ηλεκτρολύτη ανθρακικών αλάτων και τις κυψέλες στερεού οξειδίου ηλεκτρολύτη*. Τα συστήματα αυτά αναμένεται να καλύψουν τις ανάγκες για μεγάλης κλίμακας παραγωγή, ενέργειας. Επίσης η χρήση υψηλών θερμοκρασιών μεταξύ 600 και 1000 °C θα μπορούσε να αποδώσει ενέργεια θέρμανσης είτε για βιομηχανική είτε για άλλη χρήση. Για τέτοιου εύρους χρήση *η αποτελεσματική απόδοση* πρέπει να ξεπερνά το 80%. Οι κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας συγκεντρώνουν κάποια πλεονεκτήματα. Πετυχαίνουν μεγαλύτερη ισχύ τροφοδοσίας, δεν χρειάζονται ηλεκτροκαταλύτη (ειδικά πλατίνας), ούτε χρειάζεται υψηλής καθαρότητας υδρογόνο για καύσιμο.

Στην περίπτωση χρήσης φυσικού αερίου, η αναμόρφωση του αερίου μπορεί να γίνει εσωτερικά με ειδική διάταξη, οπότε παράγεται ηλεκτρισμός και ταυτόχρονα είναι δυνατή η εκμετάλλευση της θερμικής ενέργειας η οποία παράγεται στην κυψέλη για την αναμόρφωση.

Η τεχνολογία που χρησιμοποιείται γι' αυτά τα συστήματα *υψηλής θερμοκρασίας* διαφέρει από αυτήν των συστημάτων μέσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Δεν υπάρχει θέμα ορίων ή κινητικής της αντίδρασης στα ηλεκτρόδια ούτε δηλητηρίασης του καταλύτη. Αντιμετωπίζει όμως αυτό το σύστημα μια σειρά από άλλα σοβαρά προβλήματα σχετικά με τα υλικά. Οι ακραίες συνθήκες προκαλούν το σκούριασμα των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, η κυψέλη οξειδώνεται σε ηλεκτρολύτες τηγμένου άλατος, ο ηλεκτρολύτης εμφανίζει πρόβλημα διάχυσης ή μετανάστευσης στο σύστημα. Υπάρχει πρόβλημα στη στεγανότητα, και σε αυτό συντελεί ο διαφορετικός συντελεστής διαστολής των στερεών υλικών.

5.6.1.Κυψέλες ηλεκτρολύτη ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Από όλα τα είδη κυψελών, οι κυψέλες ηλεκτρολύτη τηγμένου άνθρακα (MCFC) προσφέρουν την δυνατότητα να καλύψουν ενεργειακά μεγάλες μονάδες κατανάλωσης(514). Λειτουργούν σε θερμοκρασίες 600-700 °C και αναπτύσσονται παράλληλα με την ανάπτυξη του φυσικού αερίου και την οικολογική χρήση του άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

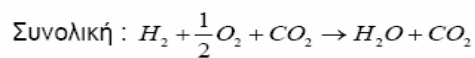
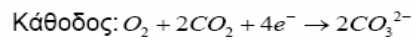
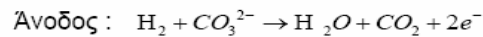


Σχήμα 86. Κυψέλη ηλεκτρολύτη ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ευτηκτικό (515) μίγμα από λυωμένο ανθρακικό λίθιο και ανθρακικό κάλιο. Διατηρείται μέσα σε ένα πορώδες κεραμικό υλικό από οξείδιο λιθίου-αργίλιου. Το σημείο τήξεως των δυο ουσιών είναι μεγαλύτερο από τις θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελών (LiCO_3 σημείο 723°C , το K_2CO_3 έχει σημείο τήξεως 891°C). Οι συνθήκες πρέπει να διατηρούνται σταθερές, διότι μπορεί να υπάρχει η φθοροποιός επίδραση της δημιουργίας μια πάστας από στερεό ανθρακικό άλας.

Τα ιόντα CO_3^{2-} αποτελούν την οικογένεια των ιονικών μεταδοτών ηλεκτρισμού μετακινούμενα από το θετικό ηλεκτρόδιο προς το αρνητικό. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας αυτής της κυψέλης διοξείδιο του άνθρακα παράγεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και καταναλώνεται στο θετικό. Το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο αποτελεί αέριο της αντίδρασης συλλέγεται και μέσω σωληνώσεων καταλήγει ανακυκλωμένο στο θετικό ηλεκτρόδιο. Ο τρόπος κατασκευής των κυψελών αυτών είναι απλός και ίδιος με τον τρόπο κατασκευής των υπολοίπων κυψελών. Τα υλικά διαφοροποιούνται καθώς απαιτούνται ειδικά υλικά για την στεγανοποίηση στις θερμοκρασίες που λειτουργούν ($600\text{-}700^\circ\text{C}$).

Οι ημιαντιδράσεις είναι ως εξής:



Με την υψηλή θερμοκρασία η αντίδραση του οξυγόνου είναι αυθόρμητη και δεν χρειάζεται ούτε ενεργοποίηση ούτε καταλύτη. Το θετικό ηλεκτρόδιο κατασκευάζεται από οξειδίο του νικελίου-λίθιου. ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ όπου $0,02 < x < 0,04$). Το θετικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από πορώδες κράμα νικελίου (Ni) 10% κατά βάρος σε χρώμιο (Cr). Η παρουσία του χρωμίου βοηθά στην αποφυγή υποβάθμισης του ηλεκτροδίου κατά την διάρκεια λειτουργίας του (σκωρίαση). Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι κατάλληλο να καταλύει την αντίδραση με το υδράεριο. Ως εκ τούτου η κυψέλη μπορεί να δεχθεί καύσιμα, τα οποία περιέχουν και μονοξείδιο του άνθρακα. Στην πράξη προβλήματα παρουσιάζονται από την αργή αντίδραση της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου στους 650°C και από τον ατμό των τηγμένων ανθρακικών αλάτων, τα οποία τείνουν να απενεργοποιήσουν των ηλεκτροκαταλύτη.

Το αρνητικό από την χρήση κυψελών σε μεγάλες θερμοκρασίες βρίσκεται στο ότι το δυναμικό τους είναι μειωμένο σε σχέση με το αντίστοιχο σε φυσιολογικές θερμοκρασίες. Υπάρχει γραμμική μείωση του δυναμικού όσον αυξάνει η ένταση. Η αύξηση της πίεσης των αερίων θα μπορούσε να βελτιώσει την απόδοση, αλλά θα επιβάρυνε το κόστος. Επίσης οι βεβαρημένες με την υψηλή θερμοκρασία κυψέλη όταν θα δέχονταν τα αέρια υπό πίεση θα καταπονούνταν ακόμη περισσότερο με αποτέλεσμα να μειωθεί ο χρόνος ζωής της (516,517).

Η χρήση των MCFC επιφυλάσσει και κάποιες δυσκολίες. Συγκεκριμένα η διαδικασία αναγωγής του υδρογόνου στο ενδιάμεσο στάδιο δημιουργεί το υπεροξειδικό ιόν. Το ιόν αυτό είναι από τη φύση του διαβρωτικό και προσβάλλει το ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 53. Μονάδα με 16 συστοιχίες MCFC ισχύος 2MW santa Clara California

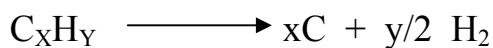
Παρ' όλες τις αντιξοότητες έχουν ξεκινήσει αρκετά πιλοτικά προγράμματα εφαρμογής των MCFC ανά τον κόσμο. Οι αποδόσεις, σε όσα έφτασαν σε σημείο λειτουργίας, κυμαίνονται σε ποσοστό 55-60 %. Η δυνατότητα παραγωγής των MCFC ξεκίνησε από μονάδες των 250 kW και διαρκώς αυξάνεται. Σήμερα λειτουργούν και μονάδες των 2 MW .

Η παράλληλα περισσευούμενη παραγόμενη ποσότητα θερμότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άλλες ενεργειακές εφαρμογές όπως για θέρμανση, για κλιματισμό ή για την παραγωγή ατμού σε εργοστάσια. Ο ατμός είναι δυνατόν εκτός από την εργοστασιακή χρήση, να παράγει και περαιτέρω ενέργεια. Τέτοια υβριδικά συστήματα μπορεί να αποδώσουν μέχρι και 70% ενέργεια.

Τα υβριδικά συστήματα αυτού του τύπου συγκεντρώνουν και άλλα πολλά πλεονεκτήματα. Πρώτα από όλα εμφανίζουν μειωμένες εκπομπές καυσαερίων. Παράλληλα έχουν απλό σχεδιασμό. Λαμβάνει χώρα απευθείας αναμόρφωση στην κυψέλη καυσίμου (σημαντικός βιομηχανικός παράγοντας). Σήμερα όλα τα παραπάνω δίνουν την δυνατότητα στα υβριδικά συστήματα παραγωγής ενέργειας με ανταγωνιστικές τιμές.

5.6.2. Κυψέλες καυσίμου απευθείας άνθρακα

Μια νέα τεχνολογική ανακάλυψη είναι οι 'απευθείας άνθρακα' κυψέλες καυσίμου (518). Αντί να χρησιμοποιηθεί ως αντιδρόν καύσιμο αέριο, διασκορπίζεται μία πάστα από διασπασμένους υδρογονάνθρακες μέσα στα τηγμένα ανθρακικά αλκάλια. Η πάστα μπορεί να παρασκευαστεί από την πυρόλυση οποιωνδήποτε άχρηστων υδρογονανθράκων, μια διαδικασία η οποία σήμερα εφαρμόζεται από την πετροχημική βιομηχανία για την παρασκευή πλαστικών, ενεργού άνθρακα κα. Η αντίδραση της πυρόλυσης έχει ως εξής:



Η ενεργειακή δυνατότητα εξαρτάται από την πλέγμα και την δομή του άνθρακα όπως επίσης και από το ενεργειακό περιεχόμενο του ενεργού άνθρακα. Η όλη διαδικασία είναι ακόμη υπό έρευνα. Πάντως η χρήση χαμηλής ποιότητας υδρογονανθράκων αποτελεί πρόκληση για ενεργειακή παραγωγή. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί

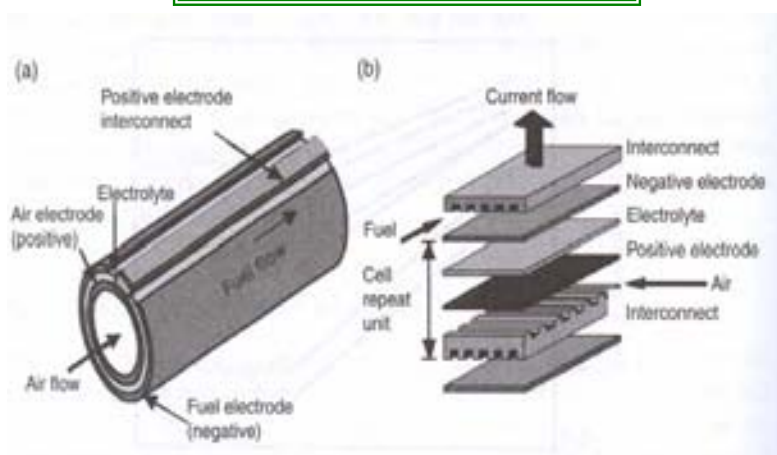
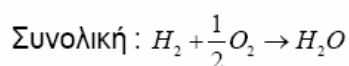
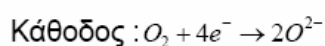
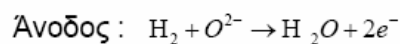
κάρβουνο. Η πειραματική απόδοση είναι και αυτή πολλά υποσχόμενη, ενώ στο παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα ο χειρισμός μπορεί να γίνει με ευκολία γιατί δεν συμπεριλαμβάνονται άλλα αέρια.

5.6.3.Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)

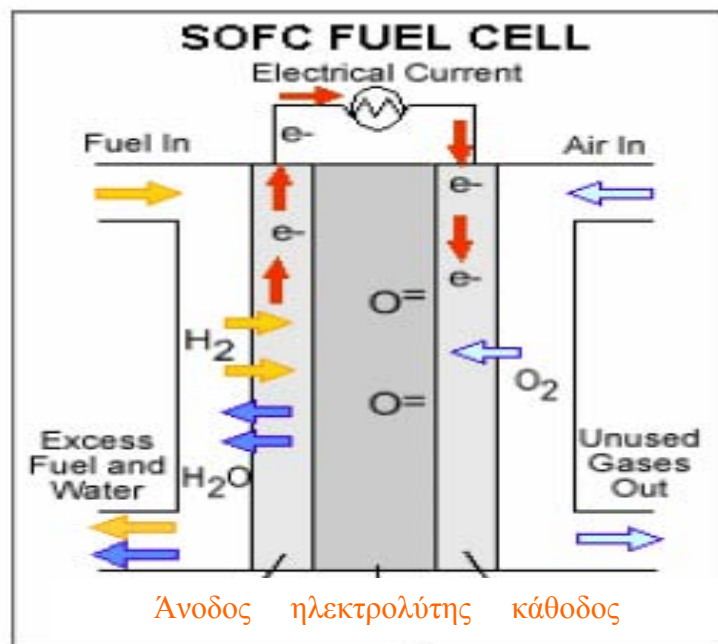
Η διαφοροποίηση στην τεχνολογία σε αυτού του τύπου στις κυψέλες ξεκινά από την υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (700-1000 °C). Οι κυψέλες κυλινδρικού ή επιπέδου σχήματος αποτελούνται από τα εξής εξαρτήματα: (519,520).

- Έναν κεραμικό ηλεκτρολύτη, σε επαφή με τα ιόντα οξυγόνου με επίπεδη ή κυλινδρική γεωμετρική μορφή. Συνήθως έχει την μορφή αυτή ως επικάλυψη λεπτού στρώματος πάχους 40μm.
- Ένα αέριο θετικό ηλεκτρόδιο συνήθως $\text{LaGr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$
- Ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο καυσίμου, το οποίο είναι ένα ημι-τηγμένο μίγμα του ηλεκτρολύτη με νικέλιο
- Ένα σύνδεσμο συνήθως από $\text{LaGr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, με πάχος από έως 80-100 μm που ο σκοπός του είναι η ένωση διαδοχικών κυψελών

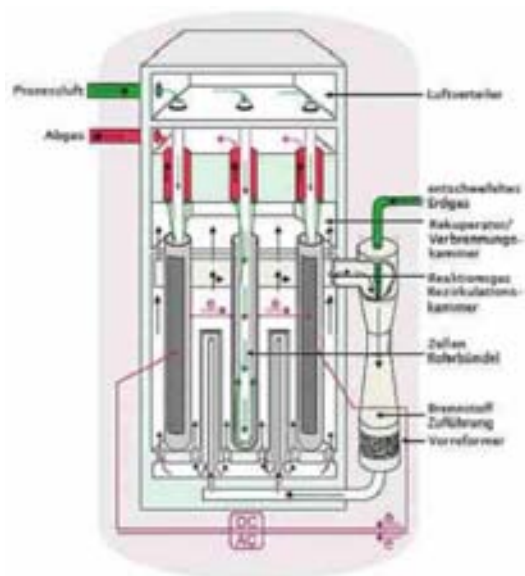
Οι ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



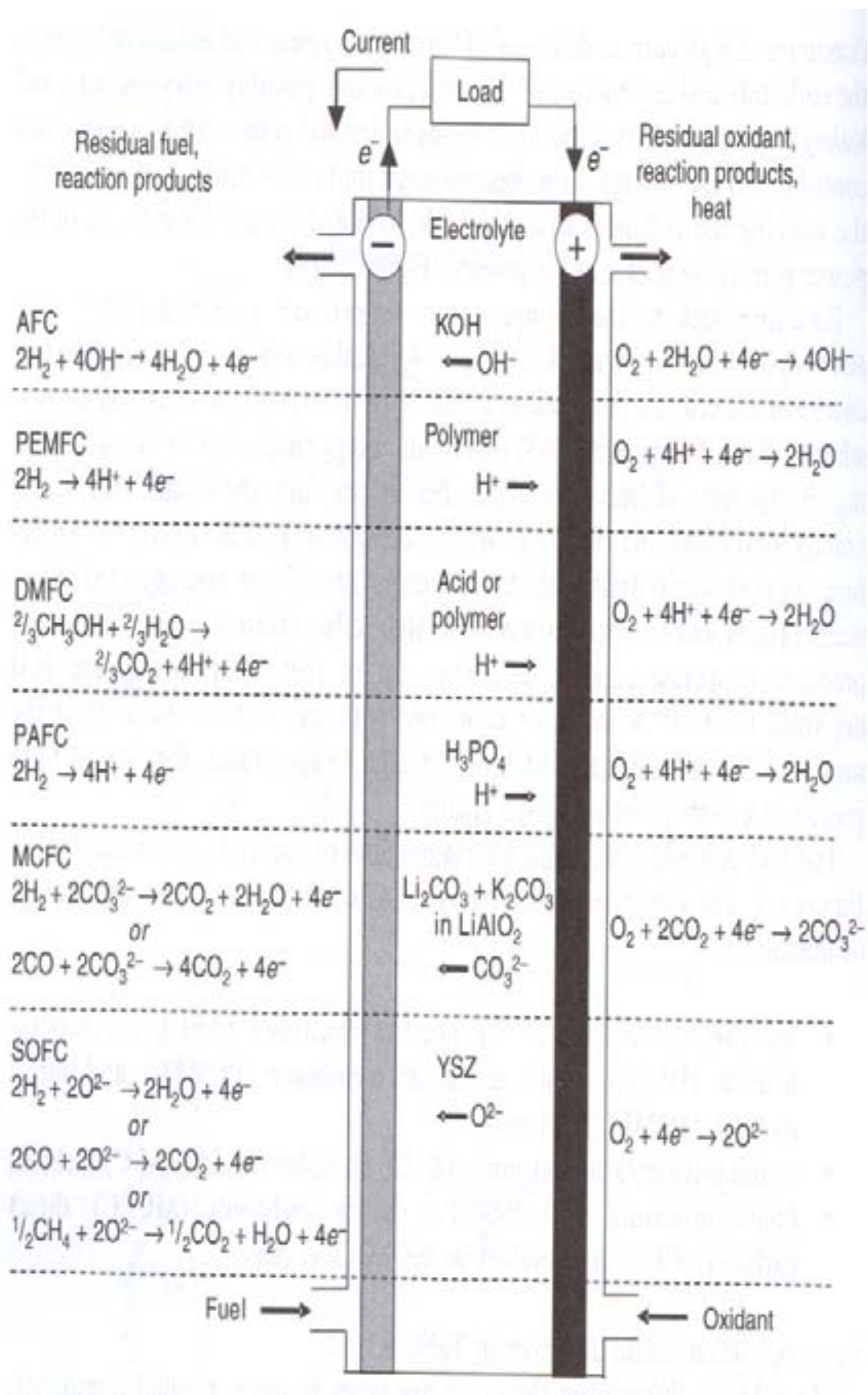
Σχήμα 87. Σωληνοειδής κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)



Σχήμα 88. Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) επίπεδη.



Εικόνα 54. Αντιδραστήρας καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) σωληνοειδής συστοιγία 2 MW.



Σχήμα 89. Οι ημιαντιδράσεις στα ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμου

ΣΥΓΓΚΡΙΣΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Τύπος ηλεκτρολύτη	Ιόντα H^+	Ιόντα OH^-	Ιόντα H^+	Ιόντα CO_3^{2-}	Ιόντα O^{2-}
Συνήθης κατασκευή	Πλαστικό, μέταλλο ή άνθρακας	Πλαστικό ή μέταλλο	Άνθρακας ή πορώδες κεραμικό	Μέταλλα ψηλής θερμοκρασίας ή πορώδες κεραμικό	Μέταλλα ψηλής θερμοκρασίας ή πορώδες κεραμικό
Εσωτερική αναμόρφωση (reforming)	Όχι	Όχι	Όχι	Ναι	Ναι
Λειτουργική θερμοκρασία	65-85 °C	90-260 °C	190-210 °C	650-700 °C	750-1000 °C
Αποδοτικότητα	40-50%	70%	40-80%	60-80%	45-65%

Πίνακας 6. Σύγκριση κυψελών καυσίμου

5.7. Προκλήσεις

5.7.1. Απόδοση των κυψελών καυσίμου

Στις κυψέλες καυσίμου ενδιαφέρει η απόδοση τους και ειδικά το κλάσμα της ενέργειας που μετατρέπεται σε χρήσιμη ενέργεια. Η θερμοδυναμική θεωρητική απόδοση, ορίστηκε ως το πηλίκο της ηλεκτρικής ενέργειας που αποδίδεται προς την ενθαλπία της αντίδρασης καύσης του αντίστοιχου καυσίμου. Θα μπορούσε να είναι πάνω από 80% για χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου. Παρόλα αυτά η χημική κινητική αναφέρει ότι το πηλίκο έχει ένα άνω όριο, όταν ο παρανομαστής τείνει προς το μηδέν (521,522). Το δυναμικό των κυψελών και η απόδοση είναι μικρότερη ειδικά όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται σε αρκετούς και διαφορετικούς κινητικούς λόγους. Αναφέρουμε λόγω χάριν τις ωμικές απώλειες στον ηλεκτρολύτη, την παρουσία παράλληλων αντιδράσεων, το καύσιμο που χάνεται και δεν αντιδρά, την πιθανή διαρροή που μπορεί να παρουσιάζει η συσκευή και έτσι επηρεάζει την χρήση μέρους του ηλεκτρισμού για βοηθητικές εργασίες στην κυψέλη (όπως π.χ. ανεμιστήρες για ψύξη). Η ποσότητα των διαρροών ενέργειας δεν έχει ερευνηθεί ακόμη.

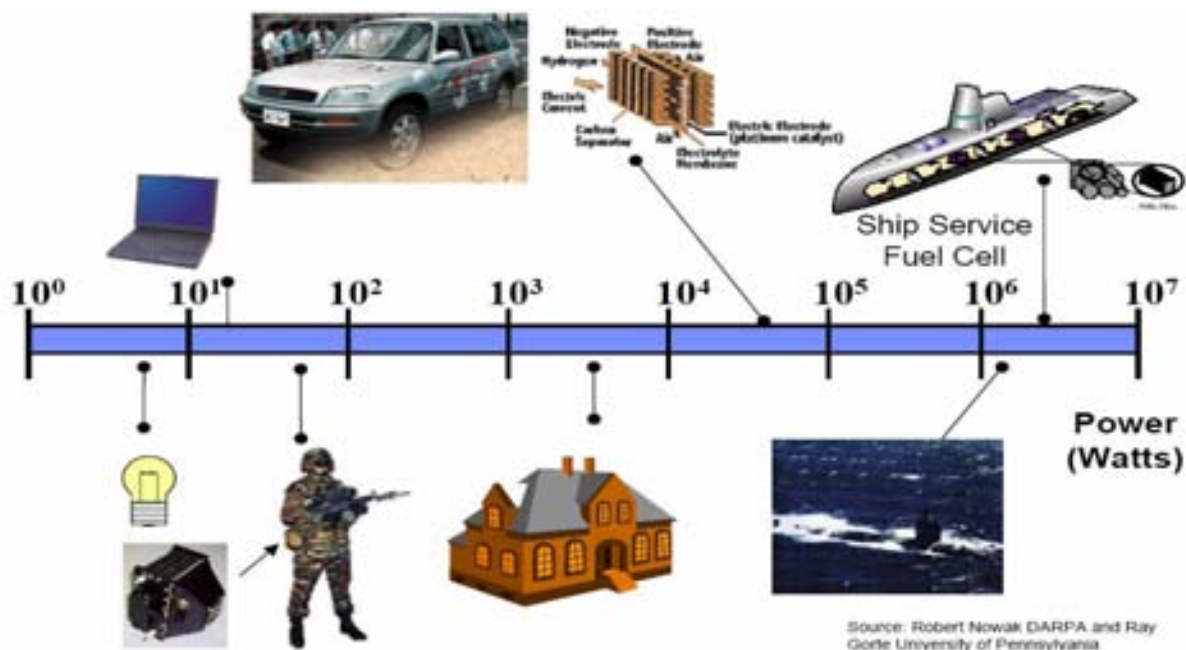
Υπάρχει και άμεση σύνδεση του κύκλου της αντίδρασης για την ποσότητα και την ποιότητα των απωλειών, έτσι είναι δύσκολο να υπάρχει συγκεκριμένος κοινός τρόπος μέτρησης της απόδοσης για όλους τους τύπους των κυψελών. Είμαστε αναγκασμένοι να εμπιστευτούμε το πηλίκο του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος προς την ενέργεια του υδρογόνου που εισάγουμε.

Να αναφέρουμε ότι υπάρχει μια σύγχυση στη βιβλιογραφία για την απόδοση των κυψελών και αυτό οφείλεται σε πολλούς παράγοντες (523), με πιθανή αιτία την μεγάλη ποικιλία κυψελών καυσίμου. Δεν έχει καθοριστεί ακόμα γενικά αποδεκτός και σταθερός τρόπος αναφοράς της απόδοσης για όλες τις κατηγορίες των κυψελών καυσίμου.

Η χρήση διαφορετικού κυκλώματος και διαφορετικών σταθερών για αντίσταση και διαστολή και κάθε φορά άλλων μέσων και τρόπων για την υποστηρικτική λειτουργία της κυψέλης περιπλέκει το πρόβλημα της αναλυτικής μέτρησης της απόδοσης με ακρίβεια. Τέλος υπογραμμίζουμε ότι δεν υπάρχει μέτρηση απόδοσης παραγωγής υδρογόνου για όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες καυσίμου (π.χ αιθανόλη, μεθανόλη).

5.7.2. Εφαρμογές των κυψελών καυσίμου

Υπάρχουν πάρα πολλές εφαρμογές της τεχνολογία των κυψελών καυσίμου (524,525). Μερικές είναι ιδιαίτερα εξειδικευμένες και δεν αφορούν την μεγάλη καταναλωτική αγορά. (Η κίνηση υποβρυχίων και η κίνηση διαστημικών οχημάτων). Η εκτεταμένη ή μαζική παραγωγή εμπίπτει σε τέσσερις κατηγορίες(526,527,528).



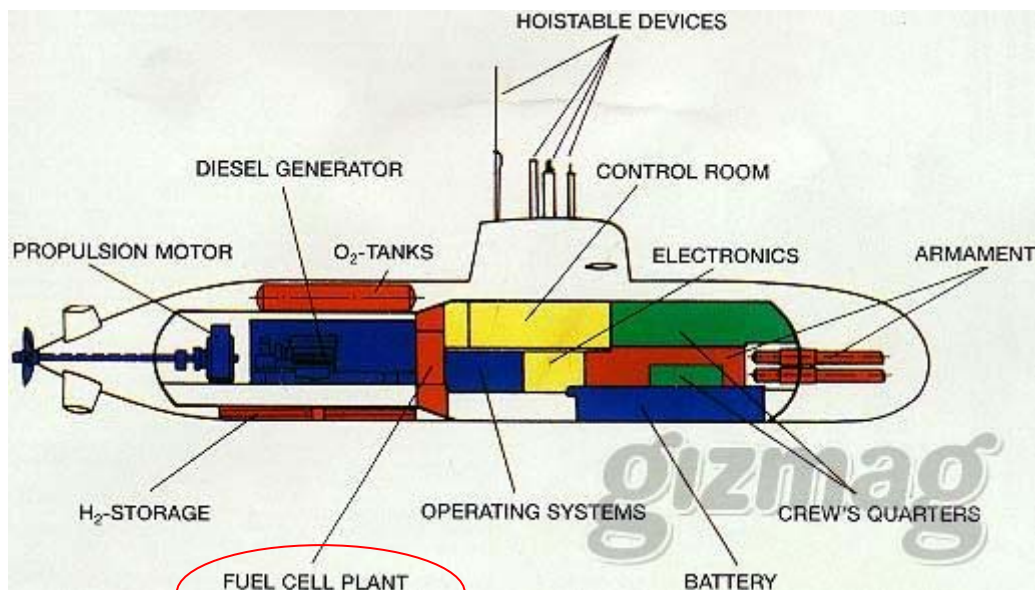
Σχήμα 90. Οι χρήσεις των κυψελών καυσίμου ανάλογα με τα Watt που παράγουν

Η πρώτη κατηγορία αφορά τις κυψέλες καυσίμου που μπορούν αποδώσουν ενέργεια από 10 KW μέχρι πολλά MW. Σήμερα μόνο οι αλκαλικές κυψέλες χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό. Υπάρχουν και διαφωνίες (529-534) ως προς τη κατάσταση του κόστους – απόδοση χρημάτων.



Σχήμα 91

Το ελληνικό υποβρύχιο που κινείται με κυψέλες καυσίμου. (ΥΠ.ΕΘ.Α www.mod.gr)



Hydrogen Powers Greece's First Fuel Cell Submarine

HDW Class 214 submarine



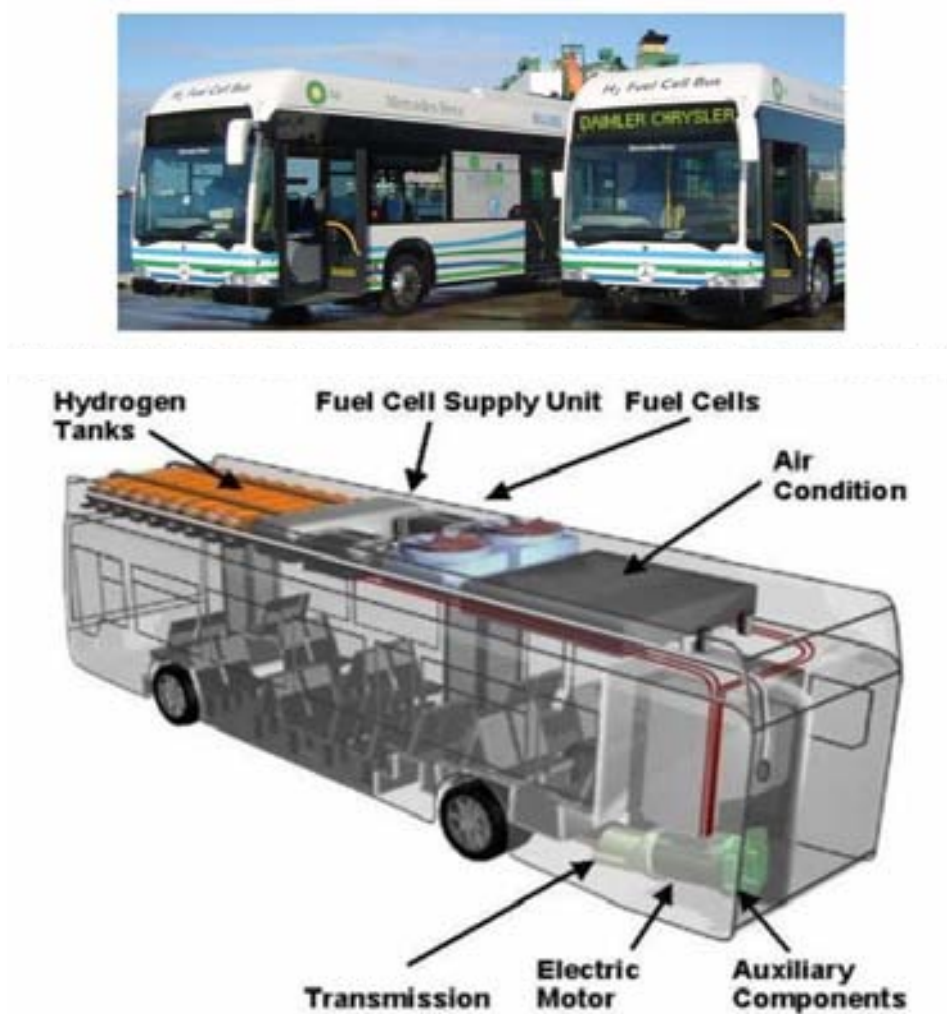
Εικόνα 55. Το ελληνικό υποβρύχιο με κινητήρα κυψελών καυσίμου.(Δεκέμβριος 2006)

Η δεύτερη κατηγορία, ενεργειακά ορισμένη μεταξύ 0,1 και 1kW, αποτελεί την πιο δυναμικά αναπτυσσόμενη αγορά. Αφορά οικιακή ενέργεια ή ενέργεια για την κάλυψη μικρής έκτασης αναγκών. Πρέπει να υπογραμμιστεί εδώ ότι η ελάχιστη περίοδος λειτουργίας θα πρέπει να είναι η πενταετία.



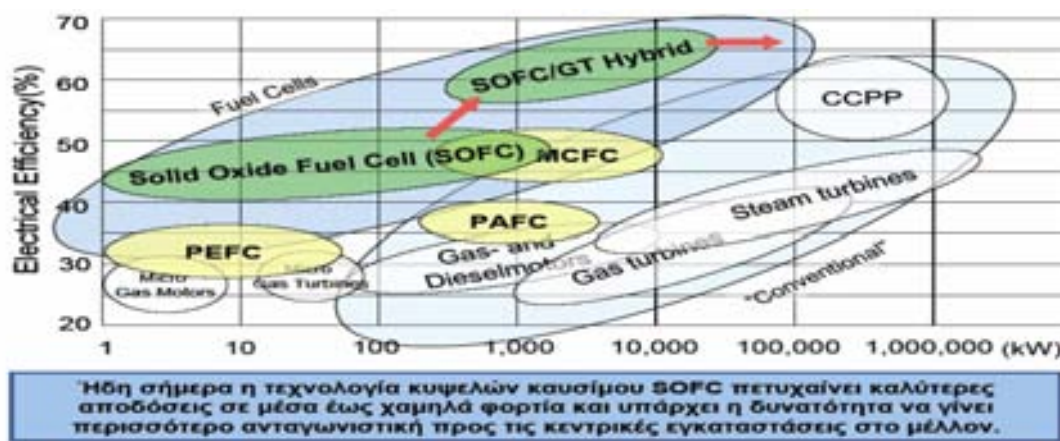
Εικόνα 56. Κυψέλη καυσίμου H_2 της Panasonic για Η/Υ, μικροκυψέλη για Motorola κινητό τηλέφωνο, και αλκοτέστ.

Για προφανείς λόγους οι αυτοκινητοβιομηχανίες στράφηκαν προς την ηλεκτροκίνηση και παρουσίασαν τα πρώτα μοντέλα αυτοκινήτων. Προσεχώς οι μπαταρίες τους με τη βελτίωση της τεχνολογίας θα αντικατασταθούν από κυψέλες καυσίμου.

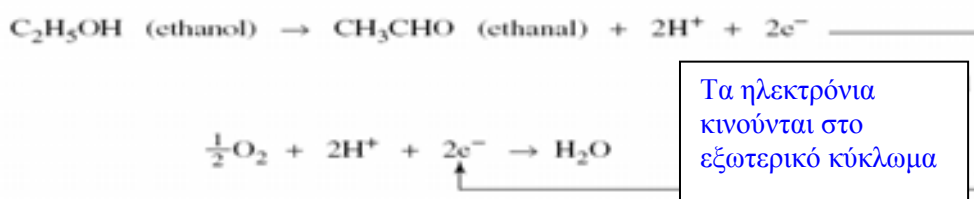


Εικόνα 57. Λεωφορείο κυψελών καυσίμου

Η Φορητή ενέργεια με ισχύ μερικών watt αποτελεί την μεγάλη πρόκληση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μεθανόλη, γεγονός που δίνει την πεποίθηση για βιώσιμη και γρήγορή εφαρμογή. Πολλοί άνθρωποι πιστεύουν ότι το μέλλον στις μικρο-κυψέλες καυσίμου θα καθορίσει ολόκληρη την πορεία των κυψελών καυσίμου



Σχήμα 92. Οι δυνατότητες ενεργειακής απόδοσης των κυψελών καυσίμου σήμερα.



Εικόνα 58. Στο αλκοτέστ η τροχαία χρησιμοποιεί κυψέλη καυσίμου μεθανόλης. Η ιατρική απέδειξε ότι η συγκέντρωση της αλκοόλης στην αναπνοή είναι ευθέως συνδεδεμένη με τα επίπεδα αλκοόλ στο αίμα μας. Η αλκοόλη δεν προλαβαίνει να μετατραπεί προς διοξείδιο του άνθρακα, ωστόσο οξειδώνεται προς αλδεΐδη παράγεται υδρογόνο και ηλεκτρόνια, δηλαδή ρεύμα που μπορεί να μετρηθεί από τη συσκευή αλκοτέστ.

5.8. Η σημερινή πραγματικότητα.

Σε παγκόσμιο επίπεδο οι ΗΠΑ και άλλες Ευρωπαϊκές χώρες έχουν αρχίσει έναν ανταγωνισμό για την εκμετάλλευση των επιδοτήσεων των άλλων κρατών για την ανάπτυξη του υδρογόνου.

Σε επίπεδο κρατών οι ΗΠΑ αποτελούν ακόμη σημείο αναφοράς στην έρευνα και την ανάπτυξη της τεχνολογίας υδρογόνου. Αποτέλεσε μάλιστα προεκλογική δέσμευση των υποψηφίων αρχηγών του κράτους η συνέχιση της έρευνας για το υδρογόνο. Στην Ιαπωνία δημιουργήθηκαν είδη τα μπλοκ των εταιρειών που επενδύουν σε προϊόντα και τεχνολογία υδρογόνου.

Οι αυτοκινητοβιομηχανίες και οι εταιρείες κατασκευής οχημάτων γενικότερα δημιουργούν πρωτότυπα μοντέλα, που κινούνται είτε επικουρικά, είτε καθ' ολοκληρία με υδρογόνο. Εκτιμάται ότι 1/3 το οχημάτων το 2020 θα κινούνται με υδρογόνο.

Ευρωπαϊκή Επιτροπή τα τελευταία χρόνια ενέκρινε κονδύλια για την έρευνα σχετικά την ενσωμάτωση της παραγωγής και της χρήσης του υδρογόνου στην Ευρώπη. Πρωτοπορεί σήμερα η Νορβηγία στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και στο υδρογόνο. Η Ισλανδία στοχεύει στην πλήρη απεξάρτηση της από το πετρέλαιο δημιουργώντας μια ολοκληρωμένη «οικονομία υδρογόνου».



Εικόνα 59. Τα νέα οχήματα σάρωθρα που κινούνται με H_2

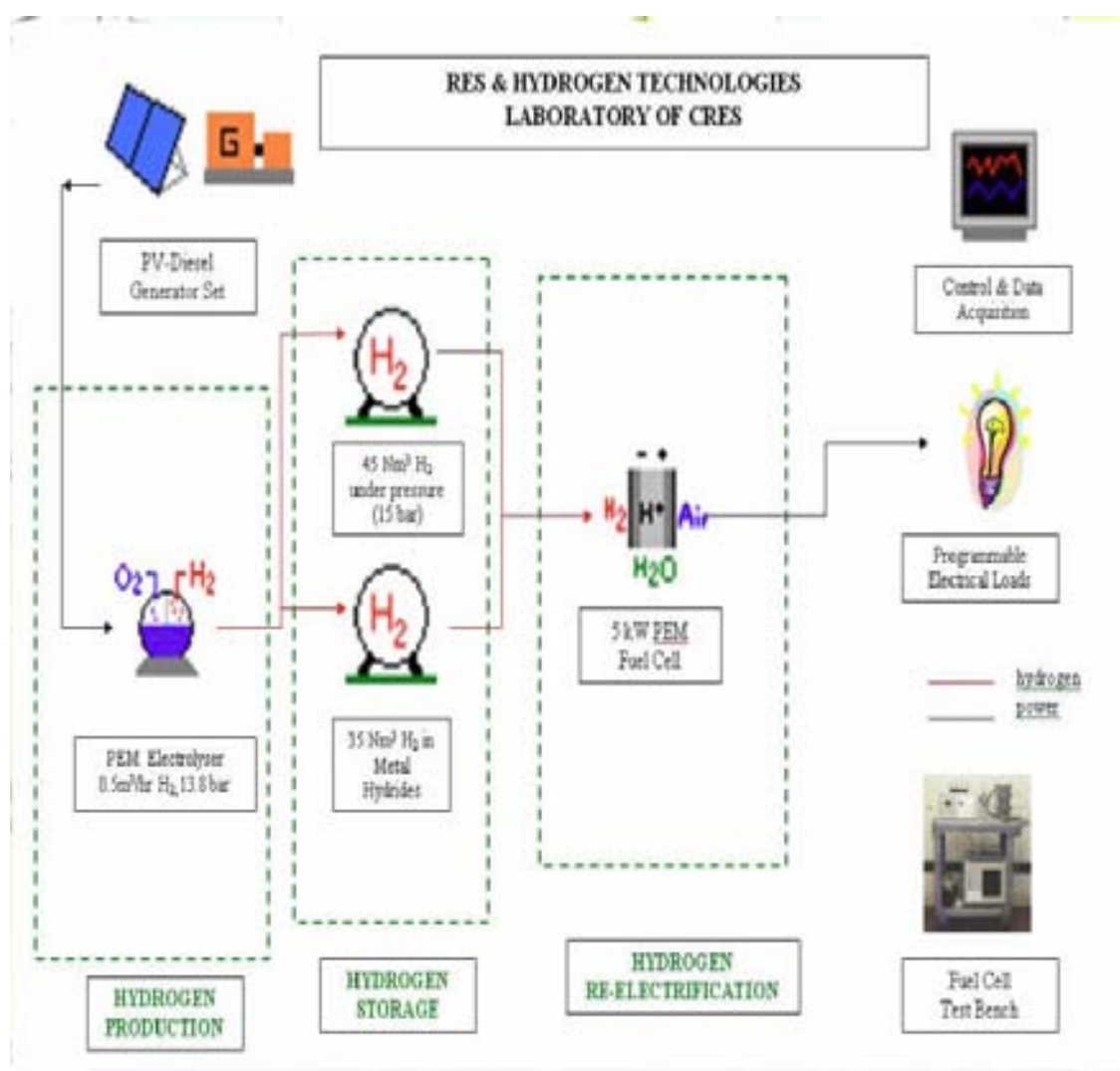


Εικόνα 60. Αεροπλάνα που κινούνται
επικουρικά με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου.



5.8.1. Η ελληνική πραγματικότητα για το υδρογόνο

Η Ελλάδα σήμερα επιδεικνύει μια οικολογική συνείδηση και μια αφύπνιση για την αειφόρο ανάπτυξη. Υπάρχει στην Ελλάδα σε λειτουργία μια PEMFC ισχύος 5KW η τρίτη μεγαλύτερη στα Βαλκάνια στο κέντρο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. (<http://www.cres.gr/kape/index.htm>) Ιδιώτης διατηρεί ήδη μια μικρή εταιρεία κατασκευής οχημάτων υδρογόνου (και μετατροπής), η οποία προωθεί δίκυκλα και μικρά αυτοκίνητα υδρογόνου. (Γιώργος Λάγιος, πρόεδρος και διευθύνων σύμβουλος της «Tropical». www.tropical.gr/). Το πρώτο αυτοκίνητο υδρογόνου στην Ελλάδα δημιουργήθηκε πριν από δέκα χρόνια και δέκα μήνες. Στην Αθήνα λειτουργεί το πρώτο πρατήριο υδρογόνου για οχήματα και ετοιμάζεται δεύτερο στην Θεσσαλονίκη το 2010. Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την νέα αυτή μορφή ενέργειας.



Σχήμα 93. Απεικόνιση του εργαστηρίου χρήσης υδρογόνου στην Αθήνα (ΚΑΠΕ)



Εικόνα 61. Το 1999 παρουσιάστηκε το πρώτο αυτοκίνητο με κυψέλες καυσίμου στην Ελλάδα.

Η πολιτεία προσπαθεί να καλύψει νομοθετικά και με ερευνητικά προγράμματα την υποδομή του υδρογόνου στην Ελλάδα, μέχρις ότου εμφανιστεί η ανάγκη για οικιακή χρήση του οπότε όπως δηλώνουν οι ιθύνοντες το κράτος θα είναι ενεργός επενδυτής στην οικονομία του υδρογόνου όπως άλλωστε έγινε και με το φυσικό αέριο.

Σημαντικό ρόλο για το υδρογόνο θα παίξει το ενδιαφέρον των Ελλήνων και η προσοχή που θα δώσουν για την ασφαλή χρήση του.





1. ΕΡΕΥΝΑ & ΑΝΑΠΤΥΞΗ

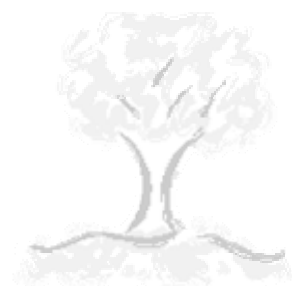
	2001 - GREENSCOOTER Η TROPICAL A.E.B.E. παρουσιάζει το πρώτο στον κόσμο ηλεκτρικό (zero-emission) και λειτουργεί με καθαρές κυψέλες υδρογόνου. Η παρόντα του με έναν κινητήρα είναι παρόμοιο στα 452/ωρόιμα, είναι εξοπλισμένο με καθαρή κυψέλη υδρογόνου 500watt και αυτονομία έως και 150χλμ.		2005 - CITYCAR (2 θέσεων) Στις 19 Μαρτίου 2005 παρουσιάστηκε το «CITYCAR» (2θέσεων) που είναι το πρώτο στην Ευρώπη μικρό δρόμο αυτοκίνητο κίνησης υδρογόνου (fuel cells citycar). Εξοπλισμένο με υδρογόνο που παράχθηκε από ΑΠΕ και είναι το παθιαστικό και «καθαρό» στην Αθήνα αφήνοντας ίχνη, τους περαστικούς, οι οποίοι απορρίπτουν ένα μικρό ποσότητα χωρίς θόρυβο και καυσαέρια. Είναι εντελώς με υδρογόνο.
	2002 - GREENOUTBOARD Η πρώτη στον κόσμο εξωτερική μηχανή που λειτουργεί με καθαρές κυψέλες υδρογόνου. Η χρήση της, με την καθαρή κυψέλη του T4W είναι ιδανική για χρήση της βάρκας στην θαλάσσια αλλά και σε λίμνες που δεν μολύνει καθόλου το νερό.		2006 - CITYCAR (4 θέσεων) Την 1 Μαΐου 2006 παρουσιάστηκε για πρώτη φορά παγκοσμίως το «CITYCAR» (4θέσεων) που είναι το πρώτο στην Ευρώπη μικρό τεταρθέσιο αυτοκίνητο κίνησης υδρογόνου (fuel cells car) χωρίς θόρυβο και καυσαέρια. Είναι εντελώς με υδρογόνο που παράχθηκε από ΑΠΕ.
	2003 - GREENCITYCAR Το πρώτο οδικό αυτοκίνητο που χρησιμοποιείται η τεχνολογία με τις καθαρές κυψέλες υδρογόνου από την εταιρεία μας. Είναι αυτό το όχημα στην πόρτα της Ισπανίας και της, αντίστοιχης προετοιμασίας στην κατασκευή της CityCar (2 & 4 θέσεων). Συνολικιστικό είναι το γεγονός ότι πολλά από τα ηλεκτρονικά του συστήματα υλοποιούνται από έναν φορητό υπολογιστή.		2008 - FUEL CELL CITYCAR Στις 4 Ιουνίου 2008 παραδόθηκε ένα μικρό 2-θέσιο αυτοκίνητο κίνησης υδρογόνου στο Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας Τμήν Παιδαγωγική Ημερα του Περιβάλλοντος του ΚΑΠΕ. Η ΑΔΑ και το αυτοκίνητο αποδόθηκε ο Πρόεδρος της Δημοκρατίας, κ. Κ. Παπούλιας, αλλά και Υπουργός Ανάπτυξης, κ. Χ. Φίλιππος.
	2004 - GREENGEN Η TROPICAL A.E.B.E. παρουσιάζει τον πρώτο στον κόσμο γεννήτορα ηλεκτρικού μέγιστης ισχύος 1.200watt/220V που λειτουργεί με καθαρή κυψέλη υδρογόνου. Βασισμένο στην τεχνολογία υδρογόνου στο Ανάκτορο (2004 & 2005) και εξοπλισμένο με κίνηση.		2009 - HYDROGEN FUEL CELL MINIBUS Ανάπτυξη από την MINEBUS χωρητικότητας 30-35 επιβαίνοντες. Το MINIBUS θα είναι εξοπλισμένο με έναν κινητήρα υδρογόνου-καθαρή κυψέλη (Fuel Cells Engine) και με συστήματα υγρής ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και εξοπλισμό αποθήκευσης του αερίου υδρογόνου. Όλα τα συστήματα θα τοποθετηθούν σε ειδική σκάφη και θα τοποθετηθούν στην όροφη του λεωφορείου.



Εικόνα 62. Η εταιρεία Tropical A.E.B.E. που αναπτύσσει δραστηριότητα στον χώρο της κατασκευής οχημάτων υδρογόνου στην Ελλάδα.



6. Η ασφάλεια κατά την χρήση του υδρογόνου



6. Η ασφάλεια κατά την χρήση υδρογόνου

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από την βιομηχανία τουλάχιστον επί έναν αιώνα (διύλιση, πολλές χημικές διαδικασίες, σαν προωθητικό πυραύλων και αλλού). Η βιομηχανία έχει να επιδείξει αξιόλογη εμπειρία στην ασφαλή διαχείριση επικίνδυνων υλικών, όπου η δραστηριοποίηση εκπαιδευμένου προσωπικού έχει ελαχιστοποιήσει τα ατυχήματα.

Παρόλα αυτά η ευρεία εξάπλωση της χρήσης του υδρογόνου ως μεταφορέα ενέργειας, θα είχε ως αποτέλεσμα την χρήση του από μη εξειδικευμένο προσωπικό, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την ανάγκη για νέους κανόνες και τεχνολογίες ασφαλείας. Σημαντικός παράγοντας που θα επηρεάσει την αποδοχή του υδρογόνου από τον κόσμο αποτελεί η ασφάλεια των εγκαταστάσεων (παραγωγή και αποθήκευση) καθώς επίσης και των εφαρμογών του (οχήματα ή οικιακή χρήση). Οι κίνδυνοι από τη χρήση του υδρογόνου μπορούν να καταταγούν σε κατηγορίες ανάλογα με το εάν απευθύνονται στον άνθρωπο, ή στα υλικά, ή είναι χημικής φύσεως. Αναμφίβολα ο πρωταρχικός κίνδυνος από το υδρογόνο είναι τα αναφλέξιμα ή τα εκρηκτικά μίγματα που σχηματίζει με τον αέρα (4% με O_2 ή αέρα). Στο παρελθόν πολλά ατυχήματα συνέβησαν σε εφαρμογές υδρογόνου με κόστος οικονομικό και κοινωνικό, γεγονός που οδήγησε σε λήψη πρόσθετων μέτρων ασφαλείας στις εγκαταστάσεις υδρογόνου. Η καλή γνώση στην ασφαλή διαχείριση, παραγωγή, μεταφορά, αποθήκευση και χρήση του υδρογόνου μπορεί να σώσει στο μέλλον τις ανθρώπινες ζωές.

6.1. Ατυχήματα.

Στο παρελθόν δεκάδες σοβαρών ατυχημάτων έχουν συμβεί σε βιομηχανίες, αλλά και σε άλλες μονάδες που χρησιμοποιούσαν υδρογόνο. Οι βασικές ομάδες των καταστροφικών αυτών ατυχημάτων αποδόθηκαν σε:

- Αστοχία υλικών ή μηχανισμών
- Φθορά από διάβρωση ή αποσάθρωση υλικών
- Υπέρβαση ορίων αντοχής πίεσης του συστήματος (υπέρ-πίεση)
- Εμφάνιση διείσδυσης σε δεξαμενές αποθήκευσης σε χαμηλές θερμοκρασίες

- Ατμοποίηση του υγρού ξεπερνώντας το σημείο βρασμού με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου του
- Διάτρηση δεξαμενών από σύγκρουση με υλικά ή από θραύσματα από παρακείμενες άλλες εκρήξεις
- Ανθρώπινο λάθος

Το υδρογόνο είναι υπεύθυνο για αξιόλογους κινδύνους όχι μόνο σε εργοστάσια και αποθηκευτικούς χώρους, αλλά και σε εκτός εγκαταστάσεων περιοχές. Σημαντικά παραδείγματα γνωστών ατυχημάτων με καταστροφικές συνέπειες σε ανθρώπινες ζωές και απώλειες περιουσιών είναι σε όλους λίγο ή πολύ γνωστά.

Στις 6 Μαΐου του 1937 στο Lakehurst του New Jersey το αερόπλοιο Hindenburg κατά τη διαδικασία των ελιγμών προσέγγισης κάηκε ολόκληρο σε διάστημα ολίγων λεπτών από σπινθήρα. Οι απώλειες ήταν τριάντα επτά νεκροί οι περισσότεροι από πτώση (πήδηξαν από ύψος τουλάχιστον 50 μέτρων). Μετά από έρευνες αρκετών χρόνων εικάζεται ότι την αρχική σπίθα και την καταστροφή έφερε το κάλυμμα των αερόπλοιων και η άμεση ανάφλεξη του υδρογόνου που βρίσκονταν κοντά στις δεξαμενές καυσίμου.



Εικόνα 63. Το ατύχημα του αερόπλοιου Hindenburg
(6 Μαΐου του 1937 στο Lakehurst του New Jersey)

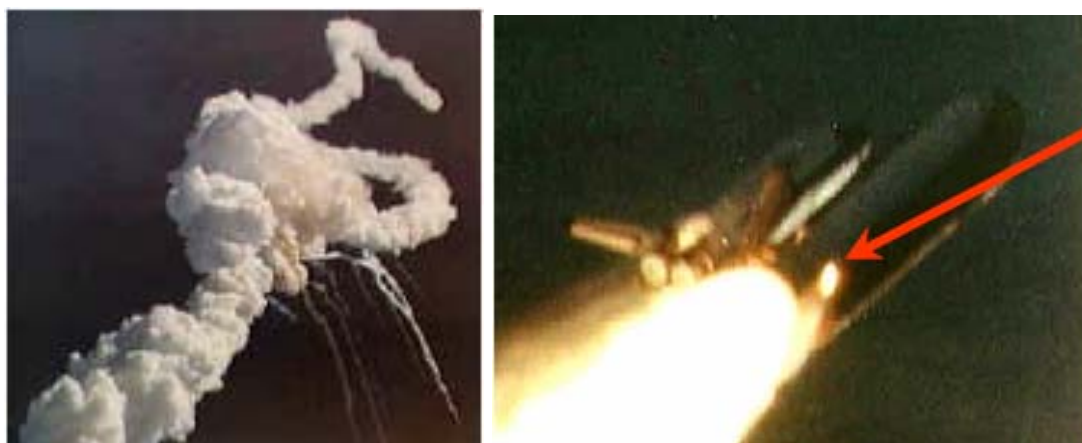
Πίνακας 7. Σύνοψη ατυχημάτων που σχετίζονται με τη χρήση του υδρογόνου

Ατυχήματα οφειλόμενα στη χρήση υδρογόνου

Έτος	ημερομηνία	τοποθεσία	επίσημη αιτία ατυχήματος	θάνατοι τραυματισμοί εκκενώσεις πληθυσμού		
2001	05.01	Oklahoma (trailer), OK, USA	Fire	1	1	15
2001	04.18	Labadie, MO, USA	Fire	NA	NA	NA
2000	09.14	Pardies	Fire and explosion	NA	NA	NA
2000	09.03	Gonfreville-Lorcher	Explosion	—	12	—
1999	05.07	Panipat, India	Fire	5	—	—
1999	04.08	Hillsborough, USA	Fire and explosion	3	50	38
1998	09.15	Torch, Canada	Fire	NA	NA	NA
1998	06.08	Auzouer, Touraine	Explosion and fire	—	1	200
1998	04.25	France	Fire	NA	NA	NA
1996	NA	United States	Explosion and fire of a transmission pipe	—	—	—
1994	NA	Japan	Fire in a desulfurization unit	—	2	—
1993	NA	Russia	Cloud explosion	—	4	—
1992	04.22	Jarrie	Fire	1	2	—
1992	01.18	Pennsylvania, USA	Fire	1	3	—
1992	NA	Japan	Explosion and fire in a refinery hydrogenation unit	9	8	—
1992	01.16	Sodegaura, Japan	Explosion	10	7	—
1992	01.08	Wilmington, USA	Leakage	—	16	—
1992	NA	Hong Kong	Hydrogen explosion in a power plant	2	19	—
1992	NA	U.S. nuclear power plant	Fire and explosion	NA	NA	NA
1991	06.09	Pardies	Fire	NA	NA	NA
1991	02.14	Daesan, Korea	Explosion	—	2	—
1991	10.–	Hamau-Frankfurt, Germany	Explosion	NA	NA	NA
1990	07.25	Birmingham, UK	Fire and gas cloud	—	>60	70,050
1990	04.29	Ottmarsheim	Fire	NA	NA	NA
1989	NA	United States	Pipeline failure and jet fire	7	8	—
1989	10.23	Pasadena, Houston, TX, USA	Explosion	22	100	NA
1988	06.15	Genoa, Italy	Explosion	3	2	15,000
1986	01.28	Challenger, USA	Explosion	7	—	—
1984	05.25	Tempelhof-feld, Germany	Explosion	NA	NA	NA
1984	10.13	Waziers, France	Fire	NA	NA	NA
1980	NA	EU chemical industries	Fire and explosion	NA	NA	NA
1978	06.12	United States	Fire	—	9	—
1975	NA	Ilford, Esses	Explosion	1	—	—
1937	05.06	Hindenburg, Lakehurst, NJ, USA	Fire	36	NA	NA

N/A = δεν υπάρχει επίσημος αριθμός

Στις 28 Ιανουαρίου του 1986 το διαστημικό λεωφορείο Challenger κατά την εκτόξευση του στο ακρωτήριο Canaveral παρουσίασε διαρροή υδρογόνου πολύ κοντά στη έξοδο καυσαερίων με αποτέλεσμα την έκρηξη της ποσότητας του υδρογόνου και τον άμεσο θάνατο επτά αστροναυτών πάνω από τον ουρανό της Florida. Το σημείο διαρροής ήταν τόσο κοντά στην φλόγα που ήταν αναπόφευκτη η έκρηξη ανεξαρτήτως καυσίμου.



Εικόνα 64. Το διαστημικό λεωφορείο Challenger στις 28 Ιανουαρίου του 1986 διακρίνεται η διαρροή.

Έκτοτε όλα τα σκάφη πλέον που ταξιδεύουν στο διάστημα έχουν αυτόματα εκτίναξη της βαλβίδας θαλάμου διακυβέρνησης για την διάσωση του πληρώματος.

Ο κύριος λόγος ανάφλεξης ή έκρηξης του υδρογόνου σε ατυχήματα, σε μονάδες παραγωγής ή αποθήκευσης του είναι η έλλειψη προσοχής από τα συνεργεία κατά την εκτέλεση εργασιών συντήρησης. Σήμερα είναι υποχρεωτικό σε ολόκληρο τον κόσμο τα συνεργεία συντήρησης δεξαμενών αερίων να παρακολουθούν ημερήσια σεμινάρια ασφαλείας εγκαταστάσεων μία φορά τον χρόνο.

Σημαντική πρακτική αποτελεί ότι κάθε ατύχημα μικρό ή μεγάλο δήλωνεται στην διεθνή επιτροπή αναφοράς συμβάντων για το υδρογόνο (Hysafe). Μετά τη διερεύνηση των ατυχημάτων και αφού προσδιοριστούν οι αιτίες, λαμβάνονται επιπλέον μέτρα προστασίας και επιβάλλονται κανόνες ασφαλείας προς αποφυγή του ίδιου ατυχήματος. Επίσης ανάλογα το πόρισμα και την ανακάλυψη κάποιου προβλήματος βελτιώνονται και οι προδιαγραφές των μηχανικών μερών των μηχανημάτων που εμπλέκονται με το υδρογόνο.

6.2. Κίνδυνοι από το υδρογόνο.

Το υδρογόνο είναι ασφαλές (534-539) σε κάθε χημική μορφή του και σε κάθε διαδικασία, αρκεί να τηρηθούν οι προβλεπόμενοι κανόνες. Ίσως η αρνητική δημοσιότητα που συγκέντρωσε κατά διαστήματα δημιούργησε εσφαλμένη εντύπωση.

Το υδρογόνο έχει το μικρότερο σε μέγεθος μόριο και αυτό συμβάλει στην διαμόρφωση των ιδιοτήτων του. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του είναι συμβατές με την χρησιμοποίησή του ως μεταφορέα ενέργειας. Είναι όμως αναγκαίο να γνωρίζουν οι άνθρωποι τις επιπτώσεις που μπορεί να έχει πάνω τους η αλόγιστη και μη ασφαλή χρήση του υδρογόνου.

6.2.1. Βλάβες που προκαλούνται στον άνθρωπο

Το αέριο υδρογόνο είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο και δεν μπορεί να ανιχνευτεί από τις αισθήσεις του ανθρώπου σε οποιαδήποτε αναλογία. Η έλλειψη της ικανότητας του ανθρώπου να το αναγνωρίσει κάνει το υδρογόνο ένα επικίνδυνο ασφυξιογόνο παράγοντα αλλά και ένα αέριο έτοιμο να εκραγεί.

Το υδρογόνο έχει μια σειρά ιδιοτήτων που αποτελούν πλεονέκτημα για την ασφάλεια. Το μόριο του υδρογόνου είναι ελαφρότερο περίπου δεκατέσσερις φορές από τον αέρα και διαχέεται πολύ γρήγορα προς τα πάνω. Περίπου 3,8 φορές γρηγορότερα από την διάχυση του φυσικού αερίου. Όταν διαρρέει στην ατμόσφαιρα διαχέεται ταχύτατα και δεν θέλει πολύ χρόνο για να δώσει μη αναφλέξιμες συγκεντρώσεις.

Το αέριο υδρογόνο είναι δυνατόν να καταλάβει ένα κλειστό χώρο και να απομακρύνει το οξυγόνο (μείωση O_2 κάτω από 19,5% κ.ο.) γεγονός που προκαλεί ασφυξία σε οποίον εισέλθει στο χώρο. Σε μικρές συγκεντρώσεις το υδρογόνο, έως 30% κ.ο., προκαλεί συμπτώματα ασφυξίας (δυσκολία αναπνοής, εξασθένηση αντιδράσεων και μυϊκού συντονισμού). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το H_2 , περίπου 50% κ.ο., οδηγεί σε απώλεια των αισθήσεων και σε θάνατο χωρίς προειδοποίηση. Τα συμπτώματα ασφυξίας εμφανίζονται αργά και το θύμα σπανίως τα αντιλαμβάνεται έγκαιρα, συνήθως είναι πολύ αργά όταν τα συνειδητοποιήσει.

Το υγρό υδρογόνο δεν κινείται προς τα πάνω όταν διαρρέει αλλά παραμένει κοντά στο έδαφος γεγονός που το καθιστά αρκετά επικίνδυνο για ανάφλεξη ή έκρηξη με τα μίγματα που δημιουργεί. Το αέριο υδρογόνο για να αναφλεγεί απαιτεί

τουλάχιστον 5% οξυγόνο και η ταχύτητα διάδοσης της φλόγας εξαρτάται από την θερμοκρασία, την πίεση και την σύνθεση του μίγματος.

Για το LH_2 (κρυογενές υδρογόνο) επιπρόσθετα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι γνωστές προφυλάξεις για τα κρυογενεί υγρά. Οποιαδήποτε επαφή ενός κρυογεννούς υγρού ή παγωμένης επιφάνειας με το δέρμα ή άλλο όργανο του σώματος προκαλεί κρυοπαγήματα βαριάς μορφής ή «ψυχρά» εγκαύματα και γενικότερα υποθερμία.

Έχει παρατηρηθεί ότι ένα κρυογενές υγρό μπορεί να παγώσει εξαεριστήρες και βαλβίδες εξόδου αερίων, γεγονός που επιδεινώνει την επικινδυνότητα του χώρου. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος οι δεξαμενές υδρογόνου κρατούνται κάτω από θετική πίεση προς αποφυγή εισροής αέρα με υγρασία. Επίσης ο αέρας που συναντούν τα μίγματα υγρού υδρογόνου είναι πάντοτε συμπυκνωμένος και ελεύθερος υγρασίας. (540)

Σημαντική διαφορά στην διασπορά του κρυογεννούς υγρού υδρογόνου είναι ότι επειδή είναι πιο πυκνό από τον αέρα δεν διαχέεται άμεσα, αλλά κινείται οριζόντια ή και προς τα κάτω γεγονός που έχει μελετηθεί αρκετά από τα εργαστήρια και τις βιομηχανίες, τα οποία χρησιμοποιούν υδρογόνο. Το γεγονός αυτό προκαλεί πολλά προβλήματα στη ασφαλή χρήση του υγρού υδρογόνου εφόσον είναι δυνατόν να δημιουργήσει στο έδαφος εκρηκτικά ή αναφλέξιμα μίγματα με καταστροφικές συνέπειες για τον άνθρωπο.

Μία ανάφλεξη μίγματος υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει σοβαρά εγκαύματα στο ανθρώπινο δυναμικό που βρίσκεται εκεί κοντά. Ένα έγκαυμα είναι ανάλογο προς τον χρόνο έκθεσης, την θερμαντική ικανότητα, την φλόγα, την επιφάνεια έκθεσης και των συνθηκών περιβάλλοντος, όπως ο αέρας και η υγρασία. Πάντως μια θερμική έκθεση σε ισχύ $0,95 \text{ W/cm}^2$ δεν χρειάζεται παραπάνω από 30 δευτερόλεπτα για να κατακάψει το δέρμα.

Παρομοίως το ωστικό κύμα της έκρηξης υδρογόνου (υγρού-αερίου), μπορεί να προκαλέσει τραυματισμούς από την υπερβολική πίεση. Ρόλο στο μέγεθος του τραυματισμού παίζει η απόσταση και η διάρκεια της έκθεσης του ανθρώπου στο ωστικό κύμα. Θα πρέπει να τονίσουμε ότι σε μία έκρηξη τα θραύσματα των κατεστραμμένων συσκευών μπορούν να μετατραπούν σε βολίδες πυροβόλου όπλου.



Εικόνα 65. Αυτοκινητιστικό ατύχημα με βυτίο υγρού υδρογόνου. (ΗΠΑ)

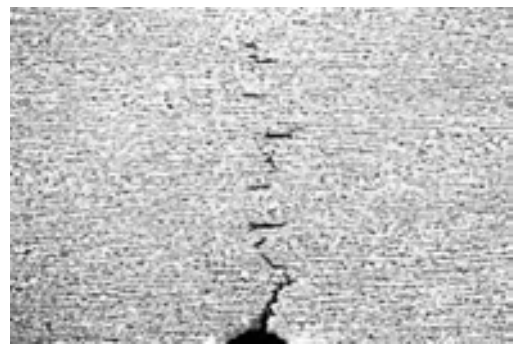


Εικόνα 66. Έκρηξη εγκαταστάσεων υδροποιημένου υδρογόνου στο Mississippi

6.2.2. Φυσική διαβρωτική υποβάθμιση εξοπλισμού

Το υδρογόνο όπως αναφέρθηκε παρουσιάζει το φαινόμενο της διείσδυσης. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες διατηρούμε το υδρογόνο και συγκεκριμένα από την θερμοκρασία και την πίεση. Το υδρογόνο επηρεάζει ανάλογα με την συγκέντρωση του και τον χρόνο έκθεσης σε αυτό κάθε μέταλλο. Ρόλο παίζει η ποιότητα του μετάλλου, η μικρό-κρυσταλλική δομή του και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του. Το υδρογόνο διεισδύει επίσης σε τοίχους (τσιμέντο) και σε πολυμερή, αλλά με διαφορετικούς ρυθμούς. (541)

Το υδρογόνο συνήθως διεισδύει στο εσωτερικό μέρος των αγωγών και αντιδρώντας με τον άνθρακα που περιέχεται στο ατσάλι δημιουργεί ψαθυρούς μεταλλικούς υδρίτες και καταστρέφει τα υλικά. Οι μελέτες (542-545) απέδειξαν ότι η αντοχή των μετάλλων αυξάνεται με την ενδυνάμωση τους σε κράματα. Η θερμοκρασία που εμφανίζεται η μεγαλύτερη διείσδυση είναι μεταξύ 200 - 300 K (δηλαδή -73 με 27°C). Οι εταιρείες κατασκευής υλικών για χρήση υδρογόνου κατασκευάζουν ειδικά μεταλλικά στρωτικά υλικά (συνήθως οξείδια μετάλλων) προς επικάλυψη των μετάλλων και καθυστέρηση της διείσδυσης.



Εικόνα 67. Αγωγός που καταστράφηκε από διείσδυση υδρογόνου.

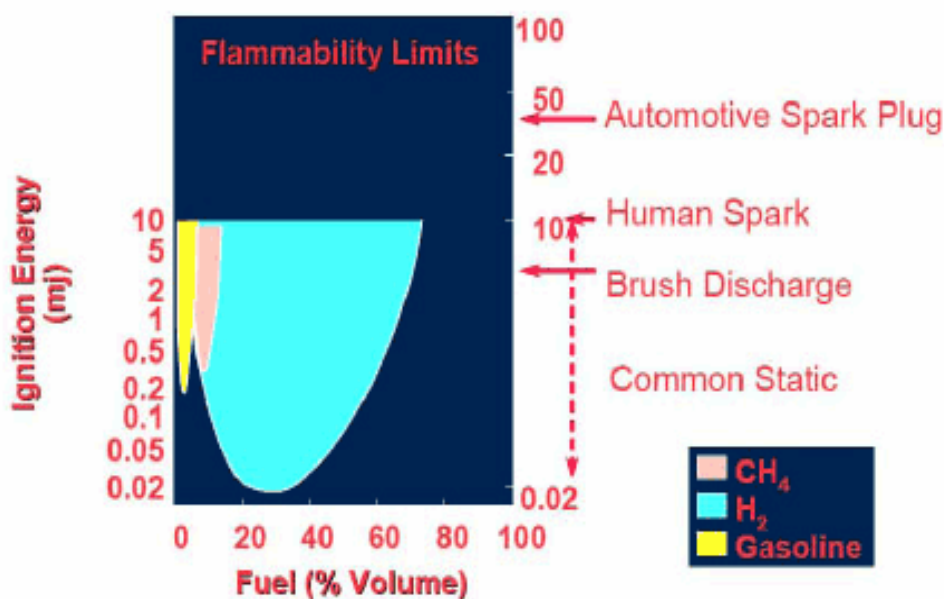
Εκτός από το φαινόμενο της διείσδυσης πρέπει να υπογραμμίσουμε ότι γενικότερα οι κρυογενείς θερμοκρασίες αλλοιώνουν την ευκαμψία και προκαλούν

από μόνες τους ψαθυρότητα στα μέταλλα. Είναι πολύ εύκολο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και με μικρές πιέσεις να τρυπήσει μια δεξαμενή ή να σπάσει μια βαλβίδα εξαερισμού και να προκληθεί ατύχημα με τις γνωστές συνέπειες.

Ένα άλλο θέμα την μηχανικής είναι η συνύπαρξη διαφορετικών κραμάτων ή υλικών με διαφορετικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε πρόβλημα δηλαδή εξελίσσεται η διαφορά στη διαστολή και τη συστολή πλαστικού πολυμερούς (εύρος διαστολής 1-2,5%) μέταλλου (εύρος διαστολής μικρότερο του 1%) κα.

6.2.3. Χημική επικινδυνότητα

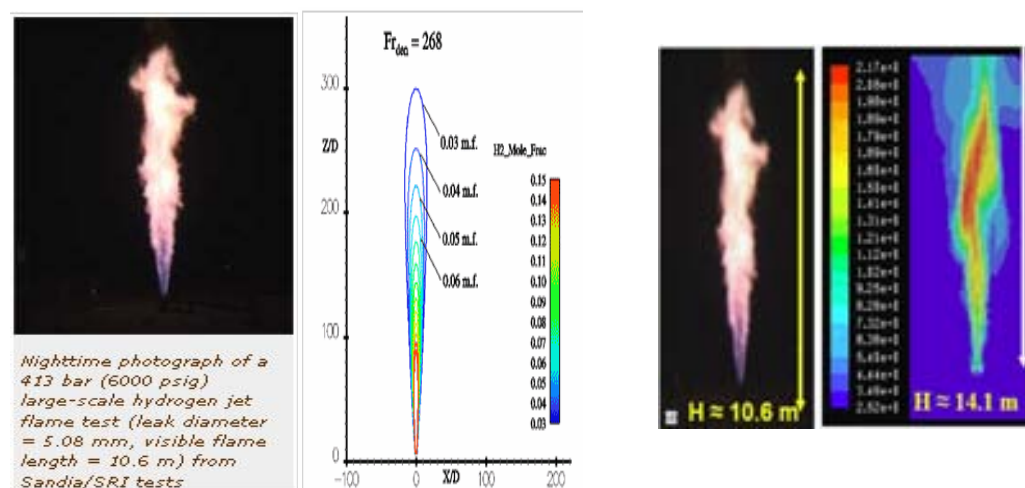
Η σημαντικότερη χημική επικινδυνότητα του υδρογόνου προκύπτει από τα μίγματα που δίνει με τον αέρα και το οξυγόνο (546-551). Συγκεκριμένα το υδρογόνο σε μίγματα από 4% μέχρι 75 % με το οξυγόνο αναφλέγεται με ταχύτατους ρυθμούς. Έχει ελάχιστη θερμοκρασία αυτανάφλεξης 572°C.



Σχήμα 94. Το μεγάλο εύρος αναφλεξιμότητας του υδρογόνου

Γενικά οι εταιρείες προσθέτουν ισόποσες συγκεντρώσεις του υδρογόνου με διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, ήλιο και αργό για την αδρανοποίηση του. Η σειρά αδρανοποίησης του υδρογόνου από τις ενώσεις αυτές είναι CO₂>N₂>He>Ar δηλαδή το αέριο αργό (Ar) το αδρανοποιεί λιγότερο. Σήμερα χρησιμοποιείται και νερό με αρκετά καλές προϋποθέσεις για την αδρανοποίηση του H₂.

Το κενό ασφαλείας για την μη διάδοση της φλόγας για μίγματα του αερίου υδρογόνου με τον αέρα ανάμεσα σε διαδοχικές περιοχές αποθήκευσης κυμαίνεται από 0,075 mm μέχρι 0.6mm. Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή για την αποφυγή ανάφλεξης. Οι εστίες ανάφλεξης για το υδρογόνο μπορεί να είναι φωτιές τσιγάρου, θερμές επιφάνειες ή στατικός ηλεκτρισμός ενός χειριστή.



Εικόνα 68. Η φλόγα υδρογόνου τύπου Jet-fire

Το υδρογόνο εμφανίζει το φαινόμενο της *κατάκαυσης*, το οποίο συμβαίνει όταν σε μία έκρηξη η φλόγα προηγείται του ωστικού κύματος, γεγονός οφειλόμενο στην ταχύτητα καύσης του αερίου. Υπάρχει περίπτωση σε έκρηξη υδρογόνου η φλόγα να συνταξιδεύει με το ωστικό κύμα, γεγονός για το οποίο είναι υπεύθυνη η υψηλή ταχύτητα καύσης του υδρογόνου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *σύγχρονη εκπυρσοκρότηση με φλόγα*. Να αναφέρουμε επίσης ότι η φλόγα του υδρογόνου όταν το αέριο ταυτόχρονα καίγεται και εκτονώνεται μπορεί να έχει δύο μορφές. Εάν η εκτόνωση γίνεται προς σταθερή κατεύθυνση η φλόγα έχει τη μορφή εξόδου μετακαύσης αεροπλάνου τύπου αεριοώθησης jet. (εικόνα 68) Σε περίπτωση μονομιάς και πλήρους εκτόνωσης η φλόγα μπορεί να πάρει την μορφή σφαιρικού σύννεφου τύπου μπάλας (fireball). (Εικόνα 69).

Υπογραμμίζουμε ότι η φλόγα του υδρογόνου έχει μικρότερο θερμικό περιεχόμενο, έχει το κυανό χρώμα του ουρανού και έτσι καθίσταται πρακτικά αόρατη στο ανθρώπινο μάτι. Οι χημικοί ασφαλείας εργοστασίων στην Ελλάδα την ανιχνεύουν με ένα φύλλο χαρτιού, ενώ η παλιά πρόταση ήταν ανίχνευση της φλόγας με μια ψάθινη σκούπα. (αναφλέγεται αμέσως).



fig 5: Hydrogen is very flammable

Εικόνα 69. Σφαιρική φλόγα υδρογόνου (fireball)

Σήμερα σε ολόκληρο τον κόσμο η πυροσβεστική κάνει ασκήσεις για την κατάσβεση φωτιάς υδρογόνου και συχνά μάλιστα κατά τη διάρκεια της νύχτας προκειμένου να εξοικειωθεί με την αόρατη, κατά περίπτωση, την ημέρα φλόγα.



Hydrogen Flame (Revision O, 2001)

Εικόνα 70. Ανίχνευση της παρουσίας φλόγας υδρογόνου με ψάθινη σκούπα



Εικόνα 71. Νυχτερινή άσκηση της πυροσβεστικής για την κατάσβεση φωτιάς υδρογόνου στην Καλιφόρνια ΗΠΑ

6.3. Πιθανοί κίνδυνοι κατά την αποθήκευση του υδρογόνου

Το υδρογόνο όπως αναφέρθηκε είναι άχρωμο άοσμο και ελαφρύτερο από τον αέρα σε κανονικές συνθήκες. Τα μικρά μόρια του διαπερνούν το ατσάλι και τον χυτοσίδηρο είναι σε θέση να δημιουργήσουν μικροδιαρροές και να μειώσουν την αντοχή των υλικών στους αποθηκευτικούς χώρους (552-559) .

Το υδρογόνο αντιδρά βίαια με τα οξείδια όπως οξείδιο του αζώτου, τα αλογόνα και τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με εξώθερμες αντιδράσεις. Ως αέριο

σχηματίζει αναφλέξιμα (4-75% κ.ο.) ή εκρηκτικά μίγματα (15-59% κ.ο.) με τον αέρα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Το υδρογόνο δεν είναι τοξικό, αλλά σε περίπτωση διαρροής είναι σε θέση να προκαλέσει ασφυξία στον άνθρωπο αντικαθιστώντας το οξυγόνο του αέρα. Δεν υπάρχει μέχρι τώρα αναφορά για ρύπανση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα από το υδρογόνο.

6.3.1. Κίνδυνοι στις εγκαταστάσεις αποθήκευσης

Το υδρογόνο συνήθως αποθηκεύεται ως αέριο σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις ή ως υγρό σε χαμηλές θερμοκρασίες και μέτριες πιέσεις. Κίνδυνος από μηχανική έκρηξη για το υδρογόνο εμφανίζεται κατά την περίπτωση υπερθέρμανσης από κάποιο άλλο παράγοντα στην περιοχή (πρωτεύουσα πράξη) η οποία μπορεί να προκαλέσει στο δοχείο φωτιά (δευτερεύουσα πράξη) ή διαρροή με άμεση ανάφλεξη. Τυπικοί παράγοντες ανάφλεξης του υδρογόνου όταν διαρρέει είναι οι ηλεκτροστατικοί σπινθήρες και η φλόγα από γειτονική, πρωτεύουσα φωτιά. Το φαινόμενο της αλυσιδωτής διάδοσης της φωτιάς, που προκαλεί σειρά διαδοχικών περιστατικών ονομάζεται «φαινόμενο ντόμινο». Το φαινόμενο είναι πιο εύκολο να συμβεί στο υγροποιημένο υδρογόνο, όπου η δεξαμενή δεν είναι σχεδιασμένη να αντέχει σε υψηλές πιέσεις και με τη θέρμανση καταπονείται πιο γρήγορα. Το υγρό υδρογόνο με την υπερθέρμανση αποκτά την τάση να εξατμιστεί, αλλά υπάρχει έλλειψη χώρου και έτσι μετατρέπεται σε υπέρθερμο υγρό. Εάν όμως η θέρμανση συνεχιστεί και υπερβεί την κρίσιμη θερμοκρασία του υγρού κατά πολύ, τότε γίνεται έκρηξη με ταυτόχρονη απελευθέρωση φλόγας και ωστικού κύματος από το σημείο, διάτρησης του δοχείου. Βλήματα από την έκρηξη μπορούν να ταξιδεύουν για εκατοντάδες μέτρα, ενώ δημιουργείται σφαιρική φλόγα από έξω προς τα μέσα (fireball), που θα κάψει την γύρω περιοχή.



Σχήμα 95. Τα στάδια έως την έκρηξη δεξαμενής που περιέχει υδρογόνο.

Μερικές φορές είναι αναπόφευκτη η σε χαμηλές θερμοκρασίες αποθήκευση του υδρογόνου (δηλαδή σε υγροποιημένη μορφή) προς περιορισμό του όγκου του. Εφόσον οι θερμοκρασίες αυτές κυμαίνονται κάτω των $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$, τότε η κατάσταση του αερίου χαρακτηρίζεται ως κρυογενής και διαφοροποιείται από την βαθειά κατάψυξη. Οι κρυογενείς συνθήκες προτιμώνται. Έτσι το κρυογονικό H_2 χρησιμοποιείται στην προώθηση των πυραύλων καθώς και στην αποθήκευση, διότι είναι βολικό και οικονομικό. Σημαντικό σημείο αποτελεί και εδώ η κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία δεν μπορεί να παραμείνει υγρό το υδρογόνο εφαρμόζοντας μόνο πίεση. Στην πραγματικότητα το υδρογόνο διατηρείται υγροποιημένο σε θερμοκρασίες εξαιρετικά χαμηλές κάτω από $-240,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ και σε συγκεκριμένες πιέσεις 20-30 bar. Σημαντικοί κίνδυνοι από την κρυογενή αποθήκευση υδρογόνου είναι οι εξής:

- Η διείδυση του υδρογόνου στα μέταλλα και τα υλικά που το περιβάλλουν κατά την μετακίνηση του στους σωλήνες και στις δεξαμενές αποθήκευσης. Εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών τα υλικά αποθήκευσης

παρουσιάσουν μία ευπάθεια και μια ακαμψία, η οποία επιτείνεται από το διαβρωτικό υδρογόνο.

- Σε περίπτωση διαρροής υγροποιημένου υδρογόνου δημιουργούνται από την εξάτμιση του τεράστια αναφλέξιμα σύννεφα και γι' αυτό οι συνέπειες από την φωτιά υγροποιημένου υδρογόνου είναι πάντοτε πολύ μεγαλύτερες σε έκταση από αυτές του συμπιεσμένου υδρογόνου. (Ένα (1) λίτρο υγροποιημένου υδρογόνου αποδίδει οκτακόσια εβδομήντα πέντε (875) λίτρα αερίου H_2).



Εικόνα 72. Απομεινάρια από την έκρηξη υδρογόνου σε εργοστάσιο στο Detroit

- Η εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία προκαλεί όλες τις γνωστές συνέπειες εάν έρθει σε επαφή μαζί της το ανθρώπινο σώμα. (κρυοπαγήματα, ψυχρά εγκαύματα).
- Το νέφος του αερίου που θα δημιουργηθεί επειδή το υγροποιημένο υδρογόνο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από τον αέρα, δεν θα εξατμιστεί προς τον ουρανό, αλλά θα παραμείνει στην περιοχή και θα παρατείνει τον κίνδυνο πυρκαγιάς.

6.3.2. *Κίνδυνοι κατά την μεταφορά*

Το υδρογόνο κατά την μεταφορά και την μεταφόρτωση από μονάδες παραγωγής ή σταθμούς ανεφοδιασμού χρειάζεται να συμπιεστεί σε υψηλές πιέσεις (περίπου 400 bar) εξαιτίας του χαμηλού περιεχομένου ενέργειας ανά μονάδα όγκου. Εκτός όμως από το θέμα του όγκου το υδρογόνο έχει την μεγαλύτερη αναλογία ενέργειας – βάρους πλεονέκτημα όμως που αναιρείται από αναγκαία χρήση βαρειών δοχείων αποθήκευσης και των βοηθητικών υλικών υποδομής τους. Έτσι τα περισσότερα συστήματα μεταφοράς υδρογόνου (κινούμενη αποθήκευση) είναι ογκωδέστερα και βαρύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα των υγρών καυσίμων, όπως η βενζίνη ή το πετρέλαιο. Το υγρό υδρογόνο κατά την μεταφορά του παρουσιάζει τους παρακάτω κινδύνους:

- Σε περίπτωση διαρροής καυσίμου H_2 υπάρχει τεράστια πιθανότητα φωτιάς. Σε περίπτωση φωτιάς βέβαια το υδρογόνο καίγεται με κρότο και καταναλώνεται σαφώς πιο γρήγορα από τους υδρογονάνθρακες. Η διαρροή μπορεί να συμβεί εξαιτίας της καταστροφής μιας βαλβίδας λόγω της διάβρωσης των τοιχωμάτων της δεξαμενής, ή από την ψαθυρότητα του μετάλλου λόγω διεύδυσης.
- Στο υδρογόνο δεν μπορούν να προστεθούν δύσσομες ουσίες (μερκαπτάνες) διότι αυτές δεν διαχέονται το ίδιο γρήγορα με το υδρογόνο και δηλητηριάζουν τις κυψέλες καθώς δυσλειτουργούν ως ακαθαρσίες.
- Το υδρογόνο έχει μικρό και ελαφρύ μόριο που διαχέεται ταχύτατα, οπότε καταλαμβάνει τους κλειστούς χώρους του οχήματος ή του χώρου στάθμευσης με αποτέλεσμα να δημιουργεί επικίνδυνες συνθήκες για πυρκαγιά ή για έκρηξη. Το πρόβλημα επιτείνεται από την χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης του υδρογόνου σε σχέση με τα άλλα υγρά καύσιμα. Επιβάλλεται ασφαλώς το όχημα να έχει εξαερισμό προς άμεση απομάκρυνση του υδρογόνου σε περίπτωση διαρροής του.



Different Risk Between Hydrogen and Gasoline (Catherine E)

Εικόνα 73. Ίση ποσότητα υδρογόνου και βενζίνης εάν αναφλεγούν σε όχημα τότε το υδρογόνο καταναλώνεται σαφώς γρηγορότερα. Κάτω η φλόγα του υδρογόνου με χρώμα αυτό του ουρανού.

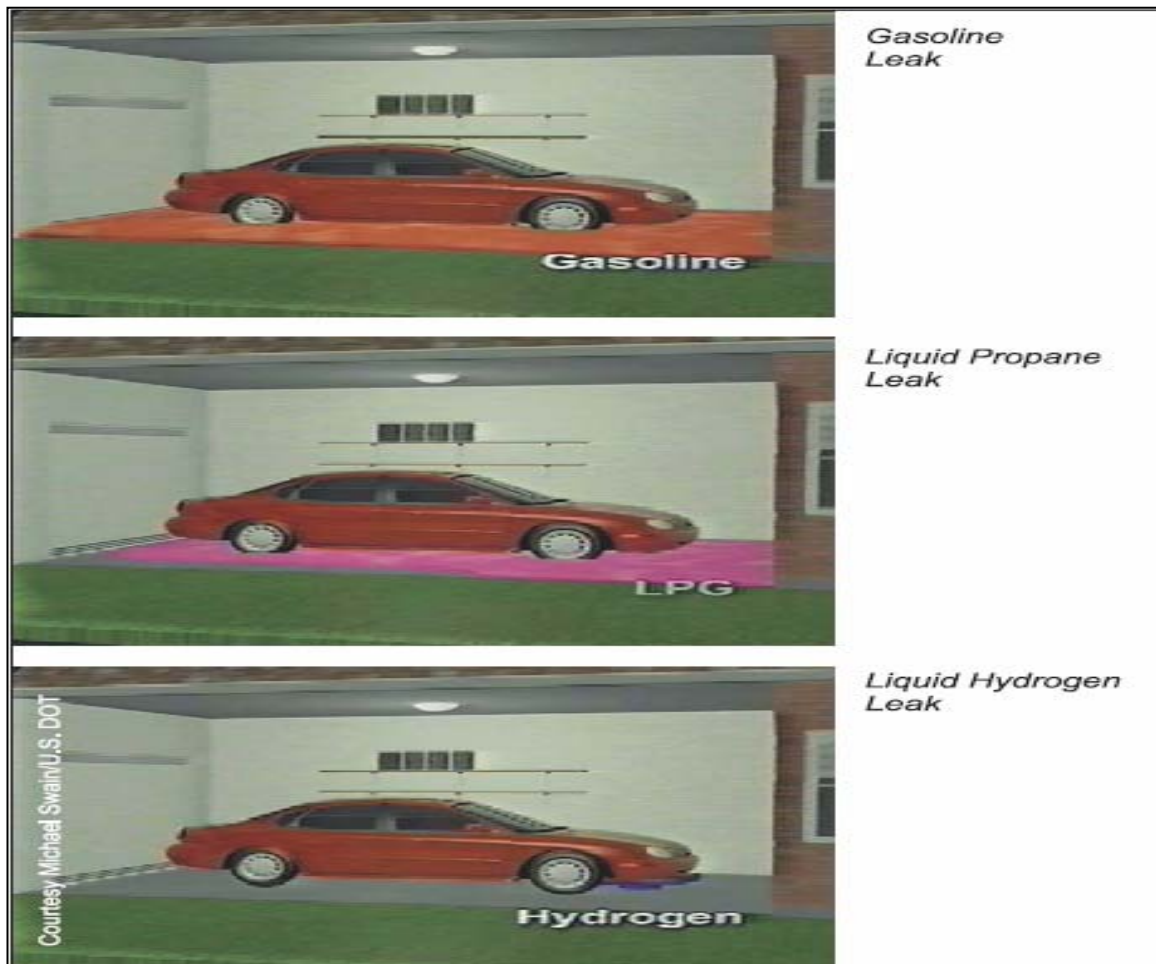


- Η φωτιά σε δεξαμενή υδρογόνου δεν μπορεί να σβήσει με τους κοινούς πυροσβεστήρες ξηράς σκόνης (Halogen 1211 για υγρά καύσιμα), αλλά η δεξαμενή θα πρέπει να ψύχεται με νερό, έως ότου καεί το υδρογόνο, καθόσον τα θραύσματα από έκρηξη έστω και μικρής ποσότητας αερίου H_2 θα έχουν ολέθριες συνέπειες.
- Έκρηξη αερίου μπορεί να γίνει και στο χώρο της κυψέλης καυσίμου διότι στην κυψέλη τα δύο αέρια (O_2 και H_2) χωρίζονται με μια λεπτή πολυμερή μεμβράνη (20-30 μm).

- Αδέξιος χειρισμός ή σύγκρουση ή ακόμη αστοχία του κατασκευαστή μπορούν να προκαλέσουν διάτρηση της δεξαμενής με τις ίδιες ολέθριες συνέπειες.

Είναι λοιπόν σημαντικό, η χρήση του υδρογόνου να φτάσει τα επίπεδα ασφαλείας των οχημάτων βενζίνης ή φυσικού αερίου.

Η τυχούσα διαρροή υδρογόνου σε χώρους στάθμευσης (σχήμα 96) όπου δεν υπάρχει εξαερισμός δημιουργεί προϋποθέσεις για έκρηξη ή φωτιά εντός τους. Η βενζίνη και το υγροποιημένο φυσικό αέριο θα διασπαρούν στο πάτωμα του χώρου στάθμευσης και θα παραμείνουν σε υγρή μορφή το υδρογόνο θα καταλάβει ολόκληρο τον χώρο σε αέρια πλέον μορφή και θα δημιουργήσει εκρηκτικό ή αναφλέξιμο μίγμα. Εκεί είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται οι ανιχνευτές υδρογόνου.



Σχήμα 96. Προσομοίωση διαρροής υγρών καυσίμων σε χώρο στάθμευσης.

6.4. Ανίχνευση του υδρογόνου

Το υδρογόνο ως γνωστό δημιουργεί αναφλέξιμα μίγματα με το οξυγόνο σε αναλογία από 4,7 έως 93,6 %. Έχει μικρό όριο αναφλεξιμότητας περίπου επτά φορές μικρότερο από αυτό του μεθανίου. Το υδρογόνο έχει το μικρότερο μόριο και την μεγαλύτερη ικανότητα διάχυσης από όλα τα αέρια και μπορεί να δημιουργήσει εκρηκτικά μίγματα. Είναι πολύ σημαντικό ένας ανιχνευτής υδρογόνου να έχει μεγάλο εύρος ανίχνευσης από (1-99%) για την εφαρμογή του. Όλοι αυτοί οι λόγοι κάνουν την διαρροή υδρογόνου επικίνδυνη και την ανίχνευση του μια πολύ σημαντική προφύλαξη. (560)

6.4.1. Βασικές αρχές – ιχνηλατήσεις (μεθοδολογία- μηχανισμοί)

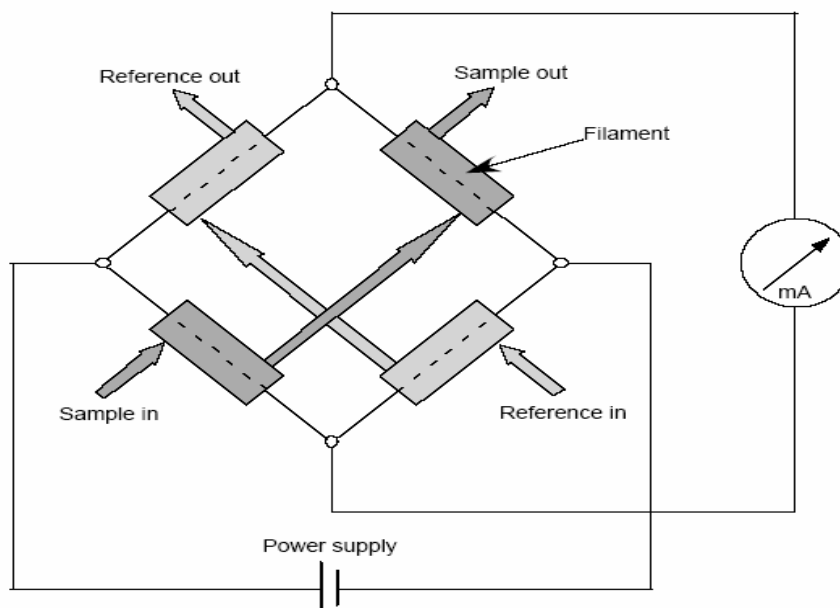
Η φλόγα του υδρογόνου είναι χαμηλής θερμικής ισχύος, έτσι είναι σημαντικό ο ανιχνευτής να μπορεί να προλάβει την φωτιά πριν εκδηλωθεί. Ο οποιοσδήποτε ανιχνευτής υδρογόνου για να είναι αξιόπιστος θα πρέπει να συγκεντρώνει κάποια χαρακτηριστικά, ώστε να μπορέσει να γίνει αποδεκτός από τις μονάδες διαχείρισης υδρογόνου. Τα βασικότερα χαρακτηριστικά ενός ανιχνευτή για το υδρογόνο είναι: (561-566)

- Η ανίχνευση του υδρογόνου να είναι εφικτή στο δυνατόν μεγαλύτερο εύρος συγκέντρωσης. Επίσης να μπορεί να ανιχνεύσει το υδρογόνο στον αέρα, μαζί με άζωτο, ή σε οποιαδήποτε άλλη ένωση. Να μην επηρεάζεται από την φυσική κατάσταση του μίγματος. (Υγρή –αέρια).
- Να έχει γρήγορη ανταπόκριση σε περίπτωση διάγνωσης υδρογόνου. Επειδή το υδρογόνο δημιουργεί πολύ εύκολα επικίνδυνα μίγματα, είναι σημαντικό να μπορεί να ανταποκριθεί γρήγορα στις μεταβολές της συγκέντρωσης. Σε περίπτωση χρήσης ανιχνευτή σε σύστημα σωληνώσεων συνεχούς ροής είναι απαραίτητη η σωστή τοποθέτηση του πάνω σε κεντρικό σωλήνα σε ύψος περίπου όσο το 1/3 της διαμέτρου του σωλήνα. Εκεί θα μπορεί, όπως αναφέρεται(567) να ελέγχει την πραγματική ροή του αερίου και όχι σε κάποιο σημείο στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα.
- Οι ανιχνευτές υδρογόνου θα πρέπει να έχουν διάρκεια ζωής ανάλογα με την χρήση της συσκευής που απευθύνονται. Για έναν ανιχνευτή είναι σημαντικό

να μπορεί σε περίπτωση βλάβης να αντικατασταθεί εύκολα και γρήγορα χωρίς να παρεμποδίζεται η λειτουργία της μονάδας διαχείρισης του υδρογόνου. Οι ανιχνευτές σε μεγάλες μονάδες παραγωγής υδρογόνου έχουν διάρκεια ζωής τουλάχιστον δέκα χρόνια (αέριοι χρωματογράφοι, φασματογράφοι μάζας). Οι ανιχνευτές χρειάζονται βαθμονόμηση σε καθημερινή βάση, λόγω της απαιτούμενης μεγάλης ακρίβειας.

- Σοβαρό θέμα στην ανίχνευση αποτελεί η αξιοπιστία της συσκευής. Ένας ανιχνευτής υδρογόνου θα πρέπει να δίνει ακριβείς τιμές για το υδρογόνο και να μην οδηγεί σε λάθος προειδοποιήσεις. Δηλαδή να μπορεί να έχει επαναληψιμότητα τιμών σε επαναλήψιμες συγκεντρώσεις και μεγάλη διακριτική ικανότητα του αερίου. Με τον όρο *διακριτική ικανότητα* του ανιχνευτή εννοούμε την διαφορετική τιμή, που μπορεί να αναγράφει η συσκευή για μικρότερες διαφορές στις τιμές συγκέντρωσης $\pm 0,0001\%$.
- Τα βιομηχανικά προϊόντα υπάγονται πάντοτε στον νόμο του κόστους. Το κόστος αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την χρήση των ανιχνευτών υδρογόνου. Με την έννοια κόστος αναφερόμαστε στο σύνολο της τιμής μιας συσκευής για αγορά, εγκατάσταση και συντήρηση της. Έτσι για όργανα ακριβείας οι τιμές ξεκινούν από 10000 € (Ευρώ) και μπορούν να περάσουν και τις 100.000 € (Ευρώ), εάν αναφερθούμε σε αέριους χρωματογράφους δεύτερης γενιάς.

Εάν προστεθεί και το κόστος λειτουργίας ειδικά εκπαιδευμένου προσωπικού, το οποίο είναι υπολογίσιμο και όχι μικρό, τα έξοδα ανεβαίνουν περισσότερο. Επίσης τα ακριβά όργανα δεν έχουν μέχρι σήμερα άμεση ανταπόκριση σε αποτελέσματα, αλλά απαιτούν περίπου δέκα λεπτά ανά μέτρηση. Έτσι με μέσο όρο έξι μετρήσεις την ώρα δεν καλύπτεται το κόστος λειτουργίας τους στην βιομηχανία. Εμφανίστηκαν τελευταία κάποιοι μετρητές υδρογόνου, χαμηλότερης ακρίβειας, αλλά ταχύτατης σχεδόν άμεσης απόκρισης σε τιμή υδρογόνου. Οι τιμές τους είναι φθηνές περίπου (50 – 100 €) έως εκατό Ευρώ. Η αξιοπιστία μιας τέτοιας συσκευής δεν είναι μεγάλη, αλλά ο χρόνος είναι σημαντικός παράγοντας στην βιομηχανία και στο εμπόριο.



Σχήμα 97. Ανιχνευτής υδρογόνου θερμικής αγωγιμότητας.

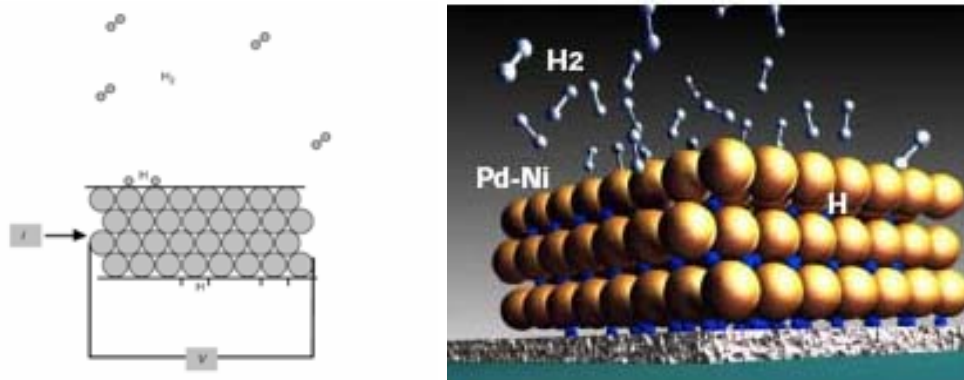
Σημείωση: Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας συγκρίνει την τιμή της θερμικής αγωγιμότητας ενός δείγματος (άμεση σχέση με την συγκέντρωση) με την τιμή της αγωγιμότητας ενός δείγματος αναφοράς και μπορεί να αποδώσει με ακρίβεια την συγκέντρωση υδρογόνου στο δείγμα. (Χρόνος ανάλυσης δείγματος 15 λεπτά)

6.4.2. Ανιχνευτές υδρογόνου σε στερεά φάση.

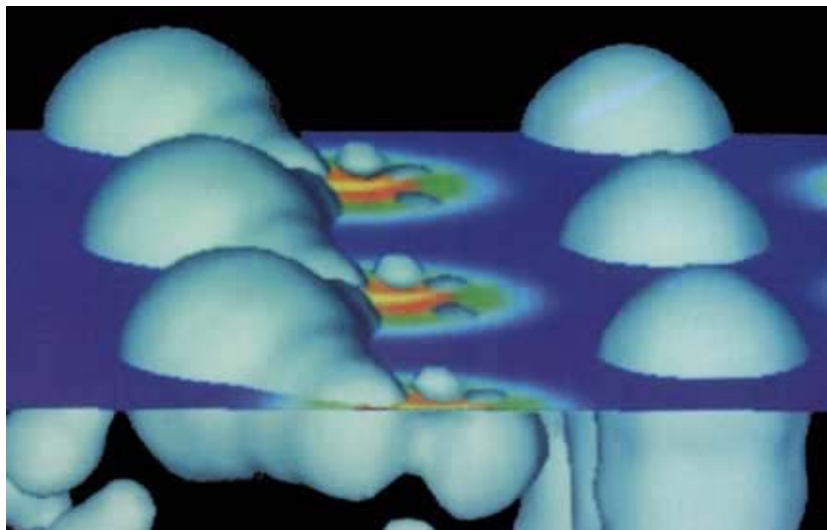
Σήμερα με την εξέλιξη της τεχνολογίας έχουν αναπτυχθεί διάφοροι ανιχνευτές υδρογόνου. Οι παραδοσιακοί ανιχνευτές υδρογόνου που χρησιμοποιούνται ακόμα στην βιομηχανία είναι φασματογράφοι μάζας, αέριοι χρωματογράφοι, ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας και ανιχνευτές καταλυτικών σφαιρών. Οι ημιαγωγοί οξειδίων και οι καταλυτικές σφαίρες είναι πολύ διαδεδομένοι σε τεχνολογίες στερεάς κατάστασης. Αυτοί οι καταλύτες λειτουργούν σε θερμοκρασίες 300 °C για να ενεργοποιήσουν επιφανειακές αντιδράσεις, οι οποίες αναδεικνύουν την ανίχνευση του υδρογόνου. Οι ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές και αυτοί των καταλυτικών σφαιρών όπως και οι ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας λειτουργούν αποτελεσματικά παρουσία οξυγόνου. (568-587)

Η περισσότερο αποτελεσματική και εντελώς νέα τεχνολογία περιλαμβάνει χρήση παλλαδίου. Οι ανιχνευτές παλλαδίου σήμερα κερδίζουν συνεχώς τμήματα της αγοράς, γιατί καλύπτουν τρεις βασικούς τομείς του ελέγχου. Οι ανιχνευτές παλλαδίου έχουν μεγάλη ευαισθησία ως προς το υδρογόνο, δηλαδή μπορούν να το ανιχνεύσουν σε πολύ ελάχιστες συγκεντρώσεις. Έχουν επίσης εξειδίκευση και επιλεκτικότητα ως

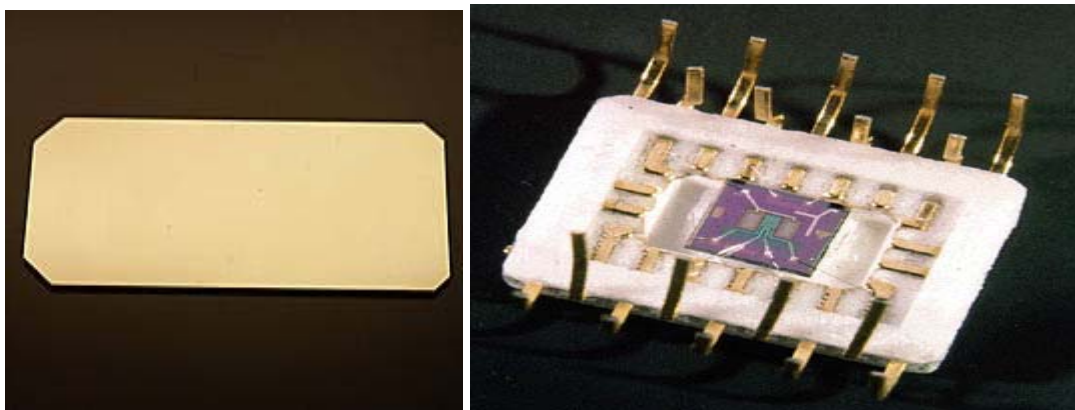
προς το υδρογόνο, γεγονός που τους καθιστά αξιόπιστο εργαλείο στη διαχείριση του υδρογόνου.



Σχήμα 98. Η διαδικασία απορρόφησης υδρογόνου σε ανιχνευτή παλλαδίου τύπου λεπτής ταινίας .



Εικόνα 74. Εικόνα μικροσκοπίου, απορρόφηση υδρογόνου σε ανιχνευτή παλλαδίου



Εικόνα 75. Ανιχνευτής μεμβράνης παλλαδίου και νανοανιχνευτής παλλαδίου

6.4.3. Σύγχρονοι βιομηχανικοί ανιχνευτές σε εργοστάσια και πρατήρια ανεφοδιασμού.

Η ανάγκη να γνωρίζουμε την ακριβή ποσότητα υδρογόνου σε διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες είναι πολύ μεγάλη και διαχρονική. Από την υδρογόνωση μέχρι τα καύσιμα των πυραύλων και μέχρι την φαρμακευτική βιομηχανία, αναλύοντας μερικές εφαρμογές βλέπουμε τα εξής:(590-604)

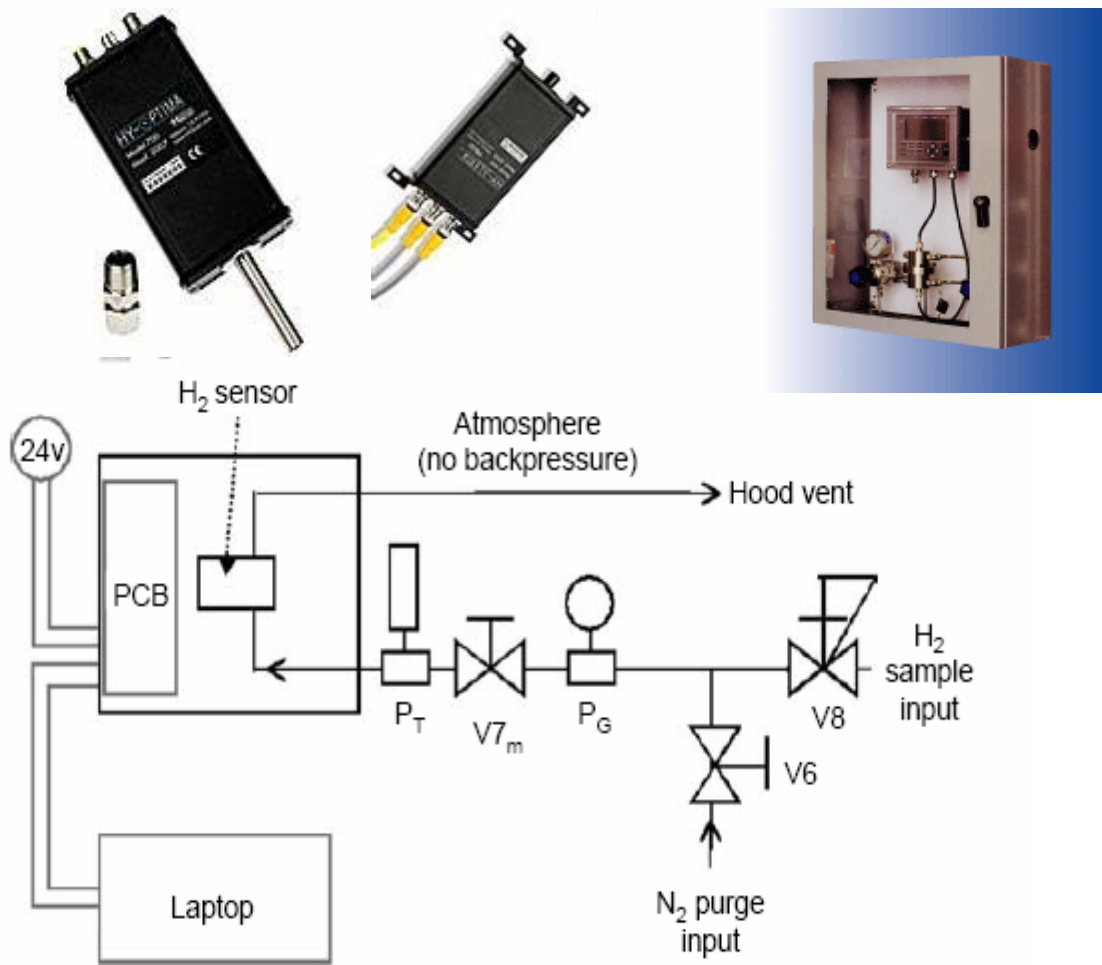
- Στην βιομηχανία τροφίμων η υδρογόνωση ακόρεστων ελαίων είναι μια πολύ παλιά βιομηχανική κατεργασία. Εφαρμόζεται η τεχνική της κατεργασίας με περίσσεια υδρογόνου, γεγονός που υπερκαταναλώνει το αέριο. Με την παρουσία ενός μετρητή ανιχνευτή η ποσότητα H_2 , που χρησιμοποιείται, μπορεί να ελαττωθεί σε λιγότερη από την μισή.
- Στην παραγωγή αλουμινίου το υδρογόνο παράγεται μαζικά από την αντίδραση του αλουμινίου με την υγρασία. Σε περίπτωση που παραμένει στο διάλυμα περίσσεια υδρογόνου το μέταλλο που δημιουργείται το απορροφά, γίνεται πορώδες και υποβαθμίζει τις ιδιότητες του. Δυστυχώς σήμερα γίνεται έμμεση ανάλυση με την εκχύλιση του μείγματος με αέριο άζωτο και τη μέτρηση στο άζωτο του υδρογόνου. Η διαδικασία που απαιτεί τουλάχιστον είκοσι λεπτά και ακριβά μηχανήματα όπως φασματογράφο μάζας ή αέριο χρωματογράφο. Σήμερα οι νέοι ανιχνευτές υπολογίζουν την τιμή του υδρογόνου στο άζωτο, αλλά δεν υπάρχει συσκευή άμεσου υπολογισμού του υδρογόνου στο οξείδιο του αλουμινίου.



Εικόνα 76. Σύγχρονος ανιχνευτής υδρογόνου

- Η συγκέντρωση του υδρογόνου στον ατμοσφαιρικό αέρα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα, όπου ένας ανιχνευτής υδρογόνου μπορεί να σώσει και ζωές εάν προειδοποιήσει για εκρηκτικά μίγματα. Όμως σημαντικότερο ρόλο παίζει η παρουσία ανιχνευτών υδρογόνου στην κατασκευή ατσαλιού, όπου η

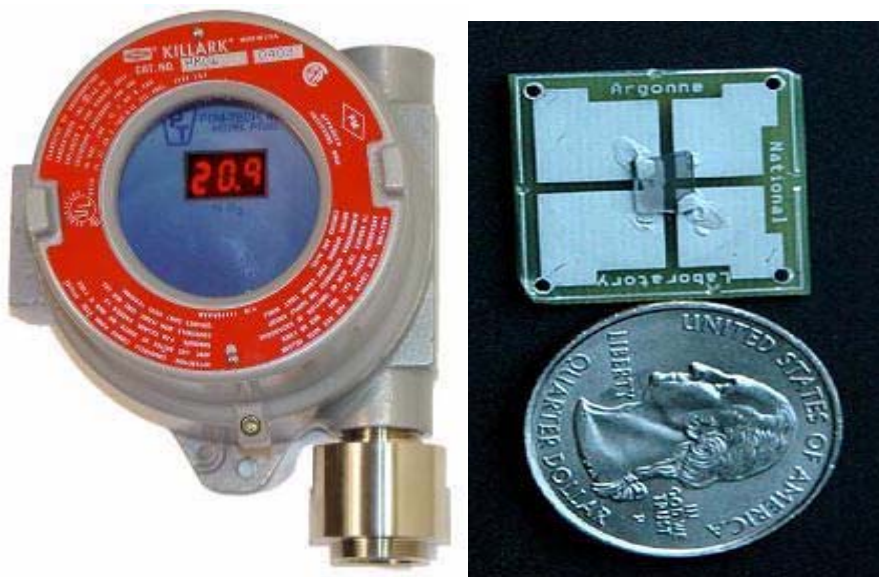
βιομηχανική ατμόσφαιρα της αντίδρασης παίζει ρόλο. Επίσης εκεί που εφαρμόζεται αναγωγική απομάκρυνση των υπολειμμάτων ξένων προσμίξεων, καθοριστικό ρόλο μπορούν να παίξουν οι ανιχνευτές υδρογόνου, ώστε να μην γίνεται υπερκατανάλωση του. Οι καινούργιοι ανιχνευτές υδρογόνου αποδίδουν σε πραγματικό χρόνο την συγκέντρωση του και συνδέονται απευθείας με το σύστημα ελέγχου της ατμόσφαιρας της αντίδρασης προς εξισορρόπηση της διαδικασίας.



Σχήμα 99. Βιομηχανική ανίχνευση υδρογόνου σε πραγματικό χρόνο

- Ανάγκη για προσδιορισμό της ποσότητας του υδρογόνου υπάρχει στην φαρμακευτική βιομηχανία. Εκεί η υδρογόνωση αλλά και όλες οι διαδικασίες, απαιτούν πιστοποιημένη ακρίβεια και δεν χωρούν λάθη. Περίπου το 20% των φαρμακευτικών σκευασμάτων χρησιμοποιούν για την παραγωγή τους υδρογόνο, γεγονός που αποδεικνύει την ανάγκη για αξιόπιστους ανιχνευτές.

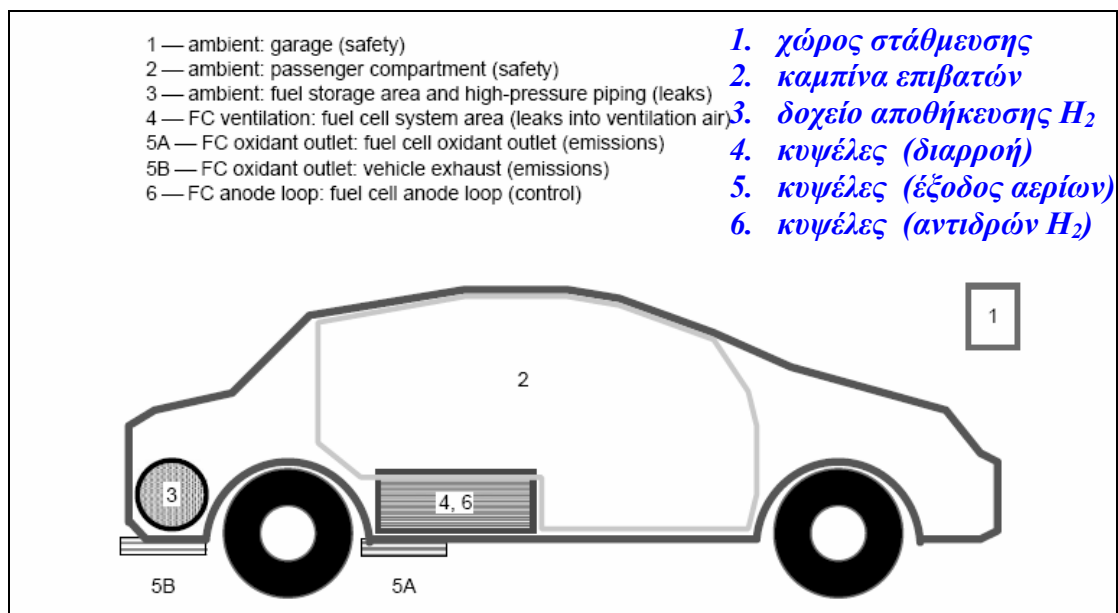
- Η πετροχημική βιομηχανία χρησιμοποιεί την υδρογόνωση στην προσπάθεια της να βελτιώσει κάποιους υποβαθμισμένους υδρογονάνθρακες και να τους προωθήσει στην αγορά των πετροχημικών. Η υδρογόνωση γίνεται με παρουσία περίσσειας υδρογόνου σε υψηλή πίεση. Σήμερα δημιουργήθηκαν ανιχνευτές υδρογόνου, που μπορούν να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και να μειώνουν τουλάχιστον στη μισή την ποσότητα που καταναλώνεται στην πετροχημική βιομηχανία.
- Η αποθείωση είναι μια σημαντική εργασία για τον περιορισμό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από το διοξείδιο του θείου, που είναι ένα από τα αέρια που προκαλούν το φαινόμενο της όξινης βροχής. Σήμερα χρησιμοποιούνται πραγματικού χρόνου μετρητές υδρογόνου στις αποθειώσεις για τον έλεγχο και τη βέλτιστη απομάκρυνση των προϊόντων του θείου από την νάφθα, το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο και άλλα.



Εικόνα 77. Μετρητής υδρογόνου πραγματικού χρόνου χρησιμοποιείται σε διαδικασία αποθείωσης. Δεξιά νανομετρητής υδρογόνου για την αποθείωση.

- Σημαντικό ρόλο στην παραγωγή χλωρίου παίζουν οι μετρητές υδρογόνου. Το χλώριο παράγεται με ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Το υδρογόνο συμπαραγάγεται ως πάραπροϊόν και είναι θέμα ο ασφαλής προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του υδρογόνου μέσα στις δεξαμενές. Είναι απαραίτητο να μην δημιουργούνται εκρηκτικά μίγματα και το υδρογόνο να ελέγχεται σε πραγματικό χρόνο.

- Στην πυρηνική ενέργεια τα απόβλητα των αντιδραστήρων τα κλείνουν σε βαρέλια από μόλυβδο, μέσα σε λάδι κελουλόζης. Το λάδι κελουλόζης είναι ένας μεταβατικός μεταφορέας, που λόγω της παρουσίας νερού και οξυγόνου δεν αντικαθίσταται. Η επιδείνωση της φυσικοχημικής κατάστασης του λαδιού παράγει υδρογόνο εάν αυτό περάσει τα επιτρεπτά όρια είναι δυνατόν να εκραγεί το δοχείο με τα απόβλητα. Είναι σημαντικό λοιπόν να μπορεί να μετρηθεί το υδρογόνο στο δοχείο και να αντικατασταθεί η ισορροπία στο σύστημα εάν χρειάζεται. Το κόστος μέτρησης αγγίζει τα 1000 € ανά δοχείο.
- Οι ανιχνευτές υδρογόνου οχημάτων είναι το κλειδί για να αποκτήσει το αγοραστικό κοινό αυτοκίνητα, που χρησιμοποιούν υδρογόνο. Μέχρι στιγμής οι εταιρείες χρησιμοποιούν από δύο μέχρι έξι ανιχνευτές υδρογόνου ανά όχημα. Συνήθως ο χώρος αποσκευών και η καμπίνα των επιβατών έχουν τον δικό τους ανιχνευτή υδρογόνου. Τα τελευταία χρόνια παρουσιάστηκαν ανιχνευτές υδρογόνου συνδεδεμένοι με συστήματα εξαερισμού του χώρου αποσκευών στα οχήματα.



Σχήμα 100. Σημεία τοποθέτησης ανιχνευτών υδρογόνου σήμερα.

- Οι σταθμοί ανεφοδιασμού αποτελούν ένα σοβαρό θέμα στη διαχείριση υδρογόνου. το προσωπικό δεν είναι κατά ανάγκη εκπαιδευμένο ενώ οι ποσότητες του υδρογόνου που διακινούν αναμένονται να είναι μεγάλες. Βέβαια οι σταθμοί ανεφοδιασμού οχημάτων με υδρογόνο χρησιμοποιούν αρκετούς ανιχνευτές υδρογόνου, για να καλυφθεί πλήρως και άμεσα τυχόν

πρόβλημα με διαρροή. Σήμερα έχουν αναπτυχθεί και φορητοί ανιχνευτές υδρογόνου



Εικόνα 78. Φορητοί ανιχνευτές υδρογόνου

6.5. Κανόνες ασφαλείας κατά την χρήση του υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία. Χρησιμοποιείται σχεδόν σε ολόκληρο το φάσμα της βιομηχανίας. Επειδή όμως έχει μεγάλο εύρος συγκέντρωσης, αναφλεξιμότητας και εκρηκτικότητας χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην τήρηση αυστηρών κανόνων ασφαλείας από τους χρήστες (κινητά – αυτοκίνητα) όπως και από κάθε άνθρωπο που εμπλέκεται στην μεταφορά διανομή ή την κατασκευή εγκαταστάσεων υδρογόνου. (605)

6.5.1. Βασικοί κανόνες ασφάλειας

Μια σημαντική προφύλαξη είναι οι εργαζόμενοι με H_2 να δουλεύουν κάτω από προκαθορισμένες συνθήκες φωταγώγησης, συστημάτων ασφαλείας, σκιάς, ανιχνευτών αερίου και δειγματοληπτικών ελέγχων. Οι συνθήκες εργασίας προκαθορίζονται από κρατικούς μηχανισμούς ανά τον κόσμο, αλλά δεν διαφέρουν μεταξύ τους πολύ. Αυτοί οι κανόνες προβλέπουν: (606-612)

- Την απαγόρευση στη τοποθέτηση διακοπών ηλεκτρικού ρεύματος, διότι σε περίπτωση διαρροής η πιθανότητα μια ελάχιστης σπίθας από τον διακόπτη προκαλεί έκρηξη. Προτιμώνται λαμπτήρες μέσα σε καλύμματα ασφαλείας.
- Οι σωληνώσεις για την μεταφορά του υδρογόνου πρέπει να είναι υπόγειες και σε περίπτωση που διασχίζουν αυτοκινητόδρομους να είναι χτισμένοι με μπετόν συγκεκριμένων προδιαγραφών. Οι σωληνώσεις

απαγορεύεται επίσης να συναντούν με οποιοδήποτε τρόπο τους υπόγειους αγωγούς ρεύματος, αλλά και να μην εμπλέκονται με άλλες σωληνώσεις ή γραμμές παροχής ρεύματος οικοδομές, γιατί σε περίπτωση διάχυσης υδρογόνου είναι δυνατόν να προκαλέσουν δευτερεύουσες εκρήξεις σε άλλους χώρους.

- Θα πρέπει να ελαχιστοποιηθούν οι πηγές σπινθήρων. Οι εργαζόμενοι δεν θα πρέπει να φορούν ρούχα που δίνουν σπινθήρες με την τριβή και γενικότερα ολόκληρος ο εξοπλισμός θα πρέπει να είναι γειωμένος και αντιστατικός ηλεκτρικά.
- Επίσης θερμά αντικείμενα, κάθε είδος φλόγας και οτιδήποτε θα μπορούσε να την δημιουργήσει απαγορεύεται. Ο στόχος εκτός από την αποφυγή πυρκαγιάς στον κύριο χώρο όπου υπάρχει το υδρογόνο είναι η προστασία των βοηθητικών χώρων. Γύρω από την κύρια εγκατάσταση υπάρχει αυξημένη προστασία για να μην δημιουργηθεί το φαινόμενο «ντόμινο» και απειληθεί η κύρια εγκατάσταση.
- Τα κτίρια που θα χρησιμοποιηθούν ως εγκαταστάσεις διαχείρισης υδρογόνου, θα πρέπει να είναι ευάερα (διάχυση τυχόν διαρροής υδρογόνου). Οι τοίχοι πρέπει να είναι πυρίμαχοι και τα τζάμια άθραυστα. Το δάπεδο, οι τοίχοι δεν πρέπει να διατηρούν το στατικό ηλεκτρισμό και φυσικά οι πόρτες να είναι πυρίμαχες και να κλείνουν ερμητικά.
- Ο σχεδιασμός θα πρέπει να περιλαμβάνει και φράγματα, ώστε σε περίπτωση που εκραγεί η δεξαμενή, τα φράγματα να μπορέσουν να προστατεύσουν το ανθρώπινο δυναμικό πίσω τους. Επίσης η τοποθέτηση κουρτινών και πλαστικών προς απορρόφηση της ενέργειας τυχόν βλημάτων στους τοίχους, θα βοηθήσει σε περίπτωση έκρηξης. Τα φράγματα θα πρέπει να έχουν σχήμα ημικυκλίου, έτσι ώστε σε περίπτωση διαρροής αερίου H_2 να μπορεί να διαχυθεί ή να διαλυθεί, (γενικώς να απομακρυνθεί) και να μην παραμείνει δίπλα στη δεξαμενή του υδρογόνου. Επίσης θα πρέπει να δημιουργηθεί ένας χώρος συλλογής (φρεάτιο) τυχόν διαρρέοντος υγροποιημένου υδρογόνου.
- Όλοι οι κανόνες ασφαλείας για τα συμπιεσμένα αέρια και για τα κρυογενή υγρά είναι αυτονόητο ότι ισχύουν και για το υδρογόνο.

Εδώ και χρόνια οι κρατικές υπηρεσίες ανά τον κόσμο ασχολούνται με την ασφάλεια στη χρήση του υδρογόνου. (613,614)

6.5.2. Παγκόσμια πρότυπα ασφαλείας

Το υδρογόνο όπως αναφέρθηκε (615-623) αποτελεί εργαλείο της βιομηχανίας από τα τρόφιμα μέχρι τα πετροχημικά και αλλού. Με την επέκταση της χρήσης του ως μεταφορέα ενέργειας αναμένεται να εκτιναχθεί στα ύψη η παραγωγή, η κατανάλωση και η γενικότερη διαχείριση του.

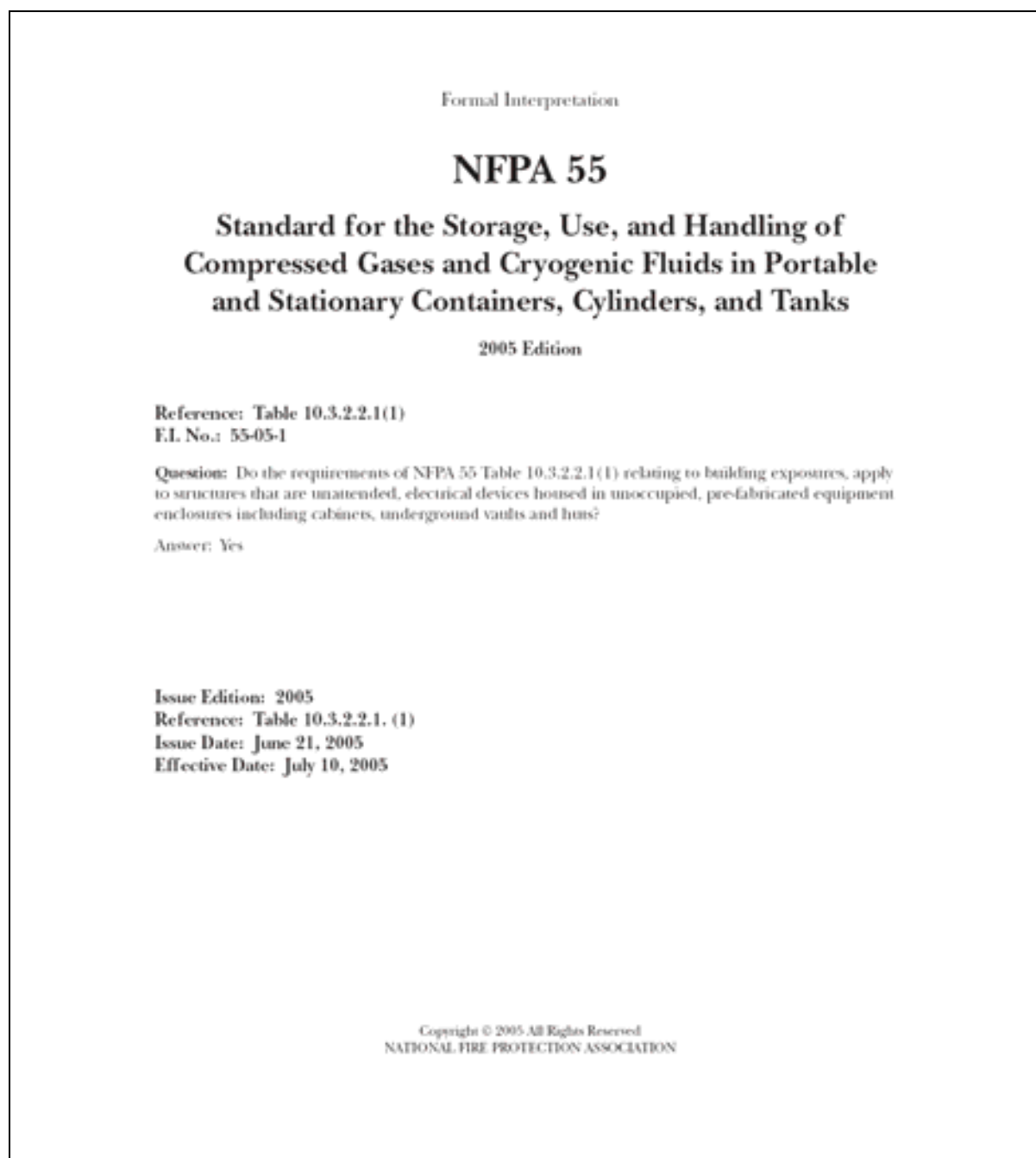
Τα πρότυπα ασφαλείας αποτελούν μια αρχή και μια βάση για ένα ενιαίο σύστημα ασφαλείας των εργαζομένων με τα αντίστοιχα υλικά. Συνήθως οι τεχνικές προδιαγραφές για το υδρογόνο γράφηκαν από αντίστοιχες τεχνικές επιτροπές. Σε κάθε κράτος οι επιτροπές αυτές δεν λειτουργούν αυτόνομα, αλλά έρχονται σε επαφή με άλλους φορείς και ουσιαστικά καλύπτουν ολόκληρο το επιστημονικό, τεχνολογικό και τεχνικό φάσμα για το υδρογόνο. Υπάρχει πλουραλισμός από τεχνικές προδιαγραφές στην περίπτωση, που η εξέλιξη του υλικού (εδώ υδρογόνου) περιλαμβάνει κάποια νεώτερη ανακάλυψη ή εφαρμογή όπως η κίνηση οχημάτων.

Υπάρχει σήμερα στην Αμερική αντίστοιχα η εθνική επιτροπή προτύπων (ANSI) (624-637) που αποτελεί ένα οργανισμό, που αποδίδει διαπίστευση στις διαδικασίες και τις κανονισμούς αυτών των τεχνικών προτύπων. Αυτός ο έλεγχος είναι απαραίτητος για να υπάρχει μία εποπτεία στην εφαρμογή των κανονισμών και των προτύπων ασφαλείας σε όλες τις πολιτείες.

Τα πρότυπα ασφαλείας δεν αποτελούν από μόνα τους νόμους, αλλά είναι καλό να ενισχύονται από αυτούς. Όταν ένας νομοθέτης περιλαμβάνει στην εργασία του κάποια πρότυπα και κανονισμούς ασφαλείας ενδυναμώνει την προσπάθεια για ασφαλή διαχείριση και συμβίωση με το υδρογόνο. (638-649)

Επειδή το υδρογόνο είναι στο προσκήνιο τον τελευταίο αιώνα τα πρότυπα ανά τον κόσμο είναι πολλά αναφέρουμε ότι στην Αμερική υπάρχουν τουλάχιστον δέκα επίσημα και άλλα ανεπίσημα. Σημαντικό πρότυπο για το υδρογόνο αποτελεί η οδηγία της Εθνικού Οργανισμού για την Προστασία από Πυρκαγιά (NFPA). Η επιτροπή αποτελεί ένα από τους πλέον έγκυρους οργανισμούς για πρότυπα ασφαλείας και με την οδηγία NFPA 55 καθορίζει τα πρότυπα για τη χρήση συμπιεσμένων αερίων και κρυογενών υγρών. (Η οδηγία περιλαμβάνεται στο παράρτημα στη σελ 21).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση στα πρώτα της βήματα συγκέντρωσε την νομοθεσία και τα πρότυπα ασφαλείας για το υδρογόνο ως κρυογενές υγρό ή ως συμπιεσμένο αέριο και έδωσε την δυνατότητα στα κράτη μέλη της να πορευτούν χωρίς αλλαγές σε αυτή. Σήμερα όμως η χρήση βιοϋδρογόνου από βιομάζα σε κυψέλες έχει αλλάξει τα δεδομένα. Η νέα κατάσταση ώθησε στην δημιουργία μιας επιτροπής στο Συμβούλιο της Ευρώπης για την διαχείριση της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου (650-659).



Εικόνα 79. Το εξώφυλλο από το εγχειρίδιο NFPA55

Επίσης ιδρύθηκαν δύο σημαντικού ενδιαφέροντος φορείς για την ασφάλεια κατά την χρήση του υδρογόνου οι HySafe για την Ασφάλεια H₂ ως ενεργειακού φορέα (EE) και η EHP2 με στόχο την Ανάλυση Επικινδυνότητας του Υδρογόνου ως καυσίμου σε οχήματα (EE). Οι φορείς είναι ακόμη στα πρώτα τους βήματα και δεν καλύπτουν ευρύ κύκλο κανόνων ασφαλείας, αλλά αναπτύσσονται με ταχύτατους ρυθμούς. Επίσης οι φορείς αυτοί συνεργάζονται με εταιρείες χημικών και αερίων καθώς και με άλλες εταιρίες που δραστηριοποιούνται στη χρήση του υδρογόνου στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Επίσης η κοινότητα αποδίδει κάποια στοιχεία πιστοποίησης καλής και ασφαλής λειτουργίας των εγκαταστάσεων υδρογόνου τύπου ISO.

Standards published by ISO/TC 197 <i>Hydrogen technologies</i>
ISO 13984: 1999 Liquid hydrogen – Land vehicle fuelling system interface
ISO 13985:2006 Liquid hydrogen — Land vehicle fuel tanks
ISO 14687:1999/Cor. 2001 Hydrogen fuel – Product specification
ISO/PAS 15594:2004 Airport hydrogen fuelling facility
ISO/TR 15916:2004 Basic considerations for the safety of hydrogen systems
ISO/TS 16111:2006 Transportable gas storage devices — Hydrogen absorbed in reversible metal hydrides
ISO 17268:2006 Compressed hydrogen surface vehicle refuelling connection devices

Σχήμα 101. ISO για το υδρογόνο που αναγνωρίζονται στην EE

Ταυτόχρονα προωθούνται στην κυκλοφορία οχήματα υδρογόνου. Είδη τα πρώτα λεωφορεία κυκλοφορούν σε Γερμανία, Βέλγιο και αλλού. Η πράσινη ενέργεια προχωρά και στην Ευρωπαϊκή Ένωση με σταθερά βήματα. Όλα τα μέλη ακολουθούν την παγκόσμια πραγματικότητα. (659-675)

Τα δίκτυα H₂ που χρηματοδοτεί σήμερα η Ευρωπαϊκή Ένωση

MOREPOWER Στόχος αυτού του έργου είναι η ανάπτυξη ενός στοιχείου καυσίμου χαμηλού κόστους για φορητά πρωτογενή στοιχεία καυσίμου μεθανόλης ή αιθυλικής αλκοόλης. Πρόκληση αποτελεί η αποτελεσματική λειτουργία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και κόστη. Οι συσκευές αυτές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές μικροενέργειας (π.χ. κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές), ή για φορητή ενέργεια (π.χ. εξοπλισμός ευρείας κατανάλωσης, εργαλειομηχανές, κλπ.).

HI2H2 Το έργο αυτό θα χρησιμοποιεί τα νεότερα υλικά και διαδικασίες παραγωγής για να αναπτύξει και να δοκιμάσει μια καινοτόμο ηλεκτρολυτική κυψέλη υψηλής θερμοκρασίας για αποτελεσματική και οικονομική παραγωγή υδρογόνου, με χρήση ηλεκτροχημικών τεχνολογιών μετατροπής επίπεδου στοιχείου στερεού οξειδίου.

<http://www.hi2h2.com/>

BIO-H2 Το έργο αυτό ερευνά τη δυνατότητα αναμόρφωσης της βιοαιθανόλης για την παραγωγή υδρογόνου εντός οχήματος.

HyNet Το θεματικό αυτό δίκτυο φέρνει σε επικοινωνία ενδιαφερόμενους φορείς για την πρόταση ενός ευρωπαϊκού χάρτη υδρογόνου που θα εντοπίζει στρατηγικές μετάβασης από τα σημερινά ενεργειακά συστήματα με βάση τα ορυκτά σε μελλοντικά συστήματα βιώσιμης ενέργειας, που θα βασίζονται κατά μεγάλο βαθμό στην ηλεκτρική ενέργεια και το υδρογόνο. Η πρωτοβουλία αυτή οδήγησε στο έργο HYWAYS, το οποίο διεξάγει μια εις βάθος τεχνικο-κοινωνικο-οικονομική ανάλυση των δυνατοτήτων παραγωγής υδρογόνου.

<http://www.hynet.info/>

EIHPII Το Ευρωπαϊκό ενοποιημένο σχέδιο υδρογόνου είναι ένα προ-τυποποιητικό σχέδιο E&TA, 20 εταίρων, που ασχολείται με τη συνολική εναρμόνιση των κανονισμών της ΕΕ για τα οχήματα που κινούνται με υγρό και συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο και την απαραίτητη υποδομή ανεφοδιασμού. <http://www.eihp.org/>

HYSAFE Αυτό το δίκτυο αριστείας φέρνει σε επικοινωνία σημαντικές βιομηχανικές εταιρείες και ερευνητικούς οργανισμούς για να συνεργαστούν στον τομέα της έρευνας σε ένα μεγάλο εύρος θεμάτων ασφάλειας υδρογόνου για οχήματα υδρογόνου και υποδομές. www.hysafe.net

FUERO Αυτό το σύμπλεγμα εννέα έργων καθορίζει τις απαιτήσεις των εξαρτημάτων και του συστήματος για τα οχήματα στοιχείων καυσίμου. Εντός του συμπλέγματος υπάρχουν έργα που αναπτύσσουν επεξεργαστές καυσίμων (π.χ. βενζίνης, μεθανόλης, αιθυλικής αλκοόλης), καθώς και βασικά εξαρτήματα για συστήματα στοιχείων καυσίμου. <http://www.fuero.org/>

STORHY Το έργο αυτό, που προωθείται από μεγάλους ευρωπαϊκούς κατασκευαστές αυτοκινήτων και προμηθευτές υδρογόνου, έχει ως στόχο την ανάπτυξη ανθεκτικών, ασφαλών και αποτελεσματικών συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου εντός του οχήματος, τα οποία θα είναι κατάλληλα για χρήση σε οχήματα με κινητήρες εσωτερικής καύσης ή στοιχεία καυσίμου που θα τροφοδοτούνται με υδρογόνο. www.storhy.net

CUTE Αυτό είναι το μεγαλύτερο έργο επίδειξης παγκοσμίως και περιλαμβάνει ένα στόλο λεωφορείων που κινούνται με στοιχεία καυσίμου. Εννέα ευρωπαϊκές πόλεις λειτουργούν 27 τέτοια λεωφορεία σε κανονικά δρομολόγια για δύο χρόνια, συνδυάζοντας νέα συστήματα παραγωγής, αποθήκευσης και παροχής υδρογόνου. Το πρόγραμμα αυτό συμπληρώνεται από το έργο ECTOS στην Ισλανδία.

<http://www.fuel-cell-bus-club.com/>

- **HyApproval [10/2005 - 09/2007]** - www.hyapproval.org
- **HySafe [03/2004 - 02/2009]** - www.hysafe.net
- **HarmonHy [05/2005 - 04/2006]** - www.harmonhy.com
- **European Integrated Hydrogen Project [1998-2000, 2001-2004]** - www.eihp.org
- **EU projects on H2/FC** - http://europa.eu.int/comm/research/energy/pdf/h2fuell_cell_en.pdf

Σχήμα 102. Ηλεκτρονικές τοποθεσίες για πληροφορίες ασφαλούς χρήσης του υδρογόνου.

6.5.3. Ελληνική οδηγία για το υδρογόνο

Η Ελλάδα από την πλευρά της ανάπτυξης τεχνολογίας ακολουθεί κατά πόδας την Ευρώπη και την παγκόσμια κοινότητα. Ακόμη δεν έχει ανάπτυξη ιδιαίτερες τεχνολογικές εφαρμογές, αλλά με την ταχύτατη ανάπτυξη του υδρογόνου ανά τον κόσμο είναι θέμα χρόνου να εφοδιαστεί με την αντίστοιχη κωδικοποίηση για τις νέες τεχνολογίες. (660-668)

Στην Ελλάδα διακινείται το υδρογόνο για τις συμβατικές χρήσεις υδρογόνωσης σε φιάλες και υγροποιημένο. Εδώ ισχύει η τρέχουσα νομοθεσία η οποία περιλαμβάνει και όλους τους κανόνες ασφαλείας. Για τα πρώτα βήματα της η τεχνολογία του υδρογόνου στη χώρα μας καλύπτεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και την κωδικοποίηση ασφαλείας για το υδρογόνο.

Σχετικά πρόσφατα άλλαξε η νομοθεσία για τα βιοκαύσιμα, έτσι ώστε να ενσωματωθούν ομαλά στην Ελληνική αγορά ενέργειας. (Νόμος 3423/2005 - ΦΕΚ 304/Α'/13.12.2005)

14. Δοχεία Πίεσης- Συσκευές Αερίων

1. **Υ.Α 19338/1944/87**, (624/Β): Χαλύβδινες φιάλες αερίου χωρίς συγκόλληση.
2. **Υ.Α 19339/1945/87**, (624/Β): Χαλύβδινες φιάλες αερίου χωρίς συγκόλληση κατασκευασμένες από κεκραμένο ή μη αλουμίνιο.
3. **Υ.Α 19340/1946/87**, (639/Β): Δοχεία αερίου υπό πίεση συγκολλητά από μη κεκραμένο χάλυβα.
4. **ΦΕΚ 291/Β/9-6-87**: Συσκευές πίεσης και μέθοδοι ελέγχου αυτών των συσκευών σε συμμόρφωση προς την οδηγία 76/767/ΕΟΚ.
5. **Κ.Υ.Α Β 10451/929/88**, (370/Β): Όροι ίδρυσης και λειτουργίας εμφιαλωτηρίων πεπιεσμένων αερίων, μονάδων παραγωγής ασετιλίνης ως και όροι διακίνησης, αποθήκευσης και ελέγχου των φιαλών συσκευασίας τους
6. **ΚΥΑ 15233/91**, (487/Β) Υπ Εθνικής Οικ. & Βιομηχανίας: Συμμόρφωση με την οδηγία 90/396/ΕΟΚ του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων σχετικά με τις συσκευές αερίου.
7. **Κ.Υ.Α 12479 Φ17/414/91**, (431/Β): Συμμόρφωση της Ελληνικής Νομοθεσίας με τις 87/404/ΕΟΚ και 90/488/ΕΟΚ του συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων σχετικά με απλά δοχεία πίεσης.
8. **Υ.Α 15233/91**, (487/Β): Συμμόρφωση με την οδηγία 90/396/ΕΟ1 του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων σχετικά με τις συσκευές αερίου.
9. **ΑΠ 15177/Φ 17.4/404/93**, (665/Β): Αναγνώριση δυνατότητας ανάληψης εργασιών ελέγχου δοχείων πίεσης και συσκευών αερίου.
10. **ΑΠ 14165/Φ 17.4/373/93**, (673/Β): Θέσπιση κανονισμού για την ασφαλή κατασκευή και κυκλοφορία των δοχείων πίεσης και συσκευών αερίου.
11. **Υ.Α 20769/6285/94**, (977/Β): Τροποποίηση της 12479/Φ17/414/91 (431/Β) Κ.Υ.Α των Υπουργών Εθνικής Οικονομίας και Αναπληρωτή Βιομηχανίας Ενέργειας και Τεχνολογίας, για τα απλά δοχεία πίεσης σε συμμόρφωση με την οδηγία του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 93/68/ΕΟΚ για τη χρήση της σήμανσης CE (EEL 220/30-8-93)».
12. **Υ.Α 1737/Φ17.4/32/94**, (101/Β): Αναγνώριση της ΑΕ EBETAM ως φορέα ελέγχου δοχείων πίεσης
13. **Υ.Α 14761/Φ17.4/305/94**, (962/Β): Αναγνώριση της BUREAU VERITAS GREECE ως φορέα ελέγχου δοχείων πίεσης.
14. **Υ.Α 6441/Φ17.4/148/94**, (962/Β): Αναγνώριση της ΑΕ ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΝΗΟΓΝΩΜΩΝ ως φορέα ελέγχου δοχείων πίεσης.
15. **Υ.Α 14362/Φ17.4/300/94**, (962/Β): Αναγνώριση της ΤΥΥ ΕΛΛΑΣ ΕΠΕ ως φορέα ελέγχου δοχείων πίεσης.
16. **Υ.Α 15258/Φ17.4/326/94**, (962/Β): Δυνατότητα παροχής υπηρεσιών ελέγχου δοχείων πίεσης σε Ελληνικές βιομηχανίες από τις Εταιρείες BUREAU VERITAS, TÜV RWD και TÜV BAYERN eV.
17. **Υ.Α 20769/6285/94**, (977/Β): Τροποποίηση της 12479/Φ17/414/91 (431/Β) Κ.Υ.Α των Υπουργών Εθνικής Οικονομίας και Αναπληρωτή Βιομηχανίας Ενέργειας και Τεχνολογίας, για τα απλά δοχεία πίεσης σε συμμόρφωση με την οδηγία του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 93/68/ΕΟΚ για τη χρήση της σήμανσης CE (EEL 220/30-8-93)
18. **Υ.Α 13659/Φ17.4/286/94**, (981/Β): Δυνατότητα παροχής υπηρεσιών ελέγχου δοχείων πίεσης σε Ελληνικές βιομηχανίες από την Εταιρεία Technische Überwachung-Verein Österreich (TUV Austria).
19. **Υ.Α Β 3380/737/95**, (134/Β) Υπ. Εθνικής Οικ. & Βιομηχανίας: Τροποποίηση της αριθ. 15233/91 απόφασης σχετικά με τις συσκευές αερίου, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 93/68/ΕΟΚ.
20. **Υ.ΑΕ 25429 534/90**, (822/Β): Αναγνώριση της ΕΠΕ Γενικές Εφαρμογές Τεχνολογίας & Επιστήμης ΓΕΤΕ σαν φορέα ικανό για την εκτέλεση δοκιμών σε δοχεία πίεσης.
21. **Υ.Α οικ. 16289/330/99**, (987/Β): Συμμόρφωση της Ελληνικής Νομοθεσίας με την Οδηγία 97/23/ΕΟΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου σχετικά με τον εξοπλισμό υπό πίεση.
22. **Υ.Α 28992/627/00**, (142/Β): Αναγνώριση της ΑΕ Ευρωπαϊκή Εταιρεία Ελέγχων και Πιστοποιήσεων (EUROCERT), ως φορέα ικανού για τον περιοδικό επανέλεγχο σταθερών δοχείων πίεσης και ανυψωτικών μηχανημάτων.
23. **Υ.ΑΕ 5577 142/00**, (696/Β): Αναγνώριση ΑΕ Lloyds of Shipping and Industrial Services ως φορέα ελέγχου ανυψωτικών μηχανημάτων και δοχείων πίεσης.
24. **Υ.Α 14132/618/01**, (1626/Β): Συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 1999/36 του Συμβουλίου της 29ης Απριλίου 1999 σχετικά με τον μεταφερόμενο εξοπλισμό υπό πίεση όπως αυτή τροποποιήθηκε με νεώτερη οδηγία 2001/12/ΕΚ της Επιτροπής της 4ης Ιανουαρίου 2001 (παράρτημα V) για προσαρμογή στην τεχνική πρόοδο της οδηγίας 1999/39/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με το μεταφερόμενο εξοπλισμό υπό πίεση.

Εικόνα 80. Το σύνολο της κωδικοποιημένης ισχύουσας νομοθεσίας στην Ελλάδα για τους κανόνες ασφαλείας που αφορούν στα δοχεία πίεσης και στις συσκευές αερίου.

6.6. Αντίλογος

Το υδρογόνο αποτελεί εδώ και πολύ καιρό αντικείμενο συζήτησης. Υπάρχουν αρκετοί επιστήμονες, οι οποίοι εκφράζουν επιφυλάξεις για την χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακού παράγοντα. Οι επιφυλάξεις αυτές εκφράζονται είτε ως απλές αντιρρήσεις, είτε ως ισχυρός και επίσημος αντίλογος με δημοσιεύσεις στον έντυπο και ηλεκτρονικό τύπο, αλλά και με ανακοινώσεις σε συνέδρια.

Αναφέρονται πολλά σχετικά με την τεχνολογία ασφαλείας των κυψελών υδρογόνου όπως π.χ. στην περίπτωση που η έξοδος φράζει λόγω υγρασίας και συσσωρεύεται το υδρογόνο. Το φαινόμενο εμφανίζεται εντονότερο σε κρύο περιβάλλον, όπου μπορεί να παγώσει το νερό. Το αέριο σε συνθήκες πίεσης δεν έχει διέξοδο, οπότε είτε σπάζει την πολυμερή μεμβράνη, είτε μετά από λίγη ώρα αναφλέγεται με μικρής κλίμακας έκρηξη. Ο περιβαλλοντολόγος Abhishek Agarwal αναφέρει ότι τα ατυχήματα από αυτή την αιτία είναι πολλά (περίπου 16) και δεν έχει βρεθεί ακόμη λύση στο πρόβλημα.

Ο Abhishek Agarwal και οι περισσότεροι επιστήμονες αναφέρουν ότι το υδρογόνο έχει μικρή ενεργειακή πυκνότητα και για να γίνει χρήσιμο ως ενεργειακός παράγοντας θα πρέπει να συγκεντρώνεται σε μεγάλες ποσότητες. Οι δεξαμενές υδρογόνου θα πρέπει να είναι τουλάχιστον τριπλάσιες από τις αντίστοιχες των συμβατικών καυσίμων. Οι υποδομές του υδρογόνου όχι απλώς θα αυξηθούν αλλά θα κατακλύσουν τις περί-αστικές περιοχές και τα βυτία με υδρογόνο θα πολλαπλασιαστούν στους δρόμους. Είναι λοιπόν φανερό ότι αυξάνει και ο κίνδυνος των ατυχημάτων λόγω του υδρογόνου.



Εικόνα 102 Ο
περιβαλλοντολόγος
Abhishek Agarwal

Το υδρογόνο εξατμίζεται πολύ γρήγορα. Σημαντικό πρόβλημα αποτελεί η συνεχόμενη διαρροή. Οι γνωστές μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου δεν μπόρεσαν ακόμη να στεγανοποιήσουν τις δεξαμενές του.

Σήμερα οι δεξαμενές έχουν κατά μέσο όρο 1,7% απώλεια αερίου υδρογόνου την ημέρα. Το γεγονός είναι διαπιστωμένο από όλες τις έρευνες για το υδρογόνο όπως αναφέρεται στο βιβλίο του Abhishek Agarwal με θέμα

"Energy Conservation And Alternative Fuel". (Wings Of Success 8/2008)

Πολλοί επιστήμονες προβληματίζονται με τις τρέχουσες δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά την διαχείριση του υδρογόνου. Η ασφάλεια στις εγκαταστάσεις

δεν έχει εξαλείψει τα ατυχήματα, αλλά αυτά συνεχίζονται με μέσο ρυθμό, ένα ατύχημα μεγάλης έκτασης κάθε δύο χρόνια. Η αποθήκευση του δεν είναι απόλυτα ασφαλής και το πρόβλημα της αόρατης και χαμηλού θερμικού περιεχομένου φλόγας είναι σοβαρό. Η αποθήκευση του ως κρυογενές αέριο δημιουργεί την ανάγκη για εξειδικευμένο προσωπικό και υψηλότερο κόστος.

Ένας τομέας που εγείρει σήμερα πολλές αντιθέσεις για το υδρογόνο είναι η παρασκευή του. Το υδρογόνο παρασκευάζεται με πολλούς όπως αναφέρθηκε τρόπους. Ο πλέον οικονομικά συμφέρον τρόπος παραγωγής υδρογόνου είναι με αναμόρφωση φυσικού αερίου. Η μέθοδος αυτή έχει ως παραπροϊόν το διοξείδιο του άνθρακα, που είναι γνωστό αέριο και συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επίσης υπάρχει πλειάδα άλλων παρασκευών υδρογόνου που συνπαράγουν γνωστούς ρυπαντές. Έτσι ενώ παράγεται ένα οικολογικό προϊόν, ελευθερώνονται περισσότεροι ρύποι στην ατμόσφαιρα και ουσιαστικά δεν ωφελείται το περιβάλλον. Επίσης πολλοί επιστήμονες αναφέρουν ότι η παραγωγή υδρογόνου χαρακτηρίζεται δύσκολη, διότι είναι πολύ ενεργοβόρα και με μικρή τελική απόδοση σε H_2 , στις περισσότερες δε περιπτώσεις απαιτεί ειδικές συνθήκες.

Αναφέρεται από πολλούς επιστήμονες ότι το υδρογόνο χρειάζεται μεγάλα ποσά ενέργειας για να παρασκευαστεί, τα οποία δεν τα αποδίδουν όταν το καταναλώνουμε. Αυτό είναι εν μέρει σωστό αλλά ισχύει σε όλες τις μορφές ενέργειας κατά την μετατροπή τους σε άλλες. Πολλοί επιστήμονες συγκρίνουν τη χρήση H_2 από ηλεκτρολυτική παραγωγή του με την απευθείας του ηλεκτρισμού και βρίσκουν την δεύτερη ως ευνοϊκότερη λύση.

Δεδομένου, ότι σήμερα δεν υπάρχει υποδομή, απαιτείται να χτίσουμε εγκαταστάσεις, η σωληνώσεις για το υδρογόνο. Η διαδικασία δημιουργίας υποδομών εκτός από μεγάλο κόστος οικονομικό απαιτεί και πολύ χρόνο. Οι διαφωνούντες με την οικονομία υδρογόνου αναφέρουν ότι δεν έχουν πειστεί για το κόστος μιας τέτοιας επένδυσης. Πάντως σε σημερινές τιμές καυσίμων η τιμή του υδρογόνου αγγίζει τα 6 € για ενεργειακή ποσότητα ίση με την ενέργεια ενός λίτρου αμόλυβδης βενζίνης.

Οι Jeremy Rifkin και Donald Anthrop διαφοροποιούν τα ερωτήματα και τον αντίλογο με ένα σκεπτικισμό για την απόδοση των μετατροπών της ενέργειας σε υδρογόνο και το κατά πόσο, εφόσον τελειώνουν τα συμβατικά καύσιμα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα μπορέσουν να αντικαταστήσουν τις αυξανόμενες ανάγκες. Επίσης αναφέρουν ότι η τεχνολογία δεν είναι σε θέση να αυξήσει στο τριπλάσιο την απόδοση του υδρογόνου στις ενεργειακές μετατροπές του για να

καλυφθούν οι σημερινές ανάγκες σε ενέργεια. Οι επιστήμονες καταλήγουν με το ερώτημα: *πώς θα καλυφθούν οι μελλοντικές ενεργειακές ανάγκες που θα είναι πολλαπλάσιες;*

Ο αντίλογος τα τελευταία χρόνια εμφάνισε ένα πολύ ισχυρό οικολογικό χαρτί στην διαφωνούσα με το υδρογόνο επιστημονική διεθνή κοινότητα. Η νέα θεωρία, αν αποδειχτεί σωστή, θα ανατρέψει την οικονομία υδρογόνου. Η θεωρία αναφέρει ότι το υδρογόνο που διαχέεται στην ατμόσφαιρα ανεβαίνοντας στην στρατόσφαιρα αντιδρά με το όζον και το μετατρέπει σε οξυγόνο και νερό. Εάν συμβαίνει κάτι τέτοιο, το να προσανατολίσουμε ολόκληρη την οικονομία στην παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων υδρογόνου δεν θα ήταν φρόνιμο. Βέβαια η θεωρία δεν έχει αποδειχθεί και εφόσον στερείται επιστημονικής αποδοχής σήμερα, δεν μπορεί να γίνει δεκτή.

Οι δύσπιστοι επιστήμονες με δυσκολία κατανοούν τον ενθουσιασμό για το υδρογόνο. Θεωρούν ότι το υδρογόνο δεν θα λύσει το ενεργειακό πρόβλημα και ότι αποτελεί μια κακή επιλογή. Η δυσπιστία των επιστημόνων για τη δυνατότητα χρήσης του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας αφορά προβλήματα, που σχετίζονται με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του. Συνειδητά ή ασυνείδητα θεωρούν ότι η τεχνολογία δεν μπορεί να αλλάξει τα δεδομένα. Μπορεί να είναι ορθό ένα τέτοιο συμπέρασμα;

Για να απαντήσουμε χρειάζεται μια απλή αναδρομή στην επιστημονική μέθοδο. Επανειλημμένα η επιστήμη έχει έρθει σε αδιέξοδο και το έχει ξεπεράσει. Ο ρόλος των επιστημόνων είναι να παρατηρούν, να ταξινομούν και να συσχετίζουν τις παρατηρήσεις τους. Στην συνέχεια να ερμηνεύουν τις συσχετίσεις και να επαληθεύουν τις υποθέσεις τους. Το υδρογόνο ως ενεργειακός παράγοντας δεν έχει κάνει ούτε το πρώτο βήμα σε αυτή τη διαδικασία. Είναι βιαστικό και λανθασμένο να καταλήγουμε σε συμπεράσματα και για την χρήση του υδρογόνου ως εναλλακτικού μεταφορέα ενέργειας, διότι αυτή η έρευνα είναι σε πρώιμο στάδιο. Εκτός από την επιστημονική κοινότητα αναφέρουμε ότι μερικά μεγάλα κράτη δεν διατηρούν σταθερή πορεία ως προς την ανάπτυξη της οικονομίας υδρογόνου και σίγουρα η έλλειψη σταθερής πολιτικής για το υδρογόνο πλήττει την εξέλιξη και την μελλοντική χρήση του.

U.S. Drops Research Into Fuel Cells for Cars



Chevrolet's Project DriveWay program uses Equinox electric vehicles powered by hydrogen fuel cells.

By MATTHEW L. WALD
Published: May 7, 2009

WASHINGTON — Cars powered by hydrogen fuel cells, once hailed by President [George W. Bush](#) as a pollution-free solution for reducing the nation's dependence on foreign oil, will not be practical over the next 10 to 20 years, the energy secretary said Thursday, and the government will cut off funds for the vehicles' development.

Developing those cells and coming up with a way to transport the hydrogen is a big challenge, Energy Secretary [Steven Chu](#) said in releasing energy-related details of the administration's budget for the year beginning Oct. 1. Dr. Chu said the government preferred to focus on projects that would bear fruit more quickly.

The retreat from cars powered by fuel cells counters Mr. Bush's prediction in 2003 that "the first car driven by a child born today could be powered by hydrogen, and pollution-free." The Energy Department will continue to pay for research into stationary fuel cells, which Dr. Chu said could be used like batteries on the power grid and do not require compact storage of hydrogen.

[SIGN IN TO RECOMMEND](#)
[SIGN IN TO E-MAIL](#)
[PRINT](#)
[REPRINTS](#)
[SHARE](#)

ARTICLE FIRST
SPONSORED BY

Adam
IN THREATEN JULY 19

The Obama administration will also establish eight "energy innovation hubs," small centers for basic research that Dr. Chu referred to as "Bell Lablettes." These will be financed for five years at a time to lure more scientists into the energy area.

"We're very devoted to delivering solutions — not just science papers, but solutions — but it will require some basic science," Dr. Chu, who won a [Nobel Prize](#) for his work in physics, said at a news conference.

He said he would probably reverse another Bush administration decision and restore funds for FutureGen, a program to build a power plant prototype. The plant would turn coal into gas, separate out the carbon dioxide — a major contributor to the greenhouse gases that cause [global warming](#) — and pump it underground. Then it would burn the hydrogen, which is nearly pollution-free.

An international partnership had selected a site in Mattoon, Ill., for construction of the plant, but the Bush administration decided that the costs were too high and that the money should be spread among more projects.

The Obama administration will also drop spending for research on the exploration of oil and gas deposits because the industry itself has ample resources for that, Dr. Chu said.

While the budget request for the Energy Department is \$26.4 billion, an increase of less than 1 percent, actual spending will actually be far higher because some projects will be financed by the economic [stimulus package](#), said Steve Isakowitz, the department's chief financial officer.

While Dr. Chu emphasized the allocations for research, a former Energy Department official, Robert Alvarez, pointed out that the budget still includes \$6.4 billion for nuclear weapons and \$4.4 billion for naval reactors, nuclear nonproliferation activity and safe storage of surplus plutonium. "Weapons still make up the largest single expenditure," he said.

☒ [Sign in to Recommend](#)

A version of this article appeared in print on May 8, 2009, on page A18 of the New York edition.

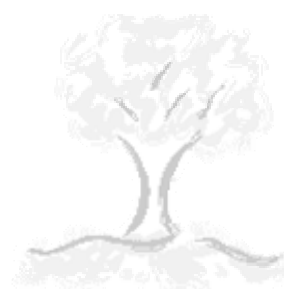
[More Articles in Science »](#)

Εικόνα 81. Δημοσίευμα ηλεκτρονικής εφημερίδας στις 7 Μαΐου 2009.

Θέμα: «Οι ΗΠΑ υπαναχωρούν στην Οικονομία Υδρογόνου.»



7. Ανασκόπηση, συμπεράσματα



7. Ανασκόπηση, Συμπεράσματα

Το υδρογόνο δεν απαντά ελεύθερο στον πλανήτη. Υπάρχει όμως σε αφθονία σε πολλές ενώσεις, όπως π.χ. στα ορυκτά καύσιμα και στο νερό. Αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία στοιχείο πάνω στη γη μετά το οξυγόνο, αλλά πρέπει να δαπανήσουμε ενέργεια αφενός για να το διαχωρίσουμε από τα ενώσεις του και αφετέρου για να το διαχειριστούμε.

Η παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα είναι μια ενεργοβόρος και πολύπλοκη διεργασία. Το υδρογόνο που περιέχεται στα συμβατικά καύσιμα απομακρύνεται συνήθως θερμικά από τους υδρογονάνθρακες ή παράγεται με εξαερίωση του άνθρακα με ταυτόχρονη συμπαραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, ενός γνωστού αέριου που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα. Η απόδοση σε υδρογόνο, λαμβανόμενο από συμβατικά καύσιμα, είναι ικανοποιητική. Από όλους τους υδρογονάνθρακες σήμερα μόνο το φυσικό αέριο καλύπτει πλήρως την απαίτηση ευνοϊκού λόγου κόστους προς απόδοση για την βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου με απόδοση περίπου 70% σε H_2 . Το οικολογικό όμως πρόβλημα, δηλ. η απελευθέρωση CO_2 κατά τη παρασκευή H_2 διερευνάται από τους επιστήμονες που προτείνουν δίκτυα συλλογής και αποθήκευσης του συμπαραγομένου CO_2 .

Η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα είναι μια μέθοδος που δίνει επίσης διοξείδιο του άνθρακα ως παραπροϊόν, γεγονός που λειτουργεί σαν τροχοπέδη στην εξέλιξη της μεθόδου. Ωστόσο όμως πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχει ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα στη παραγωγή της βιομάζας και στην ενεργειακή κατανάλωση της, οπότε η βιομάζα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί φιλικό ενεργειακό παράγοντα. Αντιδράσεις υπάρχουν ακόμη και για την εκτεταμένη ανάπτυξη της καλλιέργειας φυτών που χρησιμοποιούνται ως βιομάζα σε βάρος των άλλων βρώσιμων καλλιεργειών. Η απόδοση της βιομάζας σε υδρογόνο, στην πιο αποδοτική διεργασία που είναι η εξαερίωση, αγγίζει το 14% , τιμή πολύ χαμηλή για οποιασδήποτε διαδικασία παραγωγής.

Η βιομάζα είναι δυνατόν να δώσει λύση στο πρόβλημα της βιομηχανικής παραγωγής του H_2 , μόνον εφόσον αναπτυχθεί τεχνολογικά η ολιστική διαχείριση, (παραγωγή, αποδοτική χρήση, αποκομιδή παραπροϊόντων και υπολειμμάτων).

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι μια διαδικασία οικολογική και ανεξάρτητη από τα συμβατικά καύσιμα. Η μετατροπή της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε ηλεκτρική ενέργεια και μετέπειτα σε υδρογόνο αποτελεί ενεργειακά δαπανηρή διαδικασία και δεν αποδίδει την κατάλληλη ποσότητα υδρογόνου. Οι ΑΠΕ αποδίδουν ήπια «καθαρή ενέργεια», ενώ απαιτείται αρκετή ενέργεια για να παραχθεί ηλεκτρολυτικά το υδρογόνο. Η απόδοση της κυμαίνεται ανάλογα με τα καιρικά φαινόμενα κοντά στο 15 %, ποσοστό γενικά πολύ μικρό, ενώ στη βιομάζα όπως προαναφέρθηκε είναι στο 14%.

Θετικό σημείο αποτελεί η αφθονία των αποθεμάτων των ΑΠΕ και η κατάργηση των ατμοσφαιρικών ρύπων. Η χρήση του υδρογόνου ως μεταφορέα ενέργειας για την αποθήκευση ενέργειας προερχόμενη από ανανεώσιμες πηγές έχει πολλά πλεονεκτήματα. Η πράσινη ενέργεια αποκτά με το υδρογόνο την δυνατότητα να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε μέρος, οποιαδήποτε χρονική στιγμή υπάρχει ανάγκη.

Η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί και με τη χρήση της πυρηνικής ενέργειας. Η πυρηνική ενέργεια χρησιμοποιείται είτε για την αναμόρφωση με υδρατμούς ως ενέργεια για ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού κανονικής ή μέσης θερμοκρασίας, είτε ως ενέργεια υψηλής θερμοκρασίας (1000 °C) για ατμοηλεκτρόλυση, είτε ως ενέργεια για θερμοχημική διάσπαση του νερού. Η απόδοση των παραπάνω διεργασιών είναι επίσης χαμηλή (30%), γεγονός που καθιστά ασύμφορη με τα σημερινά δεδομένα την ευρεία χρήση της πυρηνικής ενέργειας προς παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα λειτουργούν πυρηνικοί αντιδραστήρες με στόχο την παραγωγή υδρογόνου σε απομακρυσμένες τοποθεσίες, λειτουργούν δοκιμαστικά για την ανάπτυξη της τεχνολογίας, ενώ σχεδιάζονται και μεγάλες μονάδες παραγωγής. Η πυρηνική ενέργεια ωστόσο αποτελεί έναν δοκιμασμένα επικίνδυνο τρόπο παραγωγής ενέργειας.

Οι δυσκολίες του υδρογόνου ξεκινούν από τη φύση του. Είναι αέριο που κατέχει την μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα κατά μάζα, αλλά μικρή ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο. Η διάχυση του αερίου αποτελεί πρόβλημα κατά την αποθήκευση και την μεταφορά του. Στην μεταφορά του υδρογόνου με δίκτυα σωληνώσεων παρουσιάζεται το πρόβλημα της διείσδυσης, με καταστροφικές συνέπειες στις σωληνώσεις. Η εγκατάσταση σωληνώσεων δικτύου για το υδρογόνο, η οποία χρειάζεται να γίνει εξ αρχής, αποτελεί δαπανηρή διαδικασία. Το H_2 δίνει

εύκολα εκρηκτικά και αναφλέξιμα μίγματα, γεγονός που επανειλημμένα προξένησε σοβαρά ατυχήματα.

Η μεταφορά του υδρογόνου είναι μια μεγάλη πρόκληση για την τεχνολογία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το αέριο υδρογόνο έχει μικρή πυκνότητα ενέργειας κατ' όγκο, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα για ένα μεταφορέα ενέργειας δηλαδή το να μην εμπεριέχει μεγάλες ποσότητες ενέργειας στην φυσική του κατάσταση (αέριο). Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιείται στη μεταφορά και στη χρήση του υδροποιημένο αέριο (βιομηχανία, νοσοκομεία κι αλλού). Απαιτείται ωστόσο σημαντικό ποσό ενέργειας για την υδροποίηση του. Προκειμένου να υδροποιηθεί το H_2 καταναλώνεται το ένα τρίτο της ενέργειας που εμπεριέχει. Τονίζουμε ότι το υδροποιημένο υδρογόνο δεν εμπεριέχει την απαιτούμενη ενέργεια ανά μονάδα μάζας αλλά έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο. Επιπρόσθετο πρόβλημα αποτελεί η διαχείριση των υδροποιημένων αερίων, διότι απαιτούνται εξειδικευμένα υλικά και εξειδικευμένο προσωπικό.

Σήμερα υπάρχει η προοπτική χρήσης του υπερκρίσιμου υδρογόνου το οποίο εμπεριέχει μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας κατ' όγκο ανά μονάδα όγκου. Ωστόσο είτε ως υγρό, είτε ως υπερκρίσιμο ρευστό το υδρογόνο καταναλώνει απαγορευτικού μεγέθους ποσότητες ενέργειας για την μετατροπή του στην υγρή φάση.

Οι ερευνητές πειραματίζονται με την απορρόφηση του υδρογόνου σε στερεά υλικά και την χημική αποθήκευση του σε ενώσεις. Εμφανίστηκαν πολλές προτάσεις για την αποθήκευση του υδρογόνου σε μεταλλικούς υδρίτες. Οι μεταλλικοί υδρίτες έχουν το πλεονέκτημα ότι λειτουργούν σε σχετικά κανονικές θερμοκρασίες και η φόρτιση και η αποφόρτιση του υδρογόνου μπορεί να γίνει με ελαφριά θέρμανση. Το μειονέκτημα των υδριτών είναι ότι φορτίζονται και αποφορτίζονται βραδέως γεγονός που απαιτεί μεγάλο χρόνο ανεφοδιασμού των αυτοκινήτων.

Με την συνεχή έρευνα εμφανίζονται νέοι τρόποι αποθήκευσης του υδρογόνου σε στερεά υλικά ή σε άλλη μορφή, ενώ ταυτόχρονα οι απαιτήσεις, από διάφορους φορείς (Υπουργεία Ενέργειας ΗΠΑ, Ιαπωνία και Ευρωπαϊκή Επιτροπή) για μεγαλύτερη ποσότητα ανά μονάδα όγκου, αυξάνονται.

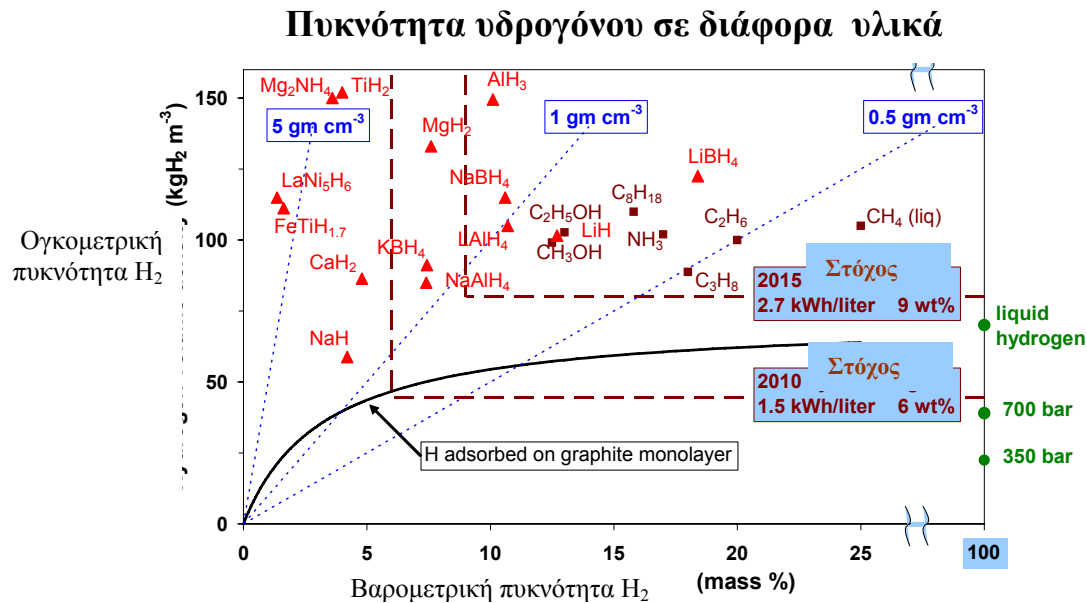
Οι σημαντικότερες εφαρμογές του υδρογόνου είναι στις κυψέλες καυσίμου. Στις κυψέλες καυσίμου γίνεται ηλεκτροχημική αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο του αέρα προς παραγωγή νερού με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και έκλυση θερμότητας. Υπάρχουν πολλοί τύποι κυψελών καυσίμου. Ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας χωρίζονται σε χαμηλής ή μέσης

θερμοκρασίας (50-200°C) και υψηλής θερμοκρασίας (600-1000°C). Η μέσης και χαμηλής θερμοκρασίας κατηγορία περιλαμβάνει τις κυψέλες καυσίμου πολυμερούς μεμβράνης (PEM), τις κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFC), τις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), τις κυψέλες καυσίμου βόριο-υδρίτη (DBFC) και τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC). Στις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας υπάρχουν δύο σημαντικοί τύποι, οι κυψέλες ηλεκτρολύτη ανθρακικών αλάτων (MCFC) και οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC).

Ήδη σε μερικές ευρωπαϊκές πρωτεύουσες κυκλοφορούν τα πρώτα λεωφορεία που κινούνται με κυψέλες καυσίμου.

Πίνακας 10 Οι σημαντικότεροι τύποι κυψελών καυσίμου

	PEFC	DMFC	AFC	MCFC	SOFC
ΕΙΔΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ	Πολυμερές μεμβράνη	Πολυμερής μεμβράνη	Γαλβανικό κάθισμα	Ανθρακικά άλατα	Οξείδιο
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	80 °C	50 °C	55-220 °C	650 °C	700-1000 °C
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Πλάτινα	Πλάτινα	Πλάτινα	ΧΡΩΜΙΤΕΣ	ΧΡΩΜΙΤΕΣ
ΜΕΤΑΦΟΡΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁺
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ	Υγρή	Υγρή	Υγρή-ατμός	Ατμός	Ατμός
ΥΠΑΡΞΗ CO	Δηλητήριο	Δηλητήριο	Δηλητήριο	Καύσιμο	Καύσιμο



Σχήμα 103. Οι στόχοι για αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας του H_2 κατά μάζα με βάση το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ.

Τα μειονεκτήματα των κυψελών μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- 🕒 Απαιτείται πηγή ενέργειας προς παραγωγή υδρογόνου
- 🕒 Έχουν υψηλό κόστος ανά KW (περίπου 500 €)
- 🕒 Για Μεγάλης ισχύος κυψέλες καυσίμου έχουν Μεγάλο μέγεθος
- 🕒 Απαιτούνται εξειδικευμένοι τεχνικοί για την συντήρησή τους
- 🕒 Τα οχήματα με κυψέλες καυσίμου έχουν μικρή αυτονομία
- 🕒 Υπάρχει χαμηλή αποδοχή από το κοινό (δυσπιστία ως προς την ασφάλεια κατά τη χρήση του H_2 και ως προς τα περιβαλλοντικά οφέλη)
- 🕒 Δεν υπάρχει νομοθεσία που να ισχύει παγκοσμίως

Βέβαια η χρήση των κυψελών καυσίμου παρουσιάζει και πολλά πλεονεκτήματα:

- Το προϊόν της ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι υδρατμοί
- Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με πολλαπλές διεργασίες από συμβατικά καύσιμα και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- Με χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι δυνατή η μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και η απεξάρτηση της οικονομίας από τα συμβατικά καύσιμα
- Η απόδοση των κυψελών καυσίμου κυμαίνεται κοντά στο 40-50% ποσοστό πολύ υψηλότερο από τις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης (ντίζελ 32%, βενζινοκινητήρας 24%)
- Οι κυψέλες καυσίμου παρέχουν αθόρυβη λειτουργία
- Δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη γεγονός που αυξάνει την διάρκεια ζωής και μειώνει το κόστος συντήρησης
- Οι κυψέλες παρουσιάζουν άμεση απόκριση στις απαιτήσεις του φορτίου

Οι σύγχρονες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η έρευνα αφορούν:

- Κόστος λειτουργίας των κυψελών καυσίμου
- Αξιοπιστία
- Ασφάλεια
- Επιδόσεις και
- Διάρκεια.

Τα αντισταθμιστικά οφέλη που δικαιολογούν την μελλοντική προσπάθεια είναι

- Το καθαρότερο περιβάλλον (προστασία του περιβάλλοντος)
- Η μεγαλύτερη αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί ποικιλοτρόπως και από πολλές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μπορεί να αποθηκευτεί και να διανεμηθεί, και είναι ικανό να αποδώσει την ενέργεια την οποία μεταφέρει μέσα του. Σίγουρα η αλυσσιδωτή πορεία παραγωγής – μεταφοράς - και διανομής ενέργειας του υδρογόνου είναι μια πολύπλοκη διαδικασία.

Το υδρογόνο είναι ένας εν δυνάμει πολυδιάστατος μεταφορέας ενέργειας, που μπορεί να δώσει λύση στο ενεργειακό πρόβλημα. Η έρευνα είναι δαπανηρή, αλλά αναμφισβήτητα **τα οφέλη είναι περισσότερα από το κόστος.**

Ως επίλογο αναφέρουμε τα προφητικά λόγια του Ιουλίου Βερν από το μυθιστόρημα του: « Η μυστηριώδης νήσος»

(Απόσπασμα του βιβλίου σε ιστοσελίδα για την ενέργεια

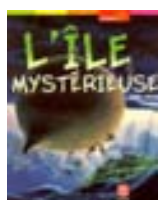
<http://www.infinite-energy.com/resources/memotowhouse.html>)

"I believe that water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light, of an intensity of which coal is not capable. I believe then that when the deposits of coal are exhausted, we shall heat and warm ourselves with water. Water will be the coal of the future."

Ιούλιος Βερν. *L'île mystérieuse* (1874).

«Πιστεύω ότι το νερό μια μέρα θα χρησιμοποιείται ως καύσιμο, ότι το υδρογόνο και οξυγόνο που το αποτελούν, θα χρησιμοποιούνται ξεχωριστά ή μαζί, να παρέχουν μια αστείρευτη πηγή θερμότητας ή φωτός, τέτοιας έντασης που ο άνθρακας δεν θα είναι ικανός να τη παρέχει. Πιστεύω ότι όταν τα αποθέματα του άνθρακα εξαντληθούν, εμείς θα παράγουμε θερμότητα και θα ζεσταινόμαστε με το νερό. Το νερό θα είναι ο άνθρακας του μέλλοντος.»

Ιούλιος Βερν. *Η μυστηριώδης Νήσος*. (1874).



Jules Gabriel Verne (1828-1905)

Το υδρογόνο στην Καθημερινή Ζωή



1. Επιβατικά αυτοκίνητα που κινούνται με κυψέλες υδρογόνου



2. Λεωφορεία και μέσα μαζικής μεταφοράς κυψελών υδρογόνου στην Ασία



3. Αερομεταφορές



4. Σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου



5. Εκπαίδευση



6. Φορητές συσκευές



8. Η παρουσίαση των κυψελών υδρογόνου
στη σχολική τάξη



8. Η παρουσίαση των κυψελών υδρογόνου στη σχολική τάξη

Περιεχόμενα

8.1.	Εισαγωγή	241
8.2.	Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	241
8.3.	Ιδιότητες – παρασκευές	243
8.4.	Αποθήκευση	247
8.5.	Διανομή	249
8.6.	Χρήσεις	250
8.7.	Ασφάλεια στη χρήση	250
8.8.	Παραγωγή ενέργειας από το υδρογόνο Κυψέλες υδρογόνου	251
8.9.	Συμπεράσματα	253
8.10.	Ερωτήσεις προς τους μαθητές	256

8.1. Εισαγωγή

Η βελτίωση στην ποιότητα ζωής και την υγεία του ανθρώπου αύξησε παράλληλα και τις ανάγκες του σε ενέργεια. Η κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται με ταχύτατους ρυθμούς. Τα καύσιμα που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος εξορύσσονται από τη γη και γι' αυτό ονομάζονται ορυκτά καύσιμα. Τα αποθέματα άνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου σχηματίστηκαν στο υπέδαφος της γης σε διάστημα πολλών γεωλογικών αιώνων, από την αποικοδόμηση ζωικής και φυτικής ύλης. Είναι λοιπόν αυτονόητο ότι η γη δεν αναπληρώνει εύκολα τα ορυκτά καύσιμα που περιέχει. Σοβαρότατες μελέτες ειδικών προειδοποιούν ότι το υπέδαφος περιέχει καύσιμα τα οποία σε λίγες δεκαετίες θα εξαντληθούν.

Η αυξημένη κατανάλωση της ενέργειας στον πλανήτη γη προκάλεσε επίσης περιβαλλοντικά και οικονομικά προβλήματα και η επιστήμη αναζήτησε λύσεις σε ήπιες μορφές ενέργειας. Ήπιες μορφές ενέργειας είναι αυτές που δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση, καύση, όπως με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Αυτές είναι οι "καθαρές" μορφές ενέργειας, οι "πράσινες μορφές ενέργειας" και οι "ανανεώσιμες μορφές ενέργειας" .

8.2. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) όπως ο ήλιος, ο αέρας, η γεωθερμία και η βιομάζα είναι *οικολογικές* δηλαδή φιλικές με το περιβάλλον και θεωρητικά ανεξάντλητες.

Η ενέργεια από τον ήλιο προέρχεται από αντιδράσεις στο εσωτερικό του και θεωρείται ανεξάντλητη. Η ελάχιστη ποσότητα της που έρχεται στη γη, είναι ικανή να θερμάνει τον πλανήτη μας και είναι αρκετή για εκμετάλλευση της μετατρέποντας την σε άλλες μορφές ενέργειας.

Η αιολική ενέργεια χρησιμοποιήθηκε από τα αρχαία χρόνια. Οι ανεμόμυλοι, τα ιστιοφόρα και άλλες χρήσεις αξιοποιούν την ενέργεια που μεταφέρει ο άνεμος με τις μετακινήσεις του.

Η γεωθερμία σχετίζεται με την θερμική ενέργεια των υπογείων πετρωμάτων και νερών. Οι άνθρωποι για να την εκμεταλλευτούν αξιοποιούν την διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στα υπόγεια πετρώματα και την επιφάνεια της γης. Η

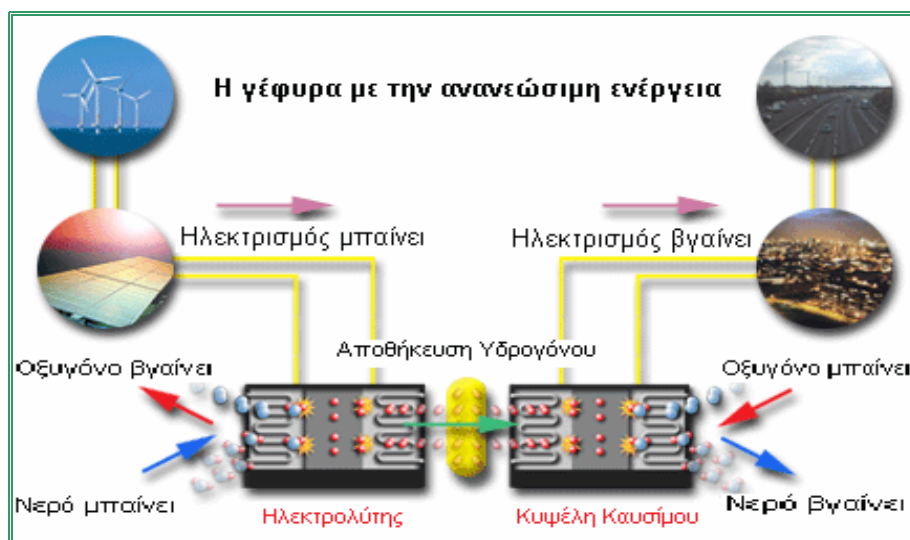
γεωθερμική ενέργεια αξιοποιείται, είτε άμεσα ως θερμότητα, είτε με το μετασχηματισμό της σε ηλεκτρική ενέργεια.

Με τον όρο βιομάζα ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο προς παραγωγή ενέργειας.

Οι προσπάθειες των επιστημόνων να αντικαταστήσουν τα ορυκτά (συμβατικά) καύσιμα, με την εξέλιξη της έρευνας κατόρθωσαν να αποδώσουν καρπούς και να παραχθεί ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές (ΑΠΕ). Η ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας ήταν ικανοποιητική, αλλά ο χρόνος διάρκειας της παραγωγής ήταν περιοδικός και όχι συνεχής όπως απαιτεί η βιομηχανική και η καθημερινή χρήση. (π.χ. μόνο με το φως της ημέρας παρήγαν ενέργεια τα φωτοβολταϊκά στοιχεία).

Αφού αναπτύχθηκαν διάφοροι μετατροπείς ενέργειας οι επιστήμονες προσπάθησαν την ασυνεχή αυτή ενέργεια από τις ΑΠΕ να την αποθηκεύσουν να την μεταφέρουν και να την καταναλώσουν στο σημείο που χρειάζεται.

Το υδρογόνο χρησιμοποιήθηκε στην χημική και την βαρεία βιομηχανία επί χρόνια. Την δεκαετία του 1950 η διαστημική τεχνολογία εφάρμοσε 100 ετών παλιά τεχνογνωσία (1850), προκειμένου οι πύραυλοι να μεταφέρουν ενέργεια από την γη στη σελήνη. Τότε πρωτοξεκίνησε η χρήση του υδρογόνου ως μεταφορέα ενέργειας. (NASA <Apollo,Gemini>).



Εικόνα 82. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας μετατροπής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε υδρογόνο και εξαγωγή της ενέργειας σε χρησιμότερο χρόνο και τοποθεσία.

8.3. Ιδιότητες – παρασκευές

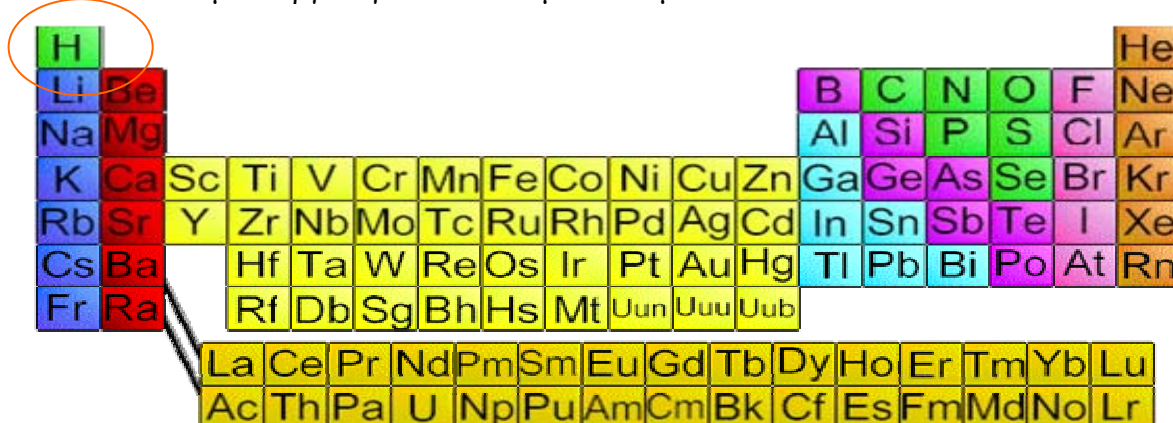
Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε από τον *Paracelsus* που το ονόμασε “κροτούν αέριο”.

Το υδρογόνο στην θερμοκρασία δωματίου είναι αέριο με τις εξής ιδιότητες:

- Άοσμο
- Άχρωμο
- Δυσδιάλυτο στο νερό
- Ελαφρύτερο από τον αέρα, σε καθαρή αέρια μορφή συναντάται σπάνια
- Συνήθως δεν αντιδρά με άλλα χημικά σε θερμοκρασία δωματίου
- Εύφλεκτο
- Εκρηκτικό

Θερμαινόμενο με φλόγα αντιδρά βίαια με το οξυγόνο του αέρα ώστε να δώσει νερό εκλύοντας ταυτόχρονα ενέργεια. Όταν καίγεται σχηματίζεται νερό

Το υδρογόνο δεν υπάρχει ελεύθερο πάνω στη γη αλλά, χρειάζεται να καταναλώσουμε ενέργεια για να το απομονώσουμε.

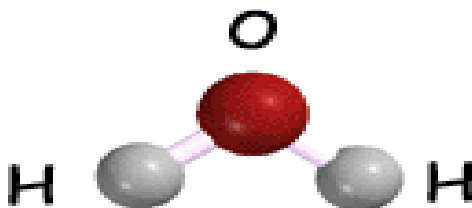


The image shows a standard periodic table of elements. The element Hydrogen (H) is located at the top left, in the first row and first column, and is circled in red. The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og), with the lanthanide and actinide series shown separately below the main body.

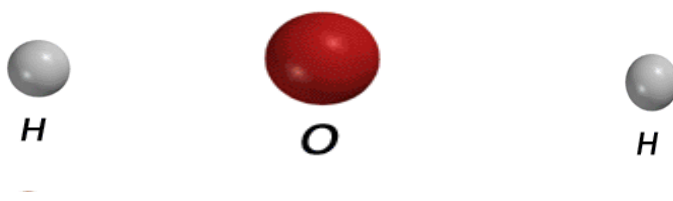
Σχήμα 104. Το υδρογόνο στον πίνακα των στοιχείων

Η μη ύπαρξη ελεύθερου αέριου υδρογόνου, θέτει το πρόβλημα της παρασκευής του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου είναι πολυάριθμοι. Ενδεικτικά, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, τις ηλεκτρολυτικές, τις θερμοχημικές και τις φωτολυτικές.

Οι περισσότεροι μέθοδοι περιέχουν τη διαδικασία της υδρόλυσης κατά την οποία μόρια νερού διασπώνται σε υδρογόνο και οξυγόνο. Ο χημικός τύπος του νερού είναι H_2O . Σημαίνει ότι κάθε μόριο του νερού περιέχει δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνο.



Νερό = H_2O Δυο άτομα Υδρογόνου και Ένα άτομο οξυγόνου



Σχήμα 105. Σχηματική αναπαράσταση νερού

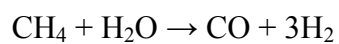
Ένας τρόπος για να παρασκευάσουμε υδρογόνο από το νερό είναι να χρησιμοποιήσουμε ηλεκτρικό ρεύμα για να το χωρίσουμε στα συστατικά του. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται *ηλεκτρόλυση*.

Η ηλεκτρόλυση μπορεί να γίνει ένας καθαρός (οικολογικός) τρόπος παραγωγής υδρογόνου, όταν το ρεύμα προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως ο ήλιος ή ο αέρας. Μαζί με την ηλεκτρόλυση ανά τον κόσμο ερευνούν τρόπους για να παράγουν υδρογόνο, οικολογικά, οικονομικά και αποδοτικά.



Εικόνα 83. Αιολικό πάρκο, φωτοβολταϊκά τόξα και ηλεκτρολυτική συσκευή

Σήμερα στα περισσότερα σημεία του πλανήτη και στις μεγαλύτερες ποσότητες το υδρογόνο παράγεται από μια διαδικασία που ονομάζεται *αναμόρφωση μεθανίου* και στην οποία το υδρογόνο εξάγεται από το φυσικό αέριο (95% μεθάνιο CH_4) και τον άνθρακα. Η διαδικασία μετατρέπει το φυσικό αέριο και τον άνθρακα σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα:





Εικόνα 84 εργοστάσιο παραγωγής υδρογόνου από αναμόρφωση μεθανίου.

Σήμερα υπάρχουν πολλές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου. Κάποιες χρησιμοποιούν θέρμανση για να διασπάσουν βιολογικό υλικό (*βιομάζα*) σε αέριο και άνθρακα που στη συνέχεια θα το μετατρέψουν σε υδρογόνο.

Άλλες μέθοδοι παρασκευής H_2 χρησιμοποιούν είδη *άλγης* (*είδη φυκιών*) για να παράγουν υδρογόνο με την παρουσία του ήλιου.

Η έρευνα ανέπτυξε και άλλους τρόπους διάσπασης του νερού χωρίς την χρήση ηλεκτρισμού, αλλά με την χρήση άλλων μορφών ενέργειας όπως του ήλιου, (ηλιακή θερμότητα) ή θέρμανση προερχόμενη από πυρηνική ενέργεια.

Ενώ υπάρχουν τόσοι πολλοί τρόποι παραγωγής υδρογόνου δεν έχει γενικευθεί η χρήση του διότι έχει υψηλό κόστος παραγωγής. Η τιμή μονάδας του παραγόμενου υδρογόνου είναι κατά πολύ ακριβότερη από την τιμή ενός λίτρου πετρελαίου ή βενζίνης (ενδεικτικά αναφέρουμε ένα (1) λίτρο H_2 από βιομάζα κοστίζει 6 Ευρώ).

Μικρές ποσότητες υδρογόνου μπορούν να παρασκευαστούν σε περιφερειακές μονάδες παραγωγής ή ακόμα στα πρατήρια διανομής υδρογόνου. Βέβαια το υδρογόνο είναι δυνατόν να παραχθεί με μικρό κόστος και σε μεγάλες ποσότητες και σε μεγαλύτερες κεντρικές εγκαταστάσεις. Εφόσον παρασκευαστεί το υδρογόνο στο εργοστάσιο παραγωγής πρέπει στη συνέχεια με ασφάλεια να αποθηκευτεί και να διανεμηθεί στους καταναλωτές.



Πυρηνική ενέργεια



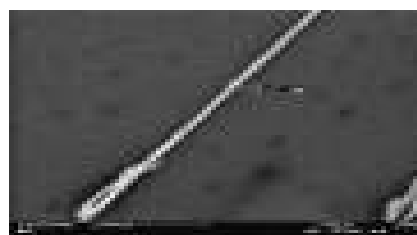
βιολογικό υλικό



Κυανοπράσινη άλγη

8.4. Αποθήκευση

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί ως αέριο, ως υγρό αλλά και σε χημική ένωση. Ο πιο κοινός τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου είναι σε δεξαμενές σε υπό συμπίεσμένη μορφή ως αέριο. Το υγρό υδρογόνο επίσης αποθηκεύεται σε δεξαμενές. Οι επιστήμονες μελετούν τρόπους αποθήκευσης του υδρογόνου σε χημικές ενώσεις.



Νάνο σωλήνες άνθρακα

Εικόνα 85. Υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.



Εικόνα 86. Λιμάνι με αποβάθρα αποθήκευσης υδρογόνου (Ιαπωνία).

Με την έρευνα για την εφαρμογή του υδρογόνου ως μεταφορέα ενέργειας παρουσιάζεται μια μεγάλη τεχνική πρόκληση. Οι δεξαμενές υδρογόνου που βρίσκονται πάνω σε οχήματα πρέπει να γεμίζουν με τόσο υδρογόνο, ώστε να μπορεί το όχημα να ταξιδεύει τουλάχιστον 500 Km πριν χρειαστεί νέο ανεφοδιασμό.

Οι δεξαμενές στα αυτοκίνητα βενζίνης βρίσκονται κάτω από τον χώρο αποσκευών. Στα πρωτότυπα αυτοκίνητα υδρογόνου η δεξαμενή υδρογόνου βρίσκεται μέσα στο χώρο αποσκευών. Έτσι πρέπει να είναι μικρή σε όγκο και να μην καταλαμβάνει όλο το χώρο αποσκευών.



Με μια μεγάλη δεξαμενή υδρογόνου στο χώρο αποσκευών που θα βάλετε τις βαλίτσες ή τα ψώνια από το σούπερ μάρκετ. Οι επιστήμονες εργάζονται στην έρευνα της τεχνολογίας αποθήκευσης, ώστε να δώσουν στους οδηγούς των οχημάτων την χιλιομετρική αυτονομία που έχουν συνηθίσει χωρίς να θυσιάσουν τον χώρο αποσκευών.

8.5. Διανομή

Το υδρογόνο μπορεί να διανεμηθεί διαμέσου αγωγών από την κεντρική παραγωγή στις τοποθεσίες που θα χρησιμοποιηθεί. Δυστυχώς δεν υπάρχει μεγάλο δίκτυο αγωγών για να καλύψει την διανομή υδρογόνου. Θα πρέπει να κατασκευαστεί δίκτυο διανομής. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να αποθηκευτεί και να διανεμηθεί από φορτηγά βυτία, με βαγόνια τραίνου βυτία, και με δεξαμενόπλοια.

Διανομή Υδρογόνου



Δίκτυο διανομής υδρογόνου
υπάρχει μόνο στις βιομηχανικές
περιοχές



8.6. Χρήσεις

Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο που χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στην βιομηχανία. Στην βιομηχανία χρησιμοποιείται στην κατασκευή πολυμερών, στην διαύγαση των ναλικών, στην παρασκευή αμμωνίας, στη σύνθεση λιπασμάτων και αντιψυκτικών. Είναι απαραίτητο στην βιομηχανία τροφίμων στη παρασκευή υδρογονανθράκων για υδρογόνωση ελαίων, που είναι τεχνολογία για την παρασκευή μαργαρίνης.

8.7. Ασφάλεια στη χρήση

Όταν υπάρχει διαρροή επειδή το H_2 είναι ελαφρύτερο από το αέρα διαχέεται και χάνεται χωρίς προβλήματα. Έτσι είναι αναγκαίο οι αποθηκευτικοί χώροι του υδρογόνου να λειτουργούν εκτός κτιριακής υποδομής. Το υδρογόνο καίγεται ή εκρήγνυται με ολέθρια αποτελέσματα. Το H_2 σχηματίζει εύφλεκτα μίγματα με το οξυγόνο σε αναλογία από 4,7 μέχρι 93,6%. Κατά καιρούς έχουν συμβεί ολέθρια ατυχήματα.

Το προσωπικό που χειρίζεται το υδρογόνο στην βιομηχανία και αλλού είναι απαραίτητο να είναι εξειδικευμένο και να τηρεί πλήρως τους κανόνες ασφαλείας.



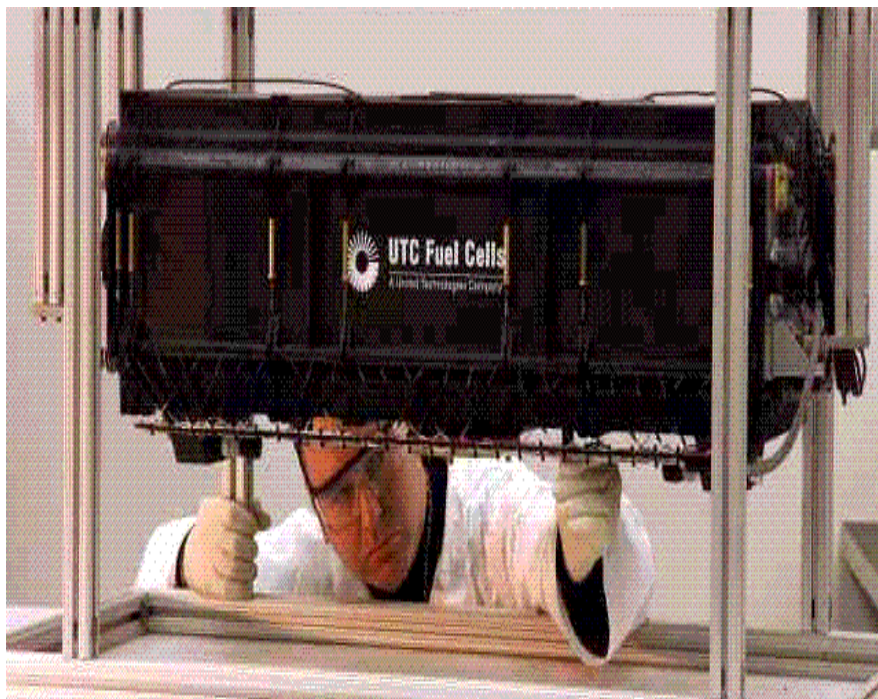
Εικόνα 87. Το σήμα κινδύνου για έκρηξη υδρογόνου με την προσθήκη οδηγιών για ασφαλή χρήση

8.8. Παραγωγή ενέργειας από το υδρογόνο Κυψέλες υδρογόνου

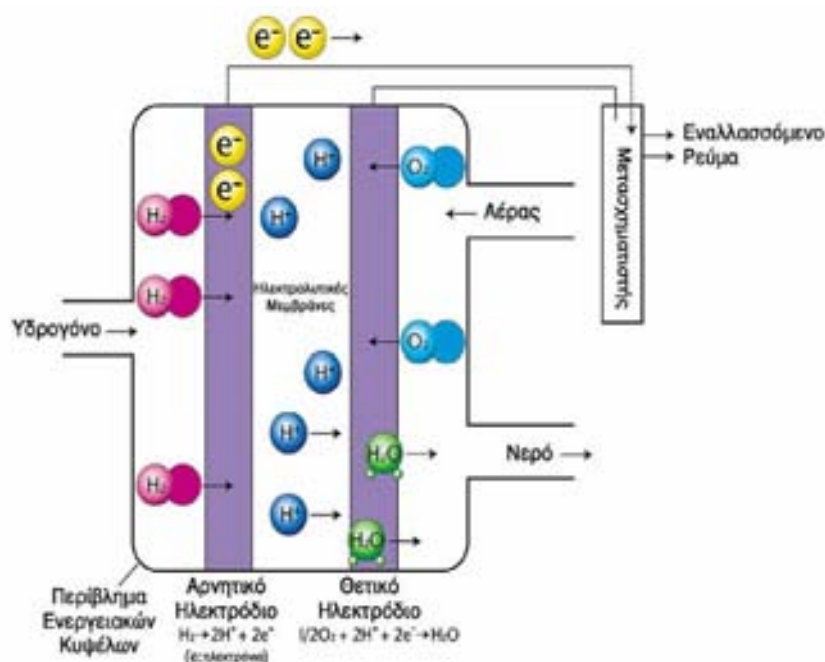
Το υδρογόνο υπό την προϋπόθεση ότι παράγεται, αποθηκεύεται με ασφάλεια, και τελικά διανέμεται με ασφάλεια, είναι ένας από τους περισσότερο υποσχόμενους τρόπους παραγωγής ενέργειας μέσω των κυψέλες καυσίμου.

Κυψέλες καυσίμου ονομάζονται όλες οι συσκευές, στις οποίες έχουμε ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας μετατροπής του οξυγόνου και του υδρογόνου προς νερό ενώ παράγονται ταυτόχρονα ηλεκτρισμός και θερμότητα. Είναι συστήματα που μετατρέπουν το καύσιμο σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Ο ηλεκτρισμός παράγεται με τη μορφή συνεχούς ρεύματος.

Οι κυψέλες υδρογόνου χρησιμοποιούν το οξυγόνο του αέρα και υδρογόνο για να παράγουν ηλεκτρισμό. Το παραπροϊόν στις κυψέλες υδρογόνου είναι το θερμό νερό. Δεν παράγονται πουθενά επιβλαβείς ρύποι, παρά μόνο ηλεκτρισμός και θερμότητα.

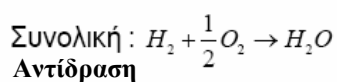
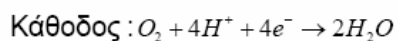
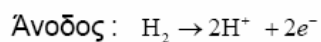


Εικόνα 88. Κυψέλη καυσίμου



Σχήμα 106. Κυψέλη Υδρογόνου

Οι αντιδράσεις που γίνονται στη κυψέλη και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα (κίνηση ηλεκτρονίων) και νερό μαζί με θερμότητα είναι οι παρακάτω:



Αντίδραση

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να καλύψουν αφενός, μικρές ανάγκες ηλεκτρικής ενέργειας (κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, μετεωρολογικούς σταθμούς), αφετέρου δε μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας για κίνηση σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα, φορτηγά αλλά και φωτισμό και εν γενεί για λειτουργία σπιτιών, κτιρίων και εργοστάσιων.

8.9. Συμπεράσματα

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παράγει ηλεκτρισμό, για την κίνηση των αυτοκινήτων, για χρήση σε μικροσυσκευές (φακοί, κινητά τηλέφωνα), χρήση σε κατοικίες, χώρους εργοστασίων με παραπροϊόντα καθαρό νερό και θερμότητα.

Σε κανένα στάδιο (παραγωγή-χρήση) δεν παράγονται επιβλαβής ρυπαντές, όπως συμβαίνει με τα συμβατικά καύσιμα, δηλαδή δεν εκλύεται CO₂ το οποίο συντελεί στην αύξηση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Μπορούμε να πούμε ότι το H₂ παρέχει το όραμα μιας ασφαλούς, άφθονης και καθαρής μελλοντικής ενέργειας.



Το υδρογόνο μπορεί να γίνει οικολογικό καύσιμο

Εικόνες αφορμή προς συζήτηση στην τάξη





Εικόνα 89. Το μόνο σχολικό που καταναλώνει νερό και είναι απολύτως χωρίς ρύπους!!!!!!! (Ινδία 2004)



Εικόνα 90. Ανεφοδιασμός οχήματος με υδρογόνο

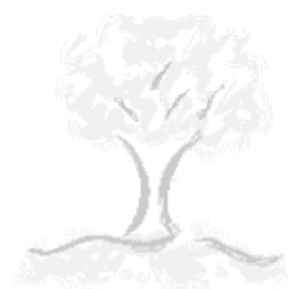


8.10. Ερωτήσεις προς τους μαθητές

1. Από τι αποτελείται το νερό;
2. Πως ονομάζονται οι φιλικές προς το περιβάλλον μορφές ενέργειας; και ποιες είναι;
3. Παράγουν υδρογόνο τα φυτά;
4. Πως λειτουργούν οι κυψέλες καυσίμου;
5. Γιατί οι κυψέλες καυσίμου δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον;
6. Ποια είναι τα κυριότερα προβλήματα από την χρήση των κυψελών υδρογόνου;



9 . Βιβλιογραφία



9.Βιβλιογραφία

1. Λιοδάκης Σ., Γάκης Δ., Θεοδωρόπουλος Δ., Θεοδωρόπουλος Π., Κάλλης Α., «Χημεία Γενικής Κατεύθυνσης Β' Λυκείου», Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα 2003
2. Ν. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ, Οργανική Χημεία, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη, 1982
3. Δ. Γιαννακουδάκης, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Α ΚΥΚΛΟΥ, Θεσσαλονίκη 1981-1982.
4. P. Hoffmann, *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells and the prospects for a Cleaner Planet*, MIT Press, Cambridge, MA, 2001.
5. J.B.S. Haldane, *Daedalus; or, Science and the future*, E. P. Dutton, New York, 1924.
6. R.M. Dell and N. J. Bridger, *Appl. Energy*, 1975, **1**, 279-292
7. R.M. Dell and D.A. J. Rand, *Clean Energy*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004
8. D. Lallement, *Roundtable on Energy for Sustainable Development: Partnerships for Action. Seminar: Energy for Sustainable Development, United Nations Development Programme — European Commission, Brussels, 25—26 April 2002.*
9. G. Brundtland (Ed.), *Our Common Future*, World Commission on Environment and Development, Oxford University Press, Oxford, 1987.
10. *Key World Energy Statistics, 2004 and 2006 Editions*, International Energy Agency, Paris, 2004 and 2006.
11. Rifkin, J., *The Hydrogen Economy*. Penguin Putnam Inc., New York, 2002.
12. *The Association for the Study of Peak Oil and Gas*, Newsletter No. 55, July 2005; see www.peakoil.ie/newsletters/aspo55.
13. *World Energy Outlook 2006*, International Energy Agency, Paris, 2006.
14. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, Εφαρμοσμένη Χημεία, εκδόσεις Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη, 1980.
15. Πεγιάδου Σ., Τσατσάρωνη Ε., Ελευθεριάδης Ι., «Βιομηχανική Οργανική Χημεία», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης- Τμήμα Εκδόσεων, Θεσσαλονίκη, 2001
16. A.-G. Collot, *Prospects for Hydrogen from Coal*, Report CCC/78, IEA Clean Coal Centre, London, December 2003.
17. Dillon, A.C., P.A. Parilla, Y. Zhao, Y.-H. Kim, T. Gennett, C. Curtis, J.L. Blackburn, K.E.H. Gilbert, J.L. Alleman, K.M. Jones, S.B. Zhang and M.J. Heben, *The 2005 U.S. Department of Energy Hydrogen Program Review*, available at http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/stp_63_heben.pdf (accessed March 2007), May 23–26, 2005.
18. R.M. Dell and D.A.J. Rand, *Clean Energy*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
19. M.A. Adelman and M.C. Lynch, *Natural Gas Supply to 2100*, International Gas Union, Hoersholm, Denmark, October 2002; see: www.igu.org.
20. Kreith, F. and R. West, *Fallacies of a hydrogen economy: A critical analysis of hydrogen production and utilization*. *J. Energy Resour. Technol*, 126(4), 249-257, 2004.
21. Hussain, M.M., I. Dincer and X. Li, *A preliminary life cycle assessment of PEM fuel cell powered automobiles*. *Appl. Thermal Eng.*, 27, 2294-2299, 2007.
22. *Hydrogen Economy*, Wikipedia Encyclopedia, available at http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_economy, March 2007.
23. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Cost, Barriers and R&D Needs*, in *National Research Council and National Academy of Engineering*, National Academies Press, Washington, 2004.
24. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 4, Wiley, New York, 1992, 631p.

25. Romm, J.J., *The Hype about Hydrogen, Fact and Fiction in the Race to Save the Climate*. Island Press, available at http://en.wikipedia.org/wiki/The_Hype_about_Hydrogen, Washington, D. C., 2004.
26. W. Patterson, *Transforming Electricity*, Royal Institute of International Affairs, Earthscan Publications, London, 1999.
27. *A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy—To 2030 and Beyond*. National Hydrogen Vision Meeting, DOE Report, Washington, November 15-16, 2001.
28. Ogden, J.M., E. Dennis, M. Steinbugler and J. Strohbehn, *Hydrogen Energy Systems Studies, Final Report to U.S. DOE for Contract No. XR-11265-2*, January 18, 1995.
29. Ogden, J.M., *Prospects for building a hydrogen energy infrastructure*. *Annu. Rev. Energy Environ.*, 24, 227-279, 1999.
30. Ogden, J.M., T. Kreutz, S. Kartha and L. Iwan, *Assessment of Technologies for Producing Hydrogen from Natural Gas at Small Scale*, Center for Energy and Environmental Studies, University of California, Davis, CA, Draft Report, November 26, 1996.
31. U. Bossel, B. Eliasson and G. Taylor, *The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?* Updated version distributed at the Lucerne Fuel Cell Forum, 30 June-4 July 2003.
32. Demirbas, M. F., *Technological options for producing hydrogen from renewable resources*. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2006, 28(13), 1215–1223.
33. *Hydrogen Economy*, Wikipedia Encyclopedia, available at http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_economy, March 2007.
34. Midilli, A., I. Dincer and M.A. Rosen, *On hydrogen and hydrogen energy strategies. I: Current status and needs*. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 9(3), 255–271, 2005.
35. Das, L.M., *Hydrogen engines: A view of the past and a look into the future*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 15, 425–443, 1990.
36. Scholz, W., *Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effect*. *Gas Sep. Purif.*, 7, 131, 1993.
37. *The Role of Coal as an Energy Source*, World Coal Institute, London, 2003; see www.wci-coal.com.
38. Marban, G. and T. Valdes-Solis, *Towards the hydrogen economy?* *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(12), 1625–1637, 2007.
39. Ogden, J.M., T. Kreutz, S. Kartha and L. Iwan, *Assessment of Technologies for Producing Hydrogen from Natural Gas at Small Scale*, Center for Energy and Environmental Studies, University of California, Davis, CA, Draft Report, November 26, 1996.
40. Spath, P. and M. Mann, *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming*, Technical Report, NREL, NREL/TP-570-27637, 2000.
41. Xu, Z. and Froment, G., *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics*, *AIChE J.*, 35, 88, 1989.
42. J. Childress and R. Childress, *2004 World Gasification Survey: a Preliminary Evaluation*, Gasification Technologies 2004, 4-6 October 2004, Washington, DC.
43. Rostrup-Nielsen, J., *Production of synthesis gas*, *Catal. Today*, 18, 305, 1993.
44. Liu, D. et al., *Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 1035, 2004.
45. Dunker, A., Kumar, S., and Mulawa, P., *Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized bed reactor—effect of catalyst, temperature and residence time*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 473, 2006.
46. Chen, C., Back, M., and Back, R., *Mechanism of the thermal decomposition of methane*, in *Symp. Industrial Lab. Pyrolysis*, ACS Symp. Series, 1, 1976.
47. Dean, A., *Detailed kinetic modelling of autocatalysis in methane pyrolysis*, *J. Phys. Chem.*, 94, 1432, 1990.

48. Sobacchi, M. et al., *Experimental assessment of combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 635, 2002.
49. Knoef, H., *Handbook Biomass Gasification*. BTG (Biomass Technology Group), Enschede, 2005.
50. Milne, T. A.; Elam, C. C.; Evans, R. J., *Hydrogen from Biomass – State of the Art and Research Challenges*. IEA/H2/TR-02/001, A Report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials, Golden, Co, National Renewable Energy Laboratory, 2001.
51. Ibsen, K., *Equipment design and cost estimation for small modular biomass systems, synthesis gas cleanup, and oxygen separation equipment*, Contract Report NREL/SR-510-39943, NREL Technical Monitor, Section 2, May 2006.
52. Green, D., Ed., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed., Chap. 9, McGraw Hill, New York, 1984.
53. Kermode, R., *Hydrogen from fossil fuels*, in *Hydrogen: Its Technology and Applications*, Chap. 3,
54. Bromberg, L. et al., *Plasma catalytic reforming of methane*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24, 1131, 1999.
55. Tamme, R. et al., *Solar upgrading of fuels for generation of electricity*, *J. Solar Energy Eng.*, 123, 160, 2001.
56. Boehmer, M. et al., *Solar steam reforming of methane*, *Proc. Bienn. Congr. Int. Sol. Energy Soc.*,
57. Doenitz, W. and Schmidberger, R., *Concepts and design for scaling up high-temperature water vapor electrolysis*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 7, 321, 1982.
58. Doenitz, W. and Eedle, E., *High-temperature electrolysis of water vapor status of development and perspective for application*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 10, 291, 1985.
59. Doenitz, W. et al., *Electrochemical high temperature technology for hydrogen production or direct electricity generation*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13, 283, 1988.
60. Doenitz, W. et al., *Recent advances in the development of high-temperature electrolysis technology in Germany*, in *Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf.*, Moscow, 65, 1988.
61. Maskalick, N.J., *High temperature electrolysis cell performance characterization*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 11, 563, 1986.
62. Hino, R. et al., *Present status of R&D on hydrogen production by high temperature electrolysis of steam*, *Japan Atomic Energy Research Institute report*, JAERI-Research 95-057, 1995.
63. Herring, S. et al., *Laboratory-scale high temperature electrolysis system*, 2006 Annual Merit Review Proc., *Hydrogen production and delivery*, D. Nuclear Energy Initiative, http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_delivery.html.
64. Matsunaga, K. et al., *Hydrogen production system with high temperature electrolysis for nuclear power plant*, Paper 6282 in *Proc. ICAPP'06*, Reno, NV, June 4-8, 2006.
65. Hino, R. et al., *R&D on hydrogen production by high temperature electrolysis of steam*, *Nucl. Eng. Des.*, 233, 363, 2004.
66. Nagata, S. et al., *Fabrication of high temperature solid electrolyte fuel cell and power generation test (in Japanese)*, *J. High Temp. Soc.*, 7, 217, 1981.
67. Funk, J.E. and Reinstrom, R.M., *Energy requirements in the production of hydrogen from water*, *I&EC Process Design Dev.*, 5, 336, 1966.
68. Beghi, G.E., *A decade of research on thermochemical hydrogen at the Joint Research Centre*, ISPRA, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11, 761, 1986.
69. Pickard, P., *Sulfur-iodine thermochemical cycle*, 2006 Annual Merit Review Proc., *Hydrogen Production and Delivery*, D. Nuclear Energy Initiative, http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_delivery.html.
70. Hong, J.H., *Status and plans for nuclear power in Korea*, in *WNFC Conf.*, Miami, Florida, April 5-7, 2006.
71. Shiozawa, S., *Development status on hydrogen production technology using high-temperature gas-cooled reactor at JAEA, Japan*, *ICAPP'06*, Reno, NV, June 4-8, 2006.

72. Funk, J.E., *Thermochemical hydrogen production: past and present*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 26,185, 2001.
73. Norman, J.H. et al., *Thermochemical water-splitting for hydrogen production*, Gas Research Institute report GRI-80/0105, 1980.
74. Engels, H. et al., *Direct dissociation of hydrogen iodide—an alternative to the General Atomic proposal*, in *Proc. 6th World Hydrogen Energy Conf.*, 2, 657-662, Vienna, Austria, July 1986.
75. Onuki, K. et al., *Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature*, *J. Membr. Sci.*, 192, 193, 2001.
76. Hwang, G.-J. et al., *Separation of hydrogen from a H₂-H₂O-HI gaseous mixture using a silica membrane*, *AIChE J.*, 46, 92, 2000.
77. Nakajima, H. et al., *A study on a closed-cycle hydrogen production by thermochemical watersplitting IS process*, ICONE-7104, in *Proc. 7th Int. Conf. Nucl. Eng.*, Tokyo, Japan, April 19-23, 1999.
78. Kubo, S. et al., *A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by thermochemical water-splitting Iodine-Sulfur process*, *Nucl. Eng. Des.*, 233, 347, 2004.
79. Norman, J.H. et al., *Thermochemical water-splitting cycle, bench-scale investigations and process engineering*, GA-A 16713, 1982.
80. Brown, L.C. et al., *High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power*, General Atomics report GA-A24285, 2003.
81. Goldstein, S. et al., *Upper bound and best estimate of the efficiency of the iodine sulphur cycle*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 30, 619, 2005.
82. Kreuter W., Hofmann H., *Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 23(8), 661-666, 1998.
83. Ramachandran R., Menon R.K., *An overview of industrial uses of hydrogen*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 23(7), 593-598, 1998.
84. Laskin J.B., Feldwick R.D., *Recent development of large electrolytic hydrogen generators*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 3, 311-320, 1978.
85. Vandenborre H., Leysen R., Baetsle L.H., *Alkaline inorganic-membrane-electrolyte (IME) water electrolysis*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 5(2), 165-171, 1980.
86. Nayar M.G., Ragunathan P., Mitra S.K., *Development and operation of a high current density high pressure advanced electrolysis cell*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 5(1), 65-74, 1980.
87. Divisek J., Mergel J., Schmitz H., *Improvements of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 7(9), 695-701, 1982.
88. Abe I., Fujimaki T., Matsubara M., *Hydrogen production by high temperature, high pressure water electrolysis, results of test plant operation*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 9(9), 753-758, 1984.
89. Srinivasan S., Salzano F.J., *Prospects for hydrogen production by water electrolysis to be competitive with conventional methods*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2, 53-59, 1977.
90. Murray J.N., Yaffe M.R., *Testing aqueous caustic electrolyzers at high temperatures*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 4, 193-204, 1979.
91. Nuttall L.J., *Conceptual design of large scale water electrolysis plant using solid polymer electrolyte technology*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2, 395-403, 1977.
92. Nidola A., *Water electrolysis in alkaline solutions. New electrode materials*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 9(5), 367-375, 1984.
93. Angelinetta C., Trasatti S., Atanososka Lj. D., Atanososki R.T., *Surface properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes*, *J. Electroanal. Chem.*, 214(1-2), 535-546, 1986.
94. Schiller G., Henne R., Mohr P., Peinecke V., *High performance electrodes for an advanced intermittently operated 10-kW alkaline water electrolyzer*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 23(9), 761-765, 1998.
95. Enyo M., Yamazaki T., Kai K., Suzuki K., *Amorphous Pd-Zr alloys for water electrolysis cathode materials*, *Electrochim. Acta*, 28(11), 1573-1579, 1983.
96. Dyer C.K., *Improved cathodes for industrial electrolytic hydrogen production*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 9(12), 993-995, 1984.
97. Chonglun F., Piron D.L., Paradis P., *Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis*, *Electrochim. Acta*, 39(18), 2715-2722, 1994.
98. Appleby A.J., Crepy G., Jacquelin J., *High efficiency water electrolysis in alkaline solution*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 3(1), 21-37, 1978.

100. Shafia Hoor F., Aravinda C.L., Ahmed M.F., Mayanna S.M., Fe-P and Fe-P-Pt co-deposits as hydrogen electrodes in alkaline solution, *J. Power Sources*, 103(1), 147-149, 2001.
101. Dos Santos A.M.H., Acioli M.L., Da Silva J.G. Jr., Pereira S.J.C., Vilar E.O., Tonholo J., Preliminary investigation of some commercial alloys for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 29, 235-241, 2004.
102. Rosalbino F., Maccio D., Angelini E., Saccone A., Delfino S., Electrocatalytic properties of Fe-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis, *J. Alloys Compd.*, 403(1-2), 275-282, 2005.
103. Tseung A.C.C., Jasem S., Oxygen evolution on semiconducting oxides, *Electrochim. Acta*, 22(1), 31-34, 1977.
104. Balej J., Electrocatalysts for oxygen evolution in advanced water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 10(2), 89-99, 1985.
105. Potvin E., Brossard L., Electrocatalytic activity of Ni-Fe anodes for alkaline water electrolysis, *Mater. Chem. Phys.*, 31(4), 311-318, 1992.
106. Singh R.N., Pandey J.P., Anitha K.L., Preparation of electrodeposited thin films of nickel-iron alloys on mild steel for alkaline water electrolysis. Part I: Studies on oxygen evolution, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 18(6), 467-473, 1993.
107. Singh S.P., Singh R.N., Poilleurat G., Chartier P., Physicochemical and electrochemical characterization of active films of LaNiO₃ for use as anode in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 20(3), 203-210, 1995.
108. Cappadonia M., Divisek J., von der Heyden T., Stimming U., Oxygen evolution at nickel anodes in concentrated alkaline solution, *Electrochim. Acta*, 39(11-12), 1559-1564, 1994.
109. Wendt H., Hofmann H., Cermet diaphragms and integrated electrode-diaphragm units for advanced alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 10(6), 375-381, 1985.
110. Saxe M., Alvfors P., Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production, *Energy*, 32(1), 42-50, 2007.
111. Kato T., Kubota M., Kobayashi N., Suzuoki Y., Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production, *Energy*, 30, 2580-2595, 2005.
112. Bossel U., Well-to-wheel studies, heating values, and the energy conservation principle, Report, 2003, <http://www.efcf.com/reports/E10.pdf>, 01/2007.
113. Gammon R., Roy A., Barton J., Little M., Case Study—Hydrogen and Renewables Integration (HARI), IEA-Hydrogen Implementing Agreement, 2006.
114. The Role of Coal as an Energy Source, World Coal Institute, London, 2004.
115. Key World Energy Statistics, 2006 Edition, International Energy Agency, Paris, 2006
116. Jiacoletti, R., Hydrogen from nuclear energy, in *Hydrogen: Its Technology and Applications*, Chap. 4, Cox, K. and Williamson, K., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 1977.
117. Peterma, D. et al., Studies of the use of high temperature nuclear heat from an HTGR for hydrogen production, General Atomic Company Report GA-A11391, San Diego, CA, 1975.
118. Muradov, N., Rustamov, M., and Guseinova, A., Hydrogen production by thermooxidative processing of residual oil, *Nuclear-Hydrogen Energy Technol. Ser.*, 3(19), 34, 1984 (in Russian).
119. Zink, J., Trend favors nuclear-hydrogen economy, *Power Eng.*, 107, 20, 2003.
120. Key World Energy Statistics, 2006 Edition, International Energy Agency, Paris, 2006. R. F. Service, Science, 2004, 305, 962-963.
121. Z. House, D.P. Schrag, C.F. Harvey and K.S. Lackner, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, on-line publication, 7 August 2006.
122. Jiacoletti, R., Hydrogen from nuclear energy, in *Hydrogen: Its Technology and Applications*, Chap. 4, Cox, K. and Williamson, K., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 1977.
123. Peterma, D. et al., Studies of the use of high temperature nuclear heat from an HTGR for hydrogen
124. Zink, J., Trend favours nuclear-hydrogen economy, *Power Eng.*, 107, 20, 2003.

125. *Carbon-free Production of Hydrogen from Fossil Fuels*, Global Climate and Energy Project, Stanford University, Stanford, CA, April 2004.
126. A. Matysek, M. Ford, G. Jakeman, A. Gurney and B. Fisher, *Technology - Its Role in Economic Development and Climate Change*, Research Report 06.6, Australian Bureau of Agricultural and Resource Economics (ABARE), Canberra, Australia, July 2006.
127. Hiroshi, Y., *Proc. Summer Comput. Simul. Conf.*, Yokohama, Japan, 286, 1981.
128. Steinfeld, A. and Meier, A., *Solar fuels and materials*, *Encyclopedia of Energy*, vol. 5, 623, 2004.
129. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A., *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering*. *Chemical Reviews* 2006, 106, 4044-4098.
130. Spath, P. L.; Lane, J. M.; Mann, M. K.; Amos, W. A., *Update of Hydrogen from Biomass—Determination of the Delivered Cost of Hydrogen*. NREL, Milestone Report for the U.S. Department of Energy's Hydrogen Program Process Task, Milestone Type C (Control), Golden, CO, 2001.
131. IEA, *Biofuels for Transport: An International Perspective*, IEA, Paris, 2004.
132. Berndes, G.; Hoogwijk, M.; Van den Broek, R., *The contribution of biomass in the future global energy supply: A review of 17 studies*. *Biomass and Bioenergy* 2003, 25, 1-28.
133. Hoogwijk, M.; Faaij, A. P. C.; Van den Broek, R.; Berndes, G.; Gielen, D.; Turkenburg, W. C., *Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy*. *Biomass and Bioenergy* 2003, 25(2), 119-133.
134. Balatinez, J. J., *The Potential of Densification of Biomass Utilization*. Plenum Press, London, 1983, pp. 181-189.
135. Van der Drift, A.; Van Ree, R.; Boerrigter, H.; Hemmes, K., *Bio-syngas: Key intermediate for large scale production of green fuels and chemicals*. In *2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Van Swaaij, W. P. M., Fjallstrom, T., Helm, P., Grassi, A., Eds., ETA-Florence, Rome, 2004, pp. 2155-2157.
136. Boerrigter, H.; Rauch, R., *Review of Applications of Gases from Biomass Gasification*. ECN-RX—06-066, ECN, Petten, 2006.
137. Czernik, S.; Elam, C. C.; Evans, R. J.; Milne, T. A., *Thermochemical routes to hydrogen from biomass—a review*. In *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B., Eds., CPL press, Victoria, 2004, pp. 1752-1761.
138. Collot, A.-G., *Prospects for Hydrogen from Coal*. CCC/78, IEA Clean Coal Centre, London, 2003, p. 76.
139. DOE, *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Multi-year Research, Development and Demonstration Plan*. 2003 available at http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/biomass_gasification.html (accessed March 2008).
140. Demirbas, M. F., *Technological options for producing hydrogen from renewable resources*. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2006, 28(13), 1215-1223.
141. National Research Council, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D needs*. The National Academies Press, Washington, 2004.
142. Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K., *An overview of hydrogen production from biomass*. *Fuel Processing Technology* 2006, 87, 461-472.
143. De Maria, G. et al., *Thermochemical conversion of solar energy by steam reforming of methane*, *Energy*, 11, 805, 1986. Pergamon, Oxford, 823, 1992.
144. Berman, A., Karn, R., and Epstein, M., *Steam reforming of methane on Ru-catalysts for solar hydrogen production*, Abstracts of 232 ACS National Meeting, Paper: FUEL-140, Amer. Chem. Soc. San Francisco, CA, 2006.
145. Aristov, Yu., Fedoseev, V., and Parmon, V., *High-density conversion of light energy via direct illumination of catalyst*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 22, 869, 1997.
146. Yokota, O. et al., *Steam reforming of methane by using a solar simulator controlled by H₂O/CH₄ = 1/1*, *Appl. Organomet. Chem*, 14, 867, 2000.
147. Czernik, S.; Elam, C. C.; Evans, R. J.; Milne, T. A., *Thermo chemical routes to hydrogen from biomass—a review*. In *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B., Eds., CPL press, Victoria, 2004, pp. 1752-1761.

148. Hoogwijk, M.; Faaij, A. P. C.; Van den Broek, R.; Berndes, G.; Gielen, D.; Turkenburg, W. C., *Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy*. *Biomass and Bio energy* 2003, 25(2), 119–133.
149. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, National Academies Press, Washington, DC, 2004.
150. Luzzi, L. Bonadio and M. McCann, In *Pursuit of the Future: 25 Years of IEA Research Towards the Realization of Hydrogen Energy Systems*, International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement, International Energy Agency, Paris, June 2004.
151. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, National Research Council and National Academy of Engineering of the National Academies, National Academies Press, Washington, DC, 2004.
152. Appleby A.J., Crepy G., Jacquelin J., High efficiency water electrolysis in alkaline solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 3(1), 21–37, 1978.
153. Kreuter W., Hofmann H., *Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(8), 661–666, 1998.
154. Laskin J.B., Feldwick R.D., Recent development of large electrolytic hydrogen generators, *Int. J. Hydrogen Energy*, 3, 311–320, 1978.
155. Nozik, A.J., Photoelectrochemical devices for solar energy conversion, in *Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, Cardon, F., Gomes, W.P., and Dekeyser, W. (Eds), Plenum, New York, 1981, 263.
156. Gerischer, H., Heterogeneous electrochemical systems for solar energy conversion, *Pure Appl.Chem.*, 52, 2649, 1980.
157. Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), *Photocatalysis, Science and Technology*, Kodansha/Springer, Berlin, 2002.
158. Rajeshwar, K., Hydrogen generation from irradiated semiconductor-liquid interfaces, in *SolarHydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, Rajeshwar, K., McConnell, R., and Licht, S., (Eds), Springer-Verlag, New York, 2008. 167.
160. Heller, A., Hydrogen evolving solar cells, *Science*, 223(4641), 1141, 1984.
161. Mattay, J., *Topics in Current Chemistry*, vol. 169, Springer, Berlin, 1994, 106.
162. Nakato, Y., Photoelectrochemistry at semiconductor/liquid interfaces, in *Photocatalysis, Science and Technology*, Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), Kodansha/Springer, Berlin, 2002, Chap. 4.
163. Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., and Sorrell, C.C., Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 27, 991, 2002.
164. Parkinson, B., On the efficiency and stability of photoelectrochemical devices, *Acc. Chem. Res.*, 17, 431, 1984.
165. Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., and Sumathy, K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11, 401, 2007.
166. Fujishima, A., Narasinga Rao, T., and Ohko, Y., Photoelectrochemical processes of semiconductors, in *Photocatalysis, Science and Technology*, Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), Kodan-sha/Springer, Berlin, 2002, Chap. 2.
167. Domen, K. and Hara, M., Water photolysis by layered compounds, in *Photocatalysis, Science and Technology*, Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), Kodansha/Springer, Berlin, 2002, Chap. 16.
168. Morrison, S.R., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, 2nd printing, Plenum, New York, 1984.
169. *Revised Air Mass 1.5 Spectral Distribution, Terrestrial Photovoltaic Measurement Procedures*, ERDA/NASA/1022-77/16, NASA TM, 73702, NASA-Lewis Research Center, Cleveland, OH, 44134, 1977.
170. Heller, A., Parkinson, B., and Miller, B., Enhanced photoelectrochemical solar-energy conversion by gallium arsenide surface modification, *Appl. Phys. Lett*, 33, 521, 1978.
171. Contreras, M.A., Ramanathan, K., AbuShama, J., Hasoon, F., Young, D.L., Egaas, B., and Noufi, R., Diode characteristics in state-of-the-art $\text{ZnO/CdS/Cu (In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 13, 209, 2005.

172. Wu, X., Keane, J.C., Dhere, R.G., Dehart, D., Albin, D.S., Duda, A., Gessert, T.A., Asher, S., Levi, D., and Sheldon, P., *Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf*, 995, 2001.
173. Heller, A. and Vadimsky, R.G., *Efficient solar to chemical conversion: 12% photoassisted electrolysis in the (p-type InP(Ru))/HCl-KCl/Pt(Rh) cell*, *Phys. Rev. Lett*, 46, 1153, 1981.
174. Oak Ridge National Laboratory, *Transportation Energy Data Book: Edition 26, Table 1.13 Consumption of Petroleum by End-Use Sector, 1973-2006*, pp. 1-17, http://cta.ornl.gov/data/tedb26/Edition26_Chapter01.pdf (2007).
175. U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, *Annual Energy Outlook 2006: With Projections to 2030*, DOE/EIA-0383 (2006), p. 8, [http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383\(2006\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2006).pdf) (February 2006).
176. United States Council for Automotive Research (USCAR), <http://www.uscar.org/guest/index.php> (2003).
177. FreedomCAR and Fuel Partnership, <http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar/index.html> (2004).
178. DOE, *Hydrogen Program Record 5013, Hydrogen Cost Goal*, http://hydrogen.energy.gov/pdfs/5013_h2_cost_goal.pdf (December 2005).
179. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, National Research Council and National Academy of Engineering (2004), pp. 26, 66.
180. DOE, *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Multiyear Research, Development and Demonstration Plan, Chapter 3.4, Fuel Cells*, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf (revised April, 2007).
181. *The SAE J2719, Information Report on the Development of a Hydrogen Quality Guideline for Fuel Cell Vehicles*, http://www.sae.org/technical/standards/J2719_200511 (November, 2005).
182. DOE, *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Multiyear Research, Development and Demonstration Plan, Appendix C—Hydrogen Quality*, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/appendix_c.pdf (revised April, 2007).
183. *Status of Hydrogen Storage Technologies*, U.S. Department of Energy, Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies, website at http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/tech_status.html (2007).
184. DOE, *National Hydrogen Learning Demonstration*, U.S. Department of Energy, Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies, website at http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/fleet_demonstration.html (2007).
185. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, and G. Ordaz. *The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements*, *Catalysis Today*, 120, 246 (2007).
186. U. Bossel, B. Eliasson and G. Taylor, *the Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak! Updated version*
187. Demirbas, A., *Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004, 71(2), 803-815. www.ecn.nl/phyllis (accessed May 10, 2007).
188. Werther, J.; Saenger, M.; Harge, E. U.; Ogada, T.; Siagi, Z., *Combustion of agricultural residues*. *Progress in Energy and Combustion Science* 2000, 26(1), 1-27.
189. Chen, G.; Fang, M.; Luo, Z.; Li, X.; Shi, Z.; Cen, K.; Ni, M.; Preto, I., *Experimental research on rice husk combustion in CFB boiler and the design of a 35 t/h rice husk-fired CFB Boiler*. 14th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, Vancouver, 1997.
190. U.S. Department of Energy: *Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program multi-year research, development and demonstration plan, Section 3.2, Hydrogen Delivery*, January 21, 2005.
191. HFCIT. *Hydrogen Delivery: Current Technology*, 2007.
192. Keith, G. and Leighty, W. *Transmitting 4,000 MW of New Windpower From North Dakota to Chicago: New HVDC Electric Lines or Hydrogen Pipeline*, Draft Report, September 28, 2002.

193. Leighty, W., Hirata, M., O'Hashi, K., Asahi, H., Benoit, J., and Keith, G. Large renewables—hydrogen energy systems: Gathering and transmission pipelines for windpower and other diffuse, dispersed sources, *World Gas Conference*, Tokyo, Japan, June 1-5, 2003.
194. Leighty, W., Holloay, J., Merer, R., Somerday, B., Marchi, C.S., Keith, G., and White, D. Com-pressorless hydrogen transmission pipelines deliver large-scale stranded renewable energy at competitive cost, *The 23rd World Gas Conference*, Amsterdam, 2006.
195. FreedomCar FuelPartnership. Hydrogen Delivery Technology Roadmap, Final Report, 2007.
196. Ringer, M., Mintz, M., Gillette, J., Elgowairy, A., Brown, D., and Paster, M., Cost installing and operating hydrogen pipelines, *Second Panel Forum—Hydrogen Pipeline Transmission*, IPC2006, Calgary, September 2006.
197. DOE. Hydrogen Safety Fact Sheet, DOE Hydrogen Program, November 2006.
198. Feng, Z. Hydrogen Permeability and Integrity of Hydrogen Transfer Pipelines, FY 2006 Annual Progress Report, III.A.1, DOE Hydrogen Program, 2006.
199. Ringer, M. H2A Delivery Components Model Version 1.1: User Guide, April 2006.
200. Mintz, M., Gillette, J., and Elgowainy, A. Hydrogen distribution options analysis using a generalized model of hydrogen delivery, *Transportation Technologies and Fuels Forum*, Toronto, June 6, 2006.
201. Chen, T.P. Hydrogen Delivery Infrastructure Option Analysis, FY 2006 Annual Progress Report, DOE Hydrogen Program, 2006.
202. Leighty, W., Holloay, J., Merer, R., Somerday, B., Marchi, C.S., Keith, G., and White, D. Com-pressorless hydrogen transmission pipelines deliver large-scale stranded renewable energy at competitive cost, *Power-Gen Renewable Energy and Fuels*, Las Vegas, NV, April 10-12, 2006.
203. Pangborn, J., Scott, M., and Sharer, J. Technical prospects for commercial and residential distribution and utilization of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2, 431-445, 1977.
204. Jasionowski, W., Johnson, D.G., and Pangborn, J.B. Suitability of gas distribution equipment in hydrogen service, *Proceedings of the 14th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, T.N. Veriroglu and J.B. Taylor (Eds), vol. 1, Boston, MA, August 5-10, 1979, 759-762.
205. Jasionowski, W. and Huang, H. Gas distribution equipment in hydrogen service, *IGT Report*, Paper presented at the 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Seattle, WA, August 18-22, 1980.
206. Blazek, C.F., Biederman, R.T., Foh, S.E., and Jasionowski, W. Underground storage and transmission of hydrogen, *Proceedings of the 3rd Annual US Hydrogen Meeting*, Washington, DC, pp.4-203-4-221, March 18-20, 1992.
207. Das, S. Material solutions for hydrogen delivery in pipelines, FY 2006 Annual Report, III.A.3, DOE Hydrogen Program, 2006.
208. Sofronis, P., Robertson, I.M., and Johnson, D.D. Hydrogen embrittlement of pipeline steels: Cause and remediation, 2006 Annual Progress Report, III.A.5, DOE Hydrogen Program, 2006.
209. Smith, B., Eberle, C., Frame, B., Blencoe, J., Anovitz, L., and Mays, J. FRP Hydrogen Pipelines, 2006
210. Frank, J. *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 1975, p. 52.
211. Alefeld, G., and Volkl, J. *Hydrogen in Metals I—Basic Properties*, Springer, New York, 1978, p. 328.
212. Gangloff, R. Hydrogen assisted cracking of high strength alloys, in *Comprehensive Structural Integrity*, I. Milne, R.O. Ritchie, and B. Karihaloo (Eds), vol. 6, Elsevier, New York, 2003.
213. Birnbaum, H.K., Roberson, I.M., Sofronis, P., and Teter, D. Mechanisms of Hydrogen Related Fracture—A Review, in *Corrosion-Deformation Interactions*, CDI '96, T. Magnin (Ed), The Institute of Mining, Materials, London, 1997, pp. 172-195.
214. Wei, R.P. and Gao, M. Chemistry, microstructure and crack growth response, in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, R.A. Oriani, J.P. Hirth, and S. Smialowska (Eds), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1985, pp. 579-607.
215. Loginow, A.W. and Phelps, E.H. Steels for Seamless Hydrogen Pressure Vessels, *Corrosion*, vol. 31, 1975, pp. 404-412

216. Walter, R.J. and Chandler, W.T. Cyclic-load crack growth in ASME SA-105 Grade II steel in high-pressure hydrogen at ambient temperature, in *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, A.W. Thompson and I.M. Bernstein (Eds), American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1976, pp. 273-286.
217. Clarke, G.A. and Landes, J.D. *Journal of Testing and Evaluation*, 7(5), 251, 79.
218. Anon. *Guide on Methods for Assessing the Acceptability of Flaws in Metallic Structures*, BS7910: 1999, British Standard, 1999.
219. Anon. *Fitness-For-Service*, API Recommended Practice 579, First Edition, API Publishing Services, Washington, DC, 2000.
220. Adams, T. Evaluation of natural gas pipeline materials and infrastructure for hydrogen/hydrothane service, FY 2006 Annual Progress Report, III.A.4, 2006.
221. Mohitpour, M., Golshan, H., and Murray, A. *Pipeline Design and Construction: A Practical Approach*, ASME Press, New York, 2000.
222. Mohitpour, M., Pierce, C., and Hooper, R. The design and engineering of cross-country hydrogen pipelines. *ASME Journal of Energy Resources Technology*, 110, 203-207, 1988.
223. Pottier, J. Hydrogen transmission for future energy system, *Hydrogen Energy System*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1995, pp. 181-193.
224. Smith, B., Eberle, C., Frame, B., Blencoe, J., Anovitz, L., and Mays, J. FPR Hydrogen Pipelines, FY 2006 Annual Progress Report, III.A.2, 2006.
225. Chisholm, B.J., Moore, R.B., Barber, G., Khouri, F., Hempstead, A., Larsen, M., Olson, E., Kelley, J., Balch, G., and Caraher, J. Nanocomposites derived from sulfonated poly(butylene terephthalate), *Macromolecules*, 35, 5508, 2002.
226. Zimmerman, T., Stephen, G., and Glover, A. Composite reinforced line pipe (CRLPTM) for onshore gas pipelines, IPC2002, Paper No. 27125, Proceedings of IPC02, Calgary, October 2002.
227. Pitts, R.R., Smith, D., Lee, S., and Tracy, E. Interfacial Stability of Thin Film Hydrogen Sensors, FY 2004 Annual Progress Report, VI.3, DOE Hydrogen Program, 2004.
228. Tennyson, R.C., Morison, D., Colpitts, B., and Brown, A. Application of Brillouin fiber optics sensors to monitor pipeline integrity IPC2004, Paper# 0711, Calgary, October 2004.
229. Zou, L., Ferrier, G.A., Afshar, S., Yu, Q., Chen, L., and Bao, X. Distributed Brillouin scattering sensor for discrimination of wall-thinning defects in steel pipe under internal pressure, *Applied Optics*, 43(7), 1583-1588, 2004.
230. Venter, R.D. and Pucher, G. Modelling of stationary bulk hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(8), 791-798, 1997.
231. Kottenstette, R. and Cotrell, J. Hydrogen Storage in Wind Turbine Towers, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-500-34656, 2003.
232. Read, C., Petrovic, J., Ordaz, G., and Satryapal, S. The DOE national hydrogen storage project: Recent progress in on-board vehicular hydrogen storage, *Material Research Society Symposium Proceedings*, vol. 885E, 2006.
233. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp, and the DOE Hydrogen Program Plan, www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hydrogen_posture_plan.pdf.
234. Burke, A.F. and Gardiner, M. Hydrogen Storage Options: Technologies and Comparisons for Light-duty Vehicle Applications, Research Report UCD-ITS-RR-05-01, Institute of Transportation Studies, University of California, Davis, 2005.
235. Zuttel, A. Materials for hydrogen storage, *Materials Today*, September 2003.
236. Zuttel, A. Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, 91, 157-172.
237. Sarkar, A. and Banerjee, R. Net energy analysis of hydrogen storage options, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 867-877, 2004.
238. Arnold, G. and Wolf, J. Liquid hydrogen for automotive application next generation fuel for FC and ICE vehicles. *Journal of Cryogenic Society (TEION KOGAKU) Japan*, 40(6), 221-230, 2005.
239. Arnold, G. Advanced Hydrogen Storage Technologies, General Motors Hydrogen Storage and Refueling, Global Alternative Propulsion Center, Mainz-Kastel, Germany.
240. Aceves, S.M., Berry, G.D., Martinez-Frias, J., and Espinosa-Loza, F. Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2274-2283, 2006.

241. Aceves, S.M., Martinez-Frias, J., and Garcia-Villazana, O. Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels for cryogenic hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 1075-1085, 2000.
242. Berry, G.D. *Hydrogen Absorption in Fluids: An Unexpected Solution for Onboard Hydrogen Storage*, UCRL-TR-209650.
243. Heung, L.K. *On-Board Hydrogen Storage for a City Transit Bus*, WSRC-MS-98-00107, 1998.
244. Miller, A., Hess, K., and Barnes, D. (2003). *Comparison of Practical Hydrogen Storage Volumetric Densities*, DE-FC36-99GO10458.
245. Mintz, M. and Ringer, M. *H₂A Delivery Analysis*, FY 2006 Annual Progress Report, DOE Hydrogen Program, 2006.
246. Kesten, M. and Windgassen K.F. Hydrogen-assisted fatigue of periodically pressurized steel cylinders, in *Hydrogen Effects in Metals*, I.M. Bernstein and T.W. Thompson (Eds), American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1981, pp. 1017-1025.
247. Hoover, W.R., Robinson, S.L., Stoltz, R.E., and Spingarm, J.R. *Hydrogen Compatibility of Structural Materials for Energy Storage and Transmission Final Report*, SAND81-8006, Livermore, CA, 1981.
248. Asahi, H. and Ishitsuka, T. *Applicability of Line Pipe to Transportation of Hydrogen-Containing Gas*, Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Japan.
249. Asahi, H., Hirata, M., and O'Hashi, K. *Hydrogen Related Damage in Line Pipe*, Nippon Steel Corporation, Japan.
250. Leighty, W. Personal communication with H. Asahi, Nippon Steel, Jan 15, 2003.
251. Vosikovsky, O., Macecek, M., and Ross, D.J. Allowable defect sizes in a sour crude oil pipeline for corrosion fatigue conditions, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 13, 197-226, 1983.
252. *Clean Coal Technology; Topical Report No 20: The Wabash River Coal Gasification Repowering Project, An Update*, US Department of Energy, Washington, DC, September 2000.
253. R.M. Dell and D.A.J. Rand, *Clean Energy*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
254. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, National Research Council and National Academy of Engineering of the National Academies, National Academies Press, Washington, DC, 2004.
255. J.J. Gale, *Overview of CO₂ Emission Sources, Potential, Transport and Geographic Distribution of Storage Possibilities*, Workshop on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Regina, Canada, 18-21 November 2002.
256. *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, Office of Science, US Department of Energy, Washington, DC, January 2004.
257. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, National Research Council and National Academy of Engineering of the National Academies, National Academies Press, Washington, DC, 2004.
258. B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos and L. Meyer (eds.), *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
259. *IPCC First Assessment Report, 1990, Vols. 1-3. Vol. 1. Scientific Assessment of Climate Change - Report of Working Group I*, J.T. Houghton, G.J. Jenkins and J.J. Ephraums (eds.), Cambridge University Press, 1990. *Vol. 2. Impacts Assessment of Climate Change - Report of Working Group II*, W.J.McG. Tegart, G.W. Sheldon and D.C. Griffiths (eds.), Australian Government Publishing Service, Canberra, Australia, 1990. *Vol. 3. The IPCC Response Strategies - Report of Working Group III*, Island Press, Washington DC, 1990.
260. Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K., *An overview of hydrogen production from biomass. Fuel Processing Technology* 2006, 87, 461-472.
261. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A., *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. Chemical Reviews* 2006, 106, 4044-4098.

262. U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, *Annual Energy Outlook 2006: With Projections to 2030*, DOE/EIA-0383 (2006), p. 8, [http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383\(2006\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2006).pdf) (February 2006).
263. United States Council for Automotive Research (USCAR), <http://www.uscar.org/guest/index.php> (2003).
264. FreedomCAR and Fuel Partnership, <http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar/index.html> (2008).
265. DOE, *Hydrogen Program Record 5013, Hydrogen Cost Goal*, http://hydrogen.energy.gov/pdfs/5013_h2_cost_goal.pdf (December 2008).
266. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, National Research Council and National Academy of Engineering (2004).
267. DOE, *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Multiyear Research, Development and Demonstration Plan*, Chapter 3.4, *Fuel Cells*, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf (revised April, 2008).
268. *Status of Hydrogen Storage Technologies*, U.S. Department of Energy, *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies*, website at http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/tech_status.html (2008).
269. Vosikovskiy, O., Macecek, M., and Ross, D.J. Allowable defect sizes in a sour crude oil pipeline for corrosion fatigue conditions, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 13, 197–226, 1983.
270. Leighty, W., Holloay, J., Merer, R., Somerday, B., Marchi, C.S., Keith, G., and White, D. Compressorless hydrogen transmission pipelines deliver large-scale stranded renewable energy at competitive cost, *The 23rd World Gas Conference*, Amsterdam, 2006.
271. Ringer, M., Mintz, M., Gillette, J., Elgowairy, A., Brown, D., and Paster, M., *Cost installing and operating hydrogen pipelines*, Second Panel Forum—Hydrogen Pipeline Transmission, IPC2006, Calgary, September 2006.
272. Leighty, W., Holloay, J., Merer, R., Somerday, B., Marchi, C.S., Keith, G., and White, D. Compressorless hydrogen transmission pipelines deliver large-scale stranded renewable energy at competitive cost, *Power-Gen Renewable Energy and Fuels*, Las Vegas, NV, April 10–12, 2006.
273. DOE. *Hydrogen Safety Fact Sheet*, DOE Hydrogen Program, November 2006.
274. Read, C., Petrovic, J., Ordaz, G., and Satryapal, S. *The DOE national hydrogen storage project Transportation Studies*, University of California, Davis, 2005.
275. Zuttel, A. Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, 91, 157–172.
276. Zuttel, A. Materials for hydrogen storage, *Materials Today*, September 2003.
277. Berry, G.D. *Hydrogen Absorption in Fluids: An Unexpected Solution for Onboard Hydrogen Storage*, UCRL-TR-209650.
278. Aceves, S.M., Martinez-Frias, J., and Garcia-Villazana, O. Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels for cryogenic hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 1075–1085, 2000.
279. Sarkar, A. and Banerjee, R. Net energy analysis of hydrogen storage options, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 867–877, 2004.
280. Miller, A., Hess, K., and Barnes, D. (2003). *Comparison of Practical Hydrogen Storage Volumetric Densities*, DE-FC36-99GO10458.
281. Heung, L.K. *On-Board Hydrogen Storage for a City Transit Bus*, WSRC-MS-98-00107, 1998.
282. S. Licht, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, 30, 459–470.
283. J.M. Ogden, *Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure*, Princeton University report, Princeton, NJ, USA, 11 June 1999.

284. U.S. Department of Energy: *Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program multi-year research, development and demonstration plan*, Section 3.2, Hydrogen Delivery, January 21, 2005.
285. HFCIT. *Hydrogen Delivery: Current Technology*, 2007.
286. Mintz, M., Gillette, J., and Elgowainy, A. *Hydrogen distribution options analysis using a generalized model of hydrogen delivery*, Transportation Technologies and Fuels Forum, Toronto, June 6, 2006.
287. The SAE J2719, *Information Report on the Development of a Hydrogen Quality Guideline for Fuel Cell Vehicles*, http://www.sae.org/technical/standards/J2719_200511 (November, 2008).
288. Freedom Car Fuel Partnership. *Hydrogen Delivery Technology Roadmap*, Final Report, 2007.
289. Heung, L.K., *On-board hydrogen storage system using metal hydride*, in T.O. Saetre, Ed., *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*, U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA, pp. 251–256, 1998.
290. Heung, L.K., *Using Metal Hydride to Store Hydrogen*, U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA, 2003, available at <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2003172/ms2003172.pdf>, May 2007.
291. Sandroock, G., *Hydrogen energy system: production and utilization of hydrogen and future aspects*, in Y. Yurum, Ed., *Application of Hydrides*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 253, 1995.
292. Feng, Z. *Hydrogen Permeability and Integrity of Hydrogen Transfer Pipelines*, FY 2006 Annual Progress Report, III.A.1, DOE Hydrogen Program, 2006.
293. Schuth, F., B. Bogdanović, and M. Felderhoff, *Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage*, Chem. Commun., 20, 2249–2258, 2004.
294. Seo, C.Y., S.-J. Choi, J. Choi, C.N. Park, P.S. Lee, and J.Y. Lee, *The influence of titanium on the electro chemical properties of the AB₅-type metal hydrides*, J. Alloys Compd., 350, 324–331, 2003.
295. James, B.D., G.N. Baum, F.D. Lomax, C.E. Thomas, and I.F. Kuhn, *Comparison Onboard Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles*, Directed Technologies, Inc., prepared for Ford Motor Company, under prime contract DE-AC02-94CE50389 to the United States Department of Energy, May 1996.
296. Hord, J., *Is hydrogen a safe fuel?* Int. J. Hydrogen Energ., 3, 157–176, 1976.
297. Kelley, J.H., and R. Hagler, *Storage, transmission and distribution of hydrogen*, Int. J. Hydrogen Energ., 5, 35–54, 1980.
298. Ogden, J.M., E. Dennis, M. Steinbugler, and J. Strohbehn, *Hydrogen Energy Systems Studies, Final Report to U.S. DOE for Contract No. XR-11265-2*, January 18, 1995.
299. Ogden, J.M., *Prospectus for building a hydrogen energy infrastructure*, Annu. Rev. Energy Environ., 24, 227–279, 1999.
300. Winter, C.J., and J. Nitsch, *Hydrogen as an Energy Carrier*, Springer, New York, 1988.
301. Cadwallader, L.C., and J.S. Herring, *Safety Issues with Hydrogen as a Vehicle fuel*, September 1999. <http://www.inl.gov/hydrogenfuels/projects/docs/h2safetyreport.pdf>, April 2007.
302. Mitlitsky, F., A.H. Weisberg, and B. Myers, *Vehicular hydrogen storage using lightweight tanks*, US DOE Hydrogen Program Annual Review Meeting, Lakewood, CO, May 4–6, 1999.
303. Little, A.D., *Multi-fuel Reformers for Fuel Cells Used in Transportation. Assessment of Hydrogen Storage Technologies. Phase I. Final Report*, United States Department of Energy, Office of Transportation Technologies, March 1994.
304. Audus, H., O. Karstaad, and M. Koval, *Decarbonization of fossil fuels: Hydrogen as an energycarrier*, Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, pp. 525–534, June 23–28, 1996.
305. Barnes, R.G., Ed., *Materials Science Forum, Hydrogen Storage Materials*, vol. 31, Trans-Tech Publications, Brookfield, VT, 31, 1988.
306. Benard, P., and R. Chahine, *Modeling of hydrogen adsorption on activated carbon over the 77 K to 273 K Range*, Hydrogen Energy Progress XII, Proceedings of the 12th

- World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, pp. 1121-1130, June 21-25, 1998.
307. Carpetis, C., Estimation of storage costs for large hydrogen storage facilities, *Int. J. Hydrogen*
 308. *Energ.*, 7(2), 191-203, 1981.
 309. DeLuchi, M., Hydrogen vehicles: An evaluation of fuel storage, performance, safety, environmental impacts and cost, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 14(2), 88-130, 1989.
 310. Verbetsky, V.N., S.P. Malysenko, S. Mitrokhin, V.W. Solovei, and Y. Shmalko, Metal hydrides: Properties and practical applications: Review of works in the CIS Countries, *Int. J. HydrogenEnerg.*, 23(12), 1165-1178, 1998.
 311. Heung, L.K., On-board hydrogen storage system using metal hydride, in T.O. Saetre, Ed., *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*, U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA, pp. 251-256, 1998.
 312. Heung, L.K., T. Motyka, and W.A. Summers, Hydrogen storage development for utility vehicles, *Proceedings of HYPOTHESIS IV*, Stralsund, pp. 336-340, September 9-14, 2001.
 313. Heung, L.K., *Using Metal Hydride to Store Hydrogen*, U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA, 2003, available at <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2003172/ms2003172.pdf>, May 2007.
 314. Sandroock, G., and E.L. Huston, Rare earths-resources, science, technology and applications, in R.G. Bautista, N. Jackson Eds., *The Minerals Metals and Materials Society*, Warrendale, PA, p. 423, 1991.
 315. Sandroock, G., Hydrogen energy system: production and utilization of hydrogen and futureaspects, in Y. Yurum, Ed., *Application of Hydrides*, Kluwer Academic Publishers, ordrecht, p. 253, 1995.
 316. Sandroock, G., S. Suda, and L. Schlapbach, Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Surface and Dynamic Properties, Applications, in L. Schlapbach, Ed., Springer, Berlin, 1992, p. 179.
 317. Shi, J., T. Makoto, T. Hiroyuki, N. Kuriyama, and T. Sakai, Influence of carbon on electrode properties of V-Ti-Ni type hydrogen storage alloy, *J. Alloys Compd.*, 293-295, 716-720, 1999.
 318. Eigen, N., M. Kunowsky, T. Klassen, and R. Bormann, Synthesis of NaAlH₄-based hydrogen storage material using milling under low pressure hydrogen atmosphere. *J. Alloys Compd.*, 430(1-2), 350-355, 2007.
 319. Seo, C.Y., S.-J. Choi, J. Choi, C.N. Park, P.S. Lee, and J.Y. Lee, The influence of titanium on the electrochemical properties of the AB₅-type metal hydrides, *J. Alloys Compd.*, 350, 324-331, 2003.
 320. Braess, H.H., and W. Strobel, Hydrogen as a fuel for road transport of the future: Possibilities and prerequisites, *Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference*, Hydrogen Energy Prog, Stuttgart, pp. 1378-404.
 321. Hydrogen Storage Alloy and Hydrogen Storage Systems, <http://www.jmcusa.com/mh1.html>, Japan Metal and Chemical Company (USA), Inc, April 2007.
 322. Wasz, M.L., R.B. Schwarz, S. Srinivasan, and M.P.S. Kumar, Sn-substituted LaNi₅ alloys for metal hydride electrodes, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 393, 237-242, 1995.
 323. Abdel-Aala, H.K., M. Sadika, M. Bassyounia, and M. Shalabib, A new approach to utilize hydrogen as a safe fuel, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 30, 1511-1514, 2005.
 324. Satyapal, S., J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, and G. Ordaz, The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catal. Today*, 120, 246-256, 2007.
 325. Schuth, F., B. Bogdanovic, and M. Felderhoff, Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage, *Chem. Commun.*, 20, 2249-2258, 2004.
 326. Schlapbach, L., and A. Zuttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, 414, 353-358, 2001.
 327. Schulz, R., J. Strom-Olsen, L. Zaluski, and A. Zaluska, Nanocrystalline Mg or Be-based materials and use thereof for the transportation and storage of hydrogen, United States Patent 5,964,965, October 12, 1999.
 328. Sakintuna, B., F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, and B. Dogan, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32(9), 1121-1140, 2007.

329. Thomas, G.J., K.J. Gross, N.Y.C. Yang, and C. Jensen, Microstructural characterization of catalyzed NaAlH_4 , *J. Alloys Compd.*, 330-332, 702-707, 2002.
330. Wang, J., A.D. Ebner, and J.A. Ritter, Kinetic behavior of Ti-doped NaAlH_4 when cocatalyzed with carbon nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17353-17358, 2006.
331. Bunger, U., W. Zittel, Hydrogen storage in carbon nanostructures—still a long road from science to commerce, 72(2), 147-151, 2001.
332. Dillon, A.C., M.J. Heben, Hydrogen storage using carbon adsorbents: Past, present and future. *Appl. Phys. A* 72, 133-142, 2001.
333. Heben, M., Minutes of Meeting of the Hydrogen Technical Advisory Panel, February 28-29, 2000, <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/spring00.html>.
334. Zuttel, A., P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, Model for the hydrogen adsorption on carbon nano-structures. *Mater. Sci. Process. Appl. Phys. A* 78, 941-946, 2004.
335. Schur, D.V., B.P. Tarasov, S.Yu. Zaginaichenko, V.K. Pishuka, T.N. Veziroglu, Yu.M. Shul'g, A.G. Dubovoi, N.S. Anikina, A.P. Pomytkin, A.D. Zolotarenko, The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energ.* 27, 1063-1069, 2002.
336. Chambers, A., C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, Hydrogen storage in graphite nanofibers. *Phys. Chem. B* 102, 4253-4256, 1998.
337. Benard, P., R. Chahine, Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. *Scr. Mater.* 56, 803-808, 2007.
338. Hynek, S., W. Fuller, J. Bentley, Hydrogen storage by carbon sorption. *Int. J. Hydrogen Energ.* 22(6), 601, 1997.
339. Chahine, R., T.K. Bose, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energ.* 19, 161, 1994.
340. Orimo, S., G. Majer, T. Fukunaga, A. Zuttel, L. Schlapbach, H. Fujii, Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite. *Appl. Phys. Lett.* 75(20), 3093, 1999.
341. Heben, M.J., I.M. Robertson, R. Stumpf, T. Vogt (eds), Materials for hydrogen storage—2004. *Proceedings of the Symposium held on 1-2 December 2004 in Boston, MA, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 837, 153pp., 2005.
342. Wu, X.B., P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, Hydrogen uptake by carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energ.* 25(3), 261-265, 2000.
343. Dillon, A.C., B.P. Nelson, Y. Zhao, Y.-H. Kim, C.E. Tracy, S.B. Zhang, Importance of turning to renewable energy resources with hydrogen as a promising candidate and on-board storage a critical barrier. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 895, 115-122, 2006.
344. Ning, G.Q., F. Wei, G.H. Luo, Q.X. Wang, Y.L. Wu, H. Yu, Hydrogen storage in multi-wall carbon nanotubes using samples up to 85 g, *Appl. Phys. A*, 78, 955-959, 2004.
345. Peera, A.A., L.B. Alemany, W.E. Billups, Hydrogen storage in hydrofullerides. *Appl. Phys. A* 78, 995-1000, 2004.
346. Rodriguez, N.M., A. Chambers, R.T.K. Baker, Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir* 11, 3862, 1995.
347. Heben, M.J., VI.C.1 DOE Carbon-Based Hydrogen Storage Center of Excellence DOE Hydrogen Program FY 2005 Progress Report National Renewable Energy Laboratory.
348. Dillon, A.C., J.L. Blackburn, P.A. Parilla, Y. Zhao, Y.-H. Kim, S.B. Zhang, A.H. Mahan, J.L. Alleman, K.M. Jones, K.E.H. Gilbert, M.J. Heben, Discovering the mechanism of H_2 adsorption on aromatic carbon nanostructures to develop adsorbents for vehicular applications. *Mat. Res. Soc. Proc.* 837, 117-123, 2005.
349. Zhao, Y., Y.-H. Kim, A.C. Dillon, M.J. Heben, S.B. Zhang, Interaction of hydrogen with carbon based molecules through transition metal atoms. *Mat. Res. Soc. Proc.* 19(4), 2004.
350. Lee, Y.-W., R. Deshpande, A.C. Dillon, M.J. Heben, H. Dai, B.M. Clemens, The role of metalcatalyst in near ambient hydrogen adsorption on multi-walled nanotubes. *Mat. Res. Soc. Proc.* 2004.
351. Zuttel, A., P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, S.-i. Orimob, Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials. *Mater. Sci. Eng. B* 108, 9-18, 2004.
352. Schulz, R., J. Huot, G. Liang, S. Boily, G. Lalande, M.C. Denis, J.P. Dodelet, Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. *Mater. Sci. Eng. A* 267, 240-245, 1999.
353. Dillon, A.C., P.A. Parilla, T. Gennett, K.E.H. Gilbert, J.L. Blackburn, Y.-H. Ki Zhao, S.B. Zhang,

- J.L. Alleman, K.M. Jones, T. McDonald, M. Heben, *Hydrogen Storage in Carbon-Based Materials* DOE FY, 2004.
354. Meregalli, V., M. Parrinello, Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials. *Appl. Phys. A* 72, 143-146, 2001.
 355. Strobel, R.J., J. Garche, P.T. Moseley, L. Jorissen, G. Wolf, Hydrogen storage by carbon materials. *J. Power Sources* 159, 781-801, 2006.
 356. Satyapal, S., J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catal. Today* 120(3-4), 246-256, 2007.
 357. Zhao, X., Bo. Xiao, A.J. Fletcher, K.M. Thomas, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, Hysteric adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks. *Science* 306, 1012, 2004.
 358. Texier-Mandoki, N., J. Dentzer, T. Piquero, S. Saadallah, P. David, C. Vix-Guterl, Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture. *Carbon* 42(12-13), 2744-2747, 2004.
 359. Lueking, A.D., R.T. Yang, N.M. Rodriguez, R. Baker, K. Terry, Hydrogen storage in graphite nano-fibers: Effect of synthesis catalyst and pretreatment conditions. *Langmuir* 20(3), 714-721, 2004.
 360. Conte, M., P. Prosini, S. Passerini, Overview of energy/hydrogen storage: State-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* B108(1-2), 2-8, 2004.
 361. Kubas, G.J., R.R. Ryan, B.N. Swanson, P.J. Vergatini, J. Wasserman, Molecular hydrogen complexes: Coordination of a sigma bond to transition metals. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1988.
 362. Orimo, S., A. Züttel, L. Schlapbach, G. Majer, T. Fukunaga, H. Fujii, Hydrogen interaction with carbon nanostructures: Current situation and future prospects. *J. Alloys Compd.* 356-357, 716-719, 2003.
 363. Okamoto, Y., Y. Miyamoto, Ab initio investigation of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphene, *J. Phys. Chem. B* 105, 3470, 2001.
 364. Züttel, A., C. Nützenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures. *J. Alloys Compd.* 1, 676, 2002.
 365. Chen, J., F. Wu, Review of hydrogen storage in inorganic fullerene-like nanotubes. *Appl. Phys. A* 78, 989-994, 2004.
 366. Kowalczyk, P., R. Hoyst, M. Terrones, H. Terrones, Hydrogen storage in nanoporous carbon materials: Myth and facts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 1786-1792, 2007.
 367. Jin, H., Y.S. Lee, I. Hong, Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon. *Catal. Today* 120, 399-406, 2007.
 368. Available on website, www.electronics-cooling.com/assets/images/, February 2007.
 369. Inagaki, M., Suwa, T., Pore structure analysis of exfoliated graphite using image processing of scanning electron micrographs, *Carbon* 39, 915-920, 2001.
 370. Schlapbach, L. (ed.), Hydrogen in intermetallic compounds II. Surface and dynamic properties, applications, *Topics Appl. Phys.* 67, Springer, Berlin, 67, 15-95, 1992.
 371. Dillon, A.C., P.A. Parilla, Y. Zhao, T. Genett, K.E.H. Gilbert, J.L. Blackburn, Y.-H. Kim, Y. Zhao, S.B. Zhang, J.L. Alleman, M.J. Blackburn, M.J. Heben, *Proceedings of US DOE Hydrogen Program, Review 2005*.
 372. Lavin, J.G., S. Subramoney, R.S. Ruoff, S. Berber, D. Tomanek, Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 40, 1123-1130, 2002.
 373. Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162, 1985.
 374. Sandrock, G., G. Thomas, The IEA/DOC/SNL on-line hydride databases. *Appl. Phys. A* 72, 153-155, 2001.
 375. Fantini, C., A. Jorio, M. Souza, L.O. Ladeira, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Step-like dispersive Raman modes in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 93, 2004, <http://link.aps.org/abstract/PRL/V93/e147406>.
 376. Quinn, D.F., J.A. MacDonald, Natural gas storage. *Carbon* 30(7), 1097-1103, 1992.

377. Xu, W.-C., K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kanekoc, S. Iijima, Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials. *Int. J. Hydrogen Energ.* 32(13), 2504-2512, 2007 (available online).
378. Wang, X.K., X.W. Lin, V.P. Dravid, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang, Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge. *Appl. Phys. Lett.* 66, 427, 1995.
379. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56, 1991.
380. Iijima, S., T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 363(6430), 603-605, 1993.
381. Ivanov, V., J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. *Chem. Phys. Lett.* 223, 329, 1994.
382. Colomer, J.-F., P. Piedigrosso, I. Wilems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J.B. Nagy, Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes. *J. Chem. Soc. FaradayTrans.* 94, 3753, 1998.
383. Lee, S.M., S. Mi, K.H. An, Y.H. Lee, G. Seifert, T. Frauenheim, A hydrogen storage mechanism in single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 123(21), 5059-5063, 2001.
384. Lee, S.M., Y.H. Lee, S.M. Lee, Y.H. Lee, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 76(20), 2877-2879, 2000.
385. Chen, P., X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science (Washington, DC)* 285(5424), 91-93, 1999.
386. Bellost von Colbe, J.M., B. Bogdanovic, M. Felderhoff, A. Pommerin, and F. Schuth, Recording of hydrogen evolution—a way for controlling the doping process of sodium alanate by ball milling, *J. Alloys Compd.*, 370, 104-109, 2004.
387. Reiser, A., B. Bogdanovic, and K. Schlichte, The application of Mg-based metal hydrides as heat energy storage systems, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 25(5), 425-430, 2000.
388. Bogdanovic, B., and B. Spliethoff, Active magnesium hydride-magnesium systems for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energ.* 12(12), 863-873, 1987.
389. Balema, V.P., K.W. Dennis, and V.K. Pecharsky, Rapid solid-state transformation of tetrahedral [AlH₄]⁻ into octahedral [AlH₆]⁻ in lithium aluminohydride, *Chem. Commun.*, 17, 1665, 2000.
390. Balema, V.P., K.W. Dennis, V.K. Pecharsky, V.P. Balema, V.K. Pecharsky, and K.W. Dennis, Solid state phase transformations in LiAlH₄ during high-energy ball-milling, *J. Alloys Compd.*, 313, 69, 2000.
391. Wang, J., and E. Ronnebro, Hydride developments for hydrogen storage, *Proceedings of the 2005 Spring TMS Conference, DOE 2005 Hydrogen Program Annual Review, Washington, DC, May 23, p. 19, 2005.*
392. Balema, V.P., J.W. Wiench, K.W.M. Dennis, M. Pruski, and V.K. Pecharsky, Titanium catalyzed solid-state transformations in LiAlH₄ during high-energy ball-milling, *J. Alloys Compd.*, 329, 108, 2001.
393. Zuttel, A., S. Rentsch, P. Fisher, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, and Ch. Emmenegger, Hydrogen storage properties of LiBH₄, *J. Alloys Compd.*, 356, 515, 2003.
394. Zuttel, A., C. Nutzenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, and T. Kiyobayashi, Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures, *J. Alloys Compd.*, 2002.
395. Ritchson, E., Nanotechnology and hydrogen storage in complex metal hydrides, available at http://engineering.purdue.edu/ChE/webpublications/ericjri/physics_and_chemistry_of_the_alanate, March 2007.
396. Maddalena, A., M. Petrisa, P. Paladea, S. Sartoria, G. Principia, E. Settimob, B. Molinasc, and S. Lo Russo, Study of Mg-based materials to be used in a functional solid state hydrogen reservoir for vehicular applications, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31, 2097-2103, 2006.
397. Zuttel, A., A. Borgschulte, and S.-I. Orimo, Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials, *Scri. Mater.*, 56, 823-828, 2007.
398. Andresen, A.F., and A.J. Maeland, Hydrides for energy storage, *Proceedings of an International Symposium, Geilo, Pergamon Press, New York, August 14-19, 1977.*
399. Hufton, J., S. Mayorga, T. Gaffney, S. Naturaj, M. Roa, and S. Sircar, Sorption enhanced reaction process for production of hydrogen, *Proceedings of 1998 USDOE*

- Hydrogen Program Review Meeting, Arlington, VA, NREL/CP-570-25315, pp. 693-706, April 28-30, 1998.*
400. Bogdanovic, B., U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schutha, Complex aluminum hydrides, *Scr. Mater.*, 56, 813-816, 2007.
 401. Baum, L., M. Meyer, and L. Mendoza-Zelis, Hydrogen storage properties of the Mg/Fe system, *Physica B*, 389, 189-192, 2007.
 402. Zaluska, A., L. Zaluski, and J.O. Strom-Olsen, Lithium-beryllium hydrides: The lightest reversible metal hydrides, *J. Alloys Compd.*, 307, 157, 2000.
 403. Chen, P., Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, and K.-L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature*, 420, 302, 2002.
 404. Ichikawa, T., S. Isobe, N. Hanada, and H. Fujii, Lithium nitride for reversible hydrogen storage, *J. Alloys Compd.*, 365, 271, 2004.
 405. Hu, Y.H. and E. Ruckenstein, Highly effective $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{N}$ with ultrafast kinetics for H_2 storage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2464, 2004.
 406. Tang, C.C., X.X. Ding, Z. Gan, J. Gao, X. Huang, S. Qi, and S. Fan, Synthesis of carbon nanotubes using supported catalysts modified by lanthanum species, *Carbon*, 40(13), 2497-2502, 2002.
 407. Sudhakar, A.V., J. Karl Johnson, and S. David, Sholl identification of destabilized metal hydrides for hydrogen storage using first principles calculations, *J. Phys. Chem. B*, 110, 8769-8776, 2006.
 408. Bronger, W. and G. Auffermann, New ternary alkali-metal-transition-metal hydrides synthesized at high pressures: Characterization and properties, *Chem. Mater.*, 10, 2723, 1998.
 409. Olofsson-Martensson, M., U. Haussermann, J. Tomkinson, and D. Noreus, Stabilization of electron-dense palladium-hydride complexes in solid-state hydrides, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6960, 2000.
 410. Zolliker, P., K. Yvon, P. Fischer, and J. Schefer, Dimagnesium cobalt(I) pentahydride, Mg_2CoH_5 , containing square-pyramidal pentahydrocobaltate(4-) ($\text{CoH}_5\text{4-}$) anions, *Inorg. Chem.*, 24, 4177, 1985.
 411. Zaluska, A., L. Zaluski, and J.O. Strom-Olsen, Lithium-beryllium hydrides: The lightest reversible metal hydrides, *J. Alloys Compd.*, 307(1-2), 157-166, 2000.
 412. Zaluska, A., and L. Zaluski, New catalytic complexes for metal hydride systems, *J. Alloys Compd.*, 404-406, 706-711, 2005.
 413. Schwarz, R.B., Storage of hydrogen in powders with nanosized crystalline domains, *Mater. Res. Bull.*, 24, 40, 1999, available at http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/04_06.htm, May 2007.
 414. Bogdanovic, B. and M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *J. Alloys Compd.*, 1-9, 253-254, 1997.
 415. Streukens, G., B. Bogdanovic, M. Felderhoff, F. Schuth, Dependence of dissociation pressure upon doping level of Ti-doped sodium alanate—a possibility for "thermodynamic tailoring" of the system, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(24), 2889-2892, 2006.
 416. Huot, J., G. Liang, S. Boily, A.V. Neste, and R. Schulz, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *J. Alloys Compd.*, 293-295, 495-500, 1999.
 417. Liu, C., M. Sakaguchi, and Y. Saito, Long-term storage and long-distance transportation of hydrogen by use of catalyst-assisted decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 22(1), 27-32 (1997).
 418. Hodoshima, S., and Y. Saito, Characteristics of decalin dehydrogenation-aromatization catalyst driven by waste heats for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 24(1), 13-18 (1999).
 419. Hodoshima, S., and Y. Saito, Long-term storage and long-distance transportation of hydrogen by use of liquid organic compounds. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 25(2), 36-43 (2000).
 420. Takaiwa, S., S. Hodoshima, H. Arai, and Y. Saito, Liquid-phase dehydrogenation-aromatization catalysis of decalin for pure hydrogen/air fuel cell. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 26(2), 44-49 (2001).
 421. Hodoshima, S., H. Arai, and Y. Saito, Liquid-film-type catalytic decalin dehydrogenation-aromatization for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(2), 197-204 (2003).

422. Hodoshima, S., H. Arai, S. Takaiwa, and Y. Saito, Catalytic decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair as a hydrogen source for fuel-cell vehicle. *Int. J. HydrogenEnergy.*, 28(11), 1255-1262 (2003).
423. Takeuchi, H., S. Takaiwa, S. Hodoshima, and Y. Saito, Hydrogen formation with use of a flow-type pulse reactor for catalytic decalin dehydrogenation. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 28(1), 61-66 (2003).
424. Hodoshima, S., and Y. Saito, Characteristics of decalin dehydrogenation catalysis in the superheated liquid-film state for mobile storage of hydrogen. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 37(3), 391-398 (2004).
425. Shinohara, C., S. Kawakami, T. Moriga, H. Hayashi, S. Hodoshima, Y. Saito, and S. Sugiyama, Local structure around platinum in Pt/C catalysts employed for liquid-phase dehydrogenation of decalin in the liquid-film state under reactive distillation conditions. *Appl. Catal. A*, 266(2), 251-255 (2004).
426. Hodoshima, S., S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis. *Appl. Catal. A*, 283(1-2), 235-242 (2005).
427. Hodoshima, S., H. Nakamura, A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, Hydrogen supply from organic chemical hydride with carbon-supported metallic catalyst under superheated liquid-film conditions. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 30(1), 36-41 (2005).
428. Hodoshima, S., H. Nagata, and Y. Saito, Efficient hydrogen supply from tetralin with superheated liquid-film-type catalysis for operating fuel cells. *Appl. Catal. A*, 292, 90-96 (2005).
429. Hodoshima, S., A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, Hydrogen storage by organic chemical hydrides and hydrogen supply to fuel cells with superheated liquid-film-type catalysis. *Chem. Eng. Trans.*, 8, 183-188 (2005).
430. Shono, A., T. Hashimoto, S. Hodoshima, K. Satoh, and Y. Saito, Continuous catalytic dehydrogenation of decalin under mild conditions. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 39(2), 211-215 (2006).
431. Hodoshima, S., A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, Catalytic hydrogen supply from a decalin-based chemical hydride under superheated liquid-film conditions. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 159, 177-180 (2006). <http://www.energy.gov/>
432. Weitkamp, A.W., Stereochemistry and mechanism of hydrogenation of naphthalene on transition metal catalysts and conformational analysis of the products. *Adv. Catal.*, 18, 1-110 (1968).
433. Schmitz, A.D., G. Bowers, and C. Song, Shape-selective hydrogenation of naphthalene over zeolite-supported Pt and Pd catalysts. *Catal. Today*, 31, 45-56 (1996).
434. Lin, S.D., and C. Song, Noble metal catalysts for low-temperature naphthalene hydrogenation in the presence of benzothiophene. *Catal. Today*, 31, 93-104 (1996).
435. Stull, O.R., E.F. Westrum Jr., and G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969, pp. 15-20.
436. Wiseman, P., *Petrochemicals*, Chichester, England, 1986, pp. 90-91.
437. Gretz, J., J.P. Baselt, O. Ullmann, and H. Wendt, The 100 MW Euro-Quebec hydrogen pilot project. *Int. J. Hydrogen Energy*, 15, 419-424 (1990).
438. Gretz, J., B. Drolet, D. Kluyskens, F. Sandmann, and O. Ullmann, Status of the hydrogen pilot project (EQHHPP). *Int. J. Hydrogen Energy*, 19, 169-174 (1994).
439. Newson, E., T.B. Truong, P. Hottinger, F.V. Roth, and T.H.H. Schucan, Optimization of seasonal energy storage in stationary systems with liquid hydrogen carriers, decalin and methylcyclo-hexane. *Proceedings of 12th World Hydrogen Energy Conference*, Buenos Aires, Argentina, 1998, pp. 935-942.
440. Newson, E., T.H. Haueter, P. Hottinger, F. Vonrof, G.W.H. Scherer, and T.H.H. Schucan, Sea-sonal storage of hydrogen in stationary systems with liquid organic hydrides. *Int. J. HydrogenEnergy.*, 23, 905-909 (1998).
441. Gates, B.C., J.R. Katzes, and G.C.A. Schmit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, 1979, pp. 184-324.
442. Fujii, T., and Y. Saito, Thermocatalytic formation of molecular hydrogen and cyclo-octene from cyclo-octane by rhodium complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 757-758 (1990).
443. Koga, N., and K. Morokuma, Ab initio molecular orbital studies of catalytic elementary reactions and catalytic cycles of transition-metal complexes. *Chem. Rev.*, 91, 823-842 (1991).

444. Yukawa, K., X. Li, T. Fujii, T. Kawamura, and Y. Saito, Dehydrogeno-aromatization of cyclohexanes with suspended noble-metal catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3641-3644 (1993).
445. Saito, Y., and N. Yamamoto, Hydrogen production from cyclohexane and hydrogen production. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 19(2), 17-24 (1994).
446. Meng, N., S. Shinoda, and Y. Saito, Improvements on thermal efficiency of chemical heat pump involving the reaction couple of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation. *Int.J. Hydrogen Energ.*, 22, 361-367 (1997).
447. Otowa, T., Development and application of high surface area activated carbon. *Hyomen (Surface)*, 34(2), 62-65 (1996).
448. Hodoshima, S., T. Kubono, S. Asano, H. Arai, and Y. Saito, Preparation of nanosize bimetallic particles on activated carbon. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 132, 323-326 (2001).
449. Nakabayashi, M., M. Yamashita, and Y. Saito, Preparation of size-controlled ruthenium metal particles on carbon from hydro-carbonyl cluster complex. *Chem. Lett.*, 1275-1278 (1994).
450. Agreda, V.H., L.R. Partin, W.H. Heise, High-purity methyl acetate via reactive distillation. *Chem. Eng. Progr.*, 86, 40-46 (1990).
451. Heidrich, A., and M. Jakob, *Heat Transfer*, Wiley, New York, 1957, Vol. 1, p. 618.
452. Mears, D.E., M. Boudart, The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodiumborohydride reduction. *A.I.Ch.E. Journal*, 12, 313-321 (1966).
453. Appleby, A.J., The electrochemical engine for vehicles. *Sci. Am.*, 281(1), 74-79 (1999).
454. Saito, Y., S. Hodoshima, A. Shono, and K. Otake, Chemical recuperation of low-quality heats with use of dehydrogenation catalysts for organic hydrides. *Proceedings of 9th Asian Hydrogen Energy Conference*, Tokyo, 2007.
455. Kojima, K., *Principle of Efficient Energy Utilization*, Chapter 8, Baifukan, Tokyo, 2004.
456. Bossel, U., The physics of the hydrogen economy. *European Fuel Cell News*, 10(2), 1-16 (2003), available at <http://www.efcf.com/reports/>
457. Saito, T., E. Tobihara, and A. Hanzu, *Energy Conversion*, University of Tokyo Press, Tokyo, 1995, p. 176.
458. Glansdorff, G., and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Chapter 3, Wiley, London, 1971.
459. Abrahams, J.R., A.-G.W. Leslie, R. Lutter, and J.-E. Walker, Structure at 2.8 Å resolution of F1-ATPase from bovine heart mitochondria. *Nature*, 370, 621 (1994).
460. Hodoshima, S., and Y. Saito, Long-term storage and long-distance transportation of hydrogen by use of liquid organic compounds. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 25(2), 36-43 (2000).
461. Liu, C., M. Sakaguchi, and Y. Saito, Long-term storage and long-distance transportation of hydrogen by use of catalyst-assisted decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 22(1), 27-32 (1997).
462. Newson, E., T.B. Truong, P. Hottinger, F.V. Roth, and T.H.H. Schucan, Optimization of seasonal energy storage in stationary systems with liquid hydrogen carriers, decalin and methylcyclohexane. *Proceedings of 12th World Hydrogen Energy Conference*, Buenos Aires, Argentina, 1998, pp. 935-942.
463. Newson, E., T.H. Haueter, P. Hottinger, F. Vonrof, G.W.H. Scherer, and T.H.H. Schucan, Seasonal storage of hydrogen in stationary systems with liquid organic hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, 905-909 (1998).
464. Stull, O.R., E.F. Westrum Jr., and G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969, pp. 15-20.
465. Gates, B.C., J.R. Katzes, and G.C.A. Schmit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, 1979, pp. 184-324.
466. Fujii, T., and Y. Saito, Thermocatalytic formation of molecular hydrogen and cyclo-octene from cyclo-octane by rhodium complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 757-758 (1990).
467. Takaiwa, S., S. Hodoshima, H. Arai, and Y. Saito, Liquid-phase dehydrogeno-aromatization catalysis of decalin for pure hydrogen/air fuel cell. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 26(2), 44-49 (2001).

468. Hodoshima, S., H. Nakamura, A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, Hydrogen supply from organic chemical hydride with carbon-supported metallic catalyst under superheated liquid-film conditions. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 30(1), 36–41 (2005).
469. Hodoshima, S., A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, Hydrogen storage by organic chemical hydrides and hydrogen supply to fuel cells with superheated liquid-film-type catalysis. *Chem. Eng. Trans.*, 8, 183–188 (2005).
470. Koga, N., and K. Morokuma, *Ab initio* molecular orbital studies of catalytic elementary reactions and catalytic cycles of transition-metal complexes. *Chem. Rev.*, 91, 823–842 (1991).
471. Yukawa, K., X. Li, T. Fujii, T. Kawamura, and Y. Saito, Dehydrogenation-aromatization of cyclohexanes with suspended noble-metal catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3641–3644 (1993).
472. Saito, Y., and N. Yamamoto, Hydrogen production from cyclohexane and hydrogen production. *J. Hydrogen Energy Syst. Soc. Jpn.*, 19(2), 17–24 (1994).
473. Meng, N., S. Shinoda, and Y. Saito, Improvements on thermal efficiency of chemical heat pump involving the reaction couple of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 22, 361–367 (1997).
474. Ritchson, E., Nanotechnology and hydrogen storage in complex metal hydrides, available at <http://engineering.purdue.edu/ChE/webpublications/ericjri/physics> and chemistry of the alanate, March 2007.
475. Mears, D.E., M. Boudart, The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction. *A.I.Ch.E. Journal*, 12, 313–321 (1966).
476. Schmitt, M.L., J.E. Shelby and M.M. Hall, Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage. *J. Non-Crystalline Solids*, 352, 626–631, 2006.
477. Rambach, G.G., and C. Hendricks, Hydrogen transport and storage in engineered micro-spheres, *Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review*, Miami, May 1–2, 2, 765–772, 1996.
478. Becker, L., Hydrogen Storage, available at <http://www.csa.com/discoveryguides/hydrogen/overview.php>, March 2007.
479. SOLID-H™, Metal Hydride Hydrogen Storage Containers, available at <http://www.hydrogencomponents.com>, January 2007.
480. Lasher, S., Comparison of hydrogen storage options, *NHA Annual Hydrogen Conference 2005*, Washington, March 29–April 1, 2005.
481. Ahluwalia, R.K., Sodium alanate hydrogen storage system for automotive fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32(9), 1251–1261, 2007.
482. GKSS, Hydrogen Storage: Metal Hydrides in Comparison to Alternative Solutions for Emission Free Vehicles, March 2007.
483. Milliken, J., L. Cataquiz, J. Petrovick, C. Read, and S. Satyapal, Grand Challenge for Basic and Applied Research in Hydrogen Storage, U.S. DOE Report, 2003.
484. Eigen, N., C. Keller, M. Dornheim, T. Klassen, and R. Bormann, Industrial production of light metal hydrides for hydrogen storage, *Scr. Mater.*, 56, 847–851, 2007.
485. R.M. Dell and D.A.J. Rand, *Clean Energy*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
486. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition, Wiley, Chichester, 2003.
487. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 12, Fuel Cells, Wiley, New York, 2002.
488. Bacon, F.T., Research into the properties of the hydrogen-oxygen fuel cell, *BEAMA Journal*, 61, 6–12, 1954.
489. Bacon, F.T., Fuel cells: past, present, and future. *Electrochimica Acta*, 14, 569–585, 1969.
490. Bacon, F.T., The fuel cell: some thoughts and recollections, *Journal of the Electrochemical Society*, 126, 7C–17C, 1979.
491. X. Li, *Principles of Fuel Cells*, Taylor and Francis, New York, 2006.

492. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
493. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa (Ed.), *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, 1993.
494. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, and R. R. Engleman, *Fuel Cells A Handbook (Revised 3)*, U.S. Department of Energy, 1994.
495. A. J. Appleby, *Fuel cell technology: status and future prospects*. *Energy*, 21 (1996) 521–653.
496. K. Wark Jr., *Advanced Thermodynamics for Engineers*, McGraw-Hill, New York 1995.
497. A. J. Appleby, *Characteristics of fuel cell systems*. In *Fuel Cell Systems (Eds.) L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa*, Plenum Press, New York, 1993.
498. K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, New York, 1996.
499. L. Dumercy, M.-C. Péra, R. Glises, D. Hissel, S. Hamandi, F. Badin, and J.-M. Kauffmann, *Fuel Cells*, 4 (2004) 352.
500. D. A. Masten and A. D. Bosco, in W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 4, John Wiley and Sons, 2003, Ch. 53. Chichester, UK
501. H. A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M. F. Mathias, and B. Sompalli, in W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley and Sons, 2003, Ch. 46. Chichester, UK.
502. Amendola, S.C., Onnerud, P., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Sharp-Goldman, S.L. and Binder, M. "A novel high power density borohydride-air cell", *J. Power Sources*, 84 (1999) 130-133.
503. Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, K., Asaba, K. and Suda, S. "Evaluation of alkaline borohydride solutions as the fuel for fuel cell", *J. Power Sources*, 126 (2003b) 28-33.
504. Verma, A., Jha, A.K. and Basu, S. "Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte", *J. Power Sources*, 141 (2005a) 30-34.
505. Verma, A. and Basu, S. "Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell", *J. Power Sources*, 145 (2005b) 282-285.
506. Wee, J.H., *Applications of proton exchange membrane fuel cell systems*. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 11, 1720–1738, 2007.
507. D. A. Landsman and F. J. Luczak, in H. A. Gasteiger and A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 4, John Wiley and Sons, 2003. Chichester, UK
508. S. S. Kocha, in W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley and Sons, 2003, Ch. 43. Chichester, UK.
509. E. A. Lutz et al., *Thermodynamics comparison of fuel cells to Carnot cycle*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1103–1111
510. M. Gebert, B. Hoehlein, and D. Stolten, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 1 (2004) .
511. J. S. Wainright, R. F. Savinell, and M. H. Litt, in O. Savadogo and P. R. Roberge (Eds.), *New Mater. Fuel Cell Mod. Battery Syst. II*, 1997, p. 808.
512. Xianguo Li, *Fuel cells – the environmentally friendly energy converter and power generator*, *Int. J. Global Energy Issues*, Vol. 17, Nos. 1/2, 2002. E. Barendrech, *Electrochemistry of fuel cells*. In *Fuel Cell Systems (Eds. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa)*, Plenum Press, New York, 1989.
513. W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm (Ed.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology, Applications*, Wiley, 2003.
514. H. Wendt, T. Brenscheidt, and M. Kah, *Different Molten Alkali Carbonate Eutectics as Fuel Cell Electrolytes for MCFCs*, *Molten Salts Bulletin No. 67* (1998) 2–17.

515. *Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC Research Association, Tokyo, Japan (1999)
516. Y. Mugikura, H. Morita, M. Yoshikawa and T. Watanabe, *Modification of cathode performance equation and reaction mechanism of MCFC*, *Proceeding of the 7th FCDIC Fuel Cell Symposium*, Tokyo (JP) (2000).
517. N. Nakagawa and M. Ishida, *Performance of an Internal Direct Oxidation Carbon Fuel Cell and its Evaluation by Graphic Exergy Analysis*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 1181-1185, (1988)
518. W.H.A. Peelen, M. Olivry, S.F. Au, J.D. Fehribach and K. Hemmes, *Electrochemical oxidation of Carbon in a 62/38 mol% Li/K Carbonate Melt*, p. 1389-1395, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, Kluwer Academic Publisher, (2000).
519. Mcintosh, S., He, H., Lee S-L, Costa Nunes, O., Krishnan, V.V., Vohs, J.M. and Gorte, R.J., *An examination of carbonaceous deposits in direct utilization SOFC anodes*, *J. Electrochem. Soc.*, **151(4)** A604-A 608 (2004).
520. Burt, A.C. (2005) *Refinement of numerical models and parametric study of SOFC stack performance*, Dissertation, West Virginia University, Morgantown. Burt, A., Celik, I., Gemmen, R. and Smirnov, A. (2003a) *Cell-to-cell performance variations within a stack*, in *ECS SOFC-VIII Proceedings Vol. 2003-07*, April 27–May 2, Paris, France, pp. 1487–1500.
521. Burt, A., Celik, I., Gemmen, R. and Smirnov, A. (2004a) *A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack*, *Journal of Power Sources* **126**, 76–87. Celik, I.B. and Pakalapati, S.R. (2003) *A modular approach to SOFC modeling*, Final Report submitted to Oak Ridge Associated Universities (ORAU) Oak Ridge, Tennessee.
522. Gemmen, R., Rogers, W. and Prinkey, M. (2000b) *Application of a computational fluid dynamics code to fuel cells – Integrated SOFC fuel cell and post oxidizer*, American Flame Research Committee (AFRC) International Symposium, Newport Beach, CA, USA, September 2000.
523. H. Hassanzadeh and S. H. Mansouri, *Efficiency of ideal fuel cell and Carnot cycle from a fundamental perspective*, *Proceedings of IMechE Vol. 219 Part A: J. Power Energy*, 2005.
524. S. E. Wright, *Comparison of the theoretical performance potential of fuel cells and heat-engines*, *J. Renewable Energy*, **29** (2004) 179–195.
525. M. J. Moran and H. N. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 3rd edn Wiley, New York, 1995.
526. R.M. Dell and D.A.J. Rand, *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
527. Ahluwalia, R.K. and X. Wang, *Direct hydrogen fuel cell systems for hybrid vehicles*. *J. Power Sources*, **139(1–2)**, 152–164, 2005.
528. Chang, H.P., C.L. Chou, Y.S. Chen, T.L. Hou and B. Weng, *The design and cost analysis of a portable PEMFC UPS system*. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32(3)**, 316–322, 2007.
529. Kreith, F. and R. West, *Fallacies of a hydrogen economy: A critical analysis of hydrogen production and utilization*. *J. Energy Resour. Technol.*, **126(4)**, 249–257, 2004.
530. Momirlan, M. and Veziroglu, T.N., *Current status of hydrogen energy*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **6**, 141, 2002.
531. Rigas, F. and Sklavounos, S., *Evaluation of hazards associated with hydrogen storage facilities*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 1501, 2005.
532. EUR 22002, *Introducing Hydrogen as an Energy Carrier*, EUROPEAN COMMISSION, Directorate- General for Research Sustainable Energy Systems, Brussels, 2006.
533. Schulte, I., Hart, D., and van der Vorst, R., *Issues affecting the acceptance of hydrogen fuel*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **29**, 677, 2004.
534. Dincer, I., *Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **27**, 265, 2002.

535. EEC, *On the Control of Major-Accident Hazards Involving Dangerous Substances*, Directive 96/82/EC, Brussels, 1996.
536. Kirchsteiger, C., *Availability of community level information on industrial risks in the EU*. Trans. IChemE Proc. Safety Environ., 78, 81, 2000.
537. IChemE, *Accident Database (CD form)*, Loughborough, 1997.
538. Taylor, J.R., *Risk Analysis for Process Plant, Pipelines and Transport*, Chapman & Hall, London, 1994, p. 102.
539. CCPS, *Guidelines for Hazard Evaluation Procedures*, AIChE, New York, 1992, p. 69.
540. *Federal Institute for Materials Research and Testing, Hydrogen Safety*, German Hydrogen Association, Brussels, 2002, p. 18.
541. Rosyid, O.A., *System-Analytic Safety Evaluation of the Hydrogen Cycle for Energetic Utilization*, Dissertation, Otto-von-Guericke University, Magdeburg, Germany, 2006.
542. Warren, P., *Hazardous Gases and Fumes*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 96.
543. Khan, F.I. and Abbasi, S.A., *Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences*, J. Loss Prevent. Process Ind., 12, 361, 1999.
544. NASA, *Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems*, Report NSS 1740.16, Office of Safety and Mission Assurance, Washington, 1997, Chap. 2.
545. Karim, A., *Hydrogen as a spark ignition engine fuel*, Int. J. Hydrogen Energ., 28, 569, 2003.
546. ANSI, *Overview of the U.S. Standardization System*, 2nd edition, ANSI, NY, 2007.
547. <http://www.iccsafe.org> (accessed August 8, 2007).
548. <http://www.nfpa.org> (accessed August 8, 2007).
549. <http://www.hydrogen.gov/regulations> (accessed August 8, 2007).
550. 29CFR Part 1910.103 and <http://www.osha.gov> (accessed August 8, 2007).
551. <http://www.cganet.com/isotc197> (accessed August 8, 2007).
552. <http://www.csa-america.org> (accessed August 8, 2007).
553. ISO TS14687-2, *Hydrogen Fuel Product Specification-Part 2*; SAE J2719, *Information Report on the Development of a Hydrogen Quality Guideline for Fuel Cell Vehicles*.
554. LaChance, J., *Risk-Informed Separation Distances for an Example Hydrogen Fueling Station*, Presentation at IEA Task 19 Meeting, Tsukuba, Japan, January 31-February 2, 2007.
555. Ohi, J.M., Moen, C., Keller, J., Cox, R., *Risk Assessment for Hydrogen Codes and Standards*, Proceedings of the HySafe International Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italy, September 8-10, 2005.
556. Hansel, J., *Hydrogen Safety Presentation*, Air Products. Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405. Schweighardt, F., Zatko, D., Air Products.
557. Lewis, F.A., *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, 1967.
558. Eranna, G., E., Joshi, Runthala and Gupta, *Oxide materials for development for integrated gas sensors—a comprehensive review*, Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 29, 111, 2004.
559. Bard, A.J., Stratmann, M. and Unwin, P.R., Eds., *Instrumentation and electroanalytical chemistry*, Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 3, 2003.
560. Pohl, A., *A review of wireless SAW sensors*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 47, 317, 2000.
561. Samuel, J.I., Sasikaran, K., Kourosh, K.-Z., Adrian, T. and Wojtek, W., *A layered surface acoustic wave ZnO/LiTaO₃ structure with a WO₃ selective layer for hydrogen sensing*, Sensor Letters, 1, 33, 2003.
562. Lewis, F.A., *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, New York, 1967.
563. Huges, R.C., Schubert, W.K. and Buss, R.J., *Solid-state hydrogen sensors using palladium-nickel alloys: Effect of alloy composition on sensor response*, Journal of Electrochemical Society, 142, 249, 1995.
564. Robins, I., Ross, J.F. and Shaw, J.E.A., *The logarithmic response of palladium-gate metal-insulator-silicon field-effect transistors to hydrogen*, Journal of Applied Physics, 60(2), 843, 1986.
565. Cassidy, J., Pons, S. and Janata, J., *Hydrogen response of palladium coated suspended gate field effect transistor*, Analytical Chemistry, 58(8), 1757, 1986.

566. Salomonsson, A., Eriksson, M. and Dannetun, H., Hydrogen interaction with platinum and palladium metal-insulator-semiconductor devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 014505, 2005.
567. Lin, K.-W., Cheng, C.-C., Cheng, S.-Y., Yu, K.-H., Wang, C.-K., Chuang, H.-M., Chen, J.-Y., Wu, C.-Z. and Liu, W.-C., A novel Pd/oxide/GaAs metal-insulator-semiconductor field-effect transistor (MISFET) hydrogen sensor, *Semiconductor Science and Technology*, 16, 997, 2001.
568. Hughes, R.C. and Schubert, W.T., Solid-state hydrogen sensors using palladium nickel alloys— effect of alloy composition on sensor response, *Journal of Electrochemical Society*, 142(1), 249, 1995.
569. Pitts, J.R., Liu, P., Lee, S.-H. and Tracy, C.E., Interfacial instability in hydrogen sensors, *Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review*, Available at <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890g.pdf>.
570. Thomas, R.C. and Hughes, R.C., Sensors for Detecting Molecular Hydrogen Based on Pd Metal Alloys, *Journal of Electrochemical Society*, 144(9), 3245, 1997.
571. Oh, Y.-s., Hamagami, J.-i., Watanabe, Y., Takata, M. and Yanagida, H., Palladium thin film hydrogen detector, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101(1174), 618-620, 1993.
572. Wolfe, D.B., Love, J.C., Paul, K.E., Chabinyk, M.L. and Whitesides, G.M., Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing, *Applied Physics Letters*, 80, 2222, 2002.
573. Villatoro, J., Diez, A., Cruz, J.L. and Andres, M.V., Highly sensitive optical hydrogen sensor using circular Pd-coated single mode tapered fibre, *Electron*, 37, 1011, 2001.
574. Zalvidea, D., Diez, A., Cruz, J.L. and Andres, M.V., A wavelength multiplexed hydrogen sensor based on a palladium-coated fibre taper and a Bragg grating, *Electron*, 40, 301, 2004.
575. Butler, M.A., Fiber optic sensor for hydrogen concentrations near the explosive limit, *Journal of Electrochemical Society*, 46(138), L46, 1991.
576. Butler, M.A., Micromirror optical-fiber hydrogen sensor, *Sensors and Actuators, B*, 22, 155, 1994.
577. Garcia, J.A. and Mandelis, A., Study of the thin-film palladium/hydrogen system by an optical transmittance method, *Review Scientific Instruments*, 67(11), 3981, 1996.
578. Ito, K. and Kubo, T., Gas detection by hydrochromism, *Proceedings of the 4th Sensor Symposium, Tsukuba*, pp. 153-156, December 1984.
579. Tabib-Azar, M., Sutapun, B. and Petrick, P., *Proceedings of SPIE—Volume 3513 Microelectronic Structures and MEMS for Optical Processing IV*, 80, September 1998. Available at <http://spiedl.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=PSISDG003513000001000080000001&idtype=cvips&gifs=yes>
580. Favier, F., Walter, E.C., Zach, M.P., Benter, T. and Penner, R.M., Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays, *Science*, 293, 2227, 2001.
581. Pavlovsky, I., Soundarrajan, P. and Yaniv, Z., Palladium nanoparticle hydrogen sensor, *Gases and Technology*, 18(July/August), 18, 2006.
582. Yaniv, Z. and Soundarrajan, P., Achieving the potential of nano gas sensors, *Sensors*, September 2006.
583. Kong, J., Chapline, M.G. and Dai, H., Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors, *Advanced Materials*, 13(18), 1384, 2001.
584. Mor, G.K., Varghese, O.K., Pishko, M.V. and Grimes, C.A., A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination, *Journal of Materials Research*, 19(2), 628, 2004. 534, 32
585. Xu, T., Zach, M.P., Xiao, Z.L., Rosenmann, D., Welp, U., Kwok, W.K. and Crabtree, G.W., Self-assembled monolayer-enhanced hydrogen sensing with ultra thin palladium films, *Applied Physics Letters*, 86, 203104, 2005.
586. Yu, S., Welp, U., Hua, L.Z., Rydh, A.R., Kwok, W.K. and Wang, H.H., Fabrication of palladium nanotubes and their application in hydrogen sensing. *Chemistry of Materials*, 17, 3445, 2005. Barsan, N. and Weimar, U., Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensors with SnO₂ sensors in the presence of humidity, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, R813-R839, 2003.

587. <http://www.citizen.co.jp/english/release/06/060202gs.html> (accessed July 15, 2006). Fogelberg, J. and Petersson, L.-G., Kinetic modeling of the H sub 2-O sub 2 reaction on palladium and of its influence on the hydrogen response of a hydrogen sensitive palladium metal-oxide-semiconductor device, *Surface Science*, 350(1-3), 91, 1996.
588. Ramesh, C., Velayutham, G., Murugesan, N., Ganesan, V., Dhathathreyan, K.S. and Perias-wami, G., An improved polymer electrolyte-based amperometric hydrogen sensor, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(8), 511, 2003.
589. Tan, Y. and Tan, T.C., Sensing behavior of an amperometric hydrogen sensor theoretical modeling and experimental verification, *Journal of Electrochemical Society*, 142(6), 4001, 1995. Dong, S., Bai, F., Li, J. and Viehland, D. Sound-resonance hydrogen sensor, *Applied Physics Letters*, 82(25), 4590, 2003.
590. <http://www.sandia.gov/mstc/technologies/microsensors/hightempacoustic.html> (accessed January 15, 2007).
591. <http://www.praxair.com/praxair.nsf/AllContent/7E8A75E1CC87FA998525655E000B40D> (accessed August 17, 2007).
592. ABB Instruments, ABB, Inc., Lewisburg, WV.
593. EXTEL, Extrel CMS, Pittsburgh, PA.
594. Yamaguchi, N., Trans-Energy Research Associates, Seattle, WA.
595. Puri, P.S. and Pe, G.P., Addition of odorants to hydrogen by incorporating odorants with hydrogen storage materials, U.S. Patent Application, April 2006.
596. Cohen, J.P. and Schweighardt, F.K., Fueling nozzle with integral molecular leak sensor, U.S. patent Application, April 2006.
597. Cohen, J.P. and Schweighardt, F.K., Fueling nozzle with integral molecular leak sensor, U.S. patent Application, March 2007.
598. U.S. Department of Energy, The Freedom Car-Fuel Partnership, U.S. Department of Energy, 2005. <http://www.pbs.org/wgbh/nova/sciencenow/3210/01-fcw.html> (accessed August 20, 2007).
599. Cherry, R.S., A hydrogen utopia? *Int. J. Hydrogen Energ.*, 29, 125, 2004.
600. Akansu, S.O., Dulger, Z., Kahraman, N., and Veziroglu, T.N., Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 29, 1527, 2004.
601. Rigas, F. and Sklavounos, S., Evaluation of hazards associated with hydrogen storage facilities, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 30, 1501, 2005.
602. Momirlan, M. and Veziroglu, T.N., Current status of hydrogen energy, *Renew. Sust. Energ.Rev.*, 6, 141, 2002.
603. EUR 22002, Introducing Hydrogen as an Energy Carrier, EUROPEAN COMMISSION, Directorate-General for Research Sustainable Energy Systems, Brussels, 2006.
604. Schulte, I., Hart, D., and van der Vorst, R., Issues affecting the acceptance of hydrogen fuel, *Int.J. Hydrogen Energ.*, 29, 677, 2004.
605. Dincer, I., Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 27, 265, 2002.
606. EEC, On the Control of Major-Accident Hazards Involving Dangerous Substances, Directive 96/82/EC, Brussels, 1996.
607. Kirchsteiger, C., Availability of community level information on industrial risks in the EU. *Trans. IChemE Proc. Safety Environ.*, 78, 81, 2000.
608. IChemE, Accident Database (CD form), Loughborough, 1997.
609. Taylor, J.R., Risk Analysis for Process Plant, Pipelines and Transport, Chapman & Hall, London, 1994, p. 102.
610. CCPS, Guidelines for Hazard Evaluation Procedures, AIChE, New York, 1992, p. 69.
611. Federal Institute for Materials Research and Testing, Hydrogen Safety, German Hydrogen Association, Brussels, 2002, p. 18.
612. Rosyid, O.A., System-Analytic Safety Evaluation of the Hydrogen Cycle for Energetic Utilization, Dissertation, Otto-von-Guericke University, Magdeburg, Germany, 2006.
613. Warren, P., Hazardous Gases and Fumes, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 96.
614. Khan, F.I. and Abbasi, S.A., Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences, *J. Loss Prevent. Process Ind.*, 12, 361, 1999.
615. NASA, Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, Report NSS 1740.16, Office of Safety and Mission Assurance, Washington, 1997, Chap. 2.
616. Adamson, K.A. and Pearson, P., Hydrogen and methanol: A comparison of safety, economics, efficiencies and emissions, *J. Power Sourc.* 86, 548, 2000.

617. Karim, A., *Hydrogen as a spark ignition engine fuel*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 28, 569, 2003.
618. Hord, J., *Is hydrogen a safe fuel?* *Int. J. Hydrogen Energ.*, 3, 157, 1978.
619. Baker, W.E. and Tang, M.J., *Gas, Dust and Hybrid Explosions*, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 42.
620. Rosyid, A. and Hauptmanns, U., *System Analysis Safety Assessment of Hydrogen Cycle for Energetic Utilization*, *Proc. Int. Cong. Hydrogen Energy and Exhibition*, Istanbul, 2005.
621. NASA, *Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems*, Report NSS 1740.16, Office of Safety and Mission Assurance, Washington, 1997, Chap. 3.
622. Gray, H.R., *Testing for hydrogen environment embrittlement: experimental variables*, in *Hydrogen Embrittlement Testing*, American Society for Testing and Materials, Special Technical
623. *Publication ASTM STP-543*, Philadelphia, PA, 1974, p. 133.
624. Chandler, W.T. and Walter, R.J., *Testing to determine the effect of high pressure hydrogen environments on the mechanical properties of metals*, in *Hydrogen Embrittlement Testing ASTM 543*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1974, p. 170.
625. Groenvald, T.D. and Elcea, A.D., *Hydrogen stress cracking in natural gas transmission pipelines*, in *Hydrogen in Metals*, Bernstein, I.M. and Thompson, A.W., Eds., ASM, 1974.
626. Rowe, M.D., Nelson, T.W., and Lippold, J.C., *Hydrogen-induced cracking along the fusion boundary of dissimilar metal welds*, *Welding Res.*, February, 1999, p. 31.
627. Zalosh, R.G. and Short, T.P., *Compilation and Analysis of Hydrogen Accident Reports*, C00-4442-4, Factory Mutual Research Corp., Norwood, OH, 1978.
628. Williams, G.P., *Causes of ammonia plant shutdowns*, *Chem. Eng. Prog.*, 74, 9, 1978.
629. Ordin, P.M., *A review of hydrogen accidents and incidents in NASA operations*, 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, ASME, New York, 1974.
630. Thompson, J.D. and Enloe, J.D., *Flammability limits of hydrogen-oxygen-nitrogen mixtures*, *Combust. Flame*, 10, 393, 1966.
631. McHale, E.T., Geary, R.W., von Elbe, G., and Huggett, C., *Flammability limits of H₂-O₂-fluoro-carbon mixtures*, *Combust. Flame*, 16, 167, 1971.
632. Coley, G.D. and Field, J.E., *Role of cavities in the initiation and growth of explosions in liquids*, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A*, 335, 67, 1973.
633. Creitz, E.C., *Inhibition of diffusion flames by methyl bromide and trifluoromethyl-bromide applied to the fuel and oxygen sides of the reaction zone*, *J. Res. App. Phys. Chem.*, 65, 389, 1961.
634. Wionsky, S.G., *Predicting flammable material classifications*, *Chem. Eng.*, 79, 81, 1972. *IChemE—Institution of Chemical Engineers, Hazard Spotting User's Guide*, Multimedia Package, Rugby, Warwickshire, 2003.
635. Beach, R., *Preventing static electricity fires*, *Chem. Eng.*, 71, 73, 1964.
636. Beach, R., *Preventing static electricity fires*, *Chem. Eng.*, 72, 63, 1965.
637. Beach, R., *Preventing static electricity fires*, *Chem. Eng.*, 72, 85, 1965.
638. Bjerketvedt, D., Bakke, J.R., and Wingerden, K.V., *Gas explosion handbook*, *J. Hazard. Mater.*, 52, 1, 1997.
639. Philips, H., *Explosions in the Process Industries*, *IChemE*, Warwickshire, 1994, p. 5.
640. Lee, J.H. et al., *Hydrogen-air detonations*, in *Proc. 2nd International Workshop on the Impact of Hydrogen on Water Reactor Safety*, M. Berman, Ed., SAND82-2456, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1982.
641. Gordon, S. and McBride, B.J., *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications*, NASA Reference Publication, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1994, p. 1311.
642. Lee, J., *Initiation of gaseous detonation*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 28, 75, 1977.
643. Eichert, H., *Hydrogen-air deflagrations and detonations: numerical calculation of 1-d tube combustion processes*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 12, 171, 1987.
644. Warren, P., *Hazardous Gases and Fumes*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 96.
645. CCPS, *Guidelines for Evaluating the Characteristics of Vapor Cloud Explosions, Flash Fires and BLEVEs*, AIChE, New York, 1994, p. 158.
646. NIST, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994, p. 6.259.

647. Shebeko, Yu.N., Shevchuck, A.P., and Smolin, I.M., BLEVE prevention using vent devices, *J. Hazard. Mater.*, 50, 227, 1996.
648. Pohanish, R.P. and Green, S.A., *Rapid Guide to Chemical Incompatibilities*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1997, p. 434.
649. Carson, P. and Mumford, C., *Hazardous Chemicals Handbook*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, pp. 181, 202.
650. HSE, *Application of QRA in Operational Safety Studies*, Health and Safety Executive report 025, 2002, p. 19.
651. LLNL, *Burro Series Data Report, UCID: 19075 Vol. 1*, LLNL/NWC, Livermore, 1982.
652. Swain, M.R., Filoso, P., Grilliot, E.S., and Swain, M.N., Hydrogen leakage into simple geometric enclosures, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 28, 229, 2003.
653. Sklavounos, S. and Rigas, F., Validation of turbulence models in heavy gas dispersion over obstacles, *J. Hazard. Mater.*, 108, 9, 2004.
654. Sklavounos, S. and Rigas, F., Fuel gas dispersion under cryogenic release conditions, *Energ. Fuel.*, 19, 2535, 2005.
655. Versteeg, H.K. and Malalasekera, W., *An Introduction to Computational Fluid Dynamics—The Finite Volume Method*, Longman, New York, 1995, p. 85.
656. LLNL, *Description and Analysis of Burro Series 40-m³ LNG Spill Experiments*, LLNL/NWC report No. UCRL-53186, Lawrence Livermore National Laboratory, Berkeley, CA, 1981.
657. Witcofski, R.D. and Chirivella, J.E., Experimental and analytical analyses of the mechanisms governing the dispersion of flammable clouds formed by liquid hydrogen spills, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 9, 425, 1984.
659. Lees, F.P., *Loss Prevention in the Process Industries*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1996.
660. Pula, R., Khan, F., Veitch, B., and Amyotte, P., 2005. Revised fire consequence models for off-shore quantitative risk assessment. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 18, 443-454.
661. Rigas, F. and Sklavounos, S., Simulation of Coyote series trials—Part II: a computational approach to ignition and combustion of flammable vapor clouds, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 1444, 2006.
662. Sklavounos, S. and Rigas, F., Simulation of Coyote series trials—Part I: CFD estimation of non-isothermal LNG releases and comparison with box-model predictions, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 1434, 2006.
663. LLNL, *Coyote Series Data Report, UCID: 19953 Vol. 1, 2*, LLNL/NWC, Livermore, 1983.
664. LLNL, *Vapor Burn Analysis for the COYOTE Series LNG Spill Experiments, UCID: 53530*, LLNL/NWC, Livermore, 1984.
665. Swain, M.R., Shriber, J., and Swain, M.N., Comparison of hydrogen, natural gas, liquefied petroleum gas, and gasoline leakage in a residential garage, *Energ. Fuels*, 12, 83, 1998.
666. Farrell, A.E., Keith, D.W., and Corbett, J.J., A strategy for introducing hydrogen into transportation, *Energ. Policy*, 31, 1357, 2003.
667. NASA, *Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems*, Report NSS 1740.16, Office of Safety and Mission Assurance, Washington, 1997, Chap. 4.
668. Sklavounos, S. and Rigas, F., Computer simulation of shock waves transmission in obstructed terrains, *J. Loss Prevent. Process Ind.*, 17, 407, 2004.
669. HSE, *Explosion Hazard Assessment: A Study of the Feasibility and Benefits of Extending Current HSE Methodology to Take Account of Blast Sheltering*, Health and Safety Executive report HSL/2001/04, Sheffield, 2001.
670. Eigen, N., M. Kunowsky, T. Klassen, and R. Bormann, Synthesis of NaAlH₄-based hydrogen storage material using milling under low pressure hydrogen atmosphere. *J. Alloys Compd.*, 430(1–2), 350–355, 2007.
671. Thomas, G.J., K.J. Gross, N.Y.C. Yang, and C. Jensen, Microstructural characterization of catalyzed NaAlH₄, *J. Alloys Compd.*, 330–332, 702–707, 2002.
672. Wang, J., A.D. Ebner, and J.A. Ritter, Kinetic behavior of Ti-doped NaAlH₄ when cocatalyzed with carbon nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17353–17358, 2006.
673. Bellosta von Colbe, J.M., B. Bogdanovic, M. Felderhoff, A. Pommerin, and F. Schöth, Recording of hydrogen evolution—a way for controlling the doping process of sodium alanate by ball milling, *J. Alloys Compd.*, 370, 104–109, 2004.

674. Zöttel, A., S. Rentsch, P. Fisher, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, and Ch. Emmenegger, Hydrogen storage properties of LiBH_4 , *J. Alloys Compd.*, 356, 515, 2003.
675. Balema, V.P., K.W. Dennis, V.K. Pecharsky, V.P. Balema, V.K. Pecharsky, and K.W. Dennis, Solid state phase transformations in LiAlH_4 during high-energy ball-milling, *J. Alloys Compd.*, 313, 69, 2000.
676. Balema, V.P., J.W. Wiench, K.W.M. Dennis, M. Pruski, and V.K. Pecharsky, Titanium catalyzed solid-state transformations in LiAlH_4 during high-energy ball-milling, *J. Alloys Compd.*, 329, 108, 2001.
677. Balema, V.P., K.W. Dennis, and V.K. Pecharsky, Rapid solid-state transformation of tetrahedral $[\text{AlH}_4]^-$ into octahedral $[\text{AlH}_6]^{3-}$ in lithium aluminohydride, *Chem. Commun.*, 17, 1665, 2000.
678. Wang, J., and E. Ronnebro, Hydride developments for hydrogen storage, *Proceedings of the 2005 Spring TMS Conference, DOE 2005 Hydrogen Program Annual Review*, Washington, DC, May 23, p. 19, 2005.
679. Bogdanovic', B., U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schutha, Complex aluminum hydrides, *Scr. Mater.*, 56, 813–816, 2007.
680. Ichikawa, T., S. Isobe, N. Hanada, and H. Fujii, Lithium nitride for reversible hydrogen storage, *J. Alloys Compd.*, 365, 271, 2004.
681. Hu, Y.H. and E. Ruckenstein, Highly effective $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{N}$ with ultrafast kinetics for H_2 storage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2464, 2004.
682. Chen, P., Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, and K.-L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature*, 420, 302, 2002.
683. Zaluska, A., L. Zaluski, and J.O. Strøm-Olsen, Lithium-beryllium hydrides: The lightest reversible metal hydrides, *J. Alloys Compd.*, 307, 157, 2000.
684. Schulz, R., J. Strom-Olsen, L. Zaluski, and A. Zaluska, Nanocrystalline Mg or Be-based materials and use there for the transportation and storage of hydrogen, *United States Patent 5,964,965*, October 12, 1999.
685. Zuttel, A., C. Nutzenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, and T. Kiyobayashi, Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures, *J. Alloys Compd.*, 2002.
686. Tang, C.C., X.X. Ding, Z. Gan, J. Gao, X. Huang, S. Qi, and S. Fan, Synthesis of carbon nanotubes using supported catalysts modified by lanthanum species, *Carbon*, 40(13), 2497–2502, 2002.
687. Schmitz, A.D., G. Bowers, and C. Song, Shape-selective hydrogenation of naphthalene over zeolite-supported Pt and Pd catalysts. *Catal. Today*, 31, 45–56 (1996).
688. Maddalena, A., M. Petrisa, P. Paladea, S. Sartoria, G. Principia, E. Settimob, B. Molinasc, and S. Lo Russo, Study of Mg-based materials to be used in a functional solid state hydrogen reservoir for vehicular applications, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31, 2097–2103, 2006.
689. Eigen, N., C. Keller, M. Dornheim, T. Klassen, and R. Bormann, Industrial production of light metal hydrides for hydrogen storage, *Scr. Mater.*, 56, 847–851, 2007.
690. Barnes, R.G., Ed., *Materials Science Forum, Hydrogen Storage Materials*, vol. 31, Trans-Tech Publications, Brookfi eld, VT, 31, 1988..
691. Heung, L.K., T. Motyka, and W.A. Summers, Hydrogen storage development for utility vehicles, *Proceedings of HYPOTHESIS IV, Stralsund*, pp. 336–340, September 9–14, 2001.
692. Satyapal, S., J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, and G. Ordaz, The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catal. Today*, 120, 246–256, 2007.
693. Ahluwalia, R.K., Sodium alanate hydrogen storage system for automotive fuel cells, *Int.J. Hydrogen Energ.*, 32(9), 1251–1261, 2007.

694. GKSS, *Hydrogen Storage: Metal Hydrides in Comparison to Alternative Solutions for Emission Free Vehicles*, March 2007.
695. Milliken, J., L. Cataquiz, J. Petrovick, C. Read, and S. Satyapal, *Grand Challenge for Basic and Applied Research in Hydrogen Storage*, U.S. DOE Report, 2003.
696. Yasuda, I. et al., *Development of membrane reformer for highly-efficient hydrogen production from natural gas*, *Proceeding of XV World Hydrogen Energy Conference*, Yokohama, Japan, 2004.
697. Nakato, Y., Ueda, K., Yano, H., and Tsubomura, H., *Effect of microscopic discontinuity of metal over layers on the photo voltages in metal-coated semiconductor-liquid junction photoelectrochemical cells for efficient solar energy conversion*, *J. Phys. Chem.*, 92, 2316, 1988
698. Morrison, S.R., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, 2nd printing, Plenum, New York, 1984.
699. Domen, K. and Hara, M., *Water photolysis by layered compounds*, in *Photocatalysis, Science and Technology*, Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), Kodansha/Springer, Berlin, 2002, Chap. 16.
700. Heller, A. and Vadimsky, R.G., *Efficient solar to chemical conversion: 12% photoassisted electrolysis in the (p-type InP(Ru))/HCl-KCl/Pt(Rh) cell*, *Phys. Rev. Lett.*, 46, 1153, 1981. Heller, A., *Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photo electrochemical cells*, *Acc. Chem. Res.*, 14, 154, 1981
701. Nakato, Y. and Tsubomura, H., *Silicon photoelectrodes modified with ultra fine metal islands*, *Electrochim. Acta*, 37, 897, 1992.
702. Kónhe, H.M. and Tributsch, H., *Oxygen and chlorine evolution on ruthenium iron disulfide mediated by low energy photons*, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 88, 10, 1984.
703. Fujishima, A., Narasinga Rao, T., and Ohko, Y., *Photoelectrochemical processes of semiconductors*, in *Photocatalysis, Science and Technology*, Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), Kodansha/ Springer, Berlin, 2002, Chap.
704. Nozik, A.J., *Energetics of photoelectrolysis*, *Electrochem. Soc.*, 77-73, 272, 1977.
705. Nozik, A.J., *Photochemical diodes*, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 567, 1977.
706. Fujishima, A., Kobayakawa, K., and Honda, K., *Hydrogen production under sunlight with an electrochemical photocell*, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1487, 1975.
707. Nosaka, Y., *Photoelectrochemical reactions at semiconductor microparticles*, in *Photocatalysis, Science and Technology*, Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), Kodansha/Springer, Berlin, 2002, Chap. 5.
708. Hoffmann, M.R., Martin, T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 95, 69, 1995.
709. Fujishima, A. and Honda, K., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, *Nature*, 238, 37, 1972.
710. Fan, J.C.C., Tsau, B.Y., and Palm, B.J., *Optimal design of high-efficiency tandem cells*, *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf.*, 692, 1982.
711. King, R.R., Law, D.C., Edmondson, K.M., Fetzner, C.M., Kinsey, G.S., Yoon, H., Krut, D.D., Ermer, J.H., Sherif, R.A., and Karam, R.H., *Metamorphic concentrator solar cells with over 40% conversion efficiency*, *Proc. of the 4th Int. Conf. on Solar Concentrators*, El Escorial, Spain, March 2007, p. 5.
712. Gerischer, H., *Heterogeneous electrochemical systems for solar energy conversion*, *Pure Appl. Chem.*, 52, 2649, 1980.
713. Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., and Sumathy, K., *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11, 401, 2007.
714. Hacker, V. et al., *Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process*, *J. Power Sourc.*, 71, 226, 1998.

715. Steinfeld, A. and Meier, A., *Solar fuels and materials*, *Encyclopedia of Energy*, vol. 5, 623, 2004.
716. Dhere, N.G., *Towards GW/Year of CIGS Production within the Next Decade*, *Solar Energ. Mater. SolarCells*, 91, 1376, 2007.
717. Nozik, A.J., *Photoelectrochemical devices for solar energy conversion*, in *Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, Cardon, F., Gomes, W.P., and Dekeyser, W. (Eds), Plenum, New York, 1981, 263.
718. *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 27, 991, 2002. Parkinson, B., *On the efficiency and stability of photoelectrochemical devices*, *Acc. Chem. Res.*, 17, 431, 1984.
719. Heller, A., *Hydrogen evolving solar cells*, *Science*, 223(4641), 1141, 1984. Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), *Photocatalysis, Science and Technology*, Kodansha/Springer, Berlin, 2002.
720. Nakato, Y., *Photoelectrochemistry at semiconductor/liquid interfaces*, in *Photocatalysis, Science and Technology*, Kaneko, M. and Okura, I. (Eds), Kodansha/Springer, Berlin, 2002, Chap. 4. Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., and Sorrell, C.C.,
721. Rajeshwar, K., *Hydrogen generation from irradiated semiconductor-liquid interfaces*, in *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, Rajeshwar, K., McConnell, R., and Licht, S., (Eds), Springer-Verlag, New York, 2008. 167.
722. Yasuda, I. et al., *Development of membrane reformer for highly-efficient hydrogen production from natural gas*, *Proc. XV World Hydrogen Energy Conf.*, Yokohama, Japan, 2004.
723. Tong, J. et al., *Experimental studies of steam reforming of methane in a thin Pd-based membrane reactor*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1454, 2005.
724. Barbiery, G. et al., *Hydrogen production using membrane reactor*, *Korean Membrane J.*, 5, 68, 2003.
725. Balachandran, U. et al., *Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas*, *Appl. Catal.*, 133, 19, 1995.
726. Chen, C. et al., *Conversion of methane to syngas by a membrane-based oxidation reforming process*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 5196, 2003.
727. A.-G. Collot, *Prospects for Hydrogen from Coal*, Report CCC/78, International Energy Agency Clean Coal Centre, London, December 2003.
728. Milne, T. A.; Elam, C. C.; Evans, R. J., *Hydrogen from Biomass—State of the Art and Research Challenges*. IEA/H2/TR-02/001, A Report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials, Golden, Co, National Renewable Energy Laboratory, 2001.
729. *Distributed at the Lucerne Fuel Cell Forum 2003*, 30 June-4 July 2003.
730. EC, *Hydrogen Energy and Fuel Cells—A Vision of Our Future*. European Commission—High level group on hydrogen and fuel cells, Brussels, 2003.
731. Chang, H.P., C.L. Chou, Y.S. Chen, T.L. Hou and B. Weng, *The design and cost analysis of a portable PEMFC UPS system*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(3), 316–322, 2007.
732. *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, 18–21 April 2005, Office of Science, US Department of Energy, Washington, DC, 2005.
733. Muradov, N., Rustamov, M., and Guseinova, A., *Hydrogen production by thermo oxidative processing of residual oil*, *Nuclear-Hydrogen Energy Technol. Ser.*, 3(19), 34, 1984 (in Russian).
734. Matsunaga, K. et al., *Hydrogen production system with high temperature electrolysis for nuclear power plant*, Paper 6282 in *Proc. ICAPP'06*, Reno, NV, June 4–8, 2006.

735. Yan, X. et al., *GTHT300 design variants for production of electricity, hydrogen or both*, in *Proc. of the OECD/NEA 3rd Information Exchange Meeting on the Nuclear Production of Hydrogen*, OECD/NEA, Oarai, Japan, October 5–7, p. 121, 2005.
736. DOE, *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Multi-year Research, Development and Demonstration Plan*. 2003 available at: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/biomass_gasification.html (accessed December 2008).
737. *Transportation Energy Data Book*, Centre for Transportation Analysis. 23rd ed., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 2003.
738. *Technology Opportunities to Reduce US Greenhouse Gas Emissions*, Prepared by the National Laboratory Directors for the US Department of Energy, October 1997; see www.ornl.gov (quoted by C.F. Edwards in *Stanford University Report: Carbon-free Production of Hydrogen from Fossil Fuels*).
739. *Greenhouse Gases, Climate Change and Energy*, Brochure from the US Energy Information Administration, which quotes *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, a publication from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
740. *Climate Change and the Greenhouse Effect. A Briefing from the Hadley Centre*, Hadley Centre for Climate Prediction and Research, UK Meteorological Office, Exeter, December 2005 (see also *New Scientist*, 12 February 2005, 41).
741. Oak Ridge National Laboratory, Carbon Dioxide Information Analysis Center, <http://cdiac.esd.ornl.gov/>. *New Scientist*, 15 November 2003, 6-7.
742. J. Davison, P. Freund and A. Smith, *Putting Carbon Back into the Ground*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, International Energy Agency, Cheltenham, February 2001; see www.ieagreen.org.uk.
743. UNFCCC, *United Nations Framework Convention on Climate Change, Kyoto Protocol by the 3rd Conference of the Parties*, Kyoto 1997.
744. Momirlan, M.; Veziroglu, T. N., *Current status of hydrogen energy*. *Energy Education Science and Technology* 2002, 6, 141–179.
745. Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., «*Χημεία Περιβάλλοντος*», University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1998
746. Επαμηνιάκης Θ., Θεοδώρου Δ., Ντρέλιας Π., «*Ενέργεια, η Πράσινη Προσέγγιση*», ΔιΧηNET, Θεσσαλονίκη 2004
747. Καπούλας Α.Γ., «*Δοκίμια στη Χημεία της καθημερινής ζωής υπό το πρίσμα της Πράσινης Χημείας*», Διπλωματική Εργασία ΔΙΧΗNET, Θεσσαλονίκη 2006
748. Γ.Σ. Βασιλικιώτη, Κ.Κ. Φυτιάνου, *μέθοδοι ελέγχου ρυπάνσεως περιβάλλοντος*, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1986
749. *Οδηγός Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Δυνατότητες αξιοποίησης στην Τοπική Αυτοδιοίκηση*, ΚΑΠΕ, Πικέρμι, Ιούνιος 1996
750. *Air Products and Chemicals*, available at <http://www.airproducts.com/Products/Liquid-BulkGases/HydrogenEnergy/FuelCells/>, 2003.
751. Rifkin, J., *The Hydrogen Economy*. Penguin Putnam Inc., New York, 2002.
752. SRI Consulting Inc., *Chemical Economics Handbook* 2001, Menlo Park, CA, 2001.
753. Scholz, W., *Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effect*. *Gas Sep. Purif.*, 7, 131, 1993.
754. Kermode, R., *Hydrogen from fossil fuels*, in *Hydrogen: Its Technology and Applications*, Cox, K. and Williamson, K., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 1977.18. Spath, P. and M. Mann, *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas SteamReforming*, Technical Report, NREL, NREL/TP-570-27637, 2000.
755. U.S. DOE-EERE 2003, available at www.eere.energy.gov/hydrogenand_fuelcells (accessed March 2007).

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

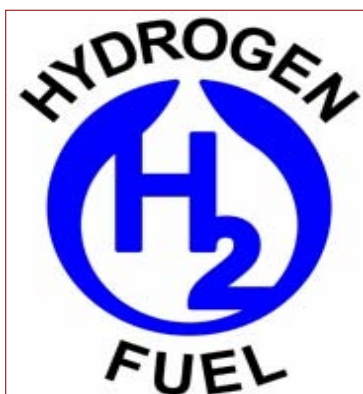
1. <http://www.hydrogen.co.uk/>
2. <http://www.eere.energy.gov/afdc/progs/related2alt.cgi?36>
3. <http://www.eere.energy.gov/afdc/altfuel/hydrogen.html>
4. <http://www.clean-air.org/>
5. <http://www.chemicalelements.com/elements/h.html>
6. <http://www.energy.gov/energysources/index.htm>
7. <http://www.energy.gov/forresearchers.htm>
8. <http://www.energy.gov/>
9. <http://www.hydrogen.energy.gov/>
10. <http://www.dw-1.com/products/product.php?id=34&gclid=CM-PmYyHsIkCFSRPEAodFnFrOw>
11. <http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/electroChem/electrolysis10.html>
12. <http://www.evworld.com/news.cfm?newsid=15709>
13. http://www.chem.cuhk.edu.hk/RBS6_Photos/Expt_12.htm#2
14. <http://video.google.com/videosearch?q=fcev>
15. <http://www.fuelcelledu.com/>
16. <http://www.1millionpapers.com/avs/paperDetail.cgi?isInfoBox=1&numPaperID=265527171>
17. <http://www.hydrogencarsnow.com/chevy-equinox-fuel-cell-suv.htm>
18. <http://www.greenedia.com/sectors/directory/green-car-congress?from=80&fid=36>
19. <http://homeschooling.gomilpitas.com/explore/kitchenchemistry.pdf>
20. <http://www.hydrogencommerce.com/>
21. <http://www.hydrogenenergycenter.org/>
22. <http://www.thehydrogencompany.com/?ovmtc=content&ovadid=9223372040686486830&ovkwid=0>
23. http://limpiaparabrisas.org/hydrogen_fuel_cells/Hydrogen.htm
24. <http://www.hydrogen.gov/whyhydrogen.html>
25. <http://www.electricdrive.org/index.php?tg=articles&idx=Print&topics=47&article=154>
26. <http://www.hydrogencarsnow.com/hyundai-tucson-hybrid-fcev.htm>
27. <http://education.jlab.org/itselemental/ele001.html>
28. http://www.cnet.com/2001-13383_1-0.html
29. <http://www.carlist.com/blog/?cat=12>
30. <http://www.nasa.gov/>

31. <http://www.hydrogen.org.au/nhaa/>
32. http://genchem.chem.wisc.edu/demonstrations/Gen_Chem_Pages/22organicpage/organicmain.htm
33. <http://www.peakpe.gr/modules.php?name=News&file=article&sid=61>
34. <http://www.peakpe.gr/index.php>
35. <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/H.html>
36. <http://www.autobloggreen.com/category/hydrogen/>
37. http://www.goodideacreative.com/h2_sys2.html
38. <http://video.qooqle.jp/#hydrogene>
39. <http://www.Energyco.uk/?OBH=350&gclid=COjHhfaGsIkCFR6ZEAod8QMFOA>
40. <http://www.geni.org/globalenergy/library/renewable-energy-resources/solarbig.shtml>
41. <http://www.warezakias.info/index.php?showtopic=30828>
42. <http://www.techteam.gr/>
43. http://www.uq.edu.au/_School_Science_Lessons/UNChemTable.html#UNChemTableHEADING
44. http://www.earthissquare.com/WorldWind/index.php?title=World_WindTours
45. <http://www.youtube.com/watch?v=KjiXPUcpyt4&mode=related&search=>
46. http://www.youtube.com/watch?v=N675mHss_uQ&NR=1
47. <http://1gym-ag-parask.att.sch.gr/environment/iliako/energy/viomaza/index.htm>
48. <http://1gym-ag-parask.att.sch.gr/environment/iliako/energy/geoth/index.htm>
49. http://www.cres.gr/kape/energeia_politis/energeia_politis_biomass.htm
50. http://209.85.135.104/translate_c?hl=en&u=http://greenchem.uoregon.edu/Pages/Overview.php%3FWhereFrom%3DResultsAll%26ID%3D86&prev=/search%3Fq%3DAlcohol%2Bgreen%2Bchem%2Bexperiments%26hl%3Del%26lr%3D%26rls%3Dcom.microsoft:el:IE-SearchBox%26rlz%3D117DVXA
51. <http://translate.google.com/translate?hl=en&sl=en&u=http://alex.edfac.usyd.edu.au/methods/science/Internet-chem-dems-expts.htm&sa=X&oi=translate&resnum=8&ct=result&prev=/search%3Fq%3D%2Bhigh%2Bschool%2Bchem%2Bexperiments%26hl%3Del%26lr%3D%26rls%3Dcom.microsoft:el:IE-SearchBox%26rlz%3D117DVXA>
52. <http://translate.google.com/translate?hl=en&sl=en&u=http://www.siraze.net/chemistry/&sa=X&oi=translate&resnum=2&ct=result&prev=/search%3F>

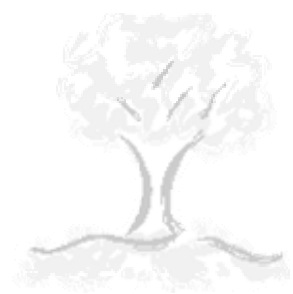
- [q%3Dchemistry%2Bexperiments%2Bhigh%2Bschool%26hl%3Del%26lr%3D%26rls%3Dcom.microsoft.el:IE-SearchBox%26rlz%3D117DVXA](http://www.siraze.net/chemistry/sezennur/experiments.htm&sa=X&oi=translate&resnum=1&ct=result&prev=/search%3Fq%3Dchemistry%2Bexperiments%2Bhigh%2Bschool%26hl%3Del%26lr%3D%26rls%3Dcom.microsoft.el:IE-SearchBox%26rlz%3D117DVXA)
53. <http://translate.google.com/translate?hl=el&sl=en&u=http://www.siraze.net/chemistry/sezennur/experiments.htm&sa=X&oi=translate&resnum=1&ct=result&prev=/search%3Fq%3Dchemistry%2Bexperiments%2Bhigh%2Bschool%26hl%3Del%26lr%3D%26rls%3Dcom.microsoft.el:IE-SearchBox%26rlz%3D117DVXA>
 54. http://209.85.135.104/translate_c?hl=el&u=http://www.chemsoc.org/networks/learnnet/classic_exp.htm&prev=/search%3Fq%3D%2Bhigh%2Bschool%2Bchem%2Bexperiments%26hl%3Del%26lr%3D%26rls%3Dcom.microsoft.el:IE-SearchBox%26rlz%3D117DVXA
 55. http://www.iqsolarpower.com/small_solar_panel.htm?gclid=CNz-kIa405ECFQrTXgodoTrjYw
 56. <http://news.bbc.co.uk/2/hi/5170152.stm>
 57. <http://www.cseindia.org/>
 58. <http://www.whitehouse.gov/ceq/index.html>
 59. <http://www.oe.energy.gov/>
 60. <http://www.energy.gov/environment/index.htm>
 61. <http://www.fossil.energy.gov/programs/sequestration/>
 62. <http://free-ebook-collection.blogspot.com/2009/01/art-and-science-of-css.html>
 63. <http://www.whitehouse.gov/infocus/energy/>
 64. <http://www.globalissues.org/energy/?p=1>
 65. <http://www.eia.doe.gov/security/>
 66. <http://www.eia.doe.gov/security/Oil/index.html>
 67. http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_security
 68. <http://www.iags.org/es.html>
 69. <http://www.cseindia.org/html/cmp/climate/ew/index.htm>
 70. <http://www.euractiv.com/en/energy/turkey-role-european-energy-security/article-169387>
 71. <http://www.foreignaffairs.org/20060301faessay85206/daniel-yergin/ensuring-energy-security.html>
 72. <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?language=EL&type=IM-PRESS&reference=20061201TMN00908&secondRef=0>
 73. <http://www.chemistry.upatras.gr/hgcn/thessaloniki.pdf>
 74. <http://www.whitehouse.gov/news/releases/2003/01/print/20030128-25.html>
 75. <http://www.iags.org/vision.htm>
 76. <http://ops.dot.gov/stats/IA98.htm>

77. <http://www.nato-pa.int/default.asp?SHORTCUT=1000#top>
78. <http://www.natoschool.nato.int/>
79. <http://www.nrdc.org/air/energy/qsecure.asp>
80. <http://www.pi.energy.gov/enhancingGHGregistry/index.html>
81. <http://primis.phmsa.dot.gov/rd/psia.htm>
82. <http://www.ethanolrfa.org/resource/facts/energy/>
83. <http://www.whitehouse.gov/query.html?charset=iso-8859-1&q=hydrogen%2C+%2Bkeywords%3A%22energy%22&st=1>
84. <http://www.fueleconomy.gov/feg/oildep.shtml>
85. <http://www.americanenergysecurity.org/index.html>
86. <http://www.gao.gov/docdb/lite/openrecs.php?fy=&recflag=2&query=1&subhead=Energy>
87. <http://www.unece.org/ie/se/eneffic.html>
88. <http://www.washingtonpost.com/wp-dyn/content/article/2006/07/02/AR2006070200675.html>
89. http://www.eepf.gr/pe_EcoSchools_00.htm
90. <http://inventors.about.com/library/inventors/blenginehistory.htm>
91. <http://www.certh.gr/394A9879.el.aspx>
92. <http://inventors.about.com/library/inventors/blsteamengine.htm>
93. <http://www.psfc.usm.edu/mauritz/nafiction.html>
94. http://www2.dupont.com/Automotive/en_US/products_services/fuelCell/nafiction.html
95. <http://www.ucmp.berkeley.edu/bacteria/cyanointro.html>
96. <http://www.sams.ac.uk/research/departments/microbial-molecular/mmb-project-themes/algal-bacterial-interactions>
97. <http://www.permapure.com/TechNotes/Nafion%20physical%20&%20chemical.htm>
98. http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/docs/WG1AR4_SPM_Approved_05Feb.pdf
99. <http://www.inl.gov/hydrogenfuels/projects/docs/h2safetyreport.pdf>
100. <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/>
101. <http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>
102. <http://www.nap.edu/catalog/10922.html>
103. www.eere.energy.gov/hydrogenand
104. www.afdc.doe.gov/pdfs/fueltable.pdf
105. <http://www.nap.edu/catalog/10922.html>

106. http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/h2_manual.html
107. <http://www.allaboutenergy.gr/IGCC.html>
108. <http://www.allaboutenergy.gr/Thesmiko51.html>
109. <http://www.cres.gr/energy-saving>
110. <http://www.certh.gr/855E1FE0.el.aspx>
111. <http://www.allaboutenergy.gr/IGCC.html>
112. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BACF%84%CF%81%CF%8C%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7>
113. <http://www.allaboutenergy.gr/IGCC.html>
114. <http://www.allaboutenergy.gr/Thesmiko51.html>
115. <http://www.cres.gr/energy-saving>
116. <http://www.certh.gr/855E1FE0.el.aspx>
117. <http://www.allaboutenergy.gr/IGCC.html>
118. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CF%8C%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7>
119. Fuel Economy <http://www.fueleconomy.gov/Feg/hydrogen.shtml>
Advantages and Disadvantages
120. Science Daily
<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/04/080409170347.htm>
Sugar based fuel.
121. Science Daily
<http://www.sciencedaily.com/releases/2003/07/030718084311.htm>
Disadvantages of Hydrogen fuels.
122. Army <http://www.almc.army.mil/alog/issues/MayJun00/MS492.htm>
123. Advantages and Disadvantages. Adult level. Earth Affairs
http://alternative_fuel.earthaffairs.com/disadvantages_of_hydrogen_fuel_cells.html
124. Disadvantages. Green Living
http://greenliving.lovetoknow.com/The_Advantages_of_Hydrogen_Fuel
Advantages and Disadvantages



10. Παράρτημα

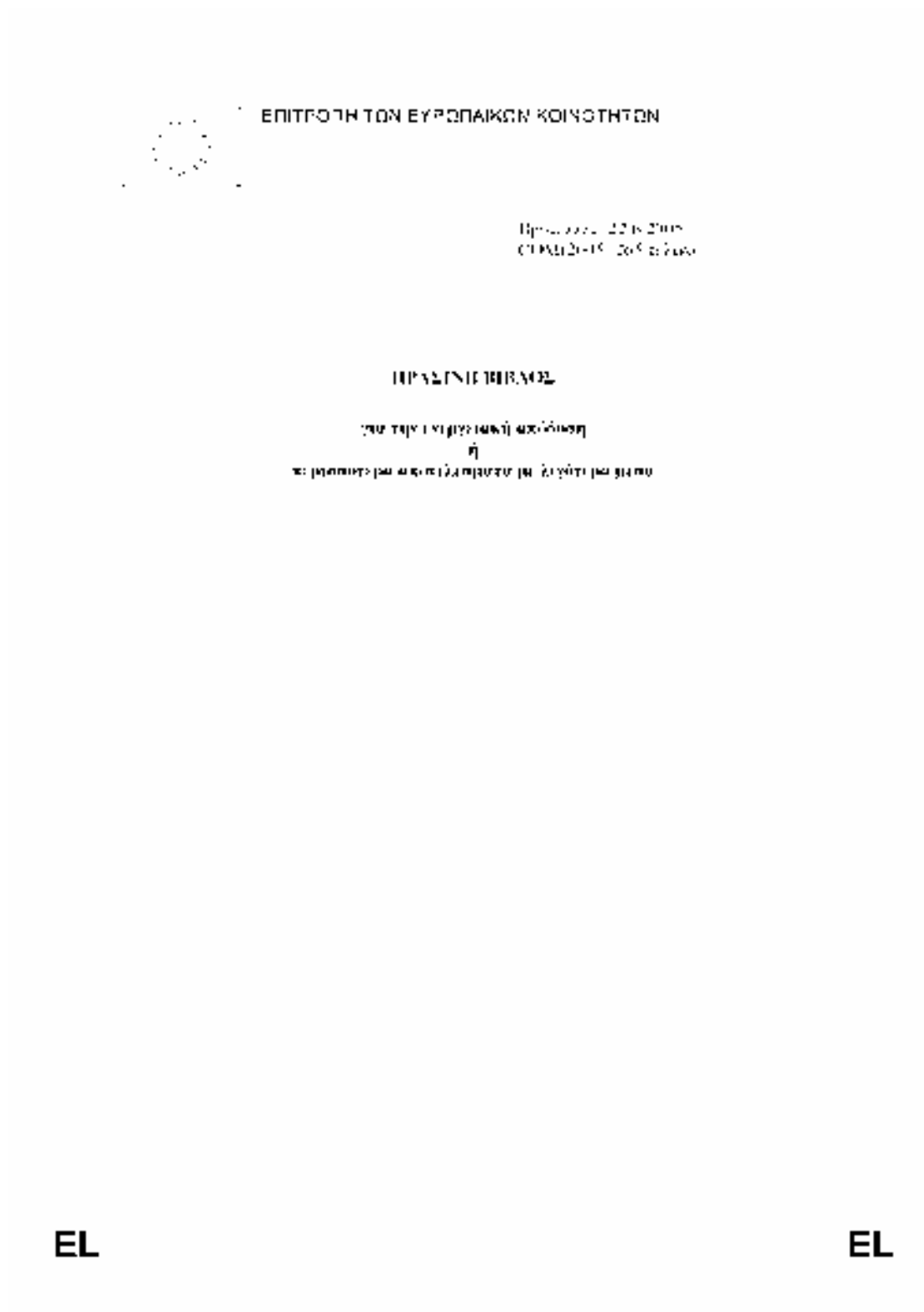


10. Παράρτημα

Περιεχόμενα

10. Παράρτημα	296
Πίνακας Περιεχομένων παραρτήματος	296
10.1. Η Πράσινη βίβλος	297
10.2. Φύλλα δεδομένων ασφαλείας Υδρογόνου (MSDS)	356
10.3. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	360
10.3.1. Κοινοτική Νομοθεσία	360
10.3.2. Ελληνική Νομοθεσία	360
10.3.2.1. Ίδρυση και λειτουργία εγκαταστάσεων Α.Π.Ε.	360
10.3.2.2. Περιβαλλοντική αδειοδότηση εγκαταστάσεων Α.Π.Ε.	361
10.4. Ελληνικές εταιρείες που ασχολούνται με το υδρογόνο	363
10.5. Tropical μια Ελληνική εταιρεία που διακινεί υδρογόνο	364
10.6. Φορείς που ασχολούνται με την Παραγωγή- Αποθήκευση – Διάθεση υδρογόνου στην Ελλάδα	365
10.7. Κατάλογος κυψελών καυσίμου υδρογόνου, οι οποίες είναι εμπορικά διαθέσιμες ανά τον κόσμο	366
10.8. Κατάλογος εγκατεστημένων κυψελών ανά τον κόσμο	369
10.9. Κατάλογος σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου	370
10.10. Κατάλογος λεωφορείων, που κινούνται με κυψέλες καυσίμου	372
10.11. Κατάλογος αυτοκινήτων, που κινούνται με κυψέλες καυσίμου	373
10.12. Ελληνική Εταιρεία Υδρογόνου (αίτηση εγγραφής)	374
10.14. Σχεδίαση πλήρους κάλυψης κατοικίας με ενεργειακό παράγοντα το υδρογόνο	387
10.15. Κανόνες ασφαλείας για το H ₂ από Linde	388
10.16. Κανόνες ασφαλείας Υπουργείου Ενέργειας ΗΠΑ	401
10.17. Ατυχήματα Υδρογόνου, Βάση δεδομένων	411

10.1. Η Πράσινη βίβλος



3	Προηγούμενη έκδοση	32
4	Μεταφράσεις	34
4.1	Όροι που χρησιμοποιούνται για να καθοριστούν	34
4.2	Βασισμένη στην ημερομηνία, ημερομηνία, ημερομηνία	34
4.3	Αναστροφή, οφθαλμοκίνητος οφθαλμικός	34
4.4	Χρησιμοποιώντας με τη σειρά τους, αλλά χωρίς να τους αναφέρεται	35
4.5	Ενδεχόμενα	36
4.6	Αντιστροφή	36
5	Εργασίες που καθορίζονται	36
5.1	Ενδεχόμενα που καθορίζονται	37
6	Συμπεράσματα που καθορίζονται	38
6.1	Ενδεχόμενα που καθορίζονται στην περίπτωση που	39
6.2	Ενδεχόμενα που καθορίζονται στην περίπτωση που καθορίζονται στην περίπτωση που καθορίζονται	40
6.3	Ενδεχόμενα που καθορίζονται στην περίπτωση που καθορίζονται	40
6.4	Ενδεχόμενα που καθορίζονται στην περίπτωση που καθορίζονται	41
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		42
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1		44
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2		55
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3		56
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4		57
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5		58

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ακόμα και χωρίς τις υψηλές και άστατες τιμές πετρελαίου, που είχαν ως αποτέλεσμα τον περιορισμό των προοπτικών οικονομικής ανάπτυξης στην Ευρώπη, η Ευρωπαϊκή Ένωση θα είχε κάθε λόγο να κινηθεί αποφασιστικά προς ένα αναζωογονημένο πρόγραμμα προώθησης της ενεργειακής απόδοσης σε όλα τα επίπεδα της ευρωπαϊκής κοινωνίας¹:

- **Ανταγωνιστικότητα και θεματολόγιο της Λισαβόνας.** Σύμφωνα με πολυάριθμες μελέτες², η ΕΕ θα μπορούσε να εξοικονομεί ποσοστό τουλάχιστον 20% της τρέχουσας ενεργειακής κατανάλωσής της με οικονομικά αποδοτικό τρόπο, που αντιστοιχεί σε 60 δισεκατομμύρια € ετησίως, δηλαδή την τρέχουσα ενεργειακή κατανάλωση Γερμανίας και Φινλανδίας μαζί. Μολονότι απαιτούνται σημαντικές επενδύσεις ώστε να επιτευχθεί η δυναμική αυτή εξοικονόμηση, όσον αφορά νέο ενεργειακό αποδοτικό εξοπλισμό και ενεργειακές υπηρεσίες, η Ευρώπη ηγείται παγκοσμίως στο συγκεκριμένο πεδίο, ενώ οι ενεργειακές υπηρεσίες είναι σε μεγάλο βαθμό τοπικού χαρακτήρα. Τούτο συνεπάγεται τη δημιουργία πολλών νέων θέσεων εργασίας υψηλής ποιότητας στην Ευρώπη. Πράγματι, βάσει διάφορων μελετών³, προκύπτει η εκτίμηση ότι η εν λόγω πρωτοβουλία θα μπορούσε δυναμικά να δημιουργήσει, άμεσα και έμμεσα, έως και ένα εκατομμύριο νέες θέσεις εργασίας στην Ευρώπη. Περαιτέρω, καθώς τα σκοπούμενα στην εν λόγω πρωτοβουλία μέτρα είναι μόνον οικονομικά αποδοτικά μέτρα ενεργειακής απόδοσης, που συνεπάγονται δηλαδή καθαρή εξοικονόμηση αφού συνεκτιμηθούν οι απαραίτητες επενδύσεις - ένα επιπλέον πρόγραμμα ενεργειακής απόδοσης σημαίνει ότι μέρος των 60 δισεκατομμυρίων € που δεν δαπανώνται για ενέργεια αποτελούν καθαρή εξοικονόμηση, με αποτέλεσμα αυξημένη ανταγωνιστικότητα και βελτιωμένες συνθήκες ζωής για τους πολίτες της ΕΕ. Στις παραπάνω αναφερόμενες μελέτες συμπεραίνεται ότι το μέσο νοικοκυριό της ΕΕ θα μπορούσε να εξοικονομήσει ετησίως μεταξύ 200 και 1000 € με οικονομικά αποδοτικό τρόπο, ανάλογα με την ενεργειακή του κατανάλωση.

¹ Βλ. επίσης το παράρτημα Ι.

² The Mid-term Potential for Demand-side Energy Efficiency in the EU, Lechtenböhmer and Thomas, Wuppertal Institute, 2005: "Στο πρόσφατο σενάριο μας για πολιτικές και μέτρα (P&M) για την ΕΕ των 25 εκτιμάται η λεγόμενη "ολόδοξη στρατηγική" με σκοπό την επίτευξη σημαντικής μείωσης στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου έως το 2020. Η στρατηγική αυτή χρησιμοποιεί ποσοστό περίπου 80% του σήμερα διαθέσιμου οικονομικού δυναμικού. Εκτιμάται, ωστόσο, ότι οι υποθέσεις για την λήψη αποφάσεων ενημερώνονται καλύτερα από δραστήριες πολιτικές και μέτρα και ότι, σε περίπτωση ενεργειακής απόδοσης μεταβάλλουν τη στάση τους απέναντι στις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνολογίες. Από τα αποτελέσματα του πίνακα προκύπτει σαφώς ότι η ενεργειακή απόδοση στην οικονομία της ΕΕ των 25 θα αυξηθεί κατά 29% με βάση το εν λόγω σενάριο P&M." Αξιολογική έκθεση για την πρόταση οδηγίας περί της ενεργειακής απόδοσης κατά την τελική χρήση και των ενεργειακών υπηρεσιών - COM(2003) 739, MURE Database Simulation 2000, SOS Italia: Economic Evaluation of Sectoral Emissions Reduction Objectives for climate change, Blok and Jansen, ECOFYS, Ουτρέχτη, 2000- Energy Efficiency Indicators, ODYSSEE, ADEME, Παρίσι, 2004- Powering Profits: How Companies turn energy efficiency into shareholder value, Green Business Letter, Απρίλιος 2005- Improving energy efficiency by 5% and more per year, K. Blok, προς δημοσίευση στο Journal of Industrial Ecology- The Potential for more efficient electricity use in Italy, F. Krause- The Energy Efficiency Challenge, WWF, 2005- World Energy Assessment 2000 και επικαιροποίηση 2004 update, ιστοσελίδα UNDP- European Council for an energy efficient economy, *Proceedings* 2005 Summer study: Energy savings, What works and who delivers?, www.eccec.eu.org

³ Rat für Nachhaltige Entwicklung, 2003, http://www.nachhaltigkeitsrat.de/service/download/publikationen/broschuere/Broschuere_Kohleempfehlung.pdf, Ecofys.

της. Ηταν αμετακίνητη και κοιτούσε το πρόσωπό της με μια ελπίδα που της έδινε δύναμη. Ηχη-
 ρακά γέλασε της με την προσπάθειά της, αλλά εκείνη δεν την άκουσε. Δεν είχε χρόνο
 να ανασάνει. Η προσπάθειά της να μην αφήσει τον εαυτό της να περνώ από το γέλιο
 έσπασε. Οι δακρυγόνοι ποταμοί της έβγαλαν δάκρυα που έπεσαν στο πρόσωπό της.
 Κε. 121.

⁶ «...зависит от того, в какой мере государство способно решить эту задачу, насколько оно способно обеспечить контроль над деятельностью своих органов власти, насколько оно способно обеспечить контроль над деятельностью своих органов власти, насколько оно способно обеспечить контроль над деятельностью своих органов власти» (См. также: [1, с. 12]).

[illegible]

1991b: 124, 126, 128

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

1990-2000

3. \mathcal{H}^1 is the Hausdorff measure of order 1.

No. 1220

11. H. Lindqvist och en av författarna har haft ett samarbete som utgörs av att de båda skrivit artiklar i samband med konferenser eller andra tillfällen. Detta är inte ett samarbete som omfattar någon form av vetenskapligt arbete som skulle kunna ge upphov till nya kunskaper. Detta är heller inte något som omfattas av artikel 17 i svensk lag om skydd för upphavsättningen av verk som omfattas av upphovsrätt enligt artikel 17 i EU-direktivet om upphovsrätt.

[illegible][illegible]

LARRY L. RAY, JR., D.D.S., M.D.

15380 - 15382

အုပ်စုစုစုပေါင်း ၁၀၀၀ နီးပါး ဖြစ်သည်။

No. 124.

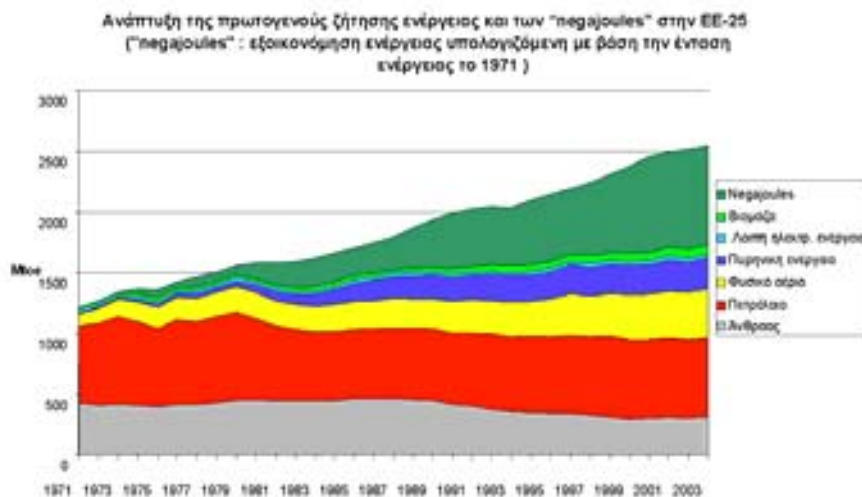
- 307

- [illegible]

A. ΕΝΤΟΘΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΜΠΟΙΩΜΩΝ

Οι πετρελαιοϊκοί αποκλεισμοί στις αρχές της δεκαετίας του 70 παρακίνησαν χώρες της ΕΕ να επανεξετάσουν την ενεργειακή τους κατανάλωση ώστε να εξαρτώνται σε μικρότερο βαθμό από το πετρέλαιο. Ο σχετικός προβληματισμός σε όλα τα κράτη μέλη αμφοσβήτησε τον έως τότε αδιάσπαστο σύνδεσμο μεταξύ ανάπτυξης του ΑΕΠ και ενεργειακής ζήτησης, ήδη από την μέση της δεκαετίας του '70. Η ενεργειακή ένταση μειώθηκε κατά 40% στη Γερμανία και τη Δανία, ενώ στη Γαλλία είναι 30% μικρότερη από ό,τι ήταν στη δεκαετία του 70. Η εν λόγω αποσύνδεση ΑΕΠ και ενεργειακής ζήτησης παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.

Η απόδοση καυσίμων των οχημάτων αυξήθηκε εντυπωσιακά⁵. Η επίγνωση της σημασίας που έχει η ορθολογική χρήση ενέργειας στα κτίρια οδήγησε σε καλύτερη μόνωσή τους. Η Γαλλία, λόγω χάριν, δρομολόγησε ένα φιλόδοξο πρόγραμμα εξοικονόμησης ενέργειας, με το σύνθημα "δεν έχουμε πετρέλαιο, έχουμε όμως ιδέες", επιταχύνοντας τη μετάβαση, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, από τους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς με καύσιμο πετρέλαιο σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, αυξάνοντας παράλληλα την φορολόγηση του πετρελαίου ντίζελ.



Πηγή: Enerdata

Οι πετρελαιοϊκές κρίσεις ώθησαν βραχυπρόθεσμα προς την κατεύθυνση ταχείας λήψης μέτρων για την ενεργειακή απόδοση, η απουσία όμως ενδεδειγμένων δομικών μέτρων σήμανε ότι δεν θα μπορούσε να σταθεροποιηθεί η ζήτηση. Στις τελευταίες έτη, η νέα αύξηση στις τιμές ενέργειας

⁵ Σε αντίθεση με τις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου η κατανάλωση πετρελαίου έπεσε αργά αλλά στη συνέχεια αυξήθηκε συνολικά κατά 16% από το 1973 έως το 2003, στη Γαλλία, παρά κάποιον αύξηση κατά τα τελευταία έτη, η χρήση πετρελαίου παραμένει σε επίπεδα 10% χαμηλότερα σήμερα από ό,τι πριν από τρεις δεκαετίες, ενώ η ένταση ενέργειας παρουσιάζει μείωση 30% σε σχέση με το 1973.

4. Έπιχειρησική και εκπαιδευτική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της έρευνας

Το έργο αφορά την επεξεργασία της έρευνας σχετικά με την ανάπτυξη της επικοινωνίας με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.

Η έρευνα αφορά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.

- Έπιχειρησική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της έρευνας: Η έρευνα αφορά την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.
- Έπιχειρησική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της έρευνας: Η έρευνα αφορά την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.
- Έπιχειρησική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της έρευνας: Η έρευνα αφορά την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.

Αν οι επιχειρήσεις ή οι οργανισμοί που ενδιαφέρονται να επικοινωνήσουν με τους πολίτες, τότε η έρευνα σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες μπορεί να τους βοηθήσει να επικοινωνήσουν με τους πολίτες.

Η έρευνα αφορά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.

Η έρευνα αφορά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.

Η έρευνα αφορά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.

Β. ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η έρευνα αφορά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες, καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της έρευνας σχετικά με την επικοινωνία με τους πολίτες.

χρησιμοποιώντας άλλες νομικές βάσεις στις υφιστάμενες συνθήκες. Αφετέρου, η ενέργεια αποτελεί πεδίο όπου δρα μεγάλος αριθμός συντελεστών: κυβερνήσεις, εθνικές ρυθμιστικές αρχές, μεγάλες επιχειρήσεις, τοπικές αρχές, κ.λπ. Κατά συνέπεια, για να κινητοποιηθεί το σύνολο των συντελεστών και να μετασχηματιστεί μακροπρόθεσμα η πολιτική ενεργειακής απόδοσης είναι απαραίτητο να υπάρξει ένα ισχυρό πολιτικό μήνυμα.

Πράγματι, η ανάληψη αποφασιστικής δράσης στο πεδίο της ενεργειακής απόδοσης επιβάλλει γενική αναδιάρθρωση του πλαισίου. Οι εθνικές, περιφερειακές και τοπικές αρχές, καθώς και ο κλάδος θα είναι υπεύθυνοι για την υλοποίηση του εν λόγω πλαισίου, σύμφωνα με την αρχή της επικουρικότητας. Μόνον με συνδυασμό μέτρων στα διάφορα επίπεδα (ΕΕ, κράτη μέλη, περιφέρειες, τοπικό επίπεδο, κλάδος) θα καταστεί δυνατή η αξιοποίηση ολόκληρου του δυναμικού.

Η ΕΕ θα συνεχίσει κατά το δυνατό να αναπτύσσει εργασία αγοράς, ιδίως εθελοντικές συμφωνίες με τον κλάδο και ενημερωτικές εκστρατείες για την αύξηση της ευαισθητοποίησης των καταναλωτών. Ενώ όμως τα μέσα αυτά μπορούν να αποδεχθούν ιδιαίτερα αποτελεσματικά, δεν μπορούν πάντοτε να υποκαταστήσουν τη θέσπιση ρυθμιστικών μέτρων που προορίζονται να διορθώσουν τις ανεπάρκειες της αγοράς και, εφόσον απαιτηθεί, να δώσουν στους καταναλωτές το κατάλληλο μήνυμα.

Σύμφωνα με υφιστάμενες μελέτες⁸, η ΕΕ θα μπορούσε να εξοικονομήσει ποσοστό 20% της σημερινής της χρήσης ενέργειας με οικονομικά αποδοτικό τρόπο. Στις εν λόγω μελέτες επισημαίνεται ότι το μισό περίπου από το ποσοστό αυτό θα μπορούσε να προκύψει από την πλήρη εφαρμογή υφιστάμενων μέτρων, δηλαδή των κοινοτικών οδηγιών που είναι ήδη σε ισχύ ή που έχουν κατατεθεί προς συζήτηση. Με την παρούσα Πρόσυνισβίβλο επιδιώκεται η δρομολόγηση μιας διαδικασίας επίτευξης του δυναμικού στην πράξη και προσδιορισμού και επακόλουθης υλοποίησης των περισσότερων δυνατών οικονομικά αποδοτικών μέτρων, για την επίτευξη ολόκληρου του ποσοστού των 20%. Προς τούτο πρέπει η Ευρωπαϊκή Ένωση να εργαστεί ταχέως προς την κατεύθυνση συγκεκριμένου σχεδίου δράσης, που θα διατυπωθεί έπειτα από ευρύτερη διαβούλευση των ενδιαφερομένων μερών στη συνέχεια της παρούσας πράσινης βίβλου και, εφόσον απαιτηθεί, έπειτα από αναλύσεις κόστους-οφέλους. Το εν λόγω σχέδιο δράσης θα πρέπει να κινητοποιεί όλους τους συντελεστές: εθνικές κυβερνήσεις, περιφέρειες, δήμους, βιομηχανικούς κλάδους και άτομα - και πρέπει να καλύπτει όλους τους τομείς παραγωγής και κατανάλωσης ενέργειας. Σε αυτό το σχέδιο δράσης πρέπει να εξετάζονται όλοι οι τύποι οικονομικά αποδοτικών δράσεων, συμπεριλαμβανομένης της φορολόγησης των δημοσίων επιδοτήσεων, των οικονομικών κινήτρων, των εταιρικών συνεργασιών με τη βιομηχανία κ.λπ.

⁸ Αιτιολογική έκθεση στην πρόταση οδηγίας περί της ενεργειακής απόδοσης κατά την τελική χρήση και των ενεργειακών υπηρεσιών - COM(2003) 739. MURE Database Simulation 2000, SOS Italia: Economic Evaluation of Sectoral Emissions Reduction Objectives for climate change, Blok and Joosen, ECOFYS, Ουτρέχτη, 2000- Energy Efficiency Indicators, ODYSSEE, ADEME, Παρίσι, 2004- The Mid-term Potential for Demand-side Energy Efficiency in the EU, Lechtenböhmer and Thomas, Wuppertal Institute, 2005: Powering Profits: How Companies turn energy efficiency into shareholder value, Green Business Letter, Απρίλιος 2005- Improving energy efficiency by 5% and more per year, K. Blok, προς δημοσίευση στο Journal of Industrial Ecology- The Potential for more efficient electricity use in Italy, F. Krause- The Energy Efficiency Challenge, WWF, 2005- European Council for an energy efficient economy, Proceedings 2005 Summer study: Energy savings, What works and who delivers?, www.eceec.org

ՀԱՅԿԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ ԱՊՐԱՆԱԾՈՒԹՅԱՆ ՀԱՏՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԴՐՈՒՄԸ

Παραδείγματα, όπου οι κερδοφόροι επενδύουν κεφάλαια στην αγορά εργασίας. Η επένδυση αυτή εκδηλώνεται ως χρηματοδότηση προς την κατώτατη κατηγορία του φορολογικών καθιστημένων, π.χ. για την υποστήριξη της απασχόλησης αλλοδαπών και υπηκοομένων καθιστημένων κατόχων και έτσι επιτυγχάνει αποτελεσματικότητα.

[illegible]

11.1.1. *Struktur und Aufbau des 2002 neu eingeführten und überarbeiteten Lehrplans*

- Ինքնուրույն շինարարական ընկերությունների համագործակցություն
- Խնայողականության բարձրացումը շինարարական գործունեության ընթացքում: Համապատասխանում է ՀՀ Կառավարության 2014 թ. հունիսի 11-ի «ՀՀ Կառավարության կողմից հաստատվող շինարարական գործունեության ընթացքում խնայողականության բարձրացման մասին» հրապարակմանը:

Ημερολόγιο των εργασιών της επιτροπής, σύμφωνα με απόφαση της επιτροπής, σύμφωνα με την οποία η επιτροπή αποφασίζει να μην πραγματοποιήσει συνεδρίαση για τον έλεγχο των εργασιών της επιτροπής, σύμφωνα με την οποία η επιτροπή αποφασίζει να μην πραγματοποιήσει συνεδρίαση για τον έλεγχο των εργασιών της επιτροπής. Σύμφωνα με την απόφαση της επιτροπής, σύμφωνα με την οποία η επιτροπή αποφασίζει να μην πραγματοποιήσει συνεδρίαση για τον έλεγχο των εργασιών της επιτροπής.

- Գործարարական գործունեության զարգացման համար անհրաժեշտ է ապահովել իր անհրաժեշտ կապերը՝ ինչպես ներքին, այնպես էլ արտերկրյան միջավայրում։
- Գործարարական գործունեության զարգացման համար անհրաժեշտ է ապահովել իր անհրաժեշտ կապերը՝ ինչպես ներքին, այնպես էլ արտերկրյան միջավայրում։
- Գործարարական գործունեության զարգացման համար անհրաժեշտ է ապահովել իր անհրաժեշտ կապերը՝ ինչպես ներքին, այնպես էլ արտերկրյան միջավայրում։
- Գործարարական գործունեության զարգացման համար անհրաժեշտ է ապահովել իր անհրաժեշտ կապերը՝ ինչպես ներքին, այնպես էլ արտերկրյան միջավայրում։

αποφασίζω ή έχω στη διάθεσή μου πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση που βρίσκεται σε διαδικασία
 ή πρόκειται να υποβληθεί και να υποβληθεί.

Εάν η απάντησή σας είναι αρνητική, παρακαλώ να σημειώσετε τον λόγο της απάντησής σας στο πεδίο
 σχολίων. Εάν η απάντησή σας είναι θετική, παρακαλώ να σημειώσετε τον λόγο της απάντησής σας στο πεδίο
 σχολίων.

EL

25

EL

[illegible][illegible]

2.7. $\mathbb{Z}[\frac{1}{2}]$ is a UFD, $\mathbb{Z}[\frac{1}{2}] \subset \mathbb{Z}[\frac{1}{2}][x]$ is a UFD, $\mathbb{Z}[\frac{1}{2}][x] \subset \mathbb{Z}[\frac{1}{2}][x, y]$ is a UFD.

[illegible][illegible]

† $\chi^2_{\text{min}} = 1.0$ for $\chi^2_{\text{min}}/\text{d.o.f.} = 1.0$, $\chi^2_{\text{min}} = 1.0$.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, η «αποδοχή» στη διαμόρφωση της ηθικής συμπεριφοράς των υπαλλήλων επηρεάζεται από 12 στοιχεία διατεταγμένα ως εξής: η χρηστικότητα (3,3%), η αξιοπιστία (2,9%), η ευκολία (2,8%), η χρησιμότητα (2,7%), η ευκολία στην επικοινωνία (2,6%), η ποιότητα (2,6%), η ευκολία στην ανεύρεση πληροφοριών (2,5%), η ευκολία στην επικοινωνία με τον πελάτη (2,4%), η ευκολία στην ανεύρεση υπηρεσιών (2,4%), η ευκολία στην ανεύρεση υπηρεσιών (2,4%), η ευκολία στην ανεύρεση υπηρεσιών (2,4%), η ευκολία στην ανεύρεση υπηρεσιών (2,4%).

[illegible]

Цікаво, що в Україні не було ніяких спеціальних заходів з приводу проведення (VІІІ-2) членів

- [illegible]

Η παρούσα μελέτη προέβλεψε ότι οι άνθρωποι που χρησιμοποιούν το σύστημα θα είχαν καλύτερη απόδοση στην διεκπεραίωση των εργασιών τους στην εργασία τους, καθώς και στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που προέκυπταν. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι άνθρωποι που χρησιμοποίησαν το σύστημα είχαν καλύτερη απόδοση στην εργασία τους, καθώς και στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που προέκυπταν.

11. $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \text{ for } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -10.5 \text{ kcal/mole}$

For this to hold, we require that the number of non-zero eigenvalues of \mathcal{H}_E is bounded by $\dim \mathcal{H}_E$. This is true if \mathcal{H}_E is finite dimensional, but it is not true if \mathcal{H}_E is infinite dimensional. In this case, we need to assume that the number of non-zero eigenvalues of \mathcal{H}_E is bounded by $\dim \mathcal{H}_E$.

ՄԱԿ-ը ծանր շտապ դեպքերի պայմաններում հետազոտվողների համար անհատական օգնություն է ցուցաբերում մեծ ծնողական հոգով։ ՄԱԿ-ը մեծ աշխատանք է անցնում ծնողապետական օգնություն ընդունող մեծ ծնողներին մեծ ծնողական հոգիների ծանուցումը և օգնությունը։

ՄԱԿ-ը ՀՀ-ում աշխատում է մեծ ծնողական հոգիների ծանուցումը և օգնությունը ցուցաբերելու նպատակով։

Με την κοινοτική οδηγία για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης ασφάλειας, η επιχείρηση υποχρεούται να καταβάλει στην άσκηση της κοινοτικής αρχής την απαραίτητη ποσότητα των πόρων που απαιτούνται για την επίτευξη των στόχων. Η ποσότητα των πόρων που απαιτούνται για την επίτευξη των στόχων είναι ανάλογη της ποσότητας των πόρων που απαιτούνται για την επίτευξη των στόχων. Η ποσότητα των πόρων που απαιτούνται για την επίτευξη των στόχων είναι ανάλογη της ποσότητας των πόρων που απαιτούνται για την επίτευξη των στόχων. Η ποσότητα των πόρων που απαιτούνται για την επίτευξη των στόχων είναι ανάλογη της ποσότητας των πόρων που απαιτούνται για την επίτευξη των στόχων.

[illegible]

Հիմա ամբողջ աշխարհում արդեն ստեղծվել է խոշորագույն ճիւղեր, ճիւղերի ճիւղերով մեծ ընտանիք՝ ինչպես կանայք, այնպես էլ տղաները։ Երբ ընտանիք կազմվում է ամբողջությամբ մեկ կողմից, ապա մեծանունը կապվում է ինչպես խոշորագույն ճիւղեր, ճիւղերի ճիւղեր, այնպես էլ ամբողջ աշխարհում։

EL

EL

335

335

Μεταβολή	2016	2017
Συνολική μεταβολή	1%	1%
Μεταβολή στην απασχόληση	1%	1%
Μεταβολή στην παραγωγή	1%	1%

Συνολικά, λοιπόν, η απασχόληση απασχολήθηκαν 133.602 άτομα σε 1.005 επιχειρήσεις, ενώ την επόμενη περίοδο επτά μήνες και τρεις μήνες παραμένει σταθερό το μέγεθος της δύναμης εργασίας και της παραγωγής. Η μεταβολή της απασχόλησης και της παραγωγής είναι μικρή, αλλά σημαντική, καθώς η απασχόληση και η παραγωγή είναι σημαντικές για την ανάπτυξη της χώρας. Η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας. Η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας.

Οι διαφορές στην απασχόληση και στην παραγωγή είναι σημαντικές, καθώς η απασχόληση και η παραγωγή είναι σημαντικές για την ανάπτυξη της χώρας. Η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας. Η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας.

Οι διαφορές στην απασχόληση και στην παραγωγή είναι σημαντικές, καθώς η απασχόληση και η παραγωγή είναι σημαντικές για την ανάπτυξη της χώρας. Η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας. Η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας. Η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας. Η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας.

Οι διαφορές στην απασχόληση και στην παραγωγή είναι σημαντικές, καθώς η απασχόληση και η παραγωγή είναι σημαντικές για την ανάπτυξη της χώρας. Η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η απασχόληση είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας. Η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας, καθώς η παραγωγή είναι σημαντική για την ανάπτυξη της χώρας.

1140' 4P1E151 4 L

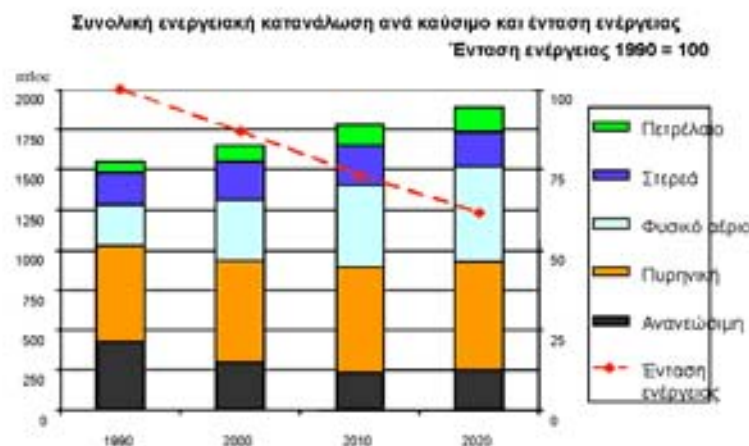
ဒို့သမီးတို့၏အကျိုးအမြတ်များကို အကဲဖြတ်ရန် နှစ်စဉ် ပြုလုပ်ကြည့်ပါ။

[illegible][illegible]

Հիմնարկում կատարվող աշխատանքներն ուղղորդվում են հիմնականում դեպի հայաստանյայց և արհմիութնային շրջանում աշխատող հայապաշտ և հայաստանահայտ արհմիութնային կազմակերպությունները: Հիմնարկում կատարվող աշխատանքներն ուղղորդվում են հիմնականում դեպի հայաստանյայց և արհմիութնային շրջանում աշխատող հայապաշտ և հայաստանահայտ արհմիութնային կազմակերպությունները:

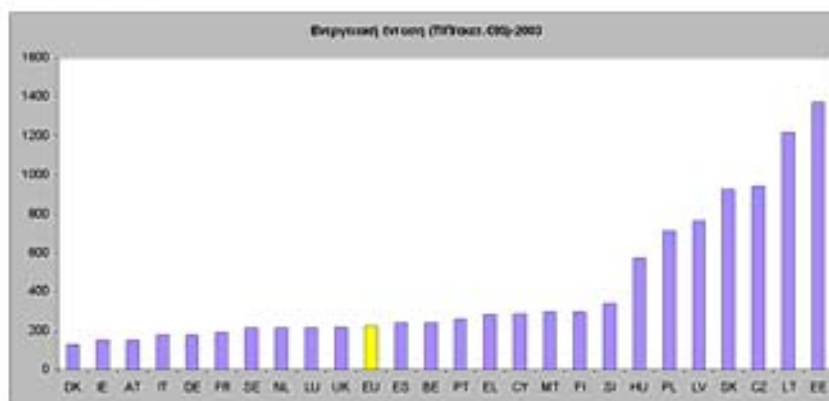
[illegible][illegible][illegible]

- [illegible]

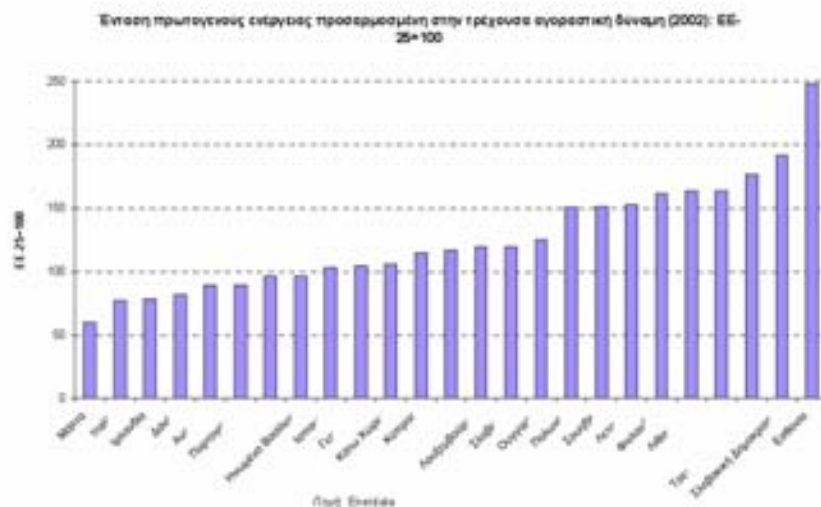


Ο κοινοτικό αυτός μέσος όρος δεν αντικατοπτρίζει τις σημαντικές διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των κρατών μελών, οι οποίες οφείλονται από τη διαφορά στην οικονομική διάρθρωσή τους (π.χ. βιομηχανία μεγαλύτερης ή μικρότερης έντασης ενέργειας), την ισοτιμία του εθνικού νομίσματος σε σχέση με το ευρώ και το επίπεδο ενεργειακής απόδοσης που είναι κατά πολύ υψηλότερο στην ΕΕ-15.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται το μεγάλο δυναμικό βελτιώσεων σχεδόν σε όλα τα νέα κράτη μέλη.



Στο ακόλουθο διάγραμμα, η παραπάνω σύγκριση διορθώνεται ως προς τις διαφορές στην αγοραστική δύναμη των εισοδημάτων στα κράτη μέλη.

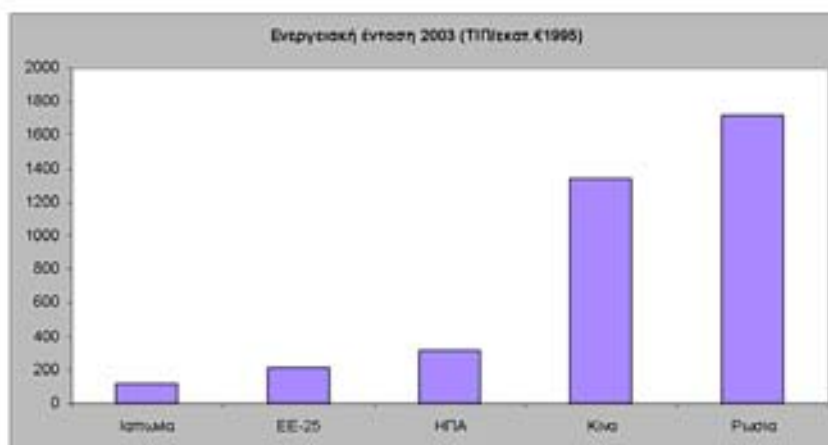


Εφόσον συνεχιστεί η τρέχουσα τάση, η μακτή ενεργειακή ζήτηση θα μπορούσε να αυξηθεί κατά 10% έως το 2020. Η αύξηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας θα μπορούσε επίσης να φθάσει το 1,5% ετησίως. **Η σημερινή κατανάλωση στην ΕΕ θα μπορούσε να φθάσει τα 1 900 εκατ. ΤΠΠ εντός δεκαπενταετίας (2020), σε σύγκριση με τα 1 725 εκατ. ΤΠΠ το 2005³⁰.**

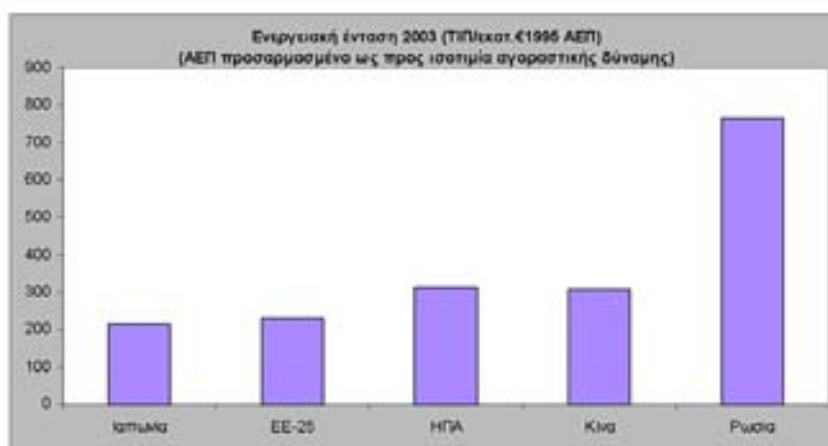


Εν τω μεταξύ, η ενεργειακή ζήτηση συνεχίζει να αυξάνεται στην ΕΕ, ενώ επιβραδύνεται η παραγωγή της σε υδρογονάνθρακες: η πετρελαιοπαραγωγή έφθασε το 1999 το μέγιστο ύψος

³⁰ Οι προβλέψεις αυτές χρησιμοποιούνται με την προϋπόθεση μέσης προβλεπόμενης αύξησης του ΑΕΠ ύψους 2,4% ετησίως.



Στο ακόλουθο διάγραμμα, η παραπάνω σύγκριση διορθώνεται ως προς τις διαφορές στην αγοραστική δύναμη των εισοδημάτων στις εν λόγω οικονομικές περιφέρειες.



πηγή: Enerdata

5. Έναρξη της συζήτησης σχετικά με φιλόδοξους στόχους για την ΕΕ

Χωρίς τη λήψη προορατικών μέτρων ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης, όλες οι παραπάνω ανησυχίες που συνδέονται με την ασφάλεια του εφοδιασμού, την ευρωπαϊκή ανταγωνιστικότητα, την κλιματική αλλαγή και την ατμοσφαιρική ρύπανση πρόκειται μόνο να επιδεινωθούν. Η ΕΕ δεν μπορεί να επιτρέψει την επιδείνωση αυτών των αρνητικών προβλέψεων.

Με την δραστική δράση αυτή, οι τρεις κύριες πηγές απόδοσης αποβλέπουν η αύξηση της εκμετάλλευσης των δένδρων, η αύξηση της ποσότητας των δένδρων, η αύξηση της ποσότητας της συγκομιδής και η αύξηση της διάρκειας ζωής των δένδρων με την προβαλλόμενη για το 2020, με οικονομικά αποτελεσματικά μέσα.

Από τα αποτελέσματα της σύγκρισης, βλέπουμε ότι οι πηγές απόδοσης είναι: (I) η αύξηση της εκμετάλλευσης δένδρων, (II) η αύξηση της ποσότητας των δένδρων, (III) η αύξηση της ποσότητας της συγκομιδής και (IV) η αύξηση της διάρκειας ζωής των δένδρων. Η αύξηση της ποσότητας των δένδρων, η αύξηση της ποσότητας της συγκομιδής και η αύξηση της διάρκειας ζωής των δένδρων, είναι οι πηγές απόδοσης που έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στην αύξηση της ποσότητας των δένδρων, με την προβαλλόμενη για το 2020, με οικονομικά αποτελεσματικά μέσα, από το 1990, όπου το 1,52% και το 11%.

Εάν αναλογιστούμε ότι η αύξηση της ποσότητας των δένδρων, η αύξηση της ποσότητας της συγκομιδής και η αύξηση της διάρκειας ζωής των δένδρων, είναι οι πηγές απόδοσης που έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στην αύξηση της ποσότητας των δένδρων, με την προβαλλόμενη για το 2020, με οικονομικά αποτελεσματικά μέσα, από το 1990, όπου το 1,52% και το 11%.

1. Η αύξηση της ποσότητας των δένδρων, η αύξηση της ποσότητας της συγκομιδής και η αύξηση της διάρκειας ζωής των δένδρων, είναι οι πηγές απόδοσης που έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στην αύξηση της ποσότητας των δένδρων, με την προβαλλόμενη για το 2020, με οικονομικά αποτελεσματικά μέσα, από το 1990, όπου το 1,52% και το 11%.

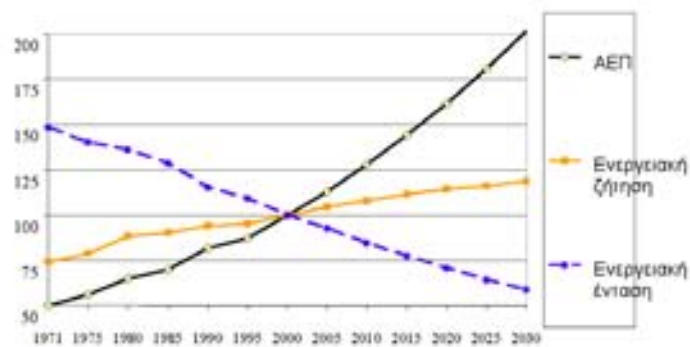
1140' 4P1E151 4 2

3. Համապատասխան չէլ լրացվում հոգն. համապատասխան չէլ հոգն. Գործի անհատին Գործում, Բնութ. (Տեղի, ԴՆՆԱԼ 2004, Կետի 2004) 17

[illegible][illegible]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

ΕΕ-25: μακροπρόθεσμη εξέλιξη του ΑΕΠ, της ενεργειακής ζήτησης και της ενεργειακής έντασης (βάση):
2000 = 100



Μέση μείωση της ενεργειακής έντασης: 1,6% ετησίως

EL

55

EL

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

Ποσοστά αλληλοπαραπομπών (%) (2019)

Εκδότης	Εκδόσεις 1ης και 2ης ομάδας		Εκδόσεις 3ης ομάδας		Εκδόσεις 4ης ομάδας		Σύνολο αλληλοπαραπομπών (%)
	Εκδόσεις 1ης ομάδας	Εκδόσεις 2ης ομάδας	Εκδόσεις 3ης ομάδας	Εκδόσεις 4ης ομάδας	Εκδόσεις 1ης ομάδας	Εκδόσεις 2ης ομάδας	
Εκδόσεις 1ης ομάδας	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Εκδόσεις 2ης ομάδας	0%	100%	0%	0%	0%	0%	0%
Εκδόσεις 3ης ομάδας	0%	0%	100%	0%	0%	0%	0%
Εκδόσεις 4ης ομάδας	0%	0%	0%	100%	0%	0%	0%
Εκδόσεις 5ης ομάδας	0%	0%	0%	0%	100%	0%	0%
Εκδόσεις 6ης ομάδας	0%	0%	0%	0%	0%	100%	0%
Εκδόσεις 7ης ομάδας	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

EL

50

EL

DISCUSSION

[illegible]

Наша задача — не только описать, но и объяснить, почему так происходит. Мы должны рассмотреть, как эти процессы связаны с другими факторами, такими как температура, влажность, наличие питательных веществ и т.д. Это поможет нам лучше понять природу этих процессов и их влияние на окружающую среду.

[illegible][illegible]

Լիցենզիայի ստացմանը մասնակցող արտադրողի համար նախատեսվում է մի քանի օրվա ընթացքում ստացվող մեծ քանակությամբ ապրանքների արագ և անվտանգ արտադրությունը և արտահանումը: Միայն այդ դեպքում է, երբ արտադրողը համապատասխանում է բոլոր պահանջներին, որոնք նախատեսվում են արտադրողի և արտահանողի միջև կնքվող պայմանագրերում: Լիցենզիայի արժեքը, որը կազմում է արտադրության 4-5 օրվա ընթացքում արտադրվող ապրանքների արժեքի 5-6 տոկոսը, որը արտադրողը կտնայի: Ենթադրյալով, որ շահույթը կազմում է արտադրության արժեքի 20 տոկոսը, ինչը կհամարվի արժեքի 10 տոկոսը, որը կհամարվի արտադրողի և արտահանողի միջև կնքվող պայմանագրերում:

Այսինքն՝ Հանրային օրենքի մոտեցման օգնությամբ ընդհանուր դրույթներով կարելի է արդյունավետորեն օգտագործել ՀՀ օրենքի մեջ դրված առհասարակական հետաքրքրությունները: Ինչպես նաև, մոտեցման մեջ կարելի է օգտագործել հետաքրքրությունների հարմարեցման համակարգը: Երբ հարկային օրենսդրությունում առկա են օրենքի մեջ դրված հարկային հետաքրքրություններ, ապա հարկային օրենսդրությունում կարելի է օգտագործել հարկային հետաքրքրությունների հարմարեցման համակարգը: Երբ հարկային օրենսդրությունում առկա են օրենքի մեջ դրված հարկային հետաքրքրություններ, ապա հարկային օրենսդրությունում կարելի է օգտագործել հարկային հետաքրքրությունների հարմարեցման համակարգը:

As a result, the following are the main findings of the study:

1. 2007 年 12 月 31 日，甲公司“应付账款”科目所属各明细科目的期末贷方余额如下表所示：

χρησιμοποιώντας στοιχεία που προέρχουν από την έρευνα που διεξήγαγε ο ίδιος και
αποτέλεσε την βάση της έκθεσης που υποβλήθηκε στην Επιτροπή.

EL

en

EL

IP/03/1229
Βρυξέλλες, 10 Σεπτεμβρίου 2003

10.2. Φύλλα δεδομένων ασφαλείας Υδρογόνου (MSDS)

	SAFETY DATA SHEET	Page : 1 / 4
		Revised edition no : 1
		Date : 15/7/2005
		Supersedes : 0/0/0
Hydrogen		AL067A



Label 2.1. Flammable
gas



F+ Extremely
flammable

1 IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE / PREPARATION AND OF THE COMPANY / UNDERTAKING

Trade name : Hydrogen
 MSDS No : AL067A
 Chemical formula : H₂
 Company identification : AIR LIQUIDE SA
 France
 See paragraph 16 "OTHER INFORMATION"
 Emergency phone nr : See paragraph 16 "OTHER INFORMATION"

2 COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

Substance / Preparation : Substance.

Substance name	Contents	CAS No	EC No	Index No	Classification
Hydrogen	100 %	1333-74-0	215-605-7	001-001-00-9	F+, R12

Contains no other components or impurities which will influence the classification of the product.

3 HAZARDS IDENTIFICATION

Hazards identification : Compressed gas.
 Extremely flammable.

4 FIRST AID MEASURES

First aid measures
 - Inhalation : In high concentrations may cause asphyxiation. Symptoms may include loss of mobility/consciousness. Victim may not be aware of asphyxiation. Remove victim to uncontaminated area wearing self contained breathing apparatus. Keep victim warm and rested. Call a doctor. Apply artificial respiration if breathing stopped.
 - Ingestion : Ingestion is not considered a potential route of exposure.

5 FIRE-FIGHTING MEASURES

Flammable class : Extremely flammable.
 Specific hazards : Exposure to fire may cause containers to rupture/explode.
 Hazardous combustion products : None.
 Extinguishing media :
 - Suitable extinguishing media : All known extinguishants can be used.
 Specific methods : If possible, stop flow of product.
 Move away from the container and cool with water from a protected position.
 Do not extinguish a leaking gas flame unless absolutely necessary. Spontaneous/explosive re-ignition may occur. Extinguish any other fire.
 Special protective equipment for fire fighters : In confined space use self-contained breathing apparatus.

AIR LIQUIDE SA
 France

	SAFETY DATA SHEET	Page : 2 / 4
		Revised edition no : 1
		Date : 15/7/2006
		Supersedes : 0/0/0
Hydrogen		AL067A

6 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions	: Wear self-contained breathing apparatus when entering area unless atmosphere is proved to be safe. Evacuate area. Ensure adequate air ventilation. Eliminate ignition sources.
Environmental precautions	: Try to stop release.
Clean up methods	: Ventilate area.

7 HANDLING AND STORAGE

Storage	: Keep container below 50°C in a well ventilated place. Segregate from oxidant gases and other oxidants in store.
Handling	: Ensure equipment is adequately earthed. Suck back of water into the container must be prevented. Purge air from system before introducing gas. Do not allow backfeed into the container. Use only properly specified equipment which is suitable for this product, its supply pressure and temperature. Contact your gas supplier if in doubt. Keep away from ignition sources (including static discharges). Refer to supplier's container handling instructions.

8 EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Personal protection	: Ensure adequate ventilation. Do not smoke while handling product.
---------------------	--

9 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical state at 20 °C	: Compressed gas.
Colour	: Colourless.
Odo(u)r	: None.
Molecular weight	: 2
Melting point [°C]	: -259
Boiling point [°C]	: -253
Critical temperature [°C]	: -240
Vapour pressure, 20°C	: Not applicable.
Relative density, gas (air=1)	: 0.07
Relative density, liquid (water=1)	: 0.07
Solubility in water [mg/l]	: 1.6
Flammability range [vol% in air]	: 4 to 75
Auto-ignition temperature [°C]	: 560
Other data	: Burns with a colourless invisible flame.

10 STABILITY AND REACTIVITY

Stability and reactivity	: Can form explosive mixture with air. May react violently with oxidants.
--------------------------	--

	SAFETY DATA SHEET	Page : 3 / 4
		Revised edition no : 1
		Date : 15/7/2006
		Supersedes : 0/0/0
Hydrogen		AL067A

11 TOXICOLOGICAL INFORMATION	
Toxicity information	: No known toxicological effects from this product.

12 ECOLOGICAL INFORMATION	
Ecological effects information	: No known ecological damage caused by this product.

13 DISPOSAL CONSIDERATIONS	
General	: Do not discharge into areas where there is a risk of forming an explosive mixture with air. Waste gas should be flared through a suitable burner with flash back arrestor. Do not discharge into any place where its accumulation could be dangerous. Contact supplier if guidance is required.

14 TRANSPORT INFORMATION	
UN No.	: 1049
H.L. nr	: 23
ADR/RID	:
- Proper shipping name	: HYDROGEN, COMPRESSED
- ADR Class	: 2
- ADR/RID Classification code	: 1 F
- Labelling ADR	: Label 2.1 : flammable gas.
Other transport information	: Avoid transport on vehicles where the load space is not separated from the driver's compartment. Ensure vehicle driver is aware of the potential hazards of the load and knows what to do in the event of an accident or an emergency. Before transporting product containers : - Ensure that containers are firmly secured. - Ensure cylinder valve is closed and not leaking. - Ensure valve outlet cap/nut or plug (where provided) is correctly fitted. - Ensure valve protection device (where provided) is correctly fitted. - Ensure there is adequate ventilation. - Compliance with applicable regulations.

15 REGULATORY INFORMATION	
EC Classification	: Index No : 001-001-00-9 F+; R12
EC Labelling	:
- Symbol(s)	: F+ : Extremely flammable
- R Phrase(s)	: R12 : Extremely flammable.
- S Phrase(s)	: S9 : Keep container in a well-ventilated place. S16 : Keep away from sources of ignition - No smoking. S33 : Take precautionary measures against static discharges.

16 OTHER INFORMATION	
Ensure all national/local regulations are observed. Ensure operators understand the flammability hazard. The hazard of asphyxiation is often overlooked and must be stressed during operator training.	

AIR LIQUIDE SA France

	SAFETY DATA SHEET	Page : 4 / 4
		Revised edition no : 1
		Date : 15/7/2006
		Supersedes : 0/0/0
Hydrogen		AL067A

16 OTHER INFORMATION (continued)

This Safety Data Sheet has been established in accordance with the applicable European Directives and applies to all countries that have translated the Directives in their national laws.

Before using this product in any new process or experiment, a thorough material compatibility and safety study should be carried out.

Details given in this document are believed to be correct at the time of going to press. Whilst proper care has been taken in the preparation of this document, no liability for injury or damage resulting from its use can be accepted.

Recommended uses and restrictions : This SDS is for information purposes only and is subject to change without notice. [Prior to purchase of products, please contact your local AIR LIQUIDE office for a complete SDS (with Manufacturer's name and emergency phone number)]

End of document

10.3. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

10.3.1. Κοινοτική Νομοθεσία

Οδηγία 2001/77/EK	Προαγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές στην εσωτερική αγορά ηλεκτρικής ενέργειας.
COM (2000) 769 Τελικό 1 - 29/11/00	Πράσινη Βίβλος - Προς μια Ευρωπαϊκή Στρατηγική για την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού
COM (2000) 769 Τελικό 2	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ : Πράσινη Βίβλος - Προς μια Ευρωπαϊκή Στρατηγική για την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού
COM (1997) 599	Λευκή Βίβλος – Κοινοτική Στρατηγική. Ενέργεια για το μέλλον. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.

10.3.2. Ελληνική Νομοθεσία

10.3.2.1. Ίδρυση και λειτουργία εγκαταστάσεων Α.Π.Ε.

N. 3468/2006 (ΦΕΚ 129 Α)	Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και Συμπααραγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης και λοιπές διατάξεις
N. 3426/2005 (ΦΕΚ 309 Α)	
N. 3175/2003 (ΦΕΚ 207 Α)	Αξιοποίηση γεωθερμικού δυναμικού, τηλεθέρμανση και άλλες διατάξεις.
N. 2941/2001 (ΦΕΚ 201 Α)	Απλοποίηση διαδικασιών ίδρυσης εταιρειών, αδειοδότησης Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, ρύθμιση θεμάτων της Α.Ε. «Ελληνικά Ναυπηγεία» και άλλες διατάξεις.
N. 2773/1999 (ΦΕΚ 286 Α)	Απελευθέρωση της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας. Ρύθμιση θεμάτων ενεργειακής πολιτικής και λοιπές

	διατάξεις.
N. 2244/1994 (ΦΕΚ 168 Α)	Ρύθμιση θεμάτων ηλεκτροπαραγωγής από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και από συμβατικά καύσιμα και άλλες διατάξεις.
ΥΑ Δ6/Φ1/18359/2006 (ΦΕΚ 1442 Β)	Τύπος και περιεχόμενο συμβάσεων αγοραπωλησίας ηλεκτρικής ενέργειας στο Σύστημα και το Διασυνδεδεμένο Δίκτυο σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 12 παρ. 3 του ν. 3468/2006.
ΥΑ 2000/2002 (ΦΕΚ 158 Β)	Διαδικασία έκδοσης αδειών εγκατάστασης και λειτουργίας σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και μεγάλων υδροηλεκτρικών σταθμών και τύποι συμβάσεων αγοραπωλησίας ηλεκτρικής ενέργειας.
ΥΑ 8925/1995 (ΦΕΚ 385 Β)	Α. Διαδικασίες και δικαιολογητικά που απαιτούνται για την έκδοση των αδειών εγκατάστασης και λειτουργίας σταθμών ηλεκτροπαραγωγής κλπ. Β. Καθορισμός γενικών τεχνικών και οικονομικών όρων των συμβάσεων μεταξύ παραγωγών και ΔΕΗ κλπ. Παρατήρηση : η ΚΥΑ αυτή αντικαταστάθηκε από την ΚΥΑ 2000/02.
Εγκύκλιος Δ6/Φ1/21691/2006	Πρώτες οδηγίες εφαρμογής του Ν. 3468/2006 για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και τη Συμπαράγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης
Εγκύκλιος Δ6/Φ1/20603/2004	









10.3.2.2. Περιβαλλοντική αδειοδότηση εγκαταστάσεων Α.Π.Ε.

ΚΥΑ 104247/2006 (ΦΕΚ 663 Β)	Διαδικασία Προκαταρκτικής Περιβαλλοντικής Εκτίμησης και Αξιολόγησης (ΠΠΕΑ) και Έγκρισης Περιβαλλοντικών Όρων έργων Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) σύμφωνα με το άρθρο 4 του ν.1650/86, όπως αντικαταστάθηκε με το άρθρο 2 του ν.3010/02
ΚΥΑ 104248/2006	Περιεχόμενο, δικαιολογητικά και λοιπά στοιχεία των

(ΦΕΚ 663 Β)	Προμελετών Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (ΠΠΕ), των Μελετών Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (ΜΠΕ), καθώς και των συναφών μελετών περιβάλλοντος, έργων Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ).
ΚΥΑ 1726/2003 (ΦΕΚ 552 Β)	Διαδικασία προκαταρκτικής περιβαλλοντικής εκτίμησης και αξιολόγησης, έγκρισης περιβαλλοντικών όρων, καθώς και έγκρισης επέμβασης ή παραχώρησης δάσους ή δασικής έκτασης στα πλαίσια της έκδοσης άδειας εγκατάστασης σταθμών ηλεκτροπαραγωγής από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας . Παρατήρηση : η ΚΥΑ αυτή αντικαταστάθηκε από τις ΚΥΑ 104247/06 και 104248/06.
ΚΥΑ Δ6/Φ1/19500/2004 (ΦΕΚ 1671 Β)	Τροποποίηση και συμπλήρωση της 13727/724/2003 κοινής υπουργικής απόφασης ως προς την αντιστοίχιση των δραστηριοτήτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τους βαθμούς όχλησης, που αναφέρονται στην πολεοδομική νομοθεσία.
ΚΥΑ 145799/2005 (ΦΕΚ 1002 Β)	Συμπλήρωση της υπ' αριθ. ΗΠ 15393/2332/2002 (ΦΕΚ 1022 Β) ΚΥΑ «Κατάταξη δημόσιων και ιδιωτικών έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες σύμφωνα με το άρθρο 3 του Ν.1650/86 »
Εγκύκλιος 107100/29-8-06 ΥΠΕΧΩΔΕ/ΕΥΠΕ.	

10.4. Ελληνικές εταιρείες που ασχολούνται με το υδρογόνο

Παραγωγή H₂

	HYDROSOL-2: Scale-up στα 100 kW _{th} προηγμένου ηλιακού αντιδραστήρα παραγωγής Υδρογόνου από τη διάσπαση υδρατμών (ΕΕ)
	SOLREF: Παραγωγή Υδρογόνου από την καταλυτική αναμόρφωση φυσικού αερίου σε προηγμένο ηλιακό αντιδραστήρα (ΕΕ)
	SOLHYCARB: Πυρόλυση φυσικού αερίου σε ηλιακό αντιδραστήρα για την παραγωγή Υδρογόνου και νανοσωματιδίων άνθρακα. (ΕΕ)
	BIO-H2: Παραγωγή καθαρού H ₂ για χρήση σε κυψέλες καυσίμου από αναμόρφωση βιοαιθανόλης (ΕΕ)
	RES2H2: Ενσωμάτωση συστημάτων ΑΠΕ-H ₂ σε αληθινή κλίμακα (ΕΕ)
	HY2SEPS: Hybrid Carbon Dioxide-Hydrogen Separation Systems (ΕΕ)
	ΠΡΑΞΕ-Β: ΕΛΒΙΟ Α.Ε. Συστημάτων Παραγωγής Υδρογόνου & Ενέργειας (ΓΤΕΤ)
	HYDROCELL: παραγωγή (reforming) και διαχωρισμός H ₂ με τεχνολογίες μεμβρανών (ΓΤΕΤ)
	ΠΕΝΕΔ 2003: Χρήση Ιοντικών Αγωγών για την Παραγωγή Υδρογόνου (ΓΤΕΤ)
	HySafe: Ασφάλεια H ₂ ως ενεργειακού φορέα (ΕΕ)
	EIH2P: Ανάλυση Ασφάλειας Υδρογόνου ως καυσίμου για οχήματα (ΕΕ)
	NESSHY: Αποθήκευση H ₂ σε στερεά υλικά (ΕΕ)
	HyWays: Οδικός Χάρτης για την Χρήση H ₂ στην Ευρώπη (ΕΕ)
	NATURALHY: Χρήση του υπάρχοντος δικτύου φυσικού αερίου (ΕΕ)

10.5. Tropical μια Ελληνική εταιρεία που διακινεί υδρογόνο



Τεχνολογίες Υδρογόνου – Συστήματα Κυψελών Καυσίμου – Α.Π.Ε.
Υδρογόνου & Ηλεκτρικά Οχήματα – Κλιματιστικές Μονάδες –
Έρευνα & Ανάπτυξη

Tropical A.E.B.E.
Λ. Κηφισού 98,
121 32, Περιστέρι,
Αθήνα



Τηλ: +30 210 5785455
Φαξ: +30 210 5785457
info@tropical.gr
www.tropical.gr

«Πράσινη Επιχειρηματικότητα: Ελληνικές Ιδέες, Καινοτομίες, Προϊόντα και Τεχνογνωσία στην Παγκόσμια Μάχη για το Περιβάλλον»
Τρίτη, 8 Ιουλίου 2008, Αμφιθέατρο «Γ. Κρανιδιώτης», Υπουργείο Εξωτερικών

ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ



Η εταιρεία Tropical A.E.B.E. δραστηριοποιείται στους κάτωθι τομείς:

ΚΛΙΜΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΟΧΗΜΑΤΩΝ & ΤΡΕΝΩΝ

- 35 τύπους για Οχήματα
- 3 τύπους για Τρένα
- 15 τύπους ψυκτικών μονάδων
- 50 τύπους ψυκτικών θαλάμων
- Ισοθερμικοί θάλαμοι

ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ ΟΧΗΜΑΤΩΝ & ΑΜΑΞΩΜΑΤΩΝ

- Van παρακολούθησης
- Κινητά Ταχυδρομεία
- Κλωβοί Τηλεπικοινωνιών
- Κινητές Τράπεζες
- Ηλεκτρικά αυτοκίνητα – scooter
- Αυτοκίνητα & scooter Υδρογόνου

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ & Α.Π.Ε.

- Κυψέλες Καυσίμου
- Μονάδες Ηλεκτρόλυσης
- Δεξαμενές Αποθήκευσης Υδρογόνου
- Μοντέλα για ερευνητικούς & εκπαιδευτικούς σκοπούς
- Έρευνα & Ανάπτυξη
- Αυτοκίνητα & scooter Υδρογόνου

10.6. Φορείς που ασχολούνται με την Παραγωγή-Αποθήκευση – Διάθεση υδρογόνου στην Ελλάδα

<u>Παραγωγή H₂</u>		
Τεχνολογία	Φορέας	Κατάσταση
► Αναμόρφωση καυσίμων	Παν/μιο Πατρών ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ Δημόκριτος	Έργο Επίδειξης
► Ηλεκτρόλυση με χρήση ΑΠΕ	ΚΑΠΕ ΕΜΠ Tropical ΑΕΒΕ	Έρευνα Έργο Επίδειξης
► Ηλιακοί αντιδραστήρες παραγωγής H ₂ από υδρατμούς ή φυσικό αέριο	ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ	Έρευνα
► Φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού	ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ Παν/μιο Πατρών Δημόκριτος	Έρευνα
► Ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες	Παν/μιο Πατρών Παν/μιο Θεσσαλίας Παν/μιο Θεσσαλονίκης ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ	Έρευνα
► Παραγωγή από βιοκαύσιμα	ΕΛΒΙΟ Α.Ε. Παν/μιο Πατρών Παν/μιο Θεσσαλονίκης	Έργο Επίδειξης Έρευνα
► Παραγωγή από ατμάεριο και στερεά καύσιμα	ΕΜΠ	Έρευνα
► Καταλύτες μετατόπισης με ατμό	ΕΜΠ Παν/μιο Πατρών	Έρευνα
► Διαχωρισμός με μεμβράνες	ΕΜΠ Δημόκριτος Παν/μιο Πατρών	Έρευνα

Αποθήκευση H₂

Τεχνολογία	Φορέας	Στάδιο
► Αποθήκευση H ₂ σε νανο-υλικά	Δημόκριτος	Έρευνα
► Τεχνολογίες αποθήκευσης	ΚΑΠΕ	Έρευνα

Διανομή H₂

Τεχνολογία	Φορέας	Στάδιο
► Roadmap for Hydrogen Energy in Europe	ΙΜΕΤ/ΕΚΕΤΑ	Policy project
► Εισαγωγή τεχνολογιών H ₂ σε αυτόνομα συστήματα παραγωγής ενέργειας	ΚΑΠΕ	Ανάλυση αγοράς
► Χρήση του υπάρχοντος συστήματος φυσικού αερίου	ΕΜΠ	Policy project
► Ασφάλεια εφαρμογών H ₂	Δημόκριτος	Policy project

10.7. Κατάλογος κυψελών καυσίμου υδρογόνου, οι οποίες είναι εμπορικά διαθέσιμες ανά τον κόσμο.



Commercially Available Fuel Cell Product List

Manufacturer	Product Name	Application ¹	Output	Configuration ²	Warranty	Product Available
Ballard	Mark 902	Transport	85 kW	PEM	Yes	Today
		Materials Handling / Light Mobility				
Ballard	Mark 9 SSL	Mobility	4.4 - 19.3 kW	PEM	Yes	Today
Ballard	Mark 1030	Cogen	1.5kW	PEM	Yes	Today
		Back-up power / Light Mobility				
Ballard	Mark 1020 ACS		300W - 5000W	PEM	Yes	Today
Ballard	HD6	Transport / Bus	65 or 130kW net	PEM	Yes	Pre-production late 2007; Production modules mid-2008
FuelCell Energy	DFC 3000A	Stationary	300 kW	MCFC	Yes	Today
FuelCell Energy	DFC 1500AA	Stationary	1200 kW	MCFC	Yes	Today
FuelCell Energy	DFC 3000	Stationary	2400 kW	MCFC	Yes	Today
		Battery replacements for industrial vehicles	Hybrids w/3-14 kW avg. can exceed 45 kW in 5 to 30 sec. bursts, 5 voltage options		Std. product 2 years / 5000 hours	
General Hydrogen	Hydricity SM Packs			PEM		Call for delivery
General Hydrogen	F1-3000 series	Small Class 1 lift trucks		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery
General Hydrogen	F1-5000 series	Medium Class 1 lift trucks		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery
General Hydrogen	F1-8000 series	Large Class 1 lift trucks		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery
General Hydrogen	F2- series	Class 2 narrow aisle trucks		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery

Page 1 of 5



Commercially Available Fuel Cell Product List

Manufacturer	Product Name	Application ¹	Output	Configuration ²	Warranty	Product Available
General Hydrogen	F3- series	Class 3 pallet trucks		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery
General Hydrogen	F6 series	Class 6 tow tractors		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery
General Hydrogen	AGV series	Automated Guided Vehicles		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery
General Hydrogen	SP series	Special Products		PEM	Std. product 2 years/5000 hrs	Call for delivery
	HyPM XR (DC) Backup Power Systems	Stationary	8-16 kW	PEM	Yes	Today
Hydrogenics	HyPM XR Power Modules	Stationary	4-12 kW	PEM	Yes	Today
Hydrogenics	HyPM HD Power Modules	Mobility	4-65 kW	PEM	Yes	Today
Hydrogenics	HyPM Power Packs	Mobility	12 kW continuous	PEM hybrid	yes	Today
Hydrogenics	HySTAT Hydrogen Station	Refueling	4-60 Nm ³ /hr	Alkaline Electrolysis	yes	Today
IdaTech	ElectraGen SM 5	Backup	5 kW	PEM	2 year	Today
IdaTech	ElectraGen SM 3	Backup	3 kW	PEM	2 year	Today
IdaTech	ElectraGen XTR	Backup	hydrogen	PEM	2 year	Today
IdaTech	iGen SM	Portable	250 watts	PEM	None at present	Available on precommercial basis to qualified customer

Page 2 of 5

Commercially Available Fuel Cell Product List

Manufacturer	Product Name	Application ¹	Output	Configuration ²	Warranty	Product Available
Jadoo Power	N-Gem	Portable	100 Watt 12VDC	PEM	2 years + optional 3rd year	Click and buy: www.jadoopower.com
Jadoo Power	XRT	Portable	100 Watt 12VDC with over 2,200 W-hours run time	PEM	2 years + optional 3rd year	Click and buy: www.jadoopower.com
Jadoo Power	FillPoint	Portable	Support Equipment		2 years + optional 3rd year	Click and buy: www.jadoopower.com
Jadoo Power	FillOne	Portable	Support Equipment		2 years + optional 3rd year	Click and buy: www.jadoopower.com
Jadoo Power	N-Store30	Portable	Fuel Storage System		2 years + optional 3rd year	Click and buy: www.jadoopower.com
Jadoo Power	N-Store60	Portable	Fuel Storage System		2 years + optional 3rd year	Click and buy: www.jadoopower.com
Medis Technologies	Medis Power Pack	Portable	1W	Direct Borohydride	TBD	Precommercial product available to qualified customers
MTI MicroFuel Cells	Mobion 30M	Micro/ Portable	30w	DMFC	Yes	Q3 2007*
MTI MicroFuel Cells	Mobion 1M	Micro/ Portable	1w	DMFC	Yes	Q3 2007*
Nuvera Fuel Cells	PowerFlow PFS-005	Portable, Stationary, Backup, APU	5 kW	PEM	Yes	Today

Page 3 of 5

Commercially Available Fuel Cell Product List

Manufacturer	Product Name	Application ¹	Output	Configuration ²	Warranty	Product Available
Nuvera Fuel Cells	PowerFlow PFS-009	Portable, Stationary, Backup, APU	9 kW	PEM	Yes	Today
Nuvera Fuel Cells	HDL-82	Transport, Stationary, Backup	82 kW	PEM	Yes	Today
Nuvera Fuel Cells	Forza RPM	Backup	125 kW	PEM	Yes	Today
Nuvera Fuel Cells	HDL-82	Transport, Stationary, Backup	82 kW	PEM	Yes	Today
Plug Power Inc.	GenCore [®] ST	Backup	500 net	PEM	2 yrs	Today
Plug Power Inc.	GenCore [®] SU	Backup	500 net	PEM	2 yrs	Today
Balton	T-1000	Backup	600-1200 w	PEM	2 yr	Today
Balton	T-2000	Backup	600w - 25W	PEM	2 yr	Today
Balton	L-1000	Backup	10w	PEM	2 yr	Today
SFC Smart Fuel Cell	EFOY 600	Mobile / Backup	600 Wh/day	DMFC	3 yrs	> 500 sales points and at 30 online stores
SFC Smart Fuel Cell	EFOY 1200	Mobile / Backup	1,200 Wh/day	DMFC	3 yrs	> 500 sales points and at 30 online stores
SFC Smart Fuel Cell	EFOY 1600	Mobile / Backup	1,600 Wh/day	DMFC	3 yrs	> 500 sales points and at 30 online stores
Teledyne Energy Systems	Titan Series H ₂ Generators	Industrial, Transport	2 to 60 nm3/hr	Alkaline Electrolysis	Yes	Today
Teledyne Energy Systems	Teledyne PEM Fuel Cells	Aerospace/Defense	100 W to 15 kW	PEM	None at present	Today
Teledyne Energy Systems	Medusa Fuel Cell Test Stations	PEMFC, DMFC and SOFC Testing	Watts to 15 kW	PEM, DM, SO	Yes	Today

Page 4 of 5

Commercially Available Fuel Cell Product List

Manufacturer	Product Name	Application [*]	Output	Configuration [*]	Warranty	Product Available
UTC Power	PureCell™ System Model 200	Stationary	200 kW	PAFC	Yes, Several options	Today
UTC Power	PureCell™ System Model 5	Backup	5 kW	PEM	Yes, Several options	Demonstrations; Commercial offering in 2007
UTC Power	PureMotion™ 120 System	Transport	120 kW	PEM	Current offering is 4,000 hours	Today

1 - Fuel Cell Applications

Micro - Battery Replacement
Portable - Mobile Electric Generation
Backup - Emergency Power, Grid Parallel
Stationary - Primary Power and Peak Shaving
APU - Auxiliary Power Unit
Transportation - Bus and light duty vehicle propulsion

2 - Fuel Cell Configurations

PEM - Proton Exchange Membrane Fuel Cells
PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cells
MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC - Solid Oxide Fuel Cell
AFC - Alkaline Fuel Cell
DMFC - Direct Methanol Fuel Cell
FFC - Formic Fuel Cell
SBHFC - Sodium Borohydride Fuel Cell

* - Product is undergoing field testing

For a more detailed listing,
please visit www.USFCC.com

10.8. Κατάλογος εγκατεστημένων κυψελών ανά τον κόσμο

Use the Binocular
Icon in Acrobat
Reader to Search
this Document



Worldwide Fuel Cell Installations

Fuel cell Manufacturer	Project Partners	Fuel cell	Location	Building	Start date	Status	Fuel used	Picture	Comments / Contact Information
Acumentrics Corporation	U.S. Department of Defense, the National Park Service, Electric Power Research Institute, First Energy	5 kW tubular SOFC beta unit	Cleveland, Ohio	Cuyahoga Valley National Park Environmental Education Center	May 2005	Ongoing			Will be operated in grid parallel mode with additional capability to operate in independent island mode to meet critical needs of the educational facility during power loss. Will add another 5 kW unit in the spring of 2006 to bring total installed capacity to 10 kW.
Acumentrics Corporation	Sumitomo Corporation, Nippon Steel Corporation	5 kW tubular SOFC	Japan	Nippon Steel Corporation's Yawata Laboratories	Shipped Jan. 2005		Natural gas		
Acumentrics Corporation	US Army Corp of Engineers Construction and Engineering Research Laboratory (CERL), Fuel Cell Test and Evaluation Center (FCTec), SOFCo EFS Holdings LLC	Two 5 kW tubular SOFC CHP units	Shenandoah, Wyoming	Big Goose Ranger Station in Big Horn National Forest	Jul. 2005	Ongoing	Propane		Provides power to two cabins, an office/shop, five trailers and drinking and wastewater pumping systems. Recycled heat provides heat to one cabin. The fuel cell and station will be shut down for six months during cold weather.
Acumentrics	SOFCo EFS Holdings LLC	10 kW tubular SOFC	Ohio		Announced Aug. 2005		Commercial 2007 Certified Diesel fuel		Completed a 500-hour demonstration using the SOFC along with a diesel reformer. Funded by Ohio's Third Frontier Program to demonstrate a sulfur-tolerant SOFC.
Acumentrics Corporation	US Department of Energy National Energy Technology Laboratory (NETL), University of Alaska-Fairbanks, Ohio Department of Development, SOFCo EFS Holdings LLC	5 kW tubular SOFC	Idaho Falls, Idaho	NETL's Idaho National Engineering and Environmental Laboratory	Jun. 2005		2007 Certified Diesel and Synthesis gas		Three-day demonstration using the SOFC with a catalytic partial oxidation (CPOX) diesel reformer. The fuel cell will be transferred to the US Department of Energy's Arctic Energy Technology Development Laboratory at the University of Alaska, Fairbanks for 18 months of testing using natural gas.
Acumentrics Corporation	National Park Service, University of Alaska-Fairbanks	5 kW tubular SOFC	Seward, Alaska	Exit Glacier Nature Center in Kenai Fjords National Park	May 2004		Propane		Provides power and heat to the nature center year-round.
Acumentrics Corporation	Chevron/Texaco Technology Ventures	Five 2 kW tubular BB-SOFC 2000 units	Houston, Texas		Shipped Jan. 2003				
Acumentrics Corporation	Chevron/Texaco Technology Ventures	2 kW tubular BB-SOFC 2000	Houston, Texas		Shipped Oct. 2002				
American Fuel Cell Corp.	EPRI/GEN, Inc.	Between 5 kW Alpha Residential Power	Various locations				Natural gas		For alpha testing. US DoD Climate Change Fuel Cell Program grant (\$48,000)

10.9. Κατάλογος σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου



Worldwide Hydrogen Fueling Stations

Location	Fuel	Project	Partners	Date	H ₂ Production Technique	Specific Comments	Picture
Tucson, Arizona	Compress. H ₂	Ford's Arizona Proving Grounds mobile fueler	Ford Motor Co., Stuart Energy Systems Corp.	Opened 2002	Stuart Energy Mobile Hydrogen Energy Station (Series 100) integrates H ₂ generation, storage (Dual pressure: 3000 and 1000 psi) dispensing. Mounted on single trailer.	Supports testing of Focus FCV and other Ford H ₂ -fueled vehicles.	
Phoenix, Arizona	Compress. H ₂ , CNG, & H ₂ /CNG blend	Arizona Public Service Hydrogen Power Park	Arizona Public Service, DuE	Opened 2001	H ₂ produced by electrolysis and delivered. Uses ProtonEnergy's HOOB's 330 PEMFC electrolyzer and Pro Machines compressor. H ₂ storage pressures of 150, 2400 and 6000 psig. Storage capacity of 67,000 SCF. Dispenses 1000 psi.	Public vehicle refueling.	
Arcata, California	Compress. H ₂	Schultz Energy Research Center at Humboldt State University	Schultz Energy Research Center, Humboldt State University, Chevron Technology Ventures, Caltrans, North Coast Unified Air Quality Management District	Opened 2008	Station produces H ₂ by electrolysis, compressed and stored on-site. Delivers 2.3 kg-H ₂ /day with storage capacity of 12 kg at 1,200 psi. Industry standard H ₂ dispenser with temperature compensated fit to 5,000 psi.	First "total" station on California's H ₂ highway. Station supports an H ₂ -powered Toyota Prius for two-yr. demo. Located by Humboldt State University's Plant Operations. plant. Future plans to develop an H ₂ power park using renewable gas from a local landfill.	
Alhambra, California	Compress. H ₂	Hydrogen Station at PG&E's Service Center and Division Office	Dae, CalCP, Pacific Gas & Electric	Opened 2004	Dae's CTU-100H hydrogen reformer on a skid-mounted platform. Converts natural gas supplied by PG&E to H ₂ at a rate of 600 acft.	Serves as a satellite refueling station for the California Fuel Cell Partnership (CalFCP).	
Burlingame, California	Compress. H ₂	SCAGMD Burlingame Station	Air Products and Chemicals, Inc., City of Burlingame, SCAGMD, Proton Energy	Opened January 2005	H ₂ generated with an electrolyzer. Uses a Pro Machines compressor. Design capacity 20 kg/day. 62 kg storage. Can deliver 0.5 kg/hr. 52 kg @ 5,250 psi. Distributed Energy Systems FuelCell hydrogen fueling systems. Capable of being 10 vehicles/day.	One of SCAGMD's 5 Cities Project stations. Each city and AQMD will operate 5 H ₂ -fueled Toyota Priuses for 3 years.	
Stockton, California	Compress. H ₂	GM Field Service and Support hydrogen station	GM	N/A	Fill time of 10 minutes	The GM FSD facility serves 10+ fuel cell vehicles.	
Camp Pendleton, California	N/A	Camp Pendleton hydrogen station	U.S. Navy, ZTEK	Full operational in Feb. 2009, station to be fully covered in summer 2009	Uses Air Products' HF-60 mobile hydrogen reformer. Steam methane reformer for hydrogen generation produces 30 kg/day. 60 kg of H ₂ storage. Dispensing 5,200 psi.	Located in the Del Mar area of the base. The base has 3 H ₂ -fueled vehicles and is planning 3 more.	
Chico, California	Compress. H ₂	Kia-Hyundai America Technical Center Station	Chevron/Texaco, Hyundai Motor Co., UTC Power	Opened February 2005	Natural gas reforming. Also capable of producing H ₂ from ethanol. Pro compressor H ₂ compressed to 5,250 psi. H ₂ storage capacity 100 kg in pressurized containers. Able to simultaneously fuel two vehicles. Expected fuel time 3-5 minutes.	5-yr DOE cost-share demonstration to showcase practical application of H ₂ energy technology. Access limited to a fleet of 3-5 H ₂ fuel cell vehicles.	
Chula Vista, California	Compress. H ₂	Chula Vista mobile fueler	City of Chula Vista, Honda	Opened June 2003	Stuart Energy hydrogen fueling station. A CFP-1250 generates 60 kg of H ₂ /day and dispenses at 3,000 and 5,000 psi. Uses Pro Machines compressor. Can fuel 20-30 vehicles.	Supports Honda FCV leased to city of Chula Vista. The station is accessible to the public and the key card is available for unattended fueling, also for the public.	
Davis, California	Compress. H ₂ & CNG/H ₂	UC Davis Station	University of California at Davis, Air Products and Chemicals Inc.	Opened April 2004	Series 100 H ₂ fueling station. APCK delivered LP2. Converts liquid H ₂ to gaseous H ₂ . Uses Pro Machines compressor. 30 kg compressed hydrogen plus 100 gallon liquid hydrogen in storage tank.	Supports 2 Toyota Highlander Fuel Cell Hybrid Vehicles used by the university.	
Dixonville, Calif. California	Compress. H ₂	SCAGMD Energy station at SCAGMD headquarters	South Coast Air Quality Management District, Hydrogenics	Opened August 2004	Stuart Energy Station (SES-4). Uses electrolysis for generation of H ₂ (with H ₂ internal combustion engine electricity generation set). Can fuel 20-30 vehicles.	One of first stations opened to the public. The first H ₂ station in California to utilize a fueling island design.	

Updated 4/09

Available for downloading at: <http://www.fuelcells.org/vehicharts/h2fuelingstations.pdf>

Created by Fuel Cells 2000

Location	Fuel	Project	Partners	Date	H ₂ Production Technique	Specific Comments	Picture
Stuttgart, Germany	Compressed H ₂	CUTE Bus Demonstration and H ₂ filling station	BP, Hilti, DLR Stuttgart	Opened November 2003	On-site natural gas steam reformer. Additional H ₂ delivered to site	Located at the bus depot. Station supports 2 fuel cell buses	
Wiesbaden, Germany	Liquid H ₂	Hokuriku H ₂ filling station	N/A	N/A	N/A	On-site fueling for VW H ₂ vehicles	
Genoa, Italy	Compressed H ₂	Center for Renewable Energy Source (CRES) Mini Energy Park hydrogen station	ACKAS (Greece), FIT (Germany), SABENA (Spain)	Opened November 2005	25 kW electrolysis unit connected to 500 kW wind turbine. Electrolysis unit operates at variable power input, according to the available wind. Excess energy fed to the grid. H ₂ stored in metal hydride tanks (20 1940 H ₂ capacity), remainder compressed to about 220 bar and fed to refueling station. Uses 300 bar. Machine compression	First hydrogen refueling station in Genoa, located near Airport. Developed and tested in the framework of European Commission FP6 project titled "NESTOR". Fuelled Toyota S-A, 400 City Car at grand opening	
Hong Kong	Compressed H ₂	Hydrogen filling station	Cheung Kong Infrastructure Holdings, Ltd., Shell Energy Systems	Opened in late 2004	Shell Energy Station for vehicle fueling and power (SESG)	Will produce H ₂ for vehicles, and can additionally provide back-up power for building. Supports H ₂ -powered buses with modified Ford engines	
Stuttgart, Germany	Compressed H ₂	ECTOS Bus Demonstration H ₂ Station	Wärtsilä, DaimlerChrysler, Shell Hydrogen	Opened April 2003	On-site hydrogen from water electrolysis (geothermal generation) and hydroelectric power generation (thermal hydro)	World's first commercial H ₂ station. Supports 2 DaimlerChrysler fuel cell buses and 10 Toyota Prius H ₂ vehicles	
Faridkot, India	H ₂ N ₂ blend & pure H ₂	Hydrogen Filling Station at Indian Oil Corporation L&F R&D Center	Indian Oil Corporation, Ltd., Air Products and Chemicals, Inc., IOCIL Air Products	Opened October 2005	Uses APO's HCNH ₂ filling unit and fluid dispensing unit that give fuel refueling with either a HCNH ₂ blend or pure H ₂	Station owned by Indian Oil Corporation. First phase of India's development of its hydrogen economy	
Caltanissetta (near Lampedusa), Italy		AOP Multi-energy station	Eni, AOP	Opened July 2006	H ₂ produced by an electrolyzer powered by PV panels mounted on the station's roof (20 kW). Three wind generators (20 kW each) and 20 kW cogeneration plant cover the complete energy needs of the station	Serves three H ₂ CE vehicles (two FIAT Multiplex and one FIAT Doblo) will use the H ₂ station	
Malmö, Sweden	Compressed H ₂ , H ₂ CO, CH ₄ , LPG, low sulfur diesel, gasoline	Akaf Multi-energy public service station	European Commission, companies and research establishments from Italy, Sweden, Denmark and Germany. Lurgi	Opened September 2007	H ₂ to be delivered from central production facility and reformer on-site from natural gas (ENI reformer). Uses a Fiat compressor with dispenser at 250 bar	Part of the 2005 Region H ₂ vehicle demonstration project. Will be integrated into a multi-fuel public service station (station is powered by solar panels). Will support a fleet of three fuel cell Fiat Pandas	
Milan, Italy	Compressed H ₂ & Liquid H ₂	Milan-Brescia Project filling station	Unicredit Region, Environment & Infrastructure Research Mission, City of Milan, IFIL, Shell, SCL, ENEL, Ansaldo, ENEA, Bologna University, Politecnico di Milano	Opened September 2004	H ₂ production by natural gas reforming and H ₂ distribution facility for buses and cars (4 Fiat H ₂ CE Doblo and multiple cars, also planned are 1,000 Fiat FC bus, 2 BMW H ₂ CE)	Demonstration of H ₂ and fuel cell technologies applied to a hydrogen stream produced by an existing reformer plant. Includes H ₂ auto fueling station for fleet of H ₂ cars	
Portland, OR	Compressed H ₂	PEL hydrogen station	PEL, ST Technology, Fiat	Opened in 2003	H ₂ produced by on-site electrolysis	Fuels Fiat Multiplex hydrogen demonstration vehicles	
Tokyo, Italy	N/A	N/A	City of Tokyo, Toshiba, Toyota Group, Induct, Sanyo, Ansaldo Roushni, CNA, Shell	N/A	H ₂ produced by electrolysis	Supports one fuel cell motor and H ₂ Fiat Panda and Fiat 500 FC bus, testing began in 2007, regular city route service started in 2008	
Ankai, Japan	Liquid H ₂ & Compressed H ₂	Ankai Hydrogen Station - Japan Hydrogen and Fuel Cell (JHFC) Demonstration Project	Swedish International Corporation, Tokyo Metropolitan Government, Shwea Shell Service KK	Opened in 2002	Uses Linde LHC refueling technology. LHC from Sweden and high pressure compressed H ₂ from Linde Hydrogen Cryo-Compressor. Dispenses compressed H ₂ at 25 and 35 MPa	Tokyo's first hydrogen station	
Fukuoka, Japan	Compressed H ₂	JHFC Fukuoka Hydrogen Station	Japan Energy Corp, Tokyo Nippon Senso Corporation, Ebara-Mitsubishi K.K.	N/A	Mitsubishi high pressure hydrogen station. Presently operating in Fukuoka as stationary use. Production capacity 2 Tg/d. Storage 30kg	Can fuel two commercial passenger 190s	

10.10. Κατάλογος λεωφορείων, που κινούνται με κυψέλες καυσίμου



Project	Year	Location	Program	Bus Model	Fuel Cell Mt.	Engine Type	Fuel Cell Size/Type	Range	Max. Speed	Fuel Type	Picture
AC Transit - HyRoad	Planned in 2008	Order placed for minimum of 5 new FC power systems, option for 13 more for transit service in San Francisco's East Bay area	CARB ZES/ DOE Technology Validation Program	40-ft buses	UTC Power	Fuel cell/battery hybrid	PEM	N/A	N/A	N/A	Planned
AC Transit - HyRoad	Deployed 2008 - present	3 buses placed in regular transit service in San Francisco's East Bay area	CARB ZES/ DOE Technology Validation Program/ PTA National FC Bus Program	Van Hool A330 40-ft bus	UTC Power	Fuel cell/battery hybrid	120 kW PEM	250-300 mi/ 402-483 km	70 mph/ 113 km/h	Compress. hydrogen @ 5,000 psi	
AC Transit - HyRoad	Deployed 2003 - 2004	1 bus placed in regular transit service in San Francisco's East Bay area	CARB ZES/ DOE Technology Validation Program	Thor Thunder Power 50-ft bus	UTC Power	Fuel cell	60 kW PEM	200 mi/ 322 km	N/A	Compress. hydrogen @ 3,600 psi	
Ansaldo - Fuel Cell Bus	Shown in 1997	Subsequent demonstration was planned in Brescia, Italy but never took place	EC-HPV Program	Macchi Ansaldo city bus	De Nora (now Nuvera)	Fuel cell/battery hybrid	45 kW PEM	186 mi/300 km	N/A	Liquid hydrogen	
Ansaldo - Fuel Cell Bus	Shown in 1994	Shown in Brussels, Belgium - the FC and components were housed in a trailer behind the bus	EUREKA Bus Project	Van Hool 59-ft, 80-passenger bus	Elerico Co.	Fuel cell/battery hybrid	80 kW AFC	N/A	N/A	N/A	
Ballard - P2 Fuel Cell Bus	Project 1993 - 1995	Commercial prototype	N/A	New Flyer 40-ft bus	Ballard	Fuel cell/battery hybrid	200 kW PEM	250 mi/402 km	N/A	Compress. hydrogen	
Ballard - P1 Fuel Cell Bus	Project 1991 - 1992	Proof of concept	N/A	New Flyer shuttle bus	Ballard	Fuel cell	100 kW PEM	100 mi/161 km	N/A	Compress. hydrogen	
Bayernbus I	Deployed in 2000 - 2001	Shown at Munich, Germany's Fuel Cell Day	N/A	MAN NL263 bus	Siemens-KWU	Fuel cell	120 kW PEM	124 mi/200 km	N/A	Compress. hydrogen @ 25 MPa	
Bayernbus II	Shown in 2000	Prototype, shown at Munich, Germany's Fuel Cell Day	N/A	NuoPlan N8012 bus	Proton Motor	Fuel cell	80 kW PEM	93-156 mi/150-250 km	48 mph/ 80 km/h	Compress. hydrogen	
BC Transit - Fuel Cell Bus Fleet	One bus tested in transit service in 2008, 19 will be delivered in 2009	20 bus purchase. First bus has completed a field trial, 19 to be delivered in 2009 for transit service in Whistler, British Columbia, Canada and at 2010 Olympic Games	N/A	New Flyer H43LFR	Ballard	Fuel cell/battery hybrid	150 kW PEM	249 mi/400 km	56 mph/ 90 km/h	Compress. hydrogen @ 350 bar	
Beijing - Fuel Cell Buses	Deployed 2008 - present	3 buses deployed in regular transit service in Beijing, China	UNDP-GEF / European Commission	Mercedes-Benz Citaro 40-ft bus	Ballard	Fuel cell	PEM	93-156 mi/150-250 km	43 mph/ 70 km/h	Compress. hydrogen @ 350 bar	

Updated 2/09 Available for downloading at: <http://www.fuelcells.org/info/charts/buses.pdf> Created by Fuel Cells 2000

10.11. Κατάλογος αυτοκινήτων, που κινούνται με κυψέλες καυσίμου



Automaker	Vehicle Type	Year	Engine Type	Fuel Cell Stack Type	Fuel Cell MW	Range (mi/km)	MPG Equivalent*	Max Speed	Fuel Type	Commercial Info	Picture
Audi	A2	2004	Fuel cell/ battery hybrid	80kW/ PEM	S Ballard	137mi/ 220km	N/A	120mph/ 175km/h	Gaseous hydrogen		
Audi/AZ	Lada Arden-2	2003	Fuel cell/ battery hybrid	Alkaline fuel cell	N/A	219mi/ 350km	N/A	N/A	Compressed hydrogen @ 400 psi	Debuted at the 2003 Moscow Auto Show	
	Lada Arden-1	2003	Fuel cell/ battery hybrid	Alkaline fuel cell	N/A	105mi/ 168km	N/A	80km/h/ 50mph	Compressed hydrogen @ 250 atm		
BMW	Series 7 (745 Li) (Sedan)	2000	ICE (Fuel cell APU)	50kW/ PEM	UTC	160mi/ 260km	N/A	142mph/ 179km/h	Gaseous/ Liquid hydrogen	Limited runs in 2000 (Munich Airport Hydrogen Vehicle Project)	
Daihatsu	MOVE FCV - K-1 (mini vehicle)	2001	Fuel cell/ battery hybrid	30 kW/ PEM	Toshiba	75mi/ 120km	N/A	25mph/ 40km/h	Compressed hydrogen @ 3000 psi	Previous model used methanol - Japan road testing started in early 2003	
Daimler-Chrysler	Econajager	2000	Fuel cell/ battery hybrid	45 kW/ PEM	N/A	300+ mi/ 483+ km	N/A	110 mph/ 160km/h	Compressed hydrogen @ 10,000 psi	Range of charged battery is 40mi/64km. +FCV extends range to more than 300 mi.	
	F600 HYDGENUS	2005	Fuel cell/ battery hybrid	60 kW/ PEM	N/A	250mi/ 400km	N/A	107mph/ 169km/h	Hydrogen		
	Jeep Teco	2003	Fuel cell	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Unveiled at Tokyo Motor Show - drive by wire technology	
	F-Cell (A-class)	2002	Fuel cell/ battery hybrid	55kW/ PEM	Ballard Mark 900 Series	90mi/ 145km	56 mpg equiv.	67mph/ 108km/h	4 lbs. (1.8kg) of Compressed hydrogen @ 3,000 psi	60 fleet vehicles in US, Japan, Singapore, and Europe started in 2003 - small fleet in Michigan operated by UPS	
	NECAR 3.2 (A-class)	2001	Fuel cell/ battery hybrid	55kW/ PEM	Ballard Mark 900 Series	300mi/ 483km	N/A	95mph/ 153km/h	Methanol	Awarded a test permit for Japanese roads. Completed CA - DC drive	
	Isarstar (van)	2001	Fuel cell	57kW/ PEM	Ballard Mark 900 Series	63mi/ 103km	N/A	70mph/ 112km/h	Compressed hydrogen @ 3,000 psi	Delivered to Hermes as part of the W.E.I.T. hydrogen project, also used by UPS	
	Nuveron (Town & Country 994 Van)	2001	Fuel cell/ (40 kW) battery hybrid	56kW/ PEM	Ballard Mark 900 Series	300mi/ 483km	30 mpg equiv.	80mph/ 129km/h	Catalyzed chemical hydride - Gafcon Boronhydride	Uses Millennium Cell's Hydrogen-on-Demand system with a 13 gallon fuel tank	
	Jeep Commander 2 (SUV)	2000	Fuel cell/ (90 kW) battery hybrid	50kW/ PEM	Ballard Mark 750 Series	110mi/ 178km	24 mpg (gasoline equiv.)	N/A	Methanol	Jeep Commander 1 came out in 1995	
	NECAR 4 - Advanced (California NECAR)	2000	Fuel cell	55kW/ PEM	Ballard Mark 900 Series	128mi/ 206km	55.46 mpg equiv. (CA/CP est.)	90mph/ 145 km/h	4 lbs. (1.8kg) of Compressed hydrogen @ 3,000 psi		
	NECAR 5 (A-class)	2000	Fuel cell	57kW/ PEM	Ballard Mark 900 Series	260mi/ 418km	N/A	95mph/ 153km/h	Methanol		

Updated 1/00

Available for downloading at: <http://www.fuelcells.org/infocharts/cvchart.pdf>

Created by Fuel Cells 2000 and US Fuel Cell Council

10.12. Ελληνική Εταιρεία Υδρογόνου (αίτηση εγγραφής)

ΕΝΤΥΠΟ ΕΓΓΡΑΦΗΣ ΜΕΛΟΥΣ ΕΛΕΤΥ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ:

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ:

Όμιλος _____ Τ.Κ. _____
Οδός _____ χώρα _____ τηλ. _____
Γύλη _____

E-mail _____ Fax _____

Εργοστάσιο

Όμιλος _____ Τ.Κ. _____
Οδός _____ χώρα _____ τηλ. _____
Γύλη _____

Θέση στον Φορέα Απασχόλησης και Ειδικότητα.

Για το μητρώο της ΕΛΕΤΥ για το δυναμικό της χώρας σε θέματα σχετικά με το υδρογόνο γράψτε ελιγγραμτικά ποια είναι η ειδικότητά σας (η της εταιρείας σας εν πρόκειτο: για ετο ραύ)

Παραγωγή :

Αποθήκευση : :

Χρήση : :

Κυψέλες καυσίμων : :

Εξεδικείστε.

Δύο μέλη της ΕΛΕΤΥ που σας προτάινουν (μπορεί να προστεθούν από την ΕΛΕΤΥ)

1. Ονοματεπώνυμο.
Υπογραφή

2. Ονοματεπώνυμο.
Υπογραφή

Ετήσια Συνδρομή μέλους: 44 Euro
Ετήσια Συνδρομή Εταιρικού ή Ιδρυματικού μέλους : 300 Euro
(στέλνεται μετά την εξολοήγηση σας για έγκριση της εγγραφής)

Αποστέλλετε την αίτηση στην Διεύθυνση
ΕΛΕΤΥ (Υπόψη Χ. Μητσοπούλου, Τμήμα Χημείας, Εργ. Ανόργανης Χημείας, Παν.
Αθηνών Γεωτεχνική Σχολή, Ζωγράφου 15771 Αθήνα) ή με
Email: mitsopoulou@chemi.uoa.gr



Ελληνική ΕΤαιρεία Υδρογόνου

Επιστημονικός μη κερδοσκοπικός Οργανισμός
ανάλογος με Ευρωπαϊκές Εταιρείες.

Η διεύθυνση είναι:

Πανεπιστήμιο Αθηνών

Τμήμα Χημείας, Εργ. Ανόργανης Χημείας,

Πανεπιστημιούπολη, Ζωγράφου 15771 Αθήνα.

Τηλ. 010-7274 435

γραμματεία 10.00-14.00πμ

<http://www.hellashy.org>

Email: info@hellashy.org

Οι σκοποί της ΕΛΕΤΥ είναι:

- **Α. Συλλογή και Διάχυση Πληροφοριών** σχετικά με τις τεχνολογίες παραγωγής, μεταφοράς και χρήσης υδρογόνου. Ειδικότερα προωθεί τη χρήση υδρογόνου ως φορέα ενέργειας και τη χρήση στοιχείων καυσίμου που λειτουργούν με υδρογόνο, και των πάσης φύσεως εφαρμογών τους, που αποσκοπούν σε ένα καθαρό περιβάλλον.
- **Β. Ανταλλαγές**. Συμμετοχή σε διεθνείς σχετικούς οργανισμούς, συνέδρια, σε ανταλλαγές προσώπων και πληροφοριών προβάλλοντας τις ελληνικές δυνατότητες. Επιδιώκει πάσης φύσεως συνεργασίες σε σχετικά θέματα.
- **Γ. Ειδικές Δράσεις:**
 - η απογραφή του δυναμικού της χώρας σε σχετικά θέματα και η δημιουργία τράπεζας πληροφοριών, για μεθόδους, εταιρείες, οργανισμούς και για τους υπάρχοντες επιστήμονες και τεχνικούς στην Ελλάδα.
 - εντοπίζει τα θέματα τόσο τα επιστημονικά, όσο και τα συναφή οικονομικά, ασφαλείας και προστασίας του περιβάλλοντος, και ενθαρρύνει την Έρευνα και Ανάπτυξη των τεχνολογιών υδρογόνου
 - Αναλαμβάνει κι εκτελεί, μέσω των μελών της ή και με άλλους μελέτες και έρευνες.
 - κάνει πάσα δυνατή ενέργεια για τη μερική ή ολική αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων με υδρογόνο, όπου και όταν είναι εφικτό. Και συμμετέχει σε δραστηριότητες, ευρωπαϊκές ή ευρύτερες προς την κατεύθυνση αυτή.
 - ενθαρρύνει, υποβοηθάει και αναλαμβάνει πρωτοβουλίες για τη δημιουργία υποδομής για τεχνολογίες υδρογόνου.
- **Δ. Επιμόρφωση-διδασκαλία**: επιδιώκει την εισαγωγή σχετικών με τους σκοπούς θεμάτων στα προγράμματα πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης καθώς και των ΑΕΙ και σε κάθε είδους επιμορφωτική δραστηριότητα.

Συμμετοχή σε ερευνητικά προγράμματα:

ΕΠΑΝ: *‘Μέθοδοι καθαρισμού υδρογόνου
μέσω μεμβρανών’*

ΝΗΣΙ H_2

Το πρόγραμμα έρχεται να αντιμετωπίσει:

- Θέματα διαθεσιμότητας ορυκτών καυσίμων
- Μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση τους

με τη χρησιμοποίηση ενός

*καθαρού καύσιμου για αποκεντρωμένη
παραγωγή ενέργειας ή για τις μεταφορές όπως
είναι το ΥΔΡΟΓΟΝΟ*

ΝΗΣΙ H₂

Συνδυάζει

- Έρευνα
- Εφαρμογή Ωριμης Τεχνολογίας
- Οικονομικές Επενδύσεις
- Συνεργασία Ερευνητών-Βιομηχανιών και Χρηματοπιστωτικών φορέων

ΝΗΣΙ H₂

Με σκοπό

- ❖ Την ανάπτυξη της οικονομικής ζωής της τοπικής κοινωνίας
- ❖ Το σεβασμό του περιβάλλοντος
- ❖ Την ανάπτυξη Ελληνικής τεχνολογίας
(π.χ τμήματα του εξοπλισμού για την παραγωγή (ηλιακές κυψέλες, ηλεκτρολυτική μονάδα) και χρήση του υδρογόνου (κυψέλες καύσιμου)

Αλλά κυρίως

- ❖ Την ανάπτυξη υποδομής για να παίξει η Ελλάδα ένα σημαντικό ρόλο ως προμηθευτής του νέου αυτού καύσιμου, μια και είναι προικισμένη με πλούσιο δυναμικό ΑΠΕ.

10.13. Εγχειρίδιο Έγκρισης των σταθμών ανεφοδιασμού.

HyApproval

Εγχειρίδιο Έγκρισης των Σταθμών Ανεφοδιασμού
Υδρογόνου

ΕΕ 6^ο ΠΠ Σύμβαση Ν° SE86 – 019813

Συνοπτική Περίληψη



Εισαγωγή

Ολοένα και περισσότερο, οι εθνικές και τοπικές αρχές σε όλο τον κόσμο έρχονται αντιμέτωπες με προκλήσεις όπως είναι η ασφάλεια κατά τον ανεφοδιασμό, οι επιβλαβείς εκπομπές αερίων, οι κλιματικές αλλαγές, και η αύξηση των δαπανών εξαιτίας της χρήσης παραγώγων του πετρελαίου ως καυσίμων μεταφοράς. Εκτός από την ανάγκη της αποτελεσματικότερης αξιοποίησης των παραπάνω καυσίμων, το υδρογόνο, παραγόμενο κατά προτίμηση από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, έχει αναγνωριστεί από πολλούς δημόσιους και ιδιωτικούς φορείς ως εναλλακτική προς τα ορυκτά καύσιμα λύση για μελλοντικές εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών. Για παράδειγμα, οι σημαντικότεροι κατασκευαστές αυτοκινήτων έχουν αναπτύξει καινοτόμα αυτοκίνητα υδρογόνου και κυψέλης καυσίμων, τα οποία αυτή την περίοδο δοκιμάζονται στις καθημερινές συνθήκες. Οι σημαντικότερες ενεργειακές επιχειρήσεις, υποστηριζόμενες συνήθως από βιομηχανίες παροχής φυσικού αερίου, έχουν θέσει σε λειτουργία σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογόνου (HRS's hydrogen refueling stations) ως απαραίτητο βήμα εκμάθησης και προσαρμογής προς ένα μέλλον το οποίο μπορεί να περιλάβει ένα διαδεδομένο δίκτυο διανομής υδρογόνου. Μερικοί από τους σταθμούς αυτούς είναι ενταγμένοι στους κοινούς σταθμούς υγρών και αερίων καυσίμων συγκροτώντας τους λεγόμενους Σταθμούς Ανεφοδιασμού Πολλαπλών - Καυσίμων. Εκτός από τα οικονομικά κίνητρα, αυτό βοηθά στην ενίσχυση της αποδοχής της χρήσης του υδρογόνου ως κινητήριο καύσιμο από την κοινή γνώμη. Τα εμπορικά οχήματα υδρογόνου αναμένεται να εισέλθουν στην αγορά μέχρι το 2015. Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) έχει θέσει στόχο ως το 2020 τη χρήση του υδρογόνου στο συνολική γκάμα καυσίμων που χρησιμοποιούνται για μεταφορές. Τα ιδρυτικά έγγραφα της Ευρωπαϊκής Πλατφόρμας Τεχνολογίας Υδρογόνου και Κυψέλων Καυσίμων (HFP – ίδρυση από την Ευρωπαϊκή Ένωση το 2003) παρέχουν μια “μελλοντική εικόνα 2020” στην οποία υπολογίζεται ότι 800.000 έως 1,2 εκατομμύρια υδρογονοκίνητα αυτοκίνητα θα κυκλοφορούν στους ευρωπαϊκούς δρόμους μέχρι το 2020.

Σε συμφωνία με τις προσδοκίες της HFP, το έργο HyWays [www.hyways.de], που ολοκληρώθηκε το καλοκαίρι του 2007, συμπεραίνει ότι μέχρι το έτος 2020 ένα εκατομμύριο υδρογονοκίνητα οχήματα δρόμου θα κυκλοφορούν στους ευρωπαϊκούς δρόμους χάρη στην ισχυρή πολιτική υποστήριξης και την ταχύρυθμη εκμάθηση, και ακόμη και 5 εκατομμύρια σε περίπτωση ισχυρότερης πολιτικής υποστήριξης και επίσπευσης της εκμάθησης. Το έργο HyWays υπολόγισε αυτούς τους αριθμούς σε 15 και 50 εκατομμύρια αντίστοιχα για το 2030.

Προκειμένου να υποστηριχθούν αυτοί οι αριθμοί οχημάτων σε όλη την Ευρώπη, το HyWays υπολόγισε ότι θα απαιτούνταν οι ακόλουθοι αριθμοί σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου στην Ευρώπη:

- για μια εισαγωγική φάση με “έργα φάρους” (2010-2015) περίπου 400 σταθμοί σε επιλεγμένα αστικά κέντρα και περίπου 500 σταθμοί σε επιλεγμένες εθνικές οδούς που θα δια-συνδέουν αυτά τα αστικά κέντρα
- για τη φάση των αναπτυξιακών αναγκών (2015-2025) αριθμός σταθμών μεταξύ 13.000 και 20.000
- για την ογκώδη φάση της ολοκλήρωσης μετά το 2025 θα επιτευχθούν πρότυποι σταθμοί ίδιοι με αυτούς των συμβατικών καυσίμων που υπάρχουν και σήμερα.

Προκειμένου να διευκολυνθεί η εισαγωγή των υδρογονοκίνητων οχημάτων στην αγορά, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή αποφάσισε τον Οκτώβριο του 2007 να υποστηρίξει την επίσημη έγκριση ενός κανονισμού που αφορά μηχανοκίνητα οχήματα που χρησιμοποιούν υγρό ή συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο. Ο κανονισμός αυτός θα καθορίσει τους κοινούς κανόνες για την κατασκευή τέτοιων οχημάτων, ώστε να εξασφαλιστούν η ομαλή λειτουργία της

εσωτερικής αγοράς, τα υψηλά επίπεδα δημόσιας ασφάλειας και η δυνατότητα ύπαρξης περισσότερων βιώσιμων τρόπων μεταφοράς στο μέλλον.

Η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο στον τομέα των μεταφορών απαιτεί ένα ρυθμιστικό πλαίσιο που να εξασφαλίζει ότι οι εφαρμογές του θα εισάγονται με συντονισμένο τρόπο, συμμορφωμένο με τα υψηλότερα πρότυπα ασφάλειας. Το έργο HyApproval, που υποστηρίχτηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή μέσα από το έκτο πρόγραμμα πλαίσιο (FP6), στόχευε στην ανάπτυξη ενός καθολικού εγχειριδίου (HB) για τη διευκόλυνση της διαδικασίας έγκρισης των σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου (HRS's) στην Ευρώπη. Το έργο διάρκειας 24 μηνών ξεκίνησε τον Οκτώβριο του 2005 και ολοκληρώθηκε το Σεπτέμβριο του 2007. Εκτελέστηκε από μια ομάδα 25 συνεργατών από τη βιομηχανία, τις μεσαίου μεγέθους επιχειρήσεις (MME) και τα ερευνητικά ιδρύματα που παρέχουν την κρίσιμη μάζα και την απαραίτητη γνώση. Πολλοί συνεργάτες σε ολόκληρο τον κόσμο έχουν ήδη εκτεταμένη πείρα στην ανάπτυξη των σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου. Οι σημαντικότεροι συνεργάτες από την Κίνα, την Ιαπωνία και τις ΗΠΑ προσέφεραν επιπλέον πρόσβαση και σύνδεσμο με τους διεθνείς κανονισμούς και τις δραστηριότητες κωδίκων & προτύπων.

Στόχοι του έργου HyApproval

Οι στόχοι του HyApproval ήταν να προμηθεύσει ένα εγχειρίδιο με τεχνικές και ρυθμιστικές απαιτήσεις ώστε να βοηθηθούν τα στελέχη, οι επιχειρήσεις και οι ενδιαφερόμενοι φορείς σχετικά με την εφαρμογή και τη λειτουργία ενός σταθμού ανεφοδιασμού υδρογόνου (HRS), να οριστικοποιηθεί ο τεχνικός οδηγός του HRS που άρχισε στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού προγράμματος EHP2 και να συνεισφέρει στα υπό ανάπτυξη διεθνή πρότυπα ISO TC197, ιδιαίτερα στο WG11 "Αέριο υδρογόνο – Σταθμοί τροφοδοσίας καυσίμων" ISO/DTS 20012.

Το εγχειρίδιο HB πρέπει να βασίζεται στις καλύτερες δυνατές πρακτικές που θα αντανakλούν τις υπάρχουσες τεχνικές γνώσεις και το ρυθμιστικό περιβάλλον και θα πρέπει να επιτρέπει σε νέες τεχνολογίες και σχεδιασμούς να εσαχθούν σε μεταγενέστερο στάδιο. Η διαδικασία που υιοθέτησε το HyApproval σε 5 χώρες της ΕΕ (F/D/I/E/NL) και την Κίνα περιελάμβανε την αναθεώρηση μιας πρώιμης έκδοσης του HB από τις κρατικές αρχές, επιδιώκοντας μια "ευρεία συμφωνία" και χαράζοντας τις "πορείες για την έγκριση" (approval routes). Μετά την ολοκλήρωση του HB, οι απαιτήσεις και οι διαδικασίες που αναπτύχθηκαν για την επίτευξη της "κατ' αρχήν έγκρισης" αναμενόταν να είναι αρκετά προχωρημένες ώστε να μπορεί κανείς να ζητήσει να εγκριθεί ο σταθμός ανεφοδιασμού υδρογόνου χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις σε οποιαδήποτε ευρωπαϊκή χώρα. Οι επικυρωτικές αρχές, οι χειριστές/ιδιοκτήτες των σταθμών, οι μηχανολογικές εταιρίες όπως επίσης και η Ευρωπαϊκή Ένωση συνολικά θα ωφεληθούν από το HB, καθώς αναμένεται να διευκολύνει την ασφαλή υλοποίηση μιας υποδομής υδρογόνου.

Ζητήματα ασφαλείας

Στο έργο HyApproval προσδιορίστηκαν τα παρακάτω τρία στάδια (ιεραρχικά) που αφορούν την εγγύηση ασφαλείας:

- Πρόληψη ατυχημάτων με εφαρμογή της παρούσας τεχνολογικής γνώσης, ακολουθώντας τα τεχνικά πρότυπα και επιδεικνύοντας απλές στον χειρισμό διαδικασίες στους χρήστες και τους χειριστές, σχεδιάζοντας το σημείο επαφής μεταξύ χρήστη – μηχανής κατά τρόπο απλό και δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην κατάρτιση του προσωπικού.

- Μειτριάσμός του κινδύνου, π.χ. δημιουργία ζωνών ασφαλείας και αποστάσεων ασφαλείας.

- Συγκροτημένη και αποτελεσματική αντίδραση σε έκτακτη ανάγκη.

Η πρόληψη των ατυχημάτων αποτελεί τον καλύτερο τρόπο για την εγγύηση της ασφάλειας. Αποβλέπει στην αποφυγή της απελευθέρωσης υδρογόνου ως αποτέλεσμα ατυχήματος όπως π.χ. βλάβη του εξοπλισμού, βλάβη του λογισμικού, λειτουργικά σφάλματα ή εξωγενείς επιδράσεις που μπορεί να προκληθούν από παράγοντες όπως είναι ο εσφαλμένος σχεδιασμός του συστήματος ή του εξοπλισμού, οι ανακριβείς προδιαγραφές του συστήματος, η ανεπαρκής συντήρηση, οι ανεπαρκείς διαδικασίες λειτουργίας ή η ελλιπής κατάρτιση του προσωπικού. Τα προληπτικά μέτρα αφορούν το τεχνικό σύστημα (hardware), τη συντήρηση, τη λειτουργία, την καλή τακτοποίηση, και την πρόληψη πυρκαγιάς.

Εάν, παρά τα προληπτικά μέτρα που λαμβάνονται, εμφανιστεί διαρροή υδρογόνου, η σημαντικότερη ανησυχία αποτελεί ο σχηματισμός εκρηκτικού μίγματος αέρα-υδρογόνου. Η δημιουργία επαρκούς απόστασης μεταξύ της πηγής κινδύνου και των ευπρόσβλητων στόχων αποτελεί αποτελεσματικό τρόπο για τον περιορισμό των συνεπειών μιας έκρηξης. Ο σχεδιασμός ζωνών στοχεύει στη δημιουργία τέτοιων αποστάσεων ασφαλείας, και με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται υπόψη και οι άνθρωποι στο εσωτερικό της εγκατάστασης (προσωπικό και πελάτες) και στον περιβάλλοντα χώρο (το ευρύ κοινό).

Τέλος, οι καλά προετοιμασμένες υπηρεσίες έκτακτης ανάγκης μπορούν να μειώσουν περαιτέρω τις συνέπειες, εάν πρόκειται να εμπλακούν άνθρωποι σε ατύχημα σε σταθμό ανεφοδιασμού υδρογόνου.

Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα και για να καθοριστούν οι απαιτήσεις ασφαλείας του συστήματος συχνά εκτελείται μια διαδικασία αξιολόγησης κινδύνου. Η διαδικασία αυτή (π.χ. για την έγκριση ενός σταθμού ανεφοδιασμού υδρογόνου) μπορεί να περιλάβει διάφορα τμήματα, όπως παρουσιάζεται κατωτέρω. Σε αυξημένη σοβαρότητα των κινδύνων και των συνεπειών τους εφαρμόζονται όλο και αυστηρότερες και περιπλοκότερες μέθοδοι.

Στο έργο HyApproval πραγματοποιήθηκε επίδειξη τέτοιων μεθόδων για τη διαδικασία έγκρισης ενός σταθμού (HRS).



Σχήμα 1: Μέθοδοι αξιολόγησης κινδύνου.

Εισαγωγή στο εγχειρίδιο (HB)

Το έργο HyApproval στοχεύει να αναπτύξει μια ομοιόμορφη προσέγγιση για την εγκατάσταση και την έγκριση των σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου σε όλη την Ευρώπη, προσπαθώντας ουσιαστικά να καθορίσει ένα χαρακτηριστικό «Ευρωπαϊκό» σταθμό ανεφοδιασμού (σταθμό αναφοράς), ο οποίος θα μπορούσε να εγκατασταθεί στις περισσότερες από τις 27 χώρες της ΕΕ.

Το έργο CUTE είχε διακρίνει την ανάγκη για εναρμονισμό των απαιτήσεων ασφάλειας και της διαδικασίας έγκρισης, δεδομένου ότι οι διάφορες αρχές κάθε κράτους που αναμείχθηκαν στη διαδικασία έγκρισης των σταθμών ανεφοδιασμού είχαν αρκετά διαφορετικές απαιτήσεις. Το γεγονός αυτό κατέστησε δύσκολο για τις επιχειρήσεις, που είναι επιφορτισμένες με τη σχεδίαση και κατασκευή των σταθμών, να προτείνουν έναν οικονομικά αποδοτικό πρότυπο σταθμό. Το εγχειρίδιο του HyApproval για τους σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογόνου αναμένεται να προσανατολιστεί σε αυτό το ζήτημα.

Προκειμένου να κινηθεί προς την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου και υπό τον όρο των εναρμονισμένων απαιτήσεων, πρέπει να εφαρμοστεί μια "ευρεία Κοινοτική" προσέγγιση. Ως πρώτο βήμα, εισηχθή μια πρόχειρη οδηγία της ΕΕ κατά τη διάρκεια του έργου EHP2. Το εγχειρίδιο του HyApproval στηρίζεται στο έργο αυτό συντάσσοντας τις συστάσεις, τις βέλτιστες πρακτικές (από την οδηγία αυτή και εάν είναι απαραίτητο επανειλημμένη με άλλες), και εφαρμόζοντας αυτές στον σταθμό αναφοράς που επίσης σχεδιάστηκε κατά τη διάρκεια του έργου HyApproval.

Οι βασικοί στόχοι του εγχειριδίου είναι:

- να χρησιμεύσει ως λειτουργικό έγγραφο βοηθώντας και ενισχύοντας τις αρχές σε ζητήματα αδειοδότησης για την εγκατάσταση και λειτουργία σταθμών στην Ευρώπη.
- να ολοκληρώσει την τεχνική οδηγία που άρχισε κατά το EHP2 και να συμβάλει στα υπό ανάπτυξη διεθνή πρότυπα.
- να συμβάλει στην ασφαλή εφαρμογή της υποδομής υδρογόνου με προσανατολισμό στα βασικά ζητήματα ασφάλειας όπως η καλύτερη διαθέσιμη (ασφαλέστερη) τεχνολογία, ο καθορισμός των αποστάσεων ασφάλειας και οι καλύτερες πρακτικές για τη λειτουργία και τη συντήρηση.
- να βοηθήσει τις επιχειρήσεις και τους οργανισμούς στην εφαρμογή και τη λειτουργία των σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου.

Επομένως, το κοινό στο οποίο απευθύνεται το εγχειρίδιο HB είναι κυρίως οι νομοθετικές και ρυθμιστικές αρχές και οι ιδιοκτήτες σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου.

Το παρόν έγγραφο θα πρέπει επίσης να βοηθήσει στην αποφυγή της ανάπτυξης στο μέλλον ειδικών προτύπων και σχεδιασμών εγκαταστάσεων εκ μέρους των επιχειρήσεων που έχουν επιφορτιστεί με το σχεδιασμό και την κατασκευή των σταθμών. Αντ' αυτού, πρέπει να είναι δυνατή η χρησιμοποίηση και η προώθηση των ενιαίων σχεδίων για τους σταθμούς της ΕΕ.

Το παρόν εγχειρίδιο έχει γραφεί ως αυτόνομο έγγραφο. Βασίζεται στις καλύτερες πρακτικές που ενσωματώνουν τις υπάρχουσες τεχνικές γνώσεις και το ρυθμιστικό περιβάλλον, αλλά διαθέτει επίσης ευελιξία ώστε να επιτρέπει την εισαγωγή νέων τεχνολογιών και σχεδιασμού σε μεταγενέστερο στάδιο. Κατά τη διάρκεια της διετούς φάσης ανάπτυξης αναθεωρήθηκε από τις αρχές σε 5 χώρες της ΕΕ (Γαλλία, Γερμανία, Ιταλία, Ισπανία και Κάτω Χώρες) και την Κίνα μια πρώτη έκδοση του εγχειριδίου, ώστε να επιτευχθεί μια "ευρεία συμφωνία" και να καθοριστούν οι "πορείες έγκρισης".

Το εγχειρίδιο παρέχει συστάσεις για μία ενιαία διαδικασία έγκρισης των σταθμών στην ΕΕ27. Διαιρείται σε δύο κύρια μέρη:

- Μέρος I: "Οδηγίες για το σχεδιασμό, τη λειτουργία & τη συντήρηση ενός σταθμού ανεφοδιασμού υδρογόνου": παρέχει τεχνικές οδηγίες και τις καλύτερες πρακτικές που αφορούν την κατασκευή και τη λειτουργία ενός σταθμού ανεφοδιασμού υδρογόνου. Περιλαμβάνει τις ιδιότητες του υδρογόνου, και τον κατάλογο των κανονισμών, κωδίκων και προτύπων σχετικών με τους σταθμούς. Παρουσιάζει επίσης τις μεθοδολογίες για την αξιολόγηση του κινδύνου στα πλαίσια της έγκρισης του σταθμού.
- Μέρος II: "Διαδικασία έγκρισης": προτείνεται μια πορεία έγκρισης, η οποία θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε όλη την Ευρώπη. Επίσης τονίζει τις διαφορές στη διαδικασία έγκρισης μεταξύ των χωρών Γαλλίας, Γερμανίας, Ιταλίας, Ισπανίας, Κάτω Χωρών και Κίνας. Προσδιορίζει τα κενά μεταξύ των διάφορων εθνικών διαδικασιών. Επιπλέον περιλαμβάνει πληροφορίες από τις αρχές.

Δεδομένου ότι οι σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου κτίζονται ακόμα κατά ένα μεγάλο μέρος ως δοκιμαστικές εγκαταστάσεις, είναι απαραίτητο να προβλεφθεί η περαιτέρω τεχνολογική ανάπτυξη και οι μελλοντικές καινοτομίες. Η ασφάλεια αυτών των σταθμών μπορεί να εξεταστεί από την εφαρμογή σχετικών μεθοδολογιών αξιολόγησης κινδύνου όπως περιγράφονται και καταδεικνύονται στο εγχειρίδιο. Καθώς οι σταθμοί αναπτύσσονται με κατεύθυνση την εμπορική αγορά, μπορεί να επιτευχθεί περαιτέρω εναρμόιση με την ωρίμανση της τεχνολογίας και την ευρύτερη εφαρμογή και αποδοχή των διαδικασιών.

Απαλλακτική Ρήτρα

Το εγχειρίδιο βασίζεται στην καλύτερη γνώση και εμπειρίες διαθέσιμες στην κοινοπραξία HyApproval για το 2007. Οι λύσεις που παρουσιάζονται στο εγχειρίδιο και αφορούν το σχεδιασμό και το σύστημα επιλέγονται βάσει της πρακτικής πριν το 2007 και δεν πρέπει να θεωρηθούν ως υποχρεωτικές.

Εγχειρίδιο: Περιεχόμενα:

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

1. ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ
2. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ
3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
4. ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΓΙΑ ΜΙΑ ΕΝΙΑΙΑ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΓΚΡΙΣΗΣ ΤΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ ΑΝΕΦΟΔΙΑΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΗΝ ΕΕ27

ΜΕΡΟΣ I: ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ, ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ & ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΕΝΟΣ ΣΤΑΘΜΟΥ ΑΝΕΦΟΔΙΑΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
7. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ, ΠΡΟΤΥΠΑ ΚΑΙ ΚΩΔΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ, ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ, ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ ΑΝΕΦΟΔΙΑΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
8. ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ
9. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ
10. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΜΕ ΤΟ ΟΧΗΜΑ
11. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΕΤΡΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΩΝ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ
12. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΚΙΝΔΥΝΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ

ΜΕΡΟΣ II: ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΓΚΡΙΣΗΣ

13. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΣΥΝΙΣΤΩΜΕΝΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΕΓΚΡΙΣΗΣ ΤΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ
 14. ΕΙΔΙΚΑ ΖΗΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΚΑΘΕ ΧΩΡΑΣ
 15. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ

Συστάσεις

Η βασική σύσταση είναι η ανάπτυξη ενός ρυθμιστικού πλαισίου στην ΕΕ για τους σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογόνου που να βασίζεται στον αποδεδειγμένο συνδυασμό των κύριων απαιτήσεων, των εναρμονισμένων προτύπων, και των αντίστοιχων φορέων. Αυτό θα μπορούσε αποτελεσματικότερα να επιτευχθεί μέσω της ανάπτυξης ενός κανονισμού ΕΕ (σε αντιδιαστολή με μια οδηγία ΕΕ).

Ένα τέτοιο πλαίσιο, που επιτρέπει την αναφορά βασικών ζητημάτων ασφαλείας, χωρίς να παρακωλύεται η συνεχής τεχνολογική ανάπτυξη, θα συνέβαλε στην καθιέρωση μιας πολύ βελτιωμένης ενιαίας διαδικασίας έγκρισης στην ΕΕ 27 (σχήμα 2).



Σχήμα 2: ΕΕ 27 ενιαία διαδικασία έγκρισης

Σε επόμενο βήμα, ένα τέτοιο πλαίσιο θα επέτρεπε έναν μηχανισμό για "έγκριση τύπου" σταθμών εφοδιασμού (παρόμοιο με αυτό των οδικών οχημάτων), επιτρέποντας σε ένα δεδομένο σχέδιο σταθμού να εγκριθεί προς ευρεία ανάπτυξη σε όλες τις χώρες της ΕΕ 27.

Έως ότου ένα τέτοιο πλαίσιο θεσπιστεί πλήρως σε επίπεδο ΕΕ, οι εθνικές αρχές ενθαρρύνονται να υιοθετήσουν μια διαδικασία έγκρισης παρόμοια δομημένη: μια ενιαία αρχή, που θα στηρίζεται στην αξιολόγηση ενός ειδικού σώματος, και θα παραπέμπει στο προ-καθιερωμένο σύνολο απαιτήσεων και κριτηρίων έγκρισης. Τα διεθνή πρότυπα (ISO, IEC), που αναπτύχθηκαν λαμβάνοντας υπόψη τις ουσιαστικές απαιτήσεις που καθορίζονται στον κανονισμό, αποτελούν τα πλαίσια επιλογής για την ανάπτυξη και παροχή των κανόνων και κριτηρίων για τον σχεδιασμό των σταθμών τροφοδότησης με καύσιμα, ώστε να ανταποκριθούν στους κανονισμούς και τις προς έγκριση απαιτήσεις.

Ενώ ο κανονισμός αναπτύσσεται έπειτα από την πρωτοβουλία των ενδιαφερόμενων ρυθμιστικών οργανισμών της ΕΕ, τα πρότυπα συνήθως αναπτύσσονται μέσω της συμβολής της βιομηχανίας. Ωστόσο, η καθιέρωση μιας σύνδεσης μεταξύ των κανονισμών και των προτύπων είναι απαραίτητη ως βασικό χαρακτηριστικό του

προτεινόμενου πλαισίου, το οποίο απαιτεί μια στενή συνεργασία των συμμετεχόντων φορέων και από τους δύο «κόσμους».

Τέλος, παράλληλα με την ανάπτυξη του επαρκούς ρυθμιστικού πλαισίου, πρέπει να παρασχεθεί στους συμμετόχους (stakeholders) καθοδήγηση και υποστήριξη σχετικά με τα εφαρμόσιμα πρότυπα και κανονισμούς, εξηγώντας πώς αυτά θα εφαρμοστούν και παρέχοντας το αναγκαίο γνωστικό υπόβαθρο.

Η παροχή αυτού του τύπου οδηγιών αποτελεί ένα βασικό στόχο του εγχειριδίου HyApproval, το περιεχόμενο του οποίου πρέπει να ενημερώνεται συνεχώς. Επιπλέον, η ραγδαία εξέλιξη της γνώσης και της τεχνολογίας απαιτεί υποχρεωτική και συχνή ενημέρωση του εγχειριδίου. Επομένως, το εγχειρίδιο θα αποτελέσει για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα ένα ζωντανό έγγραφο.

Εταίροι έργου HyApproval

[μεταξύ 01OCT2005 και 30SEP2007]

Air Products PLC, Air Liquide Division des Techniques Avancées, BP plc, Chinese Academy of Sciences - Technical Institute of Physics and Chemistry, Commissariat à l'Energie Atomique, National Center for Scientific Research Demokritos, Det Norske Veritas AS, ENI S.p.A., Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Adam Opel GmbH, Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche in collaboration with the Italian Hydrogen and Fuel Cell Association (H2IT), Norsk Hydro ASA, Icelandic New Energy Ltd., Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Joint Research Centre of the European Commission, Linde AG, Hydrogenics Europe N.V., Shell Hydrogen B.V., Netherlands Organisation for Applied Scientific Research TNO, Total France, National Renewable Energy Laboratory, Health & Safety Laboratory on behalf of Health & Safety Executive, Engineering Advancement Association of Japan, Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH (συντονιστής έργου).

Ευχαριστίες

Το παρόν έργο χρηματοδοτείται από τους συνεργάτες του HyApproval και από κονδύλια της Ευρωπαϊκής Επιτροπής κάτω από το FP6, Προτεραιότητα [1.6], αριθμός συμβάσεως SES6 - 019813.



Το HyApproval επιθυμεί να ευχαριστήσει την ΕΕ για το ότι η Ευρωπαϊκή Πλατφόρμα Τεχνολογίας Υδρογόνου και Κυψελών Κουσίμου παρέχει το κατάλληλο πλαίσιο για τη διαδικασία διαλόγου, και τους συνεργάτες του HyApproval για τη συνεχή υποστήριξή τους.


Contact

Για περισσότερες πληροφορίες παρακαλώ ανατρέξτε στο www.hyapproval.org ή επικοινωνήστε με coordinator@hyapproval.org

10.14. Σχεδίαση πλήρους κάλυψης κατοικίας με ενεργειακό παράγοντα το υδρογόνο

Design For Hydrogen Workshop

A four-hour seminar for technical professionals
Chewonki Renewable Hydrogen Project



"General Motors absolutely sees the long-term future of the world being based on a hydrogen economy. Forty-five percent of Fortune 50 companies will be affected, impacting almost two trillion dollars in revenue."

—Larry Burns, VP R&D and Planning,
General Motors Corporation, Feb. 2003

"My personal opinion is that we are at the peak of the oil age and at the same time the beginning of the hydrogen age. Anything else is an interim solution in my view."


—Herman Kuipers, Business Team Manager,
Innovation & Research,
Shell Global Solutions,
21 Nov. 2000

"Market forces, greenery, and innovation are shaping the future of our industry and propelling us inexorably towards hydrogen energy. Those who don't pursue it...will rue it."

—Frank Ingrialli, President,
Toxaco Technology Ventures,
23 April 2001

"Hydrogen represents a huge growth industry, and the creation of this (Maine Hydrogen Fuel Cell) partnership will put Maine on the leading edge as this industry expands,"

—Gov. John Baldacci
Chewonki Ribbon Cutting
August, 2006









The Design for Hydrogen workshop is specifically developed for those who:

- Desire to gain an understanding of common technical issues involved in the design of hydrogen energy systems,
- Seek an overview of hydrogen energy systems from a technical perspective, or
- Intend to incorporate elements of hydrogen systems in their professional practice and want to know where to begin.

Date: Wednesday, November 15, 2006
Time: 1pm - 5pm
Cost: \$80 (if you sign-up online!) / \$90 (via phone) / \$50 (college/university student)
Location: Portland Double Tree
Online Registration(s): <http://www.DesignForHydrogen.com>
Phone Registration(s): 207.871.5349

The Design for Hydrogen workshop is offered by the Chewonki Renewable Hydrogen Project partners.

10.15. Κανόνες ασφαλείας για το H₂ από την εταιρεία Linde

Υδρογόνο - Γενικά περί ασφαλείας



Ιδιότητες:



- άχρωμο
- άγευστο
- άοσμο
- μη τοξικό
- μη διαβρωτικό
- εξαιρετικά εύφλεκτο
- όρια αναφλεξιμότητας: 4-75 % κ.ο. στον αέρα (20 °C)
- όρια αναφλεξιμότητας: 4,7-93,9 % κ.ο. σε οξυγόνο (20 °C)
- θερμοκρασία αυτανάφλεξης: 572 °C
- κατά πολύ ελαφρύτερο του αέρα (σχετική πυκνότητα: 0,07)

Πιθανοί κίνδυνοι από διαρροή:

Ως αέριο κατά πολύ ελαφρύτερο του αέρα διαφεύγει προς τα πάνω. Δεν αποκλείεται όμως στο σημείο διαρροής να σχηματιστεί εκρηκτικό μίγμα με τον ατμοσφαιρικό αέρα (όρια εκρηκτικότητας 4-75 % κ.ο.). Αυξημένος είναι ο κίνδυνος όταν διαρρέυσει μέσα σε κλειστό χώρο. Οποιαδήποτε πρέπει να αποφεύγουμε την παρουσία οποιασδήποτε πηγής έναυσης του επικίνδυνου μίγματος.

Βάση υπολογισμών από μια οπή διαμέτρου 0,1 mm προκαλείται διαρροή της τάξεως των $8,3 \times 10^{-5}$ kg/sec στα 200 bar. Στην καλύτερη των περιπτώσεων εκρηκτική ατμόσφαιρα μπορεί να σχηματιστεί στο σημείο διαρροής και σε απόσταση 0,7 μέτρων από αυτό.

Συνέπειες διαρροής: ανάφλεξη και ασφυξία

8

Απαραίτητες συνθήκες για την εκδήλωση πυρκαγιάς

Για την εκδήλωση πυρκαγιάς ή εκρήξεως
τρία στοιχεία είναι απαραίτητα:

εύφλεκτα υλικά
οξυγόνο και
πηγή έναυσης



**Εάν ένα από τα στοιχεία απουσιάζει, τότε
δεν μπορεί να εκδηλωθεί πυρκαγιά!**

4

Πηγές ανάφλεξης:

Η ευρωπαϊκή οδηγία EN 1127-1:1997 κατ'ονομάζει 13 διαφορετικές πηγές ανάφλεξης χωρισμένες σε δύο κατηγορίες, μια που έχει άμεση σχέση με τα βιομηχανικά αέρια και μια για τις υπόλοιπες πηγές.



- θερμές επιφάνειες
- φλόγα, θερμά αέρια και σωματίδια
- σπινθήρες (εργαλεία σύνδεσης των συστατικών, περνοφόρα)
- ηλεκτρικές συσκευές
- στατικός ηλεκτρισμός
- κεραυνοί
- αδιαβατική συμπίεση
- εξώθερμη αντίδραση
- ρεύματα διαρροής, καθοδική προστασία
- ηλεκτρομαγνητικά κύματα ραδιοσυχνότητας
- ηλεκτρομαγνητικά κύματα υψηλής συχνότητας
- ακτινοβολία ιονισμού
- υπέρηχοι

5

Υδρογόνο - Γενικά περί ασφάλειας

Linde Gas

Linde

Μέτρα σε περίπτωση διαρροής σε κλειστό χώρο:

- απομακρύνουμε το προσωπικό από το χώρο εργασίας
- προσπαθούμε να σταματήσουμε τη διαρροή (από την πηγή)
- εξασφαλίζουμε ότι η ατμόσφαιρα δεν είναι επικίνδυνη, π.χ. explosimeter, αισθητήρες
- εισερχόμαστε στο χώρο με αυτόνομη αναπνευστική συσκευή
- απομακρύνουμε πηγές ανάφλεξης
- αερίζουμε τον χώρο

Μέτρα σε περίπτωση διαρροής σε ανοιχτό χώρο:

- εξασφαλίζουμε ότι η ατμόσφαιρα δεν είναι επικίνδυνη, π.χ. explosimeter, αισθητήρες
- απομακρύνουμε πηγές ανάφλεξης
- προσπαθούμε να σταματήσουμε τη διαρροή

6

Υδρογόνο - Γενικά περί ασφάλειας

Linde Gas

Linde

Μέτρα για την καταπολέμηση πυρκαγιάς:

- είναι εξαιρετικά εύφλεκτο, η φλόγα του είναι αόρατη
- εφόσον είναι δυνατόν σταματάμε τη διαρροή
- απομακρύνουμε το δοχείο από τη φωτιά ή το ψύχουμε με κατάβρεξη από προστατευμένη θέση
- εάν το αέριο έχει αναφλεγεί το σβήνουμε μόνον εάν αυτό είναι δυνατό και απολύτως αναγκαίο
- μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα γνωστά μέτρα πυρόσβεσης

Η θερμική επίδραση της πυρκαγιάς μπορεί να προκαλέσει τη διάρρηξη φιαλών / συστοιχιών

7

Εισπνοή:

- ασφυξία από την υψηλή συγκέντρωση του αερίου σε κλειστό χώρο και τη μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα
- 30% κ.ο. H₂ στον αέρα οδηγεί σε συμπτώματα ασφυξίας (δυσκολία αναπνοής, εξασθένηση αντιδράσεων και μυϊκού συντονισμού)
- 50% κ.ο. H₂ στον αέρα οδηγεί σε απώλεια των αισθήσεων και θάνατο χωρίς προειδοποίηση
- τα συμπτώματα ασφυξίας εμφανίζονται σταδιακά και το θύμα σπανίως τα αντιλαμβάνεται έγκαιρα, συνήθως είναι πολύ αργά
- χρησιμοποιούμε αυτόνομη αναπνευστική συσκευή, μεταφέρουμε το θύμα στον καθαρό αέρα και το διατηρούμε ζεστό και ήρεμο
- καλούμε γιατρό
- σε περίπτωση διακοπής της αναπνοής υποβοηθούμε με τεχνητή αναπνοή

8

Αλληλεπίδραση συμπτωμάτων διαρροής:

ΠΡΟΣΟΧΗ:

το κατώτερο όριο ανάφλεξης του υδρογόνου στον αέρα επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση χαμηλότερη από αυτή που προκαλεί ασφυξία και απώλεια των αισθήσεων.

9

Αντιμετώπιση διαρροών σε φιάλες:

Οι φιάλες υδρογόνου που παρουσιάζουν διαρροή από το κλείστρο πρέπει να αντιμετωπίζονται με τη δέουσα προσοχή.

Τι κάνουμε;

10

Μέτρα σε περίπτωση διαρροής σε κλειστό χώρο χωρίς έναυση:

- απομονώνουμε το χώρο και εμποδίζουμε την πρόσβαση
- αερίζουμε καλά το χώρο, ανοίγουμε πόρτες και παράθυρα
- περιορίζουμε πιθανές πηγές ανάφλεξης (ταιγάρα, φωτισμός, ηλεκτρικοί διακόπτες)
- δεν κάνουμε ενέργειες εντός της κατεύθυνσης διαρροής του αερίου
- η φλόγα μπορεί να μην είναι ορατή
- αγγίζουμε το κάτω τμήμα της φιάλης για γείωση, παπούτσια με αγωγίμη σόλα
- προσπαθούμε να κλείσουμε το κλείστρο της φιάλης, αν είναι εφικτό
- αν όχι, μεταφέρουμε τη φιάλη προσεκτικά σε υπαίθριο χώρο
- απομονώνουμε το χώρο και αφήνουμε τη φιάλη να αδειάσει

11

Μέτρα σε περίπτωση διαρροής σε κλειστό χώρο με έναυση:

- απομονώνουμε το χώρο και εμποδίζουμε την πρόσβαση
- προσπαθούμε να κλείσουμε το κλείστρο της φιάλης, αν είναι εφικτό
- αν όχι, εμποδίζουμε τη θέρμανση άλλων φιαλών
- προσπαθούμε να σβήσουμε τη φλόγα μόνον αν είναι απαραίτητο και μόνο αφού εξασφαλίσουμε τον καλό αερισμό του χώρου
- αφού σβήσουμε τη φλόγα, μεταφέρουμε τη φιάλη προσεκτικά σε υπαίθριο χώρο
- απομονώνουμε το χώρο και αφήνουμε τη φιάλη να αδειάσει

12

Μέτρα σε περίπτωση διαρροής σε ανοιχτό χώρο χωρίς έναυση:

- απομονώνουμε το χώρο και εμποδίζουμε την πρόσβαση
- η φλόγα μπορεί να μην είναι ορατή
- δεν κάνουμε ενέργειες εντός της κατεύθυνσης διαρροής του αερίου
- περιορίζουμε πιθανές πηγές ανάφλεξης (τσιγάρα, φωτισμός, ηλεκτρικοί διακόπτες)
- αγγίζουμε το κάτω τμήμα της φιάλης για γείωση, παπούτσια με αγώγιμη σόλα
- προσπαθούμε να κλείσουμε το κλείστρο της φιάλης, αν είναι εφικτό
- αν όχι, αφήνουμε τη φιάλη να αδειάσει, εμποδίζουμε την πρόσβαση
- απομονώνουμε το χώρο και αφήνουμε τη φιάλη να αδειάσει

13

Μέτρα σε περίπτωση διαρροής σε ανοιχτό χώρο με έναυση:

- απομονώνουμε το χώρο και εμποδίζουμε την πρόσβαση
- προσπαθούμε να κλείσουμε το κλείστρο της φιάλης, αν είναι εφικτό
- αν όχι, εμποδίζουμε τη θέρμανση άλλων φιαλών
- προσπαθούμε να σβήσουμε τη φλόγα μόνον αν είναι απαραίτητο

14

Χειρισμός των φιαλών / συστοιχιών:

ΠΡΟΣΟΧΗ:

Δεν ανοίγουμε ποτέ ελαφρώς το κλείστρο για λόγους καθαρισμού πριν από τη σύνδεση του μειωτήρα με τη φιάλη / συστοιχία, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος ανάφλεξης του εξερχόμενου υδρογόνου (κίνηση πολύ σύνηθης σε άλλα αέρια).

Ανοίγουμε τα κλείστρα των φιαλών / συστοιχιών μόνον εφόσον έχουμε τοποθετήσει τους κατάλληλους μειωτήρες με τα στεγανοποιητικά παρεμβύσματα.

Ελέγχουμε τις συνδέσεις ως προς τη στεγανότητά τους.

Μετά το τέλος των εργασιών κλείνουμε τα κλείστρα των φιαλών / συστοιχιών.

Προσωπικά μέτρα ασφαλείας: χρησιμοποιούμε παπούτσια με αγωγίμες σόλες.

15

Χρήση και αποθήκευση:

- το χρησιμοποιούμε μόνο για εφαρμογές που προορίζεται (π.χ. όχι φούσκωμα μπαλονιών)
- γειώνουμε τον εξοπλισμό (κέντρα, συστοιχίες, δίκτυα)
- αποφεύγουμε την εισροή νερού στα δοχεία με υδρογόνο (κλείστρα κλειστά)
- χρησιμοποιούμε τον κατάλληλο εξοπλισμό (κέντρα, σωληνώσεις, φιάλες)
- απομακρύνουμε πιθανές πηγές ανάφλεξης
- δεν το αποθηκεύουμε μαζί με οξειδωτικά και εύφλεκτα αέρια (π.χ. Οξυγόνο)
- καθαρίζουμε τον εξοπλισμό από τον αέρα πριν από τη διοχέτευση υδρογόνου (purging)
- δεν το αποθηκεύουμε σε θερμοκρασία υψηλότερη των 50 °C
- όπου είναι απαραίτητο χρησιμοποιούμε επιπρόσθετα μέτρα ασφαλείας (π.χ. αισθητήρες)
- χρησιμοποιούμε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό αντιεκρηκτικού τύπου
- τηρούμε αυστηρά τις προβλεπόμενες ζώνες ασφαλείας (Ex-Zones)

16

Βίαιες αντιδράσεις και επικίνδυνα μίγματα:

Χλώριο και βρώμιο: σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα που αναφλέγονται πολύ εύκολα, ακόμη και με την ηλιακή ακτινοβολία.

Λευκόχρυσος, κοκκοποιημένο νικέλιο, οξείδια του χαλκού, οξείδια του αζώτου: αναφλέγεται σε επαφή με αυτά τα υλικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Διοξίνες + νικέλιο, χλωροτριφλωρίδιο, λίθιο, μαγνήσιο + ανθρακικό ασβέστιο, τριφλωρίδιο του αζώτου, διφλωρίδιο του οξυγόνου, παλλάδιο + ισοπροπυλική αλκοόλη: αντιδρά βίαια

**ΠΡΙΝ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΝΕΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ Ή ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΞΕΤΑΖΟΥΜΕ
ΤΗ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΜΕ ΤΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ**

17

ΜΗΝ ΕΠΙΧΕΙΡΕΙΤΕ ΟΠΟΙΑΔΗΠΟΤΕ ΕΠΕΜΒΑΣΗ ΣΤΟΝ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΝΑ ΕΚΔΙΔΕΤΕ ΕΓΚΡΙΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΡΙΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΚΤΕΛΕΣΗ
ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΕ ΧΩΡΟΥΣ ΠΙΘΑΝΟΥΣ ΓΙΑ ΔΙΑΡΡΟΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΠΑΝΤΟΤΕ ΝΑ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΕΣΤΕ ΤΟΝ ΠΡΟΜΗΘΕΥΤΗ ΣΑΣ

Φυλλάδιο οδηγιών ασφαλείας Νο 13

Εργασίες με το Υδρογόνο

Προκαταρκτικά

Αυτές οι οδηγίες ασφαλείας είναι υποδείξεις - συστάσεις που έχουν προκύψει από την καθημερινή εφαρμογή και σκοπό έχουν να βοηθήσουν, έτσι ώστε να δημιουργηθούν κατάλληλες και ασφαλείς συνθήκες εργασίας κατά την διάρκεια των εφαρμογών του Υδρογόνου. Ασφαλής χρήση και εφαρμογή του Υδρογόνου είναι δυνατή μόνο όταν είναι γνωστές οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά αυτού του αερίου και εφ' όσον χρησιμοποιείται με σύνεση. Με τις οδηγίες αυτές δεν καταργούνται, ούτε αντικαθίστανται οι υπάρχουσες προδιαγραφές, αλλά συμπληρώνονται.

1. Ιδιότητες

1.1. Φυσικές Ιδιότητες

Το Υδρογόνο είναι αέριο και μάλιστα το ελαφρύτερο όλων των αερίων (πυκνότης 89g/m³ στους 15°C και πίεση 1 bar) και για τον

φερθεί και να αποθηκευθεί και σε ειδικά μονωμένες δεξαμενές, ως κρυογενικά υδροποιημένο αέριο (πολύ χαμηλή θερμοκρασία και ατμοσφαιρική πίεση).

Η εκτόνωση του Υδρογόνου στην θερμοκρασία περιβάλλοντος αποδίδει ελάχιστη ενέργεια υπό μορφή θερμότητας, σε αντίθεση με άλλα αέρια. Π.χ. κατά την εκτόνωση αερίου Υδρογόνου από πίεση 175 bar σε πίεση 1 bar, αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 20 °C στους 25 °C. Αυτή η αύξηση θερμοκρασίας δεν επαρκεί, ώστε να αυτανεφλεγεί το διαρρέον Υδρογόνο, διότι η θερμοκρασία ανάφλεξης κυμαίνεται περίπου στους 600 °C.

Το υδροποιημένο Υδρογόνο (LH₂) είναι ένα πολύ ελαφρύ υγρό (πυκνότης 70 g/lit στους -253 °C). Το υγρό Υδρογόνο εξτμηίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πολύ γρήγορα. Κατά την εξτμηση αυτή από ένα λίτρο Υδρογόνου δημιουργούνται περίπου 845 λίτρα αερίου Υδρογόνου. Σχεδόν αμέσως μετά την εξτμηση, το αέριο Υδρογόνο είναι ακόμη πο-

κρυστό από τις εγκαταστάσεις με υγρό Υδρογόνο όλες οι άλλες ουσίες.

Μείγμα αποτελούμενο από αέρα σε στερεά μορφή και υγρό Υδρογόνο θα είχε ιδιότητες όμοιες με αυτές των εκρηκτικών υλικών.

Η εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία του υγρού Υδρογόνου, προκαλεί υγροποίηση του ατμοσφαιρικού αέρα, όταν αυτός έλθει σε επαφή με την εξωτερική πλευρά υλικών / εγκαταστάσεων, που δεν έχουν μόνωση. Ο υγροποιημένος αέρας είναι δυνατόν λόγω της μερικής εξτμησης του Αζώτου, να εμπλουτισθεί με Οξυγόνο και να υποβοηθηθεί ενδεχόμενη ανάφλεξη κατά την επαφή του με εύφλεκτα υλικά.

1.2. Χημικές Ιδιότητες

Το Υδρογόνο καίγεται (αντιδρά) με το Οξυγόνο ή τον αέρα και παράγει νερό. Η ιδιότητά του αυτή χαρακτηρίζει και τις περισσότερες διαδεδομένες εφαρμογές, των οποίων όμως, τα τεχνικά αποτελέσματα μπορεί να διαφέρουν. (Χρησιμοποιείται ως αναγωγικών χημικών αντιδράσεων, δεσμεύει το Οξυγόνο, για την παραγωγή θερμότητας, για την παρασκευή υδρατμών υψηλής κατανάλωσης κλπ.).

Το Υδρογόνο μπορεί να αντιδράσει και με άλλα οξειδωτικά μέσα όπως π.χ. το χλώριο, το πρωτόξιο αζώτου. Όταν αναμειχθεί με ένα οξειδωτικό μέσο και αναφλεγεί, τότε η καύση μπορεί να έχει εκρηκτικό χαρακτήρα. Εάν μάλιστα η διαδικασία αυτή λάβει χώρα σε ένα κλειστό χώρο, τότε λόγω της ανάπτυξης θερμότητας επέρχεται αύξηση της πίεσης με ταχείς ρυθμούς, που μπορεί να επιφέρει καταστροφές.

Το Υδρογόνο σχηματίζει με τον αέρα εκρηκτικό μείγμα. Τα όρια συγκέντρωσης Υδρογόνου στον αέρα, κάτω από κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, προκειμένου να σχηματισθεί εκρηκτικό μείγμα, επεκτείνονται σε μία εξαιρετικά μεγάλη περιοχή, συγκρινόμενα με αυτά άλλων αερίων (κάτω εκρηκτ. όριο 4% κατ' όγκον, άνω εκρηκτ. όριο 75,6% κατ' όγκον). Αυτό δεν αποτελεί απαραίτητα μειονέκτημα του Υδρογόνου όσον αφορά την ασφαλεία. Για παράδειγμα το Προπάνιο με κάτω εκρηκτ. όριο 2,1% κατ' όγκον όταν διαρρέει και αναμειχθεί με τον αέρα, σχηματίζεται ταχύτερα εκρηκτικό μείγμα απ' ό,τι στο Υδρογόνο. Αντίθετα εάν εισέλθει αέρας σε μία ε-



λόγο αυτό το διαρρέον αέριο στην ατμόσφαιρα διαφεύγει αμέσως προς τα επάνω και μπορεί να συγκεντρωθεί κάτω από την οροφή του δωματίου ή κάτω από προεξοχές της οροφής κλπ. Το Υδρογόνο αποθηκεύεται σε ειδικές δεξαμενές ή πιεστικά δοχεία σε αέρια κατάσταση κάτω από υψηλές πιέσεις (έως 300 bar) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι όμως δυνατόν να μετα-

λύ κρύο και έχει σχεδόν το ίδιο βάρος με τον αέρα. Για τον λόγο αυτό αρχικά εξαπλώνεται οριζόντια. Θερμαίνεται όμως γρήγορα, η πυκνότητά του ελαττώνεται συνεχώς και διαφεύγει στην συνέχεια προς τα επάνω.

Στην θερμοκρασία του υγρού Υδρογόνου, όλα τα υγρά και τα αέρια - εξαιρεση αποτελεί το Ήλιο - είναι σε στερεά κατάσταση. Για τον λόγο αυτό πρέπει να κρατούνται μα-



γκατάσταση αερίου, εάν πρόκειται για Υδρογόνο είναι πιο επικίνδυνη η κατάσταση, διότι σχηματίζεται εκρηκτικό μείγμα ήδη σε ποσοστό 24,4% αέρα κατ' όγκον (όπου εκρηκτ. όριο 75% Υδρογόνο κατ' όγκον). Ενώ στο Προπάνιο κίνδυνος έκρηξης υπάρχει όταν το ποσοστό αέρα είναι 90,5% κατ' όγκον (όπου εκρηκτ. όριο Προπάνιου 9,5% κατ' όγκον).

Το μείγμα Υδρογόνου/αέρα μπορεί να αναφλεγεί μέσω πηγών ανάφλεξης που προσδίδουν ακόμη και ελάχιστη ενέργεια. Η ελάχιστη αυτή ενέργεια ανάφλεξης του Υδρογόνου κυμαίνεται σε 0,019 mJ και βρίσκεται πολύ πιο κάτω από αυτήν του Προπάνιου.

Για παράδειγμα μπορεί τα σωματίδια σκουριάς που παραδύονται από διάσημ ρέοντος Υδρογόνου με μεγάλη ταχύτητα, να αποτελέσουν την πηγή ανάφλεξης - σπινθήρες - είτε λόγω ηλεκτροστατικού φορτίου, είτε λόγω πρόσκρουσης σε κάποιο εμπόδιο. Επειδή τέτοιες πηγές ανάφλεξης δεν είναι εύκολως ανιχνεύσιμες θεωρήθηκε αρχικά, αλλά εσφαλμένα, ότι το Υδρογόνο αυτοαναφλέγεται.

Η φλόγα του Υδρογόνου είναι άχρωμη, αλμυρή και στο φως της ημέρας δεν φαίνεται σχεδόν καθόλου. Για να διαπιστώσει κανείς την ύπαρξη φλόγας Υδρογόνου, μπορεί να το κάνει πλησιάζοντας ένα χαρτί στην «ύπατη» προς ανάφλεξη περιοχή.

Το υδροποιημένο Υδρογόνο έχει φυσικά τις ίδιες χημικές ιδιότητες, όπως και το αέριο. Η δυνατότητα όμως να αντηδρά με το Οξυγόνο, μειώνεται αισθητά λόγω της εξαιρετικά χαμηλής θερμοκρασίας.

1.3. Διάβρωση

Το Υδρογόνο δεν είναι διαβρωτικό. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα συνήθη μέταλλα όπως χάλυβας, χαλκός, μπρούζας και αλουμίνιο, είναι κατάλληλα για χρήσεις και εφαρμογές με Υδρογόνο. Ορισμένα είδη χαλβών όμως κάτω από ειδικές συνθήκες π.χ. με κατασκευαστικές σπείρες (ρινημές), είναι δυνατόν να υποστούν φθορά από το Υδρογόνο. Για τον λόγο αυτό τα υλικά που προορίζονται για εγκαταστάσεις Υδρογόνου,

πρέπει να επιλεγούν από ειδικούς και αφού ληφθούν σοβαρά υπόψη οι συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας. Εκτός των μεταλλικών υλικών, σε εγκαταστάσεις Υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ελαστικά και συνθετικά υλικά.

Το Υδρογόνο είναι ένα πολύ «καητικό» (δηλ. διαδυσχεύει) αέριο, διότι έχει το μικρότερο μοριακό βάρος. Τα μικρά του μόρια μπορούν να εισχωρήσουν σε διάφορα υλικά ή σε μικρές ρωγμές εκεί όπου άλλα αέρια δεν διαπερνούν. Ως εκ τούτου, εργασία και άλλα εξαρτήματα από χυτοσίδηρο δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές με Υδρογόνο, διότι η ύπαρξη πόρων ευνοεί την δημιουργία μη στεγανών σημείων.

Το Υγρό Υδρογόνο λόγω της εξαιρετικά χαμηλής του θερμοκρασίας, μπορεί να προκαλέσει ψυθρότητα σε ελαστικά, σε συνθετικά υλικά ή σε ανθρακούχους χάλυβες. Έτσι μειώνεται αισθητά η ελαστικότητα των υλικών αυτών και κατά συνέπεια και η αντοχή τους. Για τον λόγο αυτό, τα υλικά αυτά δεν ενδείκνυνται για εγκαταστάσεις με υγρό Υδρογόνο.

1.4. Φυσικές ιδιότητες - επιδράσεις / προστασία περιβάλλοντος

Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο και ως εκ τούτου δεν γίνεται αντιληπτό μέσω των ανθρώπινων αισθητήριων οργάνων.

Το Υδρογόνο δεν είναι δηλητηριώδες. Η τιμή - MAK (μεγίστη συγκέντρωση αερίου στο χώρο εργασίας) δεν έχει καθορισθεί. Βέβαια απορροφούμενο σε ατμόσφαιρα με μεγάλη συγκέντρωση αερίου Υδρογόνου, επιδρά ασφυκτικά. Αυτό όμως οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην έλλειψη Οξυγόνου. Κίνδυνος ασφυξίας, επειδή εκτοπίζεται το Οξυγόνο της ατμόσφαιρας, υπάρχει μόνο όταν η περιεκτικότητα του Υδρογόνου υπερβεί το 30% vol. (κατ' όγκον).

Εκτός αυτού η παραμονή ανθρώπων σε χώρους με τέτοια ατμόσφαιρα δεν επιτρέπεται διότι υπάρχει κίνδυνος έκρηξης.

Ως εκ τούτου χρησιμοποίηση αναπνευστικών συσκευών κλπ. δεν έχει κανένα νόημα, διότι δεν παρέχουν προστασία.

Το υδροποιημένο Υδρογόνο ή το αέριο στην φάση της εξάτμισης από την υγρή κατάσταση, αν έλθει σε επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει κρυοπαγήματα (ψυχρά εγκαύματα) - βλ. σχετικό φυλλάδιο Νο 5 της LINDT EMAS.

Το Υδρογόνο δεν βλάπτει το περιβάλλον. Επίσης δεν επηρεάζει ούτε το στρώμα του όζοντος. Τα προϊόντα της καύσης του Υδρογόνου δεν περιέχουν ούτε αιθάλη, ούτε διοξείδιο του άνθρακα.

1.5. Ιδιότητες αερίων μειγμάτων που περιέχουν Υδρογόνο

Τα αέρια μείγματα δεν διαχωρίζονται στα συστατικά από τα οποία αποτελούνται, υπό την επίδραση της βαρύτητας. Εάν π.χ. αέριο μείγμα Υδρογόνου / Αργόν διαρρεύσει σε ένα χώρο, δεν θα συγκεντρωθεί το Υδρογόνο στην οροφή του δωματίου και το Αργόν στο έδαφος. Το αέριο μείγμα έχει ενιαία συμπεριφορά, ως σύνολο και εφ' ό-

σον είναι ελαφρύτερο του αέρα κινείται προς τα άνω, διαφορετικά εφ' όσον είναι βαρύτερο του αέρα κινείται προς τα κάτω. Προσθετικά βέβαια το μείγμα αυτό αναμειγνύεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Τα αέρια μείγματα Υδρογόνου με Ήλιο ή Αζώτο είναι πάντα ελαφρύτερα του αέρα. Τα αέρια μείγματα Υδρογόνου με Αργόν με περιεκτικότητα μέχρι 71% κατ' όγκον Αργόν είναι ελαφρύτερα του αέρα και από εκεί και πέρα είναι βαρύτερα του αέρα.

Τα αέρια μείγματα Υδρογόνου / αερίων αερίων είναι εύφλεκτα, όταν το Υδρογόνο υπερβεί συγκεκριμένα όρια. Τα όρια αυτά και οι αναλογίες καθορίζονται στην προδιαγραφή ISO 10156.

Σύμφωνα με την προαναφερθείσα προδιαγραφή, μείγματα Υδρογόνου / Αζώτου με περιεκτικότητα Υδρογόνου μεγαλύτερη ή ίση του 5,7 % κατ' όγκον είναι εύφλεκτα.

Το ίδιο ισχύει και για μείγματα Υδρογόνου / Ηλίου ή Υδρογόνου / Αργόν με περιεκτικότητα Υδρογόνου μεγαλύτερη ή ίση του 2,9% κατ' όγκον. Οι τιμές αυτές είναι θεωρητικές, προκειμένου να διαχωρισθούν σε κατηγορίες τα μείγματα. Για λόγους ασφαλείας οι τιμές αυτές είναι λίγο πιο κάτω από τις πραγματικές, οι οποίες έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά.

2. Θέματα Ασφαλείας

2.1. Προστασία από δημιουργία εκρηκτικής ατμόσφαιρας σε κλειστούς και ανοικτούς χώρους.

Προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία εκρηκτικής ατμόσφαιρας σε χώρους γύρω από εγκαταστάσεις Υδρογόνου, πρέπει να τηρούνται οι εξής περιορισμοί:

- Οι εγκαταστάσεις Υδρογόνου πρέπει να βρίσκονται πάντα σε θέσεις που αερίζονται καλά.
- Οι εγκαταστάσεις Υδρογόνου πρέπει να είναι πάντα στεγανές.

Οι εγκαταστάσεις Υδρογόνου πρέπει, αν αυ-



τό είναι εφικτό, να τοποθετούνται σε ανοικτούς χώρους, έτσι ώστε σε περίπτωση διαρροής το Υδρογόνο να διαφεύγει στην ατμόσφαιρα χωρίς κίνδυνο. Τουλάχιστον σε κάθε περίπτωση πρέπει το πιεστικό δοχείο αποθήκευσης Υδρογόνου να είναι εγκατεστημένο έξω σε ανοικτό χώρο. Τα δίκτυα εκπόμωσης των ασφαλιστικών, των αντλιών κενού κλπ. πρέπει να καταλήγουν σε ανοικτούς χώρους, στην ατμόσφαιρα. Όμως δεν πρέπει να καταλήγουν κοντά σε σημεία που είναι δυνατόν να υπάρχουν ανοίγματα για εισγωγή / αναρρόφηση αέρα, ούτε κάτω από προεξοχές οροφών κλπ. Επίσης εφ' όσον τα δίκτυα αυτά καταλήγουν



κοντά σε χώρους εργασίας (στο περιβάλλον) πρέπει να τοποθετούνται ειδικές προειδοποιητικές πινακίδες, που προειδοποιούν για λήψη πρόσθετων μέτρων ασφαλείας σε περίπτωση εργασιών με φωτιά, διότι υπάρχει κίνδυνος έκρηξης / ανάφλεξης λόγω διαφυγής ευφλεκτού αερίου. Όταν οι εγκαταστάσεις Υδρογόνου βρίσκονται σε κλειστός χώρο, οι παροχές αερίου απ' έξω πρέπει να τοποθετούνται σε καλά προστατευμένα σημεία. Παροχές που δεν χρησιμοποιούνται πρέπει να σφραγίζονται με τυφλή φλάντζα.

Αποτελεσματικός αερισμός των χώρων με εγκαταστάσεις Υδρογόνου είναι τα ανοίγματα στην οροφή. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί παράλληλα σύστημα ανίχνευσης διαρροής Υδρογόνου, ώστε τα ανοίγματα στην οροφή να ενεργοποιούνται αυτόματα, μόλις υπάρξει διαρροή στο όριο συναγερμού.

Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε μικρούς, κλειστούς χώρους με εγκαταστάσεις μέτρησης ή συσκευές μέτρησης. Τα δίκτυα Υδρογόνου πρέπει να είναι στεγανά. Οι εγκαταστάσεις στις οποίες καταλήγουν τα δίκτυα αυτά, πρέπει να φέρουν ανοίγματα αερισμού, ώστε σε περίπτωση διαρροής να διαφεύγει από εκεί το Υδρογόνο.

Οι συνδέσεις των σωληνώσεων στις εγκαταστάσεις Υδρογόνου καλόν είναι να είναι συνδέσεις δια συγκολλητικής προκαμένου να διασφαλίζεται στεγανότητα. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για δίκτυα Υδρογόνου που τοποθετούνται υπόγειο.

Όταν οι συνδέσεις σωληνώσεων πρέπει να είναι λυόμενες (με φλάντζες, βιδωτές) τότε πρέπει να δοθεί μέγιστη προσοχή στην κατασκευή ώστε να παρέχεται η απαιτούμενη στεγανότητα, σύμφωνα με τις προδιαγραφές (βλ. Γερμ. Καν. VBG 61 παράγρ. 12).

Οι δοκιμές στεγανότητας των δικτύων πρέπει αρχικά να γίνονται με ένα φλεκτό αέριο (Αζωτο, Ήλιο) και στην συνέχεια, εφ' όσον επισκευασθούν τυχόν απέχεις, που θα προκύψουν, να γίνει δοκιμή στεγανότητας με Υδρογόνο.

Εγκαταστάσεις Υδρογόνου με εμφανή σημεία διαρροής δεν πρέπει να τίθενται σε λειτουργία, διότι δεν υπάρχει η απαιτούμενη ασφάλεια. Η εγκατάσταση πρέπει να επισκευασθεί, αφού σταματήσει εκτονωθεί και γίνει πλύσιμο με αδρανές αέριο.

2.2. Προστασία σε κλειστούς και ανοικτούς χώρους από πηγές ανάφλεξης

Σε χώρους στους οποίους υπάρχουν εγκαταστάσεις Υδρογόνου δεν είναι υποχρεωτικό πάντα να υπάρχει αντιεκρηκτική προστασία (EX). Αυτό συμβαίνει όταν ο χώρος αερίζεται επαρκώς και η εγκατάσταση είναι στεγανή. Τότε ο ηλεκτρολογικός εξοπλισμός μπορεί να μην είναι αντιεκρηκτικός. Όμως για λόγους ασφαλείας συμβουλευτείτε τους κανονισμούς / προδιαγραφές αντιεκρηκτικής προστασίας (EX). Βέβαια σε κάθε περίπτωση αποφύγετε στους χώρους αυτούς πηγές ανάφλεξης, διότι μπορεί να υπάρξει κάποια διαρροή. Αυτό σημαίνει ότι:

- Πρέπει να αποφεύγετε την χρήση ηλεκτρικών εργαλείων εκτός αν διαθέτουν την κατάλληλη αντιεκρηκτική προστασία.
- Οι εργασίες με ανοικτή φωτιά (κόψιμο, συγκόλληση, λείανση) πρέπει να εκτελούνται μόνο όταν είναι απόλυτα διασφαλισμένο ότι δεν υπάρχει διαρροή Υδρογόνου. Πριν οποιαδήποτε εργασία πρέπει να διενεργούνται μετρήσεις της ατμόσφαιρας με ειδική συσκευή. Λάβετε υπ' όψη ότι στις εργασίες λείανσης ή

συγκόλλησης οι σπινίδες εκτινάσσονται έως και 10 μέτρα από το σημείο εργασίας.

- Δεν επιτρέπονται οι εργασίες συναρμο-λόγησης εγκαταστάσεων όταν υπάρχει διαρροή Υδρογόνου, ακόμη και με χρήση ειδικών εργαλείων που δεν προκαλούν σπινίδες.

2.3. Αποφυγή δημιουργίας εκρηκτικών μειγμάτων αερίων σε εγκαταστάσεις Υδρογόνου

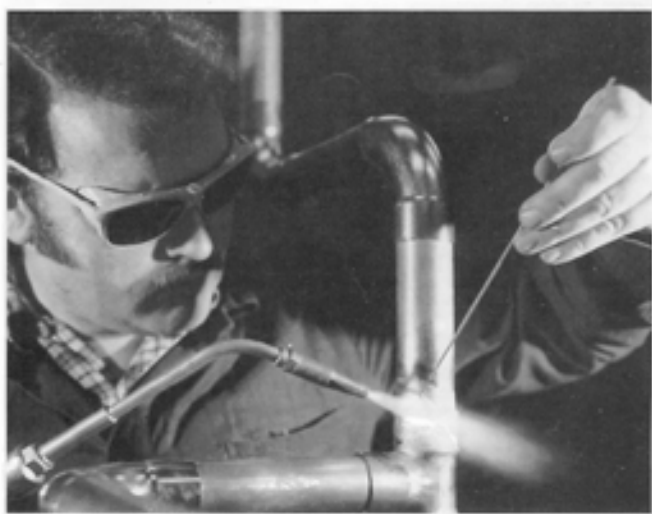
Δεν επιτρέπεται η ύπαρξη / δημιουργία εκρηκτικών αερίων μειγμάτων σε εγκαταστάσεις Υδρογόνου για λόγους ασφαλείας. Τέτοιου είδους μείγματα είναι δυνατόν να αναφλεγούν με πολλούς τρόπους (π.χ. συνεπεία θερμότητας τριβής) κατά την ενεργοποίηση ενός διακόπτη (βλ. παράγρ. 1.2). Ακόμη και η υπερθέρμανση ενός αερίου λόγω συμπίεσης με διαρροές Υδρογόνου με μεγάλη ταχύτητα, σε χώρο γεμάτο αέρα μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη.

Πρέπει να αποφεύγεται η τροφοδοσία με αέρα ή Οξυγόνο των χώρων όπου υπάρχουν εγκαταστάσεις Υδρογόνου. Στους χώρους αυτούς δεν πρέπει να καταλήγουν τέτοια δίκτυα ή σωληνώσεις.

Οι συσκευές συγκόλλησης με Υδρογόνο και Οξυγόνο πρέπει να διαθέτουν κατάλληλο σύστημα, ώστε να μην έλθουν σε επαφή τα αέρια εντός των δικτύων τροφοδοσίας.

Οι συμπίεστες Υδρογόνου πρέπει να διαθέτουν σύστημα διακοπής της λειτουργίας, εάν λόγω μη στεγανότητας εισχωρήσει ατμοσφαιρικός αέρας και το δημιουργούμενο πλύνει μείγμα φθάσει τα όρια συναγερμού.

Ειδικά όταν το Υδρογόνο χρησιμοποιείται για Τεχνικές Εφαρμογές και αναμειγνύεται σκόνη με το Οξυγόνο ή τον αέρα, πρέπει μέσω αυστηρών ελέγχων να τηρούνται τα όρια δημιουργίας εκρηκτικών μειγμάτων, να



κρατούνται μακριά πηγής ανάφλεξης και τηρούνται σχολαστικά τα θέματα ασφαλείας. Πριν από την ενεργοποίηση μιας εγκατάστασης Υδρογόνου πρέπει να αφαιρεθεί ο εγkabισμένος αέρας (π.χ. με δημιουργία κενού ή αδρανιοποίηση (πλύσιμο)). Η ασφαλέστερη μέθοδος είναι η αδρανιοποίηση με Άζωτο, όπου η περιεκτικότητα του Οξυγόνου στην εγκατάσταση πρέπει να είναι κάτω του 1% κατ' όγκο.

Το ίδιο ισχύει όταν χρησιμοποιούνται εύφλεκτα μείγματα για συγκολλήσεις δοχείων όπως μείγμα Αργόν/Υδρογόνου ή μείγμα Άζωτου / Υδρογόνου (Formigas). Εδώ η περιεκτικότητα του Οξυγόνου πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλότερα ποσοστά από αυτό που ήδη αναφέρθηκε.

Αλλά και κατά την διακοπή λειτουργίας της εγκατάστασης πρέπει να γίνεται κενό ή αδρανιοποίηση. Η περιεκτικότητα σε Υδρογόνο πρέπει να πέσει κάτω από 1% κατ' όγκο πριν ανοίξουμε την εγκατάσταση για εργασίες. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται καθώς τυχόν σημεία της εγκατάστασης μπορεί να είναι υπό πίεση.

Πρέπει να έχουμε υπ' όψη μας ότι κατά την διάρκεια εργασιών αδρανιοποίησης (πλύσιματος), το αέριο αδρανιοποίησης ακολουθεί την «οδό της μικρότερης αντίστασης». Ως εκ τούτου πρέπει το αέριο να διαχευθεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μην δημιουργούνται «νικρές γωνίες». Ελέγξτε επίσης την κατάσταση όλων των διακοπών ως προς στεγανότητα καθώς και αν βρίσκονται στην επιθυμητή θέση λειτουργίας, ώστε το αέριο αδρανιοποίησης να διέλθει ανεπηρέαστα.

2.4. Αντιμετώπιση εκτάκτων περιπτώσεων φωτιάς ή διαρροής

Σε περίπτωση που σημειωθεί διαρροή Υδρογόνου από κάποιο σημείο, προσπαθείστε να σταματήσετε την διαρροή κλείνοντας τους διακόπτες των χρηστικών (συνεπώς σταματά η παροχή). Μην επιχειρήσετε να αντιμετωπίσετε την διαρροή άμεσα στο σημείο διαφυγής του αερίου υδρογόνου, διότι υπάρχει κίνδυνος ανάφλεξης.

Εάν διαρρεύσει μία μεγάλη ποσότητα Υδρογόνου σε κλειστό χώρο υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Οι εργαζόμενοι και όσοι άλλοι βρίσκονται εκεί πρέπει να εγκαταλείψουν τον χώρο και να δημιουργήσουν επαρκή αερισμό. Η καταλληλότητα της ατμόσφαιρας με-

τά τον αερισμό πρέπει να ελεγχθεί με ειδική συσκευή μέτρησης.

Εάν το διαρρέον Υδρογόνο έχει αναφλεγεί, η φωτιά σβήνεται μόνο εφ' όσον διακόψουμε την παροχή του αερίου. Στην περίπτωση που αυτό δεν είναι εφικτό, μην χρησιμοποιείτε μέσα κατάσβεσης, διότι υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Περιμένετε απλά να σταματήσει η φωτιά επειδή θα καεί όλο το υπάρχον Υδρογόνο. Αντικείμενα και λοιπές εγκαταστάσεις που κινδυνεύουν από την φωτιά (π.χ. φιάλες πεπιεσμένων αερίων) μπορούν να φύγουν με νερό.

Στην τελική φάση της φωτιάς μπορεί να χρησιμοποιηθεί Άζωτο για αδρανιοποίηση και προς αποφυγή επιστροφής της φωτιάς στο εσωτερικό της εγκατάστασης.

2.5. Φιάλες Υδρογόνου - Ασφάλεια κατά την χρήση

Σημαντικές συμβουλές και οδηγίες θα βρείτε στο σχετικό ενημερωτικό φυλλάδιο οδηγιών ασφαλείας Νο 7 της **ΛΙΝΤΕ ΕΛΛΑΣ**. Έχετε όμως υπ' όψη σας τα εξής αναφορικά με φιάλες και συστατικές Υδρογόνου:

Ανοίγεται το κλείστρο των φιαλών ή των συστατικών μόνο αφού έχετε τοποθετήσει σωστά μαιωτήρα ή άλλες κατάλληλες εγκαταστάσεις λήψης, που διαθέτουν στεγανοποιητικά παρεμβύσματα.

Ελέγξτε προηγουμένως τις συνδέσεις ως προς την στεγανότητα. Μετά το πέρας της εργασίας κλείστε το κλείστρο των φιαλών ή των συστατικών.

Όταν το κλείστρο φιάλης ή συστατικής δεν είναι στεγανό και διαφεύγει αέριο, το οποίο δεν σταματά σφίγγοντας το κλείστρο, μεταφέρετε την φιάλη σε ανοικτό χώρο και αδειάστε τη εκεί. Επισκευές στα κλείστρα ή σε φιάλες και συστατικές επιτρέπεται να διενεργούνται μόνο από τον Προμηθευτή του αερίου, που διαθέτει εξειδικευμένο προσωπικό.

2.6. Αποφυγή καταχρήσεων κατά την εργασία

Το Υδρογόνο πρέπει να χρησιμοποιείται αποκλειστικά και μόνο για εργασίες και εφαρμογές, όπου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο άλλο αέριο.

Το Υδρογόνο δεν πρέπει να χρησιμοποιείται για πλήρωση μπαλονιών ή άλλων παιχνιδιών, διότι υπάρχει κίνδυνος έκρηξης.

Το Υδρογόνο δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ως προωθητικό αέριο (π.χ. χρώμα-spray κλπ).

Το Υδρογόνο δεν πρέπει να το εισπνέετε σκόπιμα σε μεγάλες περιεκτικότητες. Η οσφαιτική επίδραση του Υδρογόνου μπορεί να παρουσιαστεί ακόμη και μετά από μία μόνο βαθιά εισπνοή.

3. Τελική Παρατήρηση

Το Υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλαπλές εφαρμογές. Για περισσότερες πληροφορίες απευθυνθείτε στο Τμήμα Εφαρμογών Αερίων της Εταιρείας μας, όπου οι Τεχνικοί μας θα σας ενημερώσουν σωστά.

Linde

**ΛΙΝΤΕ ΕΛΛΑΣ Ε.Π.Ε.
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ**

Λ. Αμφιθέας 74 - 175 64 Π. Φάληρο
Τηλ.: 98 89 599, 98 84 399 - FAX : 98 89 099

10.16. Κανόνες ασφαλείας Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ



2005-01-0010

**SAE TECHNICAL
PAPER SERIES**

DOE Guidelines on Hydrogen Safety

Paravila O. Jacob
Delphi Corporation

Reprinted From: Applications of Fuel Cells in Vehicles
(SP-1965)

ISBN 0-7680-1636-3



9 780768 016369

SAE International[™]

2005 SAE World Congress
Detroit, Michigan
April 11-14, 2005

400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15096-0001 U.S.A. Tel: (724) 776-4841 Fax: (724) 776-5760 Web: www.sae.org

The Engineering Meetings Board has approved this paper for publication. It has successfully completed SAE's peer review process under the supervision of the session organizer. This process requires a minimum of three (3) reviews by industry experts.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of SAE.

For permission and licensing requests contact:

SAE Permissions
400 Commonwealth Drive
Warrendale, PA 15096-0001-USA
Email: permissions@sae.org
Tel: 724-772-4028
Fax: 724-772-4891



For multiple print copies contact:

SAE Customer Service
Tel: 877-606-7323 (inside USA and Canada)
Tel: 724-776-4970 (outside USA)
Fax: 724-776-1615
Email: CustomerService@sae.org

ISSN 0148-7191

Copyright © 2005 SAE International

Positions and opinions advanced in this paper are those of the author(s) and not necessarily those of SAE. The author is solely responsible for the content of the paper. A process is available by which discussions will be printed with the paper if it is published in SAE Transactions.

Persons wishing to submit papers to be considered for presentation or publication by SAE should send the manuscript or a 300 word abstract to Secretary, Engineering Meetings Board, SAE.

Printed in USA

DOE Guidelines on Hydrogen Safety

Paravila O. Jacob
Delphi Corporation

Copyright © 2005 SAE International

ABSTRACT

Hydrogen is the most plentiful gas in the universe. However hydrogen never occurs naturally, always combines with other elements such as oxygen and carbon [1]. Hydrogen is the ultimate clean energy carrier once it is separated from other elements [11]. Moreover hydrogen can easily be generated from renewable energy sources. Hydrogen is also nonpolluting, and forms water as a harmless byproduct during the oxidation process.

Safe practices in the production, storage, distribution, and use of hydrogen are essential components of a hydrogen economy [2]. A catastrophic failure in any hydrogen project could irreparably damage the entire transition strategy. The safety program element delineates the steps that the hydrogen, fuel cells & infrastructure technologies program shall ensure that all projects are performed in a safe manner.

INTRODUCTION

Hydrogen, in vast quantities, has been used safely in chemical and metallurgical applications, the food industry, and the space program for many years. In the not-so-distant future, hydrogen and fuel cells will play an even greater role in meeting the energy needs of our nation and the world. Like all fuels, hydrogen can be used safely with appropriate handling and engineering controls.

As with all fuels, appropriate measures can be put in place to achieve acceptable levels of safety. With proper handling and controls, hydrogen can be as safe as, or safer than, other fuels that we use today [2].

HYDROGEN SAFETY

U. S. Department of Energy Hydrogen, Fuel cells and Infrastructure Technologies Program published the "Guidance for Safety Aspects of Proposed Hydrogen Projects" in July 2003. This document provides clarification on safety requirements for hydrogen-related solicitations from the U. S. Department of Energy Hydrogen, Fuel cells and Infrastructure Technologies Program [4].

The safety pyramid shown on Figure 1 illustrates the importance of a safety program. It includes several steps, from research and development through establishing design and performance standards, are necessary to reach the ultimate goal of insurable commercial systems. Research and development is the most important part of the safety pyramid because it provides the critical data needed to write performance standards. Hydrogen has tremendous potential as an energy source. Like the most common fuels we use today, there are hazards associated with hydrogen's handling and use. For decades though, industry has demonstrated that hydrogen can be used safely in a wide variety of applications and conditions by employing proper safety controls. Safety considerations associated with handling hydrogen include fire, explosion, and asphyxiation.



Figure 1. Various steps of a hydrogen safety pyramid [3]

A hydrogen safety pyramid delineates the various steps or processes for successful commercialization of hydrogen infrastructure. Research, development & demonstration are fundamental traits of the hydrogen economy. However, the safety, and insurability will also play an important role in the hydrogen economy. In addition, developing common standards, model codes implementation, performance testing & certification, education, training, and adoption, are important features

of the project's environmental impacts as shown in Figure 1.

HOW HYDROGEN STACKS UP WITH OTHER FUELS

[Bland et al] The data shown in Table 1 suggest that hydrogen is safer than most other common fuels such as gasoline, natural gas and propane [11]. Hydrogen also has a higher energy content (based on BTU) compared to the other common fuels. Hydrogen also has a higher auto-ignition temperature value in air but it can auto-ignite over a wide range of concentrations in air as the percentage of volume concentrations for flammability in air is much larger compared to propane in comparison to other common fuels. Hydrogen is less toxic to humans. Moreover, in case of an accident hydrogen can disperse faster due to the higher diffusion coefficient in air (21 times greater than propane).

CONCLUSIONS

CONQUIDA has suggested that all proposals for hydrogen related projects must include a primary safety plan and all funded projects must complete a more detailed safety plan as part of the project [4]. A safety plan identifies the adverse primary failure modes as well as any secondary failure modes that may come about as a result of other failures. In such a plan every conceivable failure is identified from sub-system failures to full system failures.

A potential hazards in a hydrogen production, distribution, or storage system must be identified and analyzed as well as any system aspects that may be adversely affected by a failure. These aspects must include [4, 5, 6]:

- **Personnel.** Identify all the hazards that pose a risk of injury or loss of life to personnel and establish mitigation plans. When assessing the safety impact of a hydrogen process, it is extremely essential to consider not only the safety of the personnel directly involved in the process, but also those who may not be involved in the process at all but are at risk due to these hazards.
- **Equipment.** To prevent the damage or loss of equipment. Damage to equipment can be both the cause of incidents and the result of incidents. An equipment failure can result in collateral damage to nearby equipment, which can trigger additional equipment failures and present additional risks to personnel. A complete safety plan must consider and minimize any risk of equipment damage.
- **Environment.** Any damage to the environment. Any exposure to a natural or built environment that can be harmed due to a failure is identified and analyzed. A qualification of the failure modes

resulting in environmental damage must be included in the safety plan.

A primary safety plan must identify safety hazards, design modifications and alternatives to reduce risks and include mitigation in the case of unforeseen circumstances [4].

A primary safety protocol for a hydrogen technology validation and demonstration project must have the following safety assessments completed [4].

1. **Identification of Safety Vulnerabilities (ISV)** In addition to the primary SV evaluation, a plan for preparing the final analysis or assessment that identifies significant safety concerns must be included. Use one of the three options shown below to complete the SV.

- a. Primary Failure Mode and Effects Analysis (FMEA)
- b. Primary Hazard Analysis (PHA)
- c. Probability Risk Assessment (PRA)

In addition to the primary SV evaluation, a plan for preparing the final analysis or assessment that identifies significant safety concerns should be included. An example of a risk-ranking matrix and frequency and consequence criteria tables are shown in Appendix B. Real-time data should be used when available. If data are not available, engineering practice may be used. The approach should be explained in letters from industry practice [4].

2. **Brief example of a safety assessment** for installing a new system or testing a new piece of equipment, including calculations.
3. **Detailed outline of the Risk Mitigation Plan** that will apply to the project based on the primary FMEA analysis assessment.
4. **Description of how safety performance will be measured and monitored** to ensure that the FMEA analysis assessment is updated regularly as data becomes available.
5. **Detailed outline for the Communication Plan** that the project manager will develop and implement during the project. This should include a description of reportable accidents, management response, and independent reviews during the design, development and operations phases of the project and how they will be reported.

Preliminary Safety Analysis

The preliminary activities of safety analysis, including the preliminary hazard analysis and a failure analysis of the main functional subsystems, permit the specification of a preliminary system architecture that satisfies safety as well as functional requirements. Next steps are to initiate a more detailed hazard analysis. The goal of detailed hazard analysis is to identify and justify necessary hazard controls. Detailed hazard analysis provides a better understanding of the potential failure modes of the system, how they lead to hazards, and how proposed hazard controls can best be combined to eliminate or mitigate potential hazards. A wide variety of hazard analysis techniques exist, and an appropriate subset must be selected [7].

Once potential safety hazards have been identified, it must be addressed by developing system safety requirements and hazard controls. Safety requirements are behavioral constraints added to the requirements and specifications documents of a system project for safety reasons, such as the system should not cause unwanted shut off of hydrogen delivery to the fuel cells. Safety requirements may be general in that they address a range of potential hazards, or they may specify that they address only one potential hazard. In addition, system safety requirements must often must be decomposed and allocated to the components of a system. In some cases, the initially identified safety requirements are of a qualitative nature, and these qualitative safety requirements must be translated into engineering requirements, quantifying acceptable levels of performance [8].

Preliminary Hazard Analysis (PHA)

A Preliminary Hazard Analysis (PHA) is the first step of safety process. A Preliminary Hazard List (PHL), which describes the potential hazards of the system. The potential safety risk associated with each hazard is then evaluated by assessing the likelihood and severity of incidents that could result from the hazard. By identifying the potential risk associated with each hazard, PHA allows to assess the safety of the proposed conceptual design and to focus engineering activities on eliminating or mitigating potential safety problems [6].

The next step in addressing hazards is to define hazard controls. Hazard controls are any design feature implemented to satisfy safety requirements. An individual hazard control may help satisfy a large number of safety requirements, or it may address only a single requirement. A sample PHA is shown in Appendix C.

General guidelines for conducting FMEA

Several technologies exist for the creation of a FMEA and numerous FMEA guidelines are available from various government, military and aerospace industry sources [9].

In general, the FMEA process follows a standard procedure as detailed below:

1. identify system-level hazards/events
2. identify related equipment/component/processes
3. identify potential failures
4. identify design safety
5. identify corrective actions

This outline is repeated for every hazard or component for a complete system [4].

A FMEA can be performed using two different approaches. The first is the hardware or component analysis, a fine identification and analysis of the functional of component failures. This method is a bottom-up approach where failures are related on the subsystem level. Next is the functional approach, a top-down method, more suitable when specific components have not yet been chosen. Either approach is acceptable. The development of the FMEA is a continuous process, and the document should evolve as the system design changes.

A sample excerpt from a FMEA Table is shown in Appendix D.

CONCLUSION

Hydrogen storage is very technology related, but attaining a hydrogen-based economy, it represents the most challenging technical hurdle to reaching this goal. The storage capabilities of current technologies, such as gaseous and liquid hydrogen storage in containers or use of simple hydrocarbons, are far from the requirements for viable onboard automotive storage. Some incremental improvements in these technologies would allow researchers to meet the typical storage requirements. Understanding these chemical and physical processes will allow new, higher efficiency, reusable hydrogen storage materials to be designed.

Safe conditions in the production, storage, distribution and use of hydrogen are essential for its use, both for the widespread acceptance of hydrogen technologies. A catastrophic failure in any hydrogen project could damage the entire industry, as well as the public perception of hydrogen and fuel cells. Proper safety plans implemented early in a project will provide an environment where safety is an integral part of the entire project.

A safety plan must identify immediate primary failure modes as well as any secondary failure modes that may come about as a result of other failures. In such a plan,

every conceivable failure must be derived from catastrophic failures to benign collateral failures. The identification of benign failures can be used to address a more serious failure.

A potential hazard in a hydrogen production, delivery, distribution, or storage system must be identified and analyzed, as well as any system aspects that may be adversely affected by a failure.

ACKNOWLEDGMENTS

REFERENCES

1. Becker L. Hydrogen storage. Cambridge Scientific Abstracts. 2007. <http://www.csa.com/abstracts/hydrogen/ed101.htm>
2. Multi-year Research, Development, and Demonstration Plan – Hydrogen Safety. Hydrogen Fuel Cells & Infrastructure Demonstration Program. Department of Energy. Reference No. 37. Safety.pdf. USA. 2010. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/docs/>
3. DOE. Alternative Fuels Data Center. <http://www.afdc.doe.gov>
4. Guidance for Safety Aspects of Proposed Hydrogen Projects. U.S. Department of Energy. July 2013. Revision 1. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/safety/guidance.pdf>
5. Raheja D.. Creativity: The art of doing right things right. In Engineering Design for Connectedness Inc. USA March 2013.
6. Czerny B., D'Ambrosio J., Jacob P., Murray B., Sundaram P., Identifying and Understanding Relevant Automotive System Safety Standards. MPD406. Society of Automotive Engineers. no March 2013, USA.
7. Czerny B., D'Ambrosio J., Jacob P., Murray B., Sundaram P., An Adaptive Software Safety Process for Automotive Safety Critical Systems. (A ANNAL 558. Society of Automotive Engineers. no March 2014, USA.
8. Czerny B., D'Ambrosio J., Jacob P., Murray B., Sundaram P., Effective Application of a Software Safety Approach For Automotive Embedded Control Systems. (A ANNAL 558. Society of Automotive Engineers. no March 2014, USA.
9. Raheja D.. Engineering Safety Specifications: Designing for Safety. SAE Seminar 20254. Society of Automotive Engineers. no March 2012, USA.
10. Millitsky F., Worsberg A., Myers B., VERGULAR HYDROGEN STORAGE USING LIGHTWEIGHT TANKS. Lawrence Livermore National Laboratory. <http://www.llnwd.com/documents/pdf/244026.pdf>
11. US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy. Hydrogen Fuel Cells and Infrastructure Technologies Programs. What Makes Hydrogen so Useful for Energy Production? 2014. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/faq/faq04.html>
12. DOE. Alternative Fuels Data Center. <http://www.afdc.doe.gov>

CONTACT

Parvata G. Jacob, Ph.D., Sr. Project Engineer
Dyco Corporation, 3901 E. 10th Ave Road, APO 1
Sacramento, CA 95611-2494. Phone: (916) 757-0884
Fax: (916) 757-0139
Email: parvata.g.jacob@dyco.com

APPENDIX A

Properties of Hydrogen, Natural Gas, Gasoline, and Propane				
	Hydrogen	Natural Gas	Gasoline	Propane
Lower heating value (BTU/lb)	51,532	21,300	18,000 - 19,000	19,800
Density at standard conditions (pounds per gallon)	0.0007	0.005	6.0-6.5	4.22
Phase at standard conditions	Gas	Gas	Liquid	Liquid
Autoignition temperature in air (°F)	1,050 - 1,080	1,004	495	850 - 950
Volume concentrations for flammability in air (%)	4.1 - 74	5.3 - 15	1.4 - 7.6	2.2 - 9.5
Diffusion coefficient in air (inches squared/second)	0.0946	0.0248	0.008	0.017
Toxicity to humans	Non-toxic, Simple Asphyxiant	Non-toxic, Simple Asphyxiant	Poisonous, Irritant to lungs, stomach and skin	Non-toxic, Simple Asphyxiant

Table 1. How hydrogen safety stacks up against some common fuels [12]

APPENDIX B

Example of Risk-binning Matrix [4]

Frequency -----> Consequence	Beyond extremely unlikely	Extremely unlikely	Unlikely	Anticipated
High	10	7	4	1
Moderate		8	5	2
Low		9	6	3
Negligible	11	12		

HIGH RISK

MODERATE RISK

LOW RISK

NEGLIGIBLE RISK

APPENDIX C

Microsoft Excel - PHA

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

MS

Concept							
Hazard ID	Hazard	Accident Scenario	Cause(s)	Scenario Severity	Hazard Likelihood	Hazard Risk	Hazard Cont
Hydrogen Storage System Failure							
H2-SAFE-1	Hydrogen Tank Malfunction	In a collision, Hydrogen Storage tank ruptures and catches fire	Tank material failure, Tank not fastened properly, Significant external disturbance	I	C	Critical	Improve Tank Design, mounting, and sensing systems. Add redundant sensing systems, more diagnostics, proper ex systems, add feed for control systems
		In a collision, quick disconnect mechanism malfunctions	Controller failure, Sensor failure, Wiring harness failure, Vires out during impact, Mechanical failure	I	D	High	
		In a collision, small amount of hydrogen leaks	Tubing failure, Regulator failure, Valve failure, Significant external disturbance	II	D	Moderate	
		In a collision, quick disconnect mechanism disable the storage tank	Significant external disturbance	IV	C	Low	

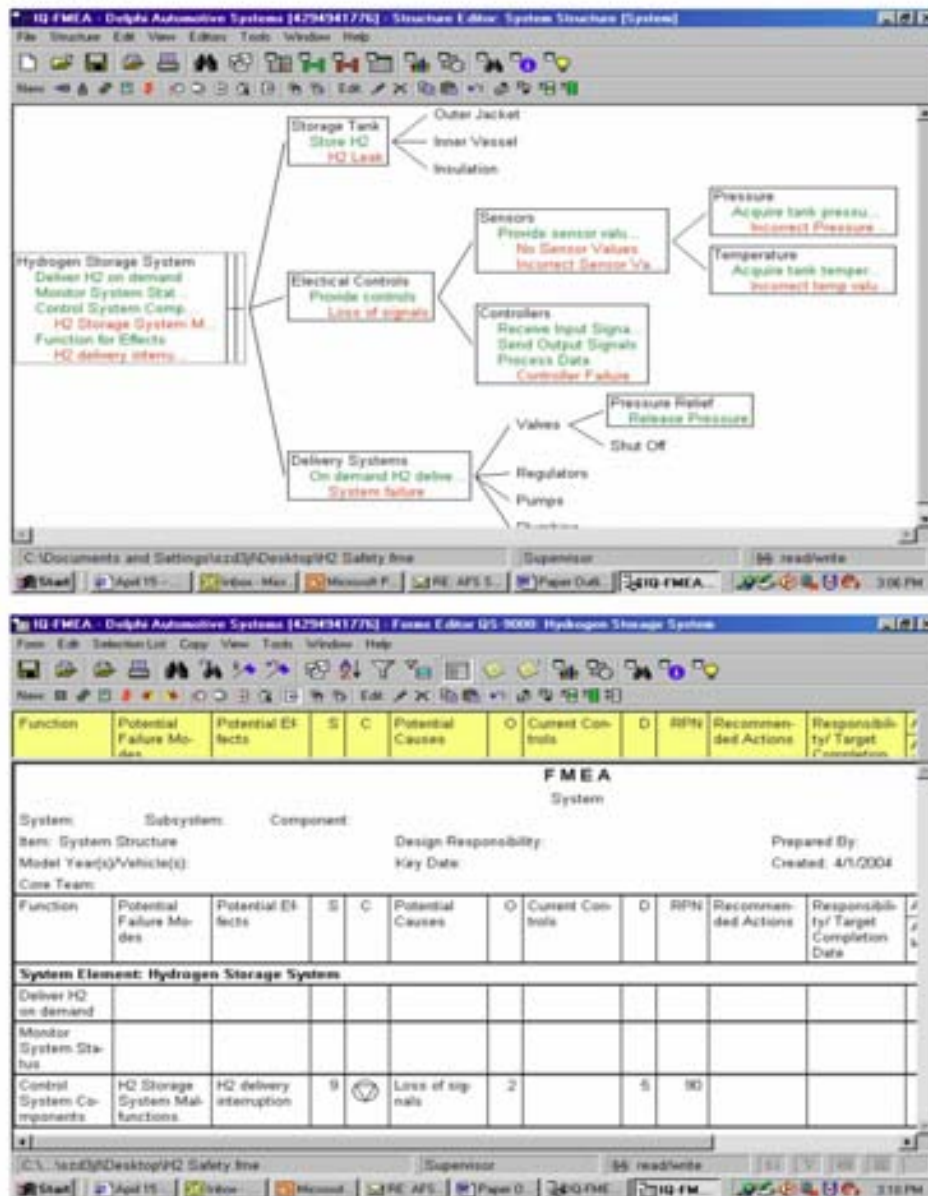
Sheet1 / Sheet2 / Sheet3

Start Inbox Declin Delphi Micro... Term Paper Micro...

9:15 AM

Hydrogen Safety – Example of Preliminary Hazard Analysis (PHA)

APPENDIX D



Hydrogen Safety – Preliminary Failure Mode and Effects analysis (FMEA) Examples

10.17. Ατυχήματα Υδρογόνου, Βάση δεδομένων.



Status of WP5- The **H**ydrogen **I**ncident and **A**ccident **D**atabase

Update 13 December 2005

Christian Kirchsteiger, EC – DG JRC
christian.kirchsteiger@jrc.nl

Ana Vetere, EC – DG JRC
ana.vetere@jrc.nl

Espen Funnemark, DNV (N)
espen.funnemark@dnv.com



HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian



Scope – short recap

- ❖ Software development:
 - ❖ Development of HIAD application
 - ❖ HIAD located on JRC server with direct link to HySafe website
 - ❖ Fully developed HIAD application user interface available by 1 May 2006
- ❖ Initial Populating of HIAD (historical events):
 - ❖ DNV and JRC
 - ❖ HySafe partners and actual "risk owners" (e.g. industry)
 - ❖ To be completed by 1 September 2006
- ❖ Plan for continuous operation after 01/09/06 – new entries



HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian

Partners & Efforts	
Partner	Man Months

DNV	4.5
JRC	7
HSE/HSL	0.2
INASMET	
UNIP	
TNO	
FZK	
WUT	
INERIS	
Air Liquide	0.5
All	13.4

HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian

Project plan			
Task	Deliverable	Responsibility	Deadline
Develop HIAD application	Draft software, incl. backup/documentation management system	JRC-DMD	Before 1 May 2006
	β test (Data Entry)	JRC-DMD	October 2005
	Verification of β version (Data Entry)	JRC	Depending on when data will start arriving (ideally end of November)
	β test (Data Retrieval)	JRC-DMD	End January 2006
	Verification β version (Data Retrieval)	JRC/DNV	Early March 2006
	1 st HIAD release to wider audience (HYSAFE + DOE?)	JRC-DMD	1 May 2006

HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian

Status and progress vs Project Plan			
Task	Deliverable	Status	Project plan
Develop HIAD application	Draft software, incl. backup/documentation management system	Started - Work in progress	1 May 2006
	β test (Data Entry) (with "dummy" data)	October 2005	October 2005
	Verification of β version (Data Entry)	Data from partners did not arrive	Depending on when data will start arriving (ideally end of November)
	β test (Data Retrieval)	Started - Work in progress	End January 2006
	Verification β version (Data Retrieval)	Early March 2006	Early March 2006
	1 st HIAD release to wider audience (HYSAFE + DOE?)	May 2006	May 2006

HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian

Project plan			
Task	Deliverable	Responsibility	Deadline
Prepare and agree a maintenance (bug fixing, upgrading, etc.) plan with developer	Maintenance plan	DNV, JRC	t.b.d. (for phase after 1 September 2006)
Develop user feedback system	Log system on user experience & feedback	JRC-DMD	t.b.d. (for phase after 1 September 2006)
Prepare necessary documentation to assure proper operation and use and consistency in the data	User Manual, integrated in HIAD application	DNV	Continuous until 1 September 2006
User Support	List of contact points with names and responsibilities published in HIAD portal	JRC-DMD (access & sw), DNV/JRC (techn)	Before 1 September 2006
Develop news service	Popup on website + email alert to user-group	JRC	t.b.d. (for phase after 1 September 2006)
Develop mechanism for periodical evaluation of contents	Statistical reports, technical papers	DNV, JRC	- 1 st statistical report by 1 September 2006; - long term / periods t.b.d.
Maintenance / update of website contents (apart from data as such)	Continuously updated website	JRC, DNV	Continuous

HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian



Status on future collaboration with US Department of Energy (DOE)

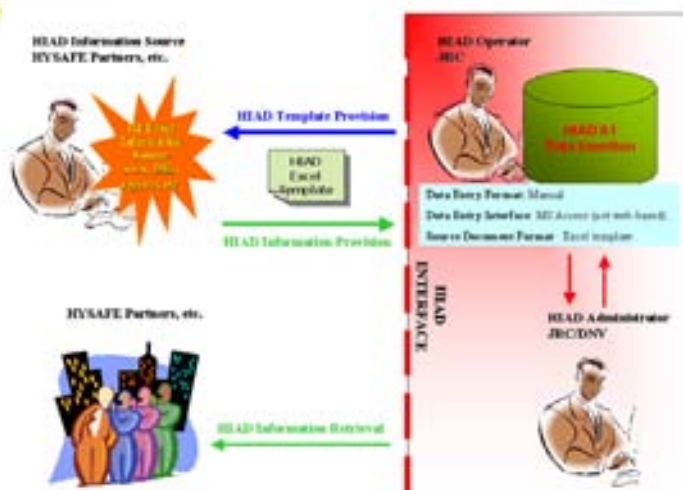
- ❖ DOE is currently developing their own H2 database based on D22 - web-based application, no restrictions w.r.t. accessibility
- ❖ When the development is progressing, DOE will send us comments on our HIAD structure as well as their data collection form for us to comment on
- ❖ Database containing some 30 historical H2 events will be available on the Web by spring 2006 and open to public access (AND HIAD!)
- ❖ Intention is to develop a cooperation under the existing DOE-EC Framework Agreement & IPHE – [still valid](#)



HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian



HIAD Process



HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian



HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian



HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian



1	EVENT	07/12/2005 14:54:05	07/12/2005 14:54:05	Form
2	EVENT_VERSION	06/12/2005 9:00:46	30/11/2005 16:08:02	Form
3	LOCATION_DESCRIPTION	07/12/2005 0:24:41	05/12/2005 23:36:56	Form
4	LOCATION_DESCRIPTION_CONFINED	06/12/2005 9:05:47	05/12/2005 23:58:20	Form
5	LOCATION_DESCRIPTION_OPEN	07/12/2005 0:24:39	06/12/2005 0:02:54	Form
6	LOCATION_DESCRIPTION_SEMI_CONFINED	06/12/2005 9:06:01	06/12/2005 0:40:16	Form
7	OPERATION_PHASE	06/12/2005 13:50:23	06/12/2005 13:39:52	Form
8	SCENARIOS	06/12/2005 9:04:49	05/12/2005 20:16:37	Form



HySafe Coordination Committee Meeting no. 8, December 13, 2005, INASMET San Sebastian



The screenshot displays the HIAD Admin interface within the ACCESS system. On the left, there is a sidebar menu with categories like 'PERSONNEL', 'VEHICLES', 'EQUIPMENT', and 'SCENARIOS'. The main area contains a form with multiple sections, including 'PERSONNEL DETAILS', 'VEHICLE DETAILS', and 'EQUIPMENT DETAILS'. Each section has several input fields and dropdown menus. At the top of the form, there are tabs for 'PERSONNEL', 'VEHICLES', and 'EQUIPMENT'. The bottom of the screen shows a status bar with the text 'Access 2005'.





HIAD – Web Application

Version: 0.0.0.0 - 10/10/2008

HIAD - The Intelligent Accident and Accident Database (HIAD)

Welcome to the HIAD website. This is the public version of the HIAD database, which will be updated in Nov 2009.

HIAD, the Intelligent Accident and Accident Database, is part of the EU funded network of excellence, **HySa**, under the Sixth Framework Research Programme. **HySa** aims to contribute to the safe transition towards a more sustainable development in Europe by facilitating the safe introduction of intelligent technologies and applications. **HySa** is a consortium of 20 partner organisations, which make-up a multi-national and multi-disciplinary environment.

HIAD is part of Work Package 5, which is coordinated by Car Safety Centre and the Institute for Change in Policy, UK, at the European Commission's Joint Research Centre.

HySa

The **HySa** network of excellence aims to provide the development of an integrated, competitive, scientific and industrial community in Europe capable of jointly addressing the challenges presented by the development of an accident safety culture across Europe.

A dedicated network for collection and dissemination of accident and incident information related to the production, transport, distribution and use of hydrogen is being established. The network aims at developing common methodologies and tools for data collection to ensure consistency in the database. Furthermore, the network defines the structure of the database for storage of the data. It is recommended that the database should hold information of both accidents (i.e. any undesired phenomenon which gives rise to fatalities, ill health or injury, damage to property, plant, equipment or the environment, production losses or financial losses and systems (i.e. all undesired incidents and near-misses which could potentially have caused accidents).

The database would be used to integrate with information in a risk communication tool and assist in risk management. It will provide an opportunity to track performance, learn from mistakes, learn and share's good practice management systems and risk control. In addition, having access to a common database with input from a large number of data providers will support the overall understanding and learn to reduce risk. Information generated by the database will be made available to the community (i.e. for example, general public, researchers, quality providers and stakeholders for traffic and safety, training documents etc). To the degree possible, be offered in further documents of format of design, description and use of **HIAD**. The above information will be provided to the public.

The development of a fast, reliable and easily accessible communication infrastructure for recording relevant data in **HIAD** is vital to the proper operation of a large network of excellence in hydrogen safety. The network is achieved through the intensive use of electronic communications (e.g. email, instant messaging) and of new IT technologies.

A number of the core partners are involved in these research developments and will share their best practice experience with the rest of the network. The development of **HIAD** from scratch to a platform and possibly beyond, is a critical task of the **HySa** network.

Copyright © 2008
HySa, 0.0.0.0, 10/10/2008, 10/10/2008, 10/10/2008

HyS



HIAD – Web Subscribe

Version: 0.0.0.0 - 10/10/2008

HIAD - The Intelligent Accident and Accident Database (HIAD)

You are now in the Web section of the HIAD website. This will be your online section for the management of your profile, along with some contact details of the HIAD coordinators.

Subscribe

In order to access and use the HIAD database, you are kindly asked to fill in the subscription form below. Please make sure to fill in the information requested for registration. You are required to fill in these sections with the web system. Once filled in, press the "Subscribe" button to request the activation of your profile within HIAD. You will receive an e-mail confirmation once you have been registered into HIAD.

User details:

* First name:

* Surname:

* E-mail address:

* Password:

* Confirm password:

Subscription details:

* First name:

* Last name:

* Organisation:

* Street:

* City:

* Postcode:

* Country:

* Phone:

* Fax:

* Email:

Please, note that entries marked with * are compulsory.



