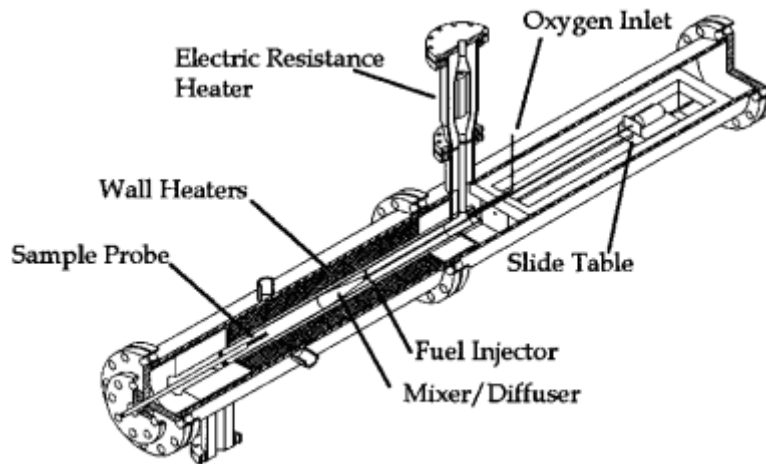


**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ –  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΚΑΥΣΗΣ



Διπλωματική εργασία

*Αριθμητική διερεύνηση καύσης υδρογόνου και αερίου σύνθεσης για εφαρμογές σε συστήματα καύσης και μετατροπής ενέργειας*

***Θεόδωρος Χριστοφορίδης***

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μαρία Φούντη

Αθήνα 2009

Σχήμα εξώφυλλου: Διάταξη λειτουργίας αντιδραστήρα εμβολικής ροής σύμφωνα με απεικόνιση των Mueller et al. (1999)

## **Πρόλογος**

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την αριθμητική διερεύνηση της καύσης του υδρογόνου και του αερίου σύνθεσης για εφαρμογές σε συστήματα καύσης και συστήματα μετατροπής ενέργειας. Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ετερογενών Μειγμάτων και Συστημάτων Καύσης του ΕΜΠ, και εντάσσεται στα πλαίσια των ερευνητικών δραστηριοτήτων του.

Η εργασία είναι διαρθρωμένη σε τέσσερα κεφάλαια. Το πρώτο εξ' αυτών παρουσιάζει τα προβλήματα που προκύπτουν από την ανεξέλεγκτη χρήση των ορυκτών καυσίμων, δηλαδή το ενεργειακό πρόβλημα και την περιβαλλοντική καταστροφή. Οι χρήσεις των υδρογονανθράκων ως αποκλειστικά καύσιμα μαζικής κατανάλωσης συνέβαλε στην ελάττωση των ποσοτήτων τους, γεγονός το οποίο έρχεται σε αντίκρουση με την ολοένα αυξανόμενη ζήτηση και την ανικανότητα αναπαραγωγής τους. Επίσης, λόγω της άνισης κατανομής των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων, δημιουργούνται διάφορες κοινωνικοπολιτικές αναταράξεις σε παγκόσμιο εύρος. Τέλος, από την κατανάλωση υδρογονανθράκων εκλύονται ρυπογόνες ουσίες οι οποίες ευθύνονται για το 'φαινόμενο του θερμοκηπίου' και την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη, καθώς και για την γενικότερη ρύπανση της ατμόσφαιρας και τις συνακόλουθες επιπτώσεις της στα οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία. Παρουσιάζονται οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, που ίσως αποτελούν την λύση στα προβλήματα αυτά. Ακόμα, λόγω της ανικανότητας αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, κρίνεται επιτακτική ανάγκη η ύπαρξη κάποιου μέσου αποθήκευσης. Επίσης, υπάρχει ανάγκη εναλλακτικού από τα ορυκτά καυσίμου για την χρήση του στα μέσα μεταφοράς. Τις ανάγκες αυτές εξυπηρετεί το υδρογόνο που αναφέρεται στο κεφάλαιο αυτό και περιγράφεται εκτενέστερα στο δεύτερο κεφάλαιο. Όμως, λόγω του μεγάλου κόστους παραγωγής καθαρού υδρογόνου και εφόσον η ηλεκτρόλυση επιφέρει ακόμα μικρές αποδόσεις, εξετάζεται η χρήση του υδρογόνου ως μίγμα με το μονοξειδίο του άνθρακα. Το μίγμα αυτό είναι γνωστό ως αέριο σύνθεσης (synthesis gas) και αναφέρεται στο πρώτο κεφάλαιο ενώ περιγράφεται εκτενέστερα στο τρίτο κεφάλαιο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου, τα κόστη από μια 'οικονομία υδρογόνου', οι δυνατές χρήσεις του υδρογόνου, η αποθήκευση και η μεταφορά του. Εντοπίζονται πολλές μέθοδοι παραγωγής οι οποίες δεν είναι ακόμα αποδοτικές. Στη συνέχεια περιγράφονται τα κόστη του υδρογόνου στην εφαρμογή του ως καύσιμο. Ακολουθούν οι εφαρμογές του σε κυψέλες καυσίμου και έπειτα περιγράφονται τα κόστη της εφαρμογής τους σε μηχανές όπου αποδεικνύεται ότι δεν εξασφαλίζουν οικονομική βιωσιμότητα. Τέλος, περιγράφονται οι μέθοδοι αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου όπου διαπιστώνεται ότι δεν είναι ακόμα ικανή η αποθήκευση και η μεταφορά του υδρογόνου χωρίς την κατανάλωση μεγάλων ποσών ενέργειας. Μοναδική επιτυχία ίσως αποτελεί η μεταφορά του σε αέρια μορφή, κάτι που βρίσκεται ήδη σε εφαρμογή αλλά σε μικρό εύρος λόγω του υψηλού κόστους για τον εξοπλισμό που απαιτείται.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση του αερίου σύνθεσης. Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης εστιάζεται αποκλειστικά στην χρήση αεριοποιητών καθώς αποτελούν την κύρια μέθοδο παραγωγής. Αναλύονται τα διάφορα είδη αεριοποιητών και η κατάσταση στην σημερινή παραγωγή αερίου σύνθεσης. Στην συνέχεια, αναλύεται η χρήση του αερίου σύνθεσης ενώ δίνεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο θέμα της χρήσης του στην παραγωγή ενέργειας. Σημαντική είναι η εισαγωγή του αερίου σύνθεσης σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου με αεριοποιητή (Integrated Gasification Combined Cycle - IGCC), τα οποία επιτυγχάνουν καλύτερους βαθμούς απόδοσης καθώς και μειωμένες εκπομπές ρύπων. Ακόμα, περιγράφονται σύγχρονες τεχνολογίες χρήσης του σε συστήματα παραγωγής ισχύος και μετατροπής ενέργειας. Τέλος, γίνεται μια αναφορά στην δυνατότητα εισαγωγής συστημάτων IGCC στην ελληνική αγορά και στα οφέλη που θα αποκομίζονταν.

Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει το υπολογιστικό μέρος της εργασίας. Τονίζεται η σημαντικότητα της μελέτης της θεμελιώδους χημικής κινητικής που περιλαμβάνει το υποσύστημα με τα στοιχεία H, O, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και CO. Στην συνέχεια, περιγράφονται οι πιο σύγχρονοι μηχανισμοί οι οποίοι είναι ικανοί να προσομοιώσουν με μεγάλη ακρίβεια την οξείδωση μιγμάτων H<sub>2</sub>/CO. Έπονται οι προσομοιώσεις με την χρήση τριών από αυτούς τους μηχανισμούς αυτούς σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (plug flow reactor) και προσδιορισμοί του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης για διάφορες συνθήκες και συγκρίνονται με δεδομένα πειραμάτων. Οι υπολογισμοί που πραγματοποιούνται με βάση τα παραπάνω πειράματα γίνονται με την χρήση του εμπορικού υπολογιστικού πακέτου χημικής κινητικής CHEMKIN 4.1 με την βοήθεια ειδικών χημικών μηχανισμών. Κατόπιν, γίνεται ανάλυση ευαισθησίας για έναν από τους μηχανισμούς προκειμένου να ερευνηθούν οι δυνατότητες βελτίωσης του μηχανισμού για συγκεκριμένες συνθήκες.

## ***Introduction***

The present diplomatic thesis refers on arithmetical investigation of hydrogen combustion and synthesis gas combustion systems and energy conversion systems. This thesis was supervised in the laboratory of Heterogeneous Mixtures and Combustion Systems in the Technical University of Athens (Zografou Campus).

This thesis consists of four units. In the first unit, the problems that occur from the mismanagement of fossil fuels are presented, the energy crisis and the environmental disaster. Using hydrocarbons as the exclusive mass production fuels resulted in their quantity abatement, something that comes against the growing demand and the inability to reproduce them. Furthermore, due to the unequal existence of fossil fuels between regions, many social and political controversies have occurred. Finally, the hydrocarbon combustion is responsible for the emissions of many contaminants and gases that result in the greenhouse effect and the global increase of the temperature of the planet, and the whole pollution that accounts for the deterioration of ecosystems and the destructive effects in human's health. The renewable energy sources are presented, which would be the solution to the problems discussed above. In addition, due to the inability to store the power that comes from the renewable sources, a mean of storing this power is needed. Apart from that, an alternative fuel is required in order to cease the use of fossil fuels. These demands are provided by the hydrogen which is discussed to a great extent. However, due to the great costs of producing pure hydrogen and as the procedure of electrolysis is not effective enough, the use of hydrogen in combination with carbon monoxide is examined. This combination is known as synthesis gas (syngas) and is studied in this thesis.

In the second unit the procedures of producing hydrogen, the costs of a 'hydrogen economy', the possible applications, the storage systems and the transportation of hydrogen are discussed. A number of methods for producing hydrogen are provided, most of which are not effective enough. Afterwards, the costs of using hydrogen as fuel are provided. Its main application, the fuel cells is observed and the cost of introducing the fuel cells to engines proves that is not a mature enough technology for mass production. Finally, the means of storing and transporting hydrogen are presented, which provides the evidence that the storage and the transportation of hydrogen is not achieved without the consumption of great amounts of power. The only successful means of transport is in gas form, something that is already utilized but not widely due to the great costs needed.

In the third unit an extensive examination of synthesis gas is provided. The production of synthesis gas is totally focused in the gasification processes which are the basic method of production. The different types of gasifiers and the present situation in the production of synthesis gas are demonstrated. Moreover, the use of synthesis gas is described with great importance given in the process of power production. The introduction of synthesis gas in Integrated Gasification Combined Cycle systems (IGCC) is of great importance, in virtue of their good efficiencies as power production systems and the fact that fewer emissions are exerted. Furthermore, other state of the art applications in the field of power production and power conversion are discussed. Finally, a citation of the possible introduction in the Greek energy market and its benefits are provided.

The computational part of the thesis is included in the fourth part. Great weight is given in the study of the basic chemical kinetics that include the submechanism with the species H, O, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CO. Afterwards, the most modern mechanisms for simulating with great accuracy H<sub>2</sub>/CO system oxidation is provided. In addition, simulations of three of these mechanisms in plug flow

reactors and assessments of ignition delay times are presented. These simulations are made in different case and are validated with experimental data. Computational data is provided by the use of the chemical kinetics computational package CHEMKIN 4.1. Furthermore, sensitivity analysis in one of these mechanisms is provided in order to investigate possible enhancement of the mechanism in specific cases.

## ***Ευχαριστίες***

*Ο δρόμος για την επιτυχία, οποιουδήποτε μεγέθους, είναι μακρύς και δεν πραγματοποιείται χωρίς την βοήθεια των διπλανών μας. Ευχαριστώ πολύ την οικογένεια μου που με στηρίζει και είναι πάντα στο πλευρό μου. Για την πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας, ευγνωμονώ την κυρία Φούντη και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Καύσεως και Ετερογενών Μιγμάτων, που με το φιλικό περιβάλλον που προβάλλουν, καθώς και με την υποστήριξη τους έκαναν την πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας εφικτή και ευχάριστη. Τέλος, ευχαριστώ τους καθηγητές που θέλησαν να μεταβιβάσουν γνώση σε εμένα και τους συμφοιτητές μου.*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	3
Πρόλογος σε αγγλική γλώσσα	5
Ευχαριστίες	7
Περιεχόμενα	8
Κατάλογος Σχημάτων	11
Κατάλογος Πινάκων	12
Κεφάλαιο Πρώτο – Το ενεργειακό πρόβλημα	
Εισαγωγή	15
1.1 Τα προβλήματα	16
1.2 Εναλλακτικές - Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	20
1.3 Το υδρογόνο	23
1.4 Το αέριο σύνθεσης	24
Κεφάλαιο Δεύτερο – Το υδρογόνο	
Εισαγωγή	25
2.1 Η παραγωγή του υδρογόνου	26
2.1.1 Ηλεκτρόλυση	28
2.1.2 Αναμόρφωση με ατμό	30
2.1.3 Μερική οξείδωση	31
2.1.4 Αυτόθερμη αναμόρφωση	32
2.1.5 Εσωτερική και εξωτερική αναμόρφωση	33
2.1.6 Έμμεση εσωτερική αναμόρφωση	33
2.1.7 Άμεση εσωτερική αναμόρφωση	33
2.1.8 Παραγωγή υδρογόνου με πυρόλυση ή θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων	34
2.2 Τα κόστη του καυσίμου υδρογόνου	34
2.3 Χρήση του υδρογόνου – Κυψέλες καυσίμου	40
2.3.1 Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM)	41
2.3.2 Η φωσφορική κυψέλη καυσίμου (PAFC)	41
2.3.3 Η κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (MCFC)	42
2.3.4 Η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)	42
2.3.5 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου	43
2.3.6 Κυψέλες καυσίμου κατευθείαν μεθανόλης	43
2.3.7 Κυψέλες αναγεννωμένου (ανακυκλωμένου) καυσίμου	44
2.3.8 Βιολογικές κυψέλες καυσίμου	44



2.3.9 Κυψέλες μετάλλου/αέρα	44
Μηχανές κυψελών καυσίμου – Κόστη και αποδόσεις	45
2.4 Αποθήκευση υδρογόνου	46
2.4.1 Αέριο υψηλής πίεσης	48
2.4.2 Υγρή μορφή	49
2.4.3 Μεταλλικά υδρίδια	50
2.4.3.1 Σπάνια γήινα υδρίδια	50
2.4.3.2 Αλκαλικά γήινα υδρίδια	50
2.4.4 Άλλες μέθοδοι αποθήκευσης	52
2.4.3.1 Απορρόφηση άνθρακα	52
2.4.3.2 Υαλώδη μικροσφαιρίδια	52
2.4.3.3 Οξειδωση του Σιδήρου	52
2.5 Μεταφορά Υδρογόνου	53
2.5.1 Μέσω σωληνώσεων	53
2.5.1.1 Μεταφορά υδρογόνου σε αέρια μορφή	53
2.5.1.2 Μεταφορά υδρογόνου σε υγρή μορφή	53
2.5.2 Μεταφορά υδρογόνου με μέσα	54
2.5.2.1 Μεταφορά αερίου υδρογόνου	54
2.5.2.2 Μεταφορά υγρού υδρογόνου	54

## Κεφάλαιο Τρίτο – Το αέριο σύνθεσης

3.1 Παραγωγή αερίου σύνθεσης	55
3.1.1 Αεριοποίηση	55
3.1.2 Η κατάσταση στην παγκόσμια παραγωγή αερίου σύνθεσης	62
3.2 Χρήση Αερίου σύνθεσης	63
3.2.1 Γενικές χρήσεις	63
3.2.2 Χρήση στην παραγωγή ενέργειας	65
3.2.2.1 Χρήση σε αεριοστροβίλους	65
3.2.2.2 Χρήση σε παλινδρομικές μηχανές	66
3.2.2.3 Χρήση σε κύκλους οξυγόνου (Oxy-fuel cycles)	68
3.2.2.4 Χρήση σε χημικούς βρόχους (chemical looping)	70
3.2.2.5 Χρήση σε κυψέλες καυσίμου	73
3.3 Δυνατότητα εισαγωγής συστημάτων στην Ελλάδα	74

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Υπολογιστική διερεύνηση καύσης H<sub>2</sub>/CO

Εισαγωγή	75
4.1 Μηχανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν	76
4.2 Περιγραφή των μηχανισμών	78
4.2.1 Mueller et al. (1999)	78
4.2.2 Li et al. (2004)	79
4.2.3 O' Connaire et al. (2004)	79

4.2.4 Konnov et al. (2008)	80
4.2.5 Davis et al. (2004)	80
4.2.6 Saxena and Williams (2005)	81
4.3 Υπολογισμοί σε PFR	81
Περιπτώσεις 1,2,3,4	85
Περιπτώσεις 5,6,7,8,9	88
Περιπτώσεις 10 & 11	93
Σχόλια υπολογισμών PFR	97
4.4 Ανάλυση Ευαισθησίας (Sensitivity Analysis)	98
Περίπτωση 9	99
Περίπτωση 11	101
Περίπτωση 13	103
Περιγραφή των αντιδράσεων με την μεγαλύτερη επιρροή	105
Αντίδραση $H+O_2=OH+O$	105
Αντίδραση $H_2O_2 + H = HO_2 + HO_2 + H_2$	106
Αντίδραση $OH + H_2 = HO_2 + H_2$	107
Αντίδραση $HO_2 + OH = H_2O + O_2$	108
Αντίδραση $H + O_2 + M = HO_2 + M$	109
Συμπεράσματα Ανάλυσης Ευαισθησίας	109
4.5 Υπολογισμοί Χρόνου Καθυστερήσης Ανάφλεξης (Ignition Delay Time )	109
4.5.1 Υπολογισμοί χρόνου καθυστέρησης σε μίγματα $H_2/O_2$	110
Περίπτωση 1	110
Περίπτωση 2	111
4.5.2 Υπολογισμός χρόνου καθυστέρησης σε μίγματα $H_2/CO/O_2$	111
4.6 Συμπεράσματα υπολογιστικού κεφαλαίου	112
Ελληνική βιβλιογραφία	117
Ξενόγλωσση βιβλιογραφία	117
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	122

## **Κατάλογος πινάκων**

Πίνακας 1.1 – Παγκόσμια ενεργειακή χρήση, EJ, 1970–2006.

Πίνακας 2.1 – Κατηγορίες κυλίνδρων αερίου υψηλής πίεσης

Πίνακας 3.1 – Χημεία αεριοποίησης και καύσης

Πίνακας 3.2 – Σύγκριση μεταξύ της καύσης και της αεριοποίησης

Πίνακας 3.3 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξυγονωμένους αεριοποιητές κινούμενης κλίνης

Πίνακας 3.4 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξειδωτικού αέρα αεριοποιητές κινούμενης κλίνης

Πίνακας 3.5 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξυγονωμένους αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Πίνακας 3.6 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξειδωτικού αέρα αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Πίνακας 3.7 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξυγονωμένους αεριοποιητές παρασυρμένης ροής

Πίνακας 3.8 - Τύποι αεριοποιητών

Πίνακας 4.1 – Χρησιμοποιηθέντες μηχανισμοί

Πίνακας 4.2 – Περιπτώσεις διαφορετικών συνθηκών των υπολογιστικών προσομοιώσεων σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR).

Πίνακας 4.3 – Μετατοπίσεις χρόνου των προσομοιώσεων

## Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2.1 – Συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου.

Σχήμα 2.2 – Τυπική διάταξη ηλεκτρόλυσης

Σχήμα 2.3 – Το αυξανόμενο κενό μεταξύ παραγωγής και ανακάλυψης κοιτασμάτων πετρελαίου

Σχήμα 2.4 – Τα μη χρηματοδοτούμενα κόστη για το υδρογόνο ανά χρονολογία και αριθμό οχημάτων με κυψέλες καυσίμου ανά πόλη.

Σχήμα 2.5 – Όγκος και βάρος αποθήκευσης για κάθε καύσιμο με 1.044.500 kJ αποθηκευμένη ενέργεια.

Σχήμα 4.1 – Ιεραρχική ακολουθία της οξειδωσης υδρογονανθράκων καυσίμων

Σχήμα 4.2 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01% H<sub>2</sub>, 0,52% O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 3,4 atm και θερμοκρασία 933K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.3 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01 % H<sub>2</sub>, 0,52% O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,55 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.4 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01 % H<sub>2</sub>, 0,52% O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.5 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 0,95 % H<sub>2</sub>, 0,49 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 3,02 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.6 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,29 % H<sub>2</sub>, 2,19 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 884 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.7 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,3 % H<sub>2</sub>, 2,21 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 889 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.8 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,32 % H<sub>2</sub>, 2,19 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 906 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.9 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,36 % H<sub>2</sub>, 2,24 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και

θερμοκρασία 914 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.10 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,36 % H<sub>2</sub>, 2,24 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.11 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 0,5 % H<sub>2</sub>, 0,52 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 935 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.12 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01 % H<sub>2</sub>, 1,5 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 943 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.13 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,18 % H<sub>2</sub>, 2,21 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.14 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,18 % H<sub>2</sub>, 0,61 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Σχήμα 4.15 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου στην αρχή του φαινομένου της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,36 % H<sub>2</sub>, 2,24 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 934 K.

Σχήμα 4.16 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50% της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,36 % H<sub>2</sub>, 2,24 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 934 K.

Σχήμα 4.17 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου στην αρχή του φαινομένου της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,01 % H<sub>2</sub>, 1,5 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 943 K.

Σχήμα 4.18 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου Την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50% της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,01 % H<sub>2</sub>, 1,5 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 943 K.

Σχήμα 4.19 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου στην αρχή του φαινομένου της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,18 % H<sub>2</sub>, 0,61 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K.

Σχήμα 4.20 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50% της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,18 % H<sub>2</sub>, 0,61 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K.

Σχήμα 4.21 – Σταθερά της αντίδρασης H+O<sub>2</sub>=OH+O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεγθέντες μηχανισμούς.

Σχήμα 4.22 – Σταθερά της αντίδρασης  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεχθέντες μηχανισμούς.

Σχήμα 4.23 – Σταθερά της αντίδρασης  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεχθέντες μηχανισμούς.

Σχήμα 4.24 – Σταθερά της αντίδρασης  $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεχθέντες μηχανισμούς.

Σχήμα 4.25 – Σταθερά της αντίδρασης  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεχθέντες μηχανισμούς.

Σχήμα 4.26 – Πειραματικές (σύμβολα) και υπολογιζόμενες (γραμμές) τιμές χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα 29,59 %  $\text{H}_2$ , 14,79 %  $\text{O}_2$  και 55,62 %  $\text{N}_2$  για πίεση 2,0 atm. Τα πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από τον Slack (1977).

Σχήμα 4.27 – Πειραματικές (σύμβολα) και υπολογιζόμενες (γραμμές) τιμές χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα 29,59 %  $\text{H}_2$ , 14,79 %  $\text{O}_2$  και 55,62 %  $\text{N}_2$  για πίεση 2,5 atm. Τα πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από τους Bhaskaran et al. (1973)

Σχήμα 4.28 – Πειραματικές (σύμβολα) και υπολογιζόμενες (γραμμές) τιμές χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα 0,05 %  $\text{H}_2$ , 1,00 %  $\text{O}_2$ , 12,17 %  $\text{CO}$  και 86,78  $\text{Ar}$  για πίεση 2,5 atm. Τα πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από τους Dean et al. (1978)

## Κεφάλαιο 1 – Το ενεργειακό πρόβλημα – μια θεώρηση

### Εισαγωγή

Για χιλιετίες η ζωή του *Homo sapiens* διατηρείται με την χρήση της ηλιακής ενέργειας: μέσω της φωτοσύνθεσης μας παρέχεται ενέργεια 2600 – 2800 kcal την ημέρα (10,9 – 11,8 MJ) μέσω της τροφής και διάφορων χημικών, φυσικών και βιολογικών διαδικασιών. Περίπου το 10-15% αυτής της ενέργειας —δηλαδή περίπου 400 kcal (1,6 MJ)— διατίθεται για την ημερήσια εργασία του. Η διεύρυνση του εγκεφάλου του έδωσε την δυνατότητα να επεκτείνει τις δραστηριότητες του σε περισσότερες διαδικασίες από αυτές που αποτελούσαν απαραίτητες για την διαβίωση του και την διάδοσή του. Άρχισε να εφεύρει και να δημιουργεί κάποια αντικείμενα που θα τον βοηθούν: τα εργαλεία. Έφτιαξε στέγη από ξύλο ή καλάμια, έπειτα έμαθε να χρησιμοποιεί την δύναμη του αέρα για την πρόωση σχεδίων, βαρκών και πλοίων, εκπαίδευσε ζώα όπως βοοειδή, άλογα και ελέφαντες για να συμβάλουν στην εργασία του. Ακόμα, ο άνθρωπος έχτισε τεράστια οικοδομήματα —όπως τις πυραμίδες — αλλά χρειάστηκε χιλιάδες ημέρες εργασίας από ανθρώπους ή σκλάβους. Όλη αυτή η ενέργεια προέρχεται ουσιαστικά από την ηλιακή ενέργεια.

Πριν 200 χρόνια ο *Homo sapiens* ανακάλυψε την ύπαρξη του κάρβουνου. Μια μικρή φτυαριά κάρβουνου (ας πούμε ένα κιλό) περιέχει περίπου 6000 – 7000 kcal ενέργειας καυσίμου (25 – 29 MJ), αρκετές φορές περισσότερο από την ενέργεια εργασίας των 400 kcal (1,6 MJ) που χρειάζεται ένας άνθρωπος σε μια ημέρα. Η ανακάλυψη αυτή ονομάστηκε “βιομηχανική επανάσταση”, λόγω των αποτελεσμάτων της στην παραγωγή παρά λόγω της αλλαγής που προκάλεσε στην κοινωνία. Η επανάσταση αυτή θα έπρεπε να ονομάζεται “ενεργειακή επανάσταση”. Πραγματικά, επιτεύχθηκε καινοτομία και δημιουργία αμέτρητων συσκευών τα οποία βοηθούν και διασκεδάζουν τον άνθρωπο.

Η ενεργειακή επανάσταση.

Σήμερα, η ποσότητα της ετήσιας ενέργειας που καταναλώνεται από ένα έθνος μετριέται με αριθμούς της τάξης του 15, σε μονάδες όπως Joules, BTU’s or kcal’s. Όσον αφορά την κατανομή, η κατανάλωση καυσίμου σε κάθε μια από τις αναπτυγμένες χώρες (π.χ. Αυστραλία, Βέλγιο, Γαλλία, Γερμανία, Ιαπωνία, Ρωσία, Ελβετία, Ηνωμένο Βασίλειο, ΗΠΑ) υπερβαίνει τα  $4,2 - 9 \times 10^{13}$  kcal (17 – 37 MJ) ανά εκατομμύριο κατοίκων ανά έτος. Αυτοί οι αριθμοί δεν φαίνονται να σημαίνουν τίποτα αν δεν τους συσχετίσουμε με τα ποσά ενέργειας της καθημερινής μας ζωής.

Οι ανωτέρω αριθμοί μετατρέπόμενοι σε μια συνεχόμενη προσφορά ενέργειας ανά ανθρώπινη μονάδα αντιστοιχούν σε 40-90 φορές την προσωπική τους ενεργειακή κατανάλωση (τροφή) διαθέσιμη για εργασία. Λαμβάνοντας υπ’ όψη μας την τεχνολογική απόδοση για ενεργειακή μετατροπή σε έργο των μηχανών σε σχέση με το ανθρώπινο σώμα να είναι διπλάσια, κάθε άνδρας,

γυναίκα και παιδί υποστηρίζεται από έργο ισοδύναμο με περισσότερους από 80-160 εργάτες ή σκλάβους.

Ουσιαστικά, η μετατροπή της απόδοσης της ενέργειας σε έργο από τις τεχνολογίες είναι περίπου 40–80% ενώ αυτό της μϊκικής ενέργειας είναι περίπου στο 10–15% για έναν σκληρά εργαζόμενο. Έτσι, το όφελος μας από την ενεργειακή επανάσταση αντιστοιχεί σε περίπου 120–500 σκλάβους ανά άτομο (άνδρα, γυναίκα και παιδί).

Οι μονάδες ενέργειας που καταναλώνει ο συνολικός ανθρώπινος πληθυσμός ανέρχονται σε τεράστιο αριθμό που συνεχώς αυξάνεται. Ο παγκόσμιος πληθυσμός έχει πολλαπλασιαστεί κατά 2,4 φορές τα τελευταία 50 χρόνια.

Στην νέα χιλιετία, ο *Homo sapiens* έρχεται κατά μέτωπο με μια δραματική αλλαγή στο μέγεθος και στην φύση των τεχνολογικών και κοινωνικών προκλήσεων για το μέλλον του. Στα μέσα του 1900 εμφανίστηκε μια ανησυχία για τις ‘περιβαλλοντικές συνέπειες’ του εδάφους, των υδάτων, της ατμόσφαιρας και του κλίματος από την κατανάλωση από την ανθρώπινη κοινωνία μιας όλο και περισσότερων ποσοτήτων ορυκτών πηγών ενέργειας.

Έπειτα, η γεωλογική επιστήμη έχει γίνει ικανή ώστε να μπορεί να υπολογίσει τα μεγέθη των ορυκτών πηγών ενέργειας, του αερίου, του πετρελαίου και του άνθρακα. Τα νούμερα αυτά είναι εντυπωσιακά μεγάλα. Αλλά άρχισε να εμφανίζεται μια εικόνα όσον αφορά την περιορισσιμότητα τους. Τώρα, συσχεσιμότητα που να έχει σημασία με τα νούμερα για την ανθρωπότητα υπάρχει μόνο όταν αυτά τα μεγάλα μεγέθη διαιρεθούν από τα αντιστοίχως μεγάλα ετήσια μεγέθη και τους μεγεθυνόμενους ρυθμούς της κατανάλωσης ενέργειας. Η περίοδος των εναπομεινάντων ετών επαρκής προσφοράς φαίνεται να προσεγγίζει την τάξη χρόνου μιας ανθρώπινης ζωής, δηλαδή τα 75 χρόνια. Επομένως προκύπτει μια νέα πρόκληση της συνέχειας της μέχρι τώρα μη προσδοκώμενης αμφιλεγόμενης από άποψη προσφοράς μελλοντικής ενέργειας για την κοινωνία (P.B. Weisz, 2009).

## 1.1 Τα προβλήματα

Δύο ερωτήματα μεγάλης σημασίας απασχολούν το ενεργειακό μέλλον του 21<sup>ου</sup> αιώνα: πόση ενέργεια θα καταναλώνουμε το χρόνο, και ποιες πηγές ενέργειας θα χρησιμοποιούμε; Οι απαντήσεις σε αυτά τα ερωτήματα δεν είναι σίγουρα. Το 2006, η συνολική παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση ήταν 493 EJ. (EJ  $\frac{1}{4}$  exajoule =  $\frac{1}{4}$  10<sup>18</sup>J.) Στον πίνακα 1.1 φαίνεται η συνολική παγκόσμια πρωτογενής ενέργεια από το 1970 μέχρι το 2006, στο οποίο φαίνεται η σταθερή αύξηση στην χρήση ενέργειας για αυτήν την περίοδο, και την πρόσφατη επαναφορά της μεγάλης αύξησης της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων.



Ενεργειακή πηγή	1970	1980	1990	2000	2006
Ανθρακας	64,2	75,7	93,7	98,2	129,4
Πετρέλαιο	94,4	124,6	136,2	148,9	162,9
Φυσικό αέριο	38,1	54,9	75,0	91,8	107,8
Ορυκτά καύσιμα	196,7	255,1	305,0	339,0	400,1
Πυρηνική	0,7	6,7	19,0	24,5	26,6
ΑΠΕ	29,4	37,6	48,5	55,6	66,2
Συνολική ενέργεια	216,8	299,5	372,4	419,0	492,9
Ορυκτά %	90,7	85,2	81,9	80,9	81,2

Πίνακας 1.1 – Παγκόσμια ενεργειακή χρήση, EJ, 1970–2006.

Πόση ενέργεια θα χρειαστούμε στο μέλλον; Ένα πιο δίκαιο παγκόσμιο ενεργειακό μέλλον θα απαιτούσε μειώσεις στις ήδη υπάρχουσες διαφορές που υπάρχουν στην κατά κεφαλή ενεργειακή κατανάλωση. Ανάμεσα στις χώρες με υψηλό εισόδημα, το 2004 η Ιταλία είχε την μικρότερη κατά κεφαλήν κατανάλωση στα 132,7 GJ . (GJ = gigajoule =  $10^9$ J). Από την άλλη, ο μέσος πληθυσμός σε όλο τον κόσμο το 2050 εκτιμάται στα 9191 εκατομμύρια. Έτσι, εάν η ενέργεια χρησιμοποιείται σε αυτό τον ρυθμό, η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας θα είναι 1220 EJ. Αυτό το μέγεθος είναι παρόμοιο με τη μέγιστη εκτίμηση των Riahi et al. (2007) που ανέρχεται στα 1173 EJ το έτος 2050. Διάφοροι άλλοι ερευνητές παρουσιάζουν παρόμοια σενάρια με εκτιμήσεις στα 1000 EJ ή περισσότερη πρωτογενής ενέργεια για το 2050, με προβλέψεις για περισσότερα ακόμα ποσά στην πορεία του αιώνα.

Λόγω των διάφορων σημαντικών παραμέτρων που αντιμετωπίζουμε λόγω μεγάλης ενεργειακής χρήσης, πρέπει να σχεδιαστεί ένα παγκόσμιο προφίλ χαμηλότερης ενεργειακής κατανάλωσης. Η ενεργειακή διατήρηση που χρειάζεται μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους: με αύξηση της απόδοσης της τεχνολογίας των συστημάτων ενεργειακής κατανάλωσης, ή με λιγότερη χρήση των συσκευών κατανάλωσης ενέργειας. Σε μια πρόσφατη μελέτη εκτιμάται ότι για το σενάριο των '2° C', η παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας το 2050 πρέπει να διατηρηθεί στα 422 EJ, δηλαδή σε ποσό μικρότερο από το σημερινό.

Στο παρόν ενεργειακό σύστημα κυριαρχεί η χρήση των ορυκτών καυσίμων, και οι επίσημες προβλέψεις που περιγράφονται δεν πρόκειται να σημειώσουν αλλαγές πριν το 2030. Μια σημαντική ερώτηση είναι για πόσο καιρό αυτές οι προβλέψεις με συνθήκες χωρίς τροποποιήσεις θα συνεχίζονται χωρίς να βρίσκονται αντιμέτωπες με παραμέτρους όπως περιορισμένα αποθέματα ορυκτών καυσίμων, ή διάφορα περιβαλλοντικά προβλήματα για την καύση τους, περιλαμβάνοντας όχι μόνο κλιματική αλλαγή από τις εκπομπές CO<sub>2</sub> και μεθανίου, αλλά επίσης και για προβλήματα μόλυνσης του αέρα. Η Ένωση για την Μελέτη της Αιχμής του Πετρελαίου [Association for the Study of Peak Oil – ASPO (2008)] προβλέπει ότι η συνδυασμένη παγκόσμια ετήσια παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου (ακόμα και αυτό που προέρχεται από μη συμβατικές πηγές) θα

φτάσει σε ένα μέγιστο περίπου το 2010 στα περίπου 290 EJ (47,5 δισεκατομμύρια ισοδύναμα βαρέλια πετρελαίου), πριν πέσει σε περίπου 245 EJ το 2030 και 140 EJ το 2050. Η συνδυασμένη παραγωγή τους ήταν 271 EJ το 2006. Η παραγωγή πετρελαίου δεν έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Επιστήμονες ισχυρίζονται ότι το περισσότερο από τις προμήθειες πετρελαίου και αερίου προέρχονται από μεγάλες σε έκταση περιοχές που τώρα έχουν πια παλιώσει, καθώς και από περιοχές που είναι μεν καινούργιες είναι όμως μικρές σε έκταση.

Όσον αφορά τον άνθρακα, το Ομάδα Επίβλεψης Παρακολούθησης Ενέργειας [Energy Watch Group – EWG (2007)] της Γερμανίας προβλέπει ότι αν συνεχιστούν οι πρόσφατες συνθήκες, η παγκόσμια παραγωγή θα παρουσιάσει μέγιστο περίπου το 2025, στα περίπου 152 EJ, σε σύγκριση με τα επίπεδα των 129 EJ το 2006. Μέχρι το 2050, η παραγωγή δεν θα είναι πολύ μικρότερη από το 2025, αλλά από το 2100 η μελέτη της EWG προβλέπει θα έχει πέσει στα περίπου μισά επίπεδα από το 2006. Για τα συνολικά ορυκτά καύσιμα, η παραγωγή το 2006 ήταν 400 EJ. Συνδυάζοντας τις προβλέψεις των ASPO και EWG, το μέγιστο της παραγωγής μπορεί να προκύψει ακόμα και το 2020 στα περίπου 423 EJ, και το 2050 μπορεί να έχει πέσει στα 286 EJ. Οι μελετητές της EWG επισημαίνουν ότι η μέγιστη παραγωγή άνθρακα στην Κίνα, τον μεγαλύτερο σε παραγωγή, θα καθορίσει τον χρονικό ορίζοντα της παγκόσμιας μέγιστης παραγωγής. Έτσι, οι προβλέψεις αυτές βρίσκουν ανταπόκριση από πρόσφατη κινέζικη έρευνα η οποία προβλέπει μέγιστη παραγωγή άνθρακα στην Κίνα να πραγματοποιείται μεταξύ του 2025 και του 2032.

Φυσικά πολλές εκτιμήσεις προβλέπουν πολύ περισσότερη χρήση ορυκτών καυσίμων για το μέλλον. Αυτές αντιθέτως βασίζονται σε υπολογισμούς των ανακτήσιμων αποθεμάτων (και μελλοντικών προσθηκών στα αποθέματα) οι οποίοι είναι πολύ πιο αισιόδοξοι από αυτούς που αναφέρθηκαν ήδη. Είναι επίσης πολύ πιο αισιόδοξοι όσον αφορά τον ρυθμό της τεχνολογική προόδου και της ετήσιας παραγωγής από μη συμβατικές πηγές, όπως είναι πετρέλαιο από πίσσα και φυσικό αέριο από κοιτάσματα άνθρακα (coal seams). Δύο επιτροπές ενέργειας, , το Διεθνές Ενεργειακό Πρακτορείο [(International Energy Agency – IEA (2006)] και η Διαχείριση Ενεργειακών Πληροφοριών των Η.Π.Α. [(US Energy Information Administration – EIA (2007)], έχουν πρόσφατα προβλέψει την συνολική πρωτογενή ενεργειακή χρήση και την σύνθεση της μέχρι το 2030. Για το 2050, προβλέψεις είναι διαθέσιμες από την Ευρωπαϊκή Κομισιόν στο World Energy Technology Outlook\_\_2050 (WETO) του 2006, και μια μελέτη 2007 IEA. Μια IEA αναφορά προβλέπει μια χρήση ορυκτών καυσίμων στα 638 EJ και η IEA στα 563 EJ για το 2030, παρόμοια με την πρόβλεψη του WETO 564 EJ για το 2030, αυξάνοντας σε 660 EJ το 2050.

Έως τώρα, έχει υποθεθεί ότι εάν χρειάζεται, τα αποθέματα θα παραχθούν με τον μέγιστο ρυθμό, περιοριζόμενα από γεωλογικούς παραμέτρους, την οικονομία και πρακτικές βελτίωσης καλών εδαφών. Αλλά οι χώρες που εξάγουν καύσιμα μπορούν να αποφασίσουν να μειώσουν την ετήσια παραγωγή τους σε επίπεδα πολύ μικρότερα από το μέγιστο, ακόμα και αν τα αποθέματα είναι ακόμα μεγαλύτερα από τις πιο αισιόδοξες εκτιμήσεις της ASPO. Μειώνοντας τις εξαγωγές θα βοηθούσε παράλληλα να μεγιστοποιήσουν τα συνολικά έσοδα και να κρατήσουν αποθέματα για τις επόμενες γενιές. Τέτοιες μειώσεις μπορούν επίσης να συμβούν από κάποια βλάβη στις

εγκαταστάσεις, είτε από ανθρώπινους ή φυσικούς παράγοντες. Για παράδειγμα, ο τυφώνας Κατρίνα το 2005 δημιούργησε σημαντικές βλάβες σε εγκαταστάσεις πετρελαίου στον Κόλπο του Μεξικού.

Τα κοιτάσματα πετρελαίου στο μέλλον θα χρειαστεί να προέλθουν από μη συμβατικές πηγές όπως πετρελαϊκά κοιτάσματα (oil sands), θαλάσσιοι βυθοί υψηλού βάθους and πετρελαϊκές πηγές σε πολικά κλίματα. Τα καναδικά oil sands αποτελούν ένα τεράστιο κοιτάσμα καλύπτοντας 141.000 km<sup>2</sup> με εκτιμώμενα 1,7 τρισεκατομμύρια βαρέλια (10,400 EJ) ορυκτής ασφάλτου στην περιοχή αυτή, από τη οποία το 10% είναι ανακτήσιμη με την σύγχρονη τεχνολογία. Όμως, ο ρυθμός ανάπτυξης της καινούργιας ετήσιας ποσότητας περιορίζεται από πολλούς παράγοντες περιλαμβανομένων ελλείψεων εργασίας και περιβαλλοντικών περιορισμών. Ακόμα και αισιόδοξες προβλέψεις εκτιμούν 8,9 EJ (τέσσερα εκατομμύρια βαρέλια/ημέρα) πετρελαίου από τα καναδικά κοιτάσματα oil sands μέχρι το 2020, σε σύγκριση με το 1,6 EJ που παράχθηκε το 2006. Κάθε επιπλέον ελάττωση των τιμών του πετρελαίου θα επηρεάσει αντίστροφα την οικονομική τους βιωσιμότητα.

Ένα αυξανόμενο μέρος του φυσικού αερίου θα χρειαστεί είτε να μπει στην αγορά σε μορφή υγρού όπως το υγροποιημένο φυσικό αέριο ή η μεθανόλη, λόγω της ανάγκης να μεταφέρεται, ή να προέρχεται από μη συμβατικές πηγές όπως το 'συμπαγές' αέριο (tight gas), το μεθάνιο ψυχρής κλίνης, ή ακόμα και υδρίδια του μεθανίου. Για την υγροποίηση του φυσικού αερίου χρησιμοποιείται περίπου το 7–13% του ενεργειακού περιεχομένου του, όπου χρειάζεται και επιπλέον ενέργεια προκειμένου να το μεταφέρουμε για την τελική κατανάλωση.

Για τον άνθρακα, επίσημες εκτιμήσεις των απόλυτα ανακτήσιμων αποθεμάτων ανέρχονται σε 100.000 EJ ή περισσότερο. Μόνο ένα μικρό ποσοστό των αποθεμάτων μπορεί να ανακτηθεί από ήδη υπάρχοντα ορυχεία, για τα υπόλοιπα απαιτείται υπόγεια εξόρυξη, η οποία έχει μεγαλύτερο κόστος και μικρότερη εργατική αποδοτικότητα. Ερευνητές επισημαίνουν ότι μόνο ένα μικρό μέρος του άνθρακα αυτού μπορεί να ανακτηθεί με οικονομικές μεθόδους, ιδιαίτερα εάν τα στρώματα άνθρακα είναι λεπτά. Τα καύσιμα που ανακτώνται θα έχουν αυξανόμενα μεγαλύτερες θειούχες ποσότητες (για τον άνθρακα και το πετρέλαιο), ή μεγαλύτερο περιεχόμενο διοξειδίου του άνθρακα για το φυσικό αέριο. Τελικά, όσο τα πρωταρχικά ενεργειακά αποθέματα μειώνονται τόσο θα αυξάνονται τα περιβαλλοντικά και ενεργειακά κόστη (και οι κίνδυνοι) να φτάσουν δευτερεύοντες ενεργειακές λύσεις στους καταναλωτές.

Σε πολιτικό-οικονομικό επίπεδο, η χρήση ορυκτών καυσίμων ως αποκλειστική πηγή καυσίμου έχει αποφέρει μεγάλες επιπτώσεις σε παγκόσμια κλίμακα. Σε παγκόσμιο επίπεδο υπάρχει άμεσος έλεγχος από τις κατέχουσες υγρών ορυκτών καυσίμων χώρες. Η δημιουργία μεγάλων συνασπισμών, όπως ο OPEC, και η χειραγώγηση από αυτές της τιμής του 'μαύρου χρυσού' οδήγησε σε οικονομικές κρίσεις και πολέμους. Αυτό αποτέλεσε κίνητρο για ενεργειακή ανεξαρτητοποίηση κάποιων χωρών.

Τα ορυκτά καύσιμα, επίσης, παράγουν έναν αριθμό περιβαλλοντικών προβλημάτων που σχετίζονται με την εξερεύνηση, την εξόρυξη, την μεταφορά και την καύση. Το 2007 το

διακυβερνητικό πλαίσιο για την κλιματική αλλαγή (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC) αναφέρει ότι για την αποτροπή της αύξησης της θερμοκρασίας σε 2° C πάνω από τα θερμοκρασιακά επίπεδα της προβιομηχανικής εποχής θα πρέπει να μειωθούν οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά μέχρι 15% από τα επίπεδα των αερίων του έτους 2000 μέχρι το 2050. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει προτείνει ένα όριο 2° C έτσι ώστε να αποφευχθούν αλλαγές στον ανθρώπινο παράγοντα. Μειώσεις τέτοιου μεγέθους θα απαιτούσαν εκπομπές οι οποίες θα έφταναν σε ένα μέγιστο σε μερικά χρόνια με σημαντικές μειώσεις να σημειώνονται μέχρι το 2030. Άλλοι ερευνητές διεισδύουν επιπλέον στο πρόβλημα θέτοντας ως όριο τις συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από το σημερινό επίπεδο των 385 ppm στα 350 ppm. Συνοψίζοντας, υπάρχουν χρονικά όρια για τις μειώσεις των εκπομπών. Έτσι, σημαντικές μειώσεις χρειάζονται να πραγματοποιηθούν τις επόμενες δύο δεκαετίες ή λιγότερο, και όχι μέχρι το τέλος του 21<sup>ου</sup> αιώνα.

Εάν οι μειώσεις των αερίων του θερμοκηπίου αποτελέσουν επιτακτική ανάγκη, η χρήση ορυκτών καυσίμων υψηλού βαθμού θα χρειαστούν κάποια μορφή δέσμευσης άνθρακα, καθώς δεν υπάρχει άλλος τρόπος να μειωθούν οι προκύπτουσες εκπομπές. Ο άνθρακας μπορεί να δεσμευτεί σε εδάφη και δάση, αλλά σε έναν θερμαινόμενο κόσμο υπάρχουν αμφιβολίες σχετικά με την μονιμότητα των καταβόθρων. Ένας αριθμός μοντέλων δείχνει την μείωση της δυνατότητας αποθήκευσης άνθρακα στο έδαφος πριν το 2050, και οι καταβόθρες να μετατρέπονται σε πηγές άνθρακα μακροπρόθεσμα. Οι συγγραφείς που ανατρέχουν σε αυτά τα μοντέλα συμπεραίνουν ότι συνολικά, τα επίγεια οικοσυστήματα φαίνεται να παρέχουν μια θετικά, ενισχυόμενη ανάδραση σε έναν θερμαινόμενο πλανήτη, αγνώστου όμως μεγέθους. Έτσι, είναι παράλογο να βασιζόμαστε σε καταβόθρες εδάφους ή βιομάζας για τον άνθρακα έτσι ώστε να αντισταθμιστούν οι μειώσεις εκπομπών της παραγωγής ενέργειας και των βιομηχανιών.

Μας απομένει η δέσμευση άνθρακα και η αποθήκευση (carbon capture and storage - CCS), είτε δεσμεύοντας το CO<sub>2</sub> από μεγάλους σταθμούς παραγωγής ενέργειας και από βιομηχανικά εργοστάσια, είτε άμεσα από τον αέρα. Οι τρεις μέθοδοι για την δέσμευση του CO<sub>2</sub> από τα εργοστάσια περιλαμβάνουν: χρήση απορροφητικών υλικών όπως τα αμίδια για να αποσπαστεί το CO<sub>2</sub> από την έξοδο των απαερίων, καύση του καυσίμου αποκλειστικά με οξυγόνο, και αεριοποίηση του κάρβουνου σε H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, ακολουθούμενο από τον διαχωρισμό του H<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub>.

Όλα αυτά οδηγούν στην ανάγκη για εναλλακτική πηγή ενέργειας. Νέα ώθηση δίνεται από τις ουσιαστικά αέριες και διαχρονικά χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, τον ήλιο, τον αέρα, την γεωθερμία. (Moriarty, 2009)

## 1.2 Εναλλακτικές - Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Πολλοί ερευνητές πιστεύουν ότι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε). μπορούν να ικανοποιήσουν το ενεργειακό στόχο των 800 EJ. Τα ορυκτά καύσιμα θα παρήγαν 200 EJ, μόνο την μισή από την σημερινή χρήση, αλλά δεν θα είχε την απαιτούμενη χρονική διάρκεια σύμφωνα με εκτιμήσεις του ASPO/EWG. Εάν οι εκπομπές CO<sub>2</sub> διατηρούνταν σε ποσοστό 15% από τις τιμές

του 2000, θα έπρεπε να δεσμευτούν 10,7 Gt εκπομπών CO<sub>2</sub>. Αμφιβάλλουμε ότι οι μη ανθρακικές πηγές θα παρείχαν 800 EJ μέχρι το 2050, ή ακόμα περισσότερο. Οι Α.Π.Ε. μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: διακοπτόμενες και μη διακοπτόμενες. Ένα σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι μη διακοπτόμενες πηγές είναι η μελλοντική πιθανή επίδραση τους από την κλιματική αλλαγή από το 2050 και ύστερα. Αφού το να αποτραπεί η άνοδος της θερμοκρασίας κατά 2° C περισσότερο από την προβιομηχανική εποχή μοιάζει αδύνατο, σημαντικές αλλαγές στο κλίμα θα πραγματοποιηθούν ανεξάρτητα από τις αποτελεσματικότερες προσπάθειες μας για να αποτραπεί αυτή η αλλαγή.

Η υδροηλεκτρική παραγωγή εξαρτάται όχι μόνο από την μέση κατακράτηση υδάτων, αλλά και από την ποικιλία και την συχνότητα των δυνατών υδατοπτώσεων. Γενικά, ενώ όλα τα μοντέλα δείχνουν αυξημένη συνολική υδατόπτωση σε έναν θερμότερο κόσμο, πολλές περιοχές θα έχουν χαμηλότερη υδατόπτωση. Η χαμηλότερη υδατόπτωση συνεπάγεται σε μειωμένη δυναμική ύδατος, όπως ήδη φαίνεται στην νότια Ευρώπη και την τροπική Αφρική.

Η κλιματική αλλαγή μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή νερού και με άλλους τρόπους. Φαινόμενα συνεχόμενης υδατόπτωσης αναμένονται να αυξηθούν σε σχετική συχνότητα, και τέτοια αποτελέσματα προκαλούν δυσανάλογη διάβρωση εδάφους. Αυτό έχει σαν συνέπεια την απόφραξη των δεξαμενών υδατικών αποθεμάτων, όπου χάνεται σε ετήσια βάση το 0,5 – 1,0% της ποσότητας των δεξαμενών. Ρυθμοί αυξημένων αποφράξεων θα μειώσουν την απόδοση και θα επηρεάσουν την οικονομική βιωσιμότητα τέτοιων έργων.

Η παγκόσμια θέρμανση θα μειώσει τα αποθέματα που προέρχονται από χιόνι σε πλαγιές μεγάλων οροσειρών όπως είναι τα Βραχώδη όρη και τα Ιμαλάια, και θα προκαλέσει περισσότερες εκβολές λόγω της υγροποίησης του χιονιού, που θα έχει σαν αποτέλεσμα περισσότερα ασύμμετρα ρεύματα. Σε αντίθεση με τα αποθέματα, οι αυξημένες τοπικές θερμοκρασίες θα αυξήσουν την εξάτμιση των αποθεμάτων. Το αποτέλεσμα όλων αυτών των αλλαγών είναι μικρότερο ενεργειακό δυναμικό ύδατος, όχι μόνο λόγω μειωμένων προβλέψεων των ρευμάτων, αλλά ακόμα επειδή η αβεβαιότητα των ρευμάτων και η ποικιλία τους κάτω από την επίδραση του εναλλασσόμενου κλίματος αυξάνουν το οικονομικό ρίσκο των υδροηλεκτρικών έργων.

Τον περασμένο μισό αιώνα περίπου 40 – 80 εκατομμύρια μετατοπίστηκαν για την δημιουργία μεγάλων υδροηλεκτρικών έργων. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα μεγάλα περιβαλλοντικά κόστη συνεχίζουν να φέρνουν σε αντίθεση την κοινή γνώμη στην διάδοση των μεγάλων υδροηλεκτρικών. Αναφορές της WETO προβλέπουν ότι ακόμα και στο πιο αισιόδοξο σενάριο προβλέπεται ενέργεια από υδροηλεκτρικά μόνο 19 EJ σε παγκόσμιο επίπεδο για το 2050, σε σύγκριση με το σημερινό 10,7 EJ. Το οικονομικό δυναμικό είναι μόνο 25 – 30 EJ, και πλησιάζει τα όρια της OECD, οπότε προκύπτει ότι αυτή η πρόβλεψη είναι ρεαλιστική.

Στο μέλλον, η διαθεσιμότητα του νερού θα περιορίζει την παραγωγή βιοενέργειας με αυξανόμενους ρυθμούς, είτε παράγεται από τρόφιμα είτε από ειδικές φυτείες κυτταρίνης. Για την βλάστηση των καλλιεργειών χρησιμοποιείται άρδευση. Έρευνες έχουν δείξει ότι για βάθη μεγαλύτερα από 167

μέτρα, η άντληση νερού θα απαιτούσε όλη την ενέργεια βιομάζας που θα είχε παραχθεί από αυτήν. Για μεγαλύτερα βάθη το ενεργειακό ισοζύγιο είναι αρνητικό. Στις Η.Π.Α., υπάρχει μεγάλη αντιπαράθεση για το αν η αιθανόλη καλαμποκιού δίνει θετικό καθαρό ενεργειακό ισοζύγιο. Οι τιμές του καλαμποκιού έχουν αυξηθεί, καθώς η σοδειές μετατρέπονται σε αιθανόλη. Αυτή η σύγχυση μπορεί να ενταθεί στο μέλλον, εάν η παραγωγή γεωργικών και δασικών προϊόντων αυξηθεί λόγω της αύξησης του πληθυσμού σε συνδυασμό με τα καύσιμα βιοενέργειας και την λειψυδρία που ήδη αναφέρθηκε. Ακόμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την περίοδο της ανάπτυξης των φυτών προκαλεί μείωση στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Έτσι, έχει εκτιμηθεί ότι η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί από βιομάζα ανέρχεται σε μόνο 27 EJ το χρόνο.

Η μόνη άλλη ανανεώσιμη πηγή που είναι μη διακοπτόμενη είναι η γεωθερμική ενέργεια. Η συμβατική γεωθερμική ενέργεια μπορεί μόνο να παρέχει μικρά ποσά ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά αξιοσημείωτα περισσότερη άμεση θερμότητα. Όμως, μια πρόσφατη μελέτη του MIT έδειξε τεράστιο δυναμικό για τα Βελτιωμένα Γεωθερμικά Συστήματα (Enhanced Geothermal Systems). Η συνολική εκτιμώμενη ενέργεια αποκλειστικά στις Η.Π.Α. είναι της τάξης των εκατομμυρίων EJ, πολύ περισσότερη από την εκτίμηση των παγκοσμίων ενεργειακών αποθεμάτων σε ορυκτά καύσιμα. Δύο παράγοντες είναι κρίσιμης σημασίας για τον υπολογισμό του κόστους (σε ενεργειακούς και οικονομικούς όρους) για να αναπτυχθούν αυτές οι πηγές: το βάθος της πηγής ενέργειας και η θερμοκρασία της. Για την παραγωγή θερμότητας χρειάζεται θερμοκρασία της τάξης των 150–200° C. Αναφορές δείχνουν ότι δεν υπάρχει πηγή σε θερμοκρασία 200° C στις Η.Π.Α., και μόνο μικρές περιπτώσεις στα 4-5 χιλιόμετρα βάθος. Ακόμα έχει αποδειχτεί ότι το κόστος του βάθους των πηγών μεγαλώνει εκθετικά σε σχέση με το βάθος, κι έτσι τα κόστη ενέργειας της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας θα έχουν παρόμοια αύξηση κόστους. Η IEA αναφέρει ότι το παγκόσμιο δυναμικό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από γεωθερμία είναι μόνο 85 GW (περίπου 2.4 EJ/χρόνο) για τα επόμενα 30 χρόνια.

Μια άλλη πιθανή πηγή ενέργειας συνεχής ενεργειακής εξόδου είναι η πυρηνική ενέργεια, η οποία αποτελούσε περίπου το 5,4% της παγκόσμιας ενεργειακής παραγωγής. Μελέτες σχετικά με την αύξηση της πυρηνικής ενέργειας έδειξαν ότι η παρεχόμενη ενέργεια από πυρηνική πηγή θα έφτανε το 15% της συνολικής πρωτογενούς παραγωγής μέχρι το 2030, και περίπου 20% μέχρι το 2075. Όμως, η πυρηνική ενέργεια είναι πολύ απίθανο να παρέχει κοντά στο 15% της πρωτογενούς ενέργειας μέχρι το 2030. Η IPCC επίσης προβλέπει αμελητέα αλλαγή στην παραγωγή της πυρηνικής ενέργειας μέχρι το 2030. Επίσης, το μεγάλο κόστος για την εγκατάσταση πυρηνικών σταθμών αποτελεί τροχοπέδη για τον ρυθμό εισαγωγής τέτοιων μονάδων. Τέλος, το να διευρυνθεί η παραγωγή πυρηνικής ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο αποτελεί κίνδυνο όσον αφορά την ασφάλεια που μπορεί να αποδοθεί, ειδικά σε μη ανεπτυγμένες χώρες. Για την πυρηνική ενέργεια, αποδεδειγμένα αποθέματα ουρανίου είναι μόνο 2210 EJ. Με την προσθήκη των ακόμα μη εξερευνημένων συμβατικών αποθεμάτων αποδίδεται μόνο ενέργεια μόνο 7830 EJ, ή 3000 EJ ηλεκτρικής ενέργειας.

Καταλήγουμε τελικά ότι οι διακοπτόμενες ανανεώσιμες πηγές, κυρίως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια θα παρέχουν την περισσότερη ποσότητα μη ορυκτών καυσίμων για το 2050 και μετά. Το

τεχνολογικό δυναμικό από αυτές τις πηγές είναι αναμφισβήτητα μεγάλο, αλλά θα απαιτούσε με μεγάλους ρυθμούς μετατροπή (προφανώς σε υδρογόνο) και αποθήκευση. Τα προβλήματα που παρουσιάζονται είναι τα μεγάλα κόστη και η μειωμένη καθαρή ενέργεια που αποδίδεται. Ένας αριθμός άλλων προβλημάτων, που ίσως να μην αποτελούν μεγάλο πρόβλημα αποτελούν : η οπτική όχληση, η ανάγκη για μεταφορά ενέργειας από ηλιακά χωριά πολλά χιλιόμετρα πιο μακριά, διαθεσιμότητα φρέσκου νερού για τον καθαρισμό των ηλιακών κυψελών/καθρεπτών και για την παραγωγή υδρογόνου σε έρημες περιοχές, βλάβες από σκόνες και άμμο στις ηλιακές κυψέλες των ερήμων, μειωμένη απόδοση των φωτοβολταϊκών σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες. Η αιολική και η ηλιακή ενέργεια αποτελούν λιγότερο από 0,8 EJ παγκοσμίως.

Οι ανωτέρω πηγές ενέργειας χρειάζονται την ύπαρξη ενός αποθηκευτικού μέσου. Το υδρογόνο ίσως να αποτελεί μια λύση στο πρόβλημα αυτό. (Moriarty, 2009)

### 1.3 Το υδρογόνο

Το υδρογόνο έχει τραβήξει την προσοχή των κυβερνώντων διάφορων κρατών, των αυτοκινητοβιομηχανιών, ακόμα και πετρελαϊκών επιχειρήσεων για διάφορους λόγους. Το υδρογόνο μπορεί να προέλθει από όλα τα είδη παραγωγής ενέργειας, περιλαμβανομένων των ορυκτών καυσίμων, της πυρηνικής ενέργειας και των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας όπως είναι η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Ερευνητές αναζητούν και άλλες μεθόδους για την παραγωγή υδρογόνου. Η ικανότητα να παραχθεί υδρογόνο από μια ποικιλία πηγών παρέχει ένα επιπλέον παράγωγο πλεονέκτημα. Ελαχιστοποιεί, σε πολιτικό επίπεδο, την τυχόν δημιουργία επιρροής συνασπισμών – καρτέλ όπως ο OPEC.

Επίσης, το υδρογόνο είναι το πλέον άφθονο στοιχείο στην φύση, συνεπάγοντας ότι η παγκόσμια προσφορά είναι θεωρητικά ανεξάντλητη. Σε αντίθεση με το πετρέλαιο, η ύπαρξή του δεν εξαρτάται από γεωλογικά φαινόμενα που δημιουργήθηκαν τυχαία. Επιπλέον, η δυνατότητα να παραχθεί από μια ποικιλία μεθόδων υποδεικνύει ότι θα μπορεί κάποια μέρα να παραχθεί από κάθε χώρα στα πλαίσια της ενδοχώρας του. Ακόμα, υπάρχει δυναμική για το υδρογόνο να αντιμετωπίσει τα σημερινά προβλήματα προσφοράς και ζήτησης που δημιουργεί η χρήση του πετρελαίου, παρέχοντας αξιόπιστη και ασφαλή πρόσβαση σε όλους.

Τέλος, το υδρογόνο είναι περιβαλλοντικά φιλικό. Μπορεί να καεί σε μία προσαρμοσμένη μηχανή εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ) με μόνο στοιχειώδη ποσά οξυγονωμένων λιπαντικών μηχανής σαν εκπομπές. Εάν καεί σε κυψέλη καυσίμου, οι ρυπογόνες εκπομπές εκμηδενίζονται.

Ακόμα, οι κυψέλες καυσίμου δεν παράγουν καθόλου διοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που τις καταρτίζει μη υπαίτιες ως πηγή αυτού του υπεύθυνου για το φαινόμενο του θερμοκηπίου αερίου. Πραγματικά, εκτός από μικρά ποσά θερμότητας, το μόνο παράγωγο των κυψελών καυσίμου είναι το νερό. Σχετικά πρόσφατες βελτιώσεις στην τεχνολογία που σχετίζεται με την παραγωγή υδρογόνου και τις κυψέλες καυσίμου δημιουργούν ελπίδες για αντιμετώπιση των προβλημάτων μέσα στις επόμενες δεκαετίες. (Blanchette, 2007)

Λόγω δυσκολίας από άποψη τεχνοοικονομικών παραγόντων να απομονωθεί το υδρογόνο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, γνωστό και ως αέριο σύνθεσης που περιγράφεται παρακάτω.

#### 1.4 Το αέριο σύνθεσης

Το αέριο σύνθεσης (synthesis gas - syngas) αποτελεί τον συνδυασμό του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και του υδρογόνου (H<sub>2</sub>). Έχει λιγότερο από την μισή ενεργειακή πυκνότητα από το φυσικό αέριο. Παράγεται με την αναμόρφωση φυσικού αερίου ή υγρών υδρογονανθράκων, από την αεριοποίηση ανθρακικών καυσίμων και σε διαδικασίες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα.

Η χρήση του αερίου σύνθεσης απασχολεί την σύγχρονη βιομηχανία γιατί παρέχει την δυνατότητα να εισαχθεί μια μεγάλη ποικιλία περιβαλλοντολογικά καθαρών καυσίμων και χημικών. Παρουσιάζεται μια σταδιακή ανάπτυξη στην παραδοσιακή χρήση του αερίου σύνθεσης για ένα μεγάλο αριθμό διαδικασιών. Σχεδόν όλο το αέριο υδρογόνο παράγεται από αέριο σύνθεσης και έχει δημιουργηθεί μια εκρηκτική ζήτηση για αυτό το βασικό χημικό. Η μεθανόλη όχι μόνο παραμένει η δεύτερη σε κατανάλωση χρήση του αερίου σύνθεσης αλλά έχει παρουσιάσει αξιοσημείωτη αύξηση ως μέρος μεθυλικών αιθέρων που χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά οκτανίων σε καύσιμα οχημάτων. Η σύνθεση Fischer-Tropsch παραμένει η τρίτη σε κατανάλωση χρήση, περισσότερο για καύσιμα μεταφορών αλλά επίσης σαν μια πηγή πρώτης ύλης για την παραγωγή χημικών, συμπεριλαμβανομένων και των πολυμερών. Η διαδικασία παραγωγής ολεφινών (hydroformylation), μία αποκλειστικά χημική χρήση του αερίου σύνθεσης, είναι η τέταρτη πιο μεγάλη χρήση μιγμάτων μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Επιπλέον βελτίωση στον τομέα αυτό ενδέχεται να σημειωθεί στο μέλλον. Μία άμεση εφαρμογή του αερίου σύνθεσης σαν καύσιμο (και ουσιαστικά και για τα χημικά) που αναμένεται να αυξηθεί είναι η χρήση του σε μονάδες Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (και χημικών) από γαιάνθρακα, πετκοκ και βαριά αποθέματα. Επίσης, το αέριο σύνθεσης είναι η πρωταρχική πηγή μονοξειδίου του άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται σε μια αναπτυσσόμενη λίστα αντιδράσεων που αποκαλούνται καρβονυλοποίηση (carbonylation) (Wender,1996). Τέλος, έχουν αναπτυχθεί καινοτόμες ιδέες για την χρήση του αερίου σύνθεσης όπως σε chemical looping, σε κύκλους οξυγόνου και σε κυψέλες καυσίμου.

Το όνομα του οφείλεται στην χρήση του ως ενδιάμεσο στην παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου και στην παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης. Επίσης, Το αέριο σύνθεσης επίσης χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για την παραγωγή συνθετικού πετρελαίου που χρησιμοποιείται ως καύσιμο ή λιπαντικό. Επίσης, χρησιμοποιείται στην παραγωγή χημικών, στα υγρά Fischer – Tropsch και στην παραγωγή άλλων προϊόντων. Λόγω των ιδιοτήτων του, είναι ιδανικό για συστήματα συνδυασμένου κύκλου με αεριοποιητή (Integrated Gasification Combined Cycle - IGCC), τα οποία επιτυγχάνουν καλύτερους βαθμούς απόδοσης καθώς και μειωμένους ρύπους.



## Κεφαλαίο 2 – Το υδρογόνο

### Εισαγωγή

Λίγοι αμφιβάλλουν πια ότι πλησιάζουμε με γρήγορους ρυθμούς σε μια μεγάλη αντικρουόμενη πρόκληση, την χρήση ορυκτών καυσίμων και την σημαντική αλλαγή κλίματος. Εάν, για την τελική επιλογή μας δεν συμπεριλάβουμε τις οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις των προηγούμενων σαράντα ετών που προκλήθηκαν από άλλες ιδανικές λύσεις, όπως η σύντηξη, η σχάση, και οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος μικροκυμάτων, οι συνέπειες θα είναι πιθανώς καταστρεπτικές. Ο στόχος μιας οικονομίας υδρογόνου πρώτα προτάθηκε σε επίσημο επίπεδο τουλάχιστον 40 έτη πριν τον Πρόεδρο των Η.Π.Α. Richard Nixon, και έπειτα μερικοί ανέμειναν ότι πολλοί θα οδηγούσαν τα οχήματα υδρογόνου μέσα σε δέκα έτη. Εντούτοις, έχει γίνει όλο και περισσότερο σαφές κατά τη διάρκεια των περασμένων ετών ότι τα οχήματα υδρογόνου δεν θα είναι πρακτικά, και η μόνη βιώσιμη, μακροπρόθεσμη επιλογή μας είναι η εντυπωσιακά αυξανόμενη χρήση των ανανεώσιμων ενεργειών ειδικά, του αέρα, των υγρών βιολογικών καυσίμων (βιοκαύσιμα), και των ηλιακών – και κάποια προηγμένα πυρηνικά σχέδια.

Ήταν ενθαρρυντική η δήλωση του Nobel Laureate George Olah που πρόσφατα επισήμανε ότι μια "οικονομία μεθανόλης" φαίνεται πρακτικότερη από μια "οικονομία υδρογόνου". Σημειώνει ότι τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί πολλές αποδοτικές μέθοδοι για την αφύγρανση της βιομεθανόλης σε βιο-αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ) και νερό. Το αιθυλένιο, από την άλλη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να παράγει αποτελεσματικά όλα τα καύσιμα υδρογονανθράκων και τα προϊόντα που λαμβάνονται μέχρι τώρα ως απολιθώματα. Αλλά αυτό είναι κυριολεκτικά απλά μια από τις πολλές διεξόδους των πολλά υποσχόμενων βιολογικών καυσίμων οι οποίες ερευνώνται και αναπτύσσονται. Το βιοντίζελ, η αιθανόλη, η βιο-βενζίνη, το καύσιμο βιο-τζετ, και το βιο-μεθάνιο μπορούν να παραχθούν, να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν αποτελεσματικά και ακίνδυνα με την χρήση της υπάρχουσας υποδομής. Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC), οι οποίες μετατρέπουν τη μεθανόλη απευθείας σε νερό και  $CO_2$  ενώ παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, έχουν αναπτυχθεί σε τέτοιο σημείο που έχουν πια αρχίσει να εμφανίζονται ως εμπορικά προϊόντα όπως σε κινητό τηλέφωνο, σε υπολογιστές lap-top, και σε κάποιο στρατιωτικό εξοπλισμό. Ενώ αναμφισβήτητα θα υπάρχουν μερικές οικονομικά βιώσιμες εφαρμογές για τα DMFCs και ίσως μερικές για τις μη-κινητές κυψέλες καυσίμων υδρογόνου, οι οικονομικά βιώσιμες λύσεις για τις κυψέλες καυσίμων στα αυτοκίνητα φαίνονται ιδιαίτερα απίθανες μέσα στον επόμενο μισό αιώνα. (David Doty, 2006)

## 2.1 Η παραγωγή του υδρογόνου

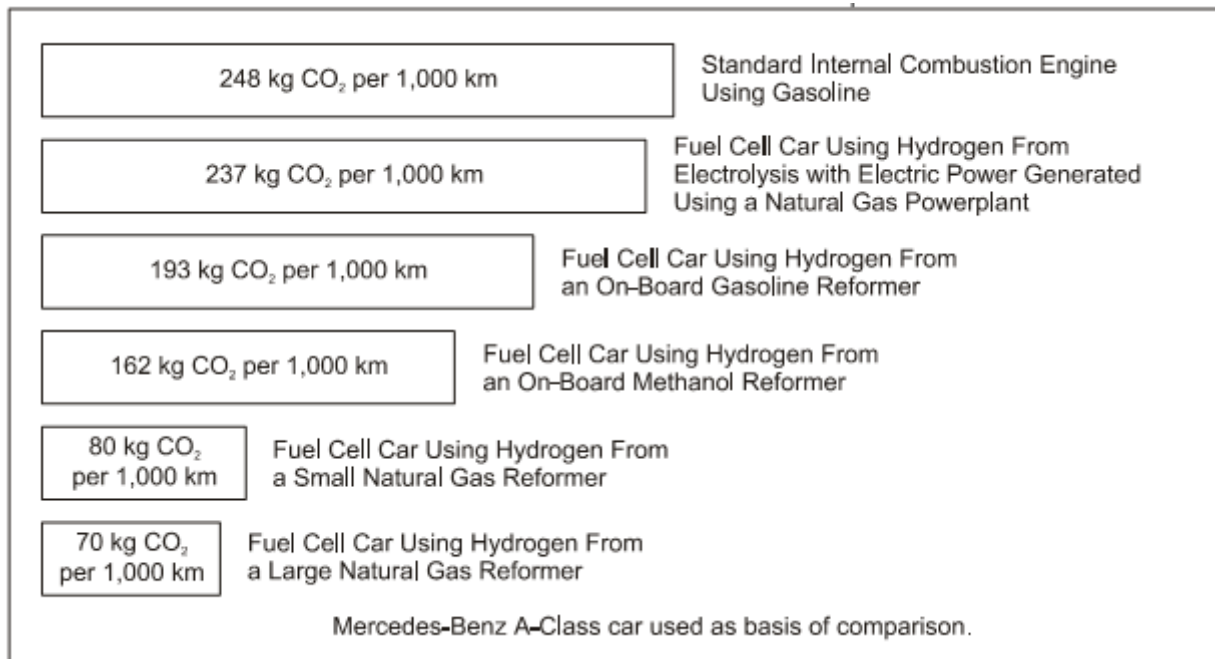
Το θεμελιώδες ερώτημα που αφορά την χρήση του υδρογόνου είναι «από πού το παίρνουμε;». Παρόλο που βρίσκεται σε αφθονία στο σύμπαν, το υδρογόνο δεν βρίσκεται απομονωμένο, καθώς αντιδρά με άλλα στοιχεία. Γι' αυτό το λόγο, η πλειοψηφία του υδρογόνου βρίσκεται μέσα σε μοριακές δομές.

Το να πάρουμε υδρογόνο σημαίνει να το αποδεσμεύσουμε από αυτά τα μόρια. Όσον αφορά την ενέργεια που χρειάζεται, είναι εύκολο να πάρουμε υδρογόνο από δομές οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλη ενεργειακή κατάσταση, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα. Αυτή η διαδικασία απελευθερώνει ενέργεια, η οποία είναι μικρότερη από την ποσότητα της ενέργειας που χρειάζεται για την διαδικασία. Χρειάζεται περισσότερη ενέργεια να απελευθερώσουμε ενέργεια από δομές που βρίσκονται σε μικρότερες ενεργειακές καταστάσεις, όπως είναι το νερό, καθώς χρειάζεται να προστεθεί ενέργεια στην διαδικασία.

Η διαδικασία να πάρουμε υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα ονομάζεται αναμόρφωση. Σήμερα, αυτή είναι η διαδικασία που παίρνουμε ως εφικτή λύση για την παραγωγή υδρογόνου. Δυστυχώς, η αναμόρφωση εκπέμπει ρύπους και καταναλώνει μη ανανεώσιμα καύσιμα.

Η διαδικασία να πάρουμε υδρογόνο από το νερό ονομάζεται ηλεκτρόλυση. Θεωρητικά, η ηλεκτρόλυση μπορεί να είναι πλήρως μη ρυπογόνα και ανανεώσιμη, αλλά χρειάζεται μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως, η συνολική επίδραση της λήψης υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης εξαρτάται από την πηγή της ενέργειας.

Ένας τρόπος να κάνουμε μια συγκριτική ανάλυση για την περιβαλλοντική επίπτωση της ηλεκτρόλυσης και της διαμόρφωσης διαφόρων καυσίμων γίνεται συγκρίνοντας την συνολική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται. Μία πρόσφατη μελέτη έγινε με χρήση ενός αυτοκινήτου Mercedes-Benz A-Class σαν βάση της σύγκρισης, και υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ρύπων διοξειδίου του άνθρακα σε απόσταση 1000 χιλιομέτρων ταξιδιού. Οι συνολικά εκπεμπόμενοι ρύποι διοξειδίου του άνθρακα περιλαμβάνουν και αυτούς από τα αυτοκίνητα, την διύλιση καυσίμων, και το εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας που παρείχε ενέργεια στην επεξεργασία καυσίμων.



Σχήμα 2.1 – Συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου.

Τα αποτελέσματα της έρευνας, που φαίνονται στο Σχήμα 2.1 δείχνουν ότι η περιβαλλοντική καθαρότητα του υδρογόνου συνδέεται άμεσα με την μέθοδο παραγωγής του. Παρόλο που δεν συμπεριλαμβάνεται στην μελέτη, το υδρογόνο που προέρχεται από ανανεώσιμες, μη ορυκτές ενεργειακές πηγές θα έχει μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου περιλαμβάνουν θερμοχημική αποσυντίθεση νερού, φωτολυτικές μετατροπές, φωτοβιολογικές διαδικασίες, παραγωγή από βιομάζα και βιομηχανικές διαδικασίες. Παρόλο που μερικές από αυτές τις μεθόδους δείχνουν να είναι υποσχόμενες για το μέλλον, βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο και έχουν την δυνατότητα να παρέχουν μόνο μικρές ποσότητες υδρογόνου.

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί σε μεγάλη κλίμακα σε εργοστάσια αποκλειστικής παραγωγής υδρογόνου, ή σε μικρή κλίμακα σε τοπικές διαδικασίες παραγωγής. Η παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες έχει το μειονέκτημα ότι πρέπει να είναι δίπλα σε νερό ή σε άλλη μορφή ενέργειας και έτσι δυσχεραίνονται οι μεταφορές υδρογόνου. Μερικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, όπως είναι το κάρβουνο και η βιομάζα, μπορούν να ληφθούν μόνο σε μεγάλη κλίμακα.

Η παραγωγή υδρογόνου σε μικρή κλίμακα μπορεί να μειώσει τα προβλήματα της μεταφοράς κάνοντας χρήση την ενέργεια η οποία είναι κοντά στο χώρο κατανάλωσης, όπως είναι το ρεύμα, το φυσικό αέριο και τα ηλιακά. Στον αντίποδα, το ποσό του εξοπλισμού που χρειάζονται για την παραγωγή υδρογόνου είναι αισθητά μεγαλύτερο από ότι στην παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα, όσον αφορά τον οικονομικό τομέα. Σε μία ακραία μικρή κλίμακα, τα ορυκτά καύσιμα μπορούν να

μετατραπούν σε υδρογόνο επάνω σε ένα αυτοκίνητο κυψελών καυσίμου, αλλά τα συστήματα είναι πεπλεγμένα και δαπανηρά.

Η πλειοψηφία όλου του υδρογόνου που παράγεται παγκοσμίως έρχεται από τα ορυκτά καύσιμα, ως υποπροϊόν σε χημικές βιομηχανίες ή σε διαδικασία διύλισης ακατέργαστων καυσίμων. Η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές δεν είναι ακόμα εφικτό σε μεγάλη κλίμακα.

Η παραγωγή υδρογόνου κοστίζει από 3 έως 15 φορές περισσότερο από το φυσικό αέριο, και 1.5 με 9 φορές περισσότερο από την βενζίνη, ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται. Όταν παράγεται από ορυκτά καύσιμα, η αρχική παραγωγή και διύλιση του καυσίμου αυξάνει επιπλέον το συνολικό κόστος. (College of the Desert, 2001)

### 2.1.1 Ηλεκτρόλυση

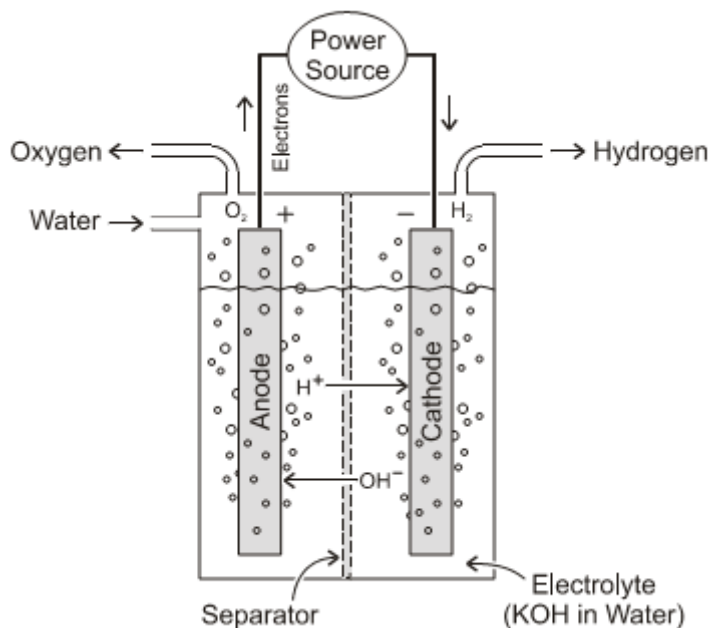
Στην ηλεκτρόλυση, το ηλεκτρικό ρεύμα χρησιμοποιείται για να αποσυνθέσει το νερό στα στοιχειώδη συστατικά του, το υδρογόνο και το οξυγόνο. Η ηλεκτρόλυση συχνά λαμβάνεται ως η προτιμότερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου εφόσον είναι η μόνη μέθοδος που δεν βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα. Έχει επίσης μεγάλη 'αγνότητα προϊόντος', και είναι δυνατή σε μεγάλες και μικρές κλίμακες. Η ηλεκτρόλυση μπορεί να λειτουργεί σε ένα μεγάλο εύρος χωρητικότητας ηλεκτρισμού, για παράδειγμα, παίρνοντας μια νύχτα με πλεονάζον φορτίο. Η διαδικασία φαίνεται στο σχήμα 2.2.

Βασικό μέρος της ηλεκτρόλυσης είναι ο ηλεκτρολύτης. Ηλεκτρολύτης αποκαλείται μια σειρά κυψελών η κάθε μία με ένα θετικό και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται στο νερό το οποίο διαμορφώνεται ηλεκτρικά αγωγίμο με την πρόσθεση ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου, συνήθως στην μορφή του αλκαλικού υδροξειδίου κάλιου (KOH).

Η άνοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) είναι κατασκευασμένη από νικέλιο και χαλκό τα οποία είναι επικαλυμμένα με οξειδία μετάλλων όπως μαγγάνιο, βολφράμιο και ρουθένιο. Τα μέταλλα της ανόδου επιτρέπουν την γρήγορη ένωση των ατόμων οξυγόνου σε μόρια οξυγόνου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Η κάθοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) κατασκευάζεται από νικέλιο, επικαλυμμένο από μικρές ποσότητες λευκόχρυσου σαν καταλύτη. Ο καταλύτης επιτρέπει την γρήγορη ένωση των ατόμων του υδρογόνου σε μόρια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός της παραγωγής υδρογόνου. Χωρίς τον καταλύτη τα άτομα υδρογόνου θα συγκεντρώνονταν στο ηλεκτρόδιο και θα διέκοπταν την ροή.

Ένας διαχωριστής αέρα, ή διάφραγμα, χρησιμοποιείται για την αποφυγή ανάμιξης του οξυγόνου και του υδρογόνου παρόλο που επιτρέπει την ελεύθερη ροή ιόντων. Συνήθως κατασκευάζεται από ασβεστούχα υλικά, και τείνει να διαλύεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80° C.



Σχήμα 2.2 – Τυπική διάταξη ηλεκτρόλυσης

Οι αντιδράσεις στην κάθοδο είναι:

- (1)  $K^+ + e^- \rightarrow K$  ένα θετικά φορτισμένο ιόν καλίου ελαττώνεται
- (2)  $K + H_2O \rightarrow K^+ + H + OH^-$  το ιόν αντιδράει με το νερό για να σχηματίσει ένα άτομο υδρογόνου και ένα ιόν υδροξυλίου
- (3)  $H + H \rightarrow H_2$  το αυξημένης αντιδραστικότητας άτομο υδρογόνου έπειτα ενώνεται με το μέταλλο της καθόδου και συντίθεται με ένα άλλο άτομο υδρογόνου και έτσι παράγεται ένα μόριο υδρογόνου που εξέρχεται από την κάθοδο σε αέρια μορφή.

Οι αντιδράσεις στην άνοδο είναι :

- (1)  $OH^- \rightarrow OH + e^-$  ένα αρνητικά φορτισμένο ιόν υδροξυλίου οξειδώνεται
- (2)  $OH \rightarrow \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}O$  το ιόν αντιδράει για να σχηματισθεί νερό και ένα άτομο οξυγόνου
- (3)  $O + O \rightarrow O_2$  το υψηλής αντιδραστικότητας άτομο οξυγόνου μετά ενώνεται με το μέταλλο της ανόδου και συνδέεται με ένα άλλο άτομο οξυγόνου για να σχηματισθεί ένα μόριο οξυγόνου που εξέρχεται από την άνοδο σε αέρια μορφή

Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου σχετίζεται με την πυκνότητα ροής ( το ποσό της ροής του ρεύματος διαιρούμενο με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετρούμενο σε Ampere ανά επιφάνεια). Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του ρεύματος, τόσο περισσότερη τάση απαιτείται, και τόσο περισσότερο το κόστος ενέργειας ανά μονάδα υδρογόνου. Όμως, μεγαλύτερες τάσεις ελαττώνουν το συνολικό μέγεθος του ηλεκτρολύτη και έτσι έχει ως αποτέλεσμα μικρότερα κόστη. Υπερσύγχρονοι ηλεκτρολύτες είναι αξιόπιστοι, έχουν αποδόσεις ενέργειας από 65 μέχρι 80% και λειτουργούν σε πυκνότητες ρεύματος περίπου  $2000 \text{ A/m}^2$ .

Μια κυψέλη καυσίμου αναστρέφει την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Με την ηλεκτρόλυση προστίθεται ηλεκτρική ενέργεια στο χαμηλής ενέργειας νερό έτσι ώστε να απελευθερωθούν δύο

υψηλής ενέργειας αέρια. Μια κυψέλη καυσίμου επιτρέπει τα αέρια να αντιδράσουν και να ενωθούν ώστε να σχηματισθεί νερό, απελευθερώνοντας ηλεκτρική ενέργεια. Και με τις δύο διαδικασίες απελευθερώνεται θερμότητα, η οποία αποτελεί απώλεια ενέργειας.

Για την ηλεκτρόλυση το ποσό ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται μπορεί να εξισορροπηθεί με πρόσθεση θερμότητας στην αντίδραση. Το ελάχιστο ποσό τάσης που χρειάζεται για να αποσυντεθεί το νερό είναι 1,23 V στους 25 °C (77 °F). Σε αυτή την τάση, η αντίδραση απαιτεί θερμική ενέργεια από το εξωτερικό περιβάλλον προκειμένου να εξελιχθεί. Στα 1,47 V (και την ίδια θερμοκρασία) δεν χρειάζεται επιπλέον πρόσδοση θερμότητας. Σε μεγαλύτερες τάσεις (και ίδια θερμοκρασία) θερμότητα προσδίνεται στον περιβάλλοντα χώρο κατά την διάρκεια της αποσύνθεσης του νερού.

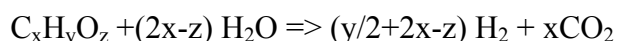
Κατά την λειτουργία του ηλεκτρολύτη σε χαμηλότερες τάσεις με προστιθέμενη θερμότητα είναι πλεονεκτικό, καθώς η θερμική ενέργεια είναι φθηνότερη από την ηλεκτρική ενέργεια, και μπορεί επίσης να ανακυκλοφορήσει στην διαδικασία. Επιπλέον, η απόδοση της ηλεκτρόλυσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας.

Το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση, σε συνδυασμό με τις κυψέλες καυσίμου, μπορεί να αποτελέσει έναν τρόπο για να αποθηκευθεί ηλεκτρική ενέργεια σε μορφή αερίου μέχρι να χρειαστεί. Το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση είναι επομένως ο φορέας ενέργειας, όχι η πηγή ενέργειας. Η πηγή ενέργειας προέρχεται από μία εξωτερική μονάδα παραγωγής ενέργειας. Με αυτή την λογική, η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης δεν είναι πολύ διαφορετική από την φόρτιση μιας μπαταρίας, η οποία επίσης αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια. Επομένως, το υδρογόνο αποτελεί βέλτιστη εναλλακτική των μπαταριών από άποψη βάρους και κόστους.

Για να είμαστε απολύτως αποδεσμευμένοι από τις εκπομπές ρύπων, η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση πρέπει να προέρχεται από μη ρυπογόνες, ανανεώσιμες πηγές. Εάν η ενέργεια προέρχεται από φυσικό αέριο ή άνθρακα, η μόλυνση δεν ελαττώνεται αλλά το αντίθετο. Επιπλέον, κάθε μετατροπή ενέργειας έχει μια σχετική απώλεια ενέργειας. Επομένως, τα ορυκτά καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με την ηλεκτρόλυση. Επιπλέον, το κόστος της καύσης ορυκτών καυσίμων για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια για ηλεκτρόλυση είναι τρεις με πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτό της αναμόρφωσης του υδρογόνου απ' ευθείας από ορυκτά καύσιμα. (College of the desert, 2001)

### 2.1.2 Αναμόρφωση με ατμό

Η αναμόρφωση με ατμό αποτελεί την πλέον ώριμη τεχνολογία αναμόρφωσης, που εφαρμόζεται στη βιομηχανία για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου. Η συνολική διαδικασία που πραγματοποιείται μέσα σε έναν αναμορφωτή με ατμό (steam reformer) μπορεί να περιγραφεί από την χημική εξίσωση (Naidja et al, 2003 και Larminie and Dicks, 2003):

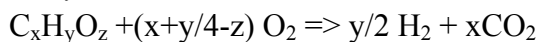
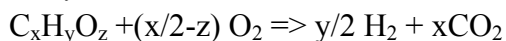
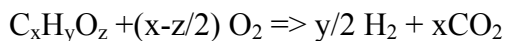


Η εξίσωση αυτή είναι γενική και αναφέρεται σε όλα τα πιθανά καύσιμα, όχι μόνο στους υδρογονάνθρακες του τύπου  $C_nH_m$ , αλλά και σε οξυγονούχες ενώσεις, όπως οι αλκοόλες (π.χ αιθανόλη). Γενικά η αναμόρφωση με ατμό είναι μια διαδικασία ισχυρά ενδόθερμη, γεγονός που σημαίνει ότι απαιτείται η παροχή μεγάλων ποσών θερμότητας για να ευνοηθεί ο σχηματισμός υδρογόνου. Για να γίνει αυτό οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα σε μια σειρά σωληνωτών αντιδραστήρων που είναι κατασκευασμένοι από ειδικά κράματα ατσαλιού. Οι αντιδραστήρες είναι τοποθετημένοι μέσα σε ένα φούρνο και το εσωτερικό τους είναι γεμάτο με σφαιρίδια νικελίου, που δρα ως καταλύτης. Η θερμοκρασία εισόδου στον αναμορφωτή κυμαίνεται από  $450-650^\circ C$  ενώ η θερμοκρασία με την οποία εξέρχεται το τελικό προϊόν κυμαίνεται από  $700-950^\circ C$ , ανάλογα με την εφαρμογή. Πολλές φορές η θερμότητα που περιέχεται στο τελικό προϊόν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού τόσο για την ίδια την αναμόρφωση όσο και για άλλες χρήσεις. (Larminie and Dicks, 2003)

Ακόμη μπορεί να γίνει αναμόρφωση χωρίς ατμό αλλά με διοξείδιο του άνθρακα περίπτωση που ονομάζεται ξηρή αναμόρφωση (dry reforming) και εφαρμόζεται και ως εσωτερική αναμόρφωση όπου τα καυσαέρια τις ανόδου (πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό) ανακυκλώνονται στην είσοδο της κυψέλης. Επιπλέον υπάρχει και η μικτή αναμόρφωση (mixed reforming) όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή μιας υβριδικής προσέγγισης κατά την οποία ατμός και διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα για την αναμόρφωση του καυσίμου.

### 2.1.3 Μερική οξείδωση

Μια άλλη μέθοδος αναμόρφωσης είναι η μερική οξείδωση. Σε αυτή την περίπτωση γίνεται οξείδωση μειγμάτων καυσίμου-αέρα που είναι πολύ πλούσια σε καύσιμο, μέσα σε ειδικό αναμορφωτή ώστε να μην υπάρξει πλήρη καύση και τα προϊόντα που παράγονται να είναι κυρίως  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  και  $H_2O$  σύμφωνα με τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται τόσο υπό την παρουσία καταλύτη (CPOX) όσο και χωρίς αυτόν (TPOX) ανάλογα με τις κατασκευαστικές λεπτομέρειες του συστήματος (Peterson et al, 2001 και Naidja et al, 2003).



Η μερική οξείδωση χωρίς την παρουσία καταλύτη (non catalytic partial oxidation), πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, της τάξεως των  $1200-1500^\circ C$ , για να εξασφαλίζονται υψηλά ποσοστά μετατροπής του αρχικού καυσίμου σε υδρογόνο. Βέβαια πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση και έτσι μετά την αντίδραση του μίγματος, η θερμοκρασία ανεβαίνει χωρίς παροχή θερμότητας στα επίπεδα αυτά. Λόγω όμως της υποστοιχειομετρικής ανάφλεξης η μερική οξείδωση συνήθως συνοδεύεται από διάσπαση υδρογονανθράκων ή από οξειδωτική αφυδρογώνωση που οδηγεί στο σχηματισμό ακόρεστων ενώσεων όπως είναι οι ολεφίνες, που

οδηγούν στην παραγωγή αιθάλης. Για αυτό κύριο μέλημα για το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης είναι ο έλεγχος της θερμικής ισορροπίας και των παραπροϊόντων.

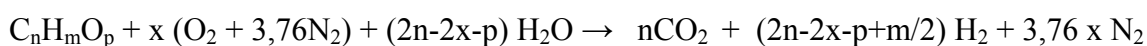
Τελικά όμως δεν είναι δυνατόν να αποφευχθεί τελείως ο σχηματισμός αιθάλης και συνήθως μια μονάδα απομάκρυνσής της, η οποία έπεται του αναμορφωτή και είναι απαραίτητη στο σύστημα. Το τελικό προϊόν της μερικής οξειδωσης περιέχει συνήθως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία 1:2. (Larminie and Dicks, 2003).

Στην περίπτωση που υπάρχει καταλύτης η διεργασία ονομάζεται καταλυτική μερική οξειδωση (catalytic partial oxidation) και οι θερμοκρασίες που απαιτούνται μειώνονται κατά 200-300° C και η διεργασία δεν χρειάζεται να πραγματοποιηθεί μέσα σε καυστήρα (Larminie and Dicks, 2003 και Vielstich et al, 2003).

#### 2.1.4 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη αναμόρφωση ορίζεται συχνά ως μια διαδικασία μερικής οξειδωσης (καταλυτική ή μη) που συνοδεύεται από αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού και αντιδράσεις μετατροπής νερού-αερίου. Ωστόσο δεν υπάρχει επιστημονικά ακριβής ορισμός που να διαχωρίζει την μερική οξειδωση από την αυτόθερμη αναμόρφωση.

Άλλωστε σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί μια διαδικασία μερικής οξειδωσης περιλαμβάνει πάντα το σχηματισμό νερού, προκαλώντας ένα είδος εσωτερικής αναμόρφωσης με ατμό (Vielstich et al, 2003). Στην πραγματικότητα για ένα μίγμα καυσίμου, αέρα και ατμού, ανάλογα με την θερμοκρασία, την πίεση, το είδος του καταλύτη, το λόγο ατμού προς άνθρακα, το λόγο αέρα και τον σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα, υπάρχουν διάφορες διαδικασίες που συνδυάζουν μερική οξειδωση και αναμόρφωση με ατμό οδηγώντας σε υβριδικά σχήματα αναμόρφωσης. Η βασική ιδέα πίσω από την χρήση τέτοιων διαδικασιών για την αναμόρφωση καυσίμων είναι ότι με κατάλληλη επιλογή όλων αυτών των συνθηκών, μπορεί να προκύψει μια μέθοδος που δεν θα απαιτεί ούτε παροχή ούτε αφαίρεση θερμότητας από το σύστημα. Μια απλοποιημένη προσέγγιση για τον προσδιορισμό της συνολικής διαδικασίας δίνει η γενική αντίδραση (De Groot et al, 1996 και Naidja et al 2003):



όπου x είναι ο λόγος mole του οξυγόνου προς το καύσιμο. Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι ο πραγματικός χημικός μηχανισμός περιλαμβάνει τις αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τις δύο διεργασίες που συνδυάζονται.

Ένας αντιδραστήρας ATR αποτελείται από έναν καυστήρα, ένα θάλαμο ανάφλεξης και ένα στρώμα καταλύτη τοποθετημένο μέσα σε ένα ανθεκτικό, ορθογώνιο δοχείο. Στον καυστήρα τα



αντιδρώντα αναμειγνύονται σε μια τυρβώδη φλόγα διάχυσης. Η καλή ανάμειξη είναι απαραίτητη για την αποφυγή σχηματισμού αιθάλης. Στο θάλαμο καύσης έχουμε ανάφλεξη του μίγματος το οποίο στη συνέχεια περνά πάνω από τον καταλύτη. Όπως και στην μέθοδο POX η περίσσεια του καυσίμου εμπεριέχει τον κίνδυνο σχηματισμού αιθάλης με τον μηχανισμό που περιγράφηκε παραπάνω. Όμως, σε αντίθεση με την μερική οξειδωση, τα υψηλά ποσοστά ατμού και οι υψηλές θερμοκρασίες στο θάλαμο καύσης εμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό να συμβεί κάτι τέτοιο. Μάλιστα με κατάλληλη επιλογή των συνθηκών λειτουργίας είναι δυνατόν το τελικό προϊόν να μην περιέχει καθόλου αιθάλη. (Aasberg-Petersen et al, 2001).

### 2.1.5 Εσωτερική και εξωτερική αναμόρφωση

Εξωτερική αναμόρφωση έχουμε όταν ο αναμορφωτής καυσίμου αποτελεί αυτοτελή μονάδα και δεν βρίσκεται σε επαφή με την κυψέλη καυσίμου. Οι κατασκευαστές των κυψελών καυσίμου γνωρίζουν ότι η θερμότητα που απαιτείται για να διατηρηθεί η ενδόθερμη αναμόρφωση υδρογονανθράκων με μικρά μοριακά βάρη μπορεί να παρέχεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μέσα στην κυψέλη (εσωτερική αναμόρφωση). Επίσης οι ανάγκες για ψύξη της κυψέλης, που συνήθως καλύπτονται από την ροή αέρα μέσα στο σύστημα όταν έχουμε εξωτερική αναμόρφωση, στην περίπτωση της εσωτερικής αναμόρφωσης οι απαιτήσεις ψύξης είναι μικρότερες. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, όσον αφορά την ηλεκτρική απόδοση του συνολικού συστήματος. (Larminie and Dicks, 2003).

Για την εσωτερική αναμόρφωση έχουν αναπτυχθεί δύο βασικές προσεγγίσεις, η άμεση εσωτερική αναμόρφωση (direct internal reforming) και η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση (indirect internal reforming) .

### 2.1.6 Έμμεση εσωτερική αναμόρφωση

Είναι γνωστή και με τον όρο ενσωματωμένη αναμόρφωση. Εδώ η αναμόρφωση γίνεται σε αναμορφωτές που βρίσκονται σε στενή θερμική επαφή με την κυψέλη. Η θερμότητα της κυψέλης μετατρέπεται δια επαφής στον αναμορφωτή και στη συνέχεια το προϊόν της αναμόρφωσης διοχετεύεται κατευθείαν στην κυψέλη. Το πρόβλημα εδώ είναι ότι πρέπει να υπάρχει κάποια ξεχωριστή πηγή ατμού. Κύριο χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι ότι οι αντιδράσεις αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν σε διαφορετικούς χώρους του συστήματος. (Larminie and Dicks, 2003).

### 2.1.7 Άμεση εσωτερική αναμόρφωση

Κατά την μέθοδο αυτή οι αντιδράσεις αναμόρφωσης διεξάγονται μέσα στο χώρο της κυψέλης όπου βρίσκεται η άνοδος. Αυτό μπορεί να γίνει με την τοποθέτηση του καταλύτη αναμόρφωσης μέσα

στα κανάλια της κυψέλης. Στις SOFC η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η ύπαρξη νικελίου στην άνοδο επιτρέπουν στις αντιδράσεις να διεξαχθούν κατευθείαν στην άνοδο. Σημαντικό πλεονέκτημα τη μεθόδου είναι ότι όχι μόνο εξασφαλίζει καλή μεταφορά θερμότητας αλλά και χημική ενσωμάτωση. Αυτό σημαίνει ότι ο παραγόμενος ατμός της ανόδου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης. Θα πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι η εσωτερική αναμόρφωση μπορεί να εφαρμοστεί για όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται και στην περίπτωση της εξωτερικής αναμόρφωσης. (Larminie and Dicks, 2003).

#### 2.1.8 Παραγωγή υδρογόνου με πυρόλυση ή θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων

Μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι η θέρμανση υδρογονανθράκων χωρίς την παρουσία αέρα (πυρόλυση) (Larminie and Dicks, 2003 και Vielstich, et al 2003). Κατά την διαδικασία αυτή οι υδρογονάνθρακες διασπώνται σε υδρογόνο και στερεό άνθρακα. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για καύσιμα που περιέχουν μόνο υδρογονάνθρακες, διαφορετικά σχηματίζονται διάφορα παραπροϊόντα. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το υδρογόνο που παράγεται είναι πολύ καθαρό. Βέβαια ο παραγόμενος άνθρακας πρέπει να απομακρυνθεί από τον αντιδραστήρα. Αυτό μπορεί να γίνει κλείνοντας την παροχή καυσίμου και εισάγοντας αέρα ώστε να καεί ο άνθρακας και να γίνει CO<sub>2</sub>. Κάτι τέτοιο φαίνεται αρκετά απλό αλλά υπάρχουν σημαντικές δυσκολίες κυρίως σε σχέση με θέματα ασφαλείας. Ο έλεγχος της πυρόλυσης είναι πολύ σημαντικός διαφορετικά μπορεί να παραχθούν πολύ μεγάλες ποσότητες άνθρακα και να καταστραφεί ο καταλύτης. Χωρίς την χρήση καταλύτη είναι πάλι πιθανό να σχηματιστεί μεγάλη ποσότητα άνθρακα. Παρά τα προβλήματα αυτά η πυρόλυση θεωρείται μια από τις επιλογές για κάποια συστήματα κυψελών καυσίμου. (Larminie and Dicks, 2003).

## 2.2 Τα κόστη του καυσίμου υδρογόνου

Για τα προηγούμενα 40 έτη, οι περισσότερες πόλεις του πληθυσμού άνω των 100.000 στις ανεπτυγμένες χώρες είχαν πολλούς των βιομηχανικούς και ερευνητικούς χρήστες που αγοράζουν τακτικά το αέριο υδρογόνο 14 MPa σε βαριούς κυλίνδρους χάλυβα που περιέχουν περίπου 0,6 κιλά H<sub>2</sub> ανά κύλινδρο. Η τιμή αυτού του υδρογόνου είναι εύλογα σταθερή στα \$100/kg (περίπου πενήντα φορές το κόστος της βενζίνης ανά μονάδα ενέργειας), συν το ενοίκιο των κυλίνδρων. Το τρέχον κόστος ενός πλήρους φορτηγού βυτιοφόρων (4300 κιλά) υγρού υδρογόνου (LH<sub>2</sub>) στις περισσότερες περιοχές ΗΠΑ για τους πελάτες μεγάλου όγκου είναι περίπου \$7/kg. Μια από τις βασικές υποθέσεις που κρύβονται κάτω από την υποθετική "οικονομία υδρογόνου" είναι ότι το κόστος του αερίου υδρογόνου υψηλής πίεσης μπορεί να μειωθεί σε μερικά δολάρια ανά χιλιόγραμμο για τον μοναδιαίο καταναλωτή ακόμη και όταν η τιμή του φυσικού αερίου αυξάνεται ραγδαία κατά τη διάρκεια των επόμενων 30 ετών.

Τα τελευταία επτά έχει διεξαχθεί χρόνια ένας αριθμός μελετών όσον αφορά το κόστος του υδρογόνου, αλλά υπάρχουν μεγάλα προβλήματα με τις περισσότερες από αυτές τις μελέτες που δεν

γίνονται άμεσα αντιληπτές από το ευρύ κοινό. Τα τέσσερα μεγαλύτερα προβλήματα με τις περισσότερες μελέτες που αφορούν το υδρογόνο είναι :

1. Το ποσοστό εισαγωγής των τροφοδοτημένων με υδρογόνο οχημάτων είναι κοντά στις δύο τάξεις μεγέθους μικρότερο από ότι ήταν γενικά αποδεκτό στα τέλη του 1990, και μοιάζει να παραμένει σε ένα τέτοιο μικρό ποσοστό για τουλάχιστον αρκετές ακόμα δεκαετίες. Αυτό συμβαίνει επειδή το κόστος της μέσου βάρους μεμβράνης κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίου είναι ακόμα \$3000/kW, το οποίο είναι δυο τάξεις μεγέθους ακριβότερο από ότι προβλεπόταν ότι θα ήταν στα τέλη της δεκαετίας του 90. Επίσης, η διάρκεια ζωής τους στους δρόμους είναι ακόμα 20% της αντίστοιχης διάρκειας για μηχανές ντίζελ, και επιτυγχάνουν αποτελεσματικότητα κάτω του 35% ενώ οι σύγχρονες μηχανές ντίζελ επιτυγχάνουν πάνω από 40%.
2. Η Βόρεια Αμερική αντιμετωπίζει ελλείψεις σε φυσικό αέριο γεγονός το οποίο θα χειροτερεύει σταδιακά στις επόμενες δεκαετίες. Η τιμή του φυσικού αερίου στις Η.Π.Α έχει αυξηθεί με έναν παράγοντα του 10 τα επόμενα 30 χρόνια και περισσότερο από ένα συντελεστή του τρία τα τελευταία έξι χρόνια.
3. Οι μικροί σταθμοί παροχής υδρογόνου (100 κιλά / ημέρα) κοστίζουν περίπου \$1.050.000 ο καθένας, το οποίο είναι 10 φορές μεγαλύτερο από το κόστος που είχε αρχικά προβλεφθεί για σταθμούς δηλαδή μιας τάξης μεγαλύτερες και είναι επομένως ένα άλλο σφάλμα στις προηγούμενες υποθέσεις κατά δύο τάξεις μεγέθους.
4. Το κόστος αποθήκευσης υδρογόνου με όλες τις μεθόδους (τουλάχιστον για ποσότητες κάτω από δεκάδες χιλιάδες κιλών) είναι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα από την αποθήκευση των υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα. Αυτό δεν εκτιμάται σε πολλές μελέτες που έχουν μέχρι σήμερα εκδοθεί οι οποίες έχουν συχνά βασιστεί σε προηγούμενες λανθασμένες εργασίες.

Άλλοι παράγοντες που δεν είχαν εκτιμηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό σε πρόσφατες μελέτες περιέχουν

- (1) την αύξηση του κόστους των σωλήνων ώστε να αποφευχθούν οι αστοχίες θραύσης των σωλήνων από την ροή του υδρογόνου,
- (2) τα μεγάλα, σταθερά λειτουργικά κόστη των σταθμών παροχής υδρογόνου και
- (3) τις επιπλοκές των φόρων, περιλαμβάνοντας την εισαγωγή φόρου απολιθώματος άνθρακα ή παρόμοια αποθαρρυντικά μέτρα για την χρήση καυσίμων όπως το απολιθωμένο υδρογόνο τα οποία έχουν εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου με μεγάλο κύκλο ζωής.

Όλα αυτά τα λάθη στις προγενέστερες μελέτες είχαν γίνει με κατεύθυνση να φανεί το υδρογόνο περισσότερο ελκυστικό ως καύσιμο. Εντούτοις, είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές λεπτομερείς και γενικά ακριβείς μελέτες υποδομής. Αλλά ακόμη και οι μάλλον ακαδημαϊκές εργασίες συχνά χρησιμοποιούνται λανθασμένα από τους συνηγόρους υδρογόνου που αποτυγχάνουν να σημειώσουν προσεκτικά τις υποθέσεις τους:

1. Τα κόστη του φυσικού αερίου συχνά υπολογίσθηκε στα \$3,5/GJ συγκρίνοντας το με το σημερινό \$10/GJ υπολογισμένο at the well head με μια απλή λογική, \$12/GJ at the city gate, και πιθανών \$25/GJ at the city gate in 2020.
2. Οι σταθμοί παροχής υπολογίσθηκε να ανεφοδιάζουν 300 οχήματα ο κάθε ένας την ημέρα – περίπου δύο τάξεις μεγέθους περισσότερο από αυτό που πιθανολογούταν για τουλάχιστον 15 χρόνια.
3. Υπολογιζόταν ότι θα βρίσκονται 300.000 οχήματα υδρογόνου σε ακτίνα 100 χιλιομέτρων με μία συνολική ζήτηση 150 τόνους την ημέρα – τρεις τάξεις μεγέθους περισσότερα οχήματα για τουλάχιστον άλλες δύο δεκαετίες.

Έχει προταθεί ότι τα αποτρεπτικά για την χρήση κυψελών καυσίμων κόστη και η αμφισβητούμενη αξιοπιστία του μπορούν να αποφευχθούν με την χρήση μηχανών εσωτερικής καύσης (M.E.K.) με καύσιμο υδρογόνο. Είναι γεγονός ότι τέτοιες μηχανές έχουν παρουσιαστεί και η αποτελεσματικότητά τους σε μέγεθος έως 38% (με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη) μπορεί τελικά να είναι εφικτή με καλύτερο έλεγχο μίγματος σε μηχανές καύσεως μόλυβδου, αλλά οι τρέχουσες αποδόσεις βρίσκονται στο εύρος του 22-28 % έως 70% για τις αναπτυγμένες βενζινομηχανές. Επίσης, οι M.E.K. με καύσιμο υδρογόνο έχουν ακόμα όλες τις αρνητικές ιδιότητες κόστους, αποθήκευσης και ασφάλειας με τα αντίστοιχα οχήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Σαν αποτέλεσμα, δεν θα ανταγωνιστούν ποτέ με τα υβριδικά βενζίνης ή ντίζελ, έτσι οι πωλήσεις θα είναι χαμηλές και τα κόστη θα είναι υψηλά.

Μερικές μελέτες έχουν συμπεριλάβει μικρούς αναμορφωτήρες σε σταθμούς παροχής καυσίμου οι οποίοι μπορούν να παράγουν υδρογόνο με κόστος \$3,4 - 4,3/kg για φυσικό αέριο με κόστος \$5/GJ. Αλλά άλλα δεδομένα και εμπειρικές μελέτες προτείνουν ότι αυτή είναι μια πραγματική τιμή μόνο για ένα μεγάλο εργοστάσιο (24 τόνους/μέρα), και το κόστος για μικρούς μετατροπείς (100 kg/μέρα) θα είναι στα \$13,3/kg στις τρέχουσες τιμές αερίου. Επίσης, η μετατροπή σε τοπικό επίπεδο είναι απλά μη συμβατή με την δέσμευση του CO<sub>2</sub>, και θα αυξήσει την ανεξαρτητοποίηση του φυσικού αερίου. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι τα αποθέματα των Η.Π.Α. σε φυσικό αέριο θα διαρκέσουν μόνο 10 χρόνια, και επικρατεί ένα αυξανόμενο κλίμα απαισιοδοξίας για την ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων. Μέχρι πρόσφατα, οι περισσότεροι αναλυτές έχουν προβλέψει αρκετά αποθέματα φυσικού αερίου σε παγκόσμιο επίπεδο για τα επόμενα 30 με 50 χρόνια. Όμως, η πιο πρόσφατη, αναλυτική ανάλυση πηγής αερίου, δημοσιευμένη στην εφημερίδα Oil and Gas Journal, τώρα προβλέπει ένα μέγιστο στην παγκόσμια παραγωγή συμβατικού αερίου καυσίμου το 2019.

Φυσικά, υπάρχει ένας αριθμός πιθανών πηγών υδρογόνου εκτός του φυσικού αερίου και των ορυκτών καυσίμων, όπως ανεπτυγμένοι πυρηνικοί αντιδραστήρες, αιολικά πάρκα σε ιδανικές τοποθεσίες, βιομάζα (πυρόλυση και εναλλαγή νερού - water shift), καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης, βακτήρια τα οποία παράγουν υδρογόνο (όπως το Clostridium), και η ηλιακή ηλεκτρόλυση. Από αυτά μόνο τα ορυκτά καύσιμα ξεκινάνε να συναγωνίζονται οικονομικά το φυσικό αέριο, αλλά το να παράγει υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα παράγει τουλάχιστον 8 κιλά αερίου άνθρακα (29 κιλά διοξειδίου του άνθρακα) ανά κιλό υδρογόνου. Με την εισαγωγή ενός φόρου άνθρακα \$0,1 ανά κιλό άνθρακα στο μέλλον, τα ορυκτά καύσιμα μοιάζουν να παραμένουν μη ανταγωνιστικά.

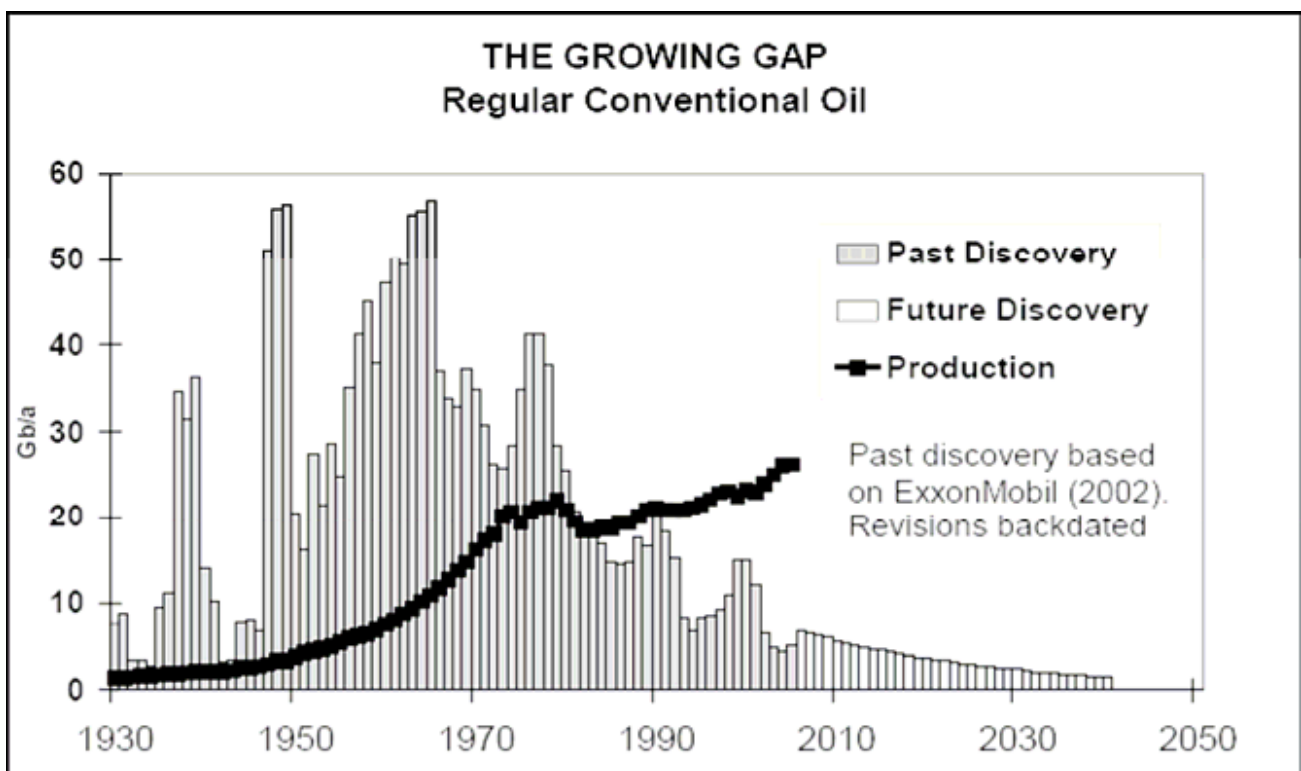
Είναι αξιοσημείωτο ότι το υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α. (Department of Energy - DOE) έχει πιεστεί να κάνουν επανεξετάσεις στις εκτιμήσεις των τιμών τους (για τα ορυκτά καύσιμα, αέρια, υγρά και στερεά) κάθε χρόνο για τα περασμένα εννέα χρόνια. Για παράδειγμα, το 1998, το DOE ανέμενε η τιμή του πετρελαίου να είναι \$ 23/bbl το 2005 (σε τρέχον τιμές δολαρίου), ενώ πραγματικά κυμαινόταν στα \$ 57/bbl. Πολλοί ειδικοί εκτός των Η.Π.Α. είχαν κάνει πολύ καλύτερες εκτιμήσεις). Η τελευταία τους ρύθμιση ήταν μια αλλαγή πάνω από 50 % προς τα πάνω για την τιμή του πετρελαίου του 2020. Ενώ είναι θεωρητικά πλεονάζουσες ποσότητες φυσικού αερίου παγκοσμίως για τουλάχιστον τα επόμενα 40 χρόνια, οι ελλείψεις στην Βόρεια Αμερική γίνονται κρίσιμες, καθώς ο Καναδάς μειώνει τις εξαγωγές του ( με τον ρυθμό τουλάχιστον 2% το χρόνο) έτσι ώστε να διατηρήσει τα δικά του εγχώρια αποθέματα. Αυτό ωθεί τις Η.Π.Α. να αναπτύξουν με ραγδαίο ρυθμό την υποδομή που χρειάζεται για να εισάγει υγρό φυσικό αέριο από τον περσικό κόλπο, την ανατολική Κασπία, την βόρεια Αφρική, τον νότιο Ειρηνικό, την δυτική Σιβηρία, την Νιγηρία και άλλα μέρη στα οποία υπάρχουν πλεονάσματα φυσικού αερίου και είναι φθηνό. Το 2004 το DOE σχεδόν τετραπλασίασε τις εκτιμήσεις στα 12 χρόνια χωρίς εισαγωγές υγρού αερίου, ενώ παράλληλα μειώθηκαν οι εκτιμήσεις για εισαγωγή φυσικού αερίου από τον Καναδά στο μισό.

Οι τιμές του υγρού φυσικού αερίου και των υγρών καυσίμων έχουν παραμείνει στα ίδια επίπεδα για τις περασμένες δύο δεκαετίες και είναι ξεκάθαρο ότι το υγρό φυσικό αέριο δεν θα πέσει κάτω από τις τιμές των υγρών καυσίμων για μεγάλες περιόδους – ένα απλό γεγονός το οποίο το DOE/EIA δεν εκτίμησε. Η παγκόσμια ζήτηση σε υγρά καύσιμα υπερέβη την παραγωγή τους στα πρώτα τρία τέταρτα του 2005, οδηγώντας τις τιμές πετρελαίου προς τα πάνω με αισθητά μεγάλους ρυθμούς. Οι παγκόσμιες τιμές πετρελαίου θα καταστήσουν ελάχιστες τιμές για το φυσικό αέριο. Καθώς ξεκινούν την εισαγωγή νέου φόρου άνθρακα και η ζήτηση της κινέζικης αγοράς για φυσικό αέριο αναπτύσσεται με εκρηκτικούς ρυθμούς, το φυσικό αέριο θα ξεπερνάει συνεχόμενα τις τιμές πετρελαίου προ φόρων - πιθανώς με ένα ελάχιστο 25 % για τα επόμενα 25 χρόνια.

Η διαφορά μεταξύ της παγκόσμιας ποσότητας παραγωγής πετρελαίου και της παγκόσμιας ζήτησης έπεσε από πάνω το επίπεδο του 8 % το 2001 στο μηδέν το 2005, και η Κίνα συνεχίζει να συναλλάσσεται με μικρά ποσά ορυκτών καυσίμων. Πολλοί ειδικοί σε θέματα καυσίμων παραδέχονται ότι υπάρχουν σοβαροί λόγοι να πιστεύουν ότι τα αποθέματα της Μέσης Ανατολής είναι υπερεκτιμημένα. Ο υπολογισμός των αποθεμάτων πετρελαίου από την Association for Peak Oil αναγνωρίζεται ευρέως (εκτός από τις Η.Π.Α.) ως το χρυσό πρότυπο για αυτό το πεδίο.

Σημειώνουν ότι η παραγωγή συμβατικών (φθηνών) πετρελαίων μεγιστοποιήθηκε το 2004, και προβλέπουν (συνολικό) μέγιστο να παρουσιαστεί το 2010. Το διάσημο γράφημα του Campbell, η αυξανόμενη διαφορά, που αναπαράγεται στο διάγραμμα 2, είναι πολύ αξιοσημείωτο. Παρόλο που η συνολική αύξηση παραγωγής για τα μερικά ακόμα χρόνια φαίνεται να είναι αρκετό για να περιοριστεί η αύξηση της τιμής για μερικά χρόνια, θα αποτελέσει μια αναβολή. Μία λογική εκτίμηση για την τιμή του πετρελαίου στις Η.Π.Α. είναι η ετήσια αύξηση περίπου 12% στην επόμενη δεκαετία.

Η τιμή του πετρελαίου θα οδηγήσει την τιμή των υποκατάστατων. Στις ενεργειακές τιμές πριν μερικά χρόνια, παρουσιάστηκε ότι τα ανεπτυγμένα βιοκαύσιμα (τα οποία έχουν περιγραφεί συντόμως παραπάνω) μπορούσαν να παραχθούν στην τιμή των περίπου \$32/bbl, αλλά με τις τιμές που επικρατούσαν στα λιπάσματα και την ενέργεια πριν από 15 χρόνια, τα \$90/bbl (τιμές του 2006) τώρα μοιάζουν να αποτελούν τα κόστη για τα ανεπτυγμένα βιοκαύσιμα από ενεργειακές σοδειές.



Σχήμα 2.3 – Το αυξανόμενο κενό μεταξύ παραγωγής και ανακάλυψης κοιτασμάτων πετρελαίου

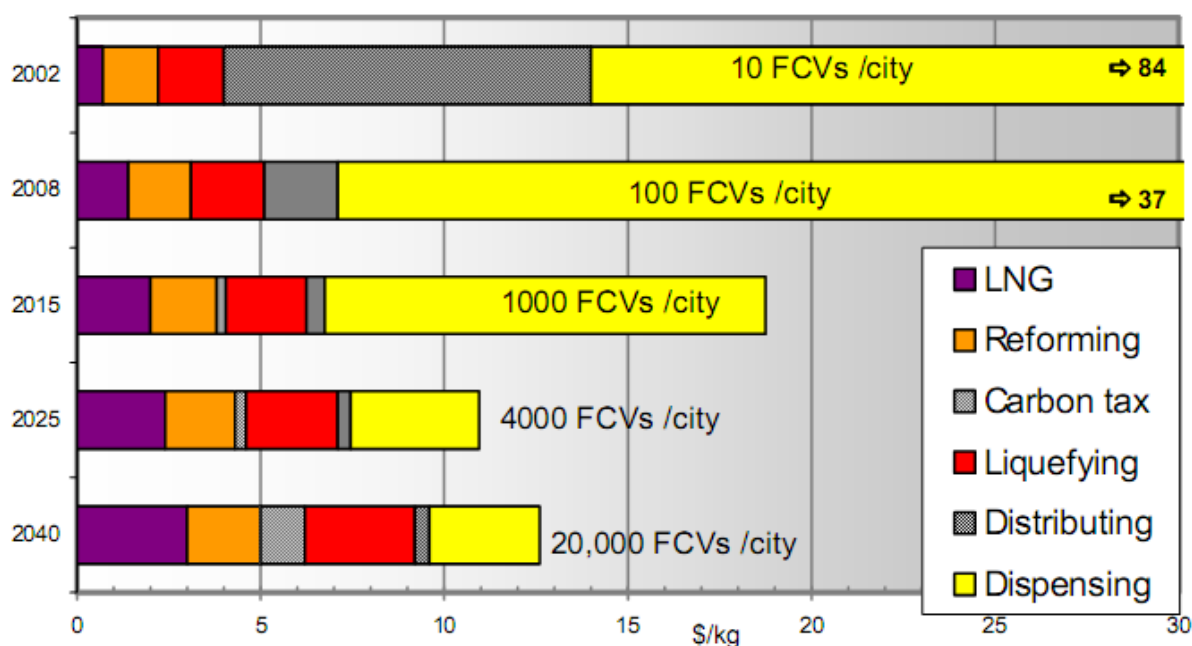
Οι περιορισμοί των αυξανόμενων ποσοτήτων για αντικατάστατα μοιάζει να ωθεί την τιμή πιο ψηλά για 10-20 χρόνια. Εάν το πετρέλαιο είναι \$ 120/bbl 8 χρόνια από τώρα (σε τιμές του 2006), το εισαγόμενο υγρό φυσικό αέριο θα είναι το ελάχιστο \$ 20/GJ (και πιθανότερο \$ 21/GJ αν λάβουμε υπ' όψη μας τον φόρο άνθρακα) και το φυσικό αέριο θα ξεπερνάει τα \$ 23/GJ. (το Ιράν έχει αναγνωρίσει αυτή την προσδοκία και για τον λόγο αυτόν καθυστερεί την ανάπτυξη υγρού φυσικού αερίου για να απολάβει ευνοϊκότερες τιμές σε τέσσερα χρόνια από τώρα.)

Επομένως τι μπορεί ένας τυπικός καταναλωτής να περιμένει να πληρώσει (σε τρέχον τιμές δολαρίου) όταν γεμίζει το όχημα του με πεπιεσμένο υδρογόνο από έναν μη επιχορηγούμενο σταθμό που δεν είναι κοντά σε μία μονάδα μαζικής παραγωγής αερίου? Ξεκάθαρα, οι προηγούμενες εκτιμήσεις κόστους, εκτίμηση για 50,000 με 300,000 οχήματα υδρογόνου για κάθε πόλη, βασίζονται σε τιμές φυσικού αερίου από το 2001, αγνοώντας τα τεράστια, κόστη των σταθμών παροχής, αποδεικνύεται να είναι πολύ μικρής αξίας.

Όπως έχει προηγουμένως σημειωθεί, μερικοί ειδικοί μεγάλων οργανισμών με πρόσβαση σε ενεργειακά δεδομένα ανέμειναν ότι σήμερα θα υπήρχαν 10.000 οχήματα κυψελών καυσίμων στους δρόμους. Σήμερα οι περισσότεροι από τους ειδικούς αναμένουν ότι λιγότερα από 1000 οχήματα θα είναι στους δρόμους τα επόμενα 5 χρόνια από τώρα. Μερικοί πιστεύουν ότι τα νούμερα θα αυξηθούν πολύ πιο γρήγορα τις επόμενες δεκαετίες, καθώς δεν υπάρχουν οικονομικές βάσεις που να υποστηρίζουν τέτοιες προβλέψεις. Αλλά ας είμαστε αισιόδοξοι και να υποθέσουμε ότι θα υπάρχουν στους δρόμους 100.000 οχήματα υδρογόνου το 2015 – διασκορπισμένα σε 100 πόλεις με πληθυσμούς πάνω από μισό εκατομμύριο κατοίκους στις ανεπτυγμένες χώρες σε όλο τον κόσμο. Το σχήμα 2.4 συνοψίζει τα αναμενόμενα συστατικά για διάφορα σενάρια. Για παράδειγμα, στην περίπτωση 3, υπολογίζοντας 1.000 οχήματα υδρογόνου για μια μεγάλη πόλη το έτος 2015, οι καταναλωτές προσδοκείται να πληρώνουν \$ 19/kg υδρογόνου. Ας σημειωθεί ότι υπάρχει ένα τεράστιο κόστος για την παροχή του υδρογόνου όταν ο αριθμός των οχημάτων ανά πόλη είναι κάτω από 4000 πράγμα το οποίο προηγουμένως έχει αγνοηθεί. Οι μέθοδοι και οι προσδοκίες για τις προβλέψεις έχουν αποδοθεί με λεπτομέρειες σε άλλα κείμενα.. Ακόμα και αυτές οι προβλέψεις τώρα μοιάζουν λίγο αισιόδοξες - ειδικά για τις προβλέψεις του κόστους του υγρού φυσικού αερίου και του αριθμού των οχημάτων με κυψέλες καυσίμου ανά πόλη.

Από την άλλη, το τρέχον κόστος προ φόρων για το ντίτζελ στις Η.Π.Α. για τον μεμονωμένο καταναλωτή σε έναν τοπικό σταθμό είναι περίπου \$ 0,7/kg. Φυσικά, χρειάζονται 3 κιλά για να ισολογίσουν 1 κιλό υδρογόνου, αλλά αυτό ακόμα αφήνει μία τάξη μεγέθους πλεονέκτημα κόστους για το ντίτζελ ανά μονάδα ενέργειας. Βάσει των εκτιμήσεων προτείνεται η τιμή προ φόρων του βιοντίτζελ από βιομεθανόλη ή από άλλες σοδειές με φύτες λαδιού μπορεί να παραμείνει κάτω από \$ 1,5/kg στις Η.Π.Α. Θα επανέλθουμε στο θέμα αυτό αργότερα με περισσότερες λεπτομέρειες.

## Hydrogen Component Costs



Σχήμα 2.4 – Τα μη χρηματοδοτούμενα κόστη για το υδρογόνο ανά χρονολογία και αριθμό οχημάτων με κυψέλες καυσίμου ανά πόλη.

Υποθέσεις σχήματος 2.4: Όλα τα κόστη του 2005 είναι σε δολάρια Η.Π.Α. ανά κιλό υδρογόνου. Το υγρό φυσικό αέριο αποτελεί το κόστος της εισαγωγής του και της διανομής του για ενέργεια που ισοδυναμεί με ένα κιλό υδρογόνου. Η αναμόρφωσή του περιλαμβάνει επιπρόσθετα κόστη για το υγρό φυσικό αέριο και τον εξοπλισμό που χρειάζεται. Την επιπρόσθετη τοπική ζήτηση φαίνεται να την καλύπτουν όλο το υγρό υδρογόνο από ένα εργοστάσιο που παράγει 22 τόνους την ημέρα. Τα κόστη της ενέργειας αυξάνονται κατά 1,5% τον χρόνο.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι τα παγκόσμια, ανακτήσιμα αποθέματα ορυκτών καυσίμων είναι περισσότερο ελαττωμένα από ότι πριν φανταζόμασταν, και έτσι ακόμα και τα στερεά ορυκτά καύσιμα αποτελούν μια επιλογή μικρού χρονικού διαστήματος, ειδικά εάν χρησιμοποιηθούν για να αναπληρώσουν τις ελλείψεις σε φυσικό αέριο και πετρέλαιο και να παράγουν υγρό υδρογόνο με δέσμευση άνθρακα, όπου η καθαρή απόδοση είναι κάτω του 48%. (F. David Doty, 2006)

### 2.3 Χρήση του υδρογόνου

Κύριο φάσμα χρήσεων του υδρογόνου αποτελούν οι κυψέλες καυσίμου. Στην συνέχεια ακολουθούν συνοπτικά τα είδη των κυψελών καυσίμου.



### 2.3.1 Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell-PEM)

Ο τύπος αυτός χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη πολυμερικής φύσεως και λειτουργεί στους 80° C και σε πιέσεις 1 έως 4 ατμόσφαιρες. Είναι αναγκαίο η μεμβράνη να διατηρείται υγρή για την εξασφάλιση αγωγιμότητας των ιόντων, και επομένως οι θερμοκρασίες να διατηρούνται κάτω από το σημείο ατμοποίησης δηλαδή τους 100° C. Ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης της κυψέλης είναι αρκετά υψηλός 50-60% και η τεχνολογία αυτή παρουσιάζει την μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος και εξαιρετικά δυναμικά χαρακτηριστικά όπως τον μικρό χρόνο εκκίνησης λειτουργίας, τον υψηλό βαθμό απόδοσης σε μεγάλη περιοχή φορτίων και την δυνατότητα γρήγορης μεταβολής της ισχύος εξόδου. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας καθιστά αναγκαία την χρήση ευγενών ακριβών καταλυτών και η μικρή ανοχή σε ρύπους απαιτεί ιδιαίτερα σύνθετη επεξεργασία των καυσίμων. Η χαμηλή λειτουργική θερμοκρασία, το ελαφρύ βάρος, η υψηλής πυκνότητας ισχύος και η απλότητα των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων τις κάνουν ελκυστικές σε εφαρμογές σε μεταφορές. Στην πραγματικότητα πρόκειται για συστήματα με ιδιαίτερα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Πέρα από τις χρήσεις που ήδη αναφέρθηκαν, χρησιμοποιούνται και σε συνδυασμένους κύκλους παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας. Επιπλέον, μπορούν να αποτελέσουν πηγή ενέργειας λίγων watt για κινητά τηλέφωνα και άλλες μορφές ηλεκτρονικού εξοπλισμού, όπως τα computer, ή λίγων kilowatt για πλοία και οικιακά συστήματα ή δεκάδων kilowatt για αυτοκίνητα ή ακόμη και εκατοντάδων kilowatt για λεωφορεία και βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας. Σημαντική απόδειξη της κυριαρχίας αυτού του είδους κυψελών είναι η συχνή χρήση τους σε εφαρμογές που αφορούν σημαντικά διαστημικά και στρατιωτικά προγράμματα (Φούντη, 2005, Wallmark et al, 2001 και Larminie et al, 2003).

### 2.3.2 Η φωσφορική κυψέλη καυσίμου (Phosphoric Acid Fuel Cell)

Θεωρείται ο πιο ανεπτυγμένος τύπος κυψέλης καυσίμου και το σύστημα 200W είναι το μόνο εμπορικό διαθέσιμο και με μεγάλη εμπειρία λειτουργίας. Ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό φωσφορικό οξύ επιτρέποντας την λειτουργία της κυψέλης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες περίπου 200° C και σε πιέσεις από 1 έως 4 ατμόσφαιρες. Η ηλεκτρική ισχύς της κυψέλης είναι 55% και η ανοχή σε ρύπους είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα την πιο απλή επεξεργασία του καυσίμου. Η ψύξη της κυψέλης αυτής επιτυγχάνεται με συμπιεσμένο βραστό νερό. Επειδή ο ηλεκτρολύτης είναι ένα υγρό, η εξάτμιση και η μεταφορά πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά. Οι PAFC χρησιμοποιούν ηλεκτροκαταλύτες από πλατίνα στα ηλεκτρόδια της κυψέλης, αυτό περιορίζει το ποσό του μονοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να ανεχθεί η κυψέλη προτού αρχίσει η μείωση της απόδοσης της. Η διάβρωση (από τον όξινο υγρό καταλύτη) των συστατικών του άνθρακα, κυρίως των υποστηριγμάτων άνθρακα των στρωμάτων του καταλύτη, προκαλεί μείωση του χρόνου ζωής των PAFC. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την εξασθένηση της απόδοσης είναι τα κατακάθια από σωματίδια πλατίνας και το πλημμύρισμα του

ηλεκτρολύτη, λόγω των αλλαγών στις ιδιότητες του υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι PAFC είναι οι μόνες που επιτυγχάνουν διάρκεια ζωής των 40.000 ωρών ή και ακόμη καλύτερα υπό προϋποθέσεων παραγωγής. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές συμπαραγωγής μέσης ισχύος, κυρίως παραγωγής ζεστού νερού χρήσης και θέρμανσης. Έχει επίσης αρχίσει να αναπτύσσεται για μεγάλα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής (1εως 10 MW) (Φούντη, 2005, Larminie et al, 2003 και Holcomb et al, 2000).

### 2.3.3 Η κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell)

Χρησιμοποιεί ένα σύνθετο ηλεκτρολύτη ενώσεων αλκαλικών-μεταλλικών καρβιδίων και λειτουργεί σε θερμοκρασία 650° C και πίεση 1-8 ατμόσφαιρες. Έχουν την υψηλότερη ηλεκτρική απόδοση κυψέλης (60-65%) και λόγω υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να γίνει εσωτερική αναμόρφωση (η οποία αναφέρεται στο κεφάλαιο 3) και έτσι παρουσιάζουν ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων και δεν απαιτούν επεξεργαστή καυσίμου. Λόγω της ευαισθησίας των υλικών της σε μηχανικές και θερμικές τάσεις παρουσιάζει κακή δυναμική συμπεριφορά, μικρότερο χρόνο ζωής και υψηλό κόστος. Παράγουν υψηλής ποιότητας αποβαλλόμενη θερμότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία του καυσίμου και συμπαραγωγή ενέργειας, για την εσωτερική αναμόρφωση μεθανίου και την συμβατική παραγωγή ηλεκτρισμού. Η αποβαλλόμενη θερμότητα είναι σε επαρκή θερμοκρασία για την παραγωγή ροής ατμού υψηλής πίεσεως για βιομηχανικές διαδικασίες. Η απορριπτόμενη θερμότητα ανακτάται για συμπαραγωγικές εφαρμογές ενώ λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των απαερίων της αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοδυναμικούς κύκλους ηλεκτροπαραγωγής με αεριοστρόβιλο και ατμοστρόβιλο. Χρησιμοποιούνται σε συστήματα συμπαραγωγής σε κτίρια γραφείων, νοσοκομεία., ξενοδοχεία κ.α. και σε μεγάλους σταθμούς ισχύος. Το μειονέκτημα της υψηλής λειτουργικής θερμοκρασίας των MCFC είναι ότι ο ηλεκτρολύτης λιωμένου ανθρακικού άλατος συντίθεται για ένα πιο διαβρωτικό περιβάλλον. Ωστόσο, τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτές πρέπει να είναι ανθεκτικά σε υψηλές λειτουργικές θερμοκρασία και σε διαβρώσεις. Τα υλικά των MCFC, τα οποία επιδεικνύουν την απαραίτητη αντοχή στην διάβρωση και είναι σε λογικές τιμές είναι κυρίως κράματα ανοξειδωτού ατσαλιού, κεραμικά συστατικά και ημιαγώγιμα οξειδία (Φούντη, 2005 και Larminie et al, 2003).

### 2.3.4 Η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)

Η SOFC κυψέλη χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη από οξείδιο του ζirkονίτη ( $ZrO_2$ ) εμποτισμένο με μικρή ποσότητα yttria ( $Y_2O_3$ ) και λειτουργεί στην υψηλότερη θερμοκρασία από όλους τους άλλους τύπους, στους 950-1000° C. Προσφέρει υψηλή ηλεκτρική απόδοση κυψέλης στο διάστημα 55-60% καθώς και μεγάλη ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων με την δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης. Υπάρχουν δύο διαφορετικές γεωμετρίες SOFC που αναπτύσσονται: η κυλινδρική και η επίπεδη. Το κυλινδρικό είναι πιο αναπτυγμένο και το

προτεινόμενο για χρήση σε μεγάλες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές συμπαραγωγής ισχύος και επιτόπου παραγωγής ισχύος. Γενικά οι SOFC χρησιμοποιούνται για οικιακά συστήματα, μέσης και μεγάλης ισχύος συστήματα συμπαραγωγής, συστήματα προώθησης πλοίων και τα τελευταία χρόνια γίνεται διερεύνηση της καταλληλότητας τους για χρήση και στην αυτοκινητοβιομηχανία (Φούντη, 2005, Little, 2001, Larminie et al, 2003 και Dokiya, 2002).

Γενικά οι SOFC εμφανίζουν σημαντικά προτερήματα έναντι άλλων κυψελών. Πρόκειται για συστήματα ιδιαίτερα απλά στην κατασκευή τους, μιας και ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός, δεν υπάρχει υγρή φάση όπως σε άλλους τύπους κυψελών. Ένας άλλος λόγος που απλουστεύει τη δομή τους είναι το γεγονός ότι δεν απαιτείται ανακυκλοφορία του CO<sub>2</sub>. Φυσικά οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας έχουν ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση τους σε υβριδικά συστήματα συμπαραγωγής και να μην χρειάζονται καταλύτες από πολύτιμα μέταλλα, που εμφανίζουν μεγάλο κόστος.

Εκτός των βασικών τύπων κυψελών καυσίμου που αναφέρθηκαν παραπάνω υπάρχουν και άλλοι τύποι κυψελών καυσίμου. Παρακάτω θα αναφέρουμε κάποιους από αυτούς:

### 2.3.5 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell)

Αυτού του τύπου οι κυψέλες έχουν δοκιμασθεί επί μακρόν από την NASA σε διαστημικές αποστολές και μπορούν να λειτουργήσουν με απόδοση που φτάνει το 70%. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιούν αλκαλικό υδροξείδιο καλίου. Μέχρι προσφάτως το κόστος τους δεν επέτρεπε την εμπορική εφαρμογή τους ωστόσο ορισμένες εταιρείες εξετάζουν τρόπους μείωσης του κόστους και βελτίωση της λειτουργικής ευελιξίας αυτών των κυψελών καυσίμου (Larminie et al, 2003, McLean et al, 2002).

### 2.3.6 Κυψέλες καυσίμου κατευθείαν μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell DMFC)

Αυτές οι κυψέλες καυσίμου μοιάζουν με τις κυψέλες ανταλλαγής πρωτονίων στο ότι και οι δύο χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μια πολυμερή μεμβράνη. Ωστόσο στην DMFC, η άνοδος έλκει μόνη της απευθείας το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη, περιορίζοντας την ανάγκη αναμόρφωσης του καυσίμου. Έτσι οι κυψέλες αυτές χρησιμοποιούν την μεθανόλη κατευθείαν σαν καύσιμο. Η κυψέλη μετατρέπει την μεθανόλη σε πρωτόνια, ελεύθερα ηλεκτρόνια και διοξείδιο του άνθρακα. Η μόνη απώλεια σε αυτή την μετατροπή ενέργειας είναι ο ατμός και το οξείδιο του άνθρακα που παράγεται. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα είναι το ένα τρίτο του CO<sub>2</sub> που παράγεται σε μια MEK. Αυτού του είδους οι κυψέλες αναμένεται να παρουσιάσουν αποδόσεις της τάξης του 40% λειτουργώντας σε θερμοκρασίες μεταξύ 120-190° F. Υψηλότερες αποδόσεις επιτυγχάνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Larminie et al, 2003).

### 2.3.7 Κυψέλες αναγεννωμένου (ανακυκλωμένου) καυσίμου (Regenerative Fuel Cell)

Αποτελώντας ένα νεότερο μέλος της οικογένειας κυψελών καυσίμου, οι κυψέλες ανακυκλωμένου καυσίμου θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια ελκυστική μορφή πηγής ενέργειας κλειστού βρόγχου. Καθαρό νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο από ένα ηλεκτροδιαλύτη τροφοδοτούμενο με ηλιακή ενέργεια. Το υδρογόνο και το οξυγόνο διοχετεύονται στην κυψέλη καυσίμου, η οποία παράγει ηλεκτρισμό, θερμότητα και νερό. Το σχηματιζόμενο νερό ανατροφοδοτείται στον ηλιακό ηλεκτροδιαλύτη και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έρευνα πάνω σε αυτή την κατηγορία κυψέλης καυσίμου πραγματοποιείται από την NASA και άλλους φορείς σε διεθνές επίπεδο (Larminie et al, 2003).

### 2.3.8 Βιολογικές κυψέλες καύσιμου

Πρόκειται για ένα πρωτότυπο είδος κυψελών, πολλά υποσχόμενο σε μακροπρόθεσμη βάση. Όπως και σε άλλα είδη κυψελών έτσι και εδώ έχουμε ένα οργανικό καύσιμο όπως η μεθανόλη ή η αιθανόλη. Αυτό που χαρακτηρίζει όμως τις κυψέλες αυτές είναι ότι στη θέση των συμβατικών χημικών καταλυτών χρησιμοποιούνται ένζυμα για την κατάλυση των αντιδράσεων. Οι κυψέλες αυτές αποτελούν ουσιαστικά μια αντιγραφή των διεργασιών που συμβαίνουν στη φύση για την παραγωγή ενέργειας από τα οργανικά καύσιμα. Παρόλα αυτά αυτός ο τύπος κυψελών βρίσκεται ακόμη σε πειραματικό στάδιο και θα περάσει πολύς καιρός μέχρι η κατασκευή του να λάβει εμπορικές διαστάσεις (Larminie et al, 2003).

### 2.3.9 Κυψέλες μετάλλου/αέρα

Ο πιο συνηθισμένος τύπος κυψέλης σ' αυτήν τη κατηγορία είναι η μπαταρία ψευδαργύρου και αέρα, αν και υπάρχουν στο εμπόριο και κυψέλες αλουμινίου/αέρα και μαγνησίου/αέρα. Η βασική αρχή λειτουργίας είναι ότι στο αρνητικό ηλεκτρόδιο το μέταλλο αντιδρά με κάποιο αλκαλικό ηλεκτρολύτη και σχηματίζει το αντίστοιχο οξείδιο ή υδροξείδιο. Έτσι τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται περνούν από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα και φθάνουν στην κάθοδο όπου είναι διαθέσιμα για την αντίδραση μεταξύ νερού και οξυγόνου (του αέρα) προς τον σχηματισμό περισσότερων ιόντων υδροξυλίου. Η αντίδραση στην κάθοδο είναι η ίδια με αυτήν στις κυψέλες αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Τα οξείδια του μετάλλου ή τα υδροξείδια παραμένουν διαλυμένα μέσα στον ηλεκτρολύτη. Όπως μπορεί να δει κανείς η άνοδος καταναλώνεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης, εφόσον το μέταλλο από το οποίο αποτελείται λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις, αλλά και ο ηλεκτρολύτης πρέπει να ανανεώνεται για να απομακρύνονται τα οξείδια και τα υδροξείδια που προαναφέραμε. Για το λόγο αυτό θα ήταν καλύτερα να χαρακτηριστούν ως μηχανικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Γενικά τα συστήματα αυτά έχουν καλή απόδοση και χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές που απαιτούν χαμηλές ισχύς για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Larminie et al, 2003).

## Μηχανές κυψελών καυσίμου – Κόστη και αποδόσεις

Κυψέλες καυσίμου φωσφορικών οξέων, καρβιδίων, και αλκανίων είναι μια τάξη μεγέθους εύκολο να τις παράγουμε από ότι να παράγουμε PEMFCs, είναι προσβάσιμες σε τιμές κάτω των 3500 δολαρίων / kW, αλλά είναι πολύ πιο μαζικά για χρήση σε αυτοκίνητα. Ο μόνος τύπος κυψέλης καυσίμου υδρογόνου που χρησιμοποιείται για εφαρμογές αυτοκινήτων είναι τα PEMFC, που αποκαλούνται και PEFC (polymer electrolyte fuel cell). Το κόστος για τις μηχανές οχημάτων PEMFC (κυψέλες καυσίμων, ηλεκτρικούς κινητήρες, κτλ.) συχνά αναφέρεται να είναι στο εύρος των \$3,000-8,000 ανά κιλοβάτ (100 φορές περισσότερο από την συνηθισμένη μηχανή ντίζελ).

Η παρατήρηση των πωλήσεων και τα οικονομικά δεδομένα για τα δύο τελευταία χρόνια από τους μεγαλύτερους παραγωγούς PEMFC για χρήση σε μη κινητές μονάδες προτείνουν ότι τα κόστη των βασιζόμενων σε PEMFC πηγών εναλλασσόμενου ρεύματος (χωρίς να περιλαμβάνονται τα κόστη ερευνών - R&D) είναι βασικά στο διάστημα των \$15.000-\$30.000/kW. Μεγαλύτερα PEMFC με ηλεκτρική αποδοτικότητα 30-35% HHV (higher heating value) μπορεί να είναι διαθέσιμα στο εύρος των \$3000-5500/kW για εφαρμογές συμπαραγωγής θερμότητας και ενέργειας, αλλά αυτές οι κυψέλες καυσίμων έχουν ελλιπή περιβάλλον και ανθεκτικότητα σε δονήσεις για οχήματα, και επιπλέον είναι πολύ μεγάλα και ογκώδη. (Η UTC εξασφάλισε στην DOE χρηματοδότηση προτείνοντας να κάνει τα CHP PEMFCs διαθέσιμα για \$1500/kW. Φαίνεται να προμηθεύτηκαν 75 kW επιδεικτικά κομμάτια, μερικώς χρηματοδοτούμενα από την EPRI, για \$2600/kW, που επιδέχονται αποδόσεις της τάξης του 31%)

Τα περασμένα δέκα χρόνια, η Ballard Power έχει εφοδιάσει περίπου το 80% όλων των μηχανών με κυψέλες καυσίμου παγκοσμίως. Με μερικές μεθόδους, κάποιος θα μπορούσε να συμπεριλάβει ότι το κόστος κατασκευής, χωρίς να συμπεριλαμβάνονται τα πραγματικά κόστη έρευνας - R&D, των τελευταίων μηχανών με κυψέλες καυσίμων (οι οποίες ακόμα δεν δουλεύουν αξιόπιστα υπό όλα τα κλίματα) είναι πάνω από \$1M το καθένα. Η Honda υπολογίζει ότι το κόστος του αυτοκινήτου με κυψέλες υδρογόνου θα είναι \$100K στη μαζική παραγωγή, το οποίο αναμένεται να ξεκινήσει το 2012. Η Toyota υπολογίζει ότι θα μπορεί να πουλήσει ένα αυτοκίνητο με κυψέλες καυσίμου για \$50,000 το 2015. Παρόμοιες προβλέψεις κόστους στην βιομηχανία κυψελών καυσίμου την τελευταία δεκαετία έχουν αποδειχτεί πολύ πιο αισιόδοξες κατά 3 με 8 φορές. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι κυψέλες καυσίμου, συμπεριλαμβάνοντας τους τύπους με πολυμερή, χρησιμοποιούνται και αναπτύσσονται για περισσότερα από σαράντα χρόνια, και τα κόστη δεν έχουν αρχίσει να εμφανίζουν αισθητές μειώσεις – αν παραμερίσουμε και το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται επιπλέον κόστη από χρηματοδοτούμενα προγράμματα και να παρουσιάσουμε τα κόστη των μεγάλων σταθερού τύπου κυψελών που δεν εφαρμόζονται σε οχήματα.

Το κόστος του PEMFC έχει σχετικά μικρή εξάρτηση στο κόστος του πλατινένιου καταλύτη. Το κόστος του εντοπίζεται στην πολύπλοκη κατασκευή του, και υπάρχει ένας αριθμός θεμελιωδών λόγων γιατί τα κατασκευαστικά προβλήματα των PEMFCs δεν έχουν αποδώσει μετά από

εκατομμύρια δολάρια που δαπανήθηκαν στον τομέα της έρευνας και ανάπτυξης (R&D) την τελευταία δεκαετία. Η απλή θεωρία που παρουσιάζεται συχνά των δύο διασταυρωμένων ρευμάτων, υδρογόνου και οξυγόνου, διαχωρισμένων από μια μαγική μεμβράνη, έρχονται σε αντίθεση με τις σοβαρές προκλήσεις σε ένα όχημα PEMFC. Το διάγραμμα 5, που έχει ληφθεί από το DOE Fuel-Cell Handbook, κάνει λίγο καλύτερη δουλειά δείχνοντας ότι χρειάζονται τουλάχιστον τρία μεμονωμένα γειτονικά ρεύματα, καθώς χωρίς το ψυκτικό ρεύμα, είναι αδύνατη η διαχείριση του νερού και της θερμότητας μαζί. Η μετάβαση σε μικρά μεγέθη έχει ως αποτέλεσμα στην γρήγορη αύξηση της πίεσης και των απωλειών ηλεκτρικής αντίστασης. Η περιορισμένη διαστασιακή σταθερότητα των υλικών της μεμβράνης συμβάλλει στον διαχωρισμό των ρευμάτων μέσα στην μεμβράνη για καλή απόδοση καθώς η θερμοκρασία, το φορτίο και ο ρυθμός ροής αλλάζει.

Μια μελέτη κόστους δεν είναι ολοκληρωμένη χωρίς να έχει συμπεριληφθεί η αξιοπιστία και η διάρκεια ζωής. Μερικές PEMFCs έχουν αναφερθεί με διάρκεια ζωής συμβατή με 160.934,4 χλμ. οδήγησης, αλλά τα τεστ των εργαστηρίων σε σύγκριση με την πραγματικότητα διαφέρουν κατά πολύ. Η διάρκεια ζωής φορέων κυψελών καυσίμου κάτω από μειωμένες καιρικά συνθήκες είναι ακόμα περίπου στο 15-25% σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές ντίζελ, μερικώς επειδή απειροελάχιστα ποσά  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$  και άλλων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορούν να αποκλείσουν προσωρινά ή ολοκληρωτικά τις PEMFC. Όσον αφορά την διάρκεια ζωής, κάποιος μπορεί να πει ότι PEMFCs κατάλληλα για αυτοκίνητο τα οποία δεν είναι ακόμα συναγωνίσιμα ως προς την ιπποδύναμη ανά μάζα που έχουν, είναι επίσης 400 φορές πιο ακριβά από τις μηχανές ντίζελ.

## 2.4 Αποθήκευση υδρογόνου

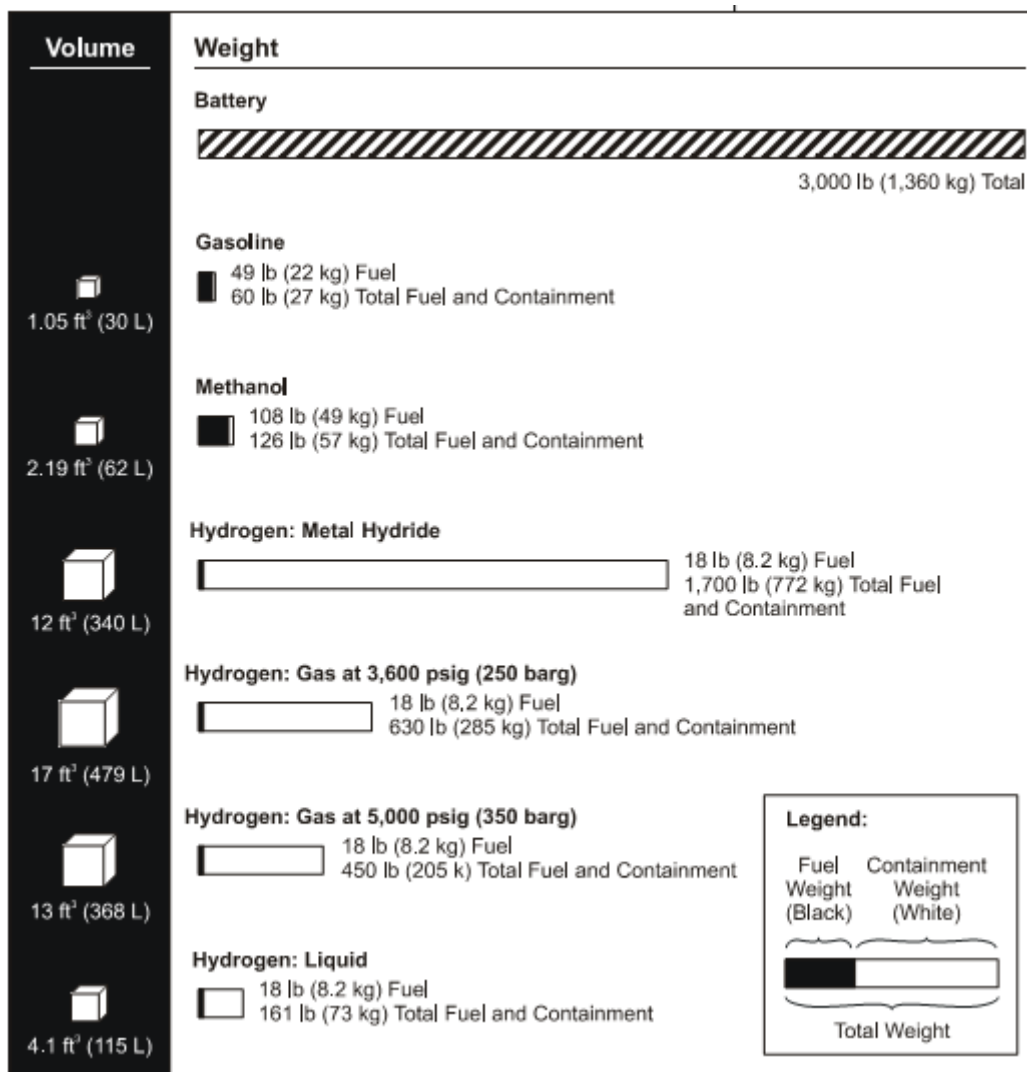
Μια ακόμα πρόκληση για την εισαγωγή του υδρογόνου στην εμπορική δραστηριότητα, πέρα από την παραγωγή του, είναι και η αποθήκευση του. Το υδρογόνο έχει την μικρότερη πυκνότητα από τα αέρια και το δεύτερο πιο μικρό σημείο βρασμού ανάμεσα σε όλες τις ουσίες. Σαν αέριο, χρειάζεται μεγάλος όγκος και πίεση για την αποθήκευσή του. Για την αποθήκευσή του σε υγρή μορφή απαιτείται κρυογενικό σύστημα αποθήκευσης.

Η μικρή πυκνότητα του υδρογόνου, σαν αέριο και σαν υγρό, έχει ως αποτέλεσμα να έχει πολύ μικρή ενεργειακή πυκνότητα. Αυτό αυξάνει το σχετικό μέγεθος της δεξαμενής αποθήκευσης, καθώς περισσότερο υδρογόνο απαιτείται για τις απαιτήσεις ενός αυτοκινήτου. Το ποσό υδρογόνου που χρειάζεται για τις κυψέλες καυσίμου αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι χρησιμοποιείται πιο αποτελεσματικά παρά από όταν καίγεται στις μηχανές εσωτερικής καύσης, κι έτσι λιγότερο καύσιμο χρησιμοποιείται για την απόδοσή του ίδιου αποτελέσματος.

Παρόλη αυτή την χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα, το υδρογόνο έχει την μεγαλύτερη αναλογία ενέργειας προς βάρος από κάθε άλλο καύσιμο. Δυστυχώς, αυτό το πλεονέκτημα βάρους συνήθως υπερκαλύπτεται από το βάρος της δεξαμενής και από τον υπόλοιπο εξοπλισμό που χρειάζεται για την αποθήκευση του υδρογόνου. Παρόλα αυτά τα συστήματα για την αποθήκευση

υδρογόνου είναι εμφανώς πιο ογκώδη και βαρύτερα σε σχέση με αυτά που χρησιμοποιούνται για βενζίνη και ντίζελ.

Για όλες τις πρακτικές εφαρμογές, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν αέριο υψηλής πίεσης, σαν υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές, ή σαν αέριο χημικά ενωμένο με καθορισμένα μέταλλα (υδρίδια). Στο σχήμα 2.5 συγκρίνεται ο όγκος και το βάρος καθενός από αυτά τα συστήματα συγκρίνεται με συστήματα βενζίνης, μεθανόλης και μπαταριών (με αποθηκευμένη ενέργεια 1,044,500 kJ που αντιστοιχεί σε 31,8 λίτρα βενζίνης). Ως αποτέλεσμα τον μικρότερο όγκο έχει το σύστημα με βενζίνη. (F. David Doty)



Σχήμα 2.5 – Όγκος και βάρος αποθήκευσης για κάθε καύσιμο με 1.044.500 kJ αποθηκευμένη ενέργεια.

### 2.4.1 Αέριο υψηλής πίεσης

Τα συστήματα αποθήκευσης αερίου υψηλής πίεσης είναι οι πιο συνηθισμένες και πιο ανεπτυγμένες μέθοδοι για την αποθήκευση υδρογόνου. Τα πιο πολλά οχήματα με κυψέλες καυσίμου που υπάρχουν χρησιμοποιούν αυτή την μορφή της αποθήκευσης υδρογόνου.

Το υδρογόνο υψηλής πίεσης αποθηκεύεται σε κυλίνδρους, παρόμοιους με αυτούς που χρησιμοποιούνται για το συμπιεσμένο φυσικό αέριο. Οι περισσότεροι κύλινδροι έχουν ένα τμήμα κυλινδρικού σχήματος με ημισφαιρικές άκρες, παρόλο που νέα μοντέλα χρησιμοποιούν πολλαπλούς κυλίνδρους στη σειρά και διαστρεβλώνουν το κυλινδρικό σχήμα έτσι ώστε να αυξήσουν τον χρησιμοποιούμενο όγκο.

Οι κύλινδροι υψηλής πίεσης πρέπει να κατασκευάζονται από βαρέως τύπου τοιχώματα και υψηλής αντοχής υλικά και πρέπει να είναι ανθεκτικά. Οι κύλινδροι κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες σύμφωνα με τα υλικά που κατασκευάζονται και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1.

Είδος	Περιγραφή	% φορτίο μετάλλου
Τύπος 1	Κύλινδρος αποκλειστικά από σίδηρο και αλουμίνιο	100 / 0
Τύπος 2	Κύλινδρος με μια μεταλλική γραμμή χάλυβα ή αλουμινίου και ένα δακτυλιοειδή περίβλημα	55 / 45
Τύπος 3	Κύλινδρος με ένα μεταλλικό λεπτό κάλυμμα χάλυβα ή αλουμινίου και ένα πλήρες συνθετικό περίβλημα	20 / 80
Τύπος 4	Κύλινδρος με ένα πλαστικό κάλυμμα και ένα πλήρως συνθετικό περίβλημα	0 / 100

Πίνακας 2.1 – Κατηγορίες κυλίνδρων αερίου υψηλής πίεσης

Γενικά, όσο λιγότερο είναι το μέταλλο που χρησιμοποιείται, τόσο λιγότερο το βάρος του κυλίνδρου. Για αυτό τον λόγο οι κύλινδροι τύπου 3 χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές υδρογόνου, και οι τύπου 4 αναμένεται να επεκταθούν στο μέλλον. Τα ακριβή βάρη εξαρτώνται από τον κατασκευαστή, αλλά ως σημείο αναφοράς υπολογίζεται ότι ένας κύλινδρος τύπου 1 (χάλυβας)



με όγκο 100 L ζυγίζει περίπου 100 kg , ενώ ένας αντίστοιχος τύπου 3 (αλουμίνιο/συνθετικό) ζυγίζει περίπου 65 kg και ένας τύπου 4 υπολογίζεται στα 30 kg

Οι πιέσεις αποθήκευσης μπορεί να αυξηθούν κατά 10% ή περισσότερο συνθήκες μεγάλης ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας, ή ως αποτέλεσμα της συμπίεσης κατά τη διάρκεια του εφοδιασμού καυσίμου. Οποιοδήποτε αέριο που αποθηκεύεται σε αυτές τις μεγάλες πιέσεις είναι εξαιρετικά επικίνδυνο και είναι ικανό να αποδεσμεύσει ένα ρεύμα αερίου με εκρηκτική δύναμη και να προωθήσει μικρά αντικείμενα σαν σφαίρες.

#### 2.4.2 Υγρή μορφή

Συστήματα αποθήκευσης υγρού υδρογόνου ξεπερνούν πολλά από τα προβλήματα βάρους και μεγέθους που σχετίζονται με τα συστήματα αποθήκευσης των αερίων υψηλής πίεσης, αν και επικρατούν κρυογενικές θερμοκρασίες.

Το υγρό υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί ακριβώς κάτω από το κανονικό σημείο βρασμού στους–253 °C σε ή κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση σε μια δεξαμενή υψηλής μόνωσης με διπλά τοιχώματα. Οι δεξαμενές υγρού υδρογόνου δεν χρειάζεται να είναι τόσο ισχυρές όσο οι κύλινδροι αερίου υψηλής πίεσης.

Το υδρογόνο δεν μπορεί να αποθηκευτεί σε υγρή μορφή επ' αόριστο. Όλες οι δεξαμενές, ανεξάρτητα από το πόσο καλή είναι η μόνωση, επιτρέπουν ποσά θερμότητας να μεταβούν στο εξωτερικό της δεξαμενής. Ο ρυθμός απώλειας θερμότητας εξαρτάται από τον σχεδιασμό και το μέγεθος της δεξαμενής. Αυτό προκαλεί ποσά υδρογόνου να αεριοποιούνται και η πίεση της δεξαμενής να αυξάνεται. Οι στατικές δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου είναι συχνά σφαιρικές καθώς το σχήμα αυτό προσφέρει την μικρότερη επιφάνεια για δεδομένο όγκο, και έτσι παρουσιάζεται η μικρότερη επιφάνεια έτσι ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά θερμότητας.

Οι δεξαμενές έχουν μια δυνατότητα περίπου 5 bar. Εάν το υδρογόνο δεν καταναλωθεί όσο γρήγορα όσο εξατμίζεται, η πίεση φτάνει σε ένα σημείο όπου διαφεύγει από μια βαλβίδα αποτόνωσης πίεσης. Αυτό το υδρογόνο που διαφεύγει δεν αποτελεί μόνο άμεση απώλεια του χρησιμοποιημένου καυσίμου, αλλά επίσης αποτελεί κίνδυνο ανάφλεξης σε κλειστούς χώρους. Τα σύγχρονα αυτοκίνητα με χρήση τέτοιων συστημάτων παρέχουν έναν ρυθμό αποτόνωσης περίπου 1-2% ανά ημέρα.

Επίσης, αποτελεί πιο ογκώδη επιλογή σε σχέση με τα συστήματα βενζίνης, επιφέρει κινδύνους λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που υποβάλλονται τα μέταλλα με αποτέλεσμα να είναι πιο εύθραυστα. Τέλος, η υγροποίηση του υδρογόνου αποτελεί πολύ δαπανηρή διαδικασία από άποψη ενέργειας.

## 2.4.3 Μεταλλικά υδρίδια

### 2.4.3.1 Σπάνια γήινα υδρίδια

Τα συστήματα αποθήκευσης μεταλλικών υδριδίων βασίζονται στην ιδιότητα μερικών μετάλλων να απορροφούν το αέριο υδρογόνο κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και μέσης θερμοκρασίας ώστε να σχηματίσουν μεταλλικά υδρίδια. Αυτά τα μεταλλικά υδρίδια απελευθερώνουν αέριο υδρογόνο όταν θερμαίνονται σε χαμηλή πίεση και σχετικά μεγάλη θερμοκρασία.

Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών προέρχεται από το γεγονός ότι το υδρογόνο γίνεται μέρος της χημικής δομής του μετάλλου και έπειτα δεν χρειάζεται επιπλέον κρυογενικές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις για να λειτουργήσει. Τα υδρίδια είναι ουσιαστικά η πιο ασφαλής μέθοδος, καθώς το υδρογόνο απελευθερώνεται από το υδρίδιο για χρήση σε χαμηλά πίεση

Υπάρχουν πολλά είδη συγκεκριμένων υδριδίων μετάλλων, αλλά βασίζονται πρωταρχικά σε κράματα μετάλλων μαγνησίου, νικελίου, σιδήρου και τιτανίου. Γενικά, τα μεταλλικά υδρίδια μπορούν να χωριστούν σε αυτά με μικρή και μεγάλη θερμοκρασία απελευθέρωσης υδρογόνων.

Τα υδρίδια μεγάλης θερμοκρασίας μπορεί να είναι λιγότερο ακριβά και να κρατούν περισσότερο υδρογόνο σε σχέση με τα υδρίδια χαμηλής θερμοκρασίας, αλλά απαιτούν αξιοσημείωτα ποσά θερμότητας για να απελευθερώσουν το υδρογόνο. Τα υδρίδια χαμηλής θερμοκρασίας μπορούν να παραλάβουν ικανοποιητικά ποσά θερμότητας από μια μηχανή, αλλά τα υδρίδια υψηλής θερμοκρασίας απαιτούν μια εξωτερική πηγή θερμότητας.

Το βασικό μειονέκτημα των συστημάτων αποθήκευσης μεταλλικών υδριδίων αποτελεί η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα μάζας. Ακόμα και τα καλύτερα μεταλλικά υδρίδια περιέχουν μόνο 8% υδρογόνο κατά βάρος και έτσι τείνουν να είναι βαριά και ακριβά. Τα συστήματα αποθήκευσης μεταλλικών υδριδίων μπορούν να είναι μέχρι και 30 φορές βαρύτερα και 10 φορές πιο ογκώδη από ότι μια δεξαμενή με το ίδιο ενεργειακό περιεχόμενο. Άλλα μειονεκτήματα αφορούν το γεγονός ότι χρειάζονται πολύ καθαρό υδρογόνο και προβλήματα στην δομή.

### 2.4.3.2 Αλκαλικά γήινα υδρίδια

Μια πρόσφατη ποικιλία υδριδίων που παρέχει μερικά πλεονεκτήματα ανάμεσα στις προηγούμενες μεθόδους συμπεριλαμβάνει την χρήση σύνθετων κομματιών νατρίου, καλίου και λιθίου. Αυτά τα μέρη υδριδίων αντιδρούν με το νερό και απελευθερώνουν υδρογόνο χωρίς την προσθήκη θερμότητας.

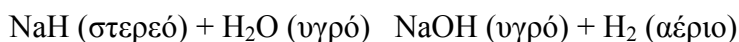
Η πιο διαδεδομένη εμπορική εφαρμογή περιλαμβάνει την χρήση υδροξειδίου του νατρίου, το οποίο αφθονεί ως υλικό απορριμμάτων από χαρτί, μιογιές, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, πλαστικά,

πετρέλαια και άλλες βιομηχανίες. Υδροξείδιο του νατρίου μετατρέπεται σε υδρίδιο του νατρίου (NaH) και σε οξυγόνο με την πρόσδοση θερμότητας.



Μετά από μια καθορισμένη επεξεργασία αποθηκεύεται σε μορφή που μπορεί να μεταφερθεί εύκολα και να μην αποτελεί κίνδυνο έκρηξης.

Το υδρίδιο του νατρίου στην συνέχεια συσσωρεύεται σε σφαιρίδια, μέσω μιας διαδικασίας παρόμοιας με τις μπριγκέτες κάρβουνου, και επενδύεται εξωτερικά με ένα υδροπροστατευτικό πλαστικό κάλυμμα. Σε αυτή την μορφή μπορεί να μεταφερθεί εύκολα και δεν υπάρχει κίνδυνο έκρηξης. Για να αποδεσμευθεί το υδρογόνο, τα σφαιρίδια διασπώνται όσο χρειάζεται ενώ εμβαπτίζονται σε νερό και αντιδρούν ως εξής



Αυτή η αντίδραση είναι γρήγορη σε πίεση υδρογόνου στο διάστημα των 8.6 με 10.3 barg. Το υδροξείδιο του νατρίου που προκύπτει μπορεί να ανακτηθεί και να επιστρέψει στην πρωταρχική διαδικασία για επαναχρησιμοποίηση.

Αυτή η διαδικασία έχει τα ίδια πλεονεκτήματα με άλλα υδρίδια που δεν απαιτούν για την λειτουργία τους υψηλές πιέσεις ή κρυογενικές θερμοκρασίες. Έχει τα επιπρόσθετα πλεονεκτήματα όπως η μη απαίτηση θερμότητας για την αποδέσμευση του υδρογόνου, το γεγονός ότι δεν έχει προβλήματα μόλυνσης και προβλήματα δομής, και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σχετική ευκολία. Όπως και με άλλα συστήματα υδριδίων, τα υδρίδια του νατρίου είναι βαριά και έχουν πυκνότητα μάζας ενέργειας η οποία είναι συγκρίσιμη με συστήματα υδριδίων υψηλής θερμοκρασίας. Μειονεκτήματα του υδριδίου του νατρίου αποτελούν οι μηχανικές περιπλοκές που προκύπτουν από την κοπή των σφαιριδίων με προγραμματισμένο σταθερό ρυθμό, και θέματα ανάκτησης των υλικών που περιλαμβάνουν την κατανάλωση του υδροξειδίου του νατρίου και των χρησιμοποιούμενων πλαστικών περιβλημάτων.

Αυτή η διαδικασία υδριδίου του νατρίου είναι ενδιαφέρουσα ως συνδυασμός παραγωγής υδρογόνου και αποθήκευσης. Όπως και η ηλεκτρόλυση το υδρογόνο στο υδρίδιο του νατρίου είναι μεταφορές ενέργειας, και όχι πηγή ενέργειας, από την στιγμή που η πηγή υδριδίου του νατρίου είναι σε κατάσταση χαμηλής ενέργειας και πρέπει να 'φορτιστεί' μέσω προσθήκης θερμικής ενέργειας. Αυτή η διαδικασία είναι όσο ανανεώσιμη και περιβαλλοντολογικά φιλική ως πηγή ενέργειας. Επίσης, όπως και στην ηλεκτρόλυση, το νερό καταναλώνεται κατά την απελευθέρωση του υδρογόνου.

#### 2.4.4 Άλλες μέθοδοι αποθήκευσης

Σε ερευνητικό στάδιο βρίσκεται μια ποικιλία άλλων μεθόδων αποθήκευσης, και δεν αποτελούν εμπορικά βιώσιμες λύσεις. Ανάμεσα σε αυτές είναι η απορρόφηση άνθρακα, υαλώδη μικροσφαιρίδια και τεχνικές οξειδωσης του σιδήρου.

##### 2.4.4.1 Απορρόφηση άνθρακα

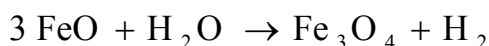
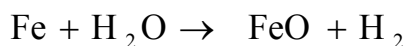
Η απορρόφηση του άνθρακα είναι τεχνική παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται με τα υδρίδια των μετάλλων όπου το υδρογόνο είναι δεσμευμένο χημικά στην επιφάνεια των σωματιδίων υψηλής απορροφητικότητας. Ο άνθρακας απορροφάται στο διάστημα των  $-185$  με  $-85$  °C ( $-300$  με  $-120$  °F) και 21 to 48 barg. Η ποσότητα της απορρόφησης του άνθρακα αυξάνει στις μικρότερες θερμοκρασίες. Θερμότητα σε περίσσια των 150 °C απελευθερώνει το υδρογόνο.

##### 2.4.4.2 Υαλώδη μικροσφαιρίδια

Συστήματα αποθήκευσης υαλωδών μικροσφαιριδίων αποτελούν μικροσκοπικές κούφιες γυάλινες σφαίρες στις οποίες το υδρογόνο εισάγεται με πολύ μεγάλη πίεση. Από την στιγμή που αποθηκεύονται, οι σφαίρες μπορούν να αποθηκευτούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χωρίς απώλειες υδρογόνου. Μέση θερμότητα απελευθερώνει το υδρογόνο ξανά. Εξετάζεται μέσω πειραμάτων η εφικτότητα να αυξηθεί η απελευθέρωση του υδρογόνου μέσω σύγκρουσης των σφαιριδίων.

##### 2.4.4.3 Οξείδωση του Σιδήρου

Η οξείδωση του σιδήρου είναι μια διαδικασία με την οποία σχηματίζεται υδρογόνο όταν πορώδης σίδηρος ( η πρώτη ύλη για χαλύβδινους κλίβανους) αντιδρά με ατμό :



Το παραπροϊόν αυτής της διαδικασίας είναι σκουριά. Από την στιγμή που το σίδηρο είναι εντελώς σκουριασμένο, θα πρέπει να αντικατασταθεί από ένα καινούργιο και μετά να μετατραπεί ξανά σε πορώδη σίδηρο με τη χρήση βιομηχανικών μεθόδων. Ο ατμός και η θερμότητα για την αντίδραση που πραγματοποιείται μπορεί να παρέχεται από μια μηχανή εσωτερικής καύσης ή από το ψυχρό ρεύμα μια μηχανής κυψέλης καυσίμου. Παρόλο που ο σίδηρος έχει χαμηλό κόστος, είναι πολύ βαρύς, κι έτσι η διαδικασία είναι μόνο 4,5% αποτελεσματική όσον αφορά το βάρος. Επίσης, ένας καταλύτης (ο οποίος έχει μεγάλο κόστος) απαιτείται για να διατηρηθεί η αντίδραση σε πρακτικές θερμοκρασίες της τάξης των 80 to 200 °C .

## 2.5 Μεταφορά Υδρογόνου

Η μεταφορά υδρογόνου συνδέεται άμεσα με την αποθήκευση του. Γενικά, συμπαγείς μορφές αποθήκευσης είναι πιο οικονομικές από ότι οι διάχυτες.

### 2.5.1 Μέσω σωληνώσεων

Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί σε αέρια και σε υγρή μορφή

#### 2.5.1.1 Μεταφορά υδρογόνου σε αέρια μορφή

Το αέριο υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί μέσω σωληνώσεων με παρόμοιο τρόπο όπως το φυσικό αέριο. Με το υδρογόνο, που είναι λιγότερο πυκνό από το φυσικό αέριο, έχει ως αποτέλεσμα μέσα από την ίδια διατομή σωλήνα και την ίδια πίεση να μεταφέρεται λιγότερη μάζα. Επιπλέον, η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου είναι μόνο το ένα τρίτο από αυτή του φυσικού αερίου σε ογκομετρική βάση. Επομένως, χρειάζεται να αντληθεί τρεις φορές περισσότερο αέριο υδρογόνο μέσω της σωλήνωσης για να μεταφερθεί το ίδιο ποσό ενέργειας. Για να αντισταθμιστεί αυτή η απώλεια, το υδρογόνο θα πρέπει να μεταφέρεται με μεγαλύτερη πίεση. Για να επιτευχθεί αυτή η μετατροπή θα πρέπει όλος ο εξοπλισμός και οι αντλίες να είναι συμβατές με το υδρογόνο. Επίσης, οι σωληνώσεις υδρογόνου θα πρέπει να είναι ανθεκτικές στην διαβρωτικότητα του υδρογόνου έτσι ώστε να αποφευχθούν θραύσεις.

Ήδη υπάρχουσες σωληνώσεις για την μεταφορά αερίου υδρογόνου λειτουργούν σε διάφορα μέρη του κόσμου. Στις Η.Π.Α. υπάρχουν 725 km σωληνώσεων, συμπεριλαμβανομένων του Τέξας, της Ιντιάνα, του Νιού Τζέρσεϊ και της Λουιζιάνας. Άλλες μονάδες βρίσκονται και στον Καναδά. Στην Ευρώπη σωληνώσεις μεταφοράς υδρογόνου βρίσκονται στην Γερμανία (210 km) και μεταξύ Βελγίου και Γαλλίας (400 km). Σε σύγκριση με σωληνώσεις για την μεταφορά άλλων αερίων, αυτά τα μήκη είναι πολύ μικρά, αλλά η εγκατάστασή τους λόγω του μεγάλου κόστους τους, αποτελεί αισιόδοξο μήνυμα για το μέλλον δηλώνοντας ότι αξίζει το υψηλό κόστος.

#### 2.5.1.2 Μεταφορά υδρογόνου σε υγρή μορφή

Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί με σωληνώσεις σαν υγρό, αλλά σωληνώσεις υδρογόνου έχουν εγκατασταθεί μόνο σε πολύ κοντινές αποστάσεις. Αυτές οι σωληνώσεις απαιτούν επιπλέον μόνωση έτσι ώστε να διατηρηθούν οι κρυογενικές θερμοκρασίες και να αποφευχθεί διμερούς μίγματος. Εάν εκτεθεί στον αέρα, η μικρή θερμοκρασία της σωλήνωσης θα προκαλούσε τον αέρα να υγροποιηθεί

και το οξυγόνο να συγκεντρωθεί στην επιφάνεια του σωλήνα, αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο πρόκλησης φωτιάς.

## 2.5.2 Μεταφορά υδρογόνου με μέσα

Μεταφορά υδρογόνου με μέσα περιλαμβάνει μεταφορά με φορτηγά, σιδηροδρομικές γραμμές και πλοiάρια. Το υδρογόνο αποθηκεύεται σε δεξαμενές κατάλληλες για την αποθήκευση υδρογόνου και σε μέγεθος κατάλληλο για να επιτευχθεί η μεταφορά.

### 2.5.2.1 Μεταφορά αερίου υδρογόνου

Το υδρογόνο σαν αέριο υψηλής πίεσης μπορεί να μεταφερθεί σε κυλίνδρους σε πιέσεις που κυμαίνονται από 150 to 400 barg . Για τα φορτηγά ειδικά σχεδιασμένα τρέιλερ σωλήνων μεταφέρουν έναν αριθμό μεγάλων, μεγάλης αντοχής σωλήνων χάλυβα οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με πολλαπλούς σωλήνες. Αυτό το σχέδιο λειτουργεί καλά στο να παρέχει μικρές ποσότητες υδρογόνου, αλλά είναι αναποτελεσματικό σαν μέσο μεταφοράς ενέργειας. Το βάρος των κυλίνδρων που απαιτούνται είναι τέτοιο ώστε το αέριο να είναι μόνο το 2 - 4 % του συνολικού βάρους του φορτίου.

### 2.5.2.2 Μεταφορά υγρού υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί με νταλίκες, σιδηροδρομικές γραμμές ή πλοiάρια ως κρυογενικό υγρό σε διπλών τοιχωμάτων, υπερμονωμένων δεξαμενών. Η μεταφορά υγρού υδρογόνου είναι πολύ πιο αποτελεσματική από ότι η μεταφορά του ως αερίου υψηλής πίεσης, ειδικά όταν χρειάζονται μεγάλες ποσότητες. Στον αντίποδα, κόστη συντήρησης είναι πολύ υψηλότερα για μεταφορά υγρού υδρογόνου.

Αναφορικά, 70 kg υγρού υδρογόνου καταλαμβάνει όγκο 1000 L και απαιτεί μεταφορικό δοχείο που ζυγίζει μεταξύ 200 με 300 kg. Η ίδια ποσότητα υδρογόνου, μεταφερόμενη σε αέρια μορφή ή ως υδρίδια θα απαιτούσε δοχείο δύο με πέντε τόνους. Επομένως η μεταφορά σε υγρή μορφή είναι πιο αποτελεσματική. Οι μεγαλύτερες δεξαμενές κυμαίνονται στα 200,000 m<sup>3</sup> (College of the desert, 2001).

## Κεφάλαιο 3 – Το αέριο σύνθεσης

### 3.1 Παραγωγή αερίου σύνθεσης

Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης προβλέπεται να αυξάνεται με ετήσιο ρυθμό 8% σύμφωνα με έρευνα που έγινε από το υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α.(2005). (Whitty et al.) Ένας τομέας με μεγάλη ανάπτυξη στην παραγωγή αερίου σύνθεσης αποτελεί η αεριοποίηση διαφόρων τροφοδοσιών όπως ορυκτά καύσιμα, απορρίμματα και βιομάζα, και θα συνεχίζεται να αυξάνεται για πολλές δεκαετίες (Casleton et al., 2008).

#### 3.1.1 Αεριοποίηση

Αεριοποίηση είναι η μετατροπή ενός ανθρακούχου καυσίμου σε ένα προϊόν αέριας μορφής. Σε σύγκριση με την διαδικασία της καύσης το δημιουργούμενο αέριο ρεύμα διατηρεί μια χρήσιμη θερμιδική αξία. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι ενώ η διαδικασία της καύσης στοχεύει στην πλήρη οξείδωση, αεριοποίηση είναι μια διαδικασία μερικής οξείδωσης, με χρήση οξυγόνου ή αέρα ως οξειδωτικά. Τα καύσιμα μπορεί να είναι γαιάνθρακας, πέτκοκ και βιομάζα. Οι διαφορές στην διαδικασία της αεριοποίησης προκαλούν τις διαφορές στην σύνθεση του αερίου σύνθεσης.

Η αεριοποίηση και η καύση είναι ουσιαστικά δύο άκρες μιας συνέχειας για τις αντιδράσεις του άνθρακα και του οξυγόνου.

Διαδικασία αντίδρασης	Χημικός τύπος	Ενθαλπιακή αλλαγή
Αεριοποίηση με οξυγόνο	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-9123 kJ/kgC
Καύση με οξυγόνο	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-32822 kJ/kgC
Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	14,577 kJ/kgC
Αεριοποίηση με ατμό	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	11,049 kJ/kgC
Αεριοποίηση με υδρογόνο	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-6215 kJ/kgCO
Μετατροπή αέρα - νερού	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	-1512 kJ/kgCO
Μεθανοποίηση	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-7399 kJ/kgCO

Πίνακας 3.1 – Χημεία αεριοποίησης και καύσης

Ο πίνακας 3.1 παρέχει έναν κατάλογο των σημαντικότερων αντιδράσεων και των ενθαλπιακών διαφορών που συσχετίζονται με αυτές τις αντιδράσεις. Από τις δύο πρώτες αντιδράσεις φαίνεται ότι ο άνθρακας αντιδρά με ένα άτομο οξυγόνου, που συμβολίζεται με  $\frac{1}{2} O_2$ , ώστε να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και με δύο άτομα οξυγόνου  $O_2$ , ώστε να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα. Στην πραγματικότητα, αυτή η δεύτερη αντίδραση δεν είναι μια διαδικασία ενός βήματος καθώς στην κύρια φάση ο άνθρακας αντιδράει με ένα άτομο οξυγόνου για να παράγει μονοξείδιο του

άνθρακα, το οποίο στην συνέχεια αντιδράει με το δεύτερο άτομο οξυγόνου ώστε να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα. Όλες οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες εκτός από δύο οι οποίες αναγνωρίζονται ως αεριοποίηση με ατμό και αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα. Αυτές οι δύο ενδόθερμες αντιδράσεις είναι οι αντιδράσεις που πιο συχνά αναφέρονται ως αεριοποίηση, όπου ο στερεός άνθρακας μετατρέπεται σε ένα αντιδρών αέριο μέσω μιας αντίδρασης με ένα μη αντιδρών αέριο (ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα). Αυτές οι δύο αντιδράσεις απαιτούν, επίσης, μεγάλες θερμοκρασίες για να πραγματοποιηθούν.

	<b>Καύση</b>	<b>Αεριοποίηση</b>
<b>Χημική διαδικασία</b>	Πλήρης οξείδωση	Μερική οξείδωση
<b>Χημικό περιβάλλον</b>	Περίσσεια αέρα/οξυγόνου – Οξείδωση	Έλλειψη οξυγόνου – ελάττωση
<b>Πρωταρχικό προϊόν</b>	Θερμότητα (π.χ. ατμός)	Αέριο σύνθεσης (CO & H <sub>2</sub> )
<b>Προϊόντα κάθετου ρεύματος</b>	Ηλεκτρική ενέργεια	Ηλεκτρική ενέργεια, σκέτο υδρογόνο, υγρά καύσιμα, χημικά
<b>Τρέχουσα εφαρμογή</b>	Κυριαρχεί στην παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως	Περισσότερο σε χημικά και καύσιμα, παρουσία στην παραγωγή ενέργειας
<b>Αξιοπιστία</b>	Μεγάλη εμπειρία, μικρός κίνδυνος	Μικρότερη εμπειρία

*Πίνακας 3.2 – Σύγκριση μεταξύ της καύσης και της αεριοποίησης*

Στον πίνακα 3.2 συγκρίνεται η καύση με την αεριοποίηση. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο γεγονός ότι η αεριοποίηση και η καύση είναι δύο παρόμοιες διαδικασίες όπου η καύση αναφέρεται ως ολοκληρωμένη οξείδωση ενώ η αεριοποίηση αναφέρεται ως μερική οξείδωση. Επίσης, η καύση πραγματοποιείται σε ένα υπόστοιχειομετρικό περιβάλλον (με περίσσεια οξυγόνου) και η αεριοποίηση σε ένα υπέρστοιχειομετρικό (με έλλειψη οξυγόνου) περιβάλλον. Η καύση είναι η υπερισχύουσα τεχνολογία παραγωγής ενέργειας στον κόσμο και μπορεί να αμφισβητηθεί λιγότερο για την αξιοπιστία που μας εξασφαλίζει (Casleton et al., 2008).



## Περιγραφή διαδικασίας αεριοποίησης

Σε έναν αεριοποιητή, το καύσιμο περνάει από τρεις διαδικασίες

-Πυρόλυση (Pyrolysis)– Απουσία οξυγόνου

- Γνωστή και ως devolatilization
- Εκρηκτικά συστατικά του καυσίμου ελευθερώνονται
- Κάποια καύσιμα μετατρέπονται σε ανθρακικό υπόλειμμα char

- Καύση (Combustion) – Περίσσεια οξυγόνου

- Τα εκρηκτικά προϊόντα και λίγο ανθρακικό υπόλειμμα char αντιδρούν με το οξυγόνο και τον ατμό για να σχηματιστεί διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο παρέχει θερμότητα

- Αεριοποίηση (Gasification) – έλλειψη οξυγόνου

Το ανθρακικό υπόλειμμα char μετά αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και με ατμό για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Το προϊόν αυτό είναι γνωστό ως αέριο σύνθεσης. (Bricka et al., 2005)

## Είδη αεριοποιητών

Υπάρχουν τέσσερα είδη αεριοποιητών κατηγοριοποιημένα ως προς το πως ο αντιδραστήρας έρχεται σε επαφή με τον άνθρακα και το αντιδρών αέριο. Οι κατατάξεις για αυτό το διαχωρισμό είναι σταθερής / κινούμενης κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης, διασταυρωμένης ροής και ανακυκλοφορίας/μεταφοράς.

Στους αεριοποιητές σταθερής ή κινούμενης κλίνης (fixed or moving bed gasifier), το καύσιμο συνήθως τροφοδοτείται στο επάνω μέρος του αεριοποιητή και με αργούς ρυθμούς κατευθύνεται στο κάτω μέρος του αεριοποιητή με ένα αντίθετης κυκλοφορίας ρεύμα αερίου διαμέσου του αεριοποιητή. Το παραγόμενο αέριο περιέχει υδρογονάνθρακες, πίσσα και νερό. Αυτά παρουσιάζονται στο προϊόν λόγω του ρεύματος αντίθετης κυκλοφορίας και της (inherent) υπάρχουσας ανάκτησης της (sensible) αισθητής θερμότητας στο αέριο μέσω των διαδικασιών της devolatilization και coal drying. Αυτό δίνει στους αεριοποιητές την μεγαλύτερη αποδοτικότητα ψυχρού αερίου από όλες τις τεχνολογίες αεριοποίησης. Παραδείγματα αποτελούν η λειτουργία χωρίς σκουριά (Lurgi) και λειτουργία με σκουριά (British Gas, κάποιες φορές αναφερόμενο ως British Gas Lurgi [BGL]). Τυπικές περιεκτικότητες προϊόντος παρουσιάζονται στον πίνακα 4 για οξυγονωμένες διαμορφώσεις και στον πίνακα 5 για διαμορφώσεις με αέρα.

Οξυγονόμενο					
Στεγνού πυθμένα κινούμενη κλίνη					Slagging κινούμενη κλίνη
Τύπος άνθρακα	Καφέ / Λιγνίτης	Ημιασφαλτούχος	Ασφαλτούχος	Ανθρακίτη	Ασφαλτούχος
Πίεση (atm)	~ 92	25	24-100	–	21 – 32
Σύνθεση Αερίου (Κατά όγκο %, στεγνό)					
CO	17,4 – 19,7	15,1	15,2 – 19,5	22,1	55,0 – 61,2
CO <sub>2</sub>	30,4 – 32,2	30,4	28,9 – 32,4	30,8	2,4 – 3,5
H <sub>2</sub>	~ 37,2	41,1	38,3 – 42,3	40,7	28,1 – 31,5
N <sub>2</sub>	~0,5	1,2	0,5 – 1,6	0,4	~ 3,3
CH <sub>4</sub>	11,8 – 12,1	11,7	8,6 – 10,1	5,6	5,0 – 8,3
H <sub>2</sub> S	0,1	0,5	0,8 – 1,1	–	~ 1,3

Πίνακας 3.3 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξυγονωμένους αεριοποιητές κινούμενης κλίνης

Οξειδωτικό αέρα		
Στεγνού πυθμένα κινούμενη κλίνη		
Τύπος άνθρακα	Ημιασφαλτούχος	Ασφαλτούχος
Πίεση (atm)	20	1
Σύνθεση Αερίου (Κατά όγκο %, στεγνό)		
CO	17,1 – 17,4	22,7 – 27,8
CO <sub>2</sub>	~ 14,8	5,9 – 6,3
H <sub>2</sub>	~ 23,3	16,2 – 16,6
N <sub>2</sub>	~ 38,5	48 – 50,5
CH <sub>4</sub>	~ 5,1 – 5,8	1,7 – 3,6
H <sub>2</sub> S	~ 0,2	~ 0

Πίνακας 3.4 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξειδωτικού αέρα αεριοποιητές κινούμενης κλίνης

Οξυγονωμένη		
Αεριοποιητής Ρευστοποιημένης κλίνης		
Τύπος άνθρακα	Λιγνιτικούς	Ασφαλτούχος
Πίεση (atm)	1 – 30	30
Σύνθεση Αερίου (Κατά όγκο %, στεγνό)		
CO	31,0 – 53,0	52
CO <sub>2</sub>	6,7 – 19,5	5,3
H <sub>2</sub>	32,8 – 40,0	37,3

N <sub>2</sub>	0,3 – 1,7	0,3
CH <sub>4</sub>	0,3 – 3,1	3,5
H <sub>2</sub> S	~0,4	~0

Πίνακας 3.5 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξυγονομένους αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Οξειδωτικού αέρα		
Αεριοποιητής		Ρευστοποιημένης κλίνης
Τύπος άνθρακα	Λιγνιτικούς	Ασφαλτούχος
Πίεση (atm)	1	5 – 30
Σύνθεση Αερίου (Κατά όγκο %, στεγνό)		
CO	22,5	12,5 – 30,7
CO <sub>2</sub>	7,7	1,9 – 15,9
H <sub>2</sub>	12,6	14,7 – 28,6
N <sub>2</sub>	55,7	47 – 54,3
CH <sub>4</sub>	0,8	0,2 – 2,7
H <sub>2</sub> S	-	-

Πίνακας 3.6 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξειδωτικού αέρα αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Οξυγονόμενο				
Αεριοποιητής		Παρασυρόμενης στεγνή		Εισαγωγή slurry
Τύπος άνθρακα	Καφέ / Λιγνίτης	Ημιασφαλτούχος	Ασφαλτούχος	Ασφαλτούχος
Πίεση (atm)	30	30	25-30	42
Σύνθεση Αερίου (Κατά όγκο %, στεγνό)				
CO	62	64	61,5 - 65	49,5
CO <sub>2</sub>	6,9	1,3	0,8 – 1,6	12,3
H <sub>2</sub>	30,4	33,4	30,6 – 32,1	36,0
N <sub>2</sub>	0,3	0,5	0,5 – 4,8	1,0
CH <sub>4</sub>	~ 0	~ 0	~ 0	0,4
H <sub>2</sub> S	0,2	0,3	~ 1,3	1,3

Πίνακας 3.7 – Τυπικές συνθέσεις παραγωγής για οξυγονομένους αεριοποιητές παρασυρμένης ροής

Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed gasifier) παρουσιάζουν πολύ καλή ανάμιξη του αερίου και του τροφοδοτικού υλικού. Παραδείγματα από αυτόν τον τύπο τεχνολογίας αεριοποιητή αποτελούν οι αεριοποιητές Winkler και U-Gas του Ινστιτούτου Τεχνολογίας Αερίου (Gas Technology Institute - GTI). Ασβέστης, ασβεστόλιθος ή δολομίτης μπορούν να προστεθούν

σε περίπτωση αφαίρεσης θείου μέσα στην κλίνη. Για να διατηρηθούν τα όρια των θειούχων προϊόντων τίθεται ένα όριο στην μέγιστη θερμοκρασία σε περίπου 1000° C ή λιγότερους, γεγονός που διατηρεί την τέφρα από τον αποχωρισμό σκουριάς (slagging). Η κινητική της αεριοποίησης καθορίζει τον όγκο της κλίνης και η ταχύτητα ρευστοποίησης καθορίζει την περιοχή διασταύρωσης έτσι ώστε να επιτυγχάνεται το προσδωκόμενο. Η πίσσα διασπάται στο ανώτερο μέρος του αεριοποιητή. Αυτές οι μονάδες έχουν μέτριες αποδοτικότητες ψυχρού αερίου, και δέχονται μεγάλη ποικιλία ανθράκων. Όμως, οι απαιτήσεις της ρευστοποίησης θέτουν όρια στο μέγεθος των σωματιδίων. Οι συνθέσεις των αερίων παρουσιάζονται στο πίνακα 3.6.

Η αεριοποίηση ενσωματωμένης ροής (entrained flow gasifier) καθιστά και αυτή περιορισμούς στο μέγεθος των τροφοδοτούμενων σωματιδίων, όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.7. Οι χρόνοι παραμονής είναι σχετικά μικροί, έτσι απαιτούνται μεγαλύτερες θερμοκρασίες λειτουργίας για να επιτευχθεί η επιθυμητή μετατροπή στο τροφοδοτικό υλικό. Παραδείγματα αεριοποιητών αντίθετης ροής διαθέσιμων στο εμπόριο αποτελούν οι Conoco-Phillips E-Gas, GE (πρώην Texaco), και αεριοποιητές της Shell. Σε αυτές τις διαδικασίες, ευρέως διασκορπισμένα μικρά σωματίδια ζεσταίνονται σε μεγάλες θερμοκρασίες για αποχωρισμό σκουριάς (slagging) Και γρήγορη αεριοποίηση. Σε σύγκριση με τους αεριοποιητές μικρής θερμοκρασίας, αυτές οι μονάδες έχουν μία μικρή αποδοτικότητα ψυχρού ρεύματος και μεγάλη απαίτηση σε οξυγόνο, αλλά λειτουργούν γενικά ελεύθερα από τέφρα, και επιτυγχάνουν μεγάλη μετατροπή άνθρακα. Συνηθισμένες συνθέσεις για αυτούς τους αεριοποιητές φαίνονται στον πίνακα 3.8.

Αεριοποίηση μεταφοράς (transport gasifier) μπορεί να θεωρηθεί ως ένα είδος διαδικασίας ρευστοποιημένης κλίνης μεγάλης ταχύτητας. Ένας αντιδραστήρας μεταφοράς έχει αναπτυχθεί από τους Kellogg, Brown και Root (KBR), και είναι βασισμένος στην εμπειρία των KBR στην τεχνολογία καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων (cracking). Το περιβάλλον μέσα στον αντιδραστήρα είναι αυξημένης τύρβης, παρέχοντας τέλεια επαφή αερίου-στερεών. Οι μεγάλοι ρυθμοί κυκλικότητας επιτρέπουν την παραγωγή υψηλών ανθράκων, καλή ανάμιξη, και μεγάλους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Συνηθισμένες συνθέσεις από την πειραματική δραστηριότητα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.8.

<b>Μορφή Ροής</b>	Κινηόμενη / Σταθερή Κλίτης	Πευστοποιημένη κλίτης	Παρασυρόμενης ροής	Μεταφοράς
<b>Αναλογία καύσης</b>	Καυστήρας εσχάρας	Καυστήρας Πευστοποιημένης κλίτης	Κονιοποιημένος γαϊνθράκας	Πευστοποιημένο ανακυκλοφορία
<b>Τύπος καυσίμου</b>	στερεά μόνο	στερεά μόνο	στερεά ή υγρά	στερεά μόνο
<b>Μέγεθος καυσίμων</b>	5–50mm	0,5–5mm	< 500 mm	0,5–5mm
<b>Χρόνος παραμονής</b>	60–120 λεπτά	20–30 λεπτά	1–10 δευτερόλεπτα	2–10 δευτερόλεπτα
<b>Οξειδωτικό</b>	αέρας ή O <sub>2</sub>	αέρας ή O <sub>2</sub>	σχεδόν πάντα O <sub>2</sub>	αέρας ή O <sub>2</sub>
<b>Θερμοκρασία</b>	400–500° C	700–900° C	900–1400° C	700–900° C
<b>Εμπορικά παραδείγματα</b>	Lurgi ξηρής-τέφρας (αποχωρισμός σκουριάς) BGL (αποχωρισμός σκουριάς)	IGT U-GAS, HT Winkler, KRW	GE (TEXACO), Prentlo, E-Gas, Noell	Shell, KBR

Πίνακας 3.8 - Τύποι αεριοποιητών

### 3.1.2 Η κατάσταση στην παγκόσμια παραγωγή αερίου σύνθεσης

Για την υλοποίηση της καταμέτρησης της κατάστασης των τεχνολογιών αεριοποίησης παγκοσμίως, το υπουργείο ενέργειας των Η.Π.Α. χρηματοδότησε έναν αριθμό ερευνών και την ανάπτυξη μίας βάσης δεδομένων με τις πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν από αυτές τις έρευνες. Τα πιο πρόσφατα στοιχεία από αυτές τις έρευνες και οι σχετιζόμενες βάσεις δεδομένων είναι διαθέσιμα στο κοινό και είναι αυτά που χρησιμοποιούνται στην συνέχεια.

Η συνολική ποσότητα αεριοποίησης σε παγκόσμιο επίπεδο Για το έτος 2004 αποτελούσε τις 117 λειτουργικές μονάδες με 385 αεριοποιητές.

Η συνδυασμένη παραγωγή αερίου σύνθεσης από αυτές τις μονάδες είναι περίπου 45000 MWth του αερίου σύνθεσης. Η κυρίαρχη σε παραγωγή χώρα είναι η Νότια Αφρική, με παραγωγή συνθετικών καυσίμων με αεριοποίηση άνθρακα για πολλά χρόνια. Οι τρεις μονάδες της Sasol δικαιολογούν περίπου το ένα τρίτο της συνολικής παραγόμενης ποσότητας αερίου παγκοσμίως. Επόμενη σε παραγωγή χώρα είναι οι Η.Π.Α με περίπου 15% της συνολικής παραγόμενης ποσότητας, και ύστερα η Γερμανία και η Κίνα με ποσοστό περίπου 11% η κάθε μία. Αυτές οι τέσσερις χώρες αποτελούν περισσότερο από 70% της παγκόσμιας παραγόμενης ποσότητας του αερίου σύνθεσης.

Από μία προοπτική τοπικού καταμερισμού, η Ευρώπη έχει 48 από τις παγκοσμίως 117 λειτουργούσες μονάδες (41%), και ακολουθεί η περιοχή της Ασίας/Ωκεανίας με 43 μονάδες (17%). Η Βόρεια Αμερική έχει 20 μονάδες (17%). Αυτές οι τρεις περιοχές αποτελούν περίπου το 95% των συνολικών μονάδων παγκοσμίως.

Τροφοδοσίες που βασίζονται στον άνθρακα όπως το κάρβουνο, το πετκοκ, τα κατάλοιπα διύλισης πετρελαίου, η βιομάζα ή το φυσικό αέριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες τροφοδοσίας για τους αεριοποιητές. Το διάγραμμα 1 δείχνει την αθροιστική ποσότητα του αερίου σύνθεσης (MWth) για διάφορες τροφοδοσίες. Το κάρβουνο αποτελεί την κυρίαρχη χρησιμοποιούμενη ύλη για περισσότερο από το 49% των μονάδων υπό λειτουργία ή 22.000 MWth της ποσότητας αερίου σύνθεσης. Η επόμενη πιο συνηθισμένη χρησιμοποιούμενη ύλη είναι το πετρέλαιο, που αποτελείται από υγρά καύσιμα, κατάλοιπα διυλιστηρίου και νάφθα. Αυτή η κατηγορία τροφοδοτικού υλικού αποτελεί περίπου το 37% της συνολικής ποσότητας αεριοποίησης ή περίπου 16,500 MWth αερίου σύνθεσης. Το φυσικό αέριο παρέχει μόνο το 9% της παραγωγής αερίου σύνθεσης. Το πετκοκ και η βιομάζα/απορρίμματα αντιστοιχούν μόνο στο 3% και στο 2% αντίστοιχα. (Πηγή: Υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α. - U.S.Department Of Energy, 2004).

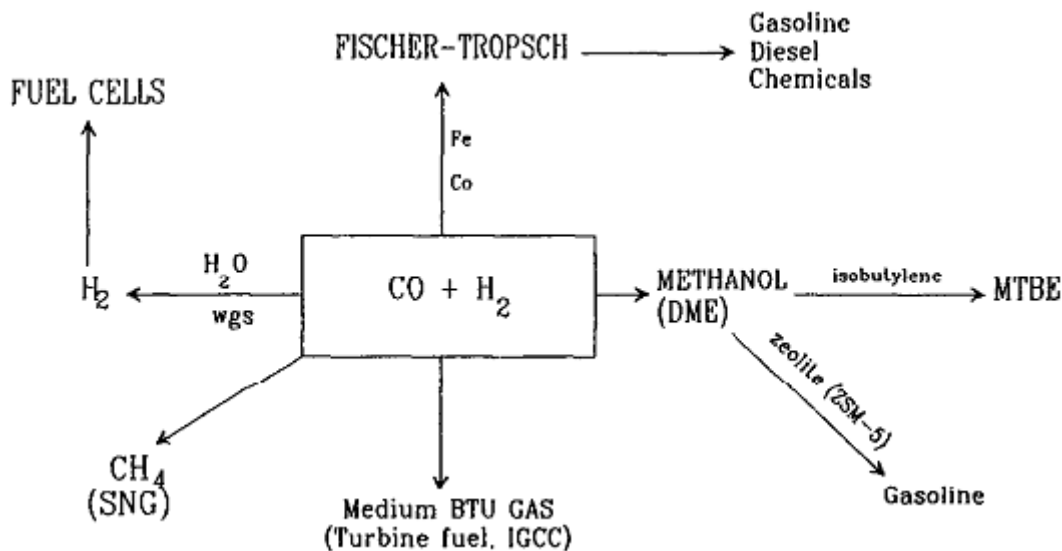
Τα βασικά συστατικά του αερίου σύνθεσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο. Ένας συνδυασμός διαδικασιών αεριοποίησης και τροφοδοτικών υλικών καθορίζουν τον σχετικό διαχωρισμό μεταξύ των CO and H<sub>2</sub> καθώς και τα επίπεδα των άλλων συστατικών του αερίου σύνθεσης. Αυτά τα προϊόντα μπορούν στην πορεία να λειτουργήσουν σαν πρόδρομοι μιας

ποικιλίας άλλων προϊόντων, συμπεριλαμβάνοντας αμμωνία, μεθανόλη, ενέργεια, ατμό και ρευστά καύσιμα. Στοιχεία από έρευνα του 2004 φαίνονται στο σχέδιο 2 δείχνοντας τον καταμερισμό της ποσότητας αερίου σύνθεσης από διαφορετικές κατηγορίες προϊόντων. Οι δύο πρωταρχικές κατηγορίες χρήσης του αερίου σύνθεσης είναι τα χημικά και τα υγρά Fischer Tropsch όπου το 37% και το 36% της παραγόμενης ποσότητας αντίστοιχα. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι τα χημικά παράγονται από 81 μονάδες ενώ τα υγρά Fischer Tropsch παράγονται μόνο από τέσσερις μεγάλες μονάδες. Τρεις από τις τέσσερις αυτές μονάδες είναι τα εργοστάσια της Sasol στην Νότια Αφρική. Άλλα χαρακτηριστικές χρήσεις του αερίου σύνθεσης είναι η παραγωγή ενέργειας (19%) και τα αέρια καύσιμα (8%). Από τις 117 μονάδες, οι 21 απασχολούνται με την παραγωγή ενέργειας. (Casleton et al., 2008).

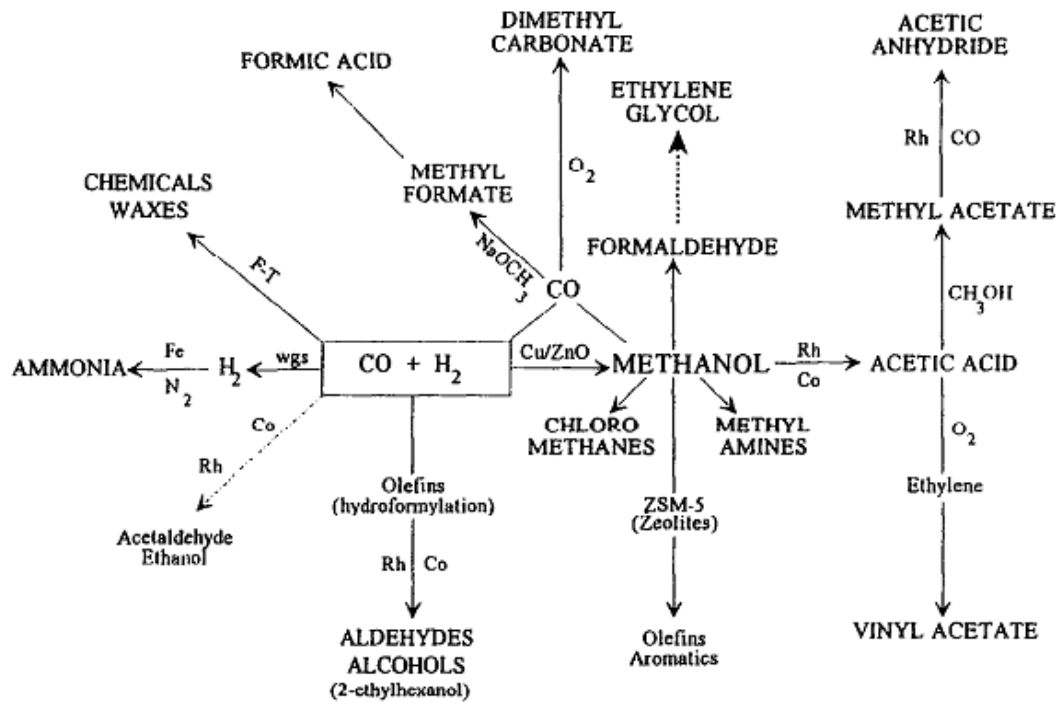
### 3.2 Χρήση Αερίου σύνθεσης

#### 3.2.1 Γενικές χρήσεις

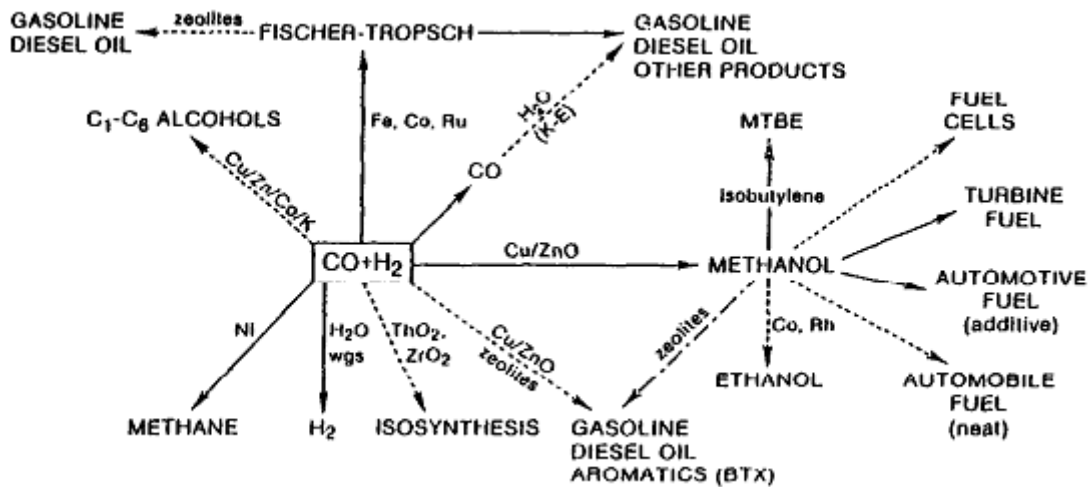
Η κύρια χρήση του αερίου σύνθεσης αποτελεί την αποδέσμευση του υδρογόνου που περιέχει. Παρόλα αυτά η χρήση του υδρογόνου είναι περιορισμένη στην παραγωγή αμμωνίας σε ευρεία εφαρμογή, ενώ αναμένεται ευρεία χρήση του λόγω της καθαρότητάς του. Το αέριο σύνθεσης βρίσκει εφαρμογή σε παραγωγή χημικών και σε διαδικασίες σχετιζόμενες με την παραγωγή ενέργειας (Wender, 1996). Στην συνέχεια απεικονίζονται οι κατηγορίες χρήσης του αερίου σύνθεσης



Σχήμα 3.1 - Βασικές εμπορικές εφαρμογές του αερίου σύνθεσης ως καύσιμο



Σχήμα 3.2 – Ήδη υπάρχοντα και πιθανά χημικά προϊόντα από αέριο σύνθεσης.



Σχήμα 3.3 – Ήδη υπάρχουσες και πιθανές διαδικασίες για την παραγωγή υγρών καυσίμων από αέριο σύνθεσης.

Παρακάτω αναλύονται οι χρήσεις του αερίου σύνθεσης για την παραγωγή ενέργειας



## 3.2.2 Χρήση στην παραγωγή ενέργειας

### 3.2.2.1 Χρήση σε αεριοστροβίλους

Το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται ήδη σε αεριοστροβίλους σε παγκόσμια κλίμακα. Σε συνέδρια με ενεργειακό περιεχόμενο αναφέρεται η τεχνολογική ανάπτυξη ήδη εργοστασίων IGCC υπό λειτουργία. Αναφερόμενες αποδοτικότητες μπορούν να υπερβούν το 40% (βασισμένα στην κατώτερη θερμογόνο δύναμη του άνθρακα), όπου οι εκπομπές NO<sub>x</sub> βρίσκονται στην περιοχή των (15 ppm@15% O<sub>2</sub>) 15 μέρη ανά εκατομμύριο με 15% οξυγόνο. (Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, όταν συγκρίνουμε τις αποδοτικότητες στην παραγωγή ενέργειας, η απόδοση που αποφέρει μπορεί να βασιστεί είτε στην κατώτερη είτε στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Για τον άνθρακα, η αναλογία της κατώτερης θερμογόνου δύναμης LHV προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη HHV μπορεί να βρίσκεται στο διάστημα 92%-96%, οδηγώντας σε διαφορές στην απόδοση που ορίζεται για τους HHV σε σχέση με τους LHV.) Πρόσφατα ερευνητικά προγράμματα του Υπουργείου Ενέργειας των Η.Π.Α. έχουν θέσει σαν στόχο να αυξήσουν την αποδοτικότητα σε συνδυασμό με μείωση των εκπομπών NO<sub>x</sub>, με προοπτική να αποβάλλουμε το διοξείδιο του άνθρακα για δέσμευση. Το να επιτύχουμε αυτούς τους στόχους θα εξαρτηθεί από βελτιώσεις σε πολλά μέρη του εργοστασίου παραγωγής IGCC περιλαμβάνοντας και το σύστημα καύσης.

Οι απαιτήσεις για την εικόνα του καυστήρα περιπλέκονται από την ποικιλομορφία που παρουσιάζει το καύσιμο που μπορούμε να συναντήσουμε στις εφαρμογές IGCC. Η σύσταση του καυσίμου μπορεί να ποικίλει σε μεγάλο βαθμό μεταξύ των τοποθεσιών που παρουσιάζεται, εξαρτώμενο από την προμήθεια του καυσίμου ή την συσχετιζόμενη χρήση του αερίου σύνθεσης (χημικά, ανάγκες διωλιστηρίου). Για παράδειγμα, εάν ο αεριοποιητής είναι τοποθετημένος κοντά στο διωλιστήριο, μπορεί να είναι επωφελές να διαχωριστεί το υδρογόνο από το αέριο σύνθεσης όταν χρησιμοποιείται στο διωλιστήριο, ενώ άλλες φορές μπορεί να αποτελέσει καλύτερη λύση να καίει στον στρόβιλο. Αυτή η ποικιλότητα στην σύνθεση του καυσίμου εισάγει νέες απαιτήσεις στον σχεδιασμό του αεριοστροβίλου. Οι περισσότεροι σχεδιασμοί των παραδοσιακών καυστήρων έχουν αναπτυχθεί σε μια συγκεκριμένη σύνθεση καυσίμου, ή έχουν προσαρμοσθεί σε ένα ή δύο ξεχωριστά καύσιμα όπως το αέριο σύνθεσης, και ένα εφεδρικό ρεύμα φυσικού αερίου. Μπορεί να αποβεί πλεονεκτικότερο να αναπτυχθούν καυστήρες που να μπορούν να προσαρμόσουν την σύνθεση του καυσίμου ώστε να είναι συνεχώς μεταβαλλόμενη.

Μία εναλλακτική επιλογή στον έλεγχο της καύσης NO<sub>x</sub> είναι να αφαιρούνται από το ρεύμα της καυσαερίων εξάτμισης ("μετέπειτα επεξεργασία"), τυπικά με μία επιλεκτική καταλυτική μείωση (Selective Catalytic Reduction - SCR). Η τελική επιλογή μεταξύ αυτών των ποικίλων επιλογών για τον έλεγχο των ρύπων είναι μια συναλλαγή μεταξύ του κόστους, της σύνθεσης και της παρουσίας. Στην συνέχεια περιγράφονται οι επιλογές στην σχεδίαση του καυστήρα που επιτυγχάνουν τον έλεγχο των εκπομπών του αερίου σύνθεσης.

Ενώ είναι πολλές παράμετροι υπό μελέτη για τον σχεδιασμό ενός καυστήρα, ίσως μετά την καθιέρωση της μέγιστης θερμοκρασίας καύσης, ίσως το πρώτο κριτήριο για την επιλογή της όλης διαδικασίας καύσης είναι η παρουσίαση της σε εκπομπές ρύπων. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αποτελούν παράγοντα κλειδί στην σχεδίαση της καύσης, και ήταν επίσης, πρωταρχικός παράγοντας στην ευρείας εφαρμογής της προαναμεμιγμένης καύσης του φυσικού αερίου σε μονάδες παραγωγής ενέργειας συνδυασμένου κύκλου που πρωτοεμφανίστηκαν περίπου το 1990. Τα συστήματα προαναμεμιγμένης καύσης παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα ανταγωνιστικά συστήματα φλογών διάχυσης, αλλά με την προανάμιξη προστίθενται επιπλοκές. Σε αντίθεση με το φυσικό αέριο, πολλές μονάδες αερίου σύνθεσης μπορούν να λειτουργήσουν με δύλιση έτσι ώστε να επιτευχθεί έλεγχος των εκπομπών, και στην σχετική σύγκριση μεταξύ των φλογών διάχυσης και των προαναμεμιγμένων πρέπει να ληφθεί υπ' όψη το χαρακτηριστικών της δυνατότητας εισαγωγής διαλυτικού με το αέριο σύνθεσης.

Μία εναλλακτική επιλογή στον έλεγχο της καύσης NO<sub>x</sub> είναι να αφαιρούνται από το ρεύμα της καυσαερίων εξάτμισης ("μετέπειτα επεξεργασία"), τυπικά με μία επιλεκτική καταλυτική μείωση (Selective Catalytic Reduction - SCR). Η τελική επιλογή μεταξύ αυτών των ποικίλων επιλογών για τον έλεγχο των ρύπων είναι μια συναλλαγή μεταξύ του κόστους, της σύνθεσης και της παρουσίας. Στην συνέχεια περιγράφονται οι επιλογές στην σχεδίαση του καυστήρα που επιτυγχάνουν τον έλεγχο των εκπομπών του αερίου σύνθεσης (Casleton et al., 2008).

### 3.2.2.2 Χρήση σε παλινδρομικές μηχανές

Οι παλινδρομικές μηχανές εσωτερικής καύσης παίζουν σημαντικό ρόλο στην περιφερειακή και αδρανή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αξιοσημείωτη διεύθυνση αυτών των συστημάτων στην αγορά οφείλεται στην μεγάλη απόδοση λειτουργίας, στο χαμηλό απαιτούμενο κεφάλαιο και στην ευκολία στην συναρμολόγησή τους, και επομένως, στον μικρότερο χρόνο παραλαβής και εγκατάστασης. Ενώ οι περισσότερες από αυτές τις μηχανές λειτουργούν με υγρά καύσιμα ή φυσικό αέριο, υπάρχει μια αξιοσημείωτη αύξηση στην εφαρμογή μιας ποικιλίας μη συμβατικών καυσίμων. Πρόσφατες αναφορές υποδεικνύουν την χρήση των μηχανών για βιοαέριο (Chellini, 2007) καθώς και αέρια απορριμμάτων από φούρνους κοκ και μύλων χάλυβα (Waste Gas-Burning Engines 2006, p. 8–9). Βιοαέριο (π.χ. αέριο από υλικά οδόστρωσης, αναερόβιους χωνευτές, κτλ.) τείνει να είναι κυριαρχικά μεθάνιο και CO<sub>2</sub> ενώ αέρια απορριμμάτων από φούρνους κοκ και μύλους χάλυβα μπορούν να έχουν μεγάλες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> ή CO.

Σε αντίθεσης η εφαρμογή της τεχνολογίας των M.E.K. στην χρησιμοποίηση καυσίμων αερίου σύνθεσης, έχει, μέχρι σήμερα λάβει πολύ λίγη προσοχή. Σε αυτό το ζήτημα οι Boehman και Le Corre (2007) αναθεωρούν προηγούμενες μελέτες που έχουν λάβει χώρα με χρήση αερίου σύνθεσης στις μηχανές εσωτερικής καύσεως, με ιδιαίτερη έμφαση σε διπλού καυσίμου εφαρμογές ντίζελ. Για αέριο σύνθεσης άνθρακα, μια σημαντική εκτίμηση για εφαρμογές μηχανών αερίου (gas engine) είναι το μέγεθος της μηχανής συγκρινόμενο με το μέγεθος του εργοστασίου αεριοποίησης που χρειάζεται έτσι ώστε να εξετασθεί η οικονομική αποδοτικότητα του συνολικού συστήματος. Τα

μεγέθη των μηχανών αερίου είναι τυπικά της τάξεως των 10-20MW ή λιγότερο ενώ τα συστήματα αεριοποίησης άνθρακα είναι γενικά 200MW ή περισσότερο. Για αυτόν τον λόγο, πρόσφατα έχει εστιαστεί ενδιαφέρον στην αεριοποίηση βιομάζας με παλινδρομικές μηχανές.

Μια αξιολόγηση είχε πρόσφατα παρουσιαστεί για να εκτιμηθεί η δυνατότητα επίτευξης ενός αριθμού διάφορων τεχνολογιών με αεριοποίηση βιομάζας (Antares Group, 2003). Εκτιμήθηκαν οχτώ διαφορετικές τεχνολογίες. Αποτελέσματα από τους υπολογισμούς υποδεικνύουν ότι οι μηχανές εσωτερικής καύσης που παρουσιάστηκαν απέδειξαν ότι είναι δυνατόν να επιτευχθούν και θα μπορούσαν να είναι ανταγωνιστικές από άποψης κόστους με διανεμημένα υψηλού κόστους εργοστάσια παραγωγής με χρήση φυσικού αερίου. Το 2003 υπήρχε εμπορική εμπειρία στην Ευρώπη, ενώ οι ΗΠΑ υστερούσαν. Ένας αριθμός κατασκευαστών μηχανών προσεγγίσθηκε προκειμένου να αποκτήσουμε γνώσεις για πιθανές τεχνικές ανησυχίες όσον αφορά την υλοποίηση της ιδέας (Antares Group, 2003) Μερικές από τις ανησυχίες που αποδόθηκαν ήταν η χαμηλή θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, η μεταβαλλόμενη θερμική αξία (value) και το πρόβλημα των μολυσματικών παραγόντων (contaminants) (τέφρα και υγρά, μεγάλα επίπεδα υγρασίας, σωματίδια κτλ.).

Στα τέλη της δεκαετίας του '80, η Caterpillar Inc. υπολόγισε την δυνατότητα εφαρμογής από τεχνικής άποψης των συστημάτων υψηλής πίεσης, συστημάτων μηχανών ντίζελ με τροφοδοσία αερίου άνθρακα.. Αυτό το σύστημα βασιζόταν σε επεξεργασία run-of-mine κάρβουνου με διαδικασία σταθερής κλίνης, μεγάλης πίεσης και αέρα ως οξειδωτικό για να παραχθεί αέριο σύνθεσης χαμηλής θερμικής αξίας (low-heating-value) για χρήση σε μια υποβοηθούμενη από σπινθήρα, μηχανή ντίζελ μεγάλης συμπίεσης. Η εφαρμογή μεγάλου εύρους γραμμές-έλξης σιδηροδρομικές ατμομηχανές.

Ένδειξη εξοπλισμένων ελέγχων που παρουσιάστηκαν με ένα συνθετικό αέριο χαμηλής θερμικής αξίας με μια μηχανή ντίζελ πυρακτώσεως. Αυτοί οι έλεγχοι παρουσίασαν την επιτευξιμότητα της ιδέας και αναγνώρισαν μερικές περιοχές που χρειάζονται επιπλέον βελτίωση. Κάποια ελαττώματα παρουσιάστηκαν λόγω της φύσης της παρτίδας του επεξεργαστή του άνθρακα παρά από την τοποθέτηση αερίου σύνθεσης στην μηχανή (π.χ. επιτυγχάνοντας αποδεκτή παρουσία μηχανής με παροχή καυσίμου που ποικίλει με την θερμοκρασία, την σύνθεση και το ενεργειακό περιεχόμενο, και λειτουργία σε μια μη μόνιμη κατάσταση κύκλου ατμομηχανής). Επιπλέον μελέτες με την μαζική λειτουργία έδειξαν κάποιες ελπίδες αλλά έδειξαν την ανάγκη για δέσμευση θείου και σωματιδίων σε αυτήν την εφαρμογή (Casleton et al., 2008).

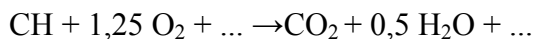
### 3.2.2.3 Χρήση σε κύκλους οξυγόνου (Oxy-fuel cycles)

Οι παραπάνω αναλύσεις έχουν εστίασει περισσότερο στις μετατροπές στον σχεδιασμό της μηχανής και στη διαμόρφωση του συστήματος που χρειάζονται για να επιτευχθεί οι αντικρουόμενες

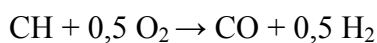
απαιτήσεις της παρουσίας του καυστήρα, των εκπομπών και της παρουσίας του συστήματος. Όπου το CO<sub>2</sub> αφαιρείται ενεργώς από το αέριο καύσιμο, ο καυστήρας χρησιμοποιεί σκέτο υδρογόνο, και οι ποικίλες στρατηγικές που περιγράφονται παραπάνω χρειάζονται για να επιτευχθούν χαμηλές εκπομπές NO<sub>x</sub>. Σαν εναλλακτική, η λογική των κύκλων οξυγόνου έχουν αναπτυχθεί σαν μια διαφορετική άποψη που να επιτρέπει την δέσμευση CO<sub>2</sub>.

Οι κύκλοι οξυγόνου έχουν προταθεί για εφαρμογές φυσικού αερίου (Anderson and Pronske, 2006), αλλά μπορούν επίσης να λειτουργήσουν με αέριο σύνθεσης. Η γενική ιδέα είναι να ανακυκλώσουμε μέρος της εξόδου του στροβίλου ώστε να δρα σαν διαλυτικό φλόγας και να καίγεται το καύσιμο με οξυγόνο σαν διαλυτικό. Αυτή η προσέγγιση διαχωρίζει το CO<sub>2</sub> γιατί το ρεύμα προϊόντων είναι απλά CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O· το νερό μπορεί αμέσως να συμπυκνωθεί, παρέχοντας ένα ρεύμα CO<sub>2</sub> για δέσμευση. Είτε το νερό, το CO<sub>2</sub>, ή ένας συνδυασμός μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν διαλυτικό. Εάν χρησιμοποιηθεί CO<sub>2</sub> ο κύκλος είναι ένας αεριοστρόβιλος με (περισσότερο) CO<sub>2</sub> σαν εργαζόμενο υγρό. Εάν χρησιμοποιηθεί νερό, ο κύκλος είναι όμοιος με ατμοστρόβιλο. Και οι δύο προσεγγίσεις έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που σχολιάζονται στην συνέχεια.

Οποιαδήποτε κι αν είναι η διαμόρφωση, τα συστήματα κύκλου οξυγόνου απαιτούν αξιοσημείωτα πιο πολύ οξυγόνο από τους IGCC/υδρογόνο στροβίλους. Εάν το αέριο σύνθεσης δημιουργείται από αεριοποίηση κάρβουνου, αναπαριστώντας το κάρβουνο με αναλογία C:H ίση με 1, η συνολική αντίδραση που χρησιμοποιεί παρεχόμενο οξυγόνο είναι



Έτσι, για κάθε μολ άνθρακα, θα χρειάζονται 1,25 μολ οξυγόνου. Σε αντίθεση, εάν κάποιος χρησιμοποιεί οξυγόνο απλά για να αεριοποιήσει άνθρακα και να δημιουργήσει αέριο σύνθεσης, η συνολική αντίδραση με παρεχόμενο οξυγόνο είναι



Σε αυτήν την περίπτωση, μόνο 0,5 μολ οξυγόνου χρειάζονται για να αεριοποιηθεί άνθρακας, έτσι ώστε να χρειάζεται αισθητά περισσότερο οξυγόνο για την προσέγγιση με καύσιμο οξυγόνο. Στα συμβατικά εργοστάσια IGCC, οι Higman και van der Burgt (2003, p. 293) δηλώνουν ότι τα κρυογενικά εργοστάσια με οξυγόνο αναπαριστούν τυπικά το 10-15% του συνολικού κόστους, και καταναλώνουν περίπου το 5-7% από την μεικτή ενέργεια εξόδου της γεννήτριας για ποικίλους συμπιεστές που συσχετίζονται με την παραγωγή οξυγόνου. Η όλο και περισσότερη προμήθεια οξυγόνου που χρειάζεται για τους κύκλους με καύσιμο οξυγόνο θα παρήγαγαν προφανώς αγορά οξυγόνου σε σχέση με μια επιλογή IGCC-υδρογόνου. Σε μια σειρά από αναφορές από τον Chiesa και τους συνεργάτες (1999a, 1999b, 1999c) σύγκριναν την λειτουργία των επιλογών IGCC-υδρογόνου με έναν κύκλο με καύσιμο οξυγόνο, και έναν ημίκλειστο στρόβιλο αερίου σύνθεσης που αφαιρεί το CO<sub>2</sub> από την εξάτμιση του εργοστασίου IGCC. Για τις συνθήκες που μελετάμε, η

θερμική απόδοση του εργοστασίου παραγωγής ενέργειας της προσέγγισης IGCC – υδρογόνου ήταν καλύτερη από άλλες επιλογές κατά 1-2%, εξαρτώμενο από την ποσότητα του CO<sub>2</sub> που αφαιρείται.

Στα συστήματα οξυγόνου-καυσίμου που ανακυκλώνεται διοξείδιο του άνθρακα, η στροβιλομηχανή πρέπει να εκτονώνει CO<sub>2</sub>. Η μεγαλύτερη ειδική θερμότητα του CO<sub>2</sub> (σε σύγκριση με τον αέρα) απαιτεί μεγαλύτερη αναλογία πίεσης εκτόνωσης για ισόποση εκτόνωση έργου, και αυτό σημαίνει ότι ο κύκλος οξυγόνου-καυσίμου μπορεί να αναμένεται να λειτουργεί σε συνθήκες που διαφέρουν από συμβατικές στροβιλομηχανές. Η προσέγγιση μοιάζει ουσιαστικά με έναν συνδυασμένο κύκλο, αλλά το εργαζόμενο υγρό χρησιμοποιείται παράλληλα για τους κύκλους Brayton και Rankine. Απαιτούνται πολύ καλές αποδόσεις, για την επίτευξη της συμπίεσης του CO<sub>2</sub>, και της παραγωγής οξυγόνου. Μερικά νέα μέρη, περιλαμβάνοντας έναν στρόβιλο (1400°C) ικανό να λειτουργεί στην μείξη ατμού/ CO<sub>2</sub>, θα χρειαζόταν για να επιτευχθεί αυτός ο κύκλος. Υπολογίζοντας αυτά τα συστατικά που χρειάζονται, προβλέπονται ελκυστικά κόστη.

Οποιαδήποτε κι αν είναι η διαμόρφωση του κύκλου, όλα τα συστήματα οξυγόνου καυσίμου αποτελούν νέες προκλήσεις για την επιστήμη και την τεχνολογία της καύσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο στόχος είναι ο καυστήρας να λειτουργεί όσο το δυνατόν πιο κοντά στο στοιχειομετρικό, με έλεγχο της θερμοκρασίας με αυξομείωση του διαλυτικού. Η στοιχειομετρική λειτουργία είναι επιθυμητή επειδή οποιαδήποτε περίσσεια οξυγόνου που δεν χρησιμοποιείται για την καύση καυσίμου προσθέτει επιπλέον ζήτηση στο εργοστάσιο οξυγόνου. Ακόμα, μετά την συμπύκνωση του νερού για να απορροφήσει, οποιαδήποτε περίσσεια οξυγόνου θα παραμείνει με το προϊόν CO<sub>2</sub>. Για μεταφορά σε εφαρμογές δέσμευσης, αυτό το οξυγόνο πρέπει να αφαιρεθεί για να κυμανθεί στα όρια του επιπέδου διάβρωσης στα 40 ppm (Moreira 2006). Πρέπει να σημειωθεί, όπως αναφέρεται από τον Moreira, ότι υπάρχει μια σημαντική ποικιλία στην συνιστώμενη ποσότητα οξυγόνου, που βρίσκεται στο διάστημα των 100 ppm με 2 ppm. Για αυτούς τους λόγους, είναι επιθυμητό να ελαχιστοποιήσουμε την περίσσεια οξυγόνου στον καυστήρα.

#### 3.2.2.4 Χρήση σε χημικούς βρόχους (chemical looping)

Αυτό που καθιστά τα συστήματα καυσίμου οξυγόνου είναι το γεγονός ότι το CO<sub>2</sub> διαχωρίζεται απευθείας από το ρεύμα της εξόδου με απλή συμπύκνωση του νερού. Αυτή η εκδοχή βρίσκει εφαρμογή κατά ίδιο βαθμό σε αέριο σύνθεσης, σε φυσικό αέριο, ή ακόμα και σε (pulverized) κονιοποιημένο κάρβουνο. Όπως έχει ήδη σημειωθεί, το μειονέκτημα είναι το κόστος και η ενέργεια που χρειάζονται για να προμηθευτεί το οξυγόνο. Αντί να διαχωριστεί το οξυγόνο αμέσως, είναι πιθανόν να προμηθευθεί το οξυγόνο της καύσης από μια διαδικασία γνωστή ως chemical looping. Στο σχέδιο φαίνεται μια τέτοια διαδικασία. Ένας φορέας μετάλλου αντιδρά με (ζεστό) αέρα για να σχηματιστούν οξειδία του μετάλλου (metal oxide - MeO). Ο φορέας μεταφέρεται σε έναν ξεχωριστό αντιδραστήρα όπου το καύσιμο ελαττώνει τα οξειδία επαναφέροντας τα σε μέταλλα (Me), παράγοντας CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Ανάλογα με την θερμότητα της αντίδρασης του συστήματος μετάλλου/οξείδιο του μετάλλου, ο αέρας και οι αντιδραστήρες καυσίμου μπορεί να είναι εξώθερμοι

( ή ένα μείγμα ενδοθερμικών και εξωθερμικών) έτσι ώστε οι καθαρές αντιδράσεις να επαναφέρουν την θερμότητα της αντίδρασης του καυσίμου και του αέρα.

Καυστήρες με χρήση chemical looping σε εργαστηριακές εφαρμογές έχουν λειτουργήσει επιτυχώς με φυσικό αέριο και αέριο σύνθεσης για πολλαπλές ώρες. Αυτά τα δεδομένα μας δείχνουν την δυναμική της ιδέας του διαχωρισμού του CO<sub>2</sub> και επιβεβαιώνουν ότι μπορεί να επιτευχθεί καλή μετατροπή καυσίμου. Στην απλούστερη προσέγγιση, η έξοδος θερμότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού και την τοποθέτηση του σε στρόβιλο ή να προαχθεί θερμότητα για την διαδικασία.

Σε μία πιο πεπλεγμένη προσέγγιση, το CLC μπορεί να είναι ολοκληρωτικό στον κύκλο ενέργειας, αντικαθιστώντας τον καυστήρα σε ένα σύστημα αεριοστροβίλου. Καθώς είναι κοινώς γνωστό, η συμβατική καύση παράγει παράγει μια χαρακτηριστική απώλεια της θερμικής διαθεσιμότητας του καυσίμου (επίσης γνωστή και ως εξέργια - exergy) λόγω των μη αντιστρεπτών διαδικασιών που χαρακτηρίζουν τις συμβατικές φλόγες. Είναι θεωρητικά πιθανό να μειώσουμε μερική από την καταστροφή εξέργιας χρησιμοποιώντας chemical looping. Εάν μια μηχανή μπορεί να υλοποιήσει utilize την αποθηκευμένη εξέργια, θα μπορούσε να παραχθεί ένα σύστημα μεγαλύτερης απόδοσης. Οι Anhedén και Svedberg (1998) προσεγγίζουν τα δυναμικά πλεονεκτήματα απόδοσης της καύσης CLC για το φυσικό αέριο και το αέριο σύνθεσης, και να δείξουν πραγματικά ότι ένας απλού κύκλου στρόβιλος θα μπορούσε να έχει ένα μικρό αποδοτικό όφελος όταν συγκριθεί CLC με την συμβατική καύση. Όμως, όταν μελετάμε συνδυασμένους κύκλους, η αποδόσεις των CLC και των συμβατικών συστημάτων ήταν στα ίδια επίπεδα, αλλά οι CLC παρέχουν ολικό διαχωρισμό του CO<sub>2</sub>.

Οι Jin και Ishida (2000) παρουσίασαν μια ανάλυση ενός συστήματος συνδυασμού αεριοποίησης άνθρακα και ενός στροβίλου χρησιμοποιώντας CLC και υγροποίηση του ρεύματος του αέρα του καυστήρα. Αυτοί οι συγγραφείς αναφέρουν απόδοση 51% efficiency (LHV) χρησιμοποιώντας την προσέγγιση CLC, σε σύγκριση με το 46% για ένα πιο συμβατικό σύστημα το οποίο δεν διαχωρίζει CO<sub>2</sub>. Οι συγγραφείς δεν περιέλαβαν στην ανάλυση την ενέργεια που χρειάζεται για την συμπίεση του διαχωριζόμενου CO<sub>2</sub> για να οδηγηθεί στην πίεση που υπόκειται δέσμευση.

Οι Naqvi et al. (2004) αναλύουν έναν συνδυασμένο κύκλο και έναν κύκλο ατμού χρησιμοποιώντας φυσικό αέριο (και όχι αέριο σύνθεσης) όπου η συμβατική καύση αντικαθίσταται από ένα σύστημα CLC. Βασιζόμενο στην ανάλυση τους, με τον συνδυασμένο κύκλο μπορούσε να επιτευχθεί απόδοση περίπου 50% (LHV) και η απόδοση στον απλό κύκλο ατμού ήταν 40% (LHV), όπου και στα δύο συστήματα η συμπίεση του CO<sub>2</sub> έγινε στα 100 bar.

Οι Consonni et al. (2004) επίσης ανέλυσαν έναν συνδυασμένο κύκλο με φλόγα φυσικού αερίου με χρήση CLC και επινόησαν-εξέτασαν την επιλογή να προσθέσουν έναν 'φλογισμένο' καυστήρα στο ρεύμα οξειδωτικού. Ο καυστήρας φλόγας θα πρόσθετε κάποιο CO<sub>2</sub> στο ρεύμα εξόδου, αλλά θα ανέβαζε την θερμοκρασία που οδηγείται σε στην περιοχή εκτόνωσης του στροβίλου, έτσι ώστε θα μπορούσε να μελετηθεί κάποια ανταλλαγή μεταξύ της απόδοσης και της σύλληψης CO<sub>2</sub>. Για να

ερμηνευθεί η συμπίεση του CO<sub>2</sub> στα 85 bar, με το σύστημα χωρίς φλόγα θα μπορούσε να επιτευχθεί απόδοση LHV κυμαινόμενη από 43% με 48%, κάτι που εξαρτάται από την υπολογιζόμενη μέγιστη θερμοκρασία που επιτρέπεται για τον παράγοντα του chemical looping (στο διάστημα από 850° C με 1050° C).

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία CLC τόσο αυξάνεται και η απόδοση επειδή η εκτόνωση του στροβίλου και ο κύκλος steam bottoming είναι καλύτερα εφαρμοζόμενος σε μεγαλύτερη θερμοκρασιακά μετατροπή θερμότητας. Για αυτό, ο βέλτιστος καυστήρας με φλόγα ήταν συνηθισμένος να υπολογίζει την συναλλαγή μεταξύ της απόδοσης και των επιτρεπτών εκπομπών CO<sub>2</sub>. Χρησιμοποιώντας τον καυστήρα φλόγας, θα μπορούσε να επιτευχθεί απόδοση έως 52% LIVE αλλά με εκπομπές CO<sub>2</sub> περίπου στην μισή ποσότητα από τον συμβατικό συνδυασμένο κύκλο. Αυτοί οι ερευνητές παρείχαν μια επιπόλαια οικονομική ανάλυση για τα CLC συγκρινόμενα με άλλες στρατηγικές δέσμευσης άνθρακα, και κατέληξαν στο ότι οι CLC μπορεί να κοστίζουν περισσότερο από άλλες επιλογές, αλλά επισημαίνουν ότι τα πραγματικά κόστη βασίζονται σε πολλές αβεβαιότητες οι οποίες θα επεξεργαστούν refined σε μελλοντικές μελέτες.

Αναγνωρίζοντας το κέρδος σε απόδοση μιας μεγαλύτερης θερμοκρασίας καύσης του CLC, οι Lozza et al. (2006) προτείνουν ένα σύστημα τριών αντιδράσεων χημικού βρόγχου το οποίο παράγει υδρογόνο με την οξείδωση του FeO με ατμό (σε Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) σε ένα επιπλέον βήμα αντίδρασης. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματικό καύσιμο για να αυξήσει την θερμοκρασία μετά τον αντιδραστήρα οξείδωσης αέρα. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει μεγάλη απόδοση στην θερμοκρασία καύσης ενός στροβίλου, αλλά το ρεύμα CO<sub>2</sub> ακόμα διαχωρίζεται για την διαδικασία της δέσμευσης. Για την δικαιολόγηση της συμπίεσης του CO<sub>2</sub> στα 150 bar, οι μελετητές αναφέρουν μια απόδοση χαμηλής θερμογόνου δύναμης ίση με 51%, συγκρίνοντας έτσι με το 57% για μία στροβιλομηχανή συνδυασμένου κύκλου με βάση φυσικού αερίου. Μια οικονομική ανάλυση προτείνει ότι το κόστος ενός συστήματος CLC πρέπει να είναι ανταγωνιστικά με άλλες τεχνολογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο του CO<sub>2</sub> σε συστήματα καύσης φυσικού αερίου.

Οι μελέτες των CLC με φυσικό αέριο έχουν κάποια συσχέτιση με τις εφαρμογές του ανθρακικού αερίου σύνθεσης εάν μελετηθεί ως συνολικό σύστημα. Παρόμοια σχήματα αντιδραστήρα μπορούν να αναλυθούν για το αέριο σύνθεσης σε σύγκριση με το φυσικό αέριο. Όμως, διαφορετικά καύσιμα μπορεί να χρησιμοποιούν διαφορετικά μέταλλα για την αντίδραση με διαφορετικά καύσιμα. Η επιλογή του συνδυασμού μετάλλου/ οξειδίου του μετάλλου παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην παρουσίαση του CLC επειδή η πλήρης οξείδωση του καυσίμου πρέπει να επιτευχθεί με όλο το οξυγόνο που παρέχεται από τον ίδιο τον φορέα. Οποιαδήποτε αποθέματα άνθρακα που σχηματίζονται στον φορέα θα μπορούσαν να είναι επιβλαβή αφού θα μπορούσαν να οξειδωθούν με τον αντιδραστήρα αέρα, αποτρέποντας έτσι τον αντικειμενικό σκοπό του διαχωρισμού του CO<sub>2</sub>.

Έως σήμερα, πολλές από τις πιθανές εκδοχές φαίνονται να έχουν εφαρμοστεί σε διαδικασίες με φυσικό αέριο. Για ανθρακικό αέριο σύνθεσης, πρέπει να εξεταστούν οι ακαθαρσίες (όπως θείο) του αερίου άνθρακα και των σταθερών των ρυθμών για πίεση. Οι Jerndal et al. (2006) παρουσιάζουν μια λίστα με 27 ζεύγη μετάλλων/οξειδίων των μετάλλων τα οποία είχαν ερευνηθεί με

υπολογισμούς ισορροπίας ως δυναμικοί φορείς οξυγόνου. Η λίστα αυτή των πιθανών φορέων περιλαμβάνει χαλκό, μαγγάνιο, σίδηρο, νικέλιο, βολφράμιο και άλλα. Περιεκτικότητες του βλαβερού θείου στο αέριο καύσιμο επίσης διερευνήθηκαν και θα αποτελέσουν πρόβλημα για μερικά μέταλλα/οξειδία των μετάλλων τα οποία σχηματίζουν σουλφίδια ή εστέρες θειικού οξέος (π.χ., το Ni/NiO το οποίο μετασχηματίζεται σε Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). Αντίθετα, το θείο μπορεί να προκαλέσει λίγα προβλήματα σε άλλα ζευγάρια φορέων (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Με την παραπάνω ανάλυση οι CLC παρουσιάζονται σαν μια τεχνολογία καύσης για αέριο σύνθεσης το οποίο παράγεται από συμβατική αεριοποίηση. Τέτοια προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα του ήδη υπάρχοντος διαχωριστή CO<sub>2</sub> με την ίδια ή πιθανώς με μεγαλύτερη απόδοση από την συμβατική παραγωγή ενέργειας. Όμως, η διαδικασία αεριοποίησης θα απαιτούσε μια επιπλέον μονάδα διαχωρισμού του οξυγόνου. Θα μπορούσε να είναι ακόμα πιο επικερδής εάν ο χημικός βρόγχος (chemical looping) μπορούσε να παρέχει το οξυγόνο που χρειάζεται για αεριοποίηση άνθρακα. Rizeq et al. (2003) παρουσιάζουν μια στρατηγική όπου χρησιμοποιούνται πολλαπλοί αντιδραστήρες με έναν φορέα οξυγόνου και έναν φορέα CO<sub>2</sub> έτσι ώστε ο άνθρακας μπορεί να μετατραπεί άμεσα σε ρεύματα CO<sub>2</sub> και υδρογόνου, χωρίς να χρειάζεται μονάδα οξυγόνου.

Αυτή η διάταξη αναφέρεται ως αναμόρφωση καυσίμου με χημικό βρόγχο (chemical looping), και έχει επίσης μελετηθεί για την αναμόρφωση φυσικού αερίου (Ryden et al., 2006). Για εφαρμογές άνθρακα, τα σωματίδια του φορέα πρέπει να μπορούν να λειτουργήσουν με παρουσία στάχτης από άνθρακα και άλλων ακαθαρσιών που περιέχουν θείο, χλώριο, αμμωνία και άλλα. Σχετικά σε λίγες μελέτες έχουν αναφερθεί συμπεριφορές μεταφοράς σε συνθήκες υψηλής πίεσης για το αέριο σύνθεσης, αλλά αρχικές μελέτες παρουσιάζουν καλή μετατροπή σε συνθήκες πίεσης.

Ενδιαφέρον ακόμα παρουσιάζει να μελετήσουμε την άμεση οξειδωση του άνθρακα με χρήση φορέα οξυγόνου, χωρίς να παράγεται αέριο σύνθεσης. Αυτό θα απαιτούσε αντίδραση μεταξύ του ετερογενούς άνθρακα και του φορέα - σωματιδίου το οποίο θα έμοιαζε απίθανο χωρίς την μεσολάβηση ενός αερίου όπως ατμός ή CO<sub>2</sub> για να αεριοποιηθεί αρχικά ο άνθρακας. Οι Lyon and Cole (2000) αναφέρουν μια τέτοια άμεση οξειδωση άνθρακα σε ρευστοποιημένη κλίνη, παρέχοντας οξυγόνο από σωματίδια Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, και υδροποιώντας σε άζωτο +5% SO<sub>2</sub>. Είχε παρατηρηθεί σχετικά γρήγορη μετατροπή όλου του άνθρακα, αντικρούοντας έτσι τον αναμενόμενο αργό ρυθμό της οξειδωσης του ανθρακικού υπολείμματος (char) σε CO<sub>2</sub> και οξυγόνο στις μικρές θερμοκρασίες (875° C). Οι μελετητές αποδίδουν αυτό το αποτέλεσμα στο SO<sub>2</sub> που αντιδράει με το ανθρακικό υπόλειμμα, γεγονός το οποίο είναι ευεργετικό στο σύστημα αυτό.

Όταν στην ρευστοποιημένη κλίνη καταναλώνεται όλος ο άνθρακας, ο φορέας οξυγόνου επαναοξυδώνεται με χρήση αέρα (από FeO σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Δεν παρατηρείται καθόλου SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ή CO στην έξοδο της κλίνης κατά την διάρκεια της οξειδωσης, κάτι το οποίο υποδηλώνει την ολική μετατροπή του άνθρακα και ότι όλο το θείο αποβάλλεται από με τα προϊόντα της εξόδου του CO<sub>2</sub> ενώ ο άνθρακας καταναλώθηκε κατά την διάρκεια της οξειδωσης του σιδήρου. Οι μελετητές προτείνουν ότι αυτή η ενδιαφέρουσα παρατήρηση μπορεί να οδηγήσει σε μια απλή μέθοδο για να επιτευχθεί καύση χημικού βρόγχου με άνθρακα, παρέχοντας ένα ρεύμα CO<sub>2</sub> έτοιμο για δέσμευση.



### 3.2.2.5 Χρήση σε κυψέλες καυσίμου

Τα συστήματα κυψελών καυσίμου περιέχουν διαδικασίες οι οποίες είναι γνωστές σε επιστήμονες ειδικευμένους με την καύση. Οι αντιδράσεις ετερογενών καυσίμων στην άνοδο είναι παρόμοιες με την καταλυτική καύση. Η επεξεργασία του καυσίμου υδρογονανθράκων περιέχει πολλές αέριες φάσης και ετερογενείς αντιδράσεις οι οποίες έχουν μελετηθεί εκτεταμένα στην βιβλιογραφία της καύσης. Μερικά συστήματα κυψελών καυσίμου περιέχουν ένα οξειδωτικό στην έξοδο exhaust oxidizer όπου το παραμένον καύσιμο καίγεται σε συνθήκες πολύ λεπτού καυσίμου, παρουσιάζοντας μία ενδιαφέρουσα πρόκληση για την καύση. Λόγω αυτών των σχετικά με την καύση θεμάτων, αυτό το ειδικό θέμα της Επιστήμης της Καύσης και Τεχνολογίας (Combustion Science and Technology) ασχολείται με την εισχώρηση των κυψελών καυσίμου με αέριο σύνθεσης άνθρακα

Είναι πιθανό να χρησιμοποιούμε άμεσα αέριο σύνθεσης σε μερικούς τύπους κυψελών καυσίμου. Ο πίνακας 3.9 μας δείχνει τις βασικές κατηγορίες κυψελών καυσίμου οι οποίες έχουν αναπτυχθεί και τον τύπο καυσίμου που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε άμεσα σε κάθε μία από αυτές. Μία πιο ολοκληρωμένη αναφορά αυτών των τύπων κυψελών μπορεί να βρεθεί στις παραπομπές (Fuel Cell Handbook, 2004 and Vielstich et al., 2003). Μερικές από τις κυψέλες καυσίμου απαιτούν σκέτο υδρογόνο, προσθέτοντας επιπλέον απαιτήσεις για το αέριο σύνθεσης να μετατραπεί σε σκέτο υδρογόνο. Άλλες κυψέλες, οι κυψέλες τηγμένων καρβιδίων και οι στερεών οξειδίων (SOFC), μπορούν απευθείας να αντιδρούν με τα είδη του αερίου σύνθεσης, συμπεριλαμβάνοντας και το CO, αποτρέποντας έτσι τον διαχωρισμό υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μία σημαντική διάκριση ανάμεσα στους τύπους των κυψελών. Η θερμοκρασία λειτουργίας επιτυγχάνεται με την ανακύκλωση της απορρίπτουσας θερμότητας που παράγεται στην κυψέλη μέσα στο ρεύμα των αντιδρώντων, προϋποθέτοντας κάποιον τύπο μετατροπέα θερμότητας/ανάκτησης για αποδοτική λειτουργία.

Τύπος κυψέλης	Καύσιμο	Θερμοκρασία Λειτουργίας
Πολυμερικής μεμβράνης - PEM	H <sub>2</sub>	40-80 ° C
Κατευθείαν μεθανόλης - DMFC	Μεθάνιο	60-100 ° C
Αλκαλικές - AFC	H <sub>2</sub>	65-220 ° C
Φωσφορική – PAFC	H <sub>2</sub>	205 ° C
Τηγμένων καρβιδίων – MCFC	H <sub>2</sub> & CO	650 ° C
Στερεών οξειδίων – SOFC	H <sub>2</sub> & CO	600-1000° C

Πίνακας 3.9 - Τυπικοί τύποι κυψελών καυσίμου, δυνατότητα καυσίμου και θερμοκρασία λειτουργίας

### 3.3 Δυνατότητα εισαγωγής συστημάτων στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η εισαγωγή ενός συστήματος IGCC με αεριοποίηση λιγνίτη αποτελεί αξιόλογη επένδυση. Με ένα τέτοιο σύστημα επιτυγχάνονται οι παρακάτω αποδόσεις:

-Βαθμός απόδοσης του κύκλου	59%
-Βαθμός αποθείωσης	99%
-Βαθμός απονίτρωσης	80-90%
-Αφαίρεση Hg	90-95%

Από άποψης κόστους η επιλογή ενός τέτοιου συστήματος απαιτεί μεγάλα αρχικά κεφάλαια αλλά επιτυγχάνονται καλύτερες μοναδιαίες τιμές κόστους, πράγμα που δίνει την δυνατότητα να αποσβεστούν τα αρχικά κεφάλαια (Κοπανάκης και Καστανάκη, 2008). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται κάποια οικονομικά μεγέθη που μας επιτρέπουν να κάνουμε σύγκριση ενός συστήματος IGCC και ενός συμβατικού συστήματος

	Επένδυση (€/kW)	Ολικό κόστος	
		χωρίς CO <sub>2</sub>	με CO <sub>2</sub>
Μονάδα IGCC	2080 – 5020	56	65
Μονάδα συμβατική	1800	52	79

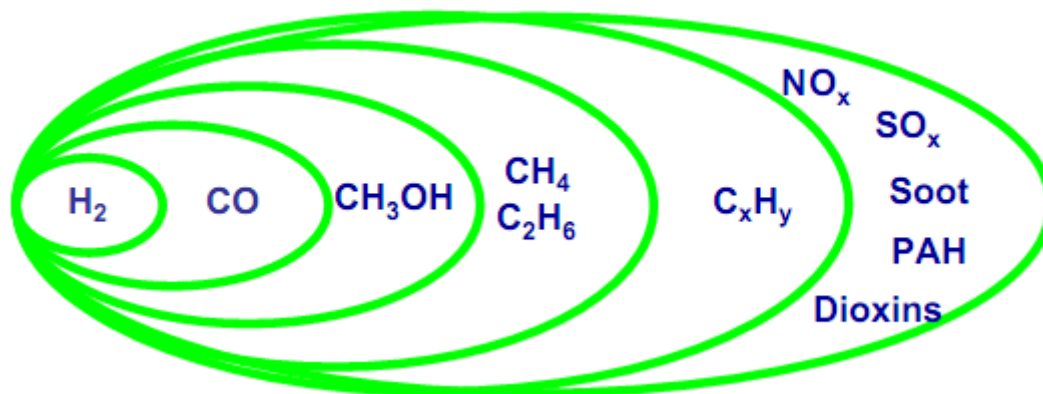
Πίνακας 3.10 – Οικονομική σύγκριση μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

## Κεφάλαιο 4 - Υπολογιστική διερεύνηση καύσης H<sub>2</sub>/CO

### Εισαγωγή

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η προοπτική για μια οικονομία υδρογόνου έχει υποκινήσει το ενδιαφέρον για την χρήση του ως καύσιμο δεδομένου της μεγάλης ενεργειακής του περιεκτικότητας ανά μονάδα μάζας και λόγω της καθαρότητας του. Τα περισσότερα τεχνολογικά προβλήματα για την χρήση υδρογόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, συμπεριλαμβανομένων και των εκπομπών NO<sub>x</sub>, έχουν λυθεί. Το μόνο απομένον πρόβλημα αποτελεί η αποθήκευση του στα μέσα μεταφοράς.

Επίσης, έχει δημιουργηθεί ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την καλύτερη κατανόηση της οξείδωσης των καυσίμων υδρογονανθράκων για μεγάλα εύρη συνθηκών λειτουργίας προκειμένου να επιτευχθεί βελτίωση και να μειωθούν οι εκπομπές ρύπων. Σχεδόν όλα τα καύσιμα είναι υδρογονάνθρακες που κατά την καύση τους σχηματίζουν διοξείδιο του άνθρακα και νερό (O' Connaire et al., 2004). Η θεμελιώδης χημική κινητική περιλαμβάνει το υποσύστημα με τα στοιχεία H, O, OH, HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, και με την προσθήκη του CO, παίζει έναν κυρίαρχο ρόλο στον καθορισμό της σύνθεσης της πηγής των ριζών που απαιτούνται για την οξείδωση των υδρογονανθράκων (Li et al., 2004). Στο σχήμα 4.1 διαγράφεται η ιεραρχική ακολουθία της οξείδωσης των καυσίμων υδρογονανθράκων.



Σχήμα 4.1 – Ιεραρχική ακολουθία της οξείδωσης υδρογονανθράκων καυσίμων (Westbrook and Dryer, 1984).

Τα τελευταία χρόνια, τα μοντέλα χημικής κινητικής έχουν γίνει ένα σημαντικό εργαλείο για την ανάλυση συστημάτων καύσης. Η διαθεσιμότητα μεγάλης ποσότητας δεδομένων βασικής κινητικής, οι βελτιωμένες τεχνικές για την εκτίμηση συγκεκριμένων ρυθμών αντιδράσεων, και η μεγάλες αποδόσεις που μας προσφέρουν οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές έχουν συμβάλει στην ανάπτυξη μοντέλων χημικής κινητικής (Westbrook and Dryer, 1984).

Έπεται λοιπόν, η μελέτη των μοντέλων χημικής κινητικής να εστιαστούν στην οξείδωση του υδρογόνου. Με την επικύρωση τους από μία σειρά συγκεκριμένων πειραματικών μετρήσεων, τα μοντέλα αυτά είναι ικανά να προσομοιώσουν με μεγάλη ακρίβεια την οξείδωση μιγμάτων  $H_2/CO$ .

Στα πλαίσια την παρούσας εργασίας, διενεργήθηκαν υπολογισμοί για την καύση του υδρογόνου και του αερίου σύνθεσης, χρησιμοποιώντας διαθέσιμους μηχανισμούς χημικής κινητικής από την βιβλιογραφία. Οι υπολογισμοί αφορούν πειράματα που διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής και πειράματα για τον προσδιορισμό του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης. Οι υπολογισμοί που πραγματοποιούνται με βάση τα παραπάνω πειράματα γίνονται με την χρήση του εμπορικού υπολογιστικού πακέτου χημικής κινητικής CHEMKIN 4.1 (CHEMKIN 4.1 Users Manual) με την βοήθεια ειδικών χημικών μηχανισμών. Σκοπός αυτού του τμήματος της εργασίας είναι να διερευνηθεί συγκριτικά η αποτελεσματικότητα των διαθέσιμων μηχανισμών για την καύση  $H_2$  και  $H_2/CO$ . Κατόπιν, γίνεται ανάλυση ευαισθησίας για έναν απ' αυτούς.

#### 4.1 Μηχανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν

Ένας μηχανισμός πρέπει να είναι γενικός, αναλυτικός και να καλύπτει όσο το δυνατό μεγαλύτερο εύρος συνθηκών. Πρέπει επίσης να αναπαριστά τα χημικά φαινόμενα στις συνθήκες για τις οποίες έχει επικυρωθεί χωρίς να έχει υποστεί εξειδικευμένες τροποποιήσεις και παράλληλα να παρέχει ποσοτικές εκτιμήσεις για συνθήκες πέραν των ορίων επικύρωσής του. (Τογκαλίδου, 2008)

Ένας χημικός κινητικός μηχανισμός αποτελείται από:

- (α) Τις σταθερές ρυθμού των στοιχειωδών αντιδράσεων
- (β) Τις θερμοχημικές ιδιότητες των χημικών ειδών
- (γ) Τις ιδιότητες μεταφοράς σε περιπτώσεις ροής

Παρά την απλότητα που παρουσιάζουν τα συστήματα  $H_2/CO/O_2$ , αναπτύσσονται πολλοί διαφορετικοί μηχανισμοί οι οποίοι διαφέρουν στην ποσότητα των αντιδράσεων που περιέχουν και στις παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τις αντιδράσεις (Κορνον, 2008).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν 8 μηχανισμοί, οι οποίοι και παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 4.1

Ο μηχανισμός των Mueller et al. (1999) επικυρώθηκε από ενός μεγάλου εύρους πειραματικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων και αυτών σε PFR. Πρόκειται για μηχανισμό αποκλειστικά υδρογόνου και απέδωσε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα σε διατάξεις αντιδραστήρων εμβολικής ροής (plug flow reactors - PFR) και αποδεικνύεται ότι έχει καλή ικανότητα να προσομοιώνει για διαφορετικά πειραματικά δεδομένα. Ο μηχανισμός περιέχει 29 αντιδράσεις.

	Αντιδράσεις	Αντιδράσεις Duplicate	Χημικά Είδη
<b>O' Connaire et al, 2008</b>	21	4	H <sub>2</sub>
<b>Mueller et al., 1999</b>	29	4	H <sub>2</sub>
<b>GRI Mech 3.0</b>	325 (30 για H <sub>2</sub> /CO)	3	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
<b>Li et al., 2004</b>	26	9	H <sub>2</sub>
<b>Davis et al., 2005</b>	35	9	H <sub>2</sub> -CO
<b>Konnov, 2008</b>	30 (45 για H <sub>2</sub> /CO)	12	H <sub>2</sub>
<b>Saxena and Williams., 2005</b>	34	2	H <sub>2</sub> -CO
<b>Lindstedt and Skevis, 2000</b>	612 (26 για H <sub>2</sub> /CO)	-	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>

Πίνακας 4.1 – Χρησιμοποιηθέντες μηχανισμοί

Οι Li et al. (2004) βασίζονται στην δουλειά των Mueller et al (1999) και αποτελεί και αυτός μηχανισμό αποκλειστικά υδρογόνου. Ουσιαστικά, πρόκειται για μια αναθεωρημένη έκδοση του μηχανισμού. Όμως, ο μηχανισμός αυτός, πέρα από τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής (PFR), εξετάζεται και σε χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης (Ignition Delay Time - IDT), σε ταχύτητες γραμμικών φλογών (laminar flame speed). Ο μηχανισμός περιέχει 19 αντιδράσεις.

Οι O'Connaire et al. (2004) περιλαμβάνουν έναν καινούριο αναλυτικό μηχανισμό για την οξείδωση του υδρογόνου αλλά έχουν επικεντρωθεί στα πειράματα που διεξήχθησαν σε μεγάλες πιέσεις λόγω της λειτουργίας των μηχανών εσωτερικής καύσης σε υψηλές πιέσεις. Αναφέρεται καλή συμπεριφορά του μηχανισμού σε προσομοιώσεις πειραμάτων shock tube, στην οξείδωση μεθανίου και σε ταχύτητες γραμμικών φλογών. Ο μηχανισμός περιέχει 19 αντιδράσεις οι οποίες περιέχουν μόνο υδρογόνο.

Ο Konnov (2008) παρουσίασε μια ανάλυση του ανανεωμένου μηχανισμού καύσης. Στην ανάλυση του αυτή δόθηκε ιδιαίτερη ανάλυση στα διαφορετικές αντιδράσεις μεταξύ των ριζών H και HO<sub>2</sub>, στην εξάρτηση πίεσης της επανένωσης των ριζών HO<sub>2</sub>, και της μη ομαλής σταθεράς ρυθμού της αντίδρασης μεταξύ των ριζών OH και HO<sub>2</sub>. Ο μηχανισμός παρουσιάζει καλή συμπεριφορά σε προσομοίωση χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης και σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής (PFR), ενώ δεν είναι τόσο αποτελεσματικός σε ταχύτητες γραμμικών φλογών. Ο μηχανισμός περιέχει 45 αντιδράσεις για καύση αερίου σύνθεσης και 30 για καύση υδρογόνου.

Οι μηχανισμοί που συμπεριλαμβάνουν και το CO είναι αυτοί των Davis et al. (2005) και των Saxena and Williams (2005). Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός των Davis et al. (2005) προσομοιώνεται καλά σε εμβολικής ροής (PFR), εξετάζεται και σε χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης (IDT) εκτός

από κάποιες μεμονωμένες περιπτώσεις. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει 35 αντιδράσεις και στην συγκεκριμένη μελέτη γίνεται μια προσπάθεια βελτιστοποίησης του μηχανισμού. Οι Saxena et al. (2005) απομονώνουν 34 αντιδράσεις από τον ολικό τους μηχανισμό για την προσομοίωση σε απλούστερα καύσιμα, το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα.

Οι μηχανισμοί GRI Mech 3.0 (Smith et al., 2000) και Lindstedt and Skevis (2000) αποτελούν ολοκληρωμένους μηχανισμούς που προσομοιώνουν την καύση υδρογονανθράκων, και συγκεκριμένα δύναται να προλέξουν την καύση C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> και C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> υδρογονανθράκων αντίστοιχα. Ο μηχανισμός GRI Mech 3.0 είναι αποτελεσματικός στην προσομοίωση αναφλέξεων και φλογών φυσικού αερίου. Οι περισσότερες από τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον μηχανισμό αυτό έχουν μελετηθεί σε εργαστηριακές δοκιμές, κι έτσι οι σταθερές των αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον μηχανισμό αυτό βασίστηκαν κυρίως σε μετρήσεις πειραμάτων και λιγότερο σε βιβλιογραφική ανασκόπηση. Ο μηχανισμός των Lindstedt and Skevis έχει επικυρωθεί εκτενώς σε φλόγες υδρογονανθράκων C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (Lindstedt *et al.*, Thomas *et al.*) και επίσης προλέγει άριστα την χημεία των οξυγονωμένων ειδών και του βενζολίου (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) σε φτωχές και πλούσιες φλόγες προανάμιξης αιθυλίου (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (Lindstedt *et al.*).

Στους μηχανισμούς αυτούς περιλαμβάνεται το σύστημα H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>. Στην παρούσα εργασία, για τους υπολογισμούς με τους προαναφερθέντες μηχανισμούς λήφθηκαν υπόψη μόνο τα H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub> υποσυστήματα.

## 4.2 Περιγραφή των μηχανισμών

Παρακάτω περιγράφονται όλοι οι μηχανισμοί που εξετάσαμε. Πρόκειται για τους πιο αποτελεσματικούς μηχανισμούς. Όλοι οι μηχανισμοί εξετάζουν την αποτελεσματικότητα των μηχανισμών τους συγκρίνοντας τα με τα πειραματικά δεδομένα των Mueller et al. (1999). Σημειώνεται ότι η αντίδραση O + OH + M = HO<sub>2</sub> + M δεν περιλαμβάνεται σε κανένα μηχανισμό λόγω της σημαντικότητας του μόνο σε περιπτώσεις όπου οι αντιδράσεις O + O + M = O<sub>2</sub> + M και OH + OH (+M) = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+M) παίζουν σημαντικό ρόλο.

### 4.2.1 Mueller et al. (1999)

Ο μηχανισμός αντίδρασης των Mueller et al. (1999) είναι μια επανάληψη μέρους του μηχανισμού των Kim et al. (1994) ο οποίος είναι και αυτός μια αναθεώρηση του περιεκτικού CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> μηχανισμού αντίδρασης του Yetter et al. (1991).

Οι αναθεωρημένες σταθερές ρυθμού είναι μεγέθη που ληφθήκαν από την βιβλιογραφία, με εξαίρεση την αντίδραση HO<sub>2</sub> + OH = H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> η οποία εκτιμήθηκε με προσαρμογή των δεδομένων ώστε να συμπίπτουν τα πειραματικά δεδομένα στα αποτελέσματα.. Ενώ ο προηγούμενος μηχανισμός αντιδράσεων προβλέπει με ακρίβεια την καύση H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> σε ένα μεγάλο

εύρος συνθηκών, μετέπειτα μελέτες βελτιώσαν τα δεδομένα των σταθερών ρυθμού για αρκετές θεμελιώδεις αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένων τον σχηματισμό και την κατανάλωση του HO<sub>2</sub>.

Σε προηγούμενες μελέτες της ερευνητικής ομάδας αυτής, είχε δοθεί ιδιαίτερη έμφαση σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ύστερα, διαπιστώθηκε ότι η υιοθέτηση των παραμέτρων της αντίδρασης  $H + O_2 + N_2 = HO_2 + N_2$  από άλλους μηχανισμούς επηρέασε την ευστοχία των προσομοιώσεων του μηχανισμού CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> ειδικότερα σε συνθήκες όπου η χημεία HO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι σημαντική. Έτσι, οι παράμετροι της αντίδρασης  $H + O_2 + M = HO_2 + M$  για το όριο χαμηλής πίεσης αναθεωρήθηκαν.

Η αντίδραση  $HO_2 + OH = H_2O + O_2$  συναγωνίζεται την αντίδραση για τις ρίζες του OH και, έτσι, αναστέλλει τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Λόγω της σημαντικότητας του στον κύκλο HOX της ατμοσφαιρικής χημείας, αυτή η αντίδραση έχει μελετηθεί εκτενώς και θεωρείται καλή σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Από τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις  $HO_2 + H = OH + OH$  και  $HO_2 + H = H_2 + O_2$ , η πρώτη αποτελεί την κύρια αντίδραση κατανάλωσης HO<sub>2</sub>. Σημειώνουμε ότι η αντίδραση μεταξύ των ριζών του HO<sub>2</sub> και των ατόμων του H έχει μια τρίτη πιθανή πορεία προϊόντων,  $HO_2 + H = H_2O + O$  η οποία είναι κινητικά παρόμοια με την αντίδραση  $HO_2 + H = OH + OH$ . Τα δεδομένα διαφόρων μελετών δείχνουν ότι αυτή η αντίδραση είναι πολύ αργότερη από την αντίδραση  $HO_2 + H = OH + OH$ . Με δεδομένη την μεγάλη αβεβαιότητα στην σταθερά ρυθμού, δεν συμπεριλαμβανουμε την αντίδραση  $HO_2 + H = H_2O + O$  στον μηχανισμό.

#### 4.2.2 Li et al. (2004)

Ο μηχανισμός των Li et al. (2004) όπως αναφέρθηκε, πρόκειται για μια αναθεώρηση του μηχανισμού των Mueller et al. (1999) βασισμένος σε νέα θερμοδυναμικά δεδομένα. Στην αναθεώρηση αυτή επανεκτιμώνται οι παράμετροι των δύο θεμελιωδών αντιδράσεων  $H + O_2 = OH + O$  και της ανταγωνιστικής αντίδρασης  $H + O (+M) = OH (+M)$  καθώς και τα θερμοδυναμικά δεδομένα του OH.

Οι τροποποιήσεις που έγιναν εστιάζονται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 800 – 900K. Έξω από το διάστημα αυτό μία από τις δύο αυτές αντιδράσεις γίνεται αισθητά πιο ασήμαντη, και για να καθοριστούν οι παράμετροι τους επιμερίζεται επιπλέον αβεβαιότητα.

#### 4.2.3 O' Connaire et al. (2004)

Ο μηχανισμός των O' Connaire et al. (2004) βασίζεται στον μηχανισμό των Mueller et al. (1999) και εμπεριέχει τροποποίηση κάποιων παραμέτρων χημικής κινητικής στοχεύοντας να επιτευχθεί καλύτερη σύμπτωση των προσομοιώσεων των μηχανισμών με τα πειραματικά δεδομένα. Στον

μηχανισμό αυτό τροποποιήθηκαν κυρίως οι αντιδράσεις  $H + OH + M = H_2O + M$  και  $H + O_2 + M = HO_2 + M$ . Οι προσομοιώσεις έγιναν κάτω από τις παρακάτω υποθέσεις. Επίσης στον μηχανισμό αυτό διατηρήθηκε η παράληψη της αντίδρασης  $HO_2 + H = H_2O + O$  (Mueller et al., 1999).

Ο μηχανισμός αυτός απέδωσε καλά αποτελέσματα σε προσομοιώσεις αντιδραστήρα εμβολικής ροής εκτός από την περίπτωση φτωχού σε καύσιμο μίγματος και πιέσεις γύρω στα 2,5 atm. Σε μετρήσεις χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης είναι αξιοσημείωτα αργότερος.

#### 4.2.4 Konnov et al. (2008)

Στον μηχανισμό αυτό δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στις διαφορετικές διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσουν τα άτομα H και οι ρίζες  $HO_2$ , στην εξάρτηση πίεσης της επανένωσης των ριζών  $HO_2$ , και στις μη ομαλές σταθερές της αντίδρασης μεταξύ των ριζών OH και  $HO_2$ . Επίσης, περιέχεται η αντίδραση  $HO_2 + H = H_2O + O$ , σε αντίθεση με όλους τους προηγούμενους μηχανισμούς, και έχει το ίδιο πρόσημο ευαισθησίας με την αντίδραση  $HO_2 + H = OH + OH$ . Όμως, οι δύο αυτές αντιδράσεις είναι διαφορετικές από άποψη χημικής κινητικής και θα πρέπει να περιλαμβάνονται και οι δύο σε μηχανισμούς. Με τον μηχανισμό αυτό εντοπίζεται ότι με την επανένωση των ριζών  $HO_2$  λόγω της αντίδρασης  $HO_2 + HO_2 + M = H_2O_2 + O_2 + M$  δημιουργείται εξάρτηση πίεσης, η οποία μπορεί να αποτελέσει σημαντικό παράγοντα σε θερμοκρασίες περίπου 1000K, υψηλές πιέσεις και φτωχά σε καύσιμο μίγματα. Τέλος, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην ανώμαλη σταθερά της αντίδρασης  $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ .

Γενικά, σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής βρέθηκε καλή συμφωνία των μετρήσεων των προσομοιώσεων με τα πειραματικά δεδομένα στις 0,3 atm, 1,0 atm, 6,5 atm. Σε μεγάλες πιέσεις (15,7atm), τα αποτελέσματα δεν είναι και τόσο ικανοποιητικά.

#### 4.2.5 Davis et al. (2004)

Ο μηχανισμός αυτός αφορά το σύστημα  $H_2/CO$ . Η μελέτη των Davis et al. (2004) έγινε στα πλαίσια εύρεσης νέων παραμέτρων για τις αντιδράσεις  $H + O_2 + M = HO_2 + M$  και για την ενθαλπία σχηματισμού του  $H_2$ . Επιπλέον, προσπάθησαν να βελτιστοποιήσουν τον μηχανισμό της καύσης  $H_2/CO$ . Πολλοί παράμετροι του μηχανισμού αυτού αντλήθηκαν από τον μηχανισμό GRI 3.0 (Smith et al., 2000).

Ο μηχανισμός παρουσιάζει πολύ καλή συμπεριφορά εκτός από την περίπτωση μίγματος 1,0%  $H_2$ , 1,5%  $O_2$  και συμπλήρωμα άζωτο, σε πίεση 2,5atm και θερμοκρασία 943K (περίπτωση 12 που περιγράφουμε στην παράγραφο 4.4). Στην εργασία των Davis et al. (2004), δόθηκε βάση στην βελτιστοποίηση του μηχανισμού προκειμένου να βελτιωθούν ατέλειες όπως η παραπάνω περίπτωση καθώς και να βελτιωθούν ακόμα περισσότερο οι υπόλοιπες περιπτώσεις.



#### 4.2.6 Saxena and Williams (2005)

Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει και αυτός το σύστημα  $H_2/CO/O_2$ . Ουσιαστικά η εργασία αυτή δεν εξετάζει το υποσύστημα  $H_2/CO/O_2$  ανεξάρτητα, αλλά σαν υποσύστημα της καύσης υδρογονανθράκων. Γίνεται προσπάθεια βελτίωσης του υποσυστήματος  $H_2/CO/O_2$  λόγω της σημαντικής επιρροής του στην καύση υδρογονανθράκων. Για αυτό το λόγο όμως, δεν εξετάζεται καθόλου σε αντιδραστήρα ροής αλλά υπόκειται σε άλλες σημαντικές για την καύση μετρήσεις και δίνεται ενδιαφέρον κυρίως σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Στον μηχανισμό αυτό ένα από τα δύο αρχικά στάδια της αλυσίδας η αντίδραση  $H_2O + O_2 = OH + OH$  δεν συμπεριλαμβάνεται, αφήνοντας μόνο την εναλλακτική αντίδραση  $H_2 + O_2 + M = HO_2 + H + M$  για τα αρχικά στάδια. Επίσης, δεν συμπεριλαμβάνεται η αντίδραση  $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$  λόγω της μη ικανότητας του να περιγραφεί στις υψηλές θερμοκρασίες.

#### 4.3 Υπολογισμοί σε PFR

Στην παράγραφο αυτή γίνεται σύγκριση των προσομοιώσεων των μηχανισμών με τις πειραματικές δοκιμές που ληφθήκαν για καύση υδρογόνου σε PFR. Η εξέταση των αποτελεσμάτων γίνεται με σύγκριση της ποσότητας του υδρογόνου σε σχέση με τον χρόνο. Οι δοκιμές γίνονται για 13 διαφορετικές περιπτώσεις διαφορετικών συνθηκών. Οι διαφορετικές αυτές περιπτώσεις περιγράφονται στον πίνακα 4.2. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται καύσιμο υδρογόνο σε ποσοότητες 0,5 – 1,5 %, οξειδωτική ουσία οξυγόνο, αδρανές ουσία άζωτο και λόγο  $\Phi$  να κυμαίνεται από 0,2 μέχρι 0,97. Η διακύμανση των παραγόντων πίεση και θερμοκρασία άσκησαν μεγάλη επιρροή στα αποτελέσματα ανάλογα και με τις υπόλοιπες συνθήκες.

Υπάρχουν περιπτώσεις που έχουν ληφθεί σαν ομάδες που με ίδια ή περίπου χαρακτηριστικά και μια παράμετρο να διαφοροποιείται. Συγκεκριμένα οι περιπτώσεις 2, 3, 4, 5 έχουν ως παράμετρο την πίεση και οι περιπτώσεις 6, 7, 8, 9, 10 έχουν περίπου ίδιες συνθήκες (αμελητέες διαφορές στην στοιχειομετρία) και διαφοροποιούν την θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι με μικρή αλλαγή των εν λόγω παραμέτρων σημειώνονται αξιοσημείωτες αλλαγές. Ειδικά στις περιπτώσεις 6-10, μικρές αλλαγές στην θερμοκρασία της τάξης των 5 K είναι ικανές να επιφέρουν διαφορετικά αποτελέσματα στην κατανάλωση του υδρογόνου. Από την άλλη οι περιπτώσεις 10 & 11 και 13 & 14 έχουν κοινή πίεση και θερμοκρασία και διαφοροποιούν την περιεκτικότητα του οξειδωτικού. Για την υπολογιστική διερεύνηση χρησιμοποιήσαμε τους μηχανισμούς των Li *et al.* (2004), Konnov (2008), καθώς και τον μηχανισμό Lindstedt and Skevis (2000). Οι μηχανισμοί αυτοί παρατίθενται στο Παράρτημα. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller *et al.* (1999).

	$x_{H_2}$	$x_{O_2}$	$x_{N_2}$	$p$ (atm)	$T$ (K)	$\Phi$	Μελέτες που περιλαμβάνεται
1	0,0101	0,0052	0,9847	3,4	933	0,971	Li <i>et al.</i> 2004, O Connaire <i>et al.</i> 2006
2	0,0101	0,0052	0,9847	2,55	934	0,971	O Connaire <i>et al.</i> 2006
3	0,0101	0,0052	0,9847	6	934	0,971	O Connaire <i>et al.</i> 2006
4	0,0095	0,0049	0,9856	3,02	934	0,969	O Connaire <i>et al.</i> 2006
5	0,0129	0,0219	0,9652	6,5	884	0,295	O Connaire <i>et al.</i> 2006, Konnov <i>et al.</i> 2008
6	0,013	0,0221	0,9649	6,5	889	0,294	O Connaire <i>et al.</i> 2006
7	0,0132	0,0219	0,9649	6,5	906	0,301	O Connaire <i>et al.</i> 2006

	$x_{H_2}$	$x_{O_2}$	$x_{N_2}$	$P$ (atm)	$T$ (K)	$\Phi$	Μελέτες που περιλαμβάνεται
8	0,0136	0,0224	0,964	6,5	914	0,304	Kορνον <i>et al.</i> 2008, O Comnaire <i>et al.</i> 2006
9	0,0136	0,0224	0,964	6,5	934	0,304	Kορνον <i>et al.</i> 2008, O Comnaire <i>et al.</i> 2006
10	0,005	0,0052	0,9898	2,5	935	0,481	O Comnaire <i>et al.</i> 2006
11	0,0101	0,015	0,9749	2,5	943	0,337	O Comnaire <i>et al.</i> 2006
12	0,0118	0,0221	0,9661	15,7	914	0,267	Kορνον <i>et al.</i> 2008, O Comnaire <i>et al.</i> 2006
13	0,0118	0,0061	0,9821	15,7	914	0,967	O Comnaire <i>et al.</i> 2006, Κορνον <i>et al.</i> 2008

Πίνακας 4.2 – Περιπτώσεις διαφορετικών συνθηκών των υπολογιστικών προσομοιώσεων σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR).

Ένα συνηθισμένο πρόβλημα των αντιδραστήρων ροής αποτελεί η ανικανότητά τους για σύμπτωση του αρχικού σημείου των πειραματικών δεδομένων με το αρχικό σημείο της καμπύλης της προσομοίωσης αλλά. Αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ‘μετατόπισης χρόνου’ (time shifting) (Konnov, 2008). Συγκεκριμένα, οι υπολογιζόμενες τιμές μετατοπίζονται στον άξονα του χρόνου προκειμένου η τιμή του πρώτου σημείου της καμπύλης προσομοίωσης να συμπίπτει με το πρώτο σημείο των πειραματικών δεδομένων.

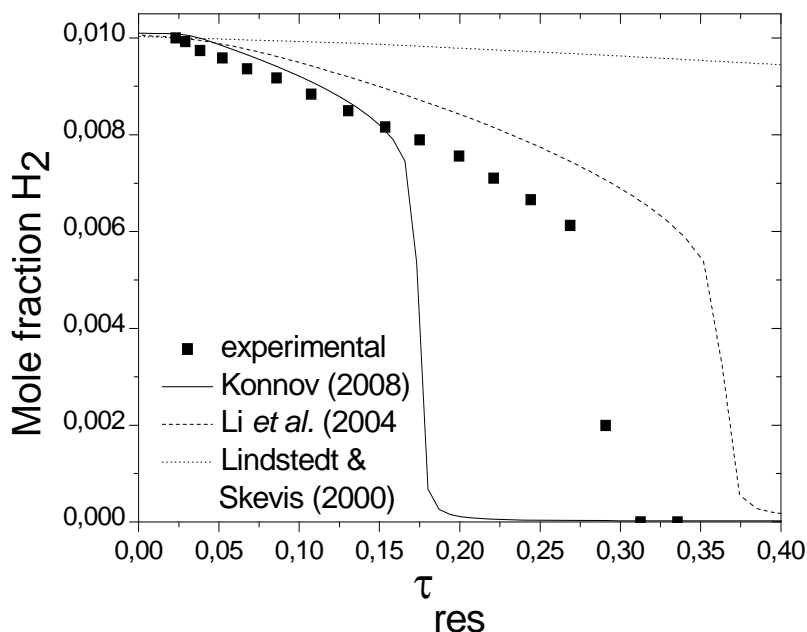
<b>Περίπτωση</b>	<b>Konnov, 2008</b>	<b>Li <i>et al.</i>, 2004</b>	<b>Lindstedt and Skevis, 2000</b>
<b>1</b>	-0,2	-0,295	-0,75
<b>2</b>	0	-0,08	-1,15
<b>3</b>	-0,206	-0,249	-0,535
<b>4</b>	-0,21	-0,62	-2,47
<b>5</b>	-0,565	-0,565	-0,762
<b>6</b>	-0,404	-0,767	-1,209
<b>7</b>	-0,239	-0,396	-0,636
<b>8</b>	-0,217	-0,428	-0,757
<b>9</b>	-0,125	-0,243	-0,511
<b>10</b>	-0,187	-0,316	-0,316
<b>11</b>	-0,1	-0,175	-0,602
<b>12</b>	-0,16	-0,32	-0,461
<b>13</b>	-0,422	-0,517	-0,959

Πίνακας 4.3 – Μετατοπίσεις χρόνου των προσομοιώσεων

## Περιπτώσεις 1,2,3,4

Η ποικιλία των κλασμάτων υδρογόνου στους  $934 \pm 1\text{K}$  για τέσσερα μίγματα σε πιέσεις 3,44, 2,55, 6,0 και 3,02 atm για περιεκτικότητες:  $1 \pm 0,05\%$   $\text{H}_2$ ,  $0,5 \pm 0,02\%$   $\text{O}_2$  και διαλυτικό  $\text{N}_2$  παρουσιάζονται στις περιπτώσεις 1, 2, 3 και 4 αντίστοιχα

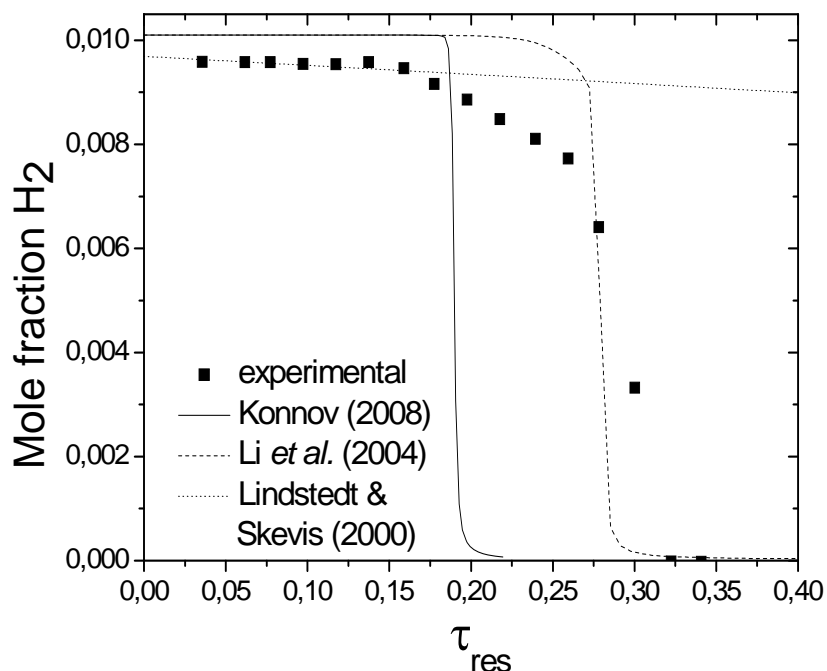
### Περίπτωση 1



Σχήμα 4.2 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01%  $\text{H}_2$ , 0,52%  $\text{O}_2$ , αδρανές ουσία  $\text{N}_2$  με πίεση 3,4 atm και θερμοκρασία 933K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Παρατηρούμε ότι το μίγμα στην περίπτωση αυτή έχει αντιδράσει σε προϊόντα μέσα σε διάστημα 0,3 s. Ο μηχανισμός του Konnov έχει καλή συμπεριφορά αλλά παρουσιάζει μια πιο απότομη κατανάλωση υδρογόνου και ολοκληρώνεται μόνο σε 0,18 s. Ο μηχανισμός των Li et al. βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα μόνο που καθυστερεί λίγο να ολοκληρωθεί. Παρατηρούμε ότι ο μηχανισμός των Li et al. και τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν μια απότομη μεταβολή στην κατανάλωση υδρογόνου μετά από την στιγμή όπου η συγκέντρωση υδρογόνου βρίσκεται στη μέση. Από την άλλη μεριά με τον μηχανισμό Lindstedt and Skevis (2000) το μίγμα δεν καίγεται καθόλου στο χρονικό διάστημα αυτό.

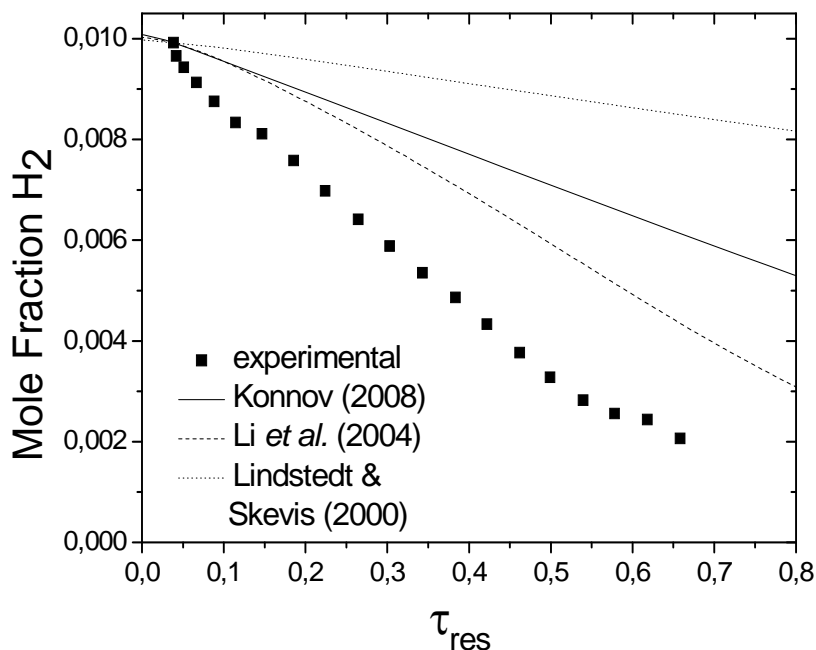
## Περίπτωση 2



Σχήμα 4.3 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01 % H<sub>2</sub>, 0,52% O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,55 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Η καύση ολοκληρώνεται σε διάστημα 0,3s. Τα πειραματικά στοιχεία δείχνουν μια πιο ομαλή καύση σε σχέση με τις προσομοιώσεις. Οι προσομοιώσεις με τον μηχανισμό του Konnov είναι πιο γρήγορες κατά 0,1 s σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, ενώ με τον μηχανισμό των Li et al. έχουμε καλύτερη χρονική ανταπόκριση, αλλά και οι δύο μηχανισμοί έχουν μια πολύ απότομη κατανάλωση υδρογόνου. Από την άλλη ο μηχανισμός των Lindstedt and Skevis παρουσιάζει αμυδρή ελάττωση του υδρογόνου.

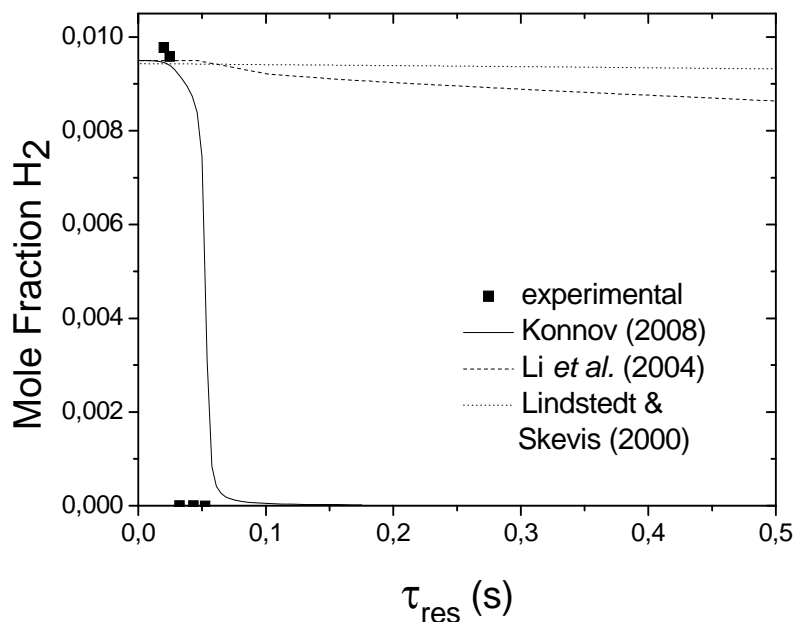
### Περίπτωση 3



Σχήμα 4.4 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01 %  $H_2$ , 0,52%  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 6 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Στην περίπτωση αυτή η ποσότητα υδρογόνου ελαχιστοποιείται στα 0,68s. Τα πειραματικά στοιχεία και οι προσομοιώσεις παρουσιάζουν ομαλή καύση όμως διαφέρουν μεταξύ τους. Οι προσομοιώσεις με τον μηχανισμό των Li et al. καθυστερούν για κάποιο χρονικό διάστημα αλλά παρουσιάζουν όμοια κλίση με τα πειραματικά δεδομένα. Από την άλλη ο μηχανισμός του Konnov καταναλώνει ακόμα πιο μετά την ποσότητα υδρογόνου, και ακόμα χειρότερη ανταπόκριση παρουσιάζει ο μηχανισμός Lindstedt and Skevis (2000).

#### Περίπτωση 4



Σχήμα 4.5 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 0,95 % H<sub>2</sub>, 0,49 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 3,02 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

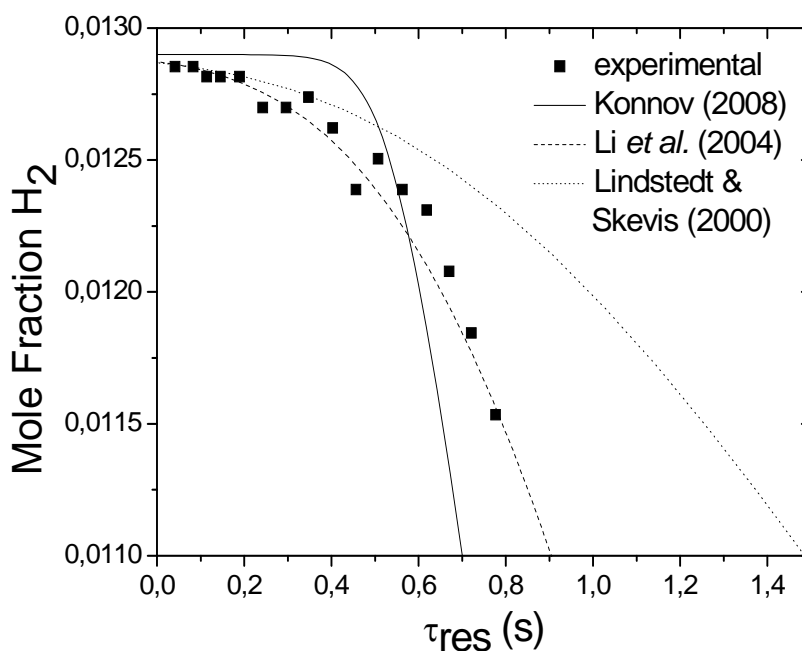
Στην περίπτωση αυτή η καύση γίνεται πολύ απότομα. Παρατηρούμε ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν έχουν καταγραφεί σε ενδιάμεσες ποσότητες υδρογόνου λόγω της 'βιαιότητας' του φαινόμενου. Μόνο ο μηχανισμός του Konnov έχει ικανοποιητική συμπεριφορά ενώ οι άλλοι δύο δεν προλαβαίνουν να ολοκληρωθούν.



## Περίπτωσης 5,6,7,8,9

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα προφίλ υδρογόνου από μια σειρά πειραμάτων στις 6,5 atm όπου η αρχική θερμοκρασία κυμαίνεται από 884 έως 934K με περιεκτικότητα 0,013H<sub>2</sub>, 0,022 O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. Ο Konnov επισημαίνει το ενδιαφέρον της ανάλυσης της πιθανής επιρροής των σταθερών ρυθμού της αντίδρασης HO<sub>2</sub> + OH = H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> για την περίπτωση αυτή.

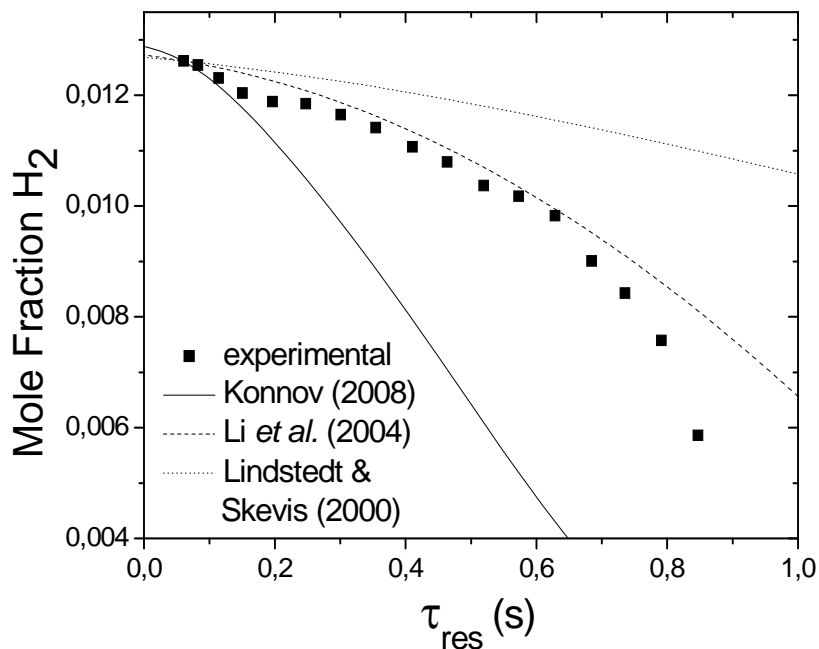
### Περίπτωση 5



Σχήμα 4.6 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,29 % H<sub>2</sub>, 2,19 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 884 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Στην περίπτωση αυτή βλέπουμε μια σχετική αστάθεια των πειραματικών δεδομένων με δεδομένο ότι δεν σχηματίζουν στην μια ομαλή καμπύλη. Ο μηχανισμός των Li et al. είναι ο αποτελεσματικότερος. Ο μηχανισμός του Konnov αργεί να εκκινήσει αλλά μετά την εκκίνηση του έχει πιο απότομη μετάβαση με αποτέλεσμα να ολοκληρώνεται γρηγορότερα. Ο μηχανισμός Lindstedt and Skevis (2000) παρουσιάζει μια ομαλή κατανάλωση υδρογόνου, σε περίπου διπλάσιο όμως χρονικό διάστημα

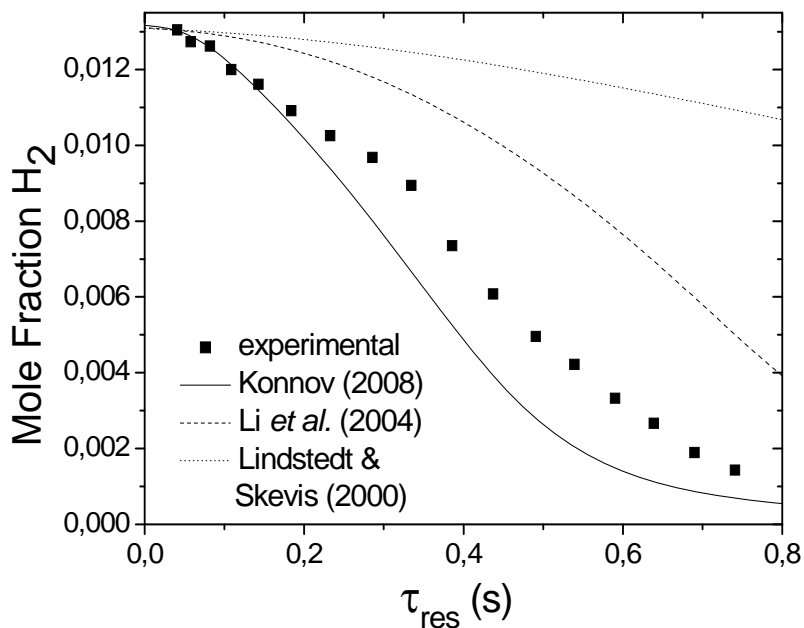
## Περίπτωση 6



Σχήμα 4.7 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,3 % H<sub>2</sub>, 2,21 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 889 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο μηχανισμός των Li et al. με μια χρονική καθυστέρηση για την ολοκλήρωσή του. Ο μηχανισμός του Konnov παρουσιάζει πιο απότομη καύση και είναι κατά 0,2 s γρηγορότερος από τα πειραματικά δεδομένα. Ο μηχανισμός Lindstedt and Skevis (2000) έχει μια ομαλή εκκίνηση αλλά δεν προλαβαίνει να ολοκληρωθεί σε κοντινό χρονικό διάστημα με τα υπόλοιπα αποτελέσματα.

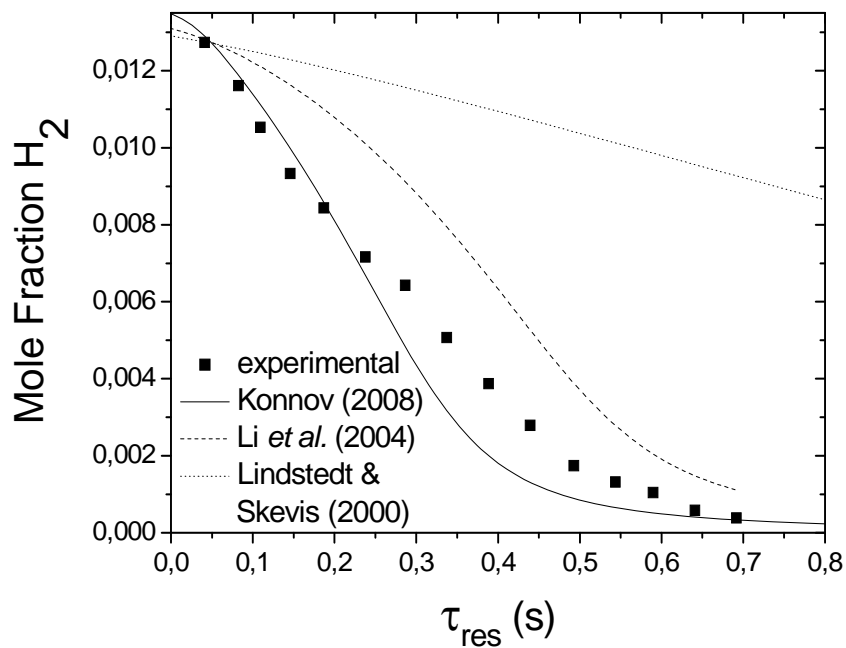
## Περίπτωση 7



Σχήμα 4.8 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,32 %  $H_2$ , 2,19 %  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 906 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Στην περίπτωση αυτή η ποσότητα υδρογόνου φτάνει σε ένα ελάχιστο στα 0,75s κάτι που επιτυγχάνεται και με τον μηχανισμό του Konnov. Παρόλη αυτή την σύμπτωση, η προσομοίωση του μηχανισμού του Konnov έχει μια πιο γρήγορη απόκριση με μια ικανοποιητική κλίση. Ο μηχανισμός των Li et al. έχει ικανοποιητική κλίση αλλά καθυστερεί λίγο. Τέλος, ο μηχανισμός Lindstedt and Skevis (2000) δεν παρουσιάζει καθόλου ικανοποιητική συμπεριφορά.

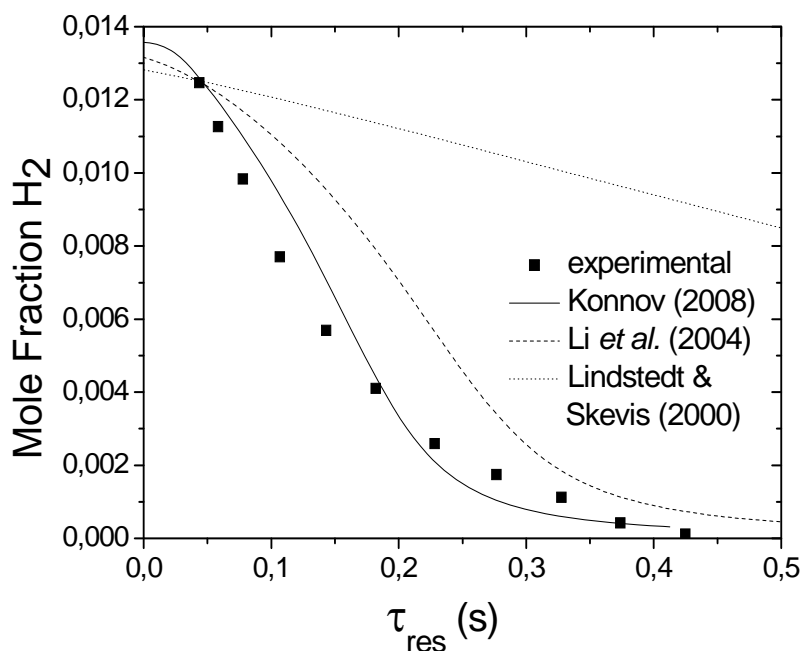
## Περίπτωση 8



Σχήμα 4.9 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,36 %  $H_2$ , 2,24 %  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 914 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Στην περίπτωση αυτή η ποσότητα υδρογόνου μηδενίζεται στα 0,7s. Οι προσομοιώσεις των Konnov και Li et al. παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα με μόνο μειονέκτημα την καθυστέρηση του δεύτερου. Ο μηχανισμός Lindstedt and Skevis (2000) δεν ολοκληρώνεται σε κοντινό χρονικό διάστημα που λαμβάνει χώρα η καύση. Η περίπτωση αυτή σε σχέση με την προηγούμενη έχουν αρκετά όμοια συμπεριφορά γεγονός που εξηγείται λόγω της μικρής θερμοκρασιακής διαφοράς.

## Περίπτωση 9

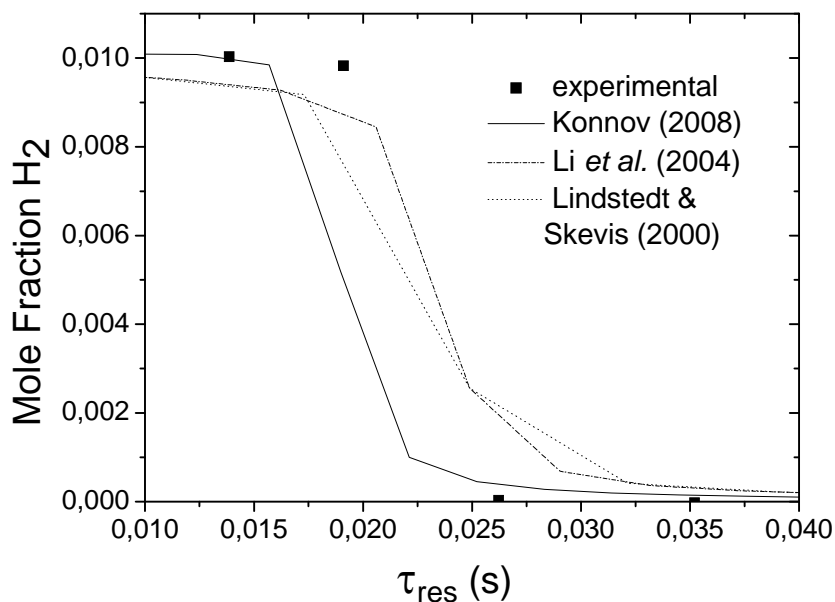


Σχήμα 4.10 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,36 % H<sub>2</sub>, 2,24 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 934 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Αυτή η περίπτωση έχει παρόμοια συμπεριφορά με την προηγούμενη με μόνη διαφορά την ολοκλήρωση της σε χρόνο 0,4s. Ο μηχανισμός του Konnov έχει πολύ καλή απόκριση ενώ ο μηχανισμός των Li et al. αργεί λίγο να αποκριθεί. Ο μηχανισμός των Lindstedt and Skevis είναι αργός και δεν ολοκληρώνεται ακόμα και σε αυτή την περίπτωση όπου έχουμε υψηλότερη θερμοκρασία. Στα πλαίσια αυτής της ομάδας παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ο μηχανισμός ολοκληρώνεται γρηγορότερα.

## Περιπτώσεις 10 & 11

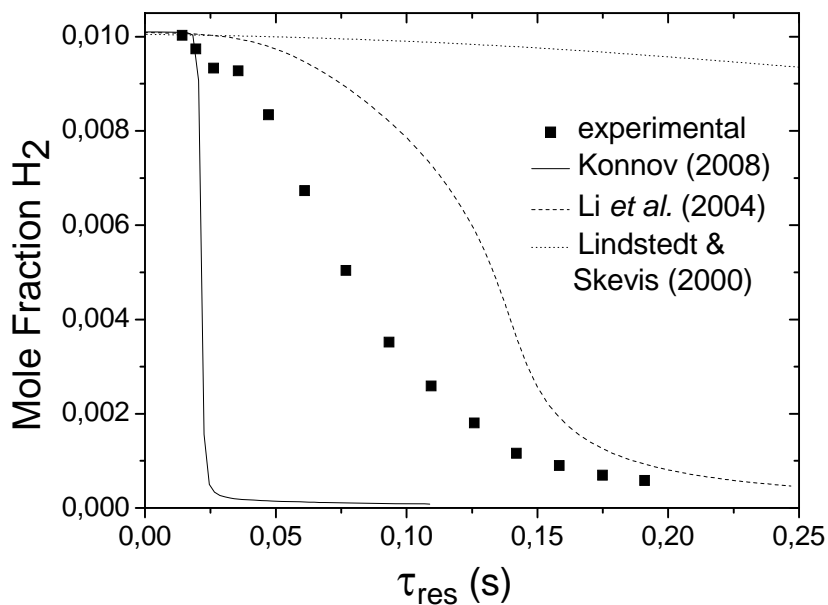
### Περίπτωση 10



Σχήμα 4.11 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 0,5 %  $H_2$ , 0,52 %  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 935 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Στην περίπτωση αυτή διακρίνεται ανυπαρξία αρκετών πειραματικών δεδομένων. Η περίπτωση αυτή είναι ιδιαίζουσα λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας της και της χαμηλής αρχικής ποσότητας υδρογόνου. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων δεν είναι ομοιόμορφα κάτι που οφείλεται σε υπολογιστικούς παραμέτρους. Καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει ο μηχανισμός του Konnov. Οι προσομοιώσεις των μηχανισμών των Li et al. (2004) και Lindstedt and Skevis (2000) παρουσιάζουν μια μικρή καθυστέρηση.

## Περίπτωση 11

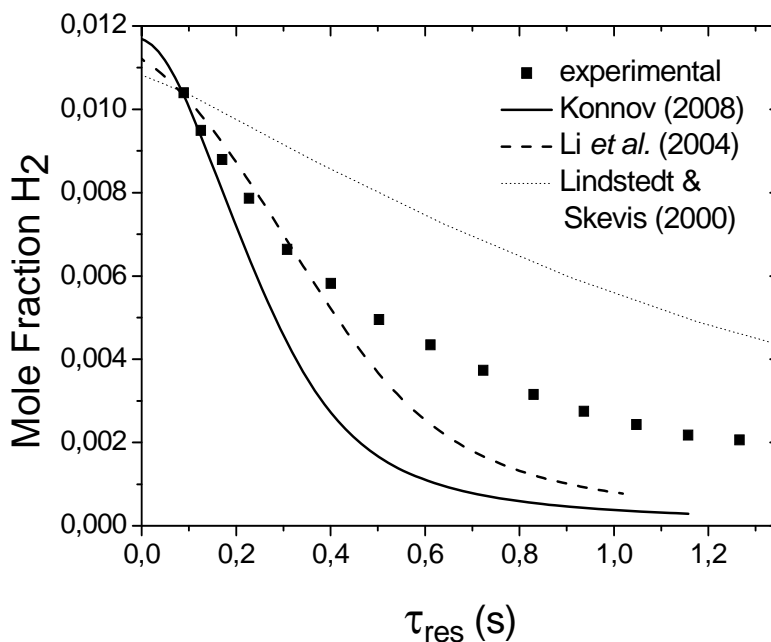


Σχήμα 4.12 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,01 %  $H_2$ , 1,5 %  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 943 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Η περίπτωση αυτή προσομοιώνεται ικανοποιητικά με κάποια μη σταθερού εύρους καθυστέρηση από τον μηχανισμό των Li et al. Ο μηχανισμός του Konnov παρουσιάζει μια απότομη καύση από την αρχή της και καταναλώνει όλη την ποσότητα του υδρογόνου μέσα σε 0,025 s σε σύγκριση με το πείραμα που καταναλώνεται το υδρογόνο μέσα σε 0,2 s. Στο χρονικό διάστημα αυτό, μηχανισμός των Lindstedt and Skevis είναι ακόμα μη ενεργοποιημένος

## Περιπτώσεις 12 & 13

### Περίπτωση 12

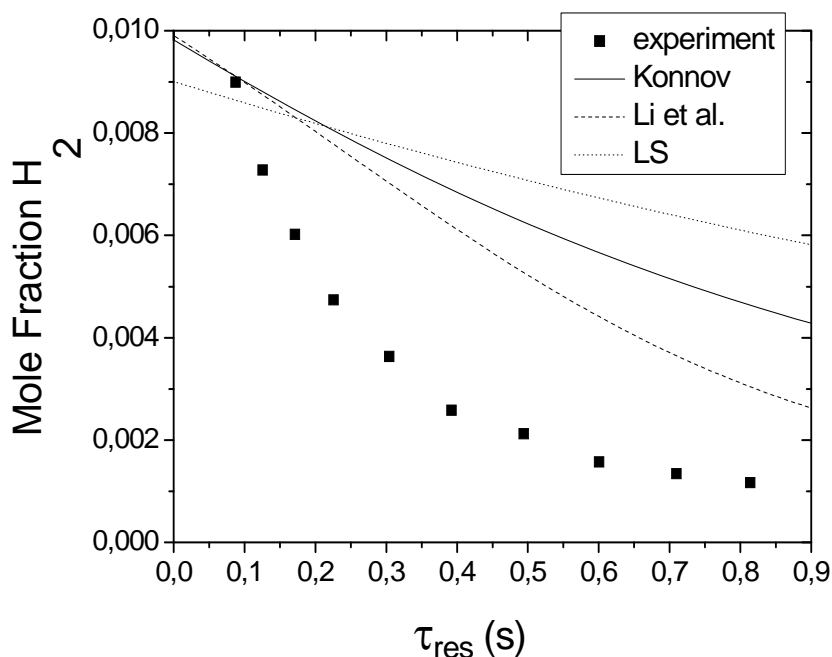


Σχήμα 4.13 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,18 %  $H_2$ , 2,21 %  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Στην περίπτωση αυτή βλέπουμε μια σταδιακή – ομαλή μείωση της ποσότητας του υδρογόνου. Οι μηχανισμοί των Konnov και Li et al. παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά με μια πιο γρήγορη κατανάλωση υδρογόνου. Ο μηχανισμός Lindstedt and Skevis (2000) παρουσιάζει μια πιο αργή συμπεριφορά αλλά έχει ίδια κλίση με τα πειραματικά δεδομένα.



## Περίπτωση 13



Σχήμα 4.14 – Κλάσμα υδρογόνου σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για αρχικές συνθήκες 1,18 % H<sub>2</sub>, 0,61 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την μελέτη των Mueller et al. (1999).

Στην περίπτωση αυτή οι μηχανισμοί παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους αλλά αποκλίνουν από τα πειραματικά δεδομένα. Η απόκριση των μηχανισμών είναι πιο αργή με τον μηχανισμό των Li et al. να είναι πιο γρήγορος και παρουσιάζει καλύτερη κλίση από τους υπόλοιπους.

### Σχόλια υπολογισμών PFR

Σε γενικές γραμμές οι προσομοιώσεις των μηχανισμών των Konnov και Li et al. είναι ικανοποιητικές. Σε γενικές γραμμές ο μηχανισμός του Konnov είναι πιο γρήγορος παρουσιάζοντας μεγαλύτερες κλίσεις, ενώ αρκετές φορές είναι πολύ απότομος. Ο μηχανισμός των Li et al. είναι πιο αργός μηχανισμός και παρουσιάζει πιο σταδιακή κατανάλωση υδρογόνου. Ο μηχανισμός αυτός παρουσίασε πολύ καλή συμπεριφορά στις περιπτώσεις της πρώτης ομάδας με μόνη διαφορά την περίπτωση όπου η πίεση ήταν 3,02 atm. Η ομάδα των περιπτώσεων προσομοιώστηκε καλύτερα από τον Konnov με μόνη εξαίρεση την περίπτωση όπου η θερμοκρασία ήταν 889 K όπου παρουσιάστηκε μια πιο απότομη και γρήγορη απόκριση σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Ο μηχανισμός των Lindstedt and Skevis αποδεικνύεται ότι δεν είναι ικανός να προσομοιώσει

καύση υδρογόνου καθώς δεν δημιουργήθηκε προκειμένου να ανταποκρίνεται σε τέτοια συστήματα αλλά σε συστήματα υδρογονανθράκων.

#### 4.4 Ανάλυση Ευαισθησίας (Sensitivity Analysis)

Η ανάλυση ευαισθησίας (Sensitivity analysis) είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την διερμηνεία των υπολογιστικών προσομοιώσεων. Η ανάλυση ευαισθησίας χρησιμοποιείται για να καθορίσει ποσοτικά την εξάρτηση μιας λύσης για συγκεκριμένες παραμέτρους που παρουσιάζονται στον ορισμό του μοντέλου (CHEMKIN 4.1 Users Manual). Με λίγα λόγια, μας δίνει μια ποσοτική εξάρτηση της κάθε αντίδρασης στην όλη παρουσία του μοντέλου σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή για κάθε περίπτωση. Έτσι, έχουμε την δυνατότητα μετά την αξιολόγηση των αντιδράσεων να βελτιώσουμε την συμπεριφορά του μηχανισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με διερεύνηση των συντελεστών της εξίσωσης του Arrhenius.

Πιο συγκεκριμένα, όποιες αντιδράσεις έχουν θετικό συντελεστή ευαισθησίας, με μια αύξηση της σταθεράς της αντίδρασης αυτής θα έχουμε αύξηση της συγκέντρωσης υδρογόνου. Το αντίστροφο συμβαίνει όταν ο συντελεστής ευαισθησίας της αντίδρασης είναι αρνητικός, δηλαδή όταν αυξάνεται η σταθερά της αντίδρασης μειώνεται η συγκέντρωση υδρογόνου.

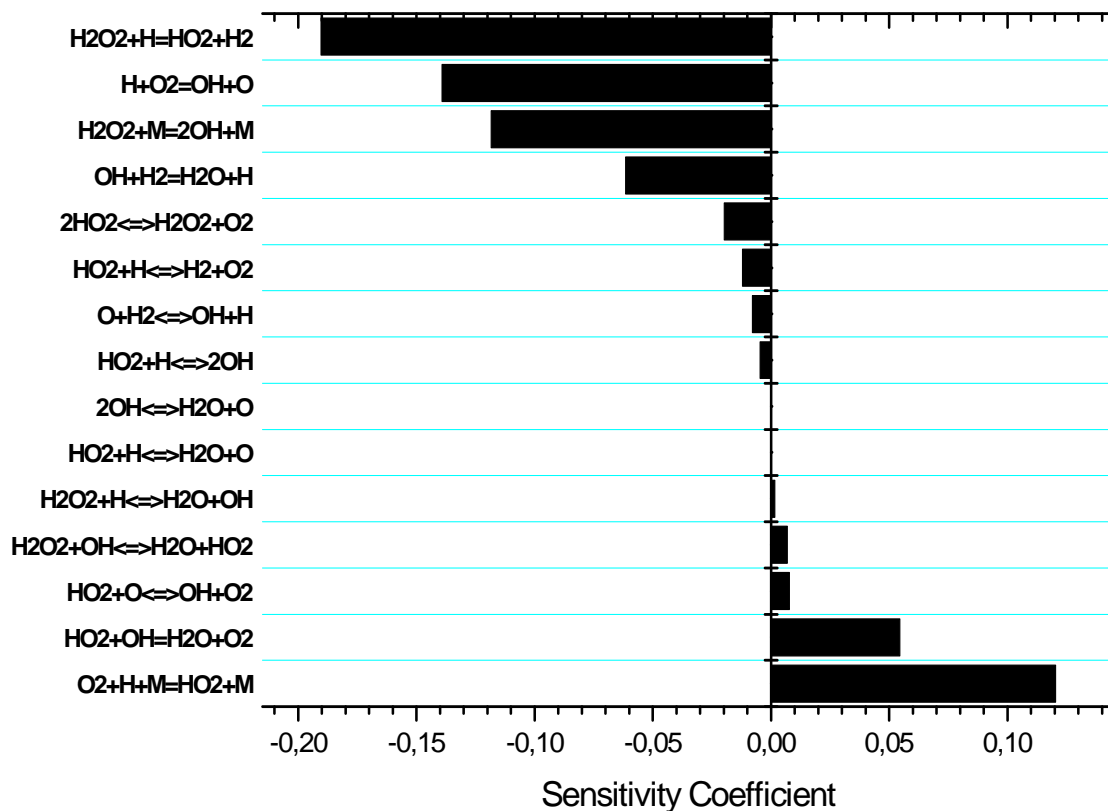
Γίνεται λήψη τριών συγκεκριμένων περιπτώσεων και εξέταση της ύπαρξης κοινών αντιδράσεων με μεγάλη επιρροή στα αποτελέσματα. Γίνεται χρήση του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis (2000) γιατί αυτός αποδείχτηκε αναποτελεσματικός. Η επιλογή του μηχανισμού έγινε γιατί στις περισσότερες περιπτώσεις ο μηχανισμός δεν ενεργοποιείται σε λογικά χρονικά πλαίσια. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας στην αρχή του κάθε πειράματος, με σκοπό την στοχοποίηση των αντίστοιχων πιο σημαντικών αντιδράσεων. Κατόπιν, έγινε η ίδια ανάλυση και την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει στην μέση όπου το φαινόμενο είναι σε πλήρη εξέλιξη.

Στην περίπτωση του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis (2000) παρατηρήθηκε χαμηλός ρυθμός κατανάλωσης υδρογόνου με αποτέλεσμα να μην ολοκληρώνεται το φαινόμενο. Στόχος της ανάλυσης ευαισθησίας είναι να αντικατασταθούν οι σταθερές των αντιδράσεων που έχουν αρνητικό πρόσημο με υψηλότερους συντελεστές, προκειμένου να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης του υδρογόνου. Επίσης, αντίστροφα, οι σταθερές των αντιδράσεων με θετική ευαισθησία χρειάζεται να αντικατασταθούν από χαμηλότερες σε μέγεθος σταθερές. Στα διαγράμματα που ακολουθούν έχουν επιλεγθεί δύο σημεία για κάθε περίπτωση, το ένα είναι στην αρχή του φαινομένου και το άλλο στο σημείο όπου η συγκέντρωση του υδρογόνου έχει υποδιπλασιαστεί, και παρουσιάζονται με αυτή τη σειρά για κάθε περίπτωση.

## Περίπτωση 9

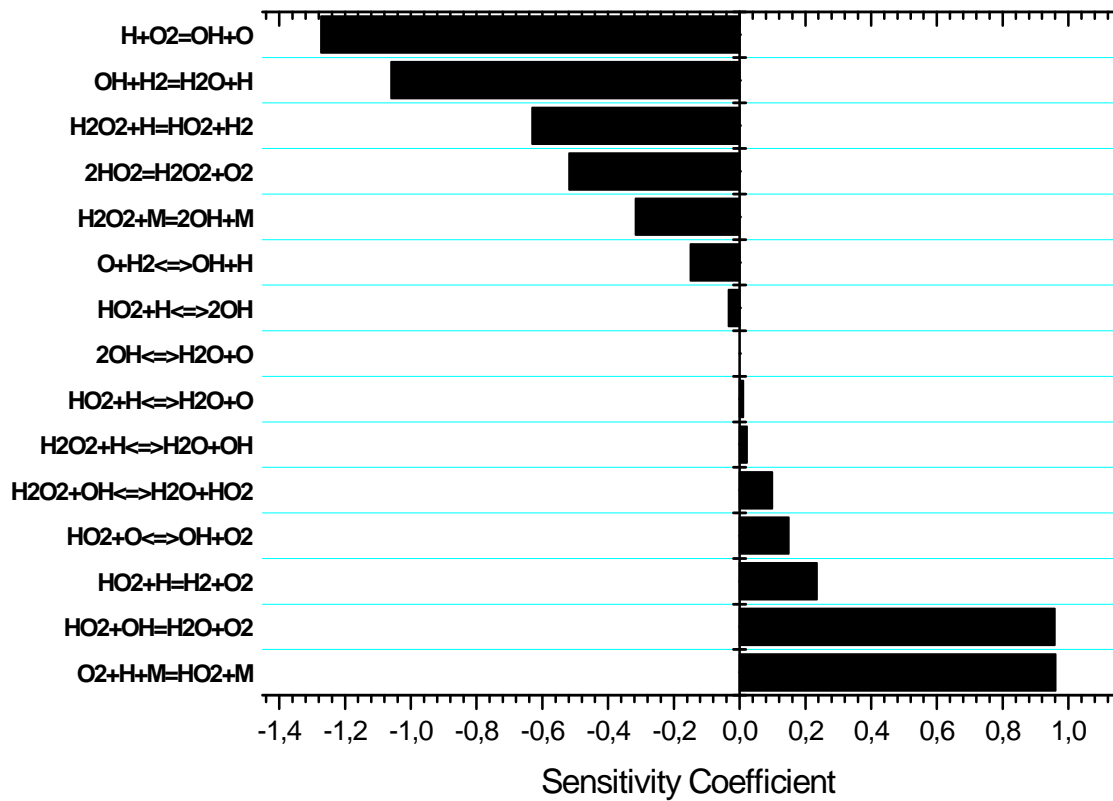
(1,36 % H<sub>2</sub>, 2,24 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 934 K)

Στην αρχή του φαινομένου



Σχήμα 4.15 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου στην αρχή του φαινομένου της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,36 % H<sub>2</sub>, 2,24 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 934 K.

την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50%

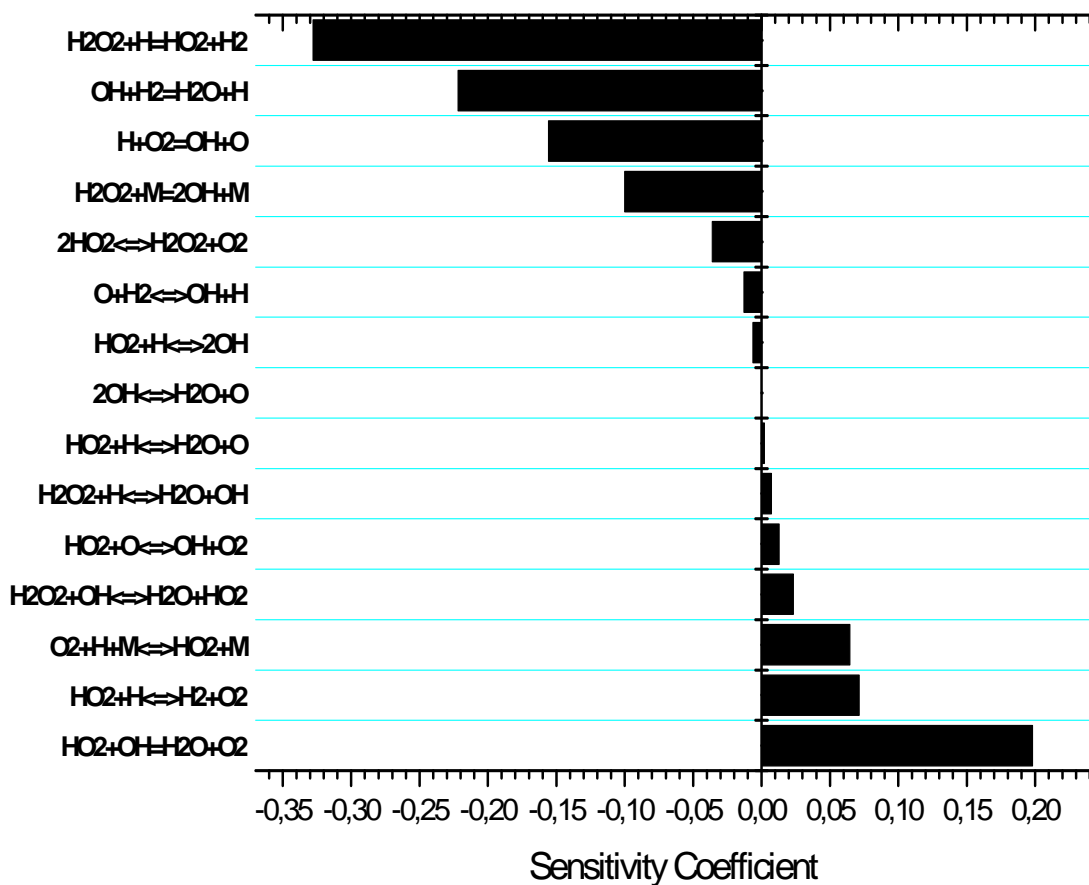


Σχήμα 4.16 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50% της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,36 %  $H_2$ , 2,24 %  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 6,5 atm και θερμοκρασία 934 K.

## Περίπτωση 11

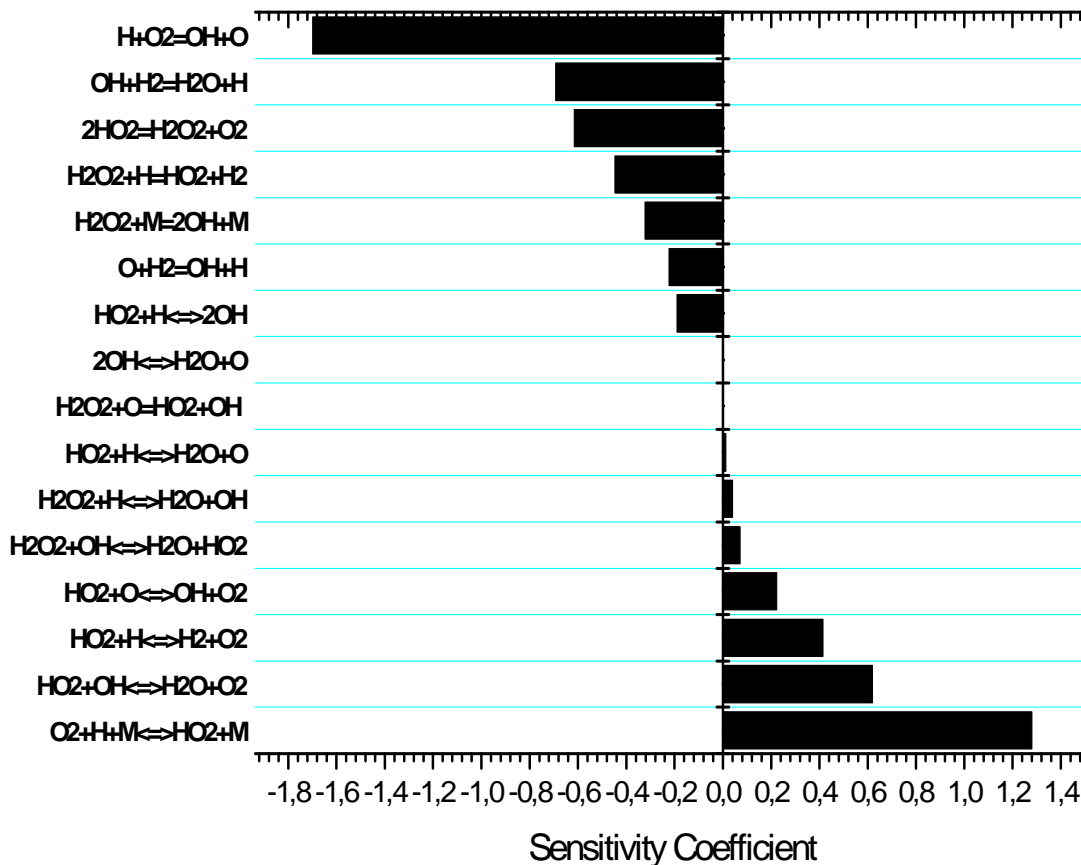
(1,01 % H<sub>2</sub>, 1,5 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 943 K)

Στην αρχή του φαινομένου



Σχήμα 4.17 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου στην αρχή του φαινομένου της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,01 % H<sub>2</sub>, 1,5 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 943 K.

την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50%

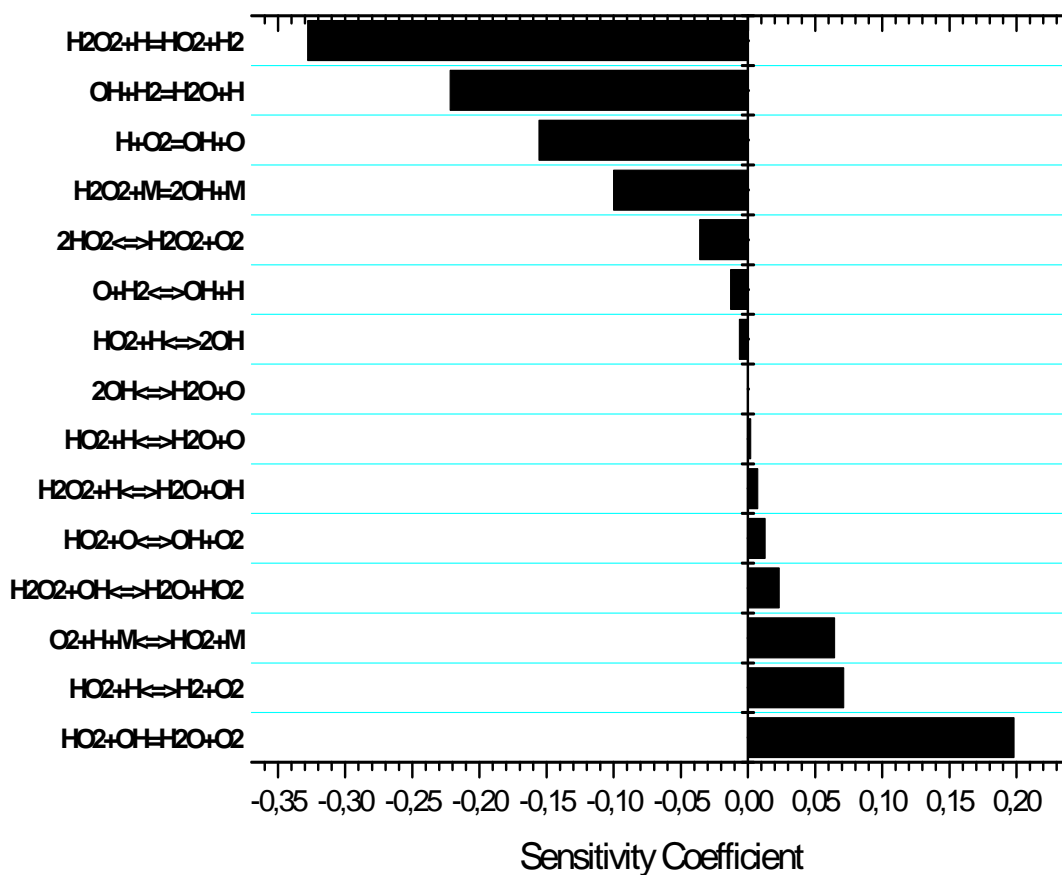


Σχήμα 4.18 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου Την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50% της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,01 %  $H_2$ , 1,5 %  $O_2$ , αδρανές ουσία  $N_2$  με πίεση 2,5 atm και θερμοκρασία 943 K.

### Περίπτωση 13

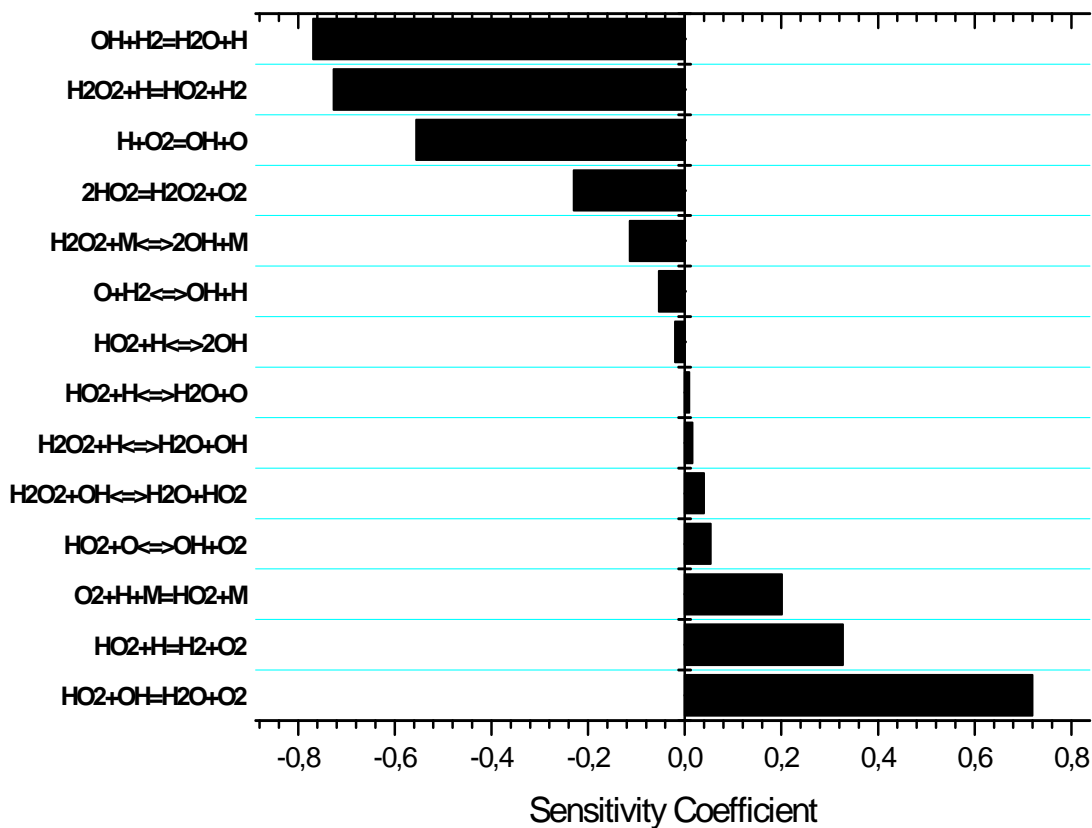
(1,18 % H<sub>2</sub>, 2,21 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K)

Στην αρχή του φαινόμενου



Σχήμα 4.19 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου στην αρχή του φαινόμενου της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,18 % H<sub>2</sub>, 0,61 % O<sub>2</sub>, αδρανές ουσία N<sub>2</sub> με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K.

Την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50%



Σχήμα 4.20 – Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την συγκέντρωση υδρογόνου την στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει το 50% της προσομοίωσης καύσης μίγματος με αρχικές συνθήκες 1,18 %  $\text{H}_2$ , 0,61 %  $\text{O}_2$ , αδρανές ουσία  $\text{N}_2$  με πίεση 15,7 atm και θερμοκρασία 914 K.

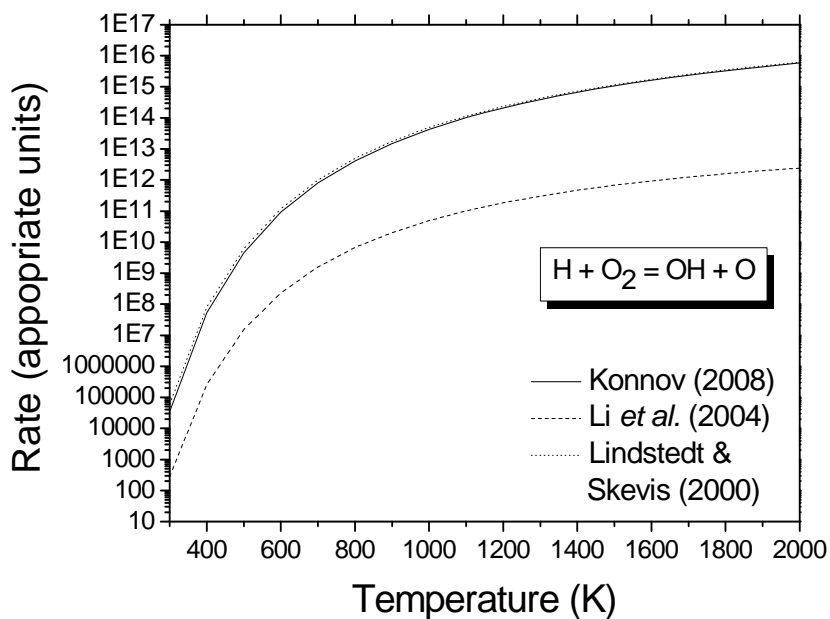
Παρατηρούμε και στις τρεις περιπτώσεις ότι επικρατούν αντιδράσεις με συντελεστές ευαισθησίας με κοινό πρόσημο και μεγάλες τιμές σε σχέση με τις υπόλοιπες. Επίσης, παρατηρούμε ότι οι συντελεστές ευαισθησίας στην αρχή της κάθε περίπτωσης έχουν μικρότερους συντελεστές ευαισθησίας σε σχέση με το σημείο όπου η συγκέντρωση είναι υποδιπλάσια, ειδικά στις χαμηλές πιέσεις..

Μεγάλη επιρροή στην αρχή της αντίδρασης από την αντίδραση  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$  ενώ η  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$  στην μέση της αντίδρασης. Επίσης, παρατηρούμε ότι η αντίδραση  $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  παρουσιάζει μεγάλο συντελεστή ευαισθησίας σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις και έχει αρνητικό πρόσημο. Σημαντική επιρροή, επίσης, παρουσιάζουν και οι αντιδράσεις  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  και  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ . Στην συνέχεια αναπαριστούμε σε διάγραμμα τις εξισώσεις που αντιπροσωπεύουν οι αντιδράσεις αυτές από κάθε μηχανισμό



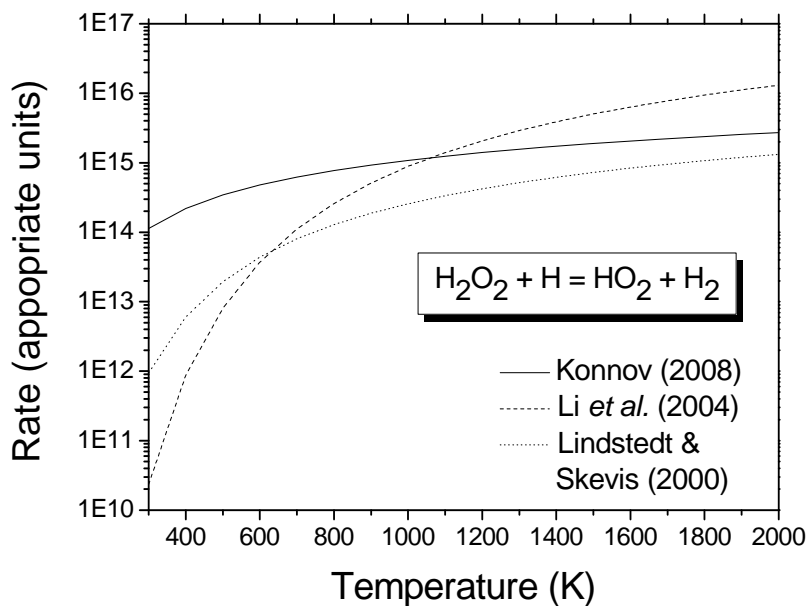
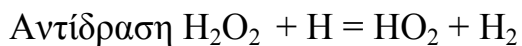
## Περιγραφή των αντιδράσεων με την μεγαλύτερη επιρροή

Αντίδραση  $H + O_2 = OH + O$



Σχήμα 4.21 – Σταθερά της αντίδρασης  $H+O_2=OH+O$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεγθέντες μηχανισμούς.

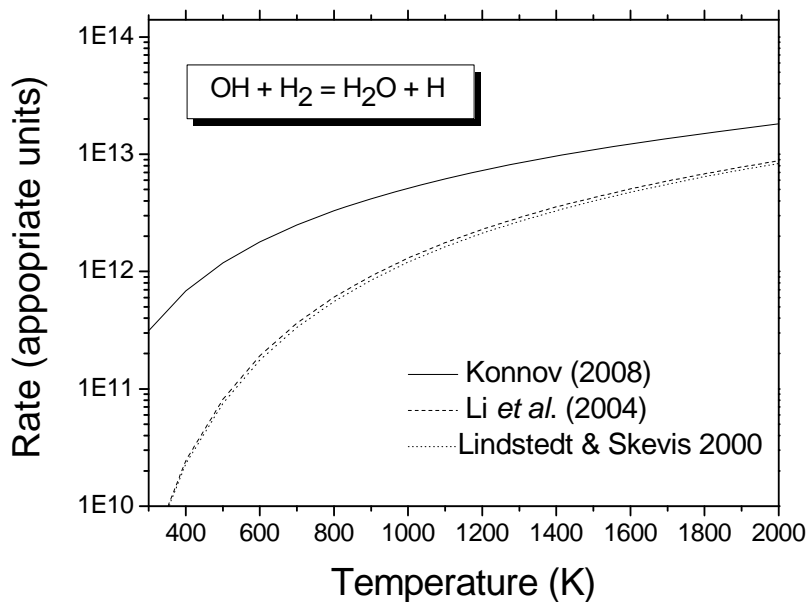
Παρατηρείται ότι ο συντελεστής του εξεταζόμενου μηχανισμού είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερος στο θερμοκρασιακό εύρος των 850 - 950 K που εξετάζεται. Επειδή η σταθερά ευαισθησίας που παρουσίασε η συγκεκριμένη αντίδραση έχει αρνητικό πρόσημο θα πρέπει να αυξηθεί η σταθερά, προκειμένου λοιπόν να επιτευχθεί περαιτέρω βελτίωση του μηχανισμού.



Σχήμα 4.22 – Σταθερά της αντίδρασης  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεχθέντες μηχανισμούς.

Ο συντελεστής ευαισθησίας που παρουσίασε η συγκεκριμένη αντίδραση έχει αρνητικό πρόσημο. Οπότε προκειμένου να επιτευχθεί είναι προτιμότερο να αυξηθεί η σταθερά. Παρατηρούμε ότι η σταθερά του εξεταζόμενου μηχανισμού παρουσιάζει μικρότερη τιμή σταθεράς στο θερμοκρασιακό εύρος των 850-950 K όπου πραγματοποιούνται οι προσομοιώσεις σε σύγκριση με την αντίστοιχη των υπολοίπων μηχανισμών. Άρα υπάρχει περιθώριο αύξησης της σταθεράς ώστε να επιτευχθεί βελτίωση.

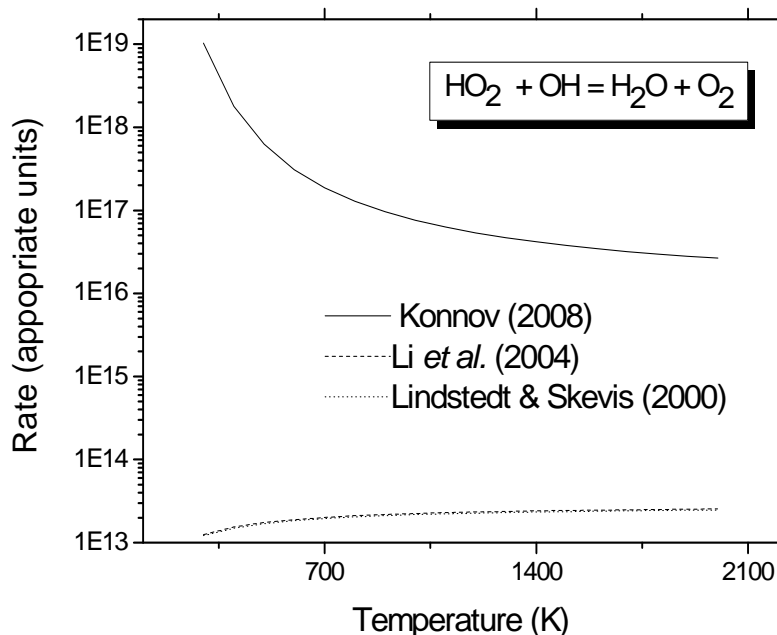
Αντίδραση  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$



Σχήμα 4.23 – Σταθερά της αντίδρασης  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεγθέντες μηχανισμούς.

Οι συντελεστές των Li *et al.* και Lindstedt and Skevis έχουν σχεδόν ίδια σταθερά για την αντίδραση αυτή. Επειδή ο συντελεστής είναι αρνητικός και για αυτή την αντίδραση, συνίσταται αντίστοιχη αύξηση της σταθεράς της αντίδρασης.

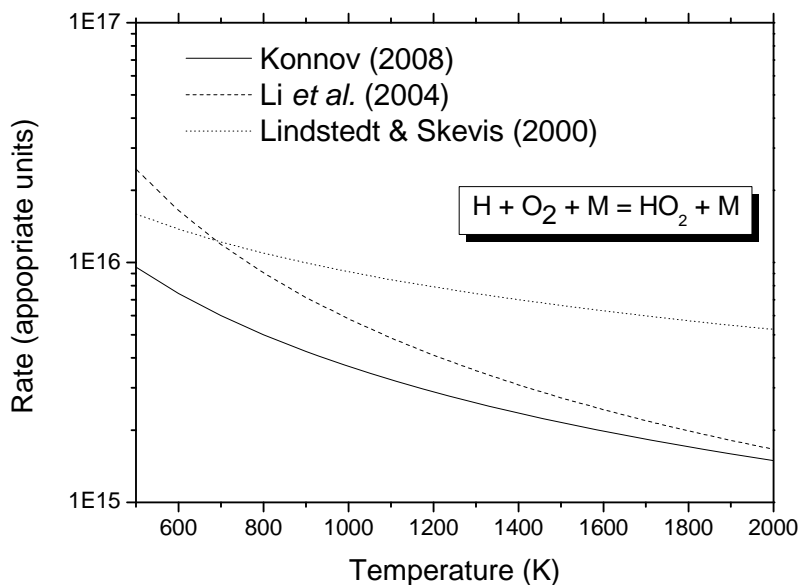
## Αντίδραση $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$



Σχήμα 4.24 – Σταθερά της αντίδρασης  $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεγθέντες μηχανισμούς.

Παρατηρούμε την μεγάλη διαφορά που παρουσιάζει η σταθερά του ρυθμού του Konnov σε σύγκριση με τους μηχανισμούς των Li *et al.* και των Lindstedt and Skevis, οι οποίοι παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι ο η αντίδραση αυτή στον μηχανισμό του Konnov επηρεάζεται από τρίτα στοιχεία. Στον μηχανισμό των Lindstedt and Skevis (2000) προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα θα έπρεπε να αυξηθεί η σταθερά του μηχανισμού.

## Αντίδραση $H + O_2 + M = HO_2 + M$



Σχήμα 4.25 – Σταθερά της αντίδρασης  $H + O_2 + M = HO_2 + M$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους επιλεχθέντες μηχανισμούς.

Παρατηρείται ότι η σταθερά της αντίδρασης για τον εξεταζόμενο μηχανισμό είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τους υπόλοιπους μηχανισμούς. Η αντίδραση αυτή έχει συντελεστή ευαισθησίας με θετικό πρόσημο. Επομένως είναι θεμιτό η σταθερά του μηχανισμού να μειωθεί ώστε ο μηχανισμός να επιφέρει μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου.

### Συμπεράσματα Ανάλυσης Ευαισθησίας

Μετά την ανάλυση ευαισθησίας μας διαπιστώνεται ότι ο μηχανισμός των Lindstedt and Skevis είναι δυνατό να υποστεί βελτιώσεις. Οι αντιδράσεις με τον μεγαλύτερο συντελεστή ευαισθησίας ασκούν επιρροή στις προσομοιώσεις ώστε να μην αυξάνεται η κατανάλωση του υδρογόνου. Με μια προσκείμενη προσαρμογή των σταθερών αυτών των αντιδράσεων είναι δυνατό να επιτευχθεί η επιθυμητή αύξηση της κατανάλωσης, όμως αυτό δεν βρίσκεται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

### 4.5 Υπολογισμοί Χρόνου Καθυστερήσης Ανάφλεξης (Ignition Delay Time - IDT)

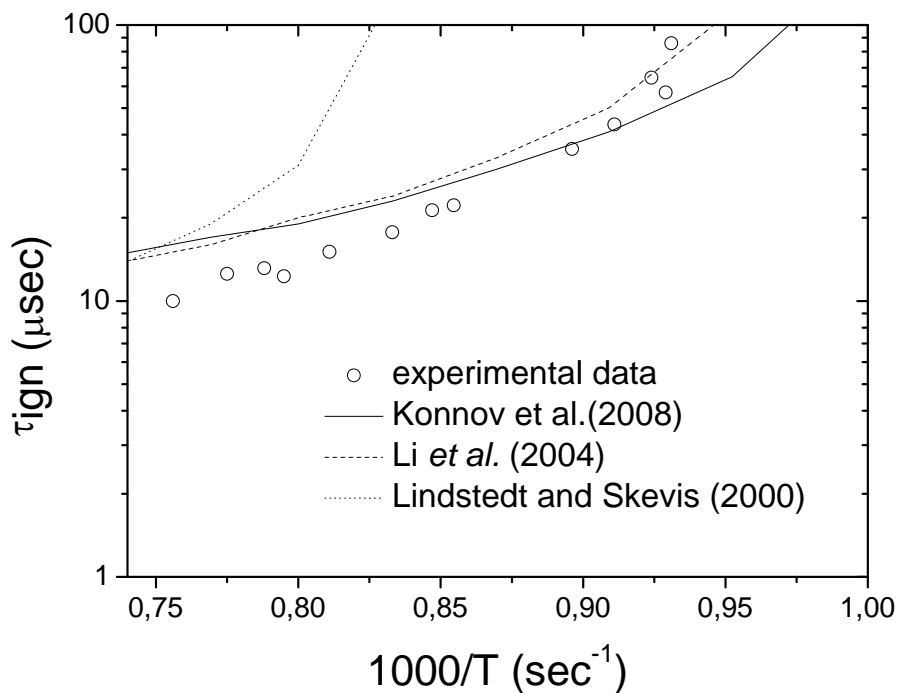
Μετρήθηκαν οι χρονικές καθυστερήσεις  $\tau$  της ανάφλεξης (ignition delay times – IDT) του υδρογόνου και του αερίου σύνθεσης σε μίγματα με οξυγόνο και αδρανές αέριο ( $N_2$ ) και (Ar) αντίστοιχα, σε σωλήνα shock tube. Οι χρονικές καθυστερήσεις της ανάφλεξης αποτελούν το

χρονικό διάστημα μεταξύ της αύξησης πίεσης στον σωλήνα και την μέγιστη θετική τιμή του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης των ριζών OH. Οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασιακά εύρη για δύο διαφορετικές πιέσεις. Η εκτέλεση των υπολογισμών μελετάται σε αντιδραστήρα πλήρως αναμεμιγμένης ροής (perfectly stirred reactor - PSR).

#### 4.5.1 Υπολογισμοί χρόνου καθυστέρησης σε μίγματα H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Για την μελέτη των μετρήσεων IDT σε μίγματα H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> εξετάστηκαν δύο περιπτώσεις. Οι δύο περιπτώσεις διαφέρουν μόνο στην πίεση. Τα κοινά χαρακτηριστικά των δύο περιπτώσεων είναι 29,59 % H<sub>2</sub>, 14,79 % O<sub>2</sub> και 55,62 % N<sub>2</sub>. Η πρώτη περίπτωση αναπαρίσταται στο σχήμα 4.26 και αφορά πίεση 2 atm, ενώ η δεύτερη αναπαρίσταται στο σχήμα 4.27 με πίεση 2,5 atm. Τα πειραματικά δεδομένα για την πρώτη περίπτωση αντλήθηκαν από την μελέτη του Slack (1977) ενώ τα πειραματικά δεδομένα για την δεύτερη περίπτωση αντλήθηκαν από τους Bhaskaran *et al.* (1973)

#### Περίπτωση 1

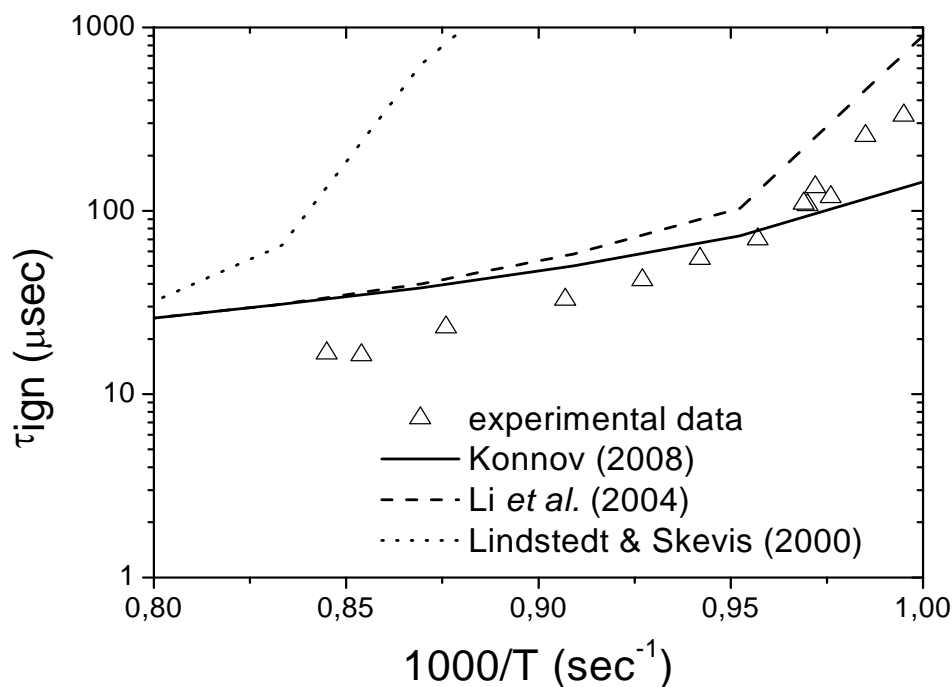


Σχήμα 4.26 – Πειραματικές (σύμβολα) και υπολογιζόμενες (γραμμές) τιμές χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα 29,59 % H<sub>2</sub>, 14,79 % O<sub>2</sub> και 55,62 % N<sub>2</sub> για πίεση 2,0 atm. Τα πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από τον Slack (1977).

Στην περίπτωση αυτή οι μετρήσεις που έγιναν για τους μηχανισμούς έδειξαν ότι οι μηχανισμοί των Konnov και Li *et al.* παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά με μικρές αποκλίσεις. Ο μηχανισμός των

Lindstedt and Skevis (2000) παρουσιάζει μια πιο αργή απόκριση που απομακρύνεται από τα πειραματικά δεδομένα καθώς η θερμοκρασία μειώνεται.

## Περίπτωση 2

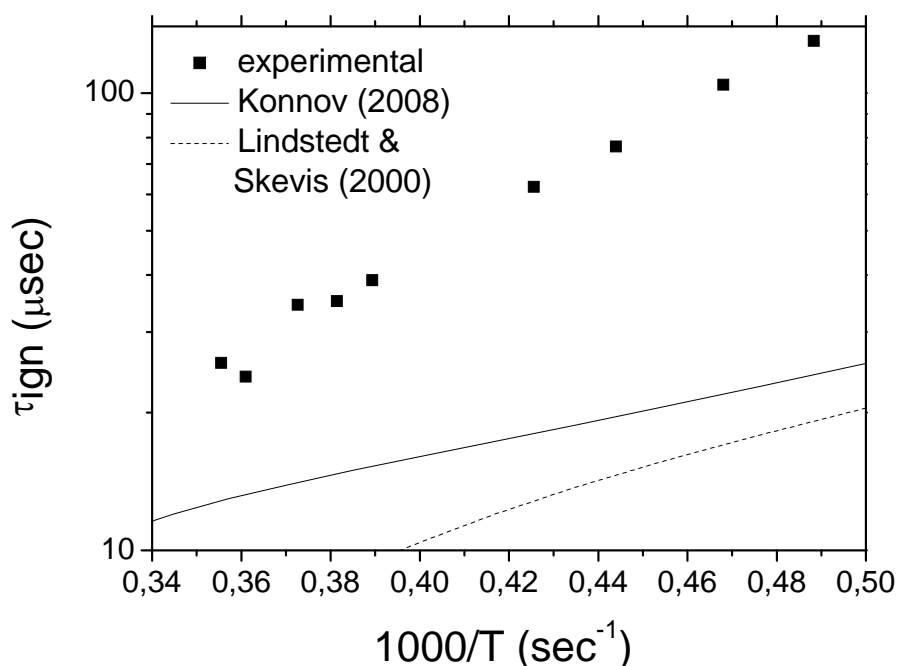


Σχήμα 4.27 – Πειραματικές (σύμβολα) και υπολογιζόμενες (γραμμές) τιμές χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα 29,59 %  $H_2$ , 14,79 %  $O_2$  και 55,62 %  $N_2$  για πίεση 2,5 atm. Τα πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από τους Bhaskaran et al. (1973)

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η απόκριση στις 2,5 atm με τους υπολογισμούς να έχουν λίγο μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση.

### 4.5.2 Υπολογισμός χρόνου καθυστέρησης σε μίγματα $H_2/CO/O_2$

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, διερευνήθηκε υπολογιστικά και ο χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης μιγμάτων αερίου σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, προσομοιώθηκαν τα πειράματα των Dean et al. (1978) με τους μηχανισμούς των Konnov και Lindstedt and Skevis. Οι συνθήκες ήταν 0,05 %  $H_2$ , 1,00 %  $O_2$ , 12,17 %  $CO$  και 86,78 %  $Ar$  για πίεση 2,5 atm. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.27.



Σχήμα 4.28 – Πειραματικές (σύμβολα) και υπολογιζόμενες (γραμμές) τιμές χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα 0,05 % H<sub>2</sub>, 1,00 % O<sub>2</sub>, 12,17 % CO και 86,78 Ar για πίεση 2,5 atm. Τα πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από τους Dean *et al.* (1978)

Όπως φαίνεται, κανένας από τους δύο μηχανισμούς δεν ανταποκρίνεται ως προς τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι: κανένας από τους δύο μηχανισμούς δεν είναι βελτιστοποιημένος για την καύση αερίου σύνθεσης. Για την περίπτωση του Konnov (2008), χρησιμοποιήθηκαν οι αντιδράσεις για τα CO, HCO και CO<sub>2</sub> που εμπεριέχονται στον γενικό μηχανισμό του Konnov για την καύση των υδρογονανθράκων.

Τα υπολογιστικά αποτελέσματα δείχνουν ότι και οι δύο μηχανισμοί πραγματοποιούν πολύ γρήγορα την καύση, ενώ στην περίπτωση καύσης υδρογόνου ήταν γενικά αργοί. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει γιατί στην περίπτωση αυτή παρουσιάζονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, και έτσι οι μηχανισμοί ενεργοποιούνται αμέσως.

#### 4.6 Συμπεράσματα των υπολογιστικών αποτελεσμάτων.

Από τους υπολογισμούς που προηγήθηκαν είναι δυνατό να διεξαχθούν ένα πλήθος συμπερασμάτων. Οι μηχανισμοί των Konnov και Li *et al.* αποτελούν χρήσιμα εργαλεία για την μελέτη της καύσης μιγμάτων H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, καθώς προσομοιώνουν ικανοποιητικά τα αποτελέσματα πειραμάτων σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής. Και οι δύο μηχανισμοί γενικά οδηγούν σε σωστά ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα. Ειδικότερα, για τις περιπτώσεις της πρώτης ομάδας πειραμάτων όπου μεταβαλλόταν μόνο η πίεση ο μηχανισμός των Li *et al.* παρουσιάζει πιο αργή απόκριση στην διεκπεραίωση της καύσης την στιγμή που ο μηχανισμός του Konnov



ενεργοποιείται γρηγορότερα και οδηγεί σε προφίλ κατανάλωσης υδρογόνου με μεγαλύτερες κλίσεις. Για την δεύτερη ομάδα πειραμάτων για την οποία μεταβαλλόταν η αρχική θερμοκρασία το σύνολο των πειραματικών δεδομένων προσομοιώθηκε καλύτερα με τον μηχανισμό του Konnpon.

Οι προσομοιώσεις των πειραμάτων σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής με χρήση του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis οδηγεί σε μη αποδεκτά αποτελέσματα για όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, δεν ενεργοποιείται ποτέ ή ενεργοποιείται πάρα πολύ καθυστερημένα και σε μικρό βαθμό.

Για την διερεύνηση των αιτιών της μη ενεργοποίησης του μηχανισμού πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας σε τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις από το σύνολο των πειραμάτων τόσο στην αρχή της αντίδρασης όσο και στην στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει στο 50%. Παρατηρήθηκε ότι οι αντιδράσεις που καθορίζουν το φαινόμενο είναι οι ίδιες για όλες τις περιπτώσεις. Παρόλα αυτά η επίδραση που έχουν την στιγμή όπου συντελείτε το 50% της κατανάλωσης καυσίμου είναι εμφανώς μεγαλύτερη από την επίδραση που έχουν στην αρχή του φαινομένου. Για τις σημαντικότερες από τις αντιδράσεις που στοχοποίησε η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση των σταθερών τους από όπου προκύπτει ότι οι τιμές των σταθερών του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis είναι διαφορετικές από τις τιμές των υπόλοιπων μηχανισμών.

Στους υπολογισμούς χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης οι μηχανισμοί των Konnpon και των Li *et al.* παρουσιάζουν επίσης καλή συμπεριφορά. Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται με μικρές αποκλίσεις με τον μηχανισμό του Konnpon να εξακολουθεί να παρουσιάζει γρηγορότερη απόκριση. Ο μηχανισμός του Konnpon εξετάζεται και στην περίπτωση του μίγματος  $H_2/CO/O_2$  όπου παρουσιάζεται μια πολύ γρήγορη απόκριση. Οι περιπτώσεις μίγματος αερίου σύνθεσης προσομοιώνονται αποτελεσματικά με τον μηχανισμό των Davis *at al.*, ο οποίος είναι βελτιστοποιημένος για τέτοια συστήματα.

Με την χρήση του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis αποδεικνύεται ότι δεν είναι δυνατό γενικότερα να προσομοιώνεται καύση υδρογόνου καθώς ο μηχανισμός δεν δημιουργήθηκε προκειμένου να ανταποκρίνεται σε τέτοια συστήματα αλλά σε συστήματα υδρογονανθράκων μέχρι  $C_6$ . Σε κανέναν υπολογισμό δεν προσομοίωσε ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα.

## Κεφάλαιο 5 – Γενικά συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται εκτενής αναφορά σε μια από τις εναλλακτικές καυσίμων, το υδρογόνο και το αέριο σύνθεσης.

Στο θεωρητικό μέρος της διπλωματικής παρουσιάζονται τα προβλήματα που προκύπτουν από την ανεξέλεγκτη χρήση των ορυκτών καυσίμων, δηλαδή το ενεργειακό πρόβλημα και την περιβαλλοντική καταστροφή. Οι χρήσεις των υδρογονανθράκων ως αποκλειστικά καύσιμα μαζικής κατανάλωσης συνέβαλε στην ελάττωση των ποσοτήτων τους, γεγονός το οποίο έρχεται σε αντίκρουση με την ολοένα αυξανόμενη ζήτηση και την ανικανότητα αναπαραγωγής τους. Επίσης, λόγω της άνισης κατανομής των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων, δημιουργούνται διάφορες κοινωνικοπολιτικές αναταράξεις σε παγκόσμιο εύρος. Τέλος, από την κατανάλωση υδρογονανθράκων εκλύονται ρυπογόνες ουσίες οι οποίες ευθύνονται για το 'φαινόμενο του θερμοκηπίου' και την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη, καθώς και για την γενικότερη ρύπανση της ατμόσφαιρας και τις συνακόλουθες επιπτώσεις της στα οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία. Παρουσιάζονται οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, που ίσως αποτελούν την λύση στα προβλήματα αυτά. Ακόμα, λόγω της ανικανότητας αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, κρίνεται επιτακτική ανάγκη η ύπαρξη κάποιου μέσου αποθήκευσης. Επίσης, υπάρχει ανάγκη εναλλακτικού από τα ορυκτά καύσιμου για την χρήση του στα μέσα μεταφοράς. Τις ανάγκες αυτές εξυπηρετεί το υδρογόνο. Όμως, λόγω του μεγάλου κόστους παραγωγής καθαρού υδρογόνου και εφόσον η ηλεκτρόλυση επιφέρει ακόμα μικρές αποδόσεις, εξετάζεται η χρήση του υδρογόνου ως μίγμα με το μονοξείδιο του άνθρακα. Το μίγμα αυτό είναι γνωστό ως αέριο σύνθεσης (synthesis gas).

Περιγράφονται οι μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου, τα κόστη από μια 'οικονομία υδρογόνου', οι δυνατές χρήσεις του υδρογόνου, η αποθήκευση και η μεταφορά του. Εντοπίζονται πολλές μέθοδοι παραγωγής οι οποίες δεν είναι ακόμα αποδοτικές. Στη συνέχεια περιγράφονται τα κόστη του υδρογόνου στην εφαρμογή του ως καύσιμο. Ακολουθούν οι εφαρμογές του σε κυνέλες καυσίμου και έπειτα περιγράφονται τα κόστη της εφαρμογής τους σε μηχανές όπου αποδεικνύεται ότι δεν εξασφαλίζουν οικονομική βιωσιμότητα. Τέλος, περιγράφονται οι μέθοδοι αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου όπου διαπιστώνεται ότι δεν είναι ακόμα ικανή η αποθήκευση και η μεταφορά του υδρογόνου χωρίς την κατανάλωση μεγάλων ποσών ενέργειας. Μοναδική επιτυχία ίσως αποτελεί η μεταφορά του σε αέρια μορφή, κάτι που βρίσκεται ήδη σε εφαρμογή αλλά σε μικρό εύρος λόγω του υψηλού κόστους για τον εξοπλισμό που απαιτείται.

Στο θεωρητικό μέρος ακόμα γίνεται ανάλυση του αερίου σύνθεσης. Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης εστιάζεται αποκλειστικά στην χρήση αεριοποιητών καθώς αποτελούν την κύρια μέθοδο παραγωγής. Αναλύονται τα διάφορα είδη αεριοποιητών και η κατάσταση στην σημερινή παραγωγή αερίου σύνθεσης. Στην συνέχεια, αναλύεται η χρήση του αερίου σύνθεσης ενώ δίνεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο θέμα της χρήσης του στην παραγωγή ενέργειας. Σημαντική είναι η εισαγωγή του αερίου σύνθεσης σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου με αεριοποιητή (Integrated Gasification

Combined Cycle - IGCC), τα οποία επιτυγχάνουν καλύτερους βαθμούς απόδοσης καθώς και μειωμένες εκπομπές ρύπων. Ακόμα, περιγράφονται σύγχρονες τεχνολογίες χρήσης του σε συστήματα παραγωγής ισχύος και μετατροπής ενέργειας. Τέλος, γίνεται μια αναφορά στην δυνατότητα εισαγωγής συστημάτων IGCC στην ελληνική αγορά και στα οφέλη που θα αποκομίζονταν.

Στο υπολογιστικό κομμάτι περιλαμβάνεται το υπολογιστικό μέρος της εργασίας. Τονίζεται η σημαντικότητα της μελέτης της θεμελιώδους χημικής κινητικής που περιλαμβάνει το υποσύστημα με τα στοιχεία H, O, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και CO. Στην συνέχεια, περιγράφονται οι πιο σύγχρονοι μηχανισμοί οι οποίοι είναι ικανοί να προσομοιώσουν με μεγάλη ακρίβεια την οξείδωση μιγμάτων H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>/CO. Από τους μηχανισμούς αυτούς επιλέγονται δύο μηχανισμοί βελτιστοποιημένοι σε συστήματα υδρογόνου, ο μηχανισμός των Konnon (2008) και Li et al., (2004) καθώς και ο μηχανισμός των Lindstedt and Skevis (2000) ο οποίος δεν είναι βελτιστοποιημένος για υδρογόνο.

Έπονται οι προσομοιώσεις με χρήση των μηχανισμών αυτών σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (plug flow reactor) και προσδιορισμοί του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης για διάφορες συνθήκες και συγκρίνονται με δεδομένα πειραμάτων. Από τους υπολογισμούς που προηγήθηκαν είναι δυνατό να διεξαχθούν ένα πλήθος συμπερασμάτων. Συγκεκριμένως, οι μηχανισμοί των Konnon και Li et al. αποτελούν χρήσιμα εργαλεία για την μελέτη της καύσης μιγμάτων H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, καθώς προσομοιώνουν ικανοποιητικά τα αποτελέσματα πειραμάτων σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής. Και οι δύο μηχανισμοί γενικά οδηγούν σε σωστά ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα. Ειδικότερα, για τις περιπτώσεις της πρώτης ομάδας πειραμάτων όπου μεταβαλλόταν μόνο η πίεση ο μηχανισμός των Li et al. παρουσιάζει πιο αργή απόκριση στην διεκπεραίωση της καύσης την στιγμή που ο μηχανισμός του Konnon ενεργοποιείται γρηγορότερα και οδηγεί σε προφίλ κατανάλωσης υδρογόνου με μεγαλύτερες κλίσεις. Για την δεύτερη ομάδα πειραμάτων για την οποία μεταβαλλόταν η αρχική θερμοκρασία το σύνολο των πειραματικών δεδομένων προσομοιώθηκε καλύτερα με τον μηχανισμό του Konnon.

Οι προσομοιώσεις των πειραμάτων σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής με χρήση του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis οδηγεί σε μη αποδεκτά αποτελέσματα για όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, δεν ενεργοποιείται ποτέ ή ενεργοποιείται πάρα πολύ καθυστερημένα και σε μικρό βαθμό.

Για την διερεύνηση των αιτιών της μη ενεργοποίησης του μηχανισμού πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας σε τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις από το σύνολο των πειραμάτων τόσο στην αρχή της αντίδρασης όσο και στην στιγμή όπου η κατανάλωση υδρογόνου έχει φτάσει στο 50%. Παρατηρήθηκε ότι οι αντιδράσεις που καθορίζουν το φαινόμενο είναι οι ίδιες για όλες τις περιπτώσεις. Παρόλα αυτά η επίδραση που έχουν την στιγμή όπου συντελείτε το 50% της κατανάλωσης καυσίμου είναι εμφανώς μεγαλύτερη από την επίδραση που έχουν στην αρχή του φαινομένου. Για τις σημαντικότερες από τις αντιδράσεις που στοχοποίησε η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση των σταθερών τους από όπου προκύπτει

ότι οι τιμές των σταθερών του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis είναι διαφορετικές από τις τιμές των υπόλοιπων μηχανισμών.

Στους υπολογισμούς χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης οι μηχανισμοί των Konnon και των Li *et al.* παρουσιάζουν επίσης καλή συμπεριφορά. Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται με μικρές αποκλίσεις με τον μηχανισμό του Konnon να εξακολουθεί να παρουσιάζει γρηγορότερη απόκριση. Ο μηχανισμός του Konnon εξετάζεται και στην περίπτωση του μίγματος  $H_2/CO/O_2$  όπου παρουσιάζεται μια πολύ γρήγορη απόκριση. Οι περιπτώσεις μίγματος αερίου σύνθεσης προσομοιώνονται αποτελεσματικά με τον μηχανισμό των Davis *et al.* (2004), ο οποίος είναι βελτιστοποιημένος για τέτοια συστήματα.

Με την χρήση του μηχανισμού των Lindstedt and Skevis αποδεικνύεται ότι δεν είναι δυνατό γενικότερα να προσομοιώνεται καύση υδρογόνου καθώς ο μηχανισμός δεν δημιουργήθηκε προκειμένου να ανταποκρίνεται σε τέτοια συστήματα αλλά σε συστήματα υδρογονανθράκων μέχρι  $C_6$ . Σε κανέναν υπολογισμό δεν προσομοίωσε ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Το ίδιο ισχύει και για τον μηχανισμό του Konnon σε συστήματα  $H_2/CO$  ο οποίος όντας βελτιστοποιημένος σε καύση υδρογόνου, δεν είναι αποτελεσματικός για συστήματα  $H_2/CO$  με μια απλή προσάρτηση αντιδράσεων για το  $CO$ , οι οποίες δεν έχουν βελτιστοποιηθεί για τον ίδιο σκοπό.

ο

Το τελικό συμπέρασμα που απορρέει από την εργασία αυτή είναι ότι παρόλο που το σύστημα καύσης υδρογόνου και αερίου σύνθεσης είναι απλό και περιέχει λίγες αντιδράσεις, δεν είναι τελικά τόσο εύκολο να προσομοιωθεί, και χρειάζεται εκτενέστερη μελέτη.

## Ελληνική βιβλιογραφία

Κοπανάκης Ι., Καστανάκη Α. - Ανάπτυξη νέας γενιάς σταθμών Ηλεκτροπαραγωγής – Δυνατότητες προσαρμογής υφιστάμενων Μονάδων ΔΕΗ Ενεργειακό Δυναμικό και Βιώσιμες Τεχνολογίες στη Δ. Μακεδονία (16 Απριλίου 2008)

Τογκαλίδου Α. (2008), Προσομοίωση θερμοχημικών φαινομένων κατά την καύση υγρών και αερίων καυσίμων σε βιομηχανικές εφαρμογές

Φούντη Μ. (2005), Θεωρία καύσης και συστήματα καύσης, Σημειώσεις ΕΜΠ, Αθήνα

Φούντη Μ. και Βουρλιωτάκης Γ, Παρουσίαση Οικονομία και Τεχνολογία Υδρογόνου, ΕΜΠ 2007

## Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkajer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R., (2001), Technologies for large-scale gas conversion, Applied Catalysis A: (General), 221, pgs 379-387

Anderson, R. and Pronske, K. (2006) CES gas generator plant: A new kind of aeroderivative. Modern Power Systems, May, 20–27.

Anheden, M. and Svedberg, G. (1998) Exergy analysis of chemical looping combustion systems. Energy Convers. Mgmt., 39(16–18), 1967–1980.

Antares Group, Inc., (2003) Assessment of power production at rural utilities using forest thinnings and commercially available biomass power technologies, Final Report prepared for USDA, DOE and NREL, Task Order No. TOA KDC-9-29462-19. <http://www.antaresgroupinc.com/DOERUSreport.htm>.

Association for the Study of Peak Oil and Gas (ASPO). ASPO Newsletter (Also earlier newsletters). Available from: [www.peakoil.net](http://www.peakoil.net), May 2008;No. 89 [accessed 14.05.08].

Bhaskaran K.A., Gupta M.C., Just T., Combust. Flame 21 (1973) 45–48.

Blanchette Stephen Jr., A hydrogen economy and its impact on the world as we know it, Energy Policy 36 (2008) 522–530.

Bricka Dr. R. Mark, Swalm Dave C., Gasification Issues Gasification Issues, 2005

Casleton Kent H., Breault Ronald W., and Richards George, System issues and tradeoffs associated with syngas, 2008, Production and combustion, Combustion Science and Technology, 180:6, 1013—1052

Chellini, R. (2007) Jenbacher engines power bioenergy park. Diesel & Gas Turbine Worldwide, January-February, 14–15.

CHEMKIN Collection, Release 4.1, Reaction Design, Inc., San Diego, CA

Chiesa, P. and Consonni, S. (1999a) Shift reactors and physical absorption for low-CO<sub>2</sub> emission IGCCs. ASME J. Eng. Gas Turbines Power, 121, 295–305.

Chiesa, P. and Lozza, G. (1999b) CO<sub>2</sub> emission abatement in IGCC power plants by semi-closed cycles: Part A - With oxygen blown combustion. ASME J. Eng. Gas Turbines Power, 121, 635–641.

Chiesa, P. and Lozza, G. (1999c) CO<sub>2</sub> emission abatement in IGCC power plants by semi-closed cycles: Part B - With air-blown combustion and CO<sub>2</sub> physical absorption. ASME J. Eng. Gas Turbines Power, 121, 642–648.

College of the Desert, Hydrogen Use, Revision 0, December 2001

Consonni, S., Lozza, G., Pelliccia, G., Rossini, S., and Saviano, F. (2004) Chemical looping combustion for combined cycles with CO<sub>2</sub> capture. ASME GT2004-53503.

Davis A.G., A.V. Joshi, H. Wang, F. Egolfopoulos, Proc. Combust. Inst. 30 (2005) 1283–1292.

Dean A.M., Steiner D.C., Wang E.E., Combust.Flame 32 (1978) 73–83.

De Groote A.M, Froment G.F., (1996), Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas, Applied Catalysis A: General, 138, pgs 245-264

Dokiya M., SOFC system and technology; Solid State Ionics, pgs 152-153, 383-392, 2002

Doty F. , Future Fuels, PhD, david@dotynmr.com, Feb. 2004. Updated Mar. 2006 Doty Scientific, Inc., Columbia, SC

Energy Watch Group (EWG). Coal: resources and future production. EWG series No. 1/2007; 2007.

Energy Information Administration (EIA). International energy outlook. US Department of Energy. Available from: [http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2007\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2007).pdf); 2007

European Commission. World energy technology outlook-WETO H<sub>2</sub>, EUR 22038. Directorate General for Research. Available from: [http://ec.europa.eu.research/energy/pdf/weto-h2\\_en.pdf](http://ec.europa.eu.research/energy/pdf/weto-h2_en.pdf); 2006.

Fuel Cell Handbook 2004. 7th edition, Department of Energy Contract DE-AM26- 99FT40575, available National Technical Information Services, Springfield VA, or at [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov)

Higman, C. and van der Burgt, M. (2003) Gasification, Gulf Professional Publishing (Elsevier), Boston.

Holcomb F.H., Binder M.J., Taylor W.R., Torrey J.M., Westermann J.F. Phosphoric acid fuel cells. US Corps of Engineers, December

International Energy Agency (IEA). Key world energy statistics 2006. Paris: IEA/OECD; 2006.

Jerndal, E., Mattisson, T., and Lyngfelt, A. (2006) Thermal analysis of chemical looping combustion. Trans. IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, 84(A9), 795–806.

Jin, H. and Ishida, M. (2000) Investigation of a novel gas turbine cycle with coal gas fuelled chemical looping combustion, Proc. ASME, Advanced Energy Systems Division, 40, 547–552.

Kim, T. J.; Yetter, R. A.; Dryer, F. L. Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute: Pittsburgh, PA, 1994; pp 759–766.

Konnov Alexander A., Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion, Elsevier, Combustion and Flame 152 (2008) 507-528, 2007, The Combustion Institute

Larminie J., Dicks A. (2003), Fuel Cell Systems Explained (2<sup>nd</sup> edition), John Wiley & Sons Ltd, London

Li J., Z. Zhao, A. Kazakov, F.L. Dryer, Int. J.Chem. Kinet. 36 (2004) 566–575.

Lindstedt RP, Skevis G. Molecular growth and oxygenated species formation in laminar ethylene flames. Proc. Combust. Inst. 2000; 28:1801-07.

Lozza, G., Chiesa, P., Romano, M., and Savoldelli, P. (2006) Three reactor chemical looping combustion for high-efficiency electricity generation with CO<sub>2</sub> capture from natural gas. ASME GT2006-90345.

Lyon, R.K. and Cole, J.A. (2000) Unmixed combustion: An alternative to fire. *Combust. Flame*, 121, 249–261.

McLean G.F., Niet T., Prince-Richard S., Djiali N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy*; 27, pgs 507-526, 2002

Moreira, P. (2006) Gasification as viewed by a hydrogen producer, 2006 Gasification Technologies Conference, October 1–4, 2006, Washington, DC.

Moriarty Patrick, Honnery Damon, Hydrogen's role in an uncertain energy future, *International journal of hydrogen energy* 34 (2009) 31–39.

Mueller, M. A.; Yetter, R. A.; Dryer, F. L. *Int J Chem Kinet* 1999, 31, 113–125.

Naidja A., Krishna C.R., Butcher T., Mahajan D., (2003), Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems, *Progress in energy and combustion science*, 29, pgs 155-191

Naqvi, R., Bolland, O., Brandvoll, O., and Helle, K. (2004) Chemical looping combustion – analysis of natural gas fired power cycles with inherent CO<sub>2</sub> capture. ASME GT2004-53359.

O'Conaire M., H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, *Int. J. Chem. Kinet.* 36 (2004) 603–622.

Pettersson LJ, Westerholm R. State of the art multi-fuel reformers for fuel cells vehicles: problem identification and research needs. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001;26: pgs 243-64

Riahi K, Grubler A, Nakicenovic N. Scenarios of long-term socio-economic and environmental development under climate stabilization. *Technological Forecasting & Social Change* 2007;74:887–935.

Ryden, M., Lyngfelt, A., and Mattisson, T. (2006) Synthesis gas generation by chemical looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel*, 85, 1631–1641.

Saxena P., F.A. Williams, *Combust. Flame* 145 (2006) 316–323.

Slack M.W., *Combust. Flame* 28 (1977) 241–249.



Smith, G. P.; Golden, D. M.; Frenklach, M.; Moriarty, N. W.; Eiteneer, B.; Goldenberg, M.; Bowman, C. T.; Hanson, R. K.; Song, S.; Gardiner, W. C. Jr. Lissianski, V. V.; Qin, Z. GRI-Mech 3.0. Available at [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).(2000).

Thomas SD, Bhargava A, Westmoreland PR, Lindstedt RP, Skevis G. Propene oxidation chemistry in laminar premixed flames. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1996;105:501-512.

Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A., (2003) Handbook of fuel cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3: Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd, London

Wallmark C., Alvfors P., Technical design and economic evaluation of a stand-alone PEFC system for building in Sweden, *Journal of Power Sources*;5241, pgs 1-9, 2001

Weisz P.B., Future energy supply for society—Challenges in evaluation criteria and interdisciplinary research, 2006, *Vacuum* 80 (2006) 1048–1052

Wender Irving, Reactions of synthesis gas, *Fuel Processing Technology* 48 (1996) 189-297

Westbrook Charles K. and Dryer Frederick L., chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 1984, Vol. 10, pp. 1-57.

Whitty Kevin J., Zhang Hongzhi R., and Eddings Eric G., EMISSIONS FROM SYNGAS COMBUSTION, 2008, *Combustion Science and Technology*,180:6,1117 — 1136

Yetter, R. A.; Dryer, F. L.; Rabitz, H. *Combust Sci and Tech* 1991, 79, 97–128.

Δικτυακό τόποι

[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### **Μηχανισμός του Konnov (2008)**

ELEM O N AR H

END

SPECIES ! structure, source of thermo-data, source of transport

H ! burcat, chemkin

H2 ! burcat, chemkin

O O2 H2O OH H2O2 HO2

AR ! burcat, chemkin

N2 ! burcat, chemkin

END

REACTIONS BASE M=N2

!\*\*\*\*\*

!

! A.KONNOV's detailed reaction mechanism h/o

!

!\*\*\*\*\*

```
H+H+M=H2+M          7.000E+17  -1.0   0.0
  H2/0.0/ N2/0.0/ H/0.0/ H2O/14.3/ ! CO/3.0/ CO2/3.0/
H+H+H2=H2+H2        1.000E+17  -0.6   0.0
H+H+N2=H2+N2        5.400E+18  -1.3   0.0
H+H+H=H2+H          3.200E+15   0.0   0.0
O+O+M=O2+M          1.000E+17  -1.0   0.0
  O/28.8/ O2/8.0/ N2/2.0/ H2O/5.0/ ! NO/2.0/ N/2.0/
O+H+M=OH+M           6.750E+18  -1.0   0.0
  H2O/5.0/
!H+OH+M=H2O+M       2.200E+22  -2.0   0.0
!  H2O/6.4/ AR/0.38/ ! CO2/1.9/
H2O+M=H+OH+M        6.06E+27  -3.312 120770
  H2O /0/ H2/3/ N2 /2/ O2 /1.5/ !CH4/7/ CO2 /4/
H2O+H2O=H+OH+H2O    1.E+26    -2.44 120160
H+O2(+M)=HO2(+M)    4.660E+12  0.44   0.0
  LOW /5.70E+19 -1.4 0.0/
  TROE /0.5 100000 10/
  AR/0.0/ H2O/0.0/ O2/0.0/ H2/1.5/ ! CO2/2.4/ CH4/3.5/ !HE/0.57/
H+O2(+AR)=HO2(+AR)  4.660E+12  0.44   0.0
  LOW /7.430E+18 -1.2 0.0/
  TROE /0.5 10 100000/
H+O2(+O2)=HO2(+O2)  4.660E+12  0.44   0.0
  LOW /5.690E+18 -1.094 0.0/
  TROE /0.5 100000 10/
H+O2(+H2O)=HO2(+H2O) 9.060E+12  0.2    0.0
  LOW /3.670E+19 -1.0 0.0/
  TROE /0.8 10 100000/
```

OH+OH(+M)=H2O2(+M)	1E+14	-0.37	0.0
	! 7.200E+13	-0.37	0.0
LOW /2.38E+19 -0.8 0. / !2.2E+19 -0.76 0.0/			
TROE /0.5 100000 10/			
H2O/0.0/			
OH+OH(+H2O)=H2O2(+H2O)	1E+14	-0.37	0.0
LOW /1.45E+18 0.0 0.0/	7.200E+13	-0.37	0.0
TROE /0.5 100000 10/			
O+H2=OH+H	5.060E+04	2.67	6290.0
H+O2=OH+O	2.06E+14	-0.097	15022.
	!	9.750E+13	0.0 14850.0
H2+OH=H2O+H	2.140E+08	1.52	3450.0
OH+OH=H2O+O	3.34E+04	2.42	-1930.
	!	3.570E+04	2.4 -2110.0
HO2+O=OH+O2	1.630E+13	0.0	-445.0
H+HO2=OH+OH	1.900E+14	0.0	875.0
H+HO2=H2O+O	1.45E+12	0.	0.
	!	3.000E+13	0.0 1720.0
H+HO2=H2+O2	1.05E+14	0.	2047.
	!	8.450E+11	0.65 1241.0
H2+O2=OH+OH	2.040E+12	0.44	69155.0
HO2+OH=H2O+O2	2.89e13	0.	-500
	!	6.000E+18	-2.0 0.0
DUPLICATE			
HO2+OH=H2O+O2	9.270E+15	0.0	17500.0
DUPLICATE			
HO2+HO2=H2O2+O2	1.030E+14	0.0	11040.0
DUPLICATE			
HO2+HO2=H2O2+O2	1.940E+11	0.0	-1409.0
DUPLICATE			
HO2+HO2+M=H2O2+O2+M	6.84E+14	0.	-1950.
H2O2+H=HO2+H2	1.700E+12	0.0	3755.0
H2O2+H=H2O+OH	1.000E+13	0.0	3575.0
H2O2+O=HO2+OH	9.55E+6	2.	3970.
	!	2.800E+13	0.0 6400.0
H2O2+OH=HO2+H2O	2.000E+12	0.0	427.0
DUPLICATE			
H2O2+OH=HO2+H2O	1.700E+18	0.0	29400.0
DUPLICATE			
CO+HO2=CO2+OH	1.50E+14	0.0	23650.0
CO+OH=CO2+H	1.17E+07	1.4	-725.0
CO+O+M=CO2+M	6.16E+14	0.0	3000.0
H2 /2.50/ H2O /6.20/ CO /1.875/ CO2 /3.750/ AR /0.88/			
CO+O2=CO2+O	2.50E+12	0.0	47800.0
HCO+M=H+CO+M	1.56E+14	0.0	15760.0
H2 /2.50/ H2O /6.20/ CO /1.875/ CO2 /3.75/ AR /1.00/			
HCO+OH=CO+H2O	1.00E+14	0.0	0.0
HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0.0	0.0
HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0.0	0.0
HCO+H=CO+H2	9.00E+13	0.0	0.0

HCO+O2=CO+HO2	1.20E+10	0.8	-727.2
HCO+HO2=CO2+OH+H	3.00E+13	0.0	0.0
HCO+HCO=H2+CO+CO	3.00E+12	0.0	0.0
END			

## Μηχανισμός των Li et al. (2004)

!\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

ELEMENTS  
 H O C N AR HE  
 END

SPECIES  
 H H2 H2O H2O2 HO2 O O2 OH  
 CO CO2 N2 AR HE  
 END

REACTIONS JOULES/MOLE  
 !CHEMICAL KINETICS AS: RF=AF\*(T\*\*CF)\*EXP(-EAF/RT)  
 !AF CF EAF

!Reactions rate constnts from Li et al. (2004) unless stated

!  
 ! H2-O2 reactions  
 !  
 H + O2 = OH + O 3.55000000E+15 -0.41 0.69454400E+05 !1  
 O + H2 = OH + H 5.08000000E+04 2.67 0.26317360E+05 !2  
 OH + H2 = H2O + H 2.16000000E+08 1.51 0.14351120E+05 !3  
 H2O + O = OH + OH 2.97000000E+06 2.02 0.56065600E+05 !4  
 H2 + M = H + H + M 4.58000000E+19 -1.40 4.36725920E+05 !5  
 H2O/12.00/ H2/2.50/ AR/0.75/ HE/0.75/  
 H2 + AR = H + H + AR 5.84000000E+18 -1.10 4.36725920E+05 !5a  
 H2 + HE = H + H + HE 5.84000000E+18 -1.10 4.36725920E+05 !5b  
 O + O + M = O2 + M 6.16000000E+15 -0.50 0.00000000E+00 !6  
 H2O/12.00/ H2/2.50/ AR/0.75/ HE/0.75/  
 O + O + HE = O2 + HE 1.89000000E+13 0.00 -0.07489360E+05  
 O + O + AR = O2 + AR 1.89000000E+13 0.00 -0.07489360E+05  
 O + H + M = OH + M 4.71000000E+18 -1.00 0.00000000E+00 !7  
 H2O/12.00/ H2/2.50/ AR/0.75/ HE/0.75/  
 H + OH + M = H2O + M 3.80000000E+22 -2.00 0.00000000E+00 !8  
 H2O/12.00/ H2/2.50/ AR/0.38/ HE/0.38/  
 H + O2 (+M) = HO2 (+M) 1.48000000E+12 0.60 0.00000000E+00  
 !9 WHEN N2 BATH GAS

```

LOW/6.37000000E+20 -1.72 0.02175680E+05/
TROE / 0.2 10E+30 10E-30 10E+30/
H2O/11.00/ H2/2.00/ O2/0.78/
!
!H      + O2 (+M) = HO2    (+M)    1.48000000E+12 0.60 0.00000000E+00 !WHEN
AR, HE BATH GAS
!
LOW/9.04000000E+19 -1.50 0.02050160E+05/
!TROE / 0.5 10E+30 10E-30 10E+30/
!H2O/16.00/ H2/3.00/ O2/1.10/ HE/1.20/
!
HO2     + H     = H2     + O2     1.66000000E+13 0.00 0.03430880E+05 !10
HO2     + H     = OH     + OH     7.08000000E+13 0.00 0.01255200E+05 !11
HO2     + O     = O2     + OH     3.25000000E+13 0.00 0.00000000E+00 !12
HO2     + OH    = H2O    + O2     2.89000000E+13 0.00 -0.02092000E+05 !13
HO2     + HO2   = H2O2   + O2     4.20000000E+14 0.00 0.50124320E+05 !14
DUPLICATE
HO2     + HO2   = H2O2   + O2     1.30000000E+11 0.00 -0.06819920E+05
DUPLICATE
H2O2    (+M)   = OH     + OH (+M) 2.95000000E+14 0.00 2.02505600E+05
LOW/1.20000000E+17 0.00 1.90372000E+05/ !15
TROE / 0.5 10E+30 10E-30 10E+30/
H2O/12.00/ H2/2.50/ AR/0.64/ HE/0.64/
H2O2    + H     = H2O    + OH     2.41000000E+13 0.00 0.16610480E+05 !16
H2O2    + H     = H2     + HO2    4.82000000E+13 0.00 0.33262800E+05 !17
H2O2    + O     = OH     + HO2    9.55000000E+06 2.00 0.16610480E+05 !18
H2O2    + OH    = H2O    + HO2    1.00000000E+12 0.00 0.00000000E+00 !19
DUPLICATE
H2O2    + OH    = H2O    + HO2    5.80000000E+14 0.00 0.39999040E+05
DUPLICATE
END

```

## Μηχανισμός των Lindstedt and Skevis (2000)

```

ELEMENTS
H O C N Ar
END

```

```

SPECIES
H      H2    H2O    H2O2   HO2    O      O2     OH
CO     CO2   N2     Ar
END

```

```

REACTIONS JOULES/MOLE
!CHEMICAL KINETICS AS: RF=AF*(T**CF)*EXP(-EAF/RT)
!AF      CF  EAF

```

```

!Reactions rate constnts from Lindstedt and Skevis (1997) unless stated
!
```

! H2-O2 reactions

```

!
H      + O2   = OH   + O      2.00000000E+14  0.00  0.70300000E+05  !1
O      + H2   = OH   + H      5.12000000E+04  2.67  0.26300000E+05  !2
OH     + H2   = H2O  + H      1.00000000E+08  1.60  0.13800000E+05  !3
OH     + OH   = H2O  + O      3.57000000E+04  2.40 -0.88400000E+04  !4
O2     + H + M = HO2  + M      2.30000010E+18 -0.80  0.00000000E+00  !5
H2O/20.00/ O2/2.50/ CO/2.00/ CO2/5.00/ H2/3.00/
HO2    + H    = OH   + OH     1.68000000E+14  0.00  0.36600000E+04  !6
HO2    + H    = H2   + O2     4.27000000E+13  0.00  0.59000000E+04  !7
HO2    + OH   = H2O  + O2     2.89000000E+13  0.00 -0.20800000E+04  !8
HO2    + H    = H2O  + O      3.00000000E+13  0.00  0.72000000E+04  !9
HO2    + O    = OH   + O2     3.19000000E+13  0.00  0.00000000E+00  !10
HO2    + HO2  = H2O2 + O2     1.86000010E+12  0.00  0.64400000E+04  !11
H2O2   + H    = H2O  + OH     1.00000000E+13  0.00  0.15000000E+05  !12
H2O2   + H    = HO2  + H2     1.70000000E+12  0.00  0.15700000E+05  !13
H2O2   + O    = HO2  + OH     6.60000000E+11  0.00  0.16600000E+05  !14
H2O2   + OH   = H2O  + HO2    7.83000000E+12  0.00  0.55700000E+04  !15
H2O2   + M    = OH   + OH + M  1.20000000E+17  0.00  0.19000000E+06  !16
H2O/12.00/ CO/1.90/ CO2/3.80/ H2/2.50/
H      + H + M = H2   + M      6.53000000E+17 -1.00  0.00000000E+00  !17
H2O/0.00/ H2/0.00/ CO2/0.00/
H      + H + H2 = H2   + H2     9.20000000E+16 -0.60  0.00000000E+00  !18
H      + H + H2O = H2   + H2O    6.00000000E+19 -1.25  0.00000000E+00  !19
H      + H + CO2 = H2   + CO2    5.49000000E+20 -2.00  0.00000000E+00  !20
H      + OH + M = H2O  + M      2.20000000E+22 -2.00  0.00000000E+00  !21
H2O/20.00/ O2/2.50/ CO/2.00/ CO2/5.00/ H2/3.00/
O      + O + M = O2   + M      1.00000000E+17 -1.00  0.00000000E+00  !22
H2O/12.00/ CO/1.90/ CO2/3.80/ H2/2.50/
!
! CO-CO2 reactions
!
CO     + OH   = CO2  + H      4.40000000E+06  1.50 -0.31000000E+04  !23
CO     + HO2  = CO2  + OH     1.50000000E+14  0.00  0.98930000E+05  !24
CO     + O + M = CO2  + M      5.30000000E+13  0.00 -0.19008000E+05  !25
H2O/12.00/ CO/1.90/ CO2/3.80/ H2/2.50/
CO     + O2   = CO2  + O      2.50000000E+12  0.00  0.20000000E+06  !26
!
END

```