

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



**Πτυχιακή Διατριβή**

**ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΚΑΥΣΙΜΟΥ  
ΣΕ ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ**

Μαργαρίτα Αγαθοκλέους

Λεμεσός 2012



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

## **Πτυχιακή Διατριβή**

### **ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΕ ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ**

Μαργαρίτα Αγαθοκλέους  
Επιβλέπων Καθηγητής

Δρ. Πέτρος Σάββα

Λεμεσός 2012

## **Πνευματικά δικαιώματα**

Copyright © Μαργαρίτα Αγαθοκλέους, 2012

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής διατριβής από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Κλείνοντας τη σκηνή της τελευταίας μου παράστασης του έργου, της Πτυχιακής Διατριβής «Το Υδρογόνο ως Πρόσθετο Καυσίμου σε Μηχανές Εσωτερικής Καύσης» νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους ήταν κοντά μου και με βοήθησαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στην ολοκλήρωση της ερευνητικής αυτής εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου τους πιο κάτω ανθρώπους.

Στην περάτωση του μακροσκελούς αυτού έργου συνέβαλε καθοριστικό ρόλο η πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του Δρ. Πέτρου Σάββα επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας Πτυχιακής, με την ανελλιπή υποστήριξη και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ όλη τη διάρκεια της μεταξύ μας συνεργασίας. Έτσι, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά για την καθοριστική βοήθεια που μου προσέφερε καθώς και για την υπόδειξη της μεθοδικότητας με την οποία έπρεπε να πραγματοποιηθεί η έρευνα, στην οποία υπήρξε καταλυτικός παράγοντας για την πραγματοποίησή της.

Επίσης, θα ήθελα να αναφέρθω στη συμβολή και τη βοήθεια που προσέφεραν σε αυτή την εργασία οι: κ. Παντελής Κυνηγός (εταιρία ARIS rump), κ. Παναγιώτης Αχιλλέως (πλυντήριο «Η Λάμψη») και ο κ. Σάββας Κυρίλλου (καθαριστήριο «ARIZONA») για τη βοήθεια που μας προσέφεραν και την άψογη συνεργασία τους όποτε και αν αυτή χρειάστηκε κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης των πειραμάτων της παρούσας Π.Δ.

Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να παραλείψω τα άτομα του φιλικού μου περιβάλλοντος, οι οποίοι με στήριξαν ψυχολογικά και ανέχτηκαν την απουσία μου για αξιόλογο χρονικό διάστημα. Ευχαριστώ από καρδιάς τη συμφοιτήτριά μου και πολύ καλή μου φίλη Θάλεια Θεοφάνους για τη συμπαράσταση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας και γενικά που ήταν δίπλα μου όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, δεν θα παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που στάθηκε στο πλευρό μου σε όλη αυτή την προσπάθειά μου, που με στηρίζει και το σημαντικότερο για την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Ο δρόμος για την επιτυχία είναι μακρύς και δύσκολος αλλά όταν γνωρίζεις ότι όλοι βρίσκονται στο πλευρό σου για ότι κι αν χρειαστείς γίνεται περατός τον οποίο μπορεί να διαβεί ο κάθε ένας όταν το θελήσει. Το πιο σημαντικό πράγμα που έχω διαπιστώσει όλα αυτά τα χρόνια είναι ότι χρειάζεται αποφασιστικότητα, όραμα και υποστήριξη από τους γύρω σου για να πετύχεις αυτό που θέλεις.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Από τις αρχές του 1950 έκανε δειλά την εμφάνισή του, υπό τη μορφή φιλοσοφικού στοχασμού το ενεργειακό πρόβλημα. Παρά το γεγονός ότι το 1950 τα εκτιμώμενα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων είχαν επάρκεια 20 χρόνων, επικρατούσε μια σχετική νηφαλιότητα όσον αφορά την απαίτηση σε ενέργεια. Η ενεργειακή κρίση όμως του 1973 οδήγησε στην επιδείνωση του ενεργειακού προβλήματος. Χάρη στο ενεργειακό πρόβλημα που είναι ακόμα πιο έντονο στις μέρες μας αλλά και λόγω του ότι τα αποθέματα συμβατικών καυσίμων με την πάροδο του χρόνου εξαντλούνται ο άνθρωπος οφείλει να στρέψει την προσοχή του σε άλλους φορείς ενέργειας.

Μια υποσχόμενη στρατηγική αντιμετώπισης του ενεργειακού προβλήματος είναι η εκμετάλλευση του υδρογόνου ( $H_2$ ) που βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, αλλά δεσμευμένο σε άλλες δομές. Αυτή η οικονομία «καθαρής ενέργειας» - υδρογόνου, στοχεύει στην όσο το δυνατόν συντομότερη αντικατάσταση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων από το  $H_2$ . Τα οφέλη από την αντικατάσταση αυτή θα είναι πολλαπλά: ενεργειακή αυτάρκεια, απεξάρτηση από την οικονομία των υδρογονανθράκων, ενεργειακή αποκέντρωση και προστασία του περιβάλλοντος.

Σκοπός της παρούσας Πτυχιακής Διατριβής (Π.Δ.) είναι η χρήση του  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου σε Μηχανές Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ) με στόχο τη βελτίωση της καύσης, τη μείωση της κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων αφού όσο περνάει ο καιρός τα αποθέματά τους μειώνονται ενώ ταυτόχρονα μειώνονται οι εκπομπές διοξειδίου του θείου ( $SO_2$ ), μονοξειδίου του άνθρακα ( $CO$ ), διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ), αιωρούμενων σωματιδίων (PM) και άκαυστων υδρογονανθράκων (HCs), που σε αυτά οφείλεται το έντονο περιβαλλοντικό πρόβλημα σήμερα. Το  $H_2$  που τροφοδοτείται στη μηχανή παράγεται μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης του νερού και *δεν αποθηκεύεται* αλλά παράγεται ανάλογα με τις ανάγκες σε καύσιμο. Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο καυσίμου στη μηχανή έτσι ώστε να μη χρειαστεί οι μηχανές να κατασκευαστούν από την αρχή αλλά να μπορεί να τροφοδοτείται σε υφιστάμενες μηχανές.

Στο **πρώτο κεφάλαιο** αναφέρονται κάποια γενικά χαρακτηριστικά του  $H_2$  ενώ παράλληλα αναφέρονται οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στο ενεργειακό πρόβλημα και παρουσιάζεται το  $H_2$  ως ο ενεργειακός φορέας που μπορεί να αμβλύνει αυτό το πρόβλημα και στους τομείς όπου η έρευνα για το  $H_2$  εξελίσσεται.

Ακολουθεί μια σύντομη παρουσίαση των μεθόδων μέσω των οποίων μπορεί να παραχθεί το  $H_2$  και παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του ως καύσιμο. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στην ασφάλεια του  $H_2$  ως μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους όσον αφορά την ασφαλή χρήση του. Τέλος, παρουσιάζονται κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζει το  $H_2$  σε σχέση με άλλα συμβατικά καύσιμα.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** γίνεται εκτενής αναφορά στη χρήση του  $H_2$  ως καύσιμο. Γίνεται μια περιγραφή της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης του νερού για παραγωγή  $H_2$ . Ακολούθως, πραγματοποιείται σύγκριση της ενέργειας που προκύπτει από την καύση του  $H_2$  σε σχέση με την ενέργεια που λαμβάνεται από τη χρήση συμβατικών καυσίμων (π.χ. πετρελαίου). Τελειώνοντας το κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα καυσαέρια που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα όταν το  $H_2$  χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καύσιμο. Λόγω του γεγονότος ότι η παρούσα Π.Δ. καταπιάνεται με τη χρήση του  $H_2$  στα πλοία παρουσιάζεται η Διεθνής Σύμβασης MARPOL 73/78 (Παράρτημα VI της Διεθνής Σύμβασης MARPOL 73/78 – Κανονισμοί για την Πρόληψη της Ρύπανσης του Αέρα από Πλοία) που ασχολείται με τα όρια που πρέπει να τηρούν τα πλοία όσον αφορά τα αέρια που εξέρχονται από τη μηχανή τους.

Στο **τρίτο κεφάλαιο** περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Π.Δ. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή του  $H_2$  σε MEK, τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των καυσαερίων  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $SO_2$  στην έξοδο της μηχανής, της κατανάλωσης καυσίμου και της θερμοκρασίας της MEK και των καυσαερίων, ενώ στο τέλος περιγράφονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της συσκευής ηλεκτρόλυσης. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σε καυστήρα και ηλεκτρογεννήτρια με απώτερο στόχο τη χρήση του  $H_2$  σε πλοία αρχικά κατασκευάστηκε η συσκευή ηλεκτρόλυσης στην οποία πραγματοποιείται η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο ( $H_2$ ) και οξυγόνο ( $O_2$ ). Στη συσκευή αυτή τέθηκαν σε λειτουργία έξι και οκτώ κελιά ηλεκτρόλυσης για την ηλεκτρογεννήτρια και τον καυστήρα αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των καυσαερίων που εξέρχονταν της MEK ( $NO_x$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ) μετρήθηκαν με φορητό αναλυτή αερίων ενώ ταυτόχρονα γινόταν καταγραφή της θερμοκρασίας τόσο στο εσωτερικό της MEK όσο και στα καυσαέρια.

Στο **τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε MEK. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν τόσο τα

καυσαέρια που εξέρχονται από τη μηχανή όταν χρησιμοποιείται μόνο συμβατικό καύσιμο όσο και όταν προστίθεται και  $H_2$  για καύση. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της θερμοκρασίας τόσο στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης όσο και στην έξοδο των καυσαερίων, έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση της συμπεριφοράς της MEK όταν χρησιμοποιείται και  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμο, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενεργειακής απόδοσης του  $H_2$ . Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού και αφού λήφθηκαν μετρήσεις για την κατανάλωση του συμβατικού καυσίμου όταν προστέθηκε και  $H_2$ , υπολογίστηκε η ποσότητα του συμβατικού καυσίμου που μπορεί να εξοικονομηθεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (ένα μήνα) λειτουργίας της MEK. Ακολούθως, υπολογίστηκαν και οι οικονομικοί πόροι που μπορούν να εξοικονομηθούν σε αυτό το χρονικό διάστημα. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν συνοψίζονται ως εξής: η συγκέντρωση του  $SO_2$  στην έξοδο όταν προστέθηκε και  $H_2$  για καύση στον καυστήρα μειώθηκε κατά 22%, ενώ στην ηλεκτρογεννήτρια το καυσαέριο αυτό μειώθηκε κατά 52%. Η συγκέντρωση του CO μειώθηκε κι αυτό όταν προστέθηκε  $H_2$ , 34% και 38,5% στον καυστήρα και στην ηλεκτρογεννήτρια αντίστοιχα. Αντίθετα, η συγκέντρωση των  $NO_x$  στην έξοδο αυξήθηκε όταν το  $H_2$  χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο. Στον καυστήρα παρατηρήθηκε αύξηση 5% ενώ στην ηλεκτρογεννήτρια 2%. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) και άκαυστων υδρογονανθράκων ( $HC_s$ ) παρόλο που δεν κατέστη δυνατή αναμένεται να είναι μειωμένη βάση παρατηρήσεων στο χρώμα του καπνού των καυσαερίων και στο χρώμα των φίλτρων του αναλυτή. Διαπιστώθηκε ότι η χρήση μίγματος  $H_2/O_2$  οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων και της MEK κατά 10-15°C. Μετά από υπολογισμούς διαπιστώνεται το γεγονός ότι όταν το  $H_2$  χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καυσίμο στον καυστήρα εξοικονομούνται 9.504 L/μήνα συμβατικού καυσίμου τα οποία συνεπάγονται σε 13.115 €/μήνα. Τέλος, όσον αφορά την ηλεκτρογεννήτρια εξοικονομούνται 2.016 L/μήνα συμβατικού καυσίμου τα οποία αντιστοιχούν σε 2.782 €/μήνα.

Τέλος, στο **πέμπτο κεφάλαιο** παρατίθενται τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα Π.Δ. και γίνεται μια περιληπτική αναφορά σε τεχνικές που μπορούν συνδυαστούν με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού και της καύσης του  $H_2$  στη MEK έτσι ώστε να βελτιωθούν στο μέλλον. Ολοκληρώνοντας την παρούσα Π.Δ. εξάγεται το συμπέρασμα ότι το  $H_2$  είναι το καύσιμο του μέλλοντος αφού υπάρχει σε αφθονία στη φύση και επιπλέον δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με επιβλαβή ρύπους που σήμερα δημιουργούν πληθώρα περιβαλλοντικών προβλημάτων. Όπως διαπιστώνεται και από τα αποτελέσματα



που εξάγονται μέσω των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, το  $H_2$  μπορεί επίσης να εξοικονομήσει μεγάλα ποσά συμβατικών καυσίμων γεγονός το οποίο οδηγεί σε ταυτόχρονη εξοικονόμηση οικονομικών πόρων.

## ABSTRACT

Since the beginning of 1950 the energy problem, has slowly made its appearance first, as a philosophical thought. Although the fact that in 1950 the estimated exploited reserves of fossil fuels had sufficiency for 20 years, there was some sobriety in relation to energy demand. The energy crisis of 1973 led to the deterioration of energy problems. Due to the energy problem which is even more intense today and the reserves of the fossil fuels that are expected to be exhausted within the next 60 years, people should turn their attention to other energy sources or carries.

One promising strategy to solve the energy problem is the exploitation of hydrogen ( $H_2$ ) which is abundant in nature but bound to other molecules. This «clean energy» - hydrogen economy, targets the replacement of the conventional mineral fuels, as soon as possible. The benefits of the use of the  $H_2$  as an energy source are multiple. Among them is the energy sufficiency, the economical independence from hydrocarbon economy, the economic decentralization and the protection of the environment.

The purpose of this Thesis is to use hydrogen as a fuel additive in Internal Combustion Engines (ICE) to improve combustion, reduce consumption of fossil fuels and simultaneously reduce emissions of sulfur dioxide ( $SO_2$ ), carbon monoxide (CO), carbon dioxide ( $CO_2$ ), particulate matter (PM) and unburned hydrocarbons (HCs). The latter gases pollutants are considered to be the major greenhouse gases that cause the climate change witnessed nowadays. Hydrogen is generated through the electrolysis of water and is *not stored* but produced on demand. Hydrogen is used in the engine as a fuel additive so the engines do not have to be built from scratch, but it can be fed into existing engines.

The **first chapter** presents an overview of the characteristics focusing on its presented of hydrogen the physical and chemical properties. A reference is made to the energy problem and hydrogen is as an energy source and carries that can alleviate this problem and the areas that research on hydrogen evolves. Moreover, a brief presentation of the methods used to produce the  $H_2$  is mentioned, such as water electrolysis. An important aspect is then studied concerning the safety measures that need to be considered prior the use of  $H_2$ . Finally, the advantages and disadvantages of hydrogen compared with other conventional fuels are presented.

The **second chapter** includes comprehensive references of the use of hydrogen as a fuel. The process of water electrolysis for hydrogen production is therefore described. The

amount of energy produced from the combustion of hydrogen is then compared of the resulting from the combustion of oil as fuel. The gaseous products of H<sub>2</sub> combustion are mentioned at the end of this chapter. Thus, an overview of the regulations for the prevention of air pollution from ships (International Convention MARPOL 73/78) is been made.

The **third chapter** includes a description of the experimental procedure followed in this thesis. In this chapter the experimental apparatus used for internal combustion engines is presented. The instruments used and the methodology followed for the measurement of the concentration gaseous emissions, temperature and fuel consumption are mentioned. Finally, the materials used for the construction of the electrolysis apparatus are described. In order to performing the experiments on the burner and the electrical generator and ultimately on ships, the water electrolysis was first contacted in order to produced hydrogen and oxygen. The device constructed consists of eight fuel cells. All of them were used in the burner while only six of them for the electrical generator. Also throughout the experimental procedure, a power converter was used to supply the necessary power to the entire electrolysis process. The exhaust gases produced from the internal combustion engine were measured with the use of a portable gas analyzer, as well as the temperature of the ICE and of the exhaust gases.

The **fourth chapter** presents and analyzes the results obtained from the experiments conducted in internal combustion engines. The results obtained concerned the use of conventional fuel and hydrogen fuel mixture. Measurements conducted concern the temperature of the engine and the conventional fuel consumption and the concentration of gaseous emissions. The results obtained from the aforementioned measurements are summarized as followed: the concentration of SO<sub>2</sub> when H<sub>2</sub> is added to the burner for combustion decreased by 22%, while in the electrical generator exhaust stream was decreased by 52%. The concentration of CO also decreased when H<sub>2</sub> was added, to 38,5% and 34% in the boiler and electrical generator respectively. On the contrary, the concentration of NO<sub>x</sub> was found to be 5% and 2% increased for the burner and the electrical generator respectively when H<sub>2</sub> was added as a fuel. The concentration of particulate matter and unburned hydrocarbons could not be measured, however they are expected to be reduced, based on certain observations concerning the color of smoke (opacity) and the analyzer's filters. It was found that the use of the mixture of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> increased the temperature of the ICE and the exhaust gases to 10-15°C. Calculations were

performed in order to estimate the fuel consumption with the use of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> as a fuel additive. It was found that 9.504 L/month of conventional fuel were conserved for the burner (13.115 €/month), while the electrical generator conventional fuel consumption was reduced by 2.016 L/month (2.782 €/month).

Finally, the **fifth chapter** remarks the general conclusions resulting from this thesis as well as a summary of techniques that can combine the process of water electrolysis with hydrogen combustion in internal combustion engines in order to achieve optimization. The conclusion that can be easily derived is that H<sub>2</sub> is the fuel of the future since it is abundant and does not burden the atmosphere with harmful pollutants that cause many environmental problems. As seen from the results obtained, H<sub>2</sub> can effectively replace the conventional fuels used for energy production.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT.....	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ .....	xvi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xvii
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xviii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	xix
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	1
1.1 Φυσικές Ιδιότητες H <sub>2</sub> .....	1
1.2 Χημικές Ιδιότητες και Παράγωγα H <sub>2</sub> .....	2
1.3 Το H <sub>2</sub> ως Ενεργειακός Φορέας – Ενεργειακό Πρόβλημα.....	4
1.3.1 Χαρακτηριστικά του Υδρογόνου ως Καύσιμο σε Μηχανές Εσωτερικής Καύσης .....	10
1.3.2 Υδρογόνο: Πρόσθετο ή Μοναδικό Καύσιμο .....	17
1.3.3 Κυψέλες Καυσίμου (Fuel Cells - FC) .....	17
1.4 Μέθοδοι Παραγωγής H <sub>2</sub> .....	19
1.4.1 Παραγωγή Υδρογόνου από Ορυκτά Καύσιμα .....	20
1.4.2 Παραγωγή Υδρογόνου από Κάρβουνο .....	21
1.4.3 Παραγωγή Υδρογόνου από Βιομάζα .....	23
1.4.4 Παραγωγή Υδρογόνου από Πυρηνική Ενέργεια.....	24
1.4.5 Παραγωγή Υδρογόνου από Αλκοόλες.....	25
1.4.6 Φωτοβιολογική Μέθοδος Παραγωγής Υδρογόνου – Άλγη .....	26
1.4.7 Παραγωγή Υδρογόνου από Ηλεκτρόλυση Νερού .....	26
1.5 Ασφάλεια Υδρογόνου Κατά τη Χρήση του .....	28
1.6 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Χρήσης Υδρογόνου .....	29
1.6.1 Πλεονεκτήματα Υδρογόνου Έναντι Συμβατικών Πηγών Ενέργειας.....	29
1.6.2 Μειονεκτήματα Υδρογόνου Έναντι Συμβατικών Πηγών Ενέργειας.....	30
1.7 Σκοπός της Πτυχιακής Διατριβής .....	32
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	33
2.1 Ηλεκτρόλυση Νερού.....	33

2.2 Ενέργεια από Καύση H <sub>2</sub> – Σύγκριση με Πετρέλαιο .....	38
2.2.1 Σύγκριση Ενεργειακής Απόδοσης Πετρελαίου - Υδρογόνου .....	38
2.3 Εκπομπές Καυσαερίων κατά τη Καύση.....	43
2.3.1 Παράρτημα VI της Διεθνούς Σύμβασης MARPOL 73/78 – Κανονισμοί για την Πρόληψη της Ρύπανσης του Αέρα από Πλοία .....	52
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	58
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	66
4.1 Αποτελέσματα Χρήσης H <sub>2</sub> σε Καυστήρα .....	66
4.1.1 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Διοξειδίου του Θείου (SO <sub>2</sub> ) .....	67
4.1.2 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO) .....	68
4.1.3 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Οξειδίων του Αζώτου (NO <sub>x</sub> ) .....	70
4.1.4 Αιωρούμενα Σωματίδια και Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες .....	71
4.1.5 Μετρήσεις Θερμοκρασίας.....	73
4.1.6 Εξοικονόμηση Συμβατικού Καυσίμου.....	75
4.1.7 Εξοικονόμηση Οικονομικών Πόρων στον Καυστήρα .....	76
4.2 Αποτελέσματα Χρήσης H <sub>2</sub> σε Ηλεκτρογεννήτρια .....	76
4.2.1 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Διοξειδίου του Θείου (SO <sub>2</sub> ) .....	78
4.2.2 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO) .....	79
4.2.3 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Οξειδίων του Αζώτου (NO <sub>x</sub> ) .....	80
4.2.4 Αιωρούμενα Σωματίδια και Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες .....	81
4.2.5 Μετρήσεις Θερμοκρασίας.....	83
4.2.6 Εξοικονόμηση Συμβατικού Καυσίμου.....	84
4.2.7 Εξοικονόμηση Οικονομικών Πόρων στην Ηλεκτρογεννήτρια.....	84
4.3 Απαίτηση Συσκευής Ηλεκτρόλυσης σε Νερό.....	85
4.4 Βέλτιστος Αριθμός Ηλεκτρολυτικών Πλακών για Καυστήρα.....	86
4.5 Σύγκριση των δυο Μηχανών.....	86
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	88
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	93

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Φλόγα Υδρογόνου.....	2
Εικόνα 1.2: Περιεκτικότητα καυσίμων σε άνθρακα και υδρογόνο.....	4
Εικόνα 1.3: Αναπαράσταση πρόσληψης υδρογόνου από υδρίδιο μετάλλου (π.χ. LiH).....	15
Εικόνα 1.4: Κελί καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρισμού.....	18
Εικόνα 1.5: Οι σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου στην Ε.Ε.....	18
Εικόνα 1.6: Βραχύ-, Μέσο-, και Μακροπρόθεσμες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου...20	
Εικόνα 1.7: Αναμόρφωση γαιάνθρακα με ατμό για παραγωγή υδρογόνου.....	21
Εικόνα 2.1: Αναπαράσταση χημικών μετατροπών που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου, μια MEK και μια μπαταρία.....	34
Εικόνα 2.2: Διάταξη συσκευής ηλεκτρόλυσης.....	36
Εικόνα 2.3: Σχηματισμός πετρελαίου πάνω από ιζηματογενή πετρώματα με βάθος μέχρι 8 Km κάτω από τον βυθό.....	39
Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των παραγώγων του πετρελαίου διερχόμενα από την αποστακτική στήλη.....	40
Εικόνα 2.5: Διαρροή 100.000 λίτρων αργού πετρελαίου από πετρελαιοαγωγό στον ποταμό Γέλουστοουν στην Μοντάνα των ΗΠΑ, 2011.....	41
Εικόνα 2.6: Δημιουργία πυρανάφλεξης στη MEK και ακολούθως προανάφλεξη αν το μίγμα αναφλεγεί πριν την άφιξη του πιστονιού στο σημείο 1.....	46
Εικόνα 2.7: Μέρη του καταλυτικού μετατροπέα.....	48
Εικόνα 2.8: α) Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον καταλύτη, β) Σύσταση καταλυτικού φορέα.....	49
Εικόνα 2.9: Απεικόνιση τεχνολογίας H <sub>2</sub> – SCR για μείωση των NO <sub>x</sub> στην έξοδο των καυσαερίων.....	50
Εικόνα 2.10: Μέγιστη απόδοση καταλυτικού μετατροπέα όταν το μίγμα αέρα / καυσίμου έχει στοιχειομετρική αναλογία 14,7:1.....	50
Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης για παραγωγή H <sub>2</sub> και η διοχέτευσή του σε MEK όπως πραγματοποιήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων της Π.Δ.....	59

Εικόνα 3.2: Πλάκες κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα, α) πλάκα μετά από 3 χρόνια λειτουργίας, β) πλάκα μετά από 1 χρόνο λειτουργίας.....	60
Εικόνα 3.3: Το κελί ηλεκτρόλυσης που τοποθετήθηκε στη συσκευή ηλεκτρόλυσης με τις πλάκες στο εσωτερικό του και τα ελαστικά διαχωριστικά ανάμεσά τους.....	61
Εικόνα 3.4: Συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία κατασκευάστηκε και εγκαταστάθηκε με το δοχείο που περιέχει το αποσταγμένο νερό με τον ηλεκτρολύτη στο πάνω μέρος της.....	62
Εικόνα 3.5: Συσκευή ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή H <sub>2</sub> . Όπου: α) κελιά ηλεκτρόλυσης με το νερό να διέρχεται μέσα από αυτά, β) μετατροπέας ηλεκτρικού ρεύματος και γ) δοχεία αποθήκευσης αποσταγμένου νερού που είναι τοποθετημένα στο πίσω μέρος της συσκευής.....	62
Εικόνα 3.6: Διαδικασία παραγωγής H <sub>2</sub> και διοχέτευσης στη MEK. Όπου: α) μετατροπέας (α <sub>1</sub> ), συσκευή ηλεκτρόλυσης (α <sub>2</sub> ), β) κελιά ηλεκτρόλυσης, γ) δοχείο αποθήκευσης αποσταγμένου νερού και δ) σωλήνωση παροχής αερίου μίγματος στη MEK.....	63
Εικόνα 3.7: Ο φορητός αναλυτής Dräger MSI Compact ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των καυσαερίων στην έξοδο της μηχανής.....	64
Εικόνα 3.8: Η συσκευή καταγραφής θερμότητας που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της MEK.....	65
Εικόνα 4.1: Ο καυστήρας στον οποίο εγκαταστάθηκε η συσκευή ηλεκτρόλυσης. Όπου: α) η συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία εγκαταστάθηκε, β) το σύστημα ελέγχου συγκέντρωσης των καυσαερίων που εκπέμπονται.....	67
Εικόνα 4.2: Σημείο εξόδου των καυσαερίων του καυστήρα όπου τοποθετήθηκε ο αναλυτής για τη λήψη μετρήσεων CO, SO <sub>2</sub> , και NO <sub>x</sub> . Όπου: α) φορητός αναλυτής αερίων β) αισθητήρας αναλυτή τοποθετημένος στο σημείο δειγματοληψίας.....	71
Εικόνα 4.3: Σημείο εξόδου των καυσαερίων του καυστήρα.....	72
Εικόνα 4.4: Τα φίλτρα του αναλυτή αφού λήφθηκαν μετρήσεις στα καυσαέρια της εξόδου. Όπου: α) σωματίδια που κατακρατούνται από το φίλτρο του αναλυτή, β) παρουσία υγρασίας στο φίλτρο.....	73
Εικόνα 4.5: Σημείο καταγραφής της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης, όπου στο κέντρο φαίνεται η φλόγα κατά την καύση H <sub>2</sub> .....	74
Εικόνα 4.6: Θερμογράφημα στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης με μαζούτ.....	74
Εικόνα 4.7: Θερμογράφημα του εσωτερικού του θαλάμου καύσης με μαζούτ και υδρογόνο.....	75



Εικόνα 4.8: Η συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία τοποθετήθηκε σε ηλεκτρογεννήτρια όπου τα έξι κελιά ηλεκτρόλυσης τέθηκαν σε λειτουργία. Όπου: α) και β) τα κελιά ηλεκτρόλυσης που δεν τέθηκαν σε λειτουργία.....	77
Εικόνα 4.9: Ηλεκτρογεννήτρια (α) στην οποία εγκαταστάθηκε η συσκευή ηλεκτρόλυσης (β).....	78
Εικόνα 4.10: Σημείο εξόδου των καυσαερίων κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας με μίγμα H <sub>2</sub> και μαζούτ (σημείο δειγματοληψίας).....	82
Εικόνα 4.11: Τα φίλτρα του αναλυτή αφού λήφθηκαν μετρήσεις στα καυσαέρια της εξόδου. Όπου: α) μαύρισμα του φίλτρου, β) παρουσία υγρασίας στο φίλτρο.....	83
Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής ηλεκτρόλυσης στο μέλλον.....	91

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1.1: Αύξηση πληθυσμού της Γης και κατανάλωση ενέργειας διαμέσου των αιώνων.....	6
Γράφημα 1.2: Μείωση αποθεμάτων πετρελαίου με βάση τη σημερινή ολόενα αυξητική κατανάλωση.....	8
Γράφημα 1.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στα όρια έκρηξης μίγματος υδρογόνου – αέρα, μετρούμενη σε ατμοσφαιρική πίεση (1 atm) σύμφωνα με τον Οργανισμό Προτύπων της Γερμανίας (DIN 51647). ....	11
Γράφημα 1.4: Γραφική αναπαράσταση του κύκλου Carnot που επιτυγχάνεται μέσα σε μια ΜΕΚ.....	14
Γράφημα 2.1: Χρήση καταλύτη για μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης αντίδρασης, χωρίς τη μεταβολή της ενθαλπίας.....	47
Γράφημα 4.1: Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου (SO <sub>2</sub> ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας του καυστήρα. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά ο καυστήρας λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.....	68
Γράφημα 4.2: Συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας του καυστήρα. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά ο καυστήρας λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.....	69
Γράφημα 4.3: Συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου (NO <sub>x</sub> ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας του καυστήρα. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά ο καυστήρας λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.....	70
Γράφημα 4.4: Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου (SO <sub>2</sub> ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας της ηλεκτρογεννήτριας. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.....	79
Γράφημα 4.5: Συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας της ηλεκτρογεννήτριας. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.....	80
Γράφημα 4.6: Συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου (NO <sub>x</sub> ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας της ηλεκτρογεννήτριας. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.....	81

**ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ**

Πίνακας 1.1: Ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση χημικών δεσμών στα καύσιμα.....	3
Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικά υδρογόνου και χρήση του σε MEK σε σχέση με βενζίνη και φυσικό αέριο, σε θερμοκρασία 300K και πίεση 1 atm .....	16
Πίνακας 1.3: Παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου ανά μέσο παραγωγής (έτος αναφοράς 2003).....	27
Πίνακας 2.1: Ενέργεια που απελευθερώνεται (kJ/g) από την καύση διαφόρων καυσίμων.....	42
Πίνακας 2.2: Όρια εκπομπών οξειδίων του αζώτου στις νέες μηχανές πλοίων, σύμφωνα με την Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC) του Διεθνούς Οργανισμού Ναυτιλίας (IMO). .....	55

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

H <sub>2</sub> :	Υδρογόνο
MEK:	Μηχανή Εσωτερική Καύσης
Π.Δ.	Πτυχιακή Διατριβή
Εξ.	Εξίσωση
H <sub>2</sub> O:	Νερό
CO <sub>x</sub> :	Οξείδια του Άνθρακα
SO <sub>x</sub> :	Οξείδια του Θείου
SO <sub>2</sub> :	Διοξείδιο του Θείου
PM:	Αιωρούμενα Σωματίδια
HC <sub>s</sub> :	Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες
NO <sub>x</sub> :	Οξείδια του Αζώτου
NO <sub>2</sub> :	Διοξείδιο του Αζώτου
N <sub>2</sub> :	Άζωτο
O <sub>2</sub> :	Οξυγόνο
CO <sub>2</sub> :	Διοξείδιο του Άνθρακα
ΑΠΕ:	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
LiH:	Λιθιοϋδρίδιο
FC:	Κυψέλες καυσίμου
CO:	Μονοξείδιο του Άνθρακα
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub> :	Υδρατμός
CH <sub>4</sub> :	Μεθάνιο
VOC <sub>s</sub> :	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
MARPOL:	Marine Pollution
IMO:	Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός
MEPC:	Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος
SECA <sub>s</sub> :	Περιοχές Ελέγχου Εκπομπής Θείου
GHG:	Greenhouse Gases – Αέρια του Θερμοκηπίου
IPCC:	Διακυβερνητική Επιτροπή για τις Κλιματικές Αλλαγές
KOH:	Υδροξείδιο του Καλίου
<sup>1</sup> H:	Πρώτιο
<sup>2</sup> D:	Δευτέριο
<sup>3</sup> T:	Τρίτιο
H <sup>+</sup> :	Ιόν Υδρογόνου
CCGT:	Combined Cycle Gas Turbine

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το υδρογόνο ( $H_2$ ) αποτελεί το πρώτο στοιχείο που δημιουργήθηκε μετά τη Μεγάλη Έκρηξη (Big Bang) και είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο και μη-τοξικό αέριο αλλά παράλληλα και το απλούστερο στοιχείο του σύμπαντος που υπάρχει σε αφθονία. Αποτελεί περισσότερο από το 90% των ατόμων που υπάρχουν στο σύμπαν και το 75% της μάζας του. Είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, παρόλο που είναι το ελαφρύτερο και βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή του οξειδίου του - το νερό ( $H_2O$ ). Επιπλέον, βρίσκεται σε αφθονία στους υδρογονάνθρακες ενώ απαντάται στα φυτά και γενικά στη βιομάζα [1, 2].

Ως καθαρό στοιχείο βρίσκεται μόνο σε ίχνη στην ατμόσφαιρα (0,00001%) αφού λόγω της μεγάλης τάσης διαφυγής που διαθέτει έχει την ικανότητα να διαχέεται με μεγάλη ταχύτητα στην ατμόσφαιρα και απομακρύνεται από αυτή προς το διάστημα. Αυτό γίνεται γιατί έχει πυκνότητα 0,0899 g/l (14,4 φορές μικρότερη από τον αέρα) και υγροποιείται στους -257,77°C. Το υγρό  $H_2$  έχει πυκνότητα 70,99 g/l. Όσον αφορά την ενέργεια που απελευθερώνεται από την καύση του  $H_2$  ισχύει ότι 1 g  $H_2$  δίνει 121 kJ ενέργεια ανά μάζα καυσίμου. Η ποσότητα ενέργειας αυτή απελευθερώνεται αντίστοιχα από 2,1 g φυσικού αερίου ή 2,8 g βενζίνης ή 3 g πετρελαίου. Με αυτές τις ιδιότητες, το  $H_2$  έχει την υψηλότερη αναλογία ενέργειας ανά μάζα καυσίμου από όλα τα γνωστά καύσιμα [3 - 6].

Το  $H_2$  μπορεί να χαρακτηριστεί ως ο απόλυτος ενεργειακός φορέας αφού η καύση του δεν προκαλεί σχεδόν καθόλου αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον εφόσον χρησιμοποιείται σωστά και με ασφάλεια. Όταν το  $H_2$  χρησιμοποιηθεί ως το μοναδικό καύσιμο σε Μηχανή Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ) δεν απελευθερώνει οξείδια του άνθρακα ( $CO_x$ ) και θείου ( $SO_x$ ) ούτε άλλα παραπροϊόντα τα οποία παρατηρούνται στα καυσαέρια κατά την καύση των συμβατικών καυσίμων, όπως είναι τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) και άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HCs). Οι μόνες αέριες εκπομπές που εξέρχονται με την καύση του  $H_2$ , είναι οξείδια του αζώτου ( $NO_x$ ) λόγω των υψηλών θερμοκρασιών κατά τις οποίες γίνεται η καύση ( $T > 440^\circ C$ ), παρουσία αέρα που περιέχει κυρίως άζωτο ( $N_2$ ) και οξυγόνο ( $O_2$ ). Όταν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μίγμα υδρογόνου και πετρελαίου ή οποιοδήποτε άλλο συμβατικό καύσιμο τότε οι συγκεντρώσεις των καυσαερίων ( $SO_x$ ,  $CO_x$ , PM,  $HC_s$ ) μειώνονται αφού καίγεται λιγότερη ποσότητα καυσίμου που περιέχει θείο και άνθρακα (όπως πετρέλαιο, βενζίνη, μαζούτ). Οι ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα (CO) ελαττώνονται με τη χρήση  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου, λόγω του ότι η καύση που επιτυγχάνεται είναι πιο τέλεια. Αντίθετα, το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) στην έξοδο των

καυσαερίων αναμένεται να βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση λόγω του ότι το CO θα οξειδωθεί προς αυτό. Παρόλα αυτά, η συνολική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στην έξοδο θα είναι μειωμένη αφού το καύσιμο που καίγεται στη ΜΕΚ και περιέχει άνθρακα θα μειωθεί. Κάποιοι άκαυστοι υδρογονάνθρακες μαζί με αμελητέες ποσότητες μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα βρίσκονται στην έξοδο των καυσαερίων και οφείλονται στα κατάλοιπα του λιπαντικού το οποίο εισχωρεί στο θάλαμο καύσης κατά τη λειτουργία του κινητήρα.

Ένα επιπλέον στοιχείο που τοποθετεί το H<sub>2</sub> ως το υπ' αριθμόν ένα καύσιμο του μέλλοντος είναι η αφθονία του στη φύση γεγονός που καθιστά την παγκόσμια ενεργειακή του προσφορά θεωρητικά ανεξάντλητη. Σε αντίθεση με το πετρέλαιο, η ύπαρξή του H<sub>2</sub> δεν εξαρτάται από γεωλογικά φαινόμενα που δημιουργήθηκαν τυχαία. Επιπλέον, η δυνατότητα να παραχθεί από μια πλειάδα μεθόδων υποδεικνύει ότι θα μπορεί κάποια μέρα να παραχθεί από κάθε χώρα στα πλαίσια της ενδοχώρας σε αντίθεση με το πετρέλαιο που παράγεται από συγκεκριμένες χώρες και προμηθεύεται στις υπόλοιπες. Ακόμα, υπάρχει τεράστια δυναμική για το H<sub>2</sub> να αντιμετωπίσει τα σημερινά προβλήματα προσφοράς και ζήτησης που δημιουργεί η χρήση του πετρελαίου, παρέχοντας αξιόπιστη και ασφαλή πρόσβαση σε όλους [3, 7].

Όπως έχει προαναφερθεί, το H<sub>2</sub> είναι το ελαφρύτερο και το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν άλλα σε ελεύθερη μορφή δεν απαντάται σχεδόν καθόλου πάνω στη Γη. Αυτός είναι και ο λόγος που το H<sub>2</sub> δεν μπορεί να παίζει ρόλο πρωτεύοντος καυσίμου όπως το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο και οι γαιάνθρακες. Παρόλα αυτά, είναι ένας ευέλικτος παραγόμενος χημικός, ενεργειακός φορέας και χρησιμοποιείται με τον ίδιο τρόπο όπως και ο ηλεκτρισμός ο οποίος δεν είναι πηγή ενέργειας [3].

# 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

## 1.1 Φυσικές Ιδιότητες H<sub>2</sub>

Υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ( $P = 1\text{atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} = 300\text{K}$ ) το H<sub>2</sub> έχει πυκνότητα  $0,0899\text{ kg/m}^3$ , περίπου 14 φορές μικρότερη από αυτή του αέρα. Για το λόγο αυτό, δε βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα, αφού, σε συνδυασμό με τη μικρή του μάζα, μπορεί να διαφύγει από τις βαρυτικές δυνάμεις της Γης [2]. Με εξαίρεση το ήλιο, το H<sub>2</sub> έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού ( $20,268\text{K} = -252,7^\circ\text{C}$ ) και πήξεως ( $14,025\text{K} = -259^\circ\text{C}$ ) κι αυτό οφείλεται στις πολύ ασθενείς ελκτικές δυνάμεις οι οποίες ασκούνται μεταξύ των μορίων του H<sub>2</sub>. Το H<sub>2</sub> σε αέρια φάση είναι άχρωμο, αλλά ανοιχτό μπλε όταν βρίσκεται σε υγρή μορφή, δηλ. στους  $-253^\circ\text{C}$ . Το στερεό H<sub>2</sub> είναι επίσης άχρωμο, άγευστο και εύφλεκτο. Όπως και τα περισσότερα αέρια, το μόριο του είναι διατομικό [2, 3].

Καθώς το μοριακό βάρος του H<sub>2</sub> είναι μικρότερο από το μοριακό βάρος οποιουδήποτε άλλου αερίου, τα μόρια του χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες ταχύτητες διάχυσης ( $2\text{ m/s}$ ) σε σχέση με τα υπόλοιπα ( $0,17\text{ m/s}$  για βενζίνη,  $0,51\text{ m/s}$  για μεθάνιο) για μια δεδομένη θερμοκρασία. Το αέριο H<sub>2</sub> διαχέεται ταχύτερα καθώς και πιο εύκολα από κάθε άλλο αέριο. Εκτενέστερη αναφορά θα γίνει στη συνέχεια σε επόμενο κεφάλαιο όσον αφορά την ταχύτητα διάχυσης του H<sub>2</sub> (Κεφάλαιο 1.3.1). Η κινητική ενέργειά του κατανέμεται πιο γρήγορα μεταξύ των μορίων του σε σχέση με τα υπόλοιπα αέρια με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα [2, 3].

Στη φύση συναντώνται τρία διαφορετικά ισότοπα υδρογόνου. Το ισότοπο που αποτελεί το 99,98% των ατόμων H<sub>2</sub> ονομάζεται πρώτιο (<sup>1</sup>H) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02% συναντάται ένα δεύτερο ισότοπο, το δευτέριο (<sup>2</sup>D) το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το δευτέριο χρησιμοποιείται σε πλήθος επιστημονικών εφαρμογών, όπως για παράδειγμα σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και ακόμα ως καύσιμο στους αντιδραστήρες σύντηξης του μέλλοντος. Τέλος, το τρίτο ισότοπο ονομάζεται τρίτιο (<sup>3</sup>T) αποτελούμενο από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο και αντιστοιχεί ένα σε 10.000 άτομα υδρογόνου. Το τρίτιο είναι ραδιενεργό με χρόνο ημιζωής τα 12,4 χρόνια. Σχηματίζεται κατά την επίδραση των νετρονίων της κοσμικής ακτινοβολίας στο ατμοσφαιρικό άζωτο. Η

απόδοση διαφορετικών ονομάτων και χημικών συμβόλων στα ισότοπα  $H_2$  αιτιολογείται στο ότι έχουν διαφορετικές ιδιότητες [2, 4].

## 1.2 Χημικές Ιδιότητες και Παράγωγα $H_2$

Το αέριο  $H_2$  (ή διυδρογόνο ή μοριακό υδρογόνο) είναι πολύ εύφλεκτο και καίγεται στον αέρα σε ένα πολύ μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, 4 - 75% (γραμμομοριακό κλάσμα  $H_2$ ). Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την καύση του  $H_2$  (ενθαλπία καύσης) είναι -286 kJ/mole:



Το αέριο  $H_2$  σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα σε συγκεντρώσεις 4 - 75% σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$  και ατμοσφαιρική πίεση μία ατμόσφαιρα και με το χλώριο σε συγκεντρώσεις 5 - 95% (γραμμομοριακό κλάσμα  $H_2$ ). Τα μίγματα αυτά μπορούν να αναφλεγούν με σπινθήρα ή θέρμανση. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του στον αέρα είναι  $585^\circ\text{C}$ . Η φλόγα που παράγεται από την καύση καθαρού  $H_2$  και καθαρού  $O_2$  εκπέμπει κυρίως υπεριώδης ακτινοβολία και γι' αυτό είναι σχεδόν αόρατη από το ανθρώπινο μάτι. Η ανίχνευση μιας φλόγας  $H_2$  από διαρροή μπορεί να απαιτεί ανιχνευτή φλόγας και γι' αυτό είναι εξαιρετικά επικίνδυνη αφού δεν γίνεται εύκολα αντιληπτή (Εικόνα 1.1). Λόγω του ότι το  $H_2$  είναι πολύ ελαφρύτερο από τον αέρα, οι φλόγες του κινούνται με μεγάλη ταχύτητα στο χώρο και για το λόγο αυτό προκαλούν μικρότερη ζημιά από τις φλόγες υδρογονανθράκων. Έτσι, αναμένεται να παρουσιαστεί μικρή ζημιά σε σύστημα MEK που χρησιμοποιεί  $H_2$ , αν σε αυτό ξεσπάσει πυρκαγιά εξαιτίας κάποιου τυχαίου γεγονότος, λόγω του ότι η φλόγα θα κατευθυνθεί γρήγορα προς τα πάνω [3, 8, 9].



Εικόνα 1.1: Φλόγα Υδρογόνου [8].



Το  $H_2$  αντιδρά με κάθε οξειδωτικό στοιχείο όταν βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση: αντιδρά βίαια με το φθόριο και έντονα με το χλώριο σε θερμοκρασία δωματίου ( $20^\circ C$ ), σχηματίζοντας υδροφθόριο (HF) και υδροχλώριο (HCl), αντίστοιχα, τα οποία είναι ισχυρά και επικίνδυνα οξέα [2, 4].

Τα άτομα του  $H_2$  σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς και με άλλα στοιχεία, όπως στις ενώσεις του μεθανίου ( $CH_4$ ) και του  $H_2O$ . Οι δεσμοί αυτοί δεν είναι πάντα ισχυροί, με αποτέλεσμα να διασπώνται εύκολα, όπως στην περίπτωση των οξέων. Για παράδειγμα στο οκτάνιο ( $C_8H_{18}$ ) η ενέργεια που χρειάζεται για τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα - υδρογόνου είναι  $413 \text{ kJ/mol}$ . Αντίστοιχα, στο νερό ο δεσμός του υδρογόνου με το οξυγόνο απαιτεί  $464 \text{ kJ/mol}$  για να διασπαστεί και το  $H_2$  αφήνει πίσω το ηλεκτρόνιο του και μετατρέπεται σε κατιόν υδρογόνου ( $H^+$ ), σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση [4, 10].



Στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 1.1) παρουσιάζεται η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση των χημικών δεσμών καυσίμων.

**Πίνακας 1.1: Ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση χημικών δεσμών στα καύσιμα [10].**

<b>Είδος Δεσμού:</b>	<b>C - H</b>	<b>C - C</b>	<b>H - O</b>	<b>H - H</b>
<b>Ενέργεια Δεσμού (kJ/mol)</b>	413	347	464	436

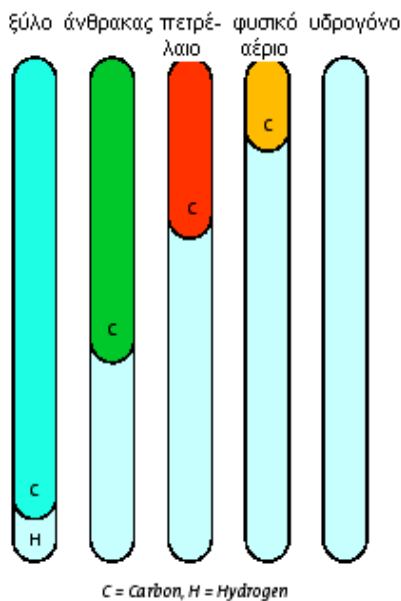
Το  $H_2$  επίσης σχηματίζει ιοντικούς δεσμούς όπως για παράδειγμα το λιθιοϋδρίδιο ( $LiH$ ) και άλλα υδρίδια μετάλλων. Το υδρίδιο του λιθίου είναι ακόμα πιο επικίνδυνο αφού αναφλέγεται στον αέρα και αντιδρά βίαια και εξώθερμα με το  $H_2O$ , παράγοντας  $H_2$ , το οποίο μπορεί να αναφλεγεί από τη θερμότητα της υδρόλυσης [2].

Τέλος, το  $H_2$  μπορεί να σχηματίσει τον λεγόμενο δεσμό υδρογόνου (hydrogen bond). Μόνο όταν το  $H_2$  βρίσκεται ήδη σε μια χημική ένωση είναι ικανό να δημιουργήσει αυτό το δεσμό. Ο δεσμός αυτός σχηματίζεται μόνο μεταξύ του υδρογόνου και ενός ηλεκτραρνητικού στοιχείου, όπως: O, S, N, F ή Cl. Η ενέργεια του δεσμού αυτού είναι μικρή και η ισχύς του είναι περίπου το 1 έως 5% της ισχύος του ομοιοπολικού δεσμού H-O. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα του δεσμού υδρογόνου αποτελεί το νερό όπου κάθε

μόριο του σε χαμηλές θερμοκρασίες συνδέεται με γειτονικά μόρια δημιουργώντας συμπλέγματα πολλών μορίων νερού [2, 4]. Η έλξη που αναπτύσσεται ανάμεσα στα δίπολα μόρια του  $H_2O$  (δεσμός υδρογόνου) είναι η αιτία που το νερό είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου ( $20^{\circ}C$ ) σε αντίθεση με άλλες χημικές ενώσεις.

### 1.3 Το $H_2$ ως Ενεργειακός Φορέας – Ενεργειακό Πρόβλημα

Κατά τα πρώιμα στάδια της ανθρώπινης ιστορίας η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του ανθρώπου γινόταν αποκλειστικά με την εκμετάλλευση της φυτικής και της ζωικής βιομάζας. Επίσης, χαρακτηριστική ήταν και η χρήση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) όπως του ήλιου και του ανέμου αφού οι αγρότες χρησιμοποιούσαν ανεμόμυλους για να αλέθουν το σιτάρι και για να αποστραγγίζουν ή να αρδεύουν τις καλλιέργειές τους. Στα τέλη του 18<sup>ου</sup> αιώνα, με την ανακάλυψη της ατμομηχανής, αξιοποιήθηκε για πρώτη φορά η ενέργεια που προέρχονταν από τους φυσικούς ορυκτούς πόρους και συγκεκριμένα του γαιάνθρακα. Ο τελευταίος αργότερα συμπληρώθηκε με τη χρήση του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, ορυκτά τα οποία χαρακτηρίζονταν από μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.2. Γίνεται αντιληπτό ότι η ενέργεια είναι ένας κύκλος που δεν κλείνει ποτέ, αλλά συνεχώς αλλάζει ο τρόπος παραγωγής της για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών. Οι μορφές ενέργειας που κάποτε θεωρούνταν συμβατικές σήμερα ονομάζονται εναλλακτικές μορφές ενέργειας (ΑΠΕ) οι οποίες αντικαταστάθηκαν από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα [4, 11].

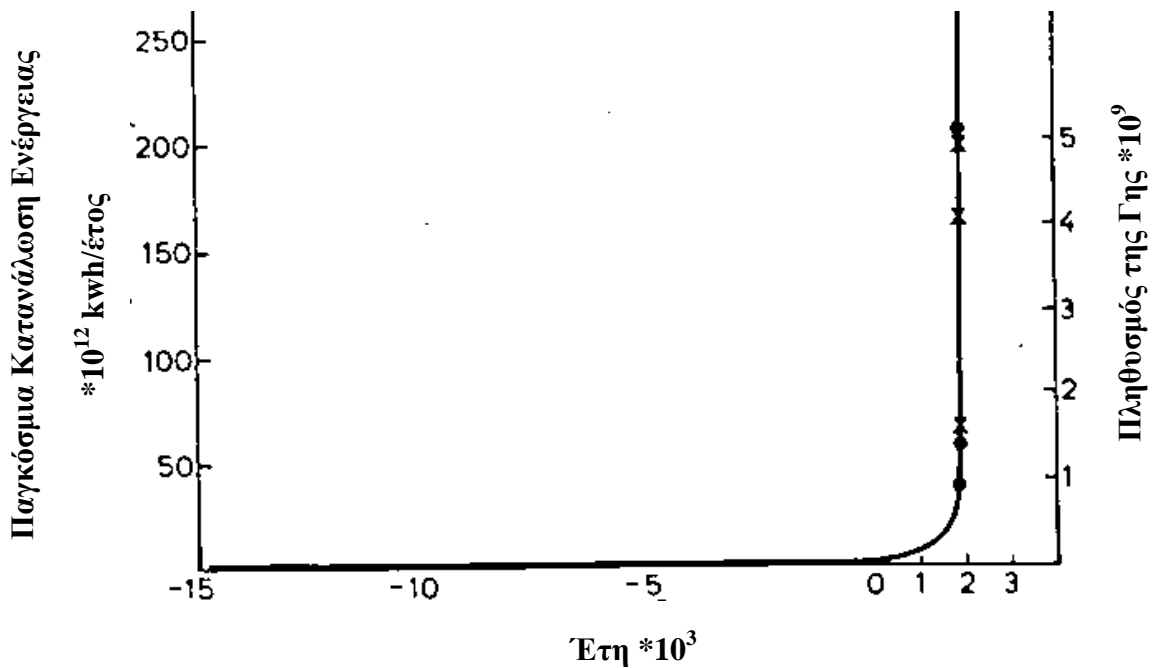


Εικόνα 1.2: Περιεκτικότητα καυσίμων σε άνθρακα και υδρογόνο [4].

Το ενεργειακό πρόβλημα στις μέρες μας εμφανίζεται οξύτερο όσο ποτέ άλλοτε. Παρόλα αυτά, το βασικότερο ερώτημα που καλείται να απαντήσει η ανθρωπότητα είναι «τι είναι το ενεργειακό πρόβλημα». Μπορεί να λεχθεί ότι η ουσία του ενεργειακού προβλήματος βρίσκεται στη συσχέτιση των ενεργειακών αποθεμάτων (ορυκτά καύσιμα) που διαρκώς μειώνονται με τις απαιτήσεις για ενέργεια οι οποίες διαρκώς αυξάνονται [12].

Γίνεται εύκολα αντιληπτή η σημασία της αύξησης της ενέργειας που καταναλώνεται, από το πλήθος των ηλεκτρικών συσκευών που χρησιμοποιούνται σήμερα στα σπίτια σε σχέση με τις συσκευές που χρησιμοποιούνταν παλιότερα, για παράδειγμα, πριν 50 χρόνια, ή τον αριθμό των αυτοκινήτων που κυκλοφορούν στους δρόμους στις μέρες μας σε σχέση με προηγούμενες δεκαετίες. Το ίδιο συμπέρασμα απορρέει από τις ενεργοβόρες εγκαταστάσεις ενός σύγχρονου κτιρίου (όπως ενός νοσοκομείου με κεντρική εγκατάσταση κλιματισμού, δίκτυο υπολογιστών, ιατρικό εξοπλισμό) συγκρίνοντάς το με ένα αντίστοιχο κτίριο που κατασκευάστηκε πριν μερικές δεκαετίες. Από όσα έχουν προαναφερθεί γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι οι ανάγκες των ανθρώπων με την πάροδο του χρόνου αυξάνονται με αποτέλεσμα η ενέργεια που καταναλώνεται να αυξάνεται και ως εκ τούτου να παρουσιάζεται έντονο το ενεργειακό πρόβλημα.

Υπολογίζεται ότι ο πρωτόγονος άνθρωπος χρησιμοποιούσε για τις ανάγκες του ενέργεια ίση με 6,3 MJ/ημέρα την οποία λάμβανε μέσω της τροφής του. Ο σημερινός άνθρωπος χρησιμοποιεί περίπου 1000 MJ δηλαδή 150 φορές περισσότερη, με τη διαφορά ότι την ενέργεια τη λαμβάνει κυρίως από την καύση συμβατικών ορυκτών καυσίμων [12]. Εύκολα εξάγεται το συμπέρασμα ότι με το πέρασμα του χρόνου η απαίτηση ενέργειας για τον άνθρωπο αυξάνεται εκθετικά αφού χρειάζεται ολοένα και περισσότερη ενέργεια για την κάλυψη των αναγκών του. Όπως φαίνεται από το Γράφημα 1.1 η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας (•) ακολουθεί τον ίδιο αυξητικό ρυθμό με την αύξηση του πληθυσμού της Γης (X) διαμέσου των αιώνων.



Γράφημα 1.1: Αύξηση πληθυσμού της Γης (X) και παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας (•) διαμέσου των αιώνων [10].

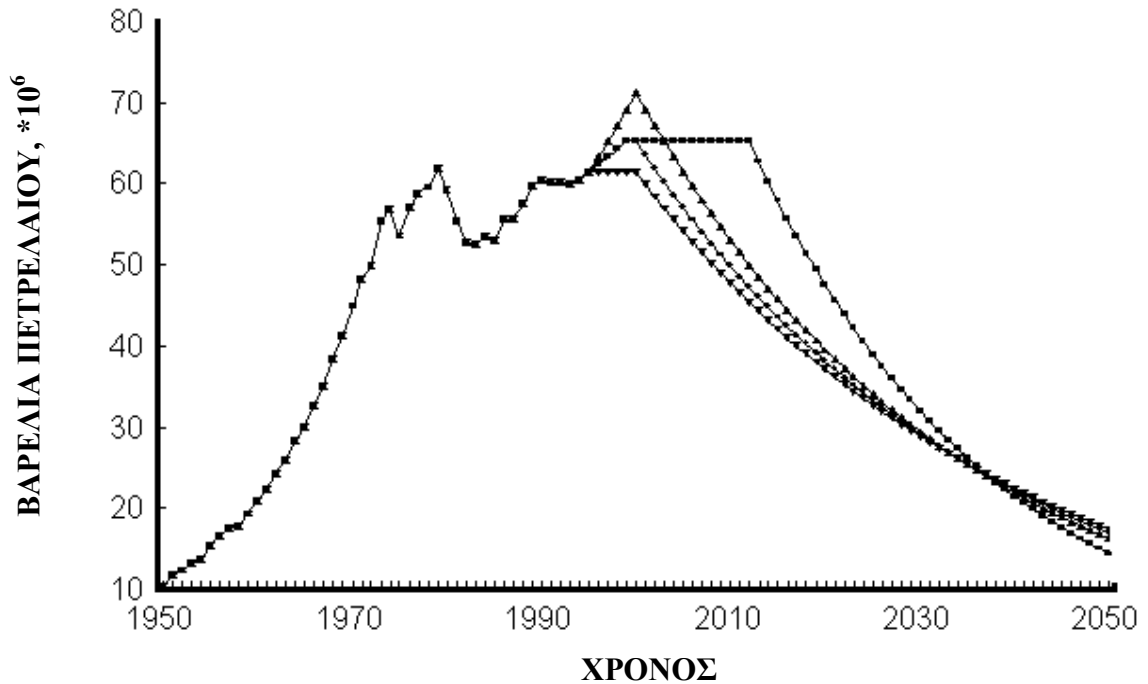
Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει από τώρα οι ανθρώπινες κοινωνίες να αναζητήσουν μια εναλλακτική πηγή ενέργειας, η οποία θα είναι κατά το δυνατό ανανεώσιμη, εφόσον τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος δεν είναι ανεξάντλητα και σε αυτά κυρίως οφείλεται η έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση που παρουσιάζεται ιδιαίτερα στις μέρες μας. Όπως έχει προαναφερθεί, τα ορυκτά καύσιμα με την πάροδο του χρόνου εξαντλούνται, αλλά με την πάροδο αρκετών εκατομμυρίων χρόνων θα δημιουργηθούν ξανά, ο άνθρωπος στο ενδιάμεσο χρονικό διάστημα θα πρέπει να στρέψει την προσοχή του σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας (Γράφημα 1.2). Όσα χρόνια χρειάστηκαν για να δημιουργηθούν τα ορυκτά καύσιμα ή και περισσότερα, θα απαιτηθούν για την επαναδημιουργία τους και για το λόγο αυτό θεωρούνται μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, στην πραγματικότητα όμως δεν υπάρχουν μη ανανεώσιμες πηγές.

Όπως είναι γνωστό, η ενέργεια δεν δημιουργείται εκ του μηδενός αλλά συνεχώς μετατρέπεται σε άλλη μορφή και διατηρείται, με βάση το νόμο Διατήρησης της Ενέργειας. Έχοντας αυτό υπόψη, εύλογα τίθεται το ερώτημα «γιατί γίνεται αναφορά στο ενεργειακό πρόβλημα», κυρίως τα τελευταία χρόνια. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι με το ενεργειακό πρόβλημα εξυπακούεται το ότι δεν μπορεί η ενέργεια να μετατραπεί, να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί εύκολα για να καλυφθούν οι ανάγκες του σύγχρονου

ανθρώπου, ίσως γιατί δεν υπάρχουν οι απαραίτητες τεχνικές υποδομές ή γιατί το κόστος είναι τροχοπέδη στην ανάπτυξη όλων αυτών. Το πρόβλημα δεν είναι η ποσότητα της ενέργειας αλλά οι «μορφές» της και ποιες από αυτές είναι άμεσα διαθέσιμες και εκμεταλλεύσιμες. Η αντιμετώπιση του προβλήματος πρέπει να γίνεται χωρίς περεταίρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος και για το λόγο αυτό γίνεται συχνή αναφορά σε ενεργειακό και περιβαλλοντικό πρόβλημα [11].

Τις τελευταίες δεκαετίες, παρατηρείται η σταδιακή μετάβαση από την κατανάλωση καυσίμων με μεγάλο λόγο άνθρακα προς υδρογόνο (C/H), σε καύσιμα με μεγάλο λόγο υδρογόνου προς άνθρακα (υψηλότερη περιεκτικότητα προς H<sub>2</sub>) καθώς επίσης και από την κατανάλωση στερεών καυσίμων στην κατανάλωση υγρών και στη συνέχεια αερίων. Βασιζόμενοι στο γεγονός αυτό, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το H<sub>2</sub> αποτελεί το επόμενο κύριο ενεργειακό καύσιμο της ανθρωπότητας αφού είναι σε θέση να αντικαταστήσει τα συμβατικά καύσιμα που περιέχουν άνθρακα και τα οποία χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή ενέργειας. Στο ίδιο συμπέρασμα συνδράμει επίσης το γεγονός ότι το H<sub>2</sub> είναι από τη φύση του το πιο άφθονο στοιχείο του πλανήτη και ότι το ενεργειακό περιεχόμενό του ανά μονάδα μάζας (0,33 kWh/kg) ισοδυναμεί με το ενεργειακό περιεχόμενο τριών περίπου kg πετρελαίου [4].

Όπως προαναφέρθηκε, το H<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας, δηλαδή ως μια μορφή ενεργειακού νομίσματος. Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το H<sub>2</sub>. Ενδεικτικά, η Ισλανδία, προβλέπει υποδομή βασισμένη πλήρως στο H<sub>2</sub> μέχρι το 2030 - 2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του Υπουργείου Οικονομίας των ΗΠΑ είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης από ενέργεια προερχόμενη από το H<sub>2</sub> [13, 14].



Γράφημα 1.2: Μείωση αποθεμάτων πετρελαίου με βάση τη σημερινή ολόενα αυξητική κατανάλωση [10].

Το  $H_2$  χρησιμοποιείται ως βιομηχανικό καύσιμο εδώ και αρκετές δεκαετίες. Τεράστιες ποσότητες  $H_2$  καταναλώνονται κάθε χρόνο παγκοσμίως με τάση που αυξάνει με την πάροδο του χρόνου. Ενδεικτικά, το 2003 καταναλώθηκαν παγκοσμίως περίπου 41,09 εκατομμύρια τόνοι  $H_2$ , ενώ το 2004 η ποσότητα αυτή ανήλθε στα 50 εκατομμύρια τόνους [15]. Ως βιομηχανικό καύσιμο το  $H_2$  χρησιμοποιείται κυρίως στα διυλιστήρια πετρελαίου και στη βιομηχανία τροφίμων (υδρογόνωση ελαίων). Η βιομηχανία αμμωνίας καταναλώνει το 50% του παραγόμενου  $H_2$  και τα διυλιστήρια το 37%. Τα σύγχρονα διυλιστήρια πετρελαίου απαιτούν σημαντικές ποσότητες  $H_2$ , που χρησιμοποιείται στις διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας (hydrotreating) και υδρογονοδιάσπασης (hydrocracking) κατά τη διύλιση των προϊόντων του πετρελαίου [16].

Από την άλλη, η ευρεία εφαρμογή που βρίσκει το  $H_2$  ως καύσιμο είναι προς το παρόν περιορισμένες. Ήδη, εδώ και αρκετά χρόνια, ξεκίνησε η κυκλοφορία αυτοκινήτων που κινούνται αποκλειστικά με  $H_2$  με τη χρήση της τεχνολογίας των κελιών καυσίμου (fuel cell). Όσον αφορά την τελευταία χρήση του  $H_2$  θα γίνει μια σύντομη αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 1.3.3).

Το  $H_2$  επίσης χρησιμοποιείται σε ΜΕΚ κινούμενων μέσων για παράδειγμα στα αυτοκίνητα ή ακόμη και για την εκτόξευση διαστημοπλοίων και καιγόμενο να παράγει την απαιτούμενη ενέργεια αντικαθιστώντας τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Η τεχνολογία χρήσης του  $H_2$  ως καύσιμο βρίσκει εφαρμογή από τη δεκαετία του '60 όπου το διαστημικό πρόγραμμα των ΗΠΑ (NASA) επέλεξε το  $H_2$  ως καύσιμο για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας του διαστημικού σκάφους Gemini και Apollo [17]. Ο λόγος που επιλέχθηκε το  $H_2/O_2$  αντί ορυκτά καύσιμα οφείλεται στο γεγονός ότι το  $H_2$  έχει πιο μικρή πυκνότητα από το πετρέλαιο έτσι μπορεί πιο εύκολα να ξεφεύγει από τις βαρυτικές δυνάμεις της Γης προς το διάστημα. Επίσης, η καύση του  $H_2$  παρέχει πολύ περισσότερη ενέργεια από την καύση των συμβατικών καυσίμων. Με τη χρήση του ως καύσιμο, παρατηρείται δραστική μείωση των καυσαερίων που δημιουργούν πληθώρα περιβαλλοντικών επιπτώσεων μαζί με τα προβλήματα υγείας στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται στις εκπομπές όταν η καύση λαμβάνει χώρα παρουσία  $H_2$  και πετρελαίου ως καύσιμο αναφέρονται εκτενέστερα στη συνέχεια (Κεφάλαιο 2.3).

Η χρήση του  $H_2$  στα αυτοκίνητα έκανε την εμφάνισή της τα τελευταία χρόνια. Πολλές κατασκευάστριες βιομηχανίες αυτοκινήτων ξεκινούν να καταπιάνονται με αυτοκίνητα που κινούνται με  $H_2$  και η κοινωνία άρχισε να μαθαίνει περισσότερα για το καύσιμο αυτό. Είναι μια από τις χρήσεις του  $H_2$  που βρίσκει εφαρμογή σήμερα έχοντας θετικά αποτελέσματα, αλλά ταυτόχρονα θα πρέπει να εξασφαλίζεται η ασφαλής διαχείρισή του. Είναι προφανές ότι πριν από την εμφάνιση κάτι καινούργιου στην αγορά πρέπει να γίνεται πλήρης ενημέρωση του κοινού για να μπορεί να το δεχτεί και να το εφαρμόσει στη ζωή του χωρίς επιφυλάξεις. Έτσι και με το  $H_2$ , πριν από την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, χρειάζεται να αποδειχθεί ότι μόνο καλά αποτελέσματα μπορεί να επιφέρει αν χρησιμοποιείται σωστά και ότι μπορούν να εξοικονομηθούν αρκετοί οικονομικοί πόροι. Επίσης, ο άνθρωπος θα πρέπει να συνειδητοποιήσει τους λόγους που πρέπει σταδιακά να ανεξαρτητοποιηθεί από τις συμβατικές πηγές ενέργειας αναζητώντας κάτι καινούργιο.

Η παρούσα Πτυχιακή Διατριβή (Π.Δ.) καταπιάνεται με τη χρήση του  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου σε ηλεκτρογεννήτριες και καυστήρες με απώτερο σκοπό την εφαρμογή του σε πλοία. Ο τελευταίος, είναι ένας σημαντικός τομέας στον οποίο πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση για την αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων γιατί τεράστια χρηματικά ποσά δαπανούνται σε αυτά καθημερινά. Με την αντικατάσταση ενός μέρους του πετρελαίου με

$H_2$  επιτυγχάνεται εξοικονόμηση καυσίμου, εξοικονόμηση οικονομικών πόρων αλλά και ταυτόχρονη προστασία του περιβάλλοντος με τη μείωση αρκετών καυσαερίων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και μικρότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι ιστορικά εμφανής. Το  $H_2$ , απαλλαγμένο από άνθρακα, μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις, όπως την ηλεκτροδότηση κτηρίων ή την κίνηση μεταφορικών μέσων [13].

Ωστόσο, η χρήση του  $H_2$  παρουσιάζει και μειονεκτήματα, τα περισσότερα από τα οποία σχετίζονται με την ελλειπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση. Εκτενής αναφορά για τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση του ως καύσιμο θα αναφερθούν στη συνέχεια (Κεφάλαιο 1.6).

### **1.3.1 Χαρακτηριστικά του Υδρογόνου ως Καύσιμο σε Μηχανές Εσωτερικής Καύσης**

Το  $H_2$  ως καύσιμο παρουσιάζει κάποιες σημαντικές ιδιότητες μερικές από τις οποίες είναι η γρήγορη ανάμιξή του με τον αέρα, η ανάφλεξή του από πηγή θερμότητας και η καύση του. Οι ιδιότητες καύσης του  $H_2$  εξασφαλίζουν εξαιρετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά λειτουργίας της μηχανής. Από την άλλη όμως αυτές οι ιδιότητες απαιτούν μια διαφορετική προσέγγιση του σχεδιασμού βασικών μερών του κινητήρα και επιβάλλουν διαφορετικές συνθήκες και ρυθμίσεις λειτουργίας σε σχέση με ένα κινητήρα βενζίνης ή πετρελαίου. Αν όμως το  $H_2$  χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καύσιμο στις ΜΕΚ τότε οι συνθήκες λειτουργίας ή ο σχεδιασμός του κινητήρα δεν αλλάζουν σημαντικά. Η παρούσα Π.Δ. καταπιάνεται με τη μελέτη του  $H_2$  ως πρόσθετο καύσιμο κι έτσι δεν λαμβάνονται υπόψη αυτές οι διαφοροποιήσεις. Στη συνέχεια εξετάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά του  $H_2$  κατά την εφαρμογή του στις ΜΕΚ.

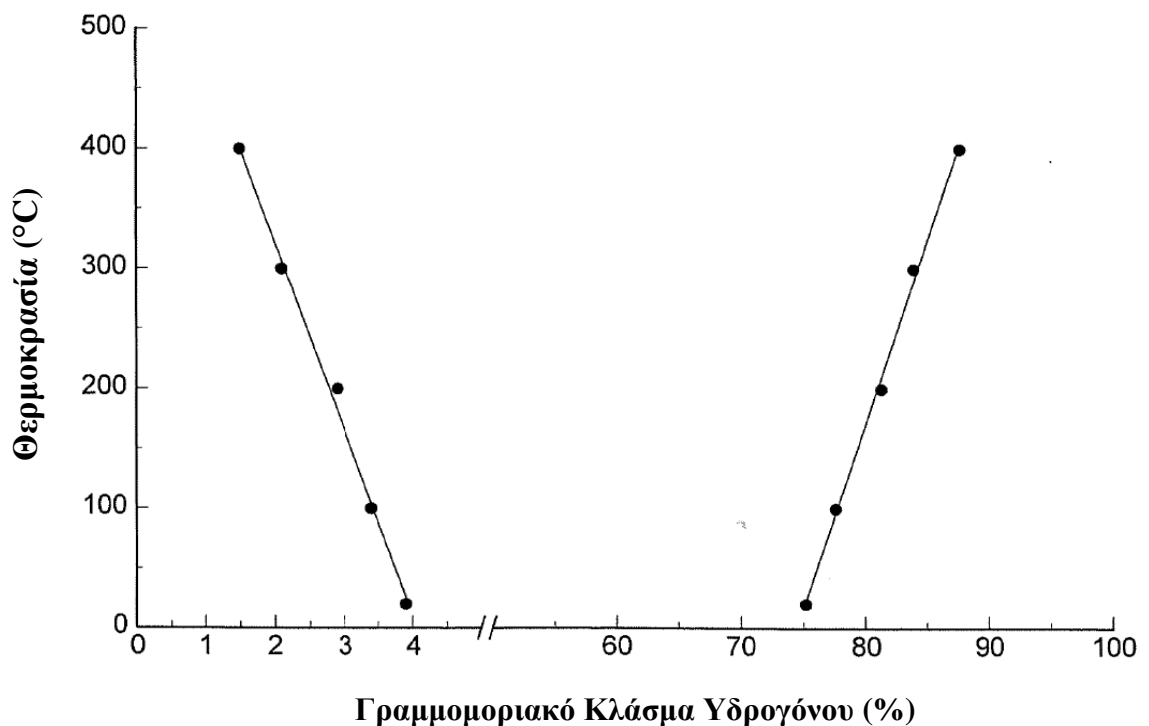
#### **Α) Ευρύ φάσμα αναφλεξιμότητας**

Το  $H_2$ , σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα, παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα αναφλεξιμότητας με αποτέλεσμα η καύση του παρουσία αέρα να είναι δυνατή σε ένα ευρύ φάσμα λόγου αέρα – καυσίμου με αποτέλεσμα ακόμη και πολύ φτωχά μίγματα αέρα – καυσίμου να αναφλέγονται εύκολα. Αυτή η δυνατότητα ανάφλεξης του καυσίμου σε πολύ φτωχά μίγματα αέρα - καυσίμου είναι ιδανική και προσφέρει θετικά αποτελέσματα τόσο σε θέματα θερμικής απόδοσης και οικονομίας καυσίμου όσο και σε θέματα μείωσης των παραγόμενων ρύπων κατά την καύση. Όταν ο κινητήρας λειτουργεί με μίγματα φτωχότερα



προς  $H_2$  από τη στοιχειομετρική αναλογία, επιτυγχάνεται εξοικονόμηση καυσίμου και πιο τέλεια καύση. Επίσης, οι μέγιστες θερμοκρασίες καύσης είναι χαμηλότερες με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση των  $NO_x$  στην έξοδο σε σχέση με μίγμα με μεγάλη στοιχειομετρική αναλογία αέρα - καυσίμου. Παρόλα αυτά, υπάρχει ένα όριο λειτουργίας του κινητήρα με φτωχά μίγματα προς  $H_2$  όπου πέραν αυτού, η ισχύς του κινητήρα μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της μείωσης της θερμοκρασίας του μίγματος, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ομαλή λειτουργία του κινητήρα [18].

Όπως έχει προαναφερθεί, το  $H_2$  καίγεται παρουσία αέρα σε ένα πολύ μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, από 4 - 75% (γραμμομοριακό κλάσμα  $H_2$ ) σε θερμοκρασία  $20^\circ C$ . Όπως φαίνεται στο Γράφημα 1.3 όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τότε τα όρια ανάφλεξης του  $H_2$  αυξάνονται και αυτά, για παράδειγμα σε θερμοκρασία  $400^\circ C$  τα όρια ανάφλεξης του  $H_2$  είναι 1,5 - 87,6% [3, 19].



Γράφημα 1.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στα όρια έκρηξης μίγματος υδρογόνου – αέρα, μετρούμενη σε ατμοσφαιρική πίεση (1 atm) σύμφωνα με τον Οργανισμό Προτύπων της Γερμανίας (DIN 51647) [19].

**B) Χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης**

Το  $H_2$  απαιτεί πολύ χαμηλή ποσότητα ενέργειας για να αναφλεγεί (0,02 mJ σε στοιχειομετρική αναλογία με το  $O_2$ ), με αποτέλεσμα το ποσό της ενέργειας που χρειάζεται για την ανάφλεξη του να είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με τη βενζίνη ή το ντίζελ. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την ανάφλεξη σε ένα μίγμα  $H_2$  – αέρα σε κανονικές συνθήκες είναι μιας τάξης μεγέθους χαμηλότερη από αυτή που απαιτείται για μίγματα μεθανίου – αέρα και οκτανίου – αέρα. Η ενέργεια που απαιτείται για την ανάφλεξη του μεθανίου είναι 0,28 mJ και της βενζίνης 0,25 mJ σε στοιχειομετρική αναλογία με το  $O_2$ . Αυτή η ιδιότητα είναι που επιτρέπει στο  $H_2$  να καίγεται ακόμη και σε φτωχά μίγματα  $H_2/O_2$  και να εξασφαλίζει ανάφλεξη ή πλήρη καύση ακόμα και με κρύο κινητήρα [3, 18, 20].

Δυστυχώς όμως, η μικρή ενέργεια ανάφλεξης έχει ως αρνητικό αντίκτυπο την εύκολη εκδήλωση του φαινομένου της προανάφλεξης εξαιτίας των υπέρθερμων σημείων ή και πολύ θερμών αέριων μαζών στο θάλαμο καύσης που μπορούν να αποτελέσουν πηγή πρόκλησης ανάφλεξης του μίγματος σε διαφορετικό χρόνο από την προκαθορισμένη στιγμή ηλεκτρικής εκκένωσης του σπινθηριστή (spark). Ως εκ τούτου, κρίνεται αναγκαία η διαφοροποίηση της ρύθμισης της λειτουργίας του κινητήρα για την επίτευξη βέλτιστης απόδοσης [18, 21].

**Γ) Υψηλή θερμοκρασία αυτανάφλεξης**

Η αυτανάφλεξη είναι η διαδικασία καύσης μίγματος καυσίμου/αέρα που δεν απαιτείται φλόγα ή σπινθήρας για την ανάφλεξη του. Το  $H_2$  παρουσιάζει σχετικά υψηλή θερμοκρασία αυτανάφλεξης (858K). Η σημαντική αυτή ιδιότητα παρέχει τη δυνατότητα στις ΜΕΚ που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το  $H_2$  να λειτουργούν με μεγαλύτερους βαθμούς συμπίεσης από ότι στους κινητήρες βενζίνης και ντίζελ, όπου οι θερμοκρασίες αυτανάφλεξης τους είναι 690K και 813K αντίστοιχα [3]. Ο βαθμός συμπίεσης αποτελεί ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά λειτουργίας κάθε κινητήρα εσωτερικής καύσης. Μάλιστα, ο υψηλός λόγος συμπίεσης είναι επιθυμητός γιατί συμβάλλει στην αύξηση της θερμικής απόδοσης του συστήματος, γρήγορο ρυθμό καύσης με αποτέλεσμα την υψηλότερη απόδοση του κινητήρα καθώς και μεγαλύτερες ιπποδυνάμεις. Παρόλα αυτά, ο υψηλός βαθμός συμπίεσης οδηγεί στο να καταλήγουν μεγαλύτερες ποσότητες  $NO_x$  στην ατμόσφαιρα, αφού ψηλότερος βαθμός συμπίεσης σημαίνει μεγαλύτερη θερμοκρασία

καύσης [18]. Ως εκ τούτου, οι ΜΕΚ πρέπει να σχεδιάζονται με ιδιαίτερη προσοχή και να λαμβάνονται όλες οι παράμετροι υπόψη.

#### Δ) Μεγάλη ταχύτητα καύσης

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα του  $H_2$  είναι η μεγάλη ταχύτητα καύσης του. Η ταχύτητα καύσης είναι ένα θεμελιώδες και βασικό χαρακτηριστικό στη διαδικασία της καύσης και περιγράφει τη σχετική ταχύτητα της φλόγας σε σχέση με το άκαυστο μίγμα. Ο ρυθμός καύσης μίγματος  $O_2 - H_2$  σε στοιχειομετρική αναλογία είναι ταχύς ενώ μειώνεται ελάχιστα σε περιπτώσεις φτωχότερου μίγματος ως προς το  $H_2$ . Εντούτοις, ακόμα και σε ιδιαίτερα φτωχά σε καύσιμο μίγματα με μεγάλη περίσσεια αέρα, το  $H_2$  καίγεται ταχύτατα. Η απελευθέρωση της ενέργειας είναι τόσο γρήγορη και η διάρκεια της καύσης τόσο μικρή ώστε η καύση του να πλησιάζει περισσότερο από την καύση βενζίνης τον ιδανικό θερμοδυναμικό κύκλο Carnot με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται σημαντικά μεγαλύτερος συντελεστής απόδοσης [18].

Ο κύκλος Carnot ξεχωρίζει από τους υπόλοιπους κύκλους (Joule, Otto, Diesel και Clausius–Rankine) λόγω του ότι έχει το μεγαλύτερο συντελεστή απόδοσης. Το σύστημα που πραγματοποιείται η καύση αποτελείται από τη θερμή δεξαμενή σταθερής θερμοκρασίας  $T_{hot}$ , τη ψυχρή δεξαμενή σταθερής θερμοκρασίας  $T_{cold}$  και το αέριο της μηχανής (Γράφημα 1.4). Για τη συνολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος ισχύει:

$$\Delta S_{ολικό} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{αερίου} \geq 0 \quad (\text{εξ. 1.3})$$

Όπου:  $\Delta S_1$ : Μεταβολή της εντροπίας της θερμής δεξαμενής.

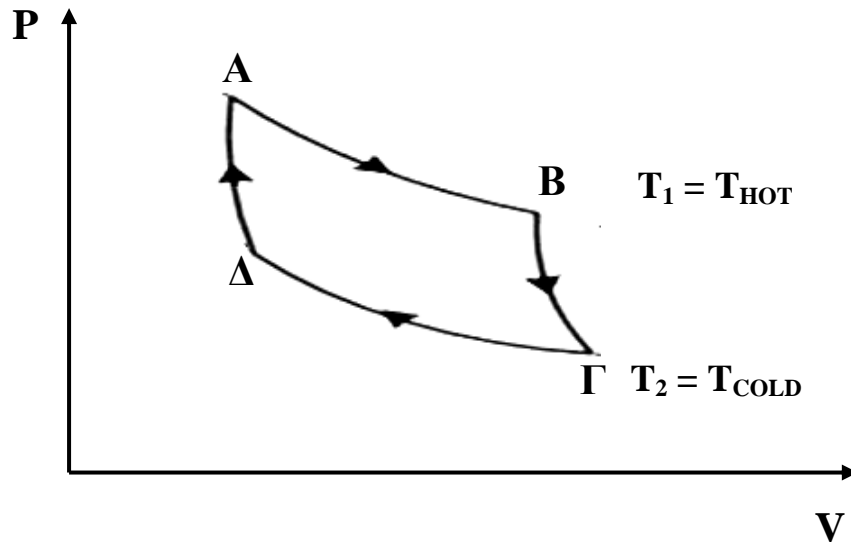
$\Delta S_2$ : Μεταβολή της εντροπίας της ψυχρής δεξαμενής.

$\Delta S_{αερίου} = 0$ , αφού οι ιδιότητες του αερίου της μηχανής κατά τη διάρκεια της κυκλικής μεταβολής μένουν αμετάβλητες [22].

Παρόλα αυτά, η καύση μιγμάτων φτωχών σε  $H_2$ , παρότι έχει θετικές συνέπειες όσον αφορά την κατανάλωση καυσίμου, στην τελική θερμοκρασία του θαλάμου καύσης και στις εκπομπές ρύπων έχει ως αρνητικό επακόλουθο τη μικρότερη ιπποδύναμη σε σχέση με τη ΜΕΚ βενζίνης ή πετρελαίου αντίστοιχης χωρητικότητας [2].

Επίσης, η σχεδόν στιγμιαία απελευθέρωση ενέργειας και η σύντομη διάρκεια της καύσης έχουν ως αρνητικό αποτέλεσμα την καταπόνηση των μηχανικών μερών λόγω της απότομης αύξησης της πίεσης και των πολύ μεγαλύτερων θερμοκρασιών στον κύλινδρο της μηχανής. Η καταπόνηση αυτή μπορεί να διορθωθεί με την κατάλληλη ρύθμιση του

κινητήρα. Τέλος, το χαρακτηριστικό του υψηλού ρυθμού καύσης του  $H_2$  επιτρέπει την πολύ ικανοποιητική λειτουργία του κινητήρα σε υψηλούς ρυθμούς περιστροφής [2].



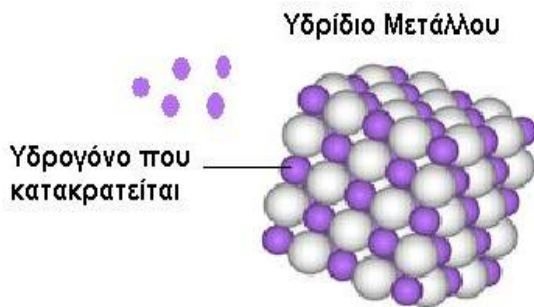
Γράφημα 1.4: Γραφική αναπαράσταση του κύκλου Carnot που επιτυγχάνεται μέσα σε μια MEK [22].

#### Ε) Πολύ χαμηλή πυκνότητα και μεγάλη κατά μάζα ενέργεια καύσης

Το αέριο  $H_2$  παρουσιάζει χαμηλότερη πυκνότητα ( $0,08 \text{ kg/m}^3$ ) ως προς το μεθάνιο ( $0,65 \text{ kg/m}^3$ ) και τη βενζίνη ( $692 \text{ kg/m}^3$ ) σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Έτσι, παρά τη συγκριτικά μεγαλύτερη κατά μάζα ενέργεια καύσης του, θα χρειαζόταν μια τεράστια σε όγκο δεξαμενή ώστε να αποδοθεί ενέργεια ανάλογη με αυτή της βενζίνης ή φυσικού αερίου, από το  $H_2$  ως ασυμπίεστο αέριο [3].

Η πολύ χαμηλή πυκνότητα του  $H_2$  υπαγορεύει την ανάγκη για εξαιρετικά δαπανηρούς και ενεργοβόρους τρόπους αποθήκευσης του, όπως είναι η συμπίεσή του, η αποθήκευσή του ως κρυογονικό υγρό καθώς και η αποθήκευσή του σε υδρίδια μετάλλου. Τα υδρίδια μετάλλων είναι συγκεκριμένοι συνδυασμοί μεταλλικών κραμάτων τα οποία έχουν τη μοναδική ικανότητα να δεσμεύουν  $H_2$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3 και να το απελευθερώνουν αργότερα και όταν απαιτείται, είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε μέσω θέρμανσης. Η συνολική ποσότητα του  $H_2$  που απορροφάται είναι περίπου 1 - 2% της συνολικής μάζας του υδριδίου. Μερικά μεταλλικά υδρίδια (τελευταίας γενιάς) είναι σε θέση να αποθηκεύουν 7 - 10% της μάζας τους, αλλά μόνο όταν θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να απελευθερώσουν το  $H_2$ . Το ποσοστό του αερίου  $H_2$  που απορροφάται στο μέταλλο είναι ακόμη σχετικά χαμηλό αλλά τα υδρίδια προσφέρουν μια

αξιόπιστη λύση για την αποθήκευσή του. Τα υδρίδια μετάλλων προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της ασφαλούς μεταφοράς  $H_2$  κάτω από συνεχή πίεση. Η διάρκεια ζωής του δοχείου αποθήκευσης μεταλλικών υδριδίων είναι άμεσα συνδεδεμένο με την καθαρότητα του  $H_2$  που αποθηκεύεται. Τα κράματα δρουν σαν σφουγγάρι, απορροφώντας  $H_2$ , αλλά επίσης απορροφούν και κάθε ρύπο που εισέρχεται στο δοχείο μέσω του  $H_2$  [23]. Ως αποτέλεσμα το  $H_2$  που απελευθερώνεται από το δοχείο να είναι εξαιρετικά καθαρό, αλλά η διάρκεια ζωής του δοχείου και η ικανότητα αποθήκευσής του να μειώνεται καθώς οι ρύποι δεσμεύονται ισχυρά και γεμίζουν τους πόρους του μετάλλου τους οποίους κατείχε το  $H_2$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι το υψηλό κόστος αποθήκευσης του  $H_2$  στα υδρίδια αποτελεί και τη σημαντικότερη τροχοπέδη για την απαρχή της ευρείας χρήσης του [7, 24, 25].



Εικόνα 1.3: Αναπαράσταση πρόσληψης υδρογόνου από υδρίδιο μετάλλου (π.χ.  $LiH$ ).

### Z) Υψηλός συντελεστής διάχυσης

Μια πολύ σημαντική ιδιότητα που διαθέτει το  $H_2$  είναι η μεγάλη ταχύτητα διάχυσης των μορίων του στον αέρα σε σχέση με τους ατμούς των υπολοίπων καυσίμων δημιουργώντας έτσι ένα πιο ομοιογενές μίγμα. Με αυτό τον τρόπο η λειτουργία της μηχανής επηρεάζεται θετικά κατά την καύση φτωχών ή πολύ φτωχών σε καύσιμο μιγμάτων. Το χαρακτηριστικό αυτό ελαχιστοποιεί τον κίνδυνο έκρηξης σε περίπτωση διαρροής εφόσον το  $H_2$  διαχέεται και διαφεύγει ταχύτατα στο περιβάλλον [18].

Η ταχύτητα διάχυσης των μορίων του υδρογόνου στον αέρα είναι 2 cm/s η οποία είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάχυσης των μορίων μεθανίου (0,51 cm/s) και βενζίνης (0,17 cm/s) [3]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το  $H_2$  διαθέτει μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με τους ατμούς των υπολοίπων καυσίμων, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω.

**H) Μεγάλη απόσταση εξάλειψης της φλόγας του H<sub>2</sub>**

Η ιδιότητα αυτή της καύσης περιγράφει την απόσταση από τα τοιχώματα του κυλίνδρου στην οποία αποσβένει το μέτωπο του αναφλεγέντος μίγματος λόγω θερμικών απωλειών. Το γεγονός αυτό είναι ευεργετικό για την απόδοση της MEK H<sub>2</sub> αφού επιτρέπει στο μέτωπο της φλόγας να διανύσει μεγαλύτερη απόσταση πριν αυτό σβήσει κοντά στα τοιχώματα του κυλίνδρου. Ως αποτέλεσμα, είναι πιο δύσκολο να σβήσει μια φλόγα H<sub>2</sub> σε σχέση με την αντίστοιχη φλόγα βενζίνης ή πετρελαίου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται καλύτερη και πιο ομοιογενής καύση του μίγματος H<sub>2</sub> σε σχέση με αντίστοιχο μίγμα βενζίνης - αέρα και πετρελαίου - αέρα, πριν η καύση εκτονωθεί λόγω θερμικών απωλειών [2, 18].

Παρόλα αυτά, η μεγάλη απόσταση εξάλειψης της φλόγας H<sub>2</sub> δημιουργεί και τις συνθήκες που οδηγούν στο φαινόμενο ανάφλεξης του μίγματος μέσα στην πολλαπλή εισαγωγή κατά το χρόνο της εισαγωγής. Σήμερα χρησιμοποιούνται πολλαπλές εισαγωγές αέρα με δυνατότητα να κατευθύνεται ο αέρας μέσα από πολλά κανάλια αυξάνοντας ή μειώνοντας τη διαδρομή του και έτσι να επιτυγχάνεται αύξηση της απόδοσης του κινητήρα σε περισσότερες από μια περιοχές στροφών [2, 18].

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά του H<sub>2</sub> όταν χρησιμοποιηθεί σε MEK σε σχέση με βενζίνη και φυσικό αέριο.

**Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικά υδρογόνου και χρήση του σε MEK σε σχέση με βενζίνη και φυσικό αέριο, σε θερμοκρασία 300K και πίεση 1 atm [3].**

Ιδιότητα	Υδρογόνο - Αέρας	Φυσικό Αέριο - Αέρας	Βενζίνη - Αέρας
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	0,08	0,65	692
Ταχύτητα διάχυσης (cm/s)	2,00	0,17	0,51
Ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης (mJ)	0,02	0,28	0,28
Όρια ανάφλεξης στον αέρα (%)	4 - 75	5 - 15	1,1 - 6
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (K)	858	813	690

### 1.3.2 Υδρογόνο: Πρόσθετο ή Μοναδικό Καύσιμο

Το  $H_2$  στα πλαίσια της παρούσας Π.Δ. χρησιμοποιείται ως πρόσθετο καύσιμο στις ΜΕΚ κι αυτό γιατί αν γινόταν η χρήση του ως μοναδικό καύσιμο, τότε θα χρειαζόταν να κατασκευαστούν από την αρχή οι μηχανές. Με τη χρήση του όμως ως πρόσθετο καυσίμου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις υφιστάμενες μηχανές χωρίς καμία σχεδόν μετατροπή. Το να σχεδιαστούν από την αρχή καινούργιες μηχανές είναι οικονομικά ασύμφορο αλλά και μη αποδεκτό από τους διάφορους εμπλεκόμενους. Το κόστος που θα επέφερε η αντικατάσταση των υφιστάμενων μηχανών θα ήταν πιο μεγάλο από το κέρδος από τη χρήση  $H_2$ , με αποτέλεσμα η ναυτιλία να συνεχίζει να χρησιμοποιεί για καύση τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα.

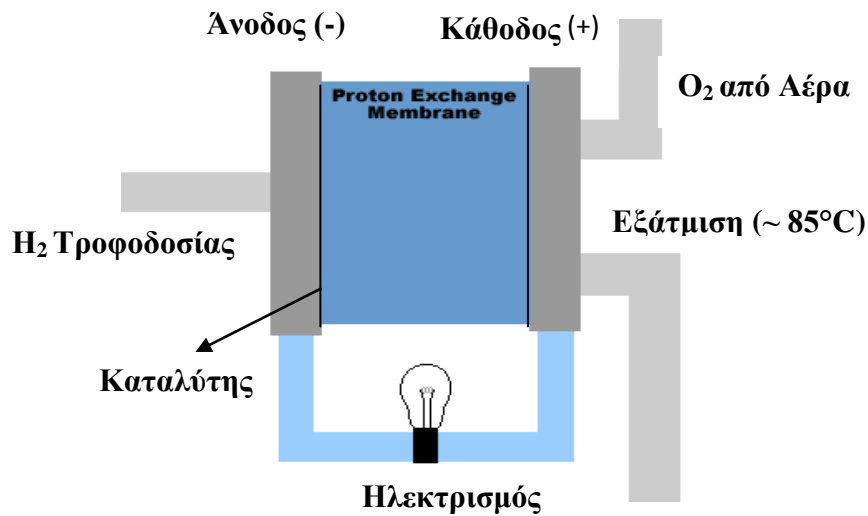
### 1.3.3 Κυψέλες Καυσίμου (Fuel Cells - FC)

Χαρακτηριστικό παράδειγμα για τον τρόπο με τον οποίο το  $H_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ενέργεια είναι οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells), στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση του  $H_2$ .

Η παρατήρηση της απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική έγινε για πρώτη φορά το 1839 στην Αγγλία κατά τη διάρκεια ενός ηλεκτροχημικού πειράματος. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη των κυψέλων καυσίμου. Πράγματι, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του νερού, ο William Grove παρατήρησε ότι όταν διέκοπτε την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος άρχιζε να διαρρέει το κύκλωμα ένα νέο ηλεκτρικό ρεύμα αντίθετης φοράς. Το ρεύμα αυτό παραγόταν από την αντίδραση των προϊόντων, τα οποία είχαν σχηματισθεί στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Ο Grove οδηγήθηκε στην υπόθεση ότι εφόσον το ηλεκτρικό ρεύμα καταφέρνει και διασπά το  $H_2O$  σε  $H_2$  και  $O_2$ , εάν τα στοιχεία αυτά αντιδράσουν μεταξύ τους στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι πιθανόν εκτός από  $H_2O$  να παραχθεί και ηλεκτρικό ρεύμα. Η υπόθεση αυτή αποτέλεσε την αφετηρία για την ανάπτυξη της θεωρίας των κυψέλων καυσίμου [24, 26].

Το κελί καυσίμου είναι μια υψηλής απόδοσης τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που μετατρέπει με συνεχή τρόπο τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου ( $H_2$ ) σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα (βλέπε Εικόνα 1.4). Τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM-FC) είναι οι πιο ελπιδοφόροι υποψήφιοι για χρήση σε μεταφορικά μέσα. Το ενδιαφέρον με την τεχνολογία αυτή είναι ότι είναι φιλική προς το περιβάλλον εξαιτίας

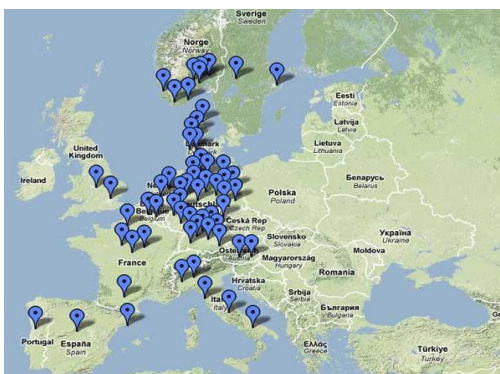
της μειωμένης έως μηδενικής ρυπογόνου επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας και της μηδενικής ηχορύπανσης [26, 27].



Εικόνα 1.4: Κελί καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρισμού [10].

Χαρακτηριστικά, ως προς την απόδοση των κυψέλων καυσίμου αναφέρεται ότι επιτυγχάνονται συνολικές αποδόσεις της τάξης του 70 - 80%, συμπεριλαμβανομένου της χρήσης της παραγόμενης θερμότητας. Αντίθετα η ισχύουσα τεχνολογία καύσης υδρογονανθράκων που αφορά τις μονάδες παραγωγής ενέργειας επιτυγχάνει απόδοση μόνο 30 - 37% [27].

Τα τελευταία 10 χρόνια αρκετές χώρες συνδέονται με σταθμούς ανεφοδιασμού υγρού υδρογόνου μέσω των λεγόμενων λεωφόρων υδρογόνου (H<sub>2</sub> Highways). Σημαντικά βήματα έχουν γίνει στην Ιαπωνία (11 σταθμοί), ανατολική Αμερική και βόρεια/κεντρική Ευρώπη. Μέχρι το Σεπτέμβριο του 2008 στην Ε.Ε. έχουν εγκατασταθεί και λειτουργούν 60 σταθμοί ανεφοδιασμού H<sub>2</sub> [10], όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.5.



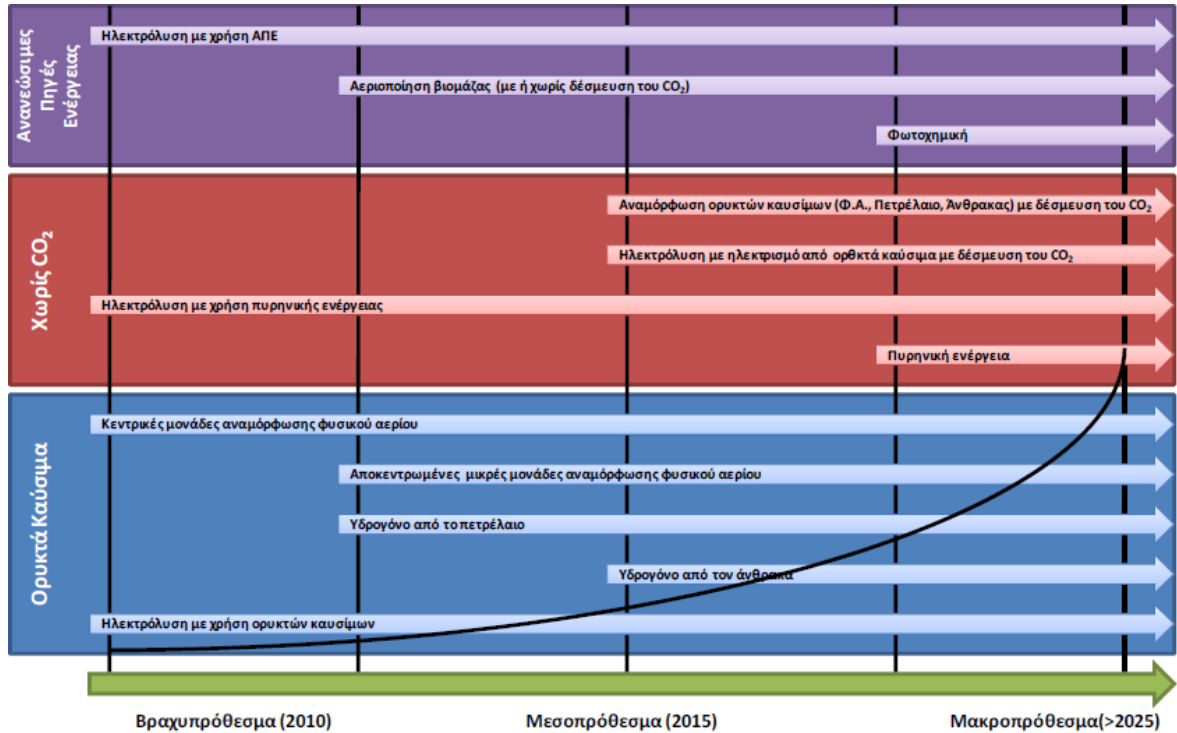
Εικόνα 1.5: Οι σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου στην Ε.Ε [10].



## 1.4 Μέθοδοι Παραγωγής H<sub>2</sub>

Το H<sub>2</sub>, αν και υπάρχει σε πολύ μεγάλες ποσότητες στη φύση, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο αφού βρίσκεται ισχυρά ενωμένο με άλλα άτομα (κυρίως οξυγόνο και άνθρακα). Για να αποσπαστεί από τις ενώσεις του, απαιτείται κατανάλωση ενέργειας. Οι εμπορικές μέθοδοι παραγωγής του H<sub>2</sub> χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: τις θερμικές, τις ηλεκτρολυτικές και τις φωτολυτικές. Οι θερμικές μέθοδοι παραγωγής του H<sub>2</sub> περιλαμβάνουν την παραγωγή του από ορυκτά καύσιμα, από το κάρβουνο, την παραγωγή του μέσω της αεριοποίησης ή της πυρόλυσης της βιομάζας και με την αναμόρφωση αλκοολών με τη χρήση ατμού. Επίσης, σημαντική μέθοδος παραγωγής H<sub>2</sub> είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού παρόλο που αυτή η μέθοδος παραγωγής δεν είναι τόσο διαδεδομένη. Οι φωτολυτικές μέθοδοι παραγωγής H<sub>2</sub> είναι η φωτοβιολογική μέθοδος και η φωτοηλεκτρόλυση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται λεπτομερώς οι σημαντικότερες μέθοδοι παραγωγής H<sub>2</sub> [4].

Στην αγορά είναι ήδη διαθέσιμες αρκετές τεχνολογίες για βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή του H<sub>2</sub>. Η πρώτη εμπορική τεχνολογία, η οποία χρονολογείται από τις αρχές της δεκαετίας του '20, είναι η ηλεκτρόλυση του νερού. Παρόλα αυτά, στη δεκαετία του '60, η βιομηχανική παραγωγή του H<sub>2</sub> άρχισε να μετατοπίζεται προς τη χρήση του φυσικού αερίου, το οποίο αποτελεί σήμερα την κυριότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή H<sub>2</sub>. Γενικά, όλες οι μέθοδοι παραγωγής H<sub>2</sub> μπορούν να ταξινομηθούν σε βραχυπρόθεσμες (2010), μεσοπρόθεσμες (2010 – 2020) και μακροπρόθεσμες (2020 – 2030) τεχνολογίες (Εικόνα 1.6) [28].



Εικόνα 1.6: Βραχύ-, Μέσο-, και Μακροπρόθεσμες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου [29].

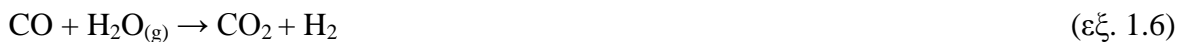
#### 1.4.1 Παραγωγή Υδρογόνου από Ορυκτά Καύσιμα

Ένας τρόπος με τον οποίο μπορεί να παραχθεί H<sub>2</sub> από τα ορυκτά καύσιμα είναι η μέθοδος αεριοποίησης του άνθρακα ή των υδρογονανθράκων σε θερμοκρασίες 1300 – 1400°C και πιέσεις 10 – 100 bar, σύμφωνα με την Εξίσωση 1.4. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πίεσης. Από το αέριο που παράγεται κατά την αεριοποίηση, διαχωρίζεται το H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> και από αυτό, με τα διάφορα στάδια διαχωρισμού, παράγεται το H<sub>2</sub>. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για παραγωγή H<sub>2</sub> μεγάλης κλίμακας, όπου η ενεργειακή της απόδοση μπορεί να φτάσει έως το 50%. Παρόλα αυτά, οι ποσότητες των αερίων θερμοκηπίου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είναι πολύ υψηλές (252 g/MJ) και για το λόγο αυτό έχει προταθεί για τη συγκεκριμένη μέθοδο διαχωρισμός και κατακράτηση του CO<sub>2</sub>. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή με την ονομασία «CO<sub>2</sub> sequestration», και βρίσκεται στο επίκεντρο έντονων συζητήσεων τα τελευταία χρόνια. Παράλληλα η μέθοδος αυτή αντιμετωπίζει πολλά τεχνικά προβλήματα και έχει μεγάλο κόστος [2, 4, 13].

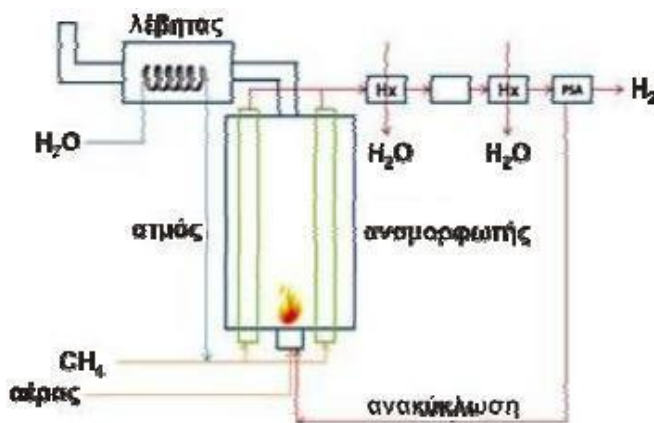


### 1.4.2 Παραγωγή Υδρογόνου από Κάρβουνο

Το  $H_2$  μπορεί να παραχθεί από το γαιάνθρακα με αεριοποίηση (μερική οξείδωση). Η αεριοποίηση του άνθρακα αρχίζει με τον άνθρακα να αντιδρά με το  $O_2$  και ατμό κάτω από υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες σχηματίζοντας το αέριο σύνθεσης (synthesis gas), ένα μίγμα που αποτελείται κυρίως από  $CO$  και  $H_2$ . Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται ο σχηματισμός σημαντικών ποσοτήτων άνθρακα, πίσσας και φαινολών. Για την παραγωγή επιπλέον  $H_2$  και  $CO_2$  το  $CO$  στο μίγμα αερίων αντιδρά με ατμό (water – gas shift reaction), σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις και όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6:



Το  $H_2$  απομακρύνεται με τη βοήθεια ενός συστήματος διαχωρισμού και το ρεύμα υψηλής συγκέντρωσης σε  $CO_2$  μπορεί στη συνέχεια να απομακρυνθεί [1, 23].



Εικόνα 1.7: Αναμόρφωση γαιάνθρακα με ατμό για την παραγωγή υδρογόνου [10].

Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μια πολύ υποσχόμενη τεχνολογία για την παραγωγή  $H_2$ . Ωστόσο, επί του παρόντος λειτουργούν λίγες τέτοιες μονάδες παραγωγής  $H_2$  με εφαρμογές στην επεξεργασία αποβλήτων για παραγωγή ενέργειας. Για να μειωθεί το κόστος, η νέα και προηγμένη τεχνολογία πρέπει να αναπτυχθεί σε ολόκληρο το σύστημα που παράγει  $H_2$  από τον άνθρακα [13, 30].

#### Δέσμευση και Αποθήκευση $CO_2$

Κατά την παραγωγή  $H_2$  από ορυκτά καύσιμα εκλύεται  $CO_2$  σε σημαντικές ποσότητες. Το ποσό του  $CO_2$  που παράγεται ποικίλει ανάλογα με την περιεκτικότητα της παροχής του

ορυκτού καυσίμου σε άνθρακα. Για να επιτευχθεί μια βιώσιμη (με μηδενικές εκπομπές) παραγωγή  $H_2$ , το  $CO_2$  πρέπει να δεσμευτεί και να απομακρυνθεί. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως απανθράκωση. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές επιλογές δέσμευσης του  $CO_2$  σε μια διαδικασία καύσης [31]:

α) Διαχωρισμός  $CO_2$  από το καυσαέριο.

Οι ακόλουθες βασικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του  $CO_2$  από το καυσαέριο σε μεγάλη κλίμακα:

- I. Απορρόφηση: διαχωρισμός του  $CO_2$  με υγρό διάλυμα σε στήλη απορρόφησης (Μονοαιθανολαμίνη).
- II. Προσρόφηση: διαχωρισμός του  $CO_2$  με προσρόφηση αυτού σε κάποιο στερεό (CaO).
- III. Μεμβράνες: διαχωρισμός του  $CO_2$  βάση της αρχής της διαφορετικής διαπερατότητας των αερίων διαμέσου μεμβρανών.
- IV. Κρυογενικές τεχνολογίες: ψύξη ή συμπύκνωση του  $CO_2$ .

Από τις τεχνολογίες που αναφέρθηκαν παραπάνω, η απορρόφηση είναι μια ώριμη και εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία, ενώ οι υπόλοιπες διεργασίες δεν είναι αναπτυγμένες αρκετά ώστε να αποτελέσουν ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις. Ανάλογα με το αν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση κατά την απορρόφηση, οι μέθοδοι αυτές κατηγοριοποιούνται σε τεχνολογίες χημικής και φυσικής απορρόφησης.

β) Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου.

Η τεχνολογία καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου βασίζεται στο γεγονός ότι όταν η καύση του λιγνίτη, των υδρογονανθράκων ή του συνθετικού αερίου πραγματοποιείται με καθαρό  $O_2$ , το παραγόμενο καυσαέριο περιέχει κυρίως  $CO_2$  και  $H_2O$ . Με ψύξη των καυσαερίων, το  $H_2O$  που περιέχεται στο καυσαέριο συμπυκνώνεται και παράγεται σχεδόν καθαρό αέριο  $CO_2$ .

γ) Παραγωγή καυσίμου χωρίς άνθρακα.

Σύμφωνα με αυτή την τεχνολογία, ο άνθρακας απομακρύνεται από το καύσιμο πριν αυτό οδηγηθεί για καύση. Οι τεχνολογίες δέσμευσης  $CO_2$  διακρίνονται ανάλογα με το στάδιο της διεργασίας στο οποίο απομονώνεται το  $CO_2$  στις εξής τεχνολογίες:

- I. Τεχνολογίες δέσμευσης μετά την καύση: το  $CO_2$  διαχωρίζεται από ένα αέριο μίγμα  $N_2$  και  $O_2$ . Η πρακτική που χρησιμοποιείται συνήθως είναι ο διαχωρισμός με χημική απορρόφηση με χρήση αμινών σε στήλες απορρόφησης – αναγέννησης. Το  $CO_2$  μπορεί να

δεσμευτεί κατά τη διάρκεια της καύσης από την εξάτμιση αερίου σε συμβατικές τουρμπίνες ατμού ή CCGT (Combined Cycle Gas Turbine) σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Άλλες πρακτικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως ο διαχωρισμός με μεμβράνες βρίσκονται ακόμη στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης τους.

II. Τεχνολογίες δέσμευσης πριν από την καύση: το CO<sub>2</sub> απομονώνεται από αέριο μίγμα πλούσιο σε H<sub>2</sub>, προϊόν αεριοποίησης του άνθρακα ή αναμόρφωσης φυσικού αερίου σε υψηλή πίεση (15 – 40 bar). Η επικρατέστερη τεχνική είναι ο διαχωρισμός από το κυρίως ρεύμα με διάφορες εναλλακτικές μεθόδους, όπως η φυσική απορρόφηση και απορρόφηση με εναλλαγή πίεσης.

III. Καύση με υψηλή συγκέντρωση O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>: η τεχνολογία αυτή βασίζεται στο διαχωρισμό του N<sub>2</sub> από τον αέρα που χρησιμοποιείται για καύση και στην καύση με καθαρό O<sub>2</sub> αντί για αέρα, έχοντας ως αποτέλεσμα το καυσαέριο που παράγεται να αποτελείται από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Τα ορυκτά καύσιμα κατά τη διαδικασία της καύσης παράγουν θερμότητα σε συμβατικούς κινητήρες ατμού (τουρμπίνες) ή CCGT σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση καθαρού O<sub>2</sub> ως οξειδωτικό μέσο. Συνήθως το CO<sub>2</sub> και ο υδρατμός (H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>) παράγονται στις εξατμίσεις ή στους σωλήνες αερίων και το CO<sub>2</sub> μπορεί να διαχωριστεί εύκολα με συμπύκνωση του υδρατμού [31].

Η παραγωγή H<sub>2</sub> από άνθρακα προσφέρει υψηλή απόδοση και σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη όταν ενσωματωθεί με προηγμένες τεχνολογίες στην αεριοποίηση του άνθρακα, στην παραγωγή ενέργειας και στην παγίδευση του άνθρακα. Η ενσωμάτωση των τεχνολογιών αυτών διευκολύνει την παγίδευση πολλαπλών ρύπων, όπως SO<sub>x</sub>, NO, CO και σωματίδια [1, 30].

### 1.4.3 Παραγωγή Υδρογόνου από Βιομάζα

Υπάρχουν δύο βασικές τεχνικές παραγωγής του H<sub>2</sub> από βιομάζα: η πρώτη στηρίζεται στη θέρμανση της τελευταίας απουσία O<sub>2</sub> (πυρόλυση βιομάζας) και αποτελεί μια μη αντιστρεπτή χημική διεργασία. Κατά την πυρόλυση της βιομάζας προκύπτουν, ανάλογα και με τις συνθήκες διεξαγωγής της (πίεση και θερμοκρασία), ένα πλήθος από προϊόντα αέριας, υγρής ή και στερεάς μορφής. Τα υγρής μορφής προϊόντα αποτελούν ένα είδος λαδιού, το οποίο όπως και το πετρέλαιο, περιέχει ένα ευρύ φάσμα από συστατικά τα οποία, μέσω κατάλληλης επεξεργασίας τους, μπορούν να διαχωριστούν σε χρήσιμες χημικές ουσίες και καύσιμα συμπεριλαμβανομένου και του H<sub>2</sub> [24, 32]. Επίσης, H<sub>2</sub> μπορεί

να παραχθεί από την αναερόβια επεξεργασία της βιομάζας και συγκεκριμένα από το βιοαέριο που παράγεται κατά τη διαδικασία αυτή. Το τελευταίο, αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (40 - 70%) και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ (συνήθως μέχρι 5%) συμμετέχουν στη σύστασή του και άλλα αέρια όπως  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ , υδρόθειο ( $H_2S$ ) και  $H_2O_g$ . Όσον υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο ( $CH_4$ ), τόσο μεγαλύτερη απόδοση έχει ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας.

Η δεύτερη βασική τεχνική παραγωγής του  $H_2$  από βιομάζα στηρίζεται στη θέρμανση της βιομάζας παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων  $O_2$  (αεριοποίηση βιομάζας), κατά την οποία προκύπτουν κυρίως  $CO$  και  $H_2$  καθώς και κάποια άλλα αέρια προϊόντα. Το μίγμα, συνολικά, των αερίων που προκύπτει κατά την αεριοποίηση της βιομάζας αναφέρεται και ως αέριο σύνθεσης [24, 32].

Και οι δυο μέθοδοι παραγωγής  $H_2$  από βιομάζα για να είναι συμφέρουσες οικονομικά, πρέπει να γίνονται σε μεγάλη κλίμακα, αλλά η βιομάζα σπάνια μπορεί να συγκεντρωθεί σε μεγάλες ποσότητες και η μεταφορά της σε μεγάλες αποστάσεις είναι οικονομικά ασύμφορη. Προβλέπεται ότι θα μπορεί να πραγματοποιηθεί μεσαίας κλίμακας παραγωγή  $H_2$  από τέτοιους σταθμούς με τα αέρια του θερμοκηπίου (Greenhouse Gases - GHG) που εκπέμπονται να κυμαίνονται μεταξύ 7 και 25 g/MJ [4].

#### **1.4.4 Παραγωγή Υδρογόνου από Πυρηνική Ενέργεια**

Μια τελευταία θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή  $H_2$ , γίνεται με τη χρήση πυρηνικής ενέργειας. Κατά τη μέθοδο αυτή, το  $H_2$  παράγεται σαν προϊόν διαφόρων θερμοχημικών κύκλων, κατά τους οποίους ποσότητες  $H_2O$  μαζί με μεγάλες ποσότητες θερμικής ενέργειας που προέρχεται από τη διάσπαση κάποιου πυρηνικού καυσίμου (π.χ. του ουρανίου (U) ή του πλουτωνίου (Pu)), αποτελούν ροές εισαγωγής σε μια σειρά από πολύπλοκες θερμοχημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν σαν κύρια προϊόντα τους το  $H_2$  και το  $O_2$  [24].

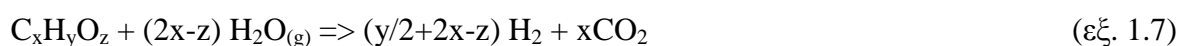
Στους συγκεκριμένους κύκλους συμμετέχουν και διάφορες άλλες βοηθητικές ουσίες, οι οποίες αφενός συντελούν στη διάσπαση του  $H_2O$  και αφετέρου στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων  $H_2$ . Οι ουσίες αυτές δεν αφαιρούνται από το περιβάλλον αλλά ανακυκλώνονται πλήρως, σε αντίθεση με το  $H_2O$  και το εκάστοτε πυρηνικό καύσιμο που χρησιμοποιείται. Ένας από τους πιο σημαντικούς θερμοχημικούς κύκλους με τους οποίους μπορεί να παραχθεί το  $H_2$  με τη βοήθεια της πυρηνικής ενέργειας είναι ο κύκλος του θείου/ιωδίου [24].

Η απόδοση του θερμοχημικού αυτού κύκλου είναι αρκετά μεγάλη και μπορεί να υπερβεί το 50%. Πάντως, εκτός από το συγκεκριμένο θερμοχημικό κύκλο, είναι γνωστοί σήμερα και άλλοι 100 τουλάχιστον παρόμοιοι θερμοχημικοί κύκλοι παραγωγής του H<sub>2</sub>, οι οποίοι πραγματοποιούνται μέσω διαφορετικών αρχικών ουσιών, εκτός του ιωδίου και του θείου [24].

Παρά το ομολογουμένως μεγάλο εύρος δυνατοτήτων που παρουσιάζει η πυρηνική ενέργεια και η οποία αφορά την παραγωγή του H<sub>2</sub>, προς το παρόν τουλάχιστον, δεν εξετάζεται ακόμα ως κύρια μέθοδος για παραγωγή H<sub>2</sub>. Κι αυτό γιατί τόσο από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, όσο και από την ευρύτερη κοινωνία υπάρχουν αρκετές και δικαιολογημένες ενστάσεις ως προς τη μαζική χρήση της πυρηνικής ενέργειας, εξαιτίας των κινδύνων που ελλοχεύουν από αυτή (ενδεχόμενα πυρηνικά ατυχήματα, ασφαλής και μακροπρόθεσμη αποθήκευση των ραδιενεργών αποβλήτων της και χρησιμοποίησής της για μη ειρηνικούς σκοπούς). Ως εκ τούτου, θα ήταν δύσκολο να πει κανείς με βεβαιότητα αν αυτή θα εφαρμοστεί ποτέ στο μέλλον σε μαζική κλίμακα για την παραγωγή H<sub>2</sub> [24].

#### 1.4.5 Παραγωγή Υδρογόνου από Αλκοόλες

Η αναμόρφωση με ατμό αποτελεί την πλέον ώριμη τεχνολογία αναμόρφωσης που εφαρμόζεται στη βιομηχανία για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων H<sub>2</sub>. Η συνολική διαδικασία που πραγματοποιείται μέσα σε έναν αναμορφωτή με ατμό (steam reformer) μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη χημική εξίσωση [5, 26, 33]:



Η εξίσωση αυτή είναι γενική και αναφέρεται σε όλα τα πιθανά καύσιμα, όχι μόνο στους υδρογονάνθρακες του τύπου C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, αλλά και σε ενώσεις που περιέχουν O<sub>2</sub>, όπως οι αλκοόλες με κύριο αντιπρόσωπο την αιθανόλη [26].

Γενικά, η αναμόρφωση με ατμό είναι μια διαδικασία ισχυρά ενδόθερμη, γεγονός που υποδηλώνει ότι απαιτείται η παροχή μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας για να ευνοηθεί ο σχηματισμός H<sub>2</sub>. Για να γίνει αυτό, οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα σε μια σειρά αυλωτών αντιδραστήρων εμβολικής ροής (PFR – Plug Flow Reactor) που είναι κατασκευασμένοι από ειδικά κράματα ατσαλιού. Οι αντιδραστήρες είναι τοποθετημένοι μέσα σε ένα φούρνο και εσωτερικά φέρουν σφαιρίδια νικελίου, τα οποία δρουν ως καταλύτες. Η θερμοκρασία εισόδου στον αναμορφωτή κυμαίνεται από 450 - 650°C ενώ η

θερμοκρασία με την οποία εξέρχεται το τελικό προϊόν κυμαίνεται από 700 - 950°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 [26].

Ακόμη, είναι δυνατή η αναμόρφωση χωρίς ατμό αλλά παρουσία CO<sub>2</sub>, περίπτωση που ονομάζεται ξηρή αναμόρφωση (dry reforming) και εφαρμόζεται ως εσωτερική αναμόρφωση όπου τα καυσαέρια της εξόδου (πλούσια σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O) ανακυκλώνονται στην είσοδο του αναμορφωτή. Επιπλέον, υπάρχει και η μικτή αναμόρφωση (mixed reforming) όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή μιας υβριδικής προσέγγισης κατά την οποία H<sub>2</sub>O<sub>g</sub> και CO<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα για την αναμόρφωση του καυσίμου [7].

#### **1.4.6 Φωτοβιολογική Μέθοδος Παραγωγής Υδρογόνου – Άλγη**

Η μέθοδος αυτή παραγωγής H<sub>2</sub> βασίζεται στην παραγωγή του μέσω της διαδικασίας της φωτόλυσης. Ένας τρόπος είναι η αξιοποίηση της ιδιότητας που παρουσιάζουν ορισμένοι μικροοργανισμοί κυρίως άλγη και κυανοβακτήρια, να παράγουν αυτούσια H<sub>2</sub> μέσω του φυσικού φωτοσυνθετικού τους κύκλου, που αποτελεί μέρος του αναερόβιου μηχανισμού παραγωγής της ενέργειάς τους. Μέσω κατάλληλης εκμετάλλευσης της ποσότητας του H<sub>2</sub> που παράγεται από τη διαδικασία αυτή, μπορεί να παραχθεί H<sub>2</sub> με απόδοση παραγωγής να προσεγγίζει το 25% [24, 34].

Η φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του H<sub>2</sub> παρουσιάζει ωστόσο ένα μειονέκτημα το οποίο συνίσταται στο γεγονός ότι παράλληλα με το H<sub>2</sub>, τα άλγη που χρησιμοποιούνται κατά τη φωτοσύνθεσή τους παράγουν και ορισμένες ποσότητες O<sub>2</sub>, το οποίο σε μεγάλες ποσότητες δρα καταστρεπτικά πάνω στους υπόλοιπους αναερόβιους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς που υπάρχουν στη Γη. Παρόλα αυτά, για μικρής και μεσαίας κλίμακας παραγωγή H<sub>2</sub>, η φωτοβιολογική μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς κανένα πρόβλημα [24, 34].

#### **1.4.7 Παραγωγή Υδρογόνου από Ηλεκτρόλυση Νερού**

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι η διαδικασία κατά την οποία το H<sub>2</sub>O διασπάται στα δυο στοιχεία που το αποτελούν, δηλαδή το H<sub>2</sub> και το O<sub>2</sub> με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ηλεκτρόλυση του H<sub>2</sub>O προς παραγωγή H<sub>2</sub>, πραγματοποιείται μέσα σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται διατάξεις ηλεκτρόλυσης και απαιτεί την ταυτόχρονη παροχή ηλεκτρικού



ρεύματος. Αποτελείται από μια σειρά κυψελών η κάθε μια με ένα θετικό και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο. Στο θετικό ηλεκτρόδιο δημιουργείται το  $O_2$  και παράλληλα στο αρνητικό το  $H_2$ . Σημαντικό ρόλο κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης έχει ο ηλεκτρολύτης [7, 34, 35].

Το βασικό πλεονέκτημα που προκύπτει κατά την ηλεκτρόλυση του νερού προς παραγωγή  $H_2$ , είναι ότι το  $H_2$  που παράγεται χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές τιμές «καθαρότητας» και επομένως δύναται να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο χωρίς κάποια επεξεργασία [7, 34].

Στη συνέχεια της παρούσας Π.Δ., θα πραγματοποιηθεί μια πιο εκτενής περιγραφή της διεργασίας ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή  $H_2$  αφού κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν το  $H_2$  παράγεται μέσω αυτής της μεθόδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή, στις μέρες μας δεν είναι και τόσο διαδεδομένη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2 και συγκεκριμένα όσον αφορά τη ναυτιλία δεν έγινε καμία προσπάθεια χρήσης του ως πρόσθετο καύσιμο. Είναι αρκετά σημαντικό να αρχίσουν σταδιακά να γίνονται έρευνες σε αυτόν το τομέα για να αποδειχτεί τελικά αν μπορεί να χρησιμοποιείται το  $H_2$  ως πρόσθετο καύσιμο αφού η εφαρμογή του μόνο θετικά αποτελέσματα μπορεί να παρέχει.

**Πίνακας 1.3: Παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου ανά μέσο παραγωγής (έτος αναφοράς 2003).**

<b>Μέσο Παραγωγής</b>	<b>Δισεκατομμύρια (<math>m^3</math>/'Ετος)</b>	<b>Ποσοστό (%)</b>
<b>Φυσικό αέριο</b>	240	48
<b>Πετρέλαιο</b>	150	30
<b>Κάρβουνο</b>	90	18
<b>Νερό (Ηλεκτρόλυση)</b>	20	4
<b>Σύνολο</b>	500	100

Είναι προφανές ότι η χρήση του  $H_2$  ως καύσιμο προϋποθέτει την προέλευση του από μια μέθοδο η οποία είναι αποδοτική, από μια πηγή που ιδανικά είναι ανεξάντλητη, με την κατά το δυνατό λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια. Η τελευταία προέρχεται από ΑΠΕ και τέλος από μια αντίδραση που δεν απελευθερώνει ρυπογόνες ουσίες στην ατμόσφαιρα (όπως  $CO$  και  $CO_2$ ).

## 1.5 Ασφάλεια Υδρογόνου Κατά τη Χρήση του

Το  $H_2$  θεωρείται ότι είναι ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος. Όπως και η βενζίνη, το ντίζελ και το φυσικό αέριο, αποτελεί καύσιμο που πρέπει να τυγχάνει κατάλληλου χειρισμού. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του  $H_2$  είναι διαφορετικές σε σχέση με τα άλλα συμβατικά καύσιμα, καθώς και ορισμένες από τις ιδιότητές του είναι συμφέρουσες όσον αφορά την ασφαλή διαχείρισή του. Το  $H_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια και να δώσει αρκετά καλά αποτελέσματα όσον αφορά την καύση και την απόδοση του κινητήρα, όπως και άλλα κοινά καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα όταν οι κατευθυντήριες γραμμές ακολουθούνται και οι χρήστες κατανοήσουν τη συμπεριφορά του.

Καθώς το  $H_2$  είναι το ελαφρύτερο και το μικρότερο στοιχείο στο σύμπαν, η συγκράτησή του στην ατμόσφαιρα είναι πολύ δύσκολη αφού είναι πολύ ελαφρύτερο από τον αέρα και διαχέεται στην ατμόσφαιρα με ταχύτητα περίπου 2 cm ανά δευτερόλεπτο - δύο φορές πιο γρήγορα από το ήλιο και τέσσερις φορές πιο γρήγορα από το φυσικό αέριο. Το  $H_2$  είναι λιγότερο πυκνό από υπόλοιπα καύσιμα με αποτέλεσμα να έχει μικρότερο ιξώδες γεγονός το οποίο το καθιστά περισσότερο διαλυτό. Έτσι, όταν καταλήγει στην ατμόσφαιρα, διαφύγει γρήγορα στο διάστημα αφού δεν μπορεί να παγιδευτεί από τη γήινη ατμόσφαιρα. Ως εκ τούτου, η δυνατότητα να παρουσιαστεί σημαντική συγκέντρωση  $H_2$  και καύση, παρουσία του αέρα ελαχιστοποιείται. Αυτό το χαρακτηριστικό του το καθιστά πιο ασφαλές από τα άλλα συμβατικά καύσιμα, λόγω του ότι ο κίνδυνος έκρηξης είναι μειωμένος [3].

Όταν το  $H_2$  βρίσκεται ελεύθερο στην ατμόσφαιρα αντιδρά με κάθε οξειδωτικό στοιχείο, όπως προαναφέρθηκε (Κεφάλαιο 1.2), όπως για παράδειγμα με το χλώριο και το φθόριο σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, σχηματίζονται υδροφθόριο και υδροχλώριο που είναι ισχυρά και επικίνδυνα οξέα και αυτός είναι ένας από τους λόγους που πρέπει το  $H_2$  να διαχειρίζεται με μεγάλη προσοχή.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό του  $H_2$  είναι ότι καίγεται πολύ γρήγορα. Σε παρόμοιες συνθήκες καύσης, η ενέργεια που απαιτείται για την καύση του είναι αισθητά χαμηλότερη (0,02 mJ) από εκείνη που απαιτείται για άλλα κοινά καύσιμα, όπως το φυσικό αέριο ή βενζίνη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις  $H_2$  στον αέρα η ενέργεια που απαιτείται για την καύση του είναι παρόμοια με εκείνη των άλλων καυσίμων [3, 20, 21].

Το  $H_2$  είναι μη τοξικό και μη δηλητηριώδες. Δεν μολύνει τα υπόγεια ύδατα (είναι αέριο σε κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες) και τυχόν διαρροή  $H_2$  δεν συμβάλλει στην ατμοσφαιρική ρύπανση ή τη ρύπανση των υδάτων.

## 1.6 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Χρήσης Υδρογόνου

### 1.6.1 Πλεονεκτήματα Υδρογόνου Έναντι Συμβατικών Πηγών Ενέργειας

Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στα πλεονεκτήματα του  $H_2$  που έχει όταν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, έναντι των συμβατικών ορυκτών καυσίμων. Τα πλεονεκτήματα αυτά συνοψίζονται ως εξής [36 - 39]:

- α) Το  $H_2$  έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μάζα από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο (121 kJ/g) περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο βενζίνης.
- β) Με τη χρήση του  $H_2$  η καύση είναι περιβαλλοντικά καθαρή. Η καύση του παρουσία  $O_2$  παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 78% άζωτο, παράγονται μικρές ποσότητες  $NO_x$ .
- γ) Εξαιτίας της καθαρής καύσης του δεν συμβάλλει στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Η ποσότητα του  $H_2O$  που παράγεται κατά την καύση είναι τέτοια ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέα και μη ικανή να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης.
- δ) Το  $H_2$  είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο. Το  $H_2$  μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο απουσία φλόγας με θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους  $585^\circ C$ .
- ε) Επίσης το  $H_2$  μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των περιορισμένων ορυκτών καυσίμων. Σε πολλές περιπτώσεις αυτά τα ίδια καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή  $H_2$  και το ενεργειακό όφελος είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την ενέργεια που δαπανάται. Μάλιστα, η πιο οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος παρασκευής  $H_2$  αυτή τη στιγμή βασίζεται στην αντίδραση του φυσικού αερίου, παρουσία ατμού (εξ. 1.5).
- ζ) Επιπλέον το  $H_2$  μπορεί να παρασκευαστεί με πάρα πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος του πλανήτη κι επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντροποιημένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα που διαθέτουν πετρέλαιο.

η) Η παραγωγή του  $H_2$  μπορεί να γίνει στη χώρα κατανάλωσης σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα τα κοιτάσματα των οποίων είναι συγκεντρωμένα σε ορισμένες περιοχές της Γης (όπως μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού).

### 1.6.2 Μειονεκτήματα Υδρογόνου Έναντι Συμβατικών Πηγών Ενέργειας

Τα περισσότερα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση του  $H_2$  είναι άμεσα συνυφασμένα με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα έχουν ως εξής [36, 37, 39]:

α) Η αποθήκευση του  $H_2$ .

Δεδομένου του ότι το  $H_2$  είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που απαιτούνται για να επιτευχθεί η υγροποίησή του.

β) Η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.

Η λύση που έχει προταθεί για το συγκεκριμένο πρόβλημα είναι η κατασκευή υπεραγωγίων καλωδίων. Τα υπερκαλώδια θα μπορούσαν να μεταφέρουν εξαιρετικά υψηλής έντασης ηλεκτρικό ρεύμα με σχεδόν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση. Παράλληλα, μέσω των σωληνώσεων τους θα μεταφερόταν, υπό υψηλή πίεση, και  $H_2$  σε υγρή μορφή σε εργοστάσια, σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογονοκίνητων οχημάτων και, ίσως κάποια μέρα, σε οικιακούς φούρνους και καλοριφέρ.

γ) Το κόστος του  $H_2$ .

Η τιμή του είναι σχετικά υψηλή συγκριτικά με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου. Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής  $H_2$  αυτή τη στιγμή είναι η αντίδραση του φυσικού αερίου. Ωστόσο, όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, όπως η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται. Η ηλεκτρόλυση για την οποία θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια της παρούσας Π.Δ. δεν είναι τόσο διαδεδομένη λόγω του ψηλού κόστους της. Αν όμως αυτή η μέθοδος αρχίσει να χρησιμοποιείται σταδιακά παράλληλα με την εκμετάλλευση νέων μεθόδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (όπως ηλιακή ενέργεια) τότε και αυτή η μέθοδος θα καταστεί συμφέρουσα.

δ) Ασφαλής διαχείριση του  $H_2$ .

Αν και στις πλείστες των περιπτώσεων το  $H_2$  θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να καταστεί εξαιρετικά επικίνδυνο. Για το λόγο αυτό απαιτείται να λαμβάνονται συγκεκριμένα μέτρα ασφαλείας κατά τη χρήση του για αποφυγή δυσάρεστων καταστάσεων.

ε) Κόστος ηλεκτρολυτικών κελιών.

Η τιμή των ηλεκτρολυτικών κελιών με τα οποία αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη παραγωγή του  $H_2$  ως καύσιμο είναι εξαιρετικά υψηλή. Επιπλέον, η τεχνολογία τους δεν μπορεί να θεωρηθεί καθόλα αξιόπιστη αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις. Ηλεκτρολυτικά κελιά προσανατολισμένα για οικιακή χρήση καθώς και χρήση στις μεταφορές χαρακτηρίζονται από μικρή ανοχή σε καύσιμα χαμηλής καθαρότητας. Αυτό με τη σειρά του αυξάνει το κόστος παραγωγής του καυσίμου. Ηλεκτρολυτικά κελιά προσανατολισμένα για βιομηχανική χρήση χαρακτηρίζονται επίσης από πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

ζ) Ενέργεια παραγωγής.

Η προέλευση της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του  $H_2$  αποτελεί ίσως τον πιο σημαντικό παράγοντα για την εφαρμογή του σε ευρεία κλίμακα. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί ενέργεια προερχόμενη από ορυκτά καύσιμα, το συνολικό περιβαλλοντολογικό όφελος είναι ουσιαστικά αρνητικό (συνυπολογίζοντας και την ενέργεια συμπίεσης/διαχείρισης). Η ενεργειακή κατανάλωση, εξαρτάται από την πηγή ενέργειας που χρησιμοποιείται, αν για την παραγωγή του  $H_2$  γίνει χρήση ΑΠΕ τότε το κόστος εφαρμογής της τεχνολογίας θα μειωθεί σημαντικά. Έτσι, με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί και η χρήση του  $H_2$  να γίνει ευρέως διαδεδομένη.

Στην παρούσα Π.Δ. το  $H_2$  που παράγεται από το ηλεκτρολυτικό κελί δεν αποθηκεύεται αφού χρησιμοποιείται απευθείας (*on demand  $H_2$  production*). Με τον τρόπο αυτό, το πρόβλημα της ασφαλούς αποθήκευσης του  $H_2$  λύνεται και η χρήση του ως πρόσθετο καυσίμου μπορεί να εφαρμοστεί έχοντας θετικά αποτελέσματα. Ακόμα στην περίπτωση όπου το  $H_2$  δεν αποθηκεύεται πάλι δίνεται ιδιαίτερη σημασία και προσοχή στην ασφαλή χρήση του. Από τα πιο πάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το  $H_2$  αποτελεί το καύσιμο του μέλλοντος, τόσο από περιβαλλοντικής άποψης αλλά και από πλευράς οικονομίας πόρων.

### 1.7 Σκοπός της Πτυχιακής Διατριβής

Ο σκοπός της παρούσας Π.Δ. είναι η χρήση του  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου στις ΜΕΚ με στόχο τη βελτίωση της καύσης, τη μείωση της κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων αφού με την πάροδο του χρόνου τα παγκόσμια αποθέματά τους μειώνονται. Ταυτόχρονα με τη χρήση του  $H_2$  επιτυγχάνεται η μείωση των εκπομπών  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $PM$  και  $HCs$  που σε αυτά οφείλεται το έντονο περιβαλλοντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης σήμερα. Το  $H_2$  που τροφοδοτείται στις ΜΕΚ παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού και *δεν αποθηκεύεται*. Αντίθετα παράγεται ανάλογα με τις ανάγκες των ΜΕΚ σε καύσιμο.

## 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 2.1 Ηλεκτρόλυση Νερού

Το θεμελιώδες ερώτημα που αφορά την παραγωγή του  $H_2$  είναι «από πού μπορεί να ληφθεί». Παρόλο που βρίσκεται σε αφθονία στο σύμπαν, το  $H_2$  δεν βρίσκεται απομονωμένο, καθώς αντιδρά με άλλα στοιχεία, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1. Για το λόγο αυτό, το  $H_2$  βρίσκεται μέσα σε μοριακές δομές.

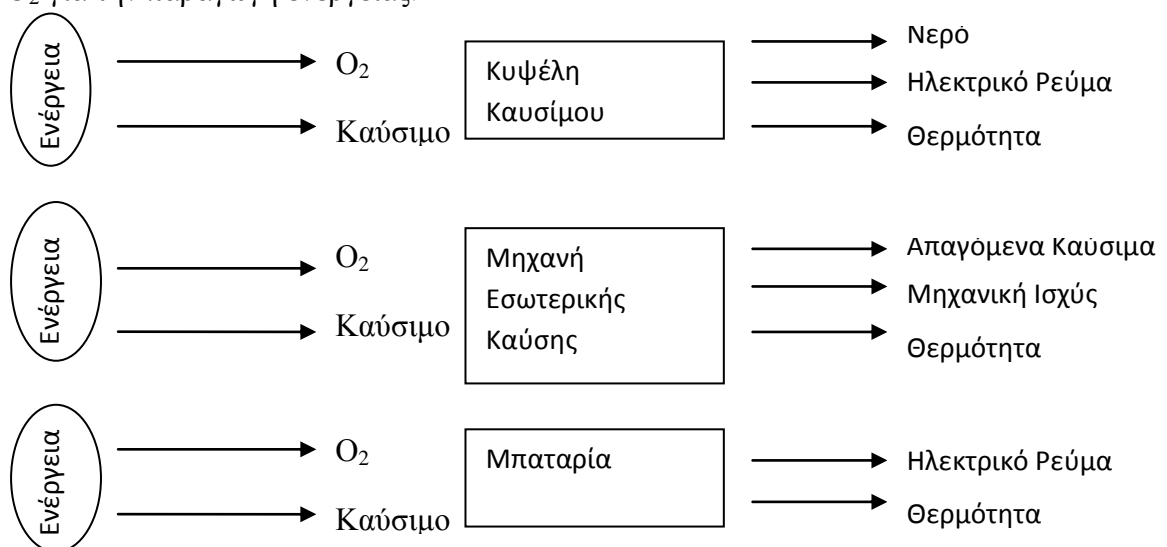
Η παραγωγή του  $H_2$  προαπαιτεί την αποδέσμευσή του από αυτά τα μόρια, είναι εύκολο να δεσμευτεί από δομές οι οποίες βρίσκονται σε χαμηλή ενεργειακή κατάσταση, όπως είναι για παράδειγμα τα ορυκτά καύσιμα. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 1.1 η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν διασπαστεί ένας δεσμός άνθρακα – υδρογόνου (C–H) έχει τη μικρότερη τιμή (413 kJ/mol) σε σχέση με τους υπόλοιπους δεσμούς, άρα ο δεσμός αυτός είναι πιο εύκολο να σπάσει και να δεσμευτεί το  $H_2$  λόγω του ότι δεν είναι τόσο ισχυρός. Αντίθετα, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να επιτευχθεί απελευθέρωση του  $H_2$  από δομές που βρίσκονται σε μεγαλύτερες ενεργειακές καταστάσεις, όπως είναι το νερό, καθώς χρειάζεται να προστεθεί μεγαλύτερη ενέργεια, αφού ο δεσμός υδρογόνου – υδρογόνου (H–H) είναι πιο ισχυρός (436 mJ/mol) από τον αντίστοιχο C–H όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 1.1 [7, 10].

Η μορφή της μεταβολής από  $H_2O$  σε  $H_2$  και  $O_2$  δηλαδή η ονομαζόμενη ηλεκτρόλυση του νερού, αποδείχτηκε πρώτη φορά το 1800 από τον γερμανό χημικό Johann Wilhelm Ritter. Το 1927 κατασκευάστηκε η πρώτη μεγάλη εγκατάσταση από τη Norsk Hydro στη Νορβηγία [25].

Η ηλεκτρόλυση του  $H_2O$  για την παραγωγή  $H_2$  με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος που προερχόταν από το κλασσικό δίκτυο παροχής ηλεκτρισμού, σαν μέθοδος βρήκε ευρεία απήχηση από τις αρχές του 1900 μέχρι και τη δεκαετία του 1950 περίπου. Στη συνέχεια όμως, λόγω διαφόρων φθηνότερων μεθόδων που ανακαλύφθηκαν για την παραγωγή του  $H_2$ , κυρίως η καταλυτική αναμόρφωση του φυσικού αερίου, η ηλεκτρόλυση του  $H_2O$  εγκαταλείφθηκε στο μεγαλύτερο μέρος της [4]. Ως αποτέλεσμα, στις μέρες μας μόνο ένα σχετικά μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του παραγόμενου  $H_2$  σε παγκόσμια κλίμακα παράγεται πλέον με αυτό τον τρόπο. Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης του  $H_2O$  βρίσκει εφαρμογή κυρίως όταν υπάρχουν αυξημένες απαιτήσεις σε «καθαρό»  $H_2$  και οι ποσότητες που απαιτούνται δεν είναι πολύ μεγάλες.

Από την άλλη, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση του παγκόσμιου ενδιαφέροντος για την παραγωγή  $H_2$  μέσω της ηλεκτρόλυσης του  $H_2O$ , εξαιτίας της σύγχρονης δυνατότητας κατασκευής ολοκληρωμένων συστημάτων από ηλεκτρολυτικές διατάξεις, οι οποίες λειτουργούν για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με τη χρήση ΑΠΕ, όπως ηλιακή ή αιολική. Η χρήση των ΑΠΕ παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι η ενέργεια παράγεται χωρίς κάποιο σημαντικό κόστος. Αντίθετα, το κόστος των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτρολυτικών συστημάτων είναι υψηλό, έτσι η παραγωγή του  $H_2$  μέσω των συγκεκριμένων διατάξεων μπορεί να υποσκελίσει τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής του, όπως για παράδειγμα μέσω των ορυκτών καυσίμων. Έτσι, η παραγωγή  $H_2$  μέσω ηλεκτρολυτικών διατάξεων δεν χρησιμοποιείται τόσο μαζικά όσον η παραγωγή του από ορυκτά καύσιμα [4].

Η ηλεκτρόλυση είναι η αντίστροφη διαδικασία μιας μπαταρίας, ή της λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου. Η ηλεκτρόλυση είναι διαδικασία η οποία απαιτεί παροχή ενέργειας (ηλεκτρικό ρεύμα) ενώ αντίθετα τα κελιά καυσίμου παρέχουν ενέργεια σε διεργασίες. Στην ηλεκτρόλυση μετατρέπεται η ηλεκτρική σε χημική ενέργεια, ειδικά στην περίπτωση της διάσπασης  $H_2O$  σε  $H_2$  και  $O_2$ , όπου αυτός είναι και ο σκοπός της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρόλυση δεν οδηγεί στην παραγωγή παραπροϊόντων γεγονός το οποίο την καθιστά πολύ φιλική προς το περιβάλλον ως διαδικασία παραγωγής  $H_2$ . Η διαδικασία αυτή είναι οικονομικά συμφέρουσα όταν υπάρχει φτηνή τροφοδοσία ηλεκτρικής ενέργειας και το παραγόμενο καθαρό  $O_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω, παρά να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα [8, 25]. Έτσι, το  $H_2$  μπορεί να τροφοδοτηθεί σε ΜΕΚ για να αντιδράσει με το  $O_2$  για την παραγωγή ενέργειας.



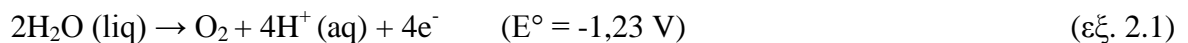
Εικόνα 2.1: Αναπαράσταση χημικών μετατροπών που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου, μια ΜΕΚ και μια μπαταρία.



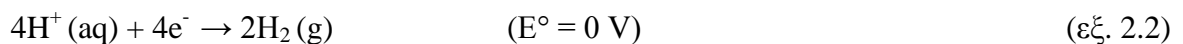
Στην ηλεκτρόλυση, το ηλεκτρικό ρεύμα χρησιμοποιείται για να διασπάσει το H<sub>2</sub>O στα στοιχειώδη συστατικά του, το H<sub>2</sub> και το O<sub>2</sub>. Η ηλεκτρόλυση του νερού συχνά λαμβάνεται ως η προτιμότερη μέθοδος παραγωγής H<sub>2</sub> εφόσον είναι η μόνη μέθοδος που μπορεί να μην βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα τα αποθέματα των οποίων συνεχώς εξαντλούνται, παρόλα αυτά δεν είναι τόσο διαδεδομένη. Έχει επίσης μεγάλη καθαρότητα προϊόντος ενώ ταυτόχρονα είναι δυνατή η εφαρμογή της σε μεγάλες και μικρές κλίμακες [7].

Σημαντικό ρόλο στην ηλεκτρόλυση έχει ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης. Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται στο νερό το οποίο καθίσταται ηλεκτρικά αγώγιμο με την προσθήκη ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου, συνήθως στη μορφή του αλκαλικού υδροξειδίου του καλίου (KOH) [7, 40].

Η άνοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) συνήθως είναι κατασκευασμένη από κράμα νικελίου και χαλκού τα οποία είναι επικαλυμμένα με οξειδία μετάλλων όπως μαγγάνιο, βολφράμιο και ρουθίνιο υλικά τα οποία δρουν ως καταλύτες επιταχύνοντας τις αντιδράσεις. Τα μέταλλα της ανόδου επιτρέπουν τη γρήγορη ένωση των ατόμων οξυγόνου σε μόρια οξυγόνου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο είναι η εξής [7, 41]:

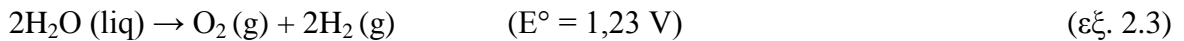


Αφού το νερό διασπασθεί αρχικά στην άνοδο σε μοριακό οξυγόνο και σε θετικά ιόντα υδρογόνου (ή πρωτόνια υδρογόνου), τα τελευταία διέρχονται διαμέσου του νερού, που βρίσκεται μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη, προς την κάθοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και εκεί παράγεται μοριακό υδρογόνο (Εικόνα 2.1). Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής [7, 41]:



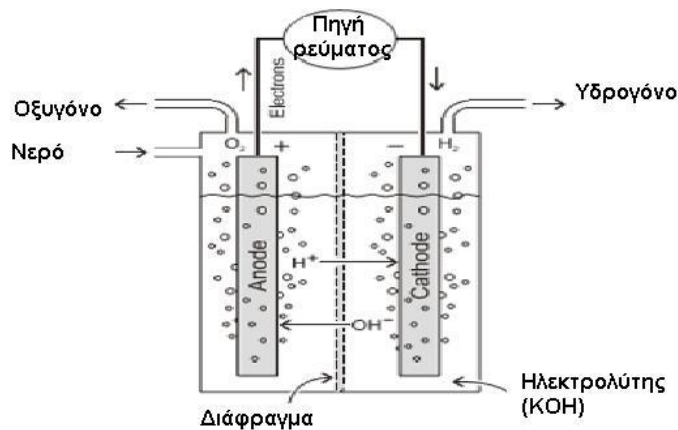
Η κάθοδος είναι συνήθως κατασκευασμένη από νικέλιο, επικαλυμμένο από μικρές ποσότητες λευκόχρυσου ο οποίος λειτουργεί ως καταλύτης. Ο καταλύτης επιτρέπει τη γρήγορη ένωση των ατόμων του υδρογόνου σε μόρια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός της παραγωγής του μοριακού υδρογόνου. Απουσία καταλύτη τα άτομα υδρογόνου θα συγκεντρώνονταν στο ηλεκτρόδιο και θα διέκοπταν τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος [7].

Η συνολική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή  $H_2$  προκύπτει από την πρόσθεση των εξισώσεων 2.1 και 2.2 και έχει ως εξής:



Ένας διαχωριστής αέρα, ή διάφραγμα, χρησιμοποιείται για την αποφυγή ανάμιξης του  $O_2$  και του  $H_2$  ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει την ελεύθερη ροή ιόντων. Το διάφραγμα αυτό είναι κατασκευασμένο από ασβεστόχα υλικά και τείνει να διαλύεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $80^\circ C$  [7].

Το  $O_2$  που παράγεται κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού, μπορεί και αυτό, όπως και το  $H_2$ , να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω σε διάφορες εφαρμογές, βιομηχανικού κυρίως τύπου.



Εικόνα 2.2: Διάταξη συσκευής ηλεκτρόλυσης [41].

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για την ολοκλήρωση της παρούσας Π.Δ., το  $H_2$  και το  $O_2$  που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση του νερού δεν διαχωρίζονται αλλά και τα δύο αυτά προϊόντα οδηγούνται στο θάλαμο καύσης για τη λειτουργία της ΜΕΚ. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ολοκλήρωση των πειραμάτων της παρούσας Π.Δ. δεν είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που αναφέρεται πιο πάνω (δεν χρησιμοποιήθηκε διάφραγμα για τον διαχωρισμό  $H_2$  και  $O_2$ ), αλλά ο τελικός στόχος που θα επιτευχθεί είναι ο ίδιος, δηλ η παραγωγή  $H_2$ . Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στην όλη διαδικασία που ακολουθήθηκε (Κεφάλαιο 3).

Αποδεικνύεται θεωρητικά, ότι η παραγωγή του  $H_2$  μέσω της ηλεκτρόλυσης του  $H_2O$ , απαιτεί ηλεκτρική τάση (δυναμικό) η οποία ισούται με  $1,23V$ . Στην πράξη όμως, η ηλεκτρική τάση που συνήθως εφαρμόζεται για το σκοπό αυτό είναι μεγαλύτερη (περίπου

1,55V – 1,65V). Η αυξημένη αυτή τιμή της, οφείλεται κυρίως στις διάφορες απώλειες που υφίσταται το ηλεκτρικό ρεύμα (απώλειες θερμότητας αντίστασης και ηλεκτρομαγνητικού πεδίου) όταν διοχετεύεται μέσα στις ηλεκτρολυτικές διατάξεις. Η απόδοση της παραγωγής  $H_2$  μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, ορίζεται από το λόγο της τάσης των 1,23V η οποία απαιτείται θεωρητικά για την παραγωγή του, προς την ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται κάθε φορά στην πράξη. Με εφαρμογή τάσης 1,6 V η απόδοση μπορεί να φτάσει μέχρι και 77% [24].

Γίνεται αντιληπτό ότι από ενεργειακής τουλάχιστο σκοπιάς, η παραγωγή  $H_2$  μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού παρουσιάζει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της παραγωγής του από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα, όπου η απόδοση παραγωγής δεν υπερβαίνει συνήθως το 60% [24].

Θεωρητικά, η ηλεκτρόλυση μπορεί να είναι εξολοκλήρου μη ρυπογόνα και ανανεώσιμη, παρόλα αυτά απαιτούνται μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως, η όλη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης για τη λήψη  $H_2$  εξαρτάται από την πηγή της ενέργειας.

Για την αξιόπιστη λειτουργία της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή στη συντήρηση και προστασία των ηλεκτροδίων, λόγω της ευαισθησίας τους σε πιθανές βλάβες. Ειδικότερα, κατά τη χρησιμοποίηση των ΑΠΕ για την ηλεκτρόλυση του νερού είναι σημαντικό να αποφευχθεί η καταστροφή των ηλεκτροδίων λόγω των διαταραχών της εισερχόμενης ισχύος του δικτύου. Αντίθετα σε αυτές τις περιπτώσεις, η μηχανική σταθερότητα όπως και η αποδοτικότητα της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης μειώνονται σημαντικά. Ο χρόνος ζωής των απλών ηλεκτροδίων σε μεταβαλλόμενα δίκτυα είναι της τάξης των μερικών ωρών. Για το λόγο αυτό, οι ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται συνήθως σε ονομαστικά φορτία (χαμηλής ισχύος φορτία). Στην περίπτωση που δεν τίθεται σε λειτουργία η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης τα ηλεκτρόδια διαβρώνονται εάν δεν εφαρμόζεται τάση προστασίας. Αυτό απαιτεί αυτόνομη τροφοδοσία ενέργειας κάτι το οποίο σημαίνει περαιτέρω δαπάνες [25].

Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, είναι μια πολύ αποτελεσματική και υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή καθαρού  $H_2$ , λόγω του γεγονότος ότι ακόμη είναι στα αρχικά της στάδια πρέπει να μελετηθεί αρκετά, ούτως ώστε να εξακριβωθεί ότι είναι μια φιλική προς το περιβάλλον και συμφέρουσα τεχνολογία. Με βάση τη θεωρία μπορεί κάποιος να υποστηρίξει ότι η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή  $H_2$  είναι μια υποσχόμενη τεχνολογία που μπορεί εύκολα να τροφοδοτήσει μια ΜΕΚ με  $H_2$  χωρίς

σημαντική κατανάλωση ενέργειας. Τέλος, το παραγόμενο  $H_2$  μπορεί να καεί στη μηχανή χωρίς να δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα αλλά και με ταυτόχρονη εξοικονόμηση μεγάλων ποσών συμβατικών καυσίμων και οικονομικών πόρων.

## **2.2 Ενέργεια από Καύση $H_2$ – Σύγκριση με Πετρέλαιο**

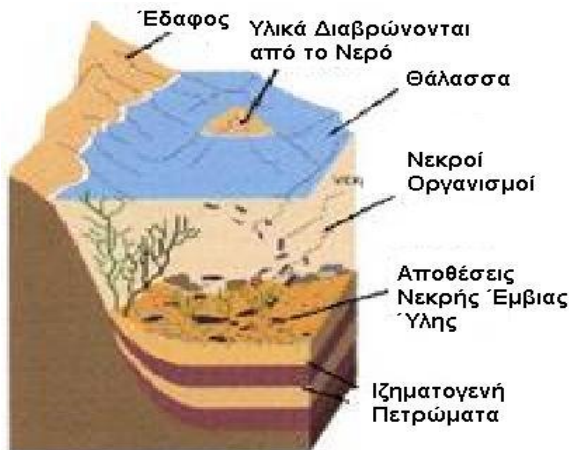
Η συγκέντρωση πληθυσμού στα μεγάλα αστικά κέντρα, οι διάφορες δραστηριότητες, τα μέσα μεταφοράς και γενικότερα ο σύγχρονος τρόπος ζωής οδήγησαν στην αύξηση των ανθρώπινων ενεργειακών αναγκών με αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας. Η χρήση των ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη πολλών ενεργειακών αναγκών του σύγχρονου ανθρώπου έχει οδηγήσει σε μια πληθώρα περιβαλλοντικών επιπτώσεων, βασικότερο των οποίων το φαινόμενο του θερμοκηπίου, που οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις αέριες εκπομπές που καταλήγουν ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον. Συγχρόνως, η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση συμβατικών καυσίμων οδηγεί σταδιακά στην εξάντλησή τους, με στροφή σε εναλλακτικά καύσιμα τα οποία είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον με μειωμένες εκπομπές καυσαερίων κατά την καύση τους και τα οποία υπάρχουν σε αφθονία στη φύση σε αντίθεση με τα συμβατικά.

Αναγκαία κρίνεται η μετάβαση στη μετα-άνθρακα εποχή, γεγονός που αποτελεί στόχο όλων των χωρών οι οποίες αναπτύσσουν τους στρατηγικούς σχεδιασμούς τους προς την κατεύθυνση αυτή. Σημαντικό εργαλείο προς τη μετάβαση στη μετα-άνθρακα εποχή αποτελεί ο καθορισμός σε παγκόσμιο επίπεδο ανώτατων επιτρεπόμενων ορίων εκπομπών. Η δημιουργία αγορών για άδειες εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου (carbon trading) και η φορολογία είναι δύο από τα κύρια εργαλεία περιβαλλοντικής πολιτικής [10].

### **2.2.1 Σύγκριση Ενεργειακής Απόδοσης Πετρελαίου - Υδρογόνου**

Το πετρέλαιο, (πέτρα και έλαιο, "λάδι της πέτρας"), που μερικές φορές στην καθημερινή γλώσσα αποκαλείται και μαύρος χρυσός, είναι ένα παχύρρευστο, μαύρο ή βαθύ καφετί υγρό ορυκτό, που αποτελεί και τη σπουδαιότερη σήμερα φυσική πηγή ενέργειας. Το πετρέλαιο σχηματίστηκε εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια πριν από τους γαιάνθρακες. Καθώς τα υπολείμματα φυτικών και ζωικών οργανισμών κατακάθονταν στον πυθμένα των θαλασσών, τα πρώτα στρώματα καταπλακώνονταν διαδοχικά από νεότερα στρώματα. Αυτά τα πρώτα στρώματα συμπίεστηκαν με ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας που, σε συνδυασμό με χημική και βακτηριακή δράση, βοήθησε να μετατραπεί η οργανική ύλη σε υδρογονάνθρακες, σε συνθήκες απουσίας αέρα. Το πετρέλαιο που σχηματίστηκε, κατά τη διάρκεια χιλιάδων ετών, εγκλωβίστηκε μέσα σε διάφορα γεωλογικά στρώματα από όπου

αντλείται σήμερα (μέχρι 8 km από το βυθό), όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Το πετρέλαιο προέρχεται από την ηλιακή ενέργεια που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των οργανισμών που το δημιούργησαν, όπως και οι γαιάνθρακες με την καύση του το πετρέλαιο ελευθερώνει σημαντικά ποσά ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας [37].

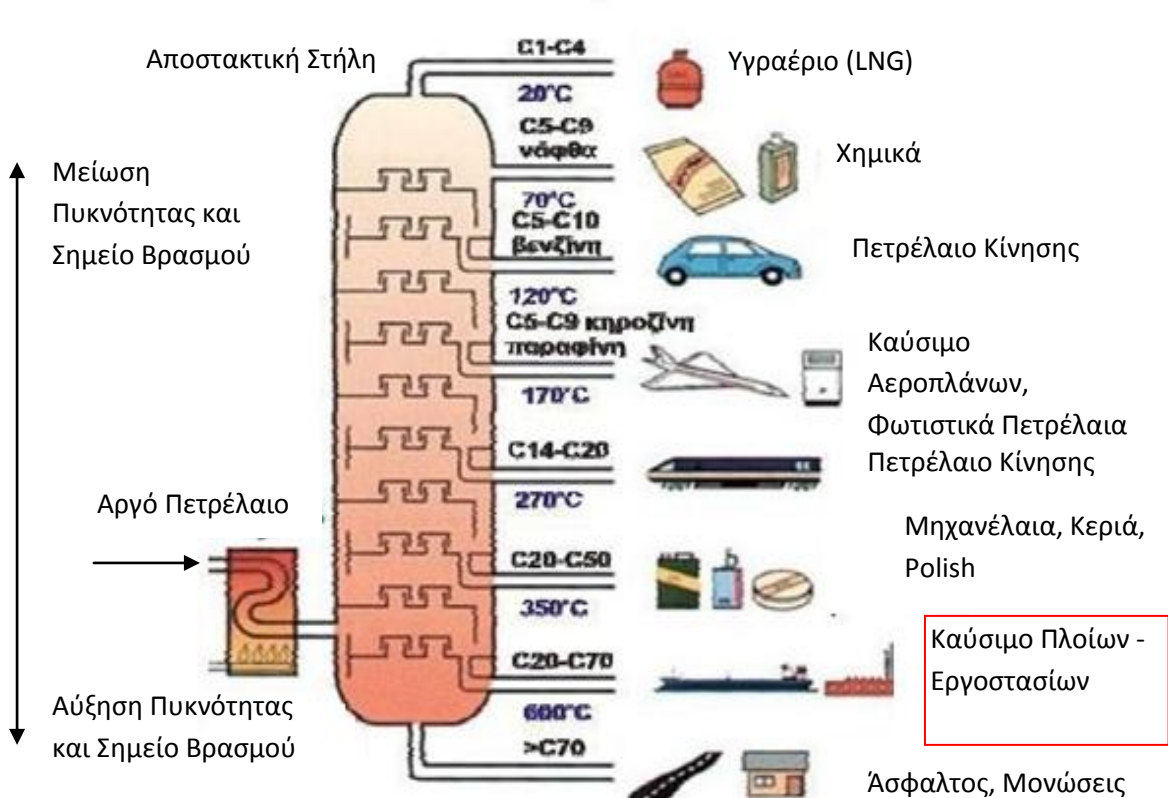


**Εικόνα 2.3:** Σχηματισμός πετρελαίου πάνω από ιζηματογενή πετρώματα με βάθος μέχρι 8 Km κάτω από τον βυθό [37].

Εκτός από τους υδρογονάνθρακες, το πετρέλαιο περιέχει ενώσεις του θείου, του αζώτου καθώς και διάφορα οξείδια. Για να είναι δυνατή η χρησιμοποίησή του θα πρέπει αρχικά να υποστεί σε επεξεργασία σε διυλιστήρια, όπου επιτυγχάνεται διαχωρισμός των διαφόρων παραγώγων του όπως είναι το ντίζελ, η βενζίνη, η κηροζίνη, το φωτιστικό πετρέλαιο, το προπάνιο, η νάφθα και η άσφαλτος (Εικόνα 2.4). Το πετρέλαιο αφού εισέλθει στην αποστακτική στήλη αεριοποιείται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν (600°C) και στη συνέχεια διαχωρίζεται. Τα προϊόντα του πετρελαίου χρησιμοποιούνται κυρίως στις μεταφορές, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και για σκοπούς θέρμανσης. Περισσότερη σημασία θα δοθεί στη χρήση του στις μεταφορές. Είναι επίσης, η πρώτη ύλη για τη σύνθεση πληθώρας χημικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των διαλυτών, των λιπασμάτων, των φυτοφαρμάκων, καθώς και συνθετικών προϊόντων [42].

Στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζεται η αποστακτική στήλη μέσα από την οποία περνά το πετρέλαιο για να διαχωριστούν τα παράγωγά του. Το αέριο μίγμα εισέρχεται στον πύργο διαχωρισμού και περνά μέσα από δίσκους υγροποίησης που είναι τοποθετημένοι σε διαφορετικά ύψη και διαφορετικές θερμοκρασίες έτσι διαχωρίζεται κάθε είδος υδρογονάνθρακα. Η θερμοκρασία στον πύργο μειώνεται από κάτω προς τα πάνω με

αποτέλεσμα στο κάτω μέρος να διαχωρίζονται οι υδρογονάνθρακες με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα και στο πάνω μέρος οι υδρογονάνθρακες με μικρή ανθρακική αλυσίδα.



Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των παραγώγων του πετρελαίου διερχόμενα από την αποστακτική στήλη [42].

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4 το καύσιμο των πλοίων κατά το διαχωρισμό των συστατικών του πετρελαίου εμφανίζεται στο κάτω μέρος της στήλης γεγονός που υποδηλώνει τη μεγάλη περιεκτικότητά του σε άνθρακα και τη μεγάλη πυκνότητά του. Αυτό, κατά συνέπεια, δηλώνει ότι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στη ναυτιλία είναι υπαίτιο για πληθώρα περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αφού μεγάλα ποσά καυσαερίων που περιέχουν επικίνδυνες ενώσεις καταλήγουν στην ατμόσφαιρα. Όπου αυτός είναι και ένας από τους λόγους που η παρούσα Π.Δ. καταπιάνεται με τη χρήση του H<sub>2</sub> σε ηλεκτρογεννήτριες και καυστήρες με απώτερο σκοπό τη χρήση του στα πλοία.

Το πετρέλαιο είναι μια πηγή ενέργειας με περιορισμένο αριθμό αποθεμάτων. Λόγω όμως της μεγάλης ενεργειακής του πυκνότητας, της εύκολης σχετικά μεταφοράς του και της πληθώρας των εφαρμογών του, αποτελεί την πιο σημαντική πηγή ενέργειας από τη δεκαετία του 1950 μέχρι σήμερα. Η ζήτηση του πετρελαίου αυξάνεται συνεχώς κυρίως στον τομέα των μεταφορών, καθώς εξαρτώνται σχεδόν αποκλειστικά από αυτό [37].

Ο τομέας των μεταφορών παραμένει σήμερα ένας από τους λίγους τομείς των οποίων οι εκπομπές καυσαερίων εξακολουθούν να αυξάνονται, παρά τις σημαντικές τεχνολογικές βελτιώσεις που έχουν επιτευχθεί ως προς τη βελτίωση της απόδοσης του κινητήρα. Σειρά παραγόντων θα μπορούσαν να επηρεάσουν θετικά την εξοικονόμηση ενέργειας στις οδικές μεταφορές, όπως η προσφορά και η ζήτηση αυτοκινήτων εναλλακτικών καυσίμων και τεχνολογιών, οι ατομικές ανάγκες μετακίνησης, τα έξοδα που συνδέονται με την αγορά και τη συντήρηση των αυτοκινήτων, η ύπαρξη δημόσιων συγκοινωνιών, η χρήση ελαστικών ψηλής ενεργειακής απόδοσης και η δέσμευση των κατασκευαστριών βιομηχανιών για οχήματα ακόμα μεγαλύτερης απόδοσης καύσιμου [37].

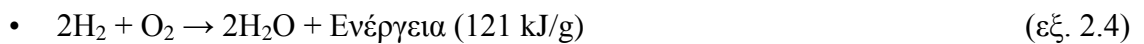
Όταν οι οδικές μεταφορές χρησιμοποιούνται και στοχεύουν στην αειφορία, αυτό έχει άμεση σχέση με την εξοικονόμηση συμβατικών καυσίμων, εξαρτάται από τις διαθέσιμες εναλλακτικές τεχνολογίες, τα εναλλακτικά καύσιμα καθώς και από το σύστημα οδικών μεταφορών της κάθε χώρας [37].

Οι επιπτώσεις της χρήσης του πετρελαίου εμφανίζονται τόσο στην άντληση και τη μεταφορά του, όσο και την καύση του στην οποία εκλύονται διάφοροι ρύποι, όπως  $SO_x$ ,  $NO_x$ , μόλυβδος, PM και κυρίως  $CO_2$  με αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο [37]. Επίσης, σημαντικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο εμφανίζονται από διαρροές πετρελαίου (π.χ. Exxon Mobil) όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.5. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που απασχολούν σήμερα πολλές χώρες είναι η κλιματική αλλαγή, η οποία οφείλεται κυρίως στην έκλυση GHG στην ατμόσφαιρα (κυρίως  $CO_2$ ) που προκύπτει από τη χρήση μεγάλων ποσών ενέργειας και την καύση συμβατικών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του ανθρώπου.



**Εικόνα 2.5:** Διαρροή 100.000 λίτρων αργού πετρελαίου από πετρελαιοαγωγό στον ποταμό Γέλουστοουν στην Μοντάνα των ΗΠΑ, 2011.

Όπως και το πετρέλαιο, το H<sub>2</sub> μπορεί να καεί σε MEK αντίστοιχες των υπόλοιπων κινητήρων, οι οποίες όμως δεν παράγουν σχεδόν καθόλου αέριους ρύπους (εκτός από ελάχιστες ποσότητες που προκύπτουν από τα λιπαντικά και τα NO<sub>x</sub>). Οι MEK υδρογόνου μπορούν σταδιακά να αντικαταστήσουν τη χρήση των συμβατικών καυσίμων στις μεταφορές. Το H<sub>2</sub> τον τελευταίο καιρό έχει συγκεντρώσει τα βλέμματα της επιστημονικής κοινότητας λόγω των μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας που απελευθερώνει κατά την καύση του σε σχέση με την ενέργεια που απελευθερώνει η καύση άλλων συμβατικών καυσίμων. Πιο κάτω παρουσιάζονται οι σχετικές χημικές αντιδράσεις όσον αφορά την καύση του H<sub>2</sub> και της βενζίνης και η ενέργεια που απελευθερώνεται. Θεωρείται τέλεια καύση:



**Πίνακας 2.1:** Ενέργεια που απελευθερώνεται (kJ/g) από την καύση διαφόρων καυσίμων [3, 10].

Καύσιμο	Ενέργεια (kJ/g)
<b>Βενζίνη</b>	<b>44,8</b>
Φυσικό Αέριο	~55
Κηροζίνη	43,8
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>121</b>
<b>Πετρέλαιο</b>	<b>45,4</b>
Μεθανόλη	19,9
Αιθανόλη	31,1
Βουτανόλη	36,6

Από τον πιο πάνω πίνακα παρατηρείται ότι το H<sub>2</sub> έχει τη μεγαλύτερη απόδοση ενέργειας κατά την καύση του (σε kJ/g) σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα ενώ ταυτόχρονα διαθέτει πέραν της διπλάσιας απόδοσης ενέργειας (121/45,5) σε σχέση με την καύση πετρελαίου ανά μάζα καυσίμου [3, 10].



### 2.3 Εκπομπές Καυσαερίων κατά τη Καύση

Η παγκόσμια κατανάλωση ορυκτών καυσίμων έχει σχεδόν διπλασιαστεί τις τελευταίες τρεις δεκαετίες ενώ η συνολική ζήτηση ενέργειας καλύπτεται από τα ορυκτά καύσιμα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%. Παράλληλα η ενεργειακή απαίτηση αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια με πολύ ταχύτερους ρυθμούς λόγω της αύξησης των ενεργειακών αναγκών στις αναπτυσσόμενες χώρες αλλά και της αλματώδους ανάπτυξης των αναπτυσσόμενων χωρών. Η αύξηση της ζήτησης σε ενέργεια, που θα οδηγήσει με μαθηματική ακρίβεια στην εξάντληση των αποθεμάτων πετρελαίου σε μερικές δεκαετίες, συνοδεύεται με ανάλογη αύξηση στις εκπομπές CO<sub>2</sub>, του αερίου που συνεισφέρει περισσότερο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [2].

Οι ΜΕΚ, στις οποίες ο σύγχρονος άνθρωπος οφείλει την κάλυψη των μεταφορικών του αναγκών, θεωρείται ως η σημαντικότερη πηγή εκπομπών CO<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά, οι ΜΕΚ εκτός από το CO<sub>2</sub> εκπέμπουν και πολλούς άλλους βλαβερούς πρωτογενείς ή δευτερογενείς ρύπους όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυστοι υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες, οξείδια του θείου, οξείδια του αζώτου, βενζόλιο και άλλα. Το CO είναι πολύ ισχυρό τοξικό αέριο το οποίο ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις προκαλεί βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα του ανθρώπου (200 ppm για 2-3 ώρες), ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει ακόμη και στο θάνατο (>1200 ppm). Το SO<sub>2</sub> και τα NO<sub>x</sub> είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο της όξινης βροχής. Το NO<sub>2</sub> επίσης, υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, συνεισφέρει στην καταστροφή του όζοντος με δυσάρεστες συνέπειες για τους ανθρώπους, όπως ο καρκίνος του δέρματος. Οι HC<sub>s</sub> (καπνός) είναι επίσης προϊόντα ατελούς καύσης των υδρογονανθράκων. Ανάλογα με τη φύση τους (όπως βενζοϊκός δακτύλιος), οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και είναι πιθανό να προκαλέσουν δηλητηριάσεις ή ακόμη και καρκινογενέσεις. Επίσης, οι HC<sub>s</sub> είναι υπεύθυνοι και για τη δημιουργία της αιθαλομίχλης [2, 43, 44].

Το H<sub>2</sub> είναι φιλικό προς το περιβάλλον, μπορεί να καεί σε μια προσαρμοσμένη ΜΕΚ, με μόνο στοιχειώδη ποσά οξυγονωμένων λιπαντικών μηχανής σαν εκπομπές. Κατά την καύση του έχει το πλεονέκτημα να μην ρυπαίνει την ατμόσφαιρα, αφού παράγει μόνο θερμότητα, νερό και οξείδια του αζώτου.

Εάν το H<sub>2</sub> τροφοδοτηθεί σε κελιά καυσίμου οι ρυπογόνες αυτές εκπομπές εκμηδενίζονται. Οι κυψέλες καυσίμου δεν παράγουν καθόλου CO<sub>2</sub>, γεγονός που τις καθιστά

περιβαλλοντικά φιλικές. Εκτός από μικρά ποσά θερμότητας, το μοναδικό προϊόν των κυψελών καυσίμου είναι το  $H_2O$  όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω. Σχετικά πρόσφατες βελτιώσεις στην τεχνολογία που σχετίζεται με την παραγωγή  $H_2$  και τη χρήση του σε κυψέλες καυσίμου δημιουργούν σημαντικές ελπίδες για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων μέσα στις επόμενες δεκαετίες [44].

Η συνήθης κατανάλωση ενέργειας από τα λιγότερο φιλικά προς το περιβάλλον ορυκτά καύσιμα, μειώνεται με κατεύθυνση σε φιλικότερα προς το περιβάλλον καύσιμα, με προϋπόθεση τη βελτίωση της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας με την εμπλοκή των ΑΠΕ. Για μια πιο εντατική χρησιμοποίηση της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές είναι αναγκαία η ύπαρξη αποθηκευτικών φορέων ενέργειας λόγω του χρονικού ασυγχρονισμού, παραγωγής και ζήτησης. Δηλαδή, οι τεχνολογίες για αποθήκευση της ενέργειας όταν δεν χρησιμοποιείται πρέπει να βελτιθούν για να μπορεί η παραγόμενη ενέργεια να αποθηκεύεται και να χρησιμοποιείται όταν οι ενεργειακές ανάγκες παρουσιάζονται αυξημένες [25, 45].

Με την ύπαρξη αποθηκευτικών φορέων ενέργειας, καλύπτονται όχι μόνο τα κενά στη ζήτηση ενέργειας για κάποιο χρονικό διάστημα, αλλά και οι οικονομικές διακυμάνσεις της τιμής της. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια ελεύκτη αγορά ενέργειας, στην οποία η παραγωγή και η κατανάλωση αποκεντρώνεται και καθίσταται ομαλή. Το  $H_2$  είναι ένας χημικός φορέας ενέργειας, εύκολος στην παραγωγή αλλά και στη χρήση του. Δεν θεωρείται πηγή ενέργειας λόγω του ότι δεν συναντάται ελεύθερο στη φύση ως μοριακό υδρογόνο [25].

Το  $H_2$  είναι εξαιρετικό καύσιμο για τους κινητήρες εσωτερικής καύσης, αφού οι ιδιότητες καύσης του εξασφαλίζουν υψηλό βαθμό απόδοσης και επιτυγχάνουν την απρόσκοπτη λειτουργία της ΜΕΚ [2]. Οι εκπεμπόμενοι ρύποι των ΜΕΚ  $H_2$  αν και θεωρητικά αναμένεται να είναι μηδενικοί, στην πραγματικότητα είναι απειροελάχιστοι σε σχέση με τους κινητήρες πετρελαίου και βενζίνης. Κατά την καύση του  $H_2$  παράγονται ορισμένες ποσότητες  $NO_x$  τα οποία οφείλονται στην καύση του  $H_2$ , παρουσία αέρα που περιέχει κυρίως  $N_2$ . Επίσης, στα καυσαέρια της ΜΕΚ παρουσιάζονται άκαυστοι υδρογονάνθρακες μαζί με αμελητέες ποσότητες μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα τα οποία οφείλονται στα κατάλοιπα του λιπαντικού που πάντα καταφέρνει να εισχωρήσει στο θάλαμο καύσης, κατά την λειτουργία του κινητήρα. Οι συγκεντρώσεις δε των  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $PM$ ,  $HC_s$ ,  $SO_2$

μειώνονται όπως προαναφέρθηκε λόγω του ότι το καύσιμο αυτό δεν περιέχει ποσοστά άνθρακα και θείου όπως τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα [45 - 47].

Παρόλα αυτά, το  $H_2$  μπορεί να καίγεται σε πολύ φτωχά μίγματα αέρα - καυσίμου με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των  $NO_x$  λόγω μειωμένων θερμοκρασιών στο θάλαμο καύσης [2]. Όμως τις πλείστες των περιπτώσεων, η συγκέντρωση των  $NO_x$  στην έξοδο των καυσαερίων μιας MEK  $H_2$  αυξάνεται σε σχέση με την αντίστοιχη MEK βενζίνης ή πετρελαίου. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν μερικοί παράγοντες που προκαλούν την αύξηση αυτή.

Τα μίγματα αέρα - υδρογόνου εξαιτίας της χαμηλότερης ενέργειας ανάφλεξης σε σχέση με τα μίγματα αέρα - βενζίνης και αέρα - πετρελαίου είναι πιο ευαίσθητα στην πυρανάφλεξη εξαιτίας των υπέρθερμων σημείων στο θάλαμο καύσης. Υπάρχουν διάφορα υπέρθερμα σημεία στο θάλαμο καύσης μιας MEK  $H_2$  τα οποία μπορούν να προκαλέσουν πυρανάφλεξη. Με τον όρο πυρανάφλεξη ορίζεται η μη αναμενόμενη ανάφλεξη του μίγματος στο θάλαμο καύσης, η οποία προκαλείται από θερμά-πυρακτωμένα σώματα όπως επικαθίσεις από λιπαντικά έλαια ή καύσιμο κοντά στα τοιχώματα του θαλάμου, καθώς και οι ίδιοι οι σπινθηριστές οι οποίοι εξαιτίας της ανεπαρκούς θερμικής αγωγιμότητας ή προβληματικής ψύξης υπερθερμαίνονται κατά τη λειτουργία του κινητήρα και αναφλέγουν το μίγμα πριν τη χρονικά ελεγχόμενη εκκένωση του σπινθηριστή. Επίσης, αν η απαγωγή της θερμότητας από τις βαλβίδες εξαγωγής είναι προβληματική τότε οι ίδιες οι βαλβίδες, οι οποίες ούτως ή άλλως αναπτύσσουν ψηλές θερμοκρασίες, μπορούν να προκαλέσουν πυρανάφλεξη. Έτσι, λόγω των παραπάνω αιτιών μπορεί να προκληθεί μια μη προγραμματισμένη ανάφλεξη πριν ή μετά την προγραμματισμένη, η οποία θα οδηγήσει στην προανάφλεξη ή μετανάφλεξη [48, 49].

Η πυρανάφλεξη μπορεί να είναι η αιτία πρόκλησης προανάφλεξης όπως αναφέρθηκε δηλαδή, πρωθύστερη ανάφλεξη του μίγματος κατά το χρόνο της συμπίεσης αρκετά πριν την άφιξη του πιστονιού στο άνω νεκρό σημείο (top dead centre) και την προγραμματισμένη ανάφλεξη του μίγματος πριν από την ηλεκτρική εκκένωση του σπινθηριστή. Η προανάφλεξη έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ιδιαίτερα ψηλών θερμοκρασιών στις επιφάνειες του θαλάμου καύσης και μπορεί να είναι η αιτία για σημαντικές φθορές στο χώρο της μηχανής, όπως φθορά των μετάλλων και καταστροφή των εμβόλων [2, 48].



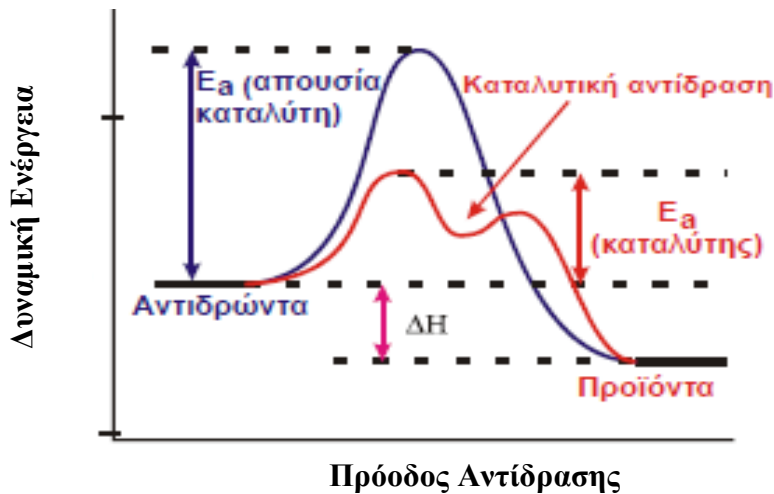
**Εικόνα 2.6:** Δημιουργία πυρανάφλεξης στη MEK και ακολούθως προανάφλεξη αν το μίγμα αναφλεγεί πριν την άφιξη του πιστονιού στο σημείο 1.

Η πυρανάφλεξη είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν κατά τη διαδικασία της προσαρμογής των MEK ούτως ώστε να καθίστανται ικανές να λειτουργούν με καύσιμο το  $H_2$ . Κι αυτό γιατί η ύπαρξη του φαινομένου της πυρανάφλεξης στους κινητήρες  $H_2$  όπως και στους κινητήρες βενζίνης και πετρελαίου, έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια ισχύος, την αργή λειτουργία καθώς και την υπερθέρμανση του κινητήρα. Ως εκ τούτου, οι θερμοκρασίες των καυσαερίων που παρατηρούνται στο τέλος της καύσης να είναι υψηλότερες σε MEK  $H_2$  σε σχέση με μια MEK η οποία χρησιμοποιεί ως καύσιμο βενζίνη ή πετρέλαιο. Έτσι, αναμένονται περισσότερες εκπομπές  $NO_x$  να εκλύονται στην ατμόσφαιρα από την καύση  $H_2$  σε αντίθεση με την καύση ορυκτών καυσίμων [2, 49 - 51].

Σε κάθε καύση στην οποία αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, μέρος του  $O_2$  και του  $N_2$  που αποτελούν τον ατμοσφαιρικό αέρα αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό  $NO$ . Στη συνέχεια, μέρος του  $NO$  αντιδρά με το οξυγόνο είτε στην εξαγωγή της μηχανής είτε στην ατμόσφαιρα (παρουσία ακτινοβολίας που προέρχεται από τον ήλιο) σχηματίζοντας  $NO_2$ . Όπως είναι αναμενόμενο, μεγαλύτερη συγκέντρωση  $NO_x$  ανιχνεύεται στις εκπομπές MEK  $H_2$  λόγω του ότι επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες στο θάλαμο καύσης σε σχέση με μια MEK η οποία τροφοδοτείται με συμβατικά καύσιμα.

Η συγκέντρωση των  $NO_x$  τα οποία εκπέμπονται κατά τις καύσεις μπορούν να μειωθούν με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών στην έξοδο των καυσαερίων της μηχανής.

Καταλύτης ορίζεται η χημική ουσία η οποία επιταχύνει το ρυθμό πραγματοποίησης μίας αντίδρασης και μπορεί να μεταβάλει το ρυθμό της μέχρι και  $10^{10}$  φορές. Οι καταλυτικές ουσίες δεν αλλοιώνονται ούτε αλλάζουν τη χημική ισορροπία της αντίδρασης που λαμβάνουν μέρος όπως προβλεπόταν μέσα από την θερμοδυναμική. Επίσης, η ενθαλπία ( $\Delta H$ ) της αντίδρασης που λαμβάνει μέρος ο καταλύτης δεν μεταβάλλεται όπως φαίνεται στο Γράφημα 2.1.

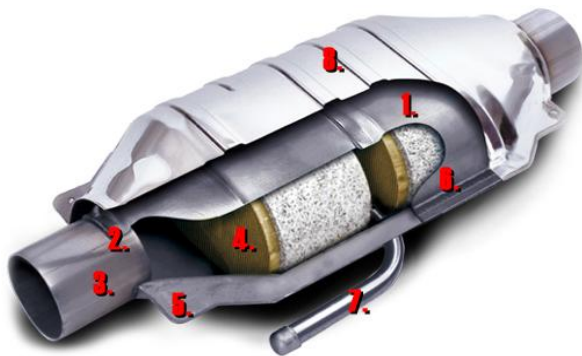


Γράφημα 2.1: Χρήση καταλύτη για μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης αντίδρασης, χωρίς τη μεταβολή της ενθαλπίας.

Υπάρχουν δύο είδη κατάλυσης όπου στην πρώτη περίπτωση ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τη χημική αντίδραση (ομογενής κατάλυση) και η δεύτερη περίπτωση κατάλυσης η ετερογενής όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεή φάση ενώ οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε υγρή ή αέρια φάση. Η κατάλυση επιδρά στην επιφάνεια του καταλύτη σε συγκεκριμένες θέσεις οι οποίες ονομάζονται δραστικές. Η δυσκολία διαχωρισμού αντιδρώντων και προϊόντων κατά τη χρήση των καταλυτών αποτελεί το κύριο μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης [52, 53].

Η χρήση των καταλυτών είναι αποτέλεσμα των αυστηρών προδιαγραφών όσον αφορά τα επιτρεπτά όρια εκπομπών των αερίων ρύπων καυσαερίου και των συνθηκών λειτουργίας της ΜΕΚ. Ο καταλυτικός μετατροπέας βρίσκεται τοποθετημένος αμέσως μετά την έξοδο των καυσαερίων από τη μηχανή και σε απόσταση τέτοια ώστε να προστατεύεται από τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες ( $600 - 800^{\circ}\text{C}$ ) που επικρατούν στη μηχανή και πρέπει να είναι αρκετά δραστικός σε συνθήκες λειτουργίας της μηχανής σε μεγάλες ταχύτητες όσο και αρκετά μετά από το ξεκίνημα της μηχανής [52, 54].

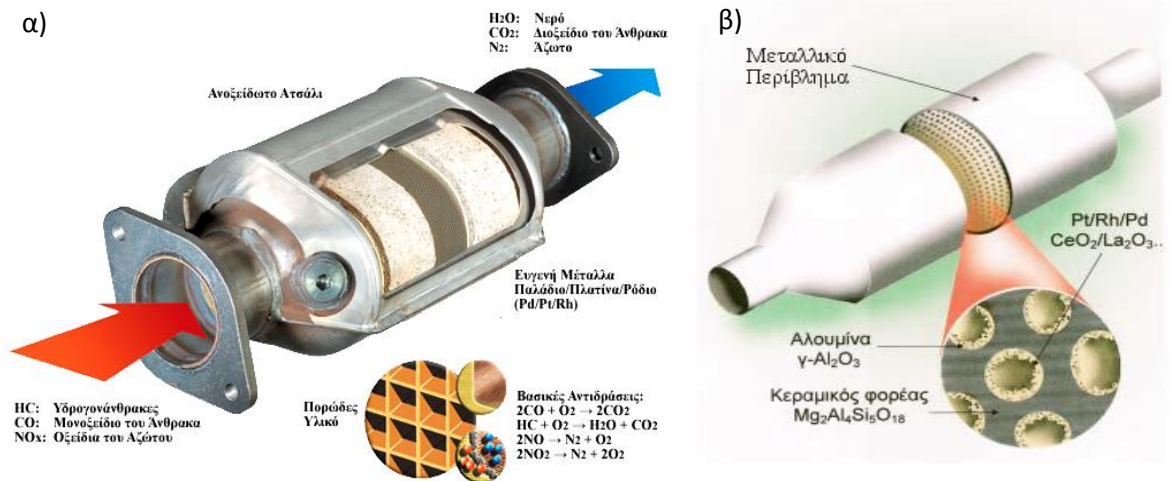
Τα βασικά μέρη του καταλυτικού μετατροπέα συνοψίζονται ως εξής: το μεταλλικό περίβλημα μέσα στο οποίο βρίσκεται ο κεραμικός μονόλιθος (συνήθως κορδιερίτης) διαμέσου του οποίου διέρχονται τα καυσαέρια που προκύπτουν από τις καύσεις. Ο κεραμικός μονόλιθος είναι ένα ιδιαίτερα ισχυρό και ανθεκτικό υλικό στις θερμοκρασιακές μεταβολές και στα χτυπήματα, με χαμηλό συντελεστή διαστολής. Η μεγάλη επιφάνεια που δημιουργείται από την κυψελωτή κατασκευή του (πορώδης κεραμικός φορέας με πόρους της τάξης 20,000 -30,000Å) επικαλύπτεται με ένα στρώμα γ-αλουμίνας όπου εναποτίθενται τα μέταλλα (συνήθως παλλάδιο (Pd), ρόδιο (Rh)) υπό μορφή μικρών κρυσταλλιτών. Η επικάλυψη του κεραμικού με αλουμίνα επιτυγχάνεται μέσω ενός υδατικού αιωρήματος. Τα καυσαέρια στη συνέχεια οξειδώνονται ή ανάγονται, με τη βοήθεια των «ευγενών μετάλλων» (ρόδιο (Rh), παλλάδιο (Pd) και πλατίνα (Pt)) (Εικόνα 2.8). Η υψηλή θερμοκρασία των καυσαερίων και η παρουσία των ευγενών μετάλλων που υπάρχουν μέσα στο πλέγμα διευκολύνουν την έναρξη ορισμένων χημικών αντιδράσεων με τις οποίες οι ρύποι (HC, NO<sub>x</sub>, CO) αντιδρούν με οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα ή μεταξύ τους και μετατρέπονται σε λιγότερο επικίνδυνες ουσίες [52 - 54].



1. Εσωτερικό περίβλημα
2. Ανοξειδωτή πυρίμαχη συγκόλληση
3. Σωλήνας εισόδου καυσαερίων
4. Κεραμική κυψέλη (κεραμικός μονόλιθος)
5. Εξωτερική συγκόλληση σώματος
6. Εσωτερική ραφή σώματος
7. Είσοδος οξυγόνου
8. Εξωτερικό περίβλημα

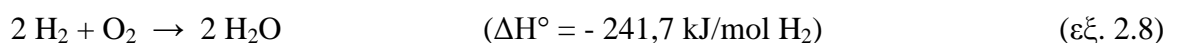
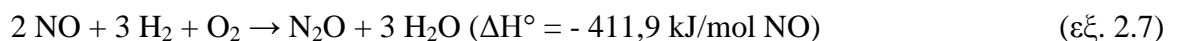
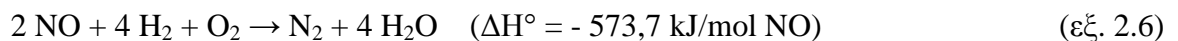
**Εικόνα 2.7: Μέρη του καταλυτικού φορέα.**

Συγκεκριμένα, η αντίδραση θερμικής διάσπασης του NO παρουσιάζει *πολύ μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης*,  $E = 364 \text{ kJ/mol}$ . Έτσι, για να υπάρξει η δυνατότητα αξιοποίησης αυτής της αντίδρασης θα πρέπει να μειωθεί αισθητά αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης γεγονός που επιτυγχάνεται με τη χρήση καταλύτη. Οι καταλύτες οι οποίοι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι οι καταλληλότεροι για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO<sub>x</sub> (Selective Catalytic Reduction - SCR) είναι: (α) στηριζόμενοι καταλύτες Pt (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/MgO-CeO<sub>2</sub>), (β) μεταλλοξειδία, και (γ) ζεόλιθοι [52]. Ως αναγωγικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο, η ουρία, η αμμωνία και οι υδρογονάνθρακες.

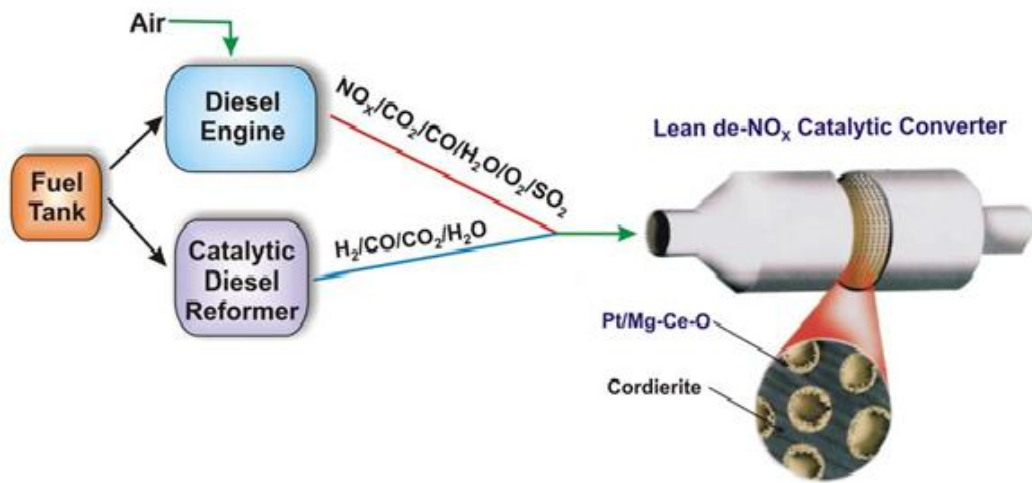


**Εικόνα 2.8:** α) Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα, β) Σύσταση του καταλυτικού μετατροπέα.

Όπως έχει προαναφερθεί σήμερα γίνονται σημαντικές τεχνολογικές προσπάθειες για τη χρήση του H<sub>2</sub> ως φορέα ενέργειας με στόχο την ανάπτυξη ενός σταθερού ενεργειακού συστήματος (Οικονομία Υδρογόνου) [53]. Μέχρι την πλήρη μετάβαση στην Οικονομία Υδρογόνου και την επίτευξη μηδενικών εκπομπών GHG, η ανάπτυξη μιας τεχνολογίας H<sub>2</sub>-SCR μπορεί να θεωρηθεί ως μια πολύ σημαντική και ελκυστική τεχνολογία de-NO<sub>x</sub> για αντικατάσταση της υπάρχουσας τεχνολογίας NH<sub>3</sub>-SCR η οποία παρουσιάζει αρκετά προβλήματα, όπως: (α) γρήγορη απενεργοποίηση του καταλύτη, (β) η διαχείριση των εκπομπών αμμωνίας που δεν αντιδρά, (γ) η δυσοσμία και οι επικαθήσεις σε εναλλάκτες θερμότητας διαβρωτικών υγρών σωματιδίων που δημιουργούνται πριν και μετά τον καταλυτικό αντιδραστήρα (όπως (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) και (δ) το υψηλό λειτουργικό κόστος. Το δίκτυο αντιδράσεων της H<sub>2</sub>-SCR για μείωση της συγκέντρωσης των NO<sub>x</sub> σε χαμηλές θερμοκρασίες (T<200°C) βασίζεται στις πιο κάτω τρεις κύριες εξώθερμες αντιδράσεις [52, 53]:

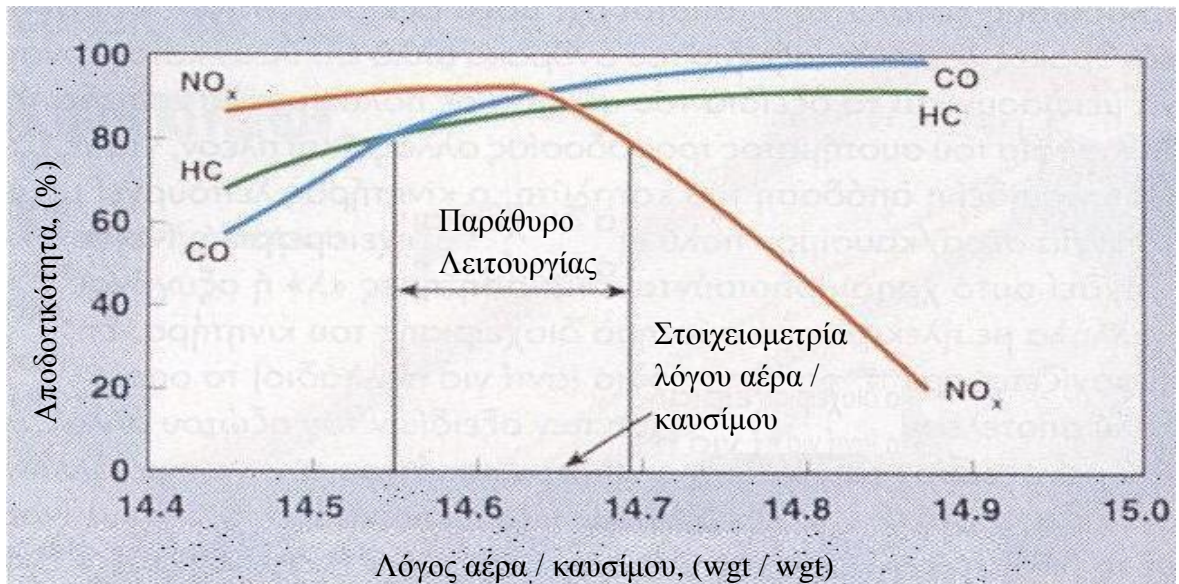


Η χρήση των μετάλλων Pt και Pd στον καταλύτη εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές μετατροπής του NO και εκλεκτικότητας σε N<sub>2</sub> σε T<200°C [52, 53].



Εικόνα 2.9: Απεικόνιση τεχνολογίας H<sub>2</sub> – SCR για μείωση των NO<sub>x</sub> στην έξοδο των καυσαερίων [50].

Το συμπέρασμα που απορρέει από τα πιο πάνω είναι ότι τα επίπεδα NO<sub>x</sub> στην εξαγωγή εξαρτώνται από το λόγο αέρα - καυσίμου. Έτσι μεταβάλλοντας το λόγο αέρα - καυσίμου και καταγράφοντας τη θερμοκρασία στο θάλαμο καύσης καθώς και τα επίπεδα των NO<sub>x</sub> είναι δυνατόν να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, εκείνες που ελαχιστοποιούν τις εκπομπές NO<sub>x</sub>.



Εικόνα 2.10: Μέγιστη απόδοση καταλυτικού μετατροπέα όταν το μίγμα αέρα / καυσίμου έχει στοιχειομετρική αναλογία 14,7:1.



Επίσης, οι εκπομπές των  $\text{NO}_x$  εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από το χρόνο της έγχυσης (χρόνος που απαιτείται για την εισαγωγή ποσότητας καυσίμου στο θάλαμο καύσης των κινητήρων) και την προπορεία του σπινθήρα (avans). Η προπορεία του σπινθήρα υπάρχει γιατί η καύση διαρκεί αρκετό χρονικό διάστημα, αναλόγως της ταχύτητας της καύσης, επειδή το μέτωπο της φλόγας θέλει κάποιο χρόνο για να εξαπλωθεί μέσα στο θάλαμο πρέπει ο σπινθήρας του αναφλεκτήρα να δημιουργηθεί πριν το έμβολο να φτάσει στο άνω νεκρό σημείο. Αυτό γίνεται αφού επιθυμείται η μέγιστη πίεση που προκύπτει από την καύση να εμφανιστεί λίγο μετά το άνω νεκρό σημείο. Οι παράγοντες αυτοί πρέπει να ρυθμίζονται ειδικά για κάθε κινητήρα  $\text{H}_2$ , με στόχο τη βέλτιστη απόδοση με την ελάχιστη δυνατή πρόκληση ρύπανσης. Μέσα από έρευνες έχει παρατηρηθεί ότι μια μικρή προπορεία σε σχέση με την προπορεία που οδηγεί σε μέγιστη απόδοση ή μέγιστο βαθμό απόδοσης μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές  $\text{NO}_x$ . Επίσης, η  $\text{MEK H}_2$  απαιτεί μικρότερη προπορεία ανάφλεξης σε σχέση με την αντίστοιχη  $\text{MEK}$  βενζίνης, ντίζελ αφού η ταχύτητα καύσης του  $\text{H}_2$  είναι μεγαλύτερη. Έτσι, λιγότερα  $\text{NO}_x$  παράγονται εφόσον δεν υπάρχει αρκετός διαθέσιμος χρόνος για το σχηματισμό τους. Όταν η προπορεία είναι υψηλή, τότε η πίεση που αναπτύσσεται στο θάλαμο καύσης κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης είναι μεγάλη λόγω αυξημένης θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει αφού το φαινόμενο της καύσης ξεκινά τη σωστή στιγμή, δηλαδή λίγο πριν το έμβολο φτάσει στο άνω νεκρό σημείο. Υπερβολική προπορεία ανάφλεξης θα προκαλέσει αυταναφλέξεις και χαμηλή προπορεία όπου θα είναι η αιτία για τη δημιουργία ανεπαρκούς πίεσης στο θάλαμο καύσης. Η καθυστέρηση έναρξης της έγχυσης προκαλεί ατελή καύση, μείωση της απόδοσης καύσης των καυσίμων και την αύξηση της παραγωγής καυσαερίων, που περιέχουν ένα σημαντικό ποσό σωματιδίων και άκαυστων υδρογονανθράκων [2, 50].

Ο βαθμός συμπίεσης του μίγματος αέρα – καυσίμου αποτελεί ακόμα μια παράμετρο λειτουργίας του κινητήρα από την οποία εξαρτάται η συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  στην εξαγωγή. Ο μεγάλος βαθμός συμπίεσης συνεπάγεται υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες στο θάλαμο καύσης και επομένως μεγαλύτερες συγκεντρώσεις  $\text{NO}_x$  [2]. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι  $\text{MEK H}_2$  να σχεδιάζονται και να ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε οι συγκεντρώσεις του καυσαερίου αυτού που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα να μειώνονται κατά μεγάλο βαθμό.

Επιπλέον, η μεγάλη ταχύτητα διάχυσης είναι μια ακόμη ιδιότητα του  $\text{H}_2$  που έχει σημαντική επίδραση στις εκπομπές των  $\text{NO}_x$ . Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει την καλύτερη

ομοιογενοποίηση του μίγματος  $O_2 - H_2$  χωρίς το τεχνικό σχεδιασμό του θάλαμο καύσης για ομοιογενοποίηση του μίγματος, που συνηθίζεται στους υπόλοιπους κινητήρες άλλων καυσίμων, για την ενίσχυση της τυρβώδους ροής και την ομοιογενοποίηση του μίγματος. Έτσι, η τυρβώδης ροή περιορίζεται σημαντικά και επιτυγχάνονται χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης στο θάλαμο καύσης με συνεπακόλουθη μείωση των εκπομπών  $NO_x$  [2, 50].

Τέλος, η επιλογή του  $H_2$  ως καύσιμο σε υγρή μορφή (κρυογονικό υγρό) συμβάλλει στη διατήρηση του μίγματος στην εισαγωγή σε χαμηλή θερμοκρασία και κατ' επέκταση στην επίτευξη σχετικά χαμηλών μέγιστων θερμοκρασιών καύσης στη μηχανή, με αποτέλεσμα η παραγωγή των  $NO_x$  κατά τη καύση να είναι σε πιο μικρές συγκεντρώσεις [2].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι κάθε παράμετρος λειτουργίας του κινητήρα, όπως για παράδειγμα ο βαθμός συμπίεσης, που επηρεάζει αυξητικά ή μειωτικά τις θερμοκρασίες του θαλάμου καύσης, επηρεάζει και τη συγκέντρωση των παραγόμενων  $NO_x$ . Έτσι, πρέπει όλες αυτές οι παράμετροι να ελέγχονται τακτικά κατά την καύση του  $H_2$  για να επιβεβαιώνεται η ομαλή λειτουργία της ΜΕΚ και με όσο το δυνατό λιγότερες ποσότητες αερίων να επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα.

Με βάση τα προαναφερθέντα, γίνονται εύκολα κατανοητοί οι λόγοι για τους οποίους όλες οι προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην εξεύρεση ενός πιο καθαρού καυσίμου. Το  $H_2$  είναι το πλέον υποσχόμενο από όλα τα καύσιμα εφόσον από το μόριό του απουσιάζουν εντελώς τα άτομα άνθρακα και θείου με αποτέλεσμα από την καύση του να παράγονται μόνο υδρατμοί ( $H_2O_{(g)}$ ) και  $NO_x$ . Παρόλα αυτά, υπάρχουν τεχνικές που μπορούν να εφαρμοστούν έτσι ώστε να μειωθούν και οι συγκεντρώσεις των  $NO_x$ , όπως αναφέρθηκε πιο πάνω ούτως ώστε το  $H_2$  να κερδίσει περισσότερο έδαφος ως καύσιμο.

### **2.3.1 Παράρτημα VI της Διεθνούς Σύμβασης MARPOL 73/78 – Κανονισμοί για την Πρόληψη της Ρύπανσης του Αέρα από Πλοία**

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα παγκόσμιας κλίμακας του οποίου οι αρνητικές συνέπειες είναι εμφανείς ιδιαίτερα στις μέρες μας. Συγκεκριμένα, τα GHG όπως το  $CO_2$  που εκπέμπονται από τα πλοία συντελούν αρνητικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, ατμοσφαιρικοί ρύποι όπως το  $SO_2$ ,  $NO_x$ , τα PM και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), επηρεάζουν αρνητικά τόσο το περιβάλλον όσο και την υγεία του ανθρώπου. Για τη μείωση των εκπομπών από τα πλοία έχουν θεσπιστεί κανονισμοί

στο Παράρτημα VI της Διεθνούς Σύμβασης MARPOL (Marine Pollution) 73/78 οι οποίοι τροποποιούνται συνεχώς, καθώς και διάφορες οδηγίες και κανονισμοί από πλευράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Βέβαια, δεν είναι μόνο οι κανονισμοί που συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών από τα πλοία, υπάρχουν και ορισμένες τεχνολογίες και μέθοδοι που συντελούν σε αυτό. Οι νέες θαλάσσιες οδοί, η αύξηση της στάθμης της θάλασσας, η αύξηση της θερμοκρασίας, η ένταση των ανέμων είναι μερικές από τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής που έχουν άμεσο αντίκτυπο στη ναυτιλία. Γίνεται επίσης εύκολα αντιληπτό ότι παρουσιάζεται μια σημαντική επίδραση της ναυτιλίας στην κλιματική αλλαγή αλλά ταυτόχρονα ισχύει και το αντίθετο.

Στο πλαίσιο του νέου πρωτοκόλλου στη Σύμβαση MARPOL 73/78, ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO - International Maritime Organization) ενέκρινε το 1997 το Παράρτημα VI που έχει τεθεί σε ισχύ από τις 19 Μαΐου του 2005. Τον Οκτώβριο του 2008 η Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC – Marine Environmental Protection Committee) του IMO ενέκρινε τις προτεινόμενες τροποποιήσεις στη Δ.Σ. MARPOL Παράρτημα VI σχετικά με τους κανονισμούς για τη μείωση των επιβλαβών εκπομπών από τα πλοία.

Στο εν λόγω Παράρτημα θεσπίζονται ενιαίοι κανονισμοί που στοχεύουν στη λήψη συγκεκριμένων μέτρων για τον έλεγχο και την πρόληψη της ρύπανσης του αέρα από τα πλοία. Ειδικότερα, μεταξύ των λοιπών απαιτήσεων, περιλαμβάνονται ρυθμίσεις, υπό τη μορφή κανονισμών, με τις οποίες καθορίζονται οι επιτρεπόμενες περιεκτικότητες σε θείο του καυσίμου πετρελαίου που χρησιμοποιούν τα πλοία, τα επίπεδα εκπομπών NO<sub>x</sub> που παράγονται από τους πετρελαιοκινητήρες των πλοίων καθώς και τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν σε λιμάνια και τερματικούς σταθμούς για την υποδοχή δεξαμενοπλοίων στα οποία μπορεί να απαιτηθεί η ύπαρξη συστημάτων ελέγχου εκπομπών VOCs.

Σύμφωνα με το Νόμο αυτό, ως «εκπομπή» νοείται οποιαδήποτε απελευθέρωση ουσιών από πλοία στον αέρα ή στη θάλασσα, που υπόκειται σε έλεγχο από το Παράρτημα VI της Διεθνούς Σύμβασης MARPOL 73/78. Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη αναφορά σε κάποιες από τις απαιτήσεις που πρέπει να ακολουθούνται για τον έλεγχο και τον περιορισμό των εκπομπών αυτών.

### **A) Οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) – Κανονισμός 13**

Ο Κανονισμός αυτός εφαρμόζεται σε κάθε πετρελαιοκινητήρα με ισχύ μεγαλύτερη από 130 KW, ο οποίος εγκαθίσταται σε ένα πλοίο το οποίο κατασκευάστηκε μετά την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2000 και για κάθε πετρελαιοκινητήρα που υπόκειται σε τροποποιήσεις ευρείας έκτασης μετά την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2000. Ο Κανονισμός αυτός δεν εφαρμόζεται σε πετρελαιοκινητήρες έκτακτης ανάγκης (ηλεκτρογεννήτριες), μηχανές πρόωσης σωσίβιων λέμβων και σε οποιαδήποτε συσκευή ή εξοπλισμό που χρησιμοποιείται αποκλειστικά σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.

Η λειτουργία κάθε πετρελαιοκινητήρα επιτρέπεται εφόσον οι εκπομπές NO<sub>x</sub> βρίσκονται μεταξύ των ακόλουθων ορίων:

- 17,0 g/kWh για στροφές μηχανής μικρότερες από 130 rpm
- $45,0 \times n^{-0,2}$  g/kWh όταν το n είναι μεγαλύτερο ή ίσο με 130 αλλά μικρότερο από 2000 rpm
- 9,8 g/kWh για στροφές μηχανής ίσες ή μεγαλύτερες από 2000 rpm,

όπου n = η ονομαστική ταχύτητα της μηχανής (περιστροφές στροφαλοφόρου άξονα ανά λεπτό).

Η λειτουργία ενός πετρελαιοκινητήρα επιτρέπεται επίσης όταν στο συγκεκριμένο πλοίο λειτουργεί ένα σύστημα καθαρισμού καυσαερίων εγκεκριμένο σύμφωνα με τον Τεχνικό Κώδικα NO<sub>x</sub> ή εφαρμόζεται οποιαδήποτε άλλη ισοδύναμη μέθοδος εγκεκριμένη από τον Διεθνές Ναυτιλιακό Οργανισμό, για τη μείωση των εκπομπών NO<sub>x</sub> στο πλοίο, τουλάχιστον μέχρι τα όρια που προαναφέρθηκαν.

#### Οι κανονισμοί NO<sub>x</sub> για τις νέες μηχανές

Η ΜΕΡC του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού συμφώνησε με τις τροποποιήσεις που επιβεβαιώνουν την προτεινόμενη δομή τριών επιπέδων για τις νέες μηχανές, οι οποίες θα καθόριζαν τα σταδιακά αυξανόμενης αυστηρότητας όρια εκπομπής NO<sub>x</sub> για τις νέες μηχανές ανάλογα με την ημερομηνία εγκατάστασής τους.

Η σειρά I ισχύει για πετρελαιοκινητήρα που εγκαθίσταται σε σκάφος που κατασκευάζεται από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2000 και πριν από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2011 και αντιπροσωπεύει τα πρότυπα 17 g/kWh που ορίζονται στο παράρτημα VI (Πίνακας 2.2).

Για τη σειρά II, τα επίπεδα εκπομπών NO<sub>x</sub> τα οποία εκπέμπονται από ένα πετρελαιοκινητήρα που εγκαθίσταται σε σκάφος που κατασκευάζεται από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2011 θα μειώνονταν σε 14,4 g/kWh (Πίνακας 2.2).

Για τη σειρά III, τα επίπεδα εκπομπών NO<sub>x</sub> για πετρελαιοκινητήρα που εγκαθίσταται σε σκάφος που κατασκευάζεται από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2016 θα είναι μειωμένα στα 3,4 g/kWh, όταν το πλοίο κινείται σε μια προκαθορισμένη περιοχή ελέγχου εκπομπής. Πέρα από αυτή την περιοχή ελέγχου εκπομπής, θα ισχύει το όριο της σειράς II (Πίνακας 2.2).

**Πίνακας 2.2:** Όρια εκπομπών οξειδίων του αζώτου στις νέες μηχανές πλοίων, σύμφωνα με την Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC) του Διεθνούς Οργανισμού Ναυτιλίας (IMO) [55].

RPM	ΕΚΠΟΜΠΕΣ NO <sub>x</sub> (g/kWh)			ΜΕΙΩΣΗ NO <sub>x</sub> ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΣΕΙΡΑ I
	< 130	130 ≤ n < 2000	≥ 2000	
<b>Σειρά I</b>	17,0	45*n <sup>(-0.2)</sup>	9,8	Τρέχον
<b>Σειρά II</b>	14,4	44*n <sup>(-0.23)</sup>	7,7	15,5% - 21,8%
<b>Σειρά III</b>	3,4	9*n <sup>(-0.2)</sup>	2,0	80%

Με τις τροποποιήσεις στις νομοθεσίες που αφορούν τις αέριες εκπομπές ρύπων από τη ναυτιλία γίνεται αντιληπτό ότι τα όρια εκπομπών NO<sub>x</sub> από τα πλοία αρχίζουν σταδιακά να μειώνονται. Ως αποτέλεσμα, τα περιβαλλοντικά προβλήματα που οφείλονται στις ναυτιλιακές εκπομπές ελαχιστοποιούνται. Επίσης, σημαντική διαπίστωση είναι το ότι όσο πιο καινούργια είναι μια μηχανή τόσο πιο αυστηρά όρια που αφορούν τις αέριες εκπομπές επιβάλλονται σε αυτή.

#### Όρια NO<sub>x</sub> για τις υπάρχουσες μηχανές

Η MEPC έχει καταλήξει στο όριο εκπομπών NO<sub>x</sub> στα 17,0 g/kWh για πετρελαιοκινητήρες με ισχύ μεγαλύτερη από 5.000 kW και εκτόπισμα ανά κύλινδρο 90 λίτρα ή περισσότερο, που εγκαταστάθηκαν σε πλοία κατασκευής από 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 1990 μέχρι την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2000.

#### **B) Οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>) – Κανονισμός 14**

Ο κανονισμός αυτός εφαρμόζεται σε όλα τα πλοία ανεξαρτήτως μεγέθους και καθορίζεται ως ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε θείο, οποιουδήποτε καύσιμου πετρελαίου το 3,5%

κατ' όγκο. Μετά από τις τροποποιήσεις που έγιναν τα όρια εκπομπών SO<sub>x</sub> έχουν μειωθεί σημαντικά, με το παγκόσμιο όριο του θείου να μειώνεται αρχικά σε 3,5% (από το τρέχον επιτρεπόμενο όριο 4,5%), από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2012 και έπειτα σταδιακά σε 0,50%, από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2020, υπό τον όρο ότι μια μελέτη σκοπιμότητας (feasibility study) θα έχει ολοκληρωθεί το αργότερο έως το 2018.

Από την 1<sup>η</sup> Μαρτίου 2010 τα εφαρμόσιμα όρια στις περιοχές ελέγχου εκπομπής θείου (SECAs – SO<sub>x</sub> Emission Control Areas) μειώθηκαν στο 1,00%, (από το τρέχον επιτρεπόμενο όριο των 1,50 %) και στο 0,10%, από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2015. Επί του παρόντος, ως περιοχές SECAs έχουν καθορισθεί, η Βαλτική θάλασσα, η Βόρεια Θάλασσα και το Στενό της Μάγχης.

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο μπορεί να υπερβαίνει το 1,5% κατ' όγκο εφόσον υπάρχει σύστημα καθαρισμού καυσαερίων που εφαρμόζεται στη μηχανή του πλοίου εγκεκριμένο από τον Διεθνές Ναυτιλιακό Οργανισμό συμπεριλαμβανομένων των κύριων ή βοηθητικών μηχανών πρόωσης, για τη μείωση των ολικών εκπομπών SO<sub>x</sub>. Οι συνολικές εκπομπές SO<sub>x</sub> δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 6,0 gSO<sub>x</sub>/kWh ή όταν εφαρμόζεται οποιαδήποτε άλλη ισοδύναμη τεχνολογική μέθοδος για τον περιορισμό των εκπομπών SO<sub>x</sub>, εντός των παραπάνω ορίων.

### **Γ) Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs) – Κανονισμός 15**

Ο κανονισμός που αφορά τις VOCs βρίσκει εφαρμογή σε όλα τα δεξαμενόπλοια ανεξαρτήτως μεγέθους που κατευθύνονται προς φορτοεκφόρτωση. Επίσης, εφαρμόζεται σε λιμάνια και τερματικούς σταθμούς στους οποίους οι εκπομπές VOCs αποτελούν αντικείμενο ρύθμισης.

Σε αυτό το μέρος του εν λόγω Πρωτοκόλλου θα πρέπει να διασφαλίζεται ότι στα λιμάνια και στους τερματικούς σταθμούς στους οποίους ισχύουν ειδικά μέτρα για τις εκπομπές VOCs, διατίθενται συστήματα ελέγχου των ατμών συγκεκριμένων πτητικών φορτίων, που λειτουργούν με ασφάλεια και χωρίς να προκαλούν αδικαιολόγητη καθυστέρηση στα δεξαμενόπλοια.

Σημειώνεται ότι για τα υγραεριοφόρα δεξαμενόπλοια ο Κανονισμός αυτός εφαρμόζεται μόνον όταν ο τύπος φόρτωσης και τα συστήματα εγκλωβισμού επιτρέπουν την κατακράτηση ατμών VOCs που δεν περιέχουν μεθάνιο πάνω στο πλοίο ή την ασφαλή επιστροφή τους στην ξηρά.

### **Δ) Αέρια θερμοκηπίου (Greenhouse Gases)**

Τον Οκτώβριο του 2008 στα πλαίσια των τροποποιήσεων του Παραρτήματος VI της Δ.Σ. MARPOL 73/78 η MEPC του IMO συζήτησε την εφαρμογή μέτρων για τον περιορισμό και τη μείωση των αερίων θερμοκηπίου από τα πλοία. Η Επιτροπή έλαβε πληροφορίες για τις εκπομπές GHG από τα σκάφη. Η προκύπτουσα εκτίμηση για το 2007 από τον IMO όσον αφορά τις εκπομπές του CO<sub>2</sub> από τη διεθνή ναυτιλία ανέρχεται σε 843 εκατομμύρια τόνους, δηλ το 2,7% των παγκόσμιων εκπομπών του CO<sub>2</sub>, σε σύγκριση με την εκτίμηση 1,8% σε ανάλογη μελέτη του IMO το 2000. Η εκτίμηση που έγινε για τις μελλοντικές εκπομπές από τη διεθνή ναυτιλία όπως περιγράφηκαν από τη Διακυβερνητική Επιτροπή για τις Κλιματικές Αλλαγές (IPCC) και ελλείψει κανονισμών σχετικά με τις εκπομπές του CO<sub>2</sub> από τα σκάφη, είναι η περαιτέρω αύξηση κατά ένα συντελεστή 2,4 έως 3 φορές περισσότερο μέχρι το 2050. Για το 2020, το σενάριο προβλέπει τις αυξήσεις να κυμαίνονται κατά ένα συντελεστή από 1,1 έως 1,3 [55 - 57].

Από τα πιο πάνω στατιστικά στοιχεία και μέσα από συστηματικές μελέτες εξάγεται το συμπέρασμα ότι θα πρέπει να ληφθούν αυστηρά μέτρα για τη μείωση των GHG με απώτερο στόχο την άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής. Τα αέρια αυτά είναι σημαντικό να μειωθούν γιατί δημιουργούν μια πληθώρα περιβαλλοντικών προβλημάτων. Συγκεκριμένα, ο τομέας της ναυτιλίας ευθύνεται για ένα μεγάλο μέρος των αερίων ρύπων που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα η λήψη δραστικών μέρων να είναι επιτακτική.

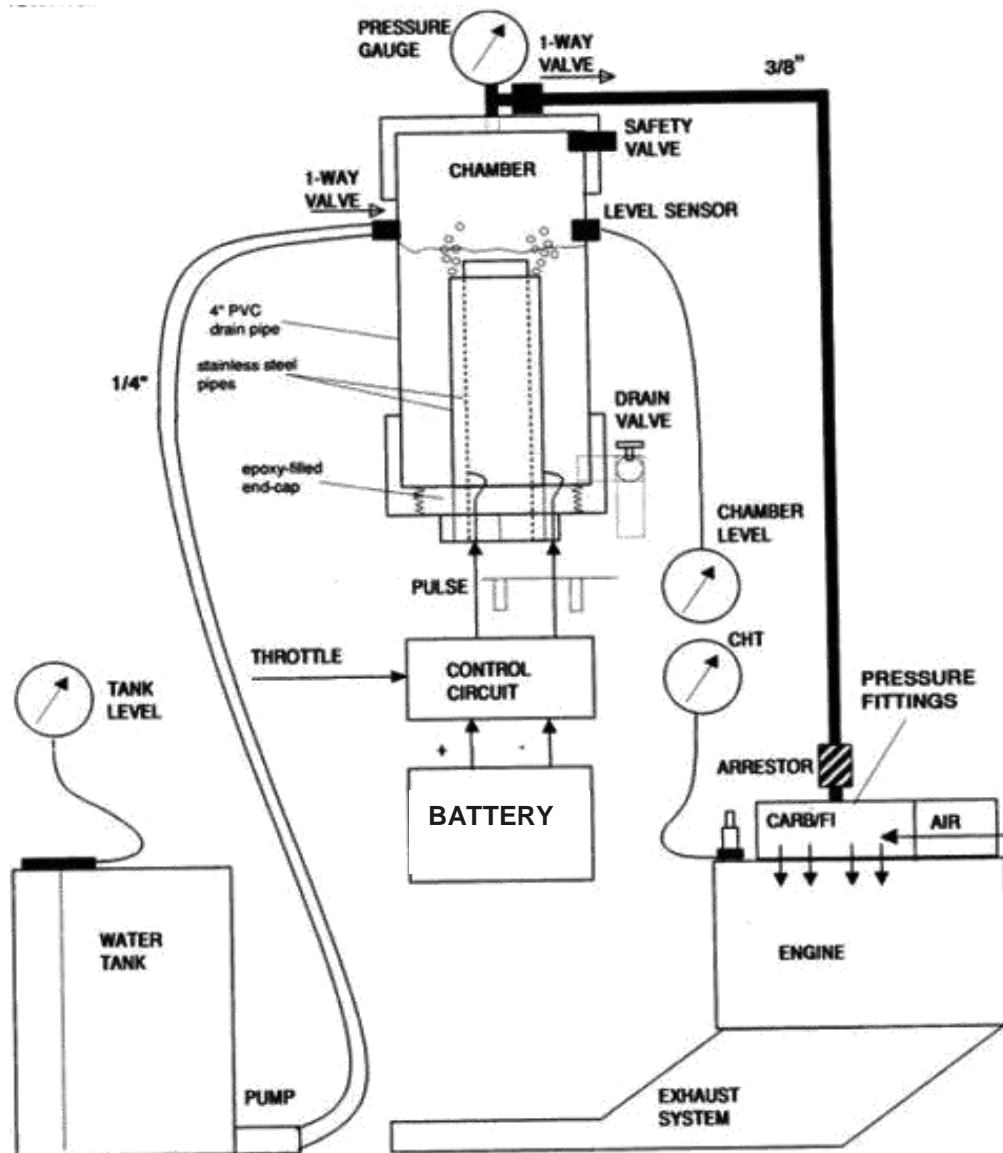
### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η παρούσα Π.Δ. καταπιάνεται με τη χρήση του  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου σε ΜΕΚ. Τα πειράματα για την ολοκλήρωση της Π.Δ. αρχικά είχαν σχεδιαστεί να πραγματοποιηθούν σε πραγματική μηχανή πλοίου ή σε ηλεκτρογεννήτρια πλοίου που βρίσκεται στο Νέο Λιμάνι Λεμεσού. Παρόλα αυτά, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρογεννήτρια και καυστήρα που βρίσκονται σε σταθερά (επίγεια) σημεία, σε καυστήρα καθαριστηρίου ρούχων για παραγωγή του απαιτούμενου ατμού και περεταίρω χρήση του στις διάφορες παραγωγικές διεργασίες (Κεφάλαιο 4). Με την καύση του  $H_2$  στην ηλεκτρογεννήτρια παράγεται η απαιτούμενη ενέργεια για τις διάφορες διεργασίες του καθαριστηρίου. Ο λόγος για τον οποίο τα πειράματα δεν έγιναν σε πραγματική μηχανή πλοίου είναι γιατί το πλοίο που επρόκειτο να εγκαταστήσει τη συσκευή ηλεκτρόλυσης για παραγωγή του  $H_2$  και χρήση του ως πρόσθετο καυσίμο, θα έπρεπε πρώτα να αποκτήσει την ανάλογη άδεια ασφαλείας για εγκατάσταση της συσκευής. Το πλοίο ως κινητή μονάδα πρέπει να προσκομίσει αυτή την άδεια για την ασφάλειά του. Για να δοθεί η άδεια ασφαλείας για εγκατάσταση συσκευής ηλεκτρόλυσης στο πλοίο χρειάζεται αρκετό χρονικό διάστημα λόγω γραφειοκρατικών διαδικασιών και διεξαγωγή ερευνών που καθυστερούν αρκετά. Έτσι, αποφασίστηκε να γίνει χρήση του  $H_2$  σε σταθερά σημεία παραγωγής ενέργειας που δεν τίθεται πρόβλημα ελέγχου όσον αφορά την ασφάλειά του κατά τη διάρκεια της χρήσης του, με απώτερο σκοπό τη χρήση του στα πλοία. Έχοντας τα αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε επίγεια σημεία μπορούν να προβλεφτούν και τα αναμενόμενα αποτελέσματα όταν το  $H_2$  χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε πλοία, αφού η ηλεκτρογεννήτρια που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα δεν διαφέρει από αυτήν που βρίσκεται ήδη εγκατεστημένη στο πλοίο. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπο για μεταγενέστερη χρήση του  $H_2$  στη ναυσιπλοΐα.

Για την παραγωγή του  $H_2$  και στη συνέχεια τη χρήση του σε ΜΕΚ, αρχικά κατασκευάστηκε η συσκευή ηλεκτρόλυσης. Στη συσκευή ηλεκτρόλυσης όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2.1 πραγματοποιείται διάσπαση του  $H_2O$  με κατανάλωση της απαιτούμενης ενέργειας για παραγωγή  $H_2$  και ταυτόχρονη παραγωγή  $O_2$ . Η απαιτούμενη ενέργεια τροφοδοτείται από ένα μετατροπέα ρεύματος (inverter) ο οποίος λαμβάνει ηλεκτρική ενέργεια και τη μετατρέπει στη συνέχεια σε τάση ρεύματος που απαιτείται για τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία



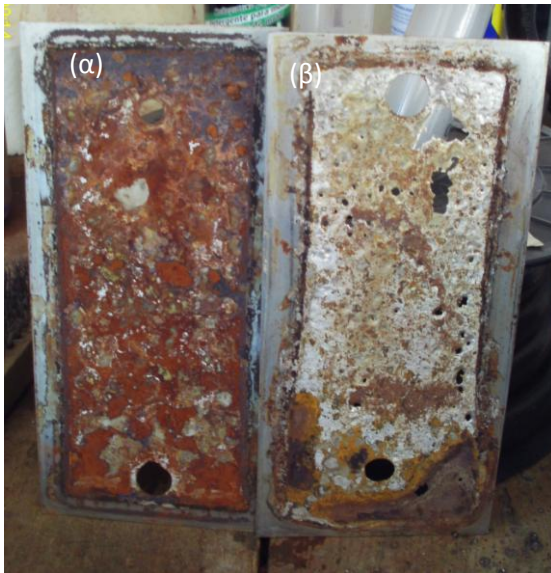
ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή  $H_2$  και η διοχέτευση του σε ΜΕΚ όπως αυτή εφαρμόστηκε στα πλαίσια της παρούσας Π.Δ.



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης για παραγωγή  $H_2$  και η διοχέτευσή του σε ΜΕΚ όπως πραγματοποιήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων της Π.Δ.

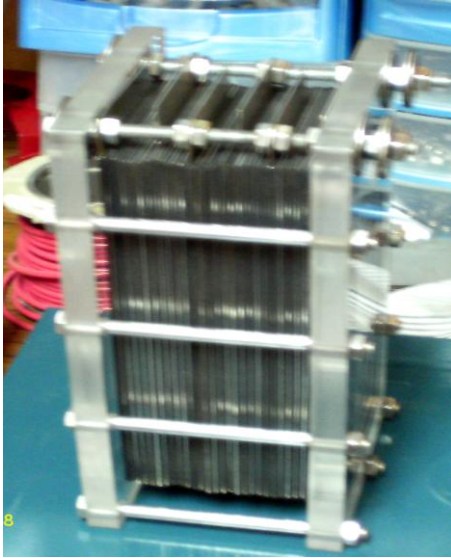
Η συσκευή ηλεκτρόλυσης αποτελείται από ηλεκτρολυτικά κελία τα οποία τοποθετούνται σε σειρά όπου το  $H_2O$  εισέρχεται μέσα από αυτά και διασπάται. Μέσα στα ηλεκτρολυτικά κελία περιέχονται πλάκες ο αριθμός των οποίων καθορίζεται από τις ανάγκες για παραγωγή  $H_2$ . Χρήση μεγάλου αριθμού πλακών συνεπάγεται μεγαλύτερη παραγωγή  $H_2$ . Οι πλάκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα (stainless steel) λόγω του ότι είναι ανθεκτικός με αποτέλεσμα να έχει μεγάλο χρόνο λειτουργίας. Επίσης, θα μπορούσαν να κατασκευάζονταν από τιτάνιο το οποίο είναι πιο

ανθεκτικό από τον ανοξειδωτο χάλυβα, αλλά λόγω του υψηλού κόστους του προτιμήθηκε η χρήση ανοξειδωτου χάλυβα. Οι πλάκες που χρησιμοποιούνται στη συσκευή ηλεκτρόλυσης φθείρονται με την πάροδο του χρόνου λόγω των ιόντων από τον ηλεκτρολύτη κατά την παραγωγή ρεύματος για τη διάσπαση του  $H_2O$  (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2: Πλάκες κατασκευασμένες από ανοξειδωτο χάλυβα. Όπου: α) πλάκα μετά από 3 χρόνια λειτουργίας, β) πλάκα μετά από 1 χρόνο λειτουργίας.

Οι πλάκες που είναι τοποθετημένες στο κελί ηλεκτρόλυσης διαχωρίζονται μεταξύ τους με ελαστικό έλασμα κατασκευασμένο από καουτσούκ για να μην υπάρχει επαφή μεταξύ τους και να υπερθερμαίνονται. Επίσης, αν οι πλάκες ήταν ενωμένες θα θεωρούνταν ως μια πλάκα έτσι η παραγωγή του  $H_2$  θα ήταν μικρότερη. Για τον υπολογισμό του βέλτιστου αριθμού τους που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή της επιθυμητής ποσότητας  $H_2$  που εξέρχεται από τη συσκευή, όταν κατασκευαστεί η συσκευή ηλεκτρόλυσης και πριν από την εγκατάστασή της στη ΜΕΚ μετριέται με ροόμετρο η ροή παραγωγής  $H_2$  και  $O_2$  (L/min) στην έξοδο και ανάλογα με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται κρίνεται ο ανάλογος αριθμός των πλακών. Το ελαστικό που τοποθετείται ανάμεσα στις πλάκες καλύπτει μικρή επιφάνεια της πλάκας έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η ηλεκτρόλυση σε όσο το δυνατό μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας της πλάκας με αποτέλεσμα η απόδοση της συσκευής ηλεκτρόλυσης να είναι μεγαλύτερη.



**Εικόνα 3.3:** Το κελί ηλεκτρόλυσης που τοποθετήθηκε στη συσκευή ηλεκτρόλυσης με τις πλάκες στο εσωτερικό του και τα ελαστικά διαχωριστικά ανάμεσά τους.

Η συσκευή ηλεκτρόλυσης επίσης διαθέτει ένα δοχείο που περιέχει αποσταγμένο νερό από το οποίο εξέρχεται και οδηγείται στα ηλεκτρολυτικά κελιά με τη βοήθεια σωληνώσεων όπου γίνεται η διάσπασή του σε  $O_2$  και  $H_2$ . Τα δυο αυτά αέρια παράγονται ταυτόχρονα και μεταφέρονται στη μηχανή για καύση, αφού η παρουσία  $O_2$  αποτελεί προϋπόθεση για την πραγματοποίηση της καύσης.

Για την πραγματοποίηση της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης απαιτείται η χρησιμοποίηση ηλεκτρολύτη. Στα πλαίσια της παρούσας Π.Δ. ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν είναι το υδροξείδιο του καλίου ( $KOH$ ). Ο ηλεκτρολύτης διαλύεται μέσα στο αποσταγμένο νερό καθιστώντας το ηλεκτρικά αγωγίμο. Αφού το διάλυμα αυτό περάσει μέσα από τα κελιά ηλεκτρόλυσης της συσκευής επιτυγχάνεται πιο εύκολα η διάσπασή του  $H_2O$ . Το καφέ χρώμα που παρουσιάζεται να έχει το νερό (βλέπε Εικόνα 3.4) οφείλεται στον ηλεκτρολύτη που προστίθεται σε αυτό. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο ηλεκτρολύτης δεν μεταφέρεται με το αέριο που εξέρχεται της συσκευής και έτσι δεν οδηγείται στη μηχανή. Ως εκ τούτου, δεν μπορεί να δημιουργήσει οποιοδήποτε πρόβλημα στη ΜΕΚ που τροφοδοτείται με αέριο μίγμα  $H_2$  και  $O_2$ .

Στην Εικόνα 3.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία εγκαταστάθηκε στον καυστήρα, ενώ στις Εικόνες 3.5 και 3.6 παρουσιάζεται η συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία εγκαταστάθηκε στην ηλεκτρογεννήτρια.



Εικόνα 3.4: Συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία κατασκευάστηκε και εγκαταστάθηκε με το δοχείο που περιέχει το αποσταγμένο νερό με τον ηλεκτρολύτη στο πάνω μέρος της.

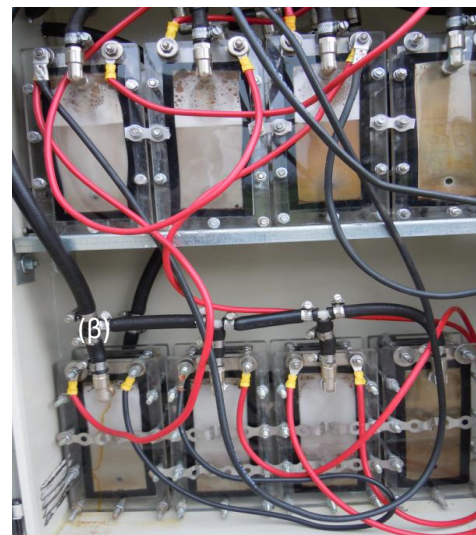


Εικόνα 3.5: Συσκευή ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή  $H_2$ . Όπου: α) κελιά ηλεκτρόλυσης με το νερό να διέρχεται μέσα από αυτά, β) μετατροπείας ηλεκτρικού ρεύματος και γ) δοχεία αποθήκευσης αποσταγμένου νερού που είναι τοποθετημένα στο πίσω μέρος της συσκευής.

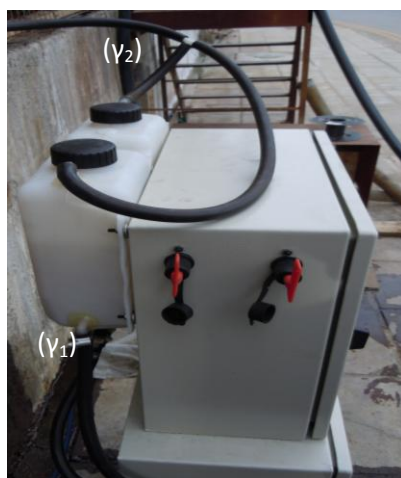
Η διαδικασία παραγωγής του  $H_2$  και η τροφοδότησή του στη ΜΕΚ είτε της ηλεκτρογεννήτριας είτε του καυστήρα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6 έχει ως εξής: Ο μετατροπέας ( $\alpha_1$ ) τροφοδοτεί με ρεύμα καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας τη συσκευή ηλεκτρόλυσης ( $\alpha_2$ ). Ακολουθώντας, το νερό μαζί με τον ηλεκτρολύτη διοχετεύονται από το δοχείο που είναι αποθηκευμένα ( $\gamma$ ) μέσω σωληνώσεων προς τα κελιά ηλεκτρόλυσης ( $\beta$ ) όπου με τροφοδότηση με ηλεκτρισμό πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση. Ο σωλήνας που περιέχει το μίγμα  $H_2$  και  $O_2$  που παράγονται με την ηλεκτρόλυση περνάει πάλι από το δοχείο αποθήκευσης του νερού έτσι ώστε να αποφεύγεται η επέκταση τυχόν φωτιάς στη μηχανή, αλλά να παραμείνει στη συσκευή ηλεκτρόλυσης ( $\gamma_1$ ). Το αέριο μίγμα που εξέρχεται από τη δεξαμενή με το  $H_2O$  με σωλήνα ( $\gamma_2$ ) οδηγείται στη ΜΕΚ μέσω του παροχέα αέρα της μηχανής ( $\delta_1$ ) (manifold) για να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καυσίμου.



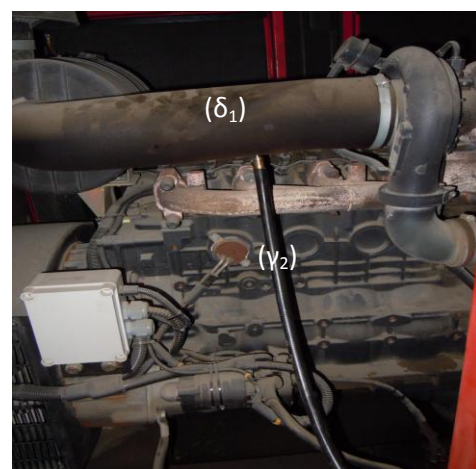
α



β



γ



δ

**Εικόνα 3.6: Διαδικασία παραγωγής  $H_2$  και διοχέτευσης στη ΜΕΚ. Όπου: α) συσκευή ηλεκτρόλυσης, β) κελιά ηλεκτρόλυσης, γ) δοχείο αποθήκευσης αποσταγμένου νερού και δ) σωληνώση παροχής αερίου μίγματος στη ΜΕΚ.**

Κατά την εκτέλεση όλων των πειραμάτων που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας Π.Δ. δεν απαιτείται αποθήκευση του  $H_2$ , δεδομένου ότι παράγεται επί τόπου και καίγεται στη μηχανή ανάλογα με τη ζήτηση σε καύσιμο. Αποτέλεσμα αυτού είναι να μην παρουσιάζονται σοβαροί κίνδυνοι σε περίπτωση έκρηξης κατά την αποθήκευση του. Μόνο μικρές ποσότητες  $H_2$  παραμένουν προσωρινά, κυρίως σε σωληνώσεις (συνολικά 200 ml). Ακόμη και στην περίπτωση αυτή, τα μέτρα ασφαλείας και οι ανάλογες προφυλάξεις πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Αφού κατασκευάστηκε η συσκευή ηλεκτρόλυσης και ενώθηκε ο σωλήνας που μεταφέρει το αέριο καύσιμο στη MEK λαμβάνονταν μετρήσεις κάθε δύο λεπτά στα καυσαέρια εξόδου ( $NO_x$ , CO,  $SO_2$ ) τόσο κατά την καύση του μαζούτ όσο και κατά την καύση του μίγματος υδρογόνου - συμβατικού καυσίμου από το σημείο εξόδου τους στη μηχανή (exhaust). Οι μετρήσεις των αερίων αυτών έγιναν με τη χρήση φορητού αναλυτή αερίων  $NO_x$ , CO,  $SO_2$ , PM. Ο αναλυτής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των μετρήσεων των καυσαερίων στην παρούσα Π.Δ. (Εικόνα 3.7) ήταν ο αναλυτής Dräger MSI Compact – S/D (MSI Elektronik).



**Εικόνα 3.7:** Ο φορητός αναλυτής Dräger MSI Compact ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των καυσαερίων στην έξοδο της μηχανής.

Επίσης, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων για την ολοκλήρωση της Π.Δ. λήφθηκαν μετρήσεις της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της MEK με τη χρήση συσκευής καταγραφής θερμότητας (θερμική κάμερα) έτσι ώστε να γίνει σύγκριση όσον αφορά τη θερμοκρασία στο εσωτερικό της μηχανής κατά την καύση μαζούτ και κατά την καύση μίγματος μαζούτ/υδρογόνου. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της θερμοκρασία των καυσαερίων στην έξοδο της μηχανής έτσι ώστε να συγκριθούν οι θερμοκρασίες τόσο κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας όσο και του καυστήρα μόνο με συμβατικό καύσιμο και με την προσθήκη αέριου μίγματος  $H_2/O_2$ . Οι θερμοκρασίες των καυσαερίων

μετρήθηκαν με τον αναλυτή αερίων. Η θερμοκρασία είναι μια παράμετρος η οποία μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά την καύση και την παραγωγή καυσαερίων. Το μοντέλο της συσκευής καταγραφής θερμότητας που χρησιμοποιήθηκε ήταν Flir T250 Thermal Camera (Εικόνα 3.8).



**Εικόνα 3.8:** Η συσκευή καταγραφής θερμότητας που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της MEK.

Η συσκευή καταγραφής θερμότητας έχει την ικανότητα να ανιχνεύει την υπέρυθη ακτινοβολία στην κλίμακα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με μήκος κύματος 0,9 - 14  $\mu\text{m}$ . Η διαφορά θερμοκρασίας δύο ή και περισσότερων σωμάτων καταγράφεται με τη βοήθεια της συσκευής καταγραφής θερμότητας αφού η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το κάθε σώμα είναι διαφορετική. Έτσι, η συσκευή αυτή είναι ένα όργανο με τη βοήθεια του οποίου μπορούν εύκολα να διαγνωστούν οι ενεργειακές απώλειες ενός σώματος. Η θερμική κάμερα ανιχνεύει την υπέρυθη ακτινοβολία των σωμάτων και τα δεδομένα μετατρέπονται από ηλεκτρονικούς αισθητήρες σε έγχρωμη θερμική εικόνα (θερμογράφημα – βλέπε Εικόνα 4.6).

Επιπλέον, στόχος της παρούσας Π.Δ. δεν ήταν μόνο η καταγραφή των συγκεντρώσεων των καυσαερίων που εξέρχονται της MEK και η σύγκριση ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται αλλά και ο υπολογισμός της κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων κάτω από διαφορετικές συνθήκες (με ή χωρίς  $\text{H}_2$ ). Ως εκ τούτου, λήφθηκαν μετρήσεις όσον αφορά την κατανάλωση καυσίμου για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα λειτουργίας της MEK όταν αυτή χρησιμοποιούσε μόνο μαζούτ και όταν προστέθηκε σε αυτό και  $\text{H}_2$ . Αφού υπολογίστηκε η εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου κατά την προσθήκη  $\text{H}_2$  στη MEK μαζί με το μαζούτ που χρησιμοποιεί η μηχανή υπολογίστηκαν και οι οικονομικοί πόροι που μπορούν να εξοικονομηθούν σε περίοδο ενός μήνα, με την εγκατάσταση της συσκευής ηλεκτρόλυσης για παραγωγή  $\text{H}_2$ . Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πιο πάνω πειραμάτων θα αναλυθούν και θα συζητηθούν στη συνέχεια (Κεφάλαιο 4).

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά την εφαρμογή του H<sub>2</sub> στις ΜΕΚ παρουσιάζονται στη συνέχεια και διαχωρίζονται στα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη χρήση του H<sub>2</sub> σε καυστήρα (Κεφάλαιο 4.1) και σε ηλεκτρογεννήτρια (Κεφάλαιο 4.2). Η τροφοδοσία σε H<sub>2</sub> και στις δυο περιπτώσεις είναι 6,7 L/min.

### 4.1 Αποτελέσματα Χρήσης H<sub>2</sub> σε Καυστήρα

Το πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Π.Δ. έγινε σε καυστήρα (boiler) που είναι εγκαταστημένος σε μεγάλο εργοστάσιο καθαρισμού ρούχων. Το H<sub>2</sub> καιγόμενο με το συμβατικό καύσιμο (μαζούτ) παράγει τον ατμό που χρειάζεται για την κάλυψη των αναγκών της επιχείρησης αυτής. Με την εγκατάσταση της συσκευής ηλεκτρόλυσης για παραγωγή H<sub>2</sub> και τη μετέπειτα χρήση του στον καυστήρα για την παραγωγή του απαιτούμενου ατμού λαμβάνονταν μετρήσεις στα καυσαέρια που εξέρχονται της μηχανής κάθε δύο λεπτά. Επίσης, καταμετρήθηκε η θερμοκρασία στο εσωτερικό της μηχανής και στα καυσαέρια τόσο κατά τη λειτουργία της με μαζούτ όσο και κατά τη λειτουργία της με μίγμα μαζούτ - υδρογόνου. Τέλος, υπολογίστηκε η εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου όταν χρησιμοποιείται και H<sub>2</sub> ως καύσιμο με συνεπακόλουθο τον υπολογισμό εξοικονόμησης οικονομικών πόρων που επιτυγχάνεται.

Η συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία κατασκευάστηκε για το συγκεκριμένο πείραμα στον καυστήρα αποτελείτο από οκτώ κελιά ηλεκτρόλυσης, τα οποία τέθηκαν όλα σε λειτουργία. Κάθε ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείτο από 25 ηλεκτρολυτικές πλάκες, με αποτέλεσμα τη συνολική χρήση 200 πλακών.

Το μοντέλο του καυστήρα ο οποίος τροφοδοτήθηκε με H<sub>2</sub> για μετέπειτα καύση ήταν το εξής: Ήφαιστος Ν. ΛΕΣΤΟΣ 1926, ιπποδύναμης 10.261 HP (Τύπος: 250/12, Αριθμός: 408/2004, Πίεση λειτουργίας: 12 bar, Υδραυλική πίεση: 18 bar, Επιφάνεια θερμότητας: 250 m<sup>3</sup>, Παραγωγή ατμού: 1000 kg/h, Θερμοχωρητικότητα: 7655 kW, Έτος κατασκευής: 5/2004).



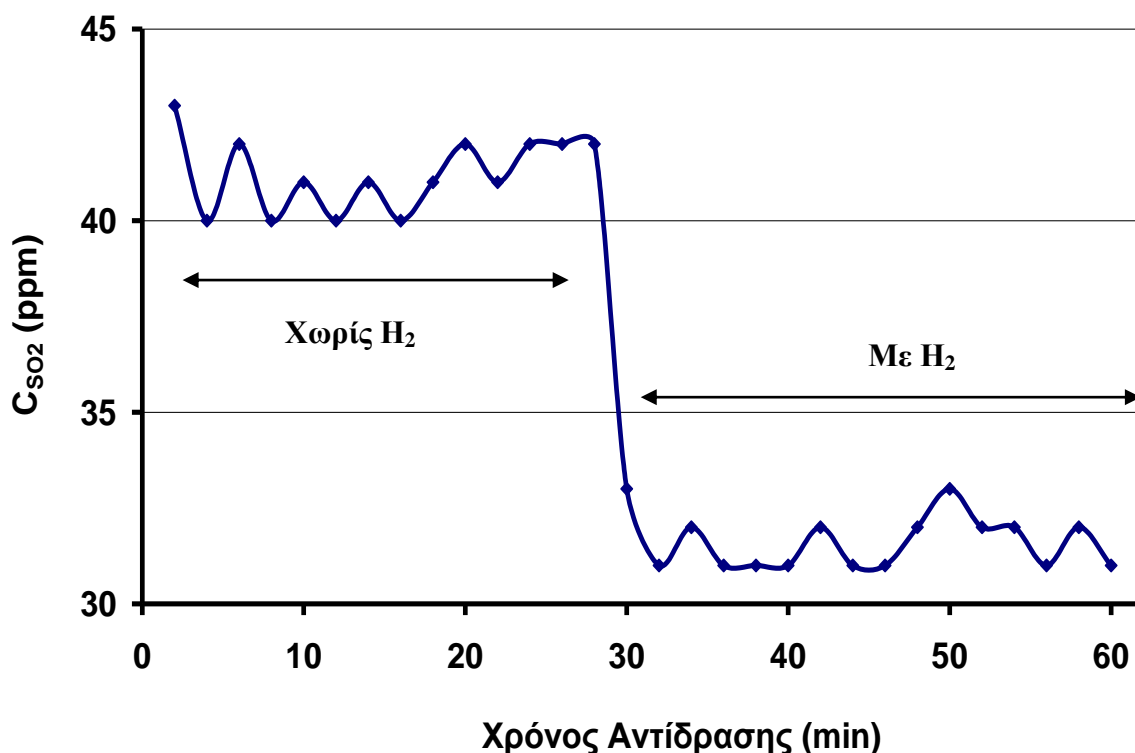


**Εικόνα 4.1:** Ο καυστήρας στον οποίο εγκαταστάθηκε η συσκευή ηλεκτρόλυσης. Όπου: α) η συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία εγκαταστάθηκε, β) το σύστημα ελέγχου συγκέντρωσης των καυσαερίων που εκπέμπονται.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των καυσαερίων τα οποία καταλήγουν στην έξοδο του καυστήρα. Στα πρώτα 30 λεπτά οι μετρήσεις που λήφθηκαν αφορούν τη λειτουργία του καυστήρα με τη χρήση συμβατικού καυσίμου ως αποκλειστικό καύσιμο ενώ για τα υπόλοιπα 30 λεπτά παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν όταν η μηχανή λειτουργούσε με μίγμα μαζούτ και υδρογόνου.

#### **4.1.1 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Διοξειδίου του Θείου (SO<sub>2</sub>)**

Στο Γράφημα 4.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν και αφορούν τη συγκέντρωση του SO<sub>2</sub> στην έξοδο του καυστήρα. Όπως φαίνεται στο γράφημα αυτό η συγκέντρωση του SO<sub>2</sub> με την προσθήκη H<sub>2</sub> μειώνεται σημαντικά. Κατά τη λειτουργία του καυστήρα παρουσία μόνο μαζούτ η συγκέντρωση του SO<sub>2</sub> στην έξοδο ήταν 40,6 ppm (κατά μέσο όρο), ενώ όταν η καύση γίνεται και με την παρουσία H<sub>2</sub> η συγκέντρωση του SO<sub>2</sub> μειώνεται στα 31,5 ppm (κατά μέσο όρο). Έτσι, παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του καυσαερίου αυτού στην έξοδο του καυστήρα κατά 22% με τη χρήση του H<sub>2</sub> ως πρόσθετο καυσίμου.

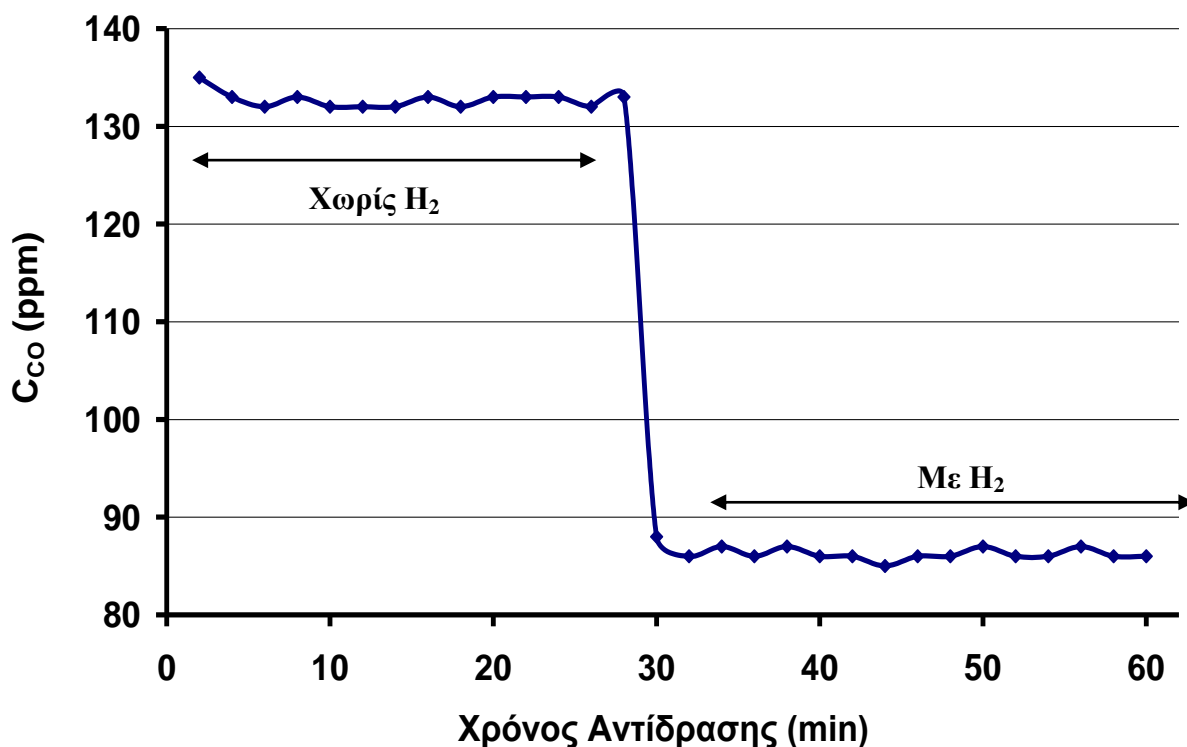


Γράφημα 4.1: Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας του καυστήρα. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά ο καυστήρας λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.

Η μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{SO}_2$  στα καυσαέρια της μηχανής οφείλεται στο γεγονός ότι το  $\text{H}_2$ , ως καθαρό στοιχείο δεν περιέχει θείο όπως τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα με αποτέλεσμα κατά την καύση του να μην παράγει προϊόντα που περιέχουν θείο. Επίσης, το γεγονός ότι το  $\text{H}_2$  χρησιμοποιείται ως πρόσθετο καυσίμο οδηγεί στη μείωση της κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων που περιέχουν θείο, με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{SO}_2$ .

#### 4.1.2 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Μονοξειδίου του Άνθρακα ( $\text{CO}$ )

Στο Γράφημα 4.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν και αφορούν τη συγκέντρωση του  $\text{CO}$  στην έξοδο του καυστήρα. Όπως φαίνεται στο γράφημα αυτό η συγκέντρωση του  $\text{CO}$  όταν χρησιμοποιηθεί το  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμο στον καυστήρα μειώνεται. Η συγκέντρωση του  $\text{CO}$  μειώνεται σημαντικά, από 129,7 ppm σε 86,2 ppm (κατά μέσο όρο) κατά τη χρήση του  $\text{H}_2$ . Έτσι, παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{CO}$  στην έξοδο των καυσαερίων της τάξης του 34% με τη χρήση  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμο.



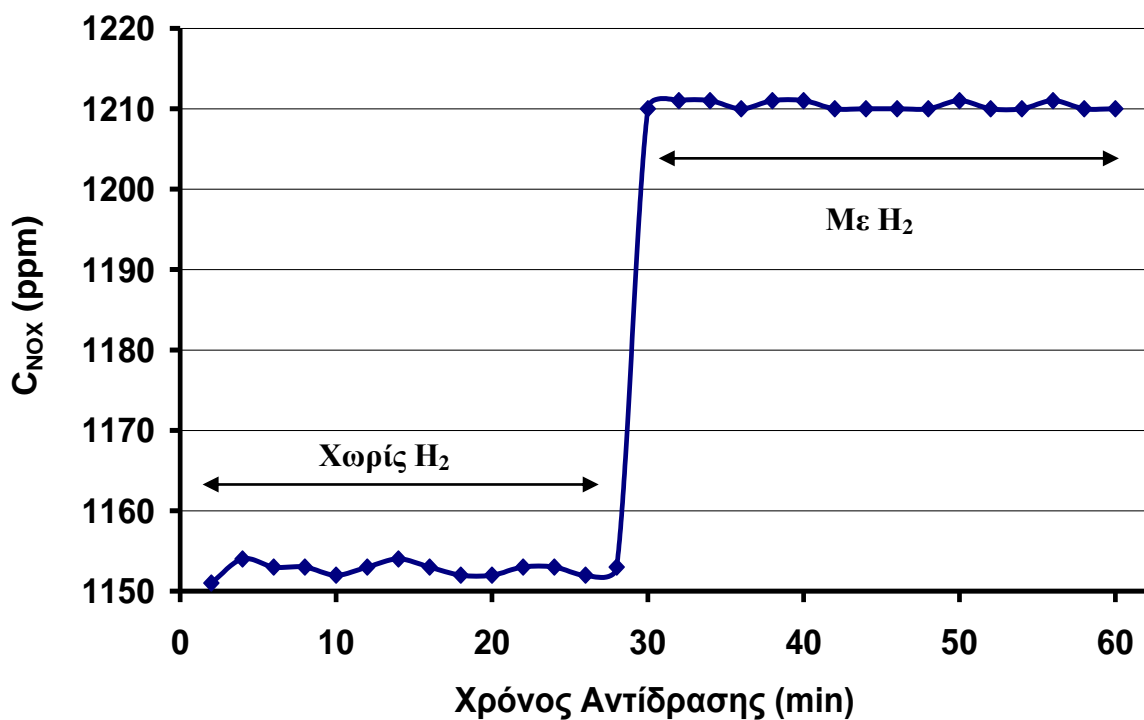
Γράφημα 4.2: Συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας του καυστήρα. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά ο καυστήρας λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.

Η μείωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι παρουσία  $H_2$  επιτυγχάνεται πιο τέλεια καύση λόγω των πιο ψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στο θάλαμο καύσης και της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων οξυγόνου. Αποτέλεσμα αυτού είναι το CO να οξειδώνεται προς  $CO_2$ . Αφού το CO μετατρέπεται σε  $CO_2$  μπορεί να θεωρηθεί ότι η συγκέντρωση του  $CO_2$  στην έξοδο θα αυξηθεί κατά 34%, δηλαδή όση ποσότητα CO μειώθηκε στην έξοδο. Παρόλα αυτά, αυτό δεν μπορεί να ισχύει λόγω του ότι η κατανάλωση του συμβατικού καυσίμου μειώνεται αφού χρησιμοποιείται  $H_2$  ως καύσιμο με αποτέλεσμα συνολικά να μειώνεται ταυτόχρονα η συγκέντρωση του παραγόμενο  $CO_2$  στα καυσαέρια.

Η συγκέντρωση του  $CO_2$  δεν μετρήθηκε λόγω προβλήματος που παρουσιάστηκε στη συσκευή μέτρησης της συγκέντρωσης των ρύπων. Παρόλα αυτά, θεωρείται ότι και αυτή θα μειωθεί όπως και το διοξείδιο του θείου και άνθρακα σύμφωνα με τα όσα έχουν προαναφερθεί.

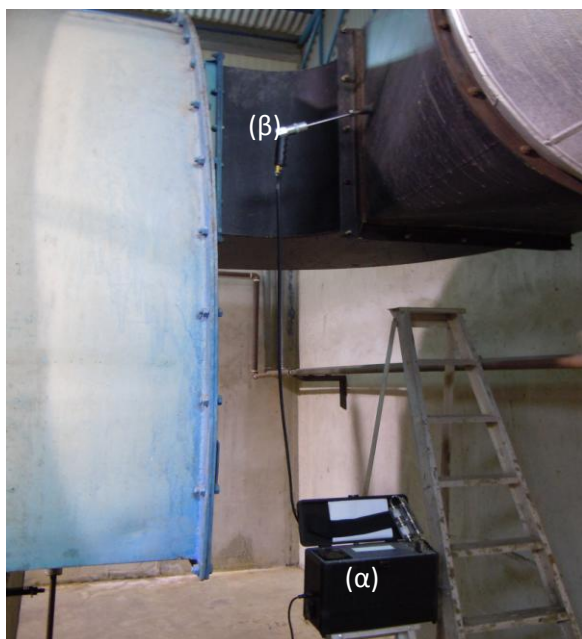
#### 4.1.3 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Οξειδίων του Αζώτου ( $\text{NO}_x$ )

Στο Γράφημα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν και αφορούν τη συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  στην έξοδο του καυστήρα. Όπως φαίνεται στο γράφημα αυτό, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα η συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  παρουσιάζεται αυξημένη με τη χρήση  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμου. Η συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  κατά τη λειτουργία του καυστήρα παρουσία μόνο μαζούτ ήταν 1156,5 ppm ενώ στη συνέχεια όταν προστέθηκε και  $\text{H}_2$  η συγκέντρωσή τους έφτασε τα 1210,4 ppm κατά μέσο όρο. Έτσι, η συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  με τη χρήση του  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμου αυξήθηκε κατά 5%.



Γράφημα 4.3: Συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας του καυστήρα. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά ο καυστήρας λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{NO}_x$  στα καυσαέρια του καυστήρα οφείλεται στο γεγονός ότι το  $\text{H}_2$  καίγεται σε πιο ψηλές θερμοκρασίες στο θάλαμο καύσης σε σχέση με το μαζούτ παρουσία αέρα που περιέχει κυρίως άζωτο με αποτέλεσμα να αντιδρούν το  $\text{N}_2$  και  $\text{O}_2$  και να αυξάνεται η παραγωγή των πιο πάνω καυσαερίων.



**Εικόνα 4.2:** Σημείο εξόδου των καυσαερίων του καυστήρα όπου τοποθετήθηκε ο αναλυτής για τη λήψη μετρήσεων CO, SO<sub>2</sub>, και NO<sub>x</sub>. Όπου: α) φορητός αναλυτής αερίων β) αισθητήρας αναλυτή τοποθετημένος στο σημείο δειγματοληψίας.

#### 4.1.4 Αιωρούμενα Σωματίδια και Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες

Τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) παρόλο που δεν κατέστη δυνατή η καταμέτρησή τους υπολογίζεται ότι η συγκέντρωσή τους στην έξοδο του καυστήρα μειώνεται με τη χρήση του H<sub>2</sub>. Αυτό στηρίζεται στο γεγονός ότι με τη χρήση του H<sub>2</sub> ο καπνός των καυσαερίων που εκπέμπονται παρατηρήθηκε να είναι άχρωμος σε αντίθεση με την περίπτωση χρήσης αποκλειστικά συμβατικού καυσίμου όπου είχε έντονο μαύρο χρώμα, γεγονός που υποδηλώνει την απουσία αιωρούμενων σωματιδίων με τη χρήση του H<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το H<sub>2</sub> δεν περιέχει σωματίδια όπως άνθρακα με αποτέλεσμα κατά την καύση να μην εξέρχονται από τη μηχανή τέτοια σωματίδια. Επίσης, στο γεγονός ότι κατά την καύση του H<sub>2</sub> δεν εξέρχονται PM στηρίζεται και η παρατήρηση ότι τα φίλτρα του αναλυτή δεν απέκτησαν μαύρο χρώμα κατά την καύση του.

Επιπλέον, η συγκέντρωση των άκαυστων υδρογονανθράκων (HCs) στην έξοδο του καυστήρα μειώνεται με τη χρήση H<sub>2</sub> στη μηχανή λόγω του ότι το καύσιμο αυτό κάνει πιο τέλεια καύση με αποτέλεσμα να μην εκπέμπονται HC<sub>s</sub> κατά την καύση του. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται με την παρατήρηση των φίλτρων του αναλυτή και το χρώμα του καπνού στην έξοδο του καυστήρα.



**Εικόνα 4.3:** Σημείο εξόδου των καυσαερίων του καυστήρα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των μετρήσεων με τη βοήθεια του φορητού αναλυτή για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των καυσαερίων στην έξοδο, όταν η μηχανή λειτουργούσε μόνο με μαζούτ τα φίλτρα του αναλυτή είχαν αποκτήσει έντονο μαύρο χρώμα λόγω των σωματιδίων που παράγονται κατά την καύση του συμβατικού καυσίμου. Το πιο πάνω αποτελεί ένδειξη του γεγονότος ότι η καύση δεν ήταν τέλεια, αφού σωματίδια άνθρακα εξέρχονταν από τη μηχανή. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων της συγκέντρωσης των καυσαερίων όταν για καύσιμο προστέθηκε και το  $H_2$  παρατηρήθηκε ότι τα φίλτρα δεν απόκτησαν πιο έντονο μαύρο χρώμα σε σχέση με το μαύρο χρώμα που είχαν όταν η μηχανή έκαιγε μαζούτ, αφού κατά την καύση του δεν παράγονται επιπλέον σωματίδια με αποτέλεσμα να μην κατακρατούνται από τα φίλτρα του αναλυτή. Παρόλα αυτά, κατά την καύση του μίγματος υδρογόνου και μαζούτ στα φίλτρα του αναλυτή παρατηρήθηκε μικρή ποσότητα υγρασίας, γεγονός που οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την καύση του  $H_2$  παράγει  $H_2O$  το οποίο εξέρχεται υπό τη μορφή υδρατμών.



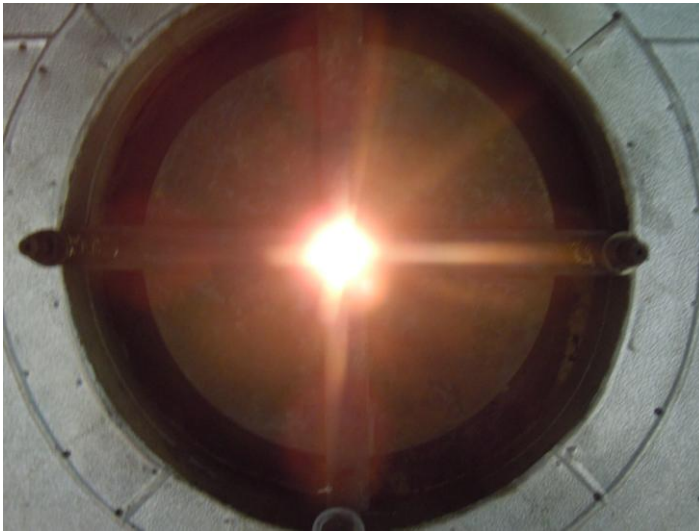
**Εικόνα 4.4:** Τα φίλτρα του αναλυτή αφού λήφθηκαν μετρήσεις στα καυσαέρια της εξόδου. Όπου: α) σωματίδια που κατακρατούνται από το φίλτρο του αναλυτή, β) παρουσία υγρασίας στο φίλτρο.

#### 4.1.5 Μετρήσεις Θερμοκρασίας

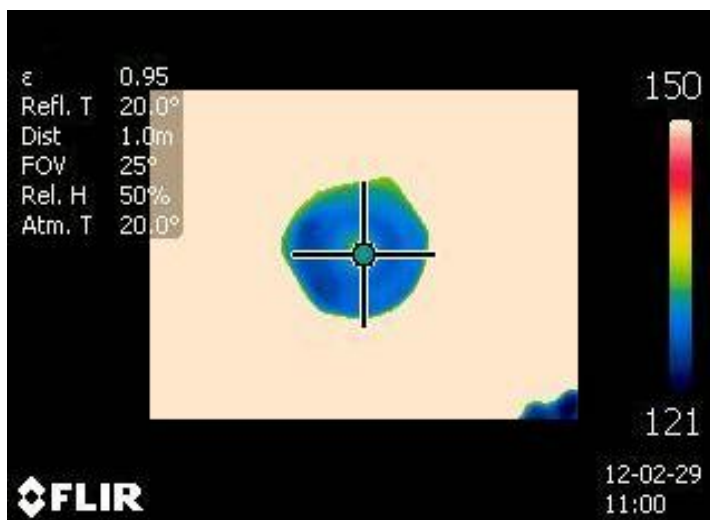
Εκτός από τις μετρήσεις που λήφθηκαν για τα καυσαέρια στην έξοδο του καυστήρα μετρήθηκε και η θερμοκρασία τόσο των καυσαερίων όσο και στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης. Διαπιστώθηκε ότι η χρήση μίγματος  $H_2/O_2$  οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων και του εσωτερικού του θαλάμου καύσης κατά 10 - 15°C. Για να επιτευχθεί μείωση της θερμοκρασίας των καυσαερίων και της καύσης στα υφιστάμενα επίπεδα, θα πρέπει να μειωθεί επιπλέον η παροχή του συμβατικού καυσίμου γεγονός που θα οδηγήσει σε περεταίρω εξοικονόμησή του.

Με τη χρήση συσκευής καταγραφής θερμότητας μετρήθηκε η θερμοκρασία στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης του καυστήρα. Η μέτρηση της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης έγινε από παράθυρο ελέγχου που βρίσκεται στο πίσω μέρος του καυστήρα, όπου φαίνεται η φλόγα καύσης (βλέπε Εικόνα 4.5). Κατά την καταγραφή της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε ότι η φλόγα κατά την καύση του μίγματος  $H_2$ /μαζούτ ήταν λευκή σε σχέση με τη φλόγα όταν καίγονταν μόνο μαζούτ που είχε κίτρινο χρώμα. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η καύση  $H_2$  είναι πιο καθαρή σε σχέση με την καύση συμβατικού καυσίμου. Βρέθηκε ότι η θερμοκρασία στο εσωτερικό του θαλάμου όταν καίγεται μόνο μαζούτ είναι 130°C (Εικόνα 4.6), ενώ όταν η θερμοκρασία μετρήθηκε με την καύση μίγματος  $H_2$  - μαζούτ βρέθηκε να είναι πάνω από 145°C (Εικόνα 4.7).

Η μέτρηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του φορητού αναλυτή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των καυσαερίων. Όταν μετρήθηκε η θερμοκρασία των καυσαερίων κατά τη λειτουργία του καυστήρα με μαζούτ ως μοναδικό καύσιμο βρέθηκε να είναι 168°C. Αντίθετα, όταν ο καυστήρας λειτουργούσε με μίγμα μαζούτ/H<sub>2</sub> τα καυσαέρια είχαν θερμοκρασία 183°C.

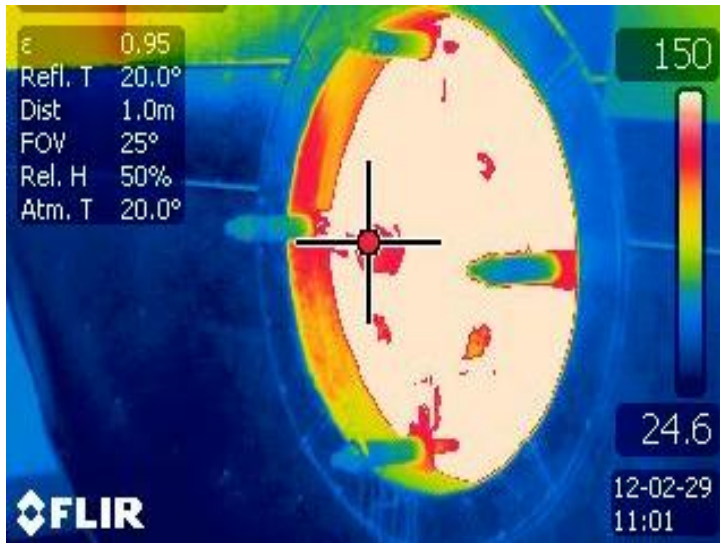


Εικόνα 4.5: Σημείο καταγραφής της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης, όπου στο κέντρο φαίνεται η φλόγα κατά την καύση H<sub>2</sub>.



Εικόνα 4.6: Θερμογράφημα στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης με μαζούτ.





Εικόνα 4.7: Θερμογράφημα του εσωτερικού του θαλάμου καύσης με μαζούτ και υδρογόνο.

Συμπερασματικά, με την ολοκλήρωση των πειραμάτων στον καυστήρα γίνεται αντιληπτό το ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα αναμενόμενα με βάση τη θεωρία που αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 2 που αφορά τη χρήση του  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου, συγκριτικά με τη χρήση άλλων συμβατικών καυσίμων. Έτσι, όταν το  $H_2$  χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καυσίμο σε καυστήρα επιτυγχάνεται βελτίωση της καύσης μειώνοντας τη συγκέντρωση του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, των αιωρούμενων σωματιδίων, των άκαυστων υδρογονανθράκων και του διοξειδίου του θείου στα καυσαέρια. Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση των  $NO_x$  αυξάνεται κατά ένα μικρό ποσοστό. Η συγκέντρωση των καυσαερίων αυτών μπορεί να μειωθεί με την εφαρμογή κατάλληλου καταλύτη στην έξοδο των καυσαερίων από τη μηχανή (Κεφάλαιο 2.3).

#### 4.1.6 Εξοικονόμηση Συμβατικού Καυσίμου

Κατά τη λειτουργία του καυστήρα απουσία  $H_2$  για 30 λεπτά καταναλώθηκαν 144 L συμβατικού καυσίμου που αντιστοιχεί περίπου σε κατανάλωση 4,8 L/min. Στη συνέχεια, κατά τη λειτουργία του καυστήρα παρουσία  $H_2$  μαζί με το συμβατικό καύσιμο για 30 λεπτά καταναλώθηκαν 125 L συμβατικού καυσίμου, που αντιστοιχεί σε κατανάλωση 4,2 L/min. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν υπολογίζεται ότι με τη χρήση  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου εξοικονομούνται περίπου 0,6 L/min συμβατικού καυσίμου. Από τα πιο πάνω υπολογίζεται ότι με τη χρήση  $H_2$  επιτυγχάνεται 13% εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου,

αφού χωρίς H<sub>2</sub> η κατανάλωση σε συμβατικό καύσιμο ήταν 288 L/h ενώ με την προσθήκη H<sub>2</sub> η κατανάλωση ήταν 250,2 L/h συμβατικού καυσίμου.

Κατά τις δύο μετρήσεις που διεξήχθησαν παρατηρήθηκε η επίτευξη της επιθυμητής πίεσης ατμοποίησης (10 bar) του καυστήρα κατά 3 λεπτά γρηγορότερα στην παρουσία του μίγματος H<sub>2</sub>/μαζούτ γεγονός που υποδηλώνει την εξοικονόμηση επιπλέον συμβατικού καυσίμου, για χρονικό διάστημα 30 λεπτών. Άρα θα επιτυγχάνεται 3,6 L εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου σε χρονικό διάστημα μίας ώρας ( $6 \text{ min} * 0,6 \text{ L/min} = 3,6 \text{ L}$ ).

Με βάση τα πιο πάνω, υπολογίζεται ότι συνολικά εξοικονομούνται περίπου 39,6 L/h συμβατικού καυσίμου ( $60 \text{ min} * 0,6 \text{ L/min} + 3,6 \text{ L}$ ). Έτσι, υπολογίζεται ότι μπορούν να εξοικονομηθούν περίπου 316,8 L συμβατικού καυσίμου την ημέρα (αν θεωρηθούν 8 εργάσιμες ώρες την ημέρα) που συνεπάγονται σε 9.504 L/μήνα.

#### **4.1.7 Εξοικονόμηση Οικονομικών Πόρων στον Καυστήρα**

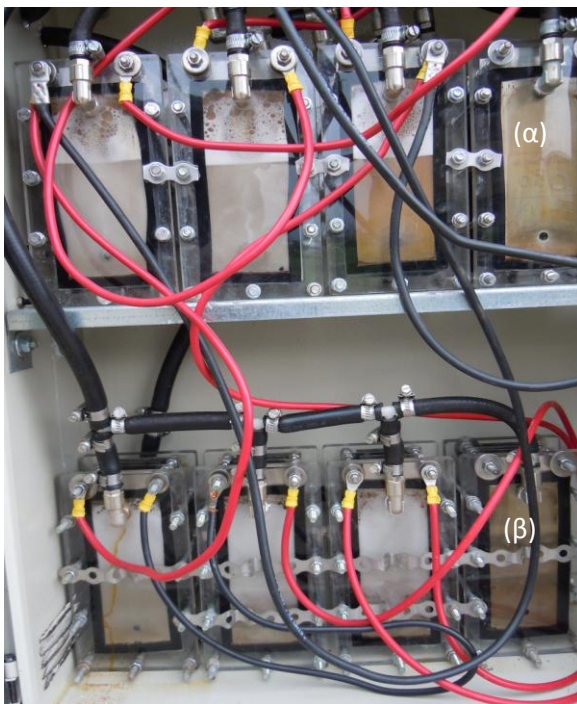
Αφού υπολογίστηκε πόσο συμβατικό καύσιμο μπορεί να εξοικονομηθεί όταν το H<sub>2</sub> χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καύσιμο σε καυστήρα μπορεί να υπολογισθεί το ποσό των οικονομικών πόρων που μπορούν να εξοικονομούνται σε χρονικό διάστημα ενός μήνα. Σύμφωνα με τις τιμές του Υπουργείου Εμπορίου, Βιομηχανίας και Τουρισμού η σημερινή τιμή του μαζούτ ανέρχεται στα 1,38 €/L. Με βάση αυτήν την τιμή του μαζούτ υπολογίζεται ότι με την εφαρμογή του H<sub>2</sub> ως πρόσθετο καύσιμο σε καυστήρα εξοικονομούνται γύρω στα €13.116 το μήνα ( $9.504 \text{ L/μήνα} * 1,38 \text{ €/L}$ ).

## **4.2 Αποτελέσματα Χρήσης H<sub>2</sub> σε Ηλεκτρογεννήτρια**

Για μια ολοκληρωμένη εικόνα και πιο ακριβή στοιχεία όσον αφορά το H<sub>2</sub> ως πρόσθετο καύσιμο και το τι μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση του σε MEK επαναλήφθηκε το ίδιο πείραμα σε ηλεκτρογεννήτρια σε καθαριστήριο ρούχων. Η ηλεκτρογεννήτρια αυτή παρέχει ενέργεια για την κάλυψη των αναγκών του καθαριστηρίου. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν όσον αφορά τη συγκέντρωση των εκπεμπόμενων καυσαερίων στην έξοδο της ηλεκτρογεννήτριας, τις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν στα καυσαέρια στην έξοδο και η εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου και οικονομικών πόρων παρουσιάζονται πιο κάτω. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης δεν μετρήθηκε λόγω του ότι δεν υπάρχει κάποιο σημείο στο εξωτερικό μέρος της ηλεκτρογεννήτριας (όπως στον καυστήρα το παράθυρο ελέγχου) όπου να μπορεί να μετρηθεί η θερμοκρασία της καύσης.

Το πείραμα αυτή τη φορά επιλέχθηκε να διεξαχθεί σε ηλεκτρογεννήτρια έτσι ώστε στο τέλος να μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση της απόδοσης του  $H_2$  στις δυο μηχανές. Επίσης, από τη σύγκριση αυτή, να σχηματιστεί μια ολοκληρωμένη εικόνα για τις πιθανές εφαρμογές της συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή  $H_2$  και την περαιτέρω χρήση του ως πρόσθετο καυσίμου. Τέλος, θα μπορούν να εντοπιστούν οι σημαντικότερες διαφορές που παρουσιάζονται σε κάθε περίπτωση εφαρμογής της τεχνολογίας.

Η συσκευή ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα αυτό κατασκευάστηκε με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να λειτουργούν συνολικά έξι κελιά ηλεκτρόλυσης από τα οκτώ, όπου κάθε κελί αποτελείται από 25 πλάκες. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή  $H_2$  150 πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα. Ο λόγος που τέθηκαν σε λειτουργία μόνο τα έξι ηλεκτρολυτικά κελιά είναι γιατί η ηλεκτρογεννήτρια είναι μικρότερης ιπποδύναμης σε σχέση με τον καυστήρα που χρησιμοποιήθηκε για το πρώτο πείραμα, με αποτέλεσμα η απαίτηση για  $H_2$  να είναι πιο χαμηλή.



**Εικόνα 4.8:** Η συσκευή ηλεκτρόλυσης η οποία τοποθετήθηκε σε ηλεκτρογεννήτρια όπου τα έξι κελιά ηλεκτρόλυσης τέθηκαν σε λειτουργία. Όπου: α) και β) τα κελιά ηλεκτρόλυσης που δεν τέθηκαν σε λειτουργία.

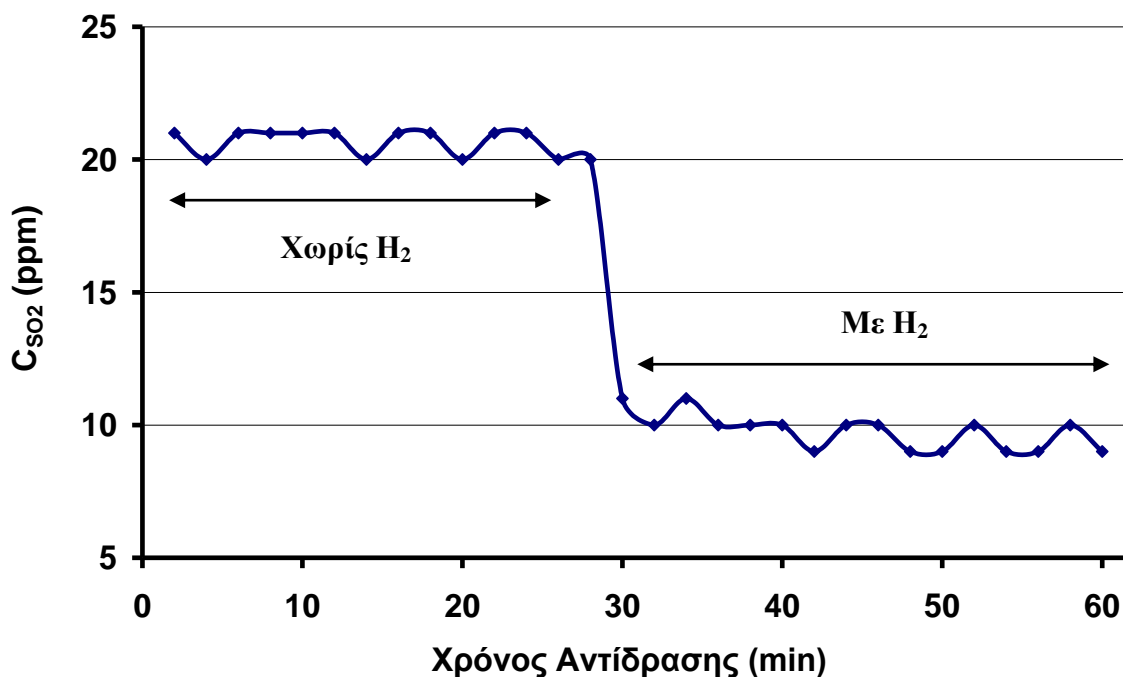
Η ηλεκτρογεννήτρια στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα εφαρμογής του  $H_2$  ήταν η εξής: Himoina HFW- 160TS SOHZ – 400/230 V ASI, ιπποδύναμης 1707.7 HP (Αριθμός: 6108242, Ημερομηνία κατασκευής: 20/6/06, Ισχύς: 127,4 kW, Ένταση ρεύματος: 230,1/400,2 A, Μάζα: 2100 kg, Διαστάσεις: 3,30\*1,20\*1,80 m).



Εικόνα 4.9: Ηλεκτρογεννήτρια (α) στην οποία εγκαταστάθηκε η συσκευή ηλεκτρόλυσης (β).

#### 4.2.1 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Διοξειδίου του Θείου ( $SO_2$ )

Στο Γράφημα 4.4 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν σε ηλεκτρογεννήτρια και αφορούν τη συγκέντρωση του  $SO_2$  στην έξοδο των καυσαερίων. Όπως φαίνεται στο γράφημα αυτό, η συγκέντρωση του  $SO_2$  με την προσθήκη  $H_2$  ως πρόσθετο καυσίμου μειώνεται σημαντικά. Κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας μόνο με μαζούτ κατά τα πρώτα 30 λεπτά η συγκέντρωση του  $SO_2$  στην έξοδο ήταν 20 ppm (κατά μέσο όρο), ενώ όταν στην καύση συμμετέχει και το  $H_2$  η συγκέντρωση του  $SO_2$  μειώνεται σε 9,6 ppm (κατά μέσο όρο). Γίνεται αντιληπτό ότι η μείωση της συγκέντρωσης του  $SO_2$  που καταμετράται στην έξοδο των καυσαερίων παρουσία  $H_2$  είναι της τάξης του 52%.

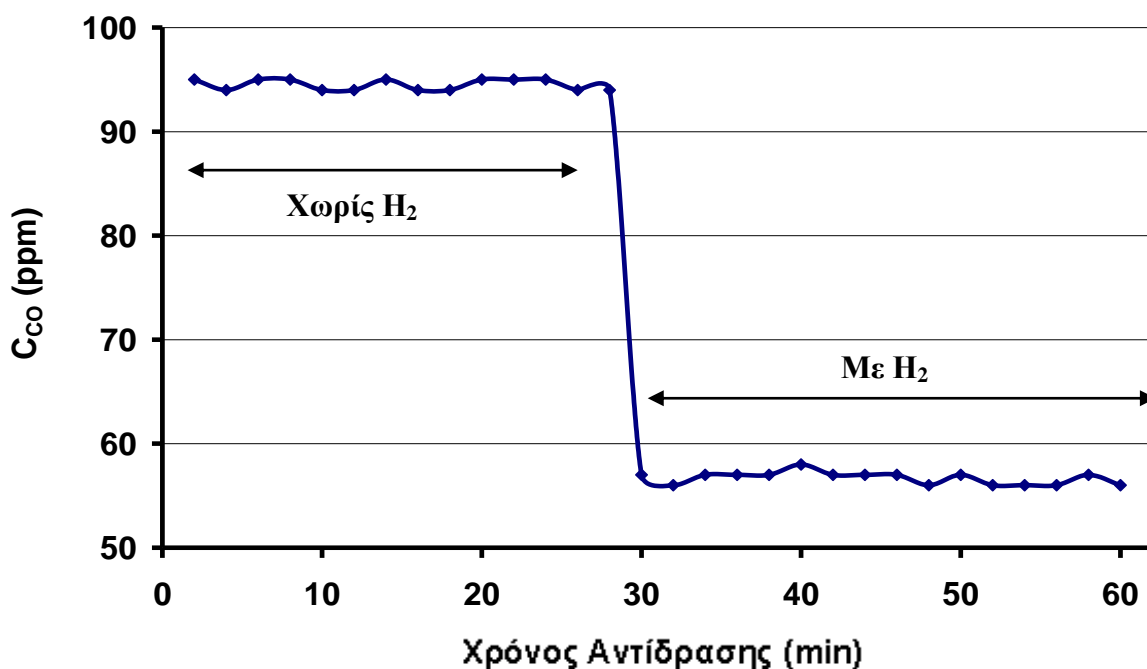


Γράφημα 4.4: Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας της ηλεκτρογεννήτριας. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.

Η μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{SO}_2$  που παρατηρείται στα καυσαέρια της μηχανής με την προσθήκη του  $\text{H}_2$  οφείλεται στο γεγονός ότι το  $\text{H}_2$  είναι καθαρό στοιχείο που είναι δεν περιέχει θείο όπως τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω (Κεφάλαιο 4.1.1). Επιπλέον, εφόσον το  $\text{H}_2$  χρησιμοποιείται ως πρόσθετο καυσίμου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κατανάλωσης του συμβατικού καυσίμου που περιέχει θείο και ως εκ τούτου η συγκέντρωση του  $\text{SO}_2$  στα καυσαέρια να μειώνεται.

#### 4.2.2 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Μονοξειδίου του Άνθρακα ( $\text{CO}$ )

Στο Γράφημα 4.5 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν σε ηλεκτρογεννήτρια και αφορούν τη συγκέντρωση του  $\text{CO}$  στην έξοδο των καυσαερίων. Όπως φαίνεται στο γράφημα αυτό, η συγκέντρωση του  $\text{CO}$  όταν το  $\text{H}_2$  χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο καυσίμου στην ηλεκτρογεννήτρια παρουσιάζεται μειωμένη όπως και στο πρώτο πείραμα που διεξάχθηκε. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του  $\text{CO}$  στην έξοδο των καυσαερίων μειώθηκε από 92 ppm σε 56,6 ppm (κατά μέσο όρο). Έτσι, παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{CO}$  στα καυσαέρια με τη χρήση  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμου κατά 38,5%.



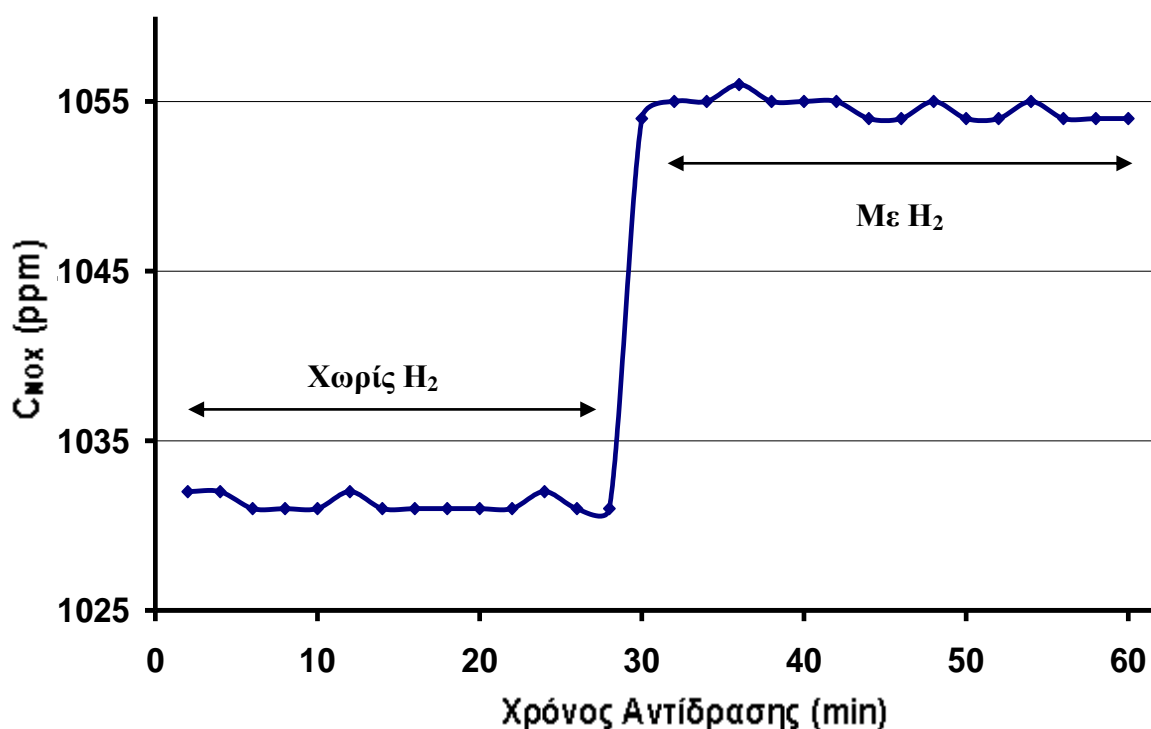
Γράφημα 4.5: Συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας της ηλεκτρογεννήτριας. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.

Η μείωση της συγκέντρωσης CO στην έξοδο των καυσαερίων της ηλεκτρογεννήτριας παρουσία H<sub>2</sub> οφείλεται στο γεγονός ότι με τη χρήση του H<sub>2</sub> επιτυγχάνεται πιο τέλεια καύση λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο θάλαμο καύσης και της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων O<sub>2</sub> όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4.1.2. Αποτέλεσμα αυτού είναι το CO να οξειδώνεται προς CO<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά, το CO<sub>2</sub> υπολογίζεται ότι θα μειωθεί και αυτό λόγω του ότι η κατανάλωση του συμβατικού καυσίμου θα μειωθεί αφού μαζί με το μαζούτ καίγεται και H<sub>2</sub>. Η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> δεν μετρήθηκε λόγω προβλήματος που παρουσιάστηκε στη συσκευή μέτρησης της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων, παρόλα αυτά θεωρείται ότι και αυτή θα μειωθεί όπως και τα διοξείδια θείου και άνθρακα σύμφωνα με τα όσα έχουν προαναφερθεί.

#### 4.2.3 Μετρήσεις Συγκέντρωσης Οξειδίων του Αζώτου (NO<sub>x</sub>)

Στο Γράφημα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν σε ηλεκτρογεννήτρια και αφορούν τη συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> στην έξοδο των καυσαερίων. Όπως φαίνεται στο γράφημα αυτό, η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> στην έξοδο των καυσαερίων αυξάνεται όταν το H<sub>2</sub> χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καύσιμο, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση των άλλων

καυσαερίων που μετρήθηκαν. Ο λόγος αυτής της αύξησης είναι ο ίδιος που ισχύει και για τον καυστήρα που αναφέρθηκε πιο πάνω (Κεφάλαιο 4.1.3). Συγκεκριμένα η συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  όταν η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ήταν 1032,8 ppm ενώ στη συνέχεια όταν προστέθηκε και  $\text{H}_2$  η συγκέντρωσή τους έφτασε τα 1054,6 ppm κατά μέσο όρο. Έτσι, η συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  στο αέριο ρεύμα των καυσαερίων της ηλεκτρογεννήτριας με τη χρήση  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμου παρουσιάζεται αυξημένη κατά 2%.



Γράφημα 4.6: Συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) σε ppm στην έξοδο των καυσαερίων για μια ώρα λειτουργίας της ηλεκτρογεννήτριας. Κατά τα πρώτα 30 λεπτά η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε μόνο με μαζούτ ενώ στα τελευταία 30 λεπτά προστέθηκε και υδρογόνο για καύση.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{NO}_x$  οφείλεται στο γεγονός ότι το  $\text{H}_2$  καίγεται σε πιο ψηλές θερμοκρασίες στο θάλαμο καύσης παρουσία αέρα που περιέχει κυρίως άζωτο. Ως αποτέλεσμα το  $\text{N}_2$  και  $\text{O}_2$  αντιδρούν και αυξάνεται η παραγωγή των πιο πάνω καυσαερίων.

#### 4.2.4 Αιωρούμενα Σωματίδια και Ακαυστοι Υδρογονάνθρακες

Τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) που εξέρχονταν από την ηλεκτρογεννήτρια δεν καταμετρήθηκαν αλλά αναμένεται ότι η συγκέντρωσή τους θα είναι μειωμένη με τη χρήση

του  $H_2$  ως πρόσθετο καύσιμο. Το γεγονός αυτό στηρίζεται στο ότι με τη χρήση του  $H_2$  ο καπνός των καυσαερίων που εκπέμπονται παρατηρήθηκε να είναι άχρωμος (βλέπε Εικόνα 4.10) σε αντίθεση με την περίπτωση χρήσης αποκλειστικά συμβατικού καυσίμου όπου είχε έντονο μαύρο χρώμα. Η παρατήρηση αυτή φανερώνει την παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων κατά την καύση του μαζούτ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το  $H_2$  δεν περιέχει σωματίδια όπως άνθρακα. Επιπρόσθετα, η καύση του  $H_2$  εφόσον είναι τέλεια και μπορεί να οξειδώνει το CO σε  $CO_2$ , αναμένεται να οξειδώνει και τα PM άνθρακα σε  $CO_2$ , με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους στην έξοδο του ρεύματος των καυσαερίων να παρουσιάζεται μειωμένη σε αντίθεση με την περίπτωση της καύσης μόνο μαζούτ. Επιπλέον τα φίλτρα του αναλυτή δεν κατακράτησαν σωματίδια με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται μαύρο χρώμα λόγω της συσσώρευσης σωματιδίων κατά την καύση  $H_2$ .

Παρόμοια, η συγκέντρωση των HCs στην έξοδο της ηλεκτρογεννήτριας υπολογίζεται να είναι μειωμένη με τη χρήση του  $H_2$  λόγω του ότι το  $H_2$  επιτυγχάνει πιο τέλεια καύση με αποτέλεσμα να μην εκπέμπονται σωματίδια κατά την καύση του.

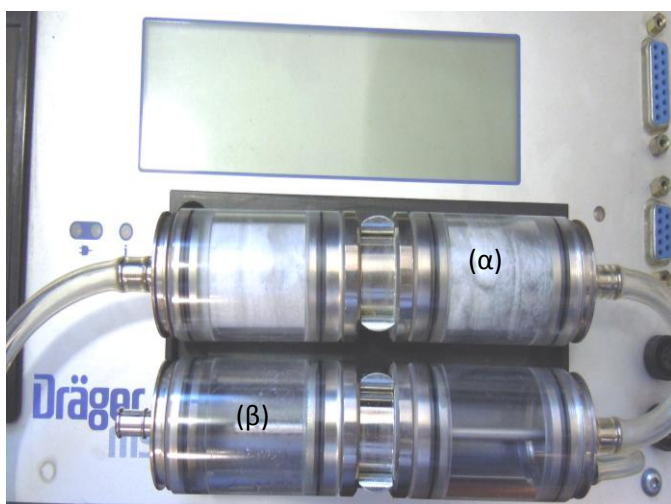


**Εικόνα 4.10:** Σημείο εξόδου των καυσαερίων κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας με μίγμα  $H_2$  και μαζούτ (σημείο δειγματοληψίας).

Όπως και στο πρώτο πείραμα που διεξήχθητε στον καυστήρα, έτσι σε αυτό το πείραμα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων με το φορητό αναλυτή, όταν η μηχανή λειτουργούσε μόνο με μαζούτ τα φίλτρα του αναλυτή είχαν αποκτήσει μαύρο χρώμα λόγω των



σωματιδίων που παράγονται κατά την καύση του συμβατικού καυσίμου. Αντίθετα, όταν προστέθηκε και  $H_2$  για καύση παρατηρήθηκε ότι τα φίλτρα δεν κατακράτησαν επιπλέον σωματίδια με αποτέλεσμα να μην αποκτήσουν περεταίρω μαύρο χρώμα που ήδη είχαν όταν η μηχανή έκαιγε μαζούτ, αφού κατά την καύση του δεν παράγονται σωματίδια τα οποία κατακρατούνται στο φίλτρο. Παρόλα αυτά, κατά την καύση του μίγματος υδρογόνου και μαζούτ στα φίλτρα του αναλυτή παρατηρήθηκε μικρή ποσότητα υγρασίας όπως και στο πρώτο πείραμα. Όπως έχει προαναφερθεί (εξ. 1.1) η καύση του  $H_2$  οδηγεί στη δημιουργία  $H_2O$  το οποίο εξέρχεται του θαλάμου καύσης από τη μορφή υδρατμών.



**Εικόνα 4.11:** Τα φίλτρα του αναλυτή αφού λήφθηκαν μετρήσεις στα καυσαέρια της εξόδου. Όπου: α) μαύρισμα του φίλτρου, β) παρουσία υγρασίας στο φίλτρο.

#### 4.2.5 Μετρήσεις Θερμοκρασίας

Κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας τόσο στην παρουσία μαζούτ όσο και μίγματος μαζούτ/ $H_2$  λήφθηκαν μετρήσεις της θερμοκρασίας των καυσαερίων στην έξοδο της μηχανής. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης δεν κατέστη δυνατό να μετρηθεί λόγω του γεγονότος ότι αυτό δεν είναι εφικτό αφού η ηλεκτρογεννήτρια δεν διαθέτει κάποιο σημείο εξωτερικά που να μπορούν να ληφθούν μετρήσεις για τη θερμοκρασία καύσης. Τα αποτελέσματα που εξάγονται από την καταγραφή της θερμοκρασίας των καυσαερίων είναι ότι η θερμοκρασία κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας παρουσία  $H_2$  είναι περίπου  $10^{\circ}C$  πιο πάνω από τη θερμοκρασία των καυσαερίων κατά την καύση μαζούτ. Το γεγονός αυτό παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του καυστήρα (Κεφάλαιο 4.1.5). Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία των καυσαερίων όταν η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργεί αποκλειστικά με μαζούτ είναι  $145,6^{\circ}C$ , ενώ όταν το  $H_2$

χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καυσίμου η θερμοκρασία είναι  $156,3^{\circ}\text{C}$ . Αφού η θερμοκρασία των καυσαερίων είναι πιο ψηλή όταν προστεθεί  $\text{H}_2$  συνεπάγεται ότι και η θερμοκρασία καύσης θα είναι πιο ψηλή. Αποτέλεσμα αυτού, το  $\text{H}_2$  να πραγματοποιεί πιο τέλεια καύση από αυτήν του μαζούτ και επιπλέον εξοικονόμηση συμβατικού καύσιμου αφού για να φτάσει η θερμοκρασία σε επιθυμητά επίπεδα θα πρέπει να μειωθεί η τροφοδότηση της ηλεκτρογεννήτριας με μαζούτ.

#### 4.2.6 Εξοικονόμηση Συμβατικού Καυσίμου

Κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας απουσία  $\text{H}_2$  για μια ώρα καταναλώθηκαν 20 L συμβατικού καυσίμου που αντιστοιχεί περίπου σε 0,33 L/min. Ακολούθως, όταν η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργούσε παρουσία  $\text{H}_2$  σε συνδυασμό με το συμβατικό καύσιμο πάλι για μια ώρα καταναλώθηκαν 11,75 L συμβατικού καυσίμου, που αντιστοιχεί σε 0,19 L/min. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν υπολογίζεται ότι με τη χρήση  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμου εξοικονομούνται περίπου 0,14 L/min συμβατικού καυσίμου. Η εξοικονόμηση του συμβατικού καυσίμου με βάση τις πιο πάνω μετρήσεις φτάνει το 41,25%, αφού χωρίς  $\text{H}_2$  η κατανάλωση ήταν 20 L/h ενώ αφού προστέθηκε και  $\text{H}_2$  η κατανάλωση συμβατικού καυσίμου μειώθηκε σε 11,75 L/h.

Με βάση τους πιο πάνω υπολογισμούς μπορούν να εξοικονομούνται περίπου 8,40 λίτρα συμβατικού καυσίμου την ώρα ( $60 \text{ min} * 0,14 \text{ L/min}$ ). Έτσι, υπολογίζεται ότι μπορούν να εξοικονομηθούν περίπου 67,20 L/ημέρα συμβατικού καυσίμου (αν θεωρηθούν 8 εργάσιμες ώρες την ημέρα) που αντιστοιχούν σε 2.016 λίτρα το μήνα.

#### 4.2.7 Εξοικονόμηση Οικονομικών Πόρων στην Ηλεκτρογεννήτρια

Μετά από υπολογισμούς του Κεφαλαίου 4.2.6 σχετικά με το πόσο συμβατικό καύσιμο μπορεί να εξοικονομηθεί όταν το  $\text{H}_2$  χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καυσίμου σε ηλεκτρογεννήτρια μπορούν να υπολογισθούν οι οικονομικοί πόροι που είναι δυνατό να εξοικονομηθούν σε χρονικό διάστημα ενός μήνα. Σύμφωνα με τις τιμές του Υπουργείου Εμπορίου, Βιομηχανίας και Τουρισμού η σημερινή τιμή του μαζούτ ανέρχεται στα €1,38/L. Με βάση αυτή την τιμή υπολογίζεται ότι με την εφαρμογή του  $\text{H}_2$  ως πρόσθετο καυσίμου στην ηλεκτρογεννήτρια εξοικονομούνται 2.782 €/μήνα ( $2.016 \text{ L/μήνα} * 1,38 \text{ €/L}$ ).

### 4.3 Απαίτηση Συσκευής Ηλεκτρόλυσης σε Νερό

Ένα σημαντικό σημείο στο οποίο θα πρέπει να γίνει αναφορά όσον αφορά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης για παραγωγή  $H_2$  είναι η ποσότητα του αποσταγμένου νερού που απαιτείται για τη λειτουργία της διαδικασίας αυτής. Κρίθηκε αναγκαίο να γίνουν υπολογισμοί για την ποσότητα αυτή για παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας μίγματος αερίου ( $H_2$  και  $O_2$ ) από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης. Έτσι, μετά από υπολογισμούς βρέθηκε ότι για παραγωγή 10 L αερίου απαιτούνται 318 ml νερό όταν η ηλεκτρογεννήτρια λειτουργεί για μίαν ώρα και χρησιμοποιούνται έξι ηλεκτρολυτικά κελιά.

Η ποσότητα του  $H_2O$  που απαιτείται για τη συγκεκριμένη διαδικασία είναι αρκετά χαμηλή με αποτέλεσμα η παράμετρος αυτή να μην μπορεί να θεωρηθεί εμπόδιο στην ευρεία διάδοση της ηλεκτρόλυσης σε μαζική κλίμακα.

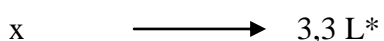
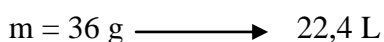
Σύμφωνα με το νόμο των ιδανικών αερίων, 1 mol αερίου καταλαμβάνει σχεδόν τον ίδιο περίπου όγκο 22,4 L, έτσι υπολογίζεται πόσο  $H_2O$  χρειάζεται για την παραγωγή 10 L/min  $H_2$  και  $O_2$ . Η εξίσωση των ιδανικών αερίων είναι η ακόλουθη:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{εξ. 4.1})$$

Όπου: P: η πίεση του αερίου, V: ο όγκος του αερίου, n: ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου, R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T: η θερμοκρασία σε βαθμούς Κέλβιν.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό της ποσότητας του νερού που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση έχει ως εξής:

Μοριακό Βάρος  $O_2 = 32 \text{ gr/mol}$ , MB  $H_2 = 2 \text{ gr/mol}$ , MB  $H_2O = 18 \text{ gr/mol}$



$$x = 5,30 \text{ g } H_2O = 5,30 \text{ ml/min } H_2O = 318 \text{ ml/h}$$

\*Παραγωγή 10 L  $H_2$  και  $O_2$  για 1 λεπτό λειτουργίας της συσκευής αντιστοιχεί σε 6,7 L  $H_2$  και 3,3 L  $O_2$ .

Η μάζα 2 mol νερού υπολογίζεται από την εξίσωση:  $n = m/MB$  (εξ. 4.3)

Με βάση τα πιο πάνω μπορεί να υπολογιστεί πόσο  $H_2O$  απαιτείται για τη λειτουργία του καυστήρα για μίαν ώρα και παραγωγή αερίου μίγματος στην έξοδο ίση με 10 L/min με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση οκτώ κελιά ηλεκτρόλυσης είναι σε λειτουργία. Μετά από υπολογισμούς διαπιστώνεται ότι απαιτούνται 424 ml/h αποσταγμένο νερό. Αυτό υπολογίζεται αφού βρεθεί η απαίτηση σε νερό για το κάθε κελί ηλεκτρόλυσης μέσω των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν στο Κεφάλαιο 4.3. Έτσι, η συνολική απαίτηση κάθε κελιού σε νερό είναι 53 ml/h (318 ml/h / 6 κελιά), άρα ο καυστήρας απαιτεί 424 ml/h (53 ml/h \* 8 κελιά).

#### 4.4 Βέλτιστος Αριθμός Ηλεκτρολυτικών Πλακών για Καυστήρα

Με την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας Π.Δ. παρατηρείται ότι μεγαλύτερη εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου με τη χρήση  $H_2$  παρουσιάστηκε να έχει η ηλεκτρογεννήτρια σε σχέση με τον καυστήρα. Η εξοικονόμηση καυσίμου στην ηλεκτρογεννήτρια ήταν περίπου 40% ενώ στον καυστήρα η αντίστοιχη εξοικονόμηση ήταν 13%. Για να επιτυγχάνεται και στον καυστήρα εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου 40% θα έπρεπε να τοποθετηθούν στη συσκευή ηλεκτρόλυσης 24 ηλεκτρολυτικά κελιά αντί 8, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη παραγωγή  $H_2$  άρα μεγαλύτερη εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου.

Ηλεκτρογεννήτρια: 10 L/min  $\longrightarrow$  6 κελιά ηλεκτρόλυσης (40% εξοικονόμηση)

40 L/min  $\longrightarrow$  x κελιά ηλεκτρόλυσης

\* Για 40 L/min παραγωγή αερίου μίγματος.

#### 4.5 Σύγκριση των δυο Μηχανών

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω ο λόγος που επιλέχθηκε να διεξαχθεί το ίδιο πείραμα τόσο σε καυστήρα όσο και σε ηλεκτρογεννήτρια ήταν αφού ληφθούν οι μετρήσεις να μπορούν να συγκριθούν. Όσον αφορά τα καυσαέρια στην έξοδο στις δυο αυτές MEK παρατηρείται ότι από τον καυστήρα εξέρχονται καυσαέρια σε μεγαλύτερη συγκέντρωση όπως  $SO_2$ , CO και  $NO_x$ , λόγω του ότι ο καυστήρας είναι μεγαλύτερης ιπποδύναμης και χρησιμοποιεί περισσότερο συμβατικό καύσιμο σε σχέση με την ηλεκτρογεννήτρια.

Η συγκέντρωση του  $SO_2$  στα καυσαέρια μειώθηκε περισσότερο όταν προστέθηκε και  $H_2$  στο θάλαμο καύσης της ηλεκτρογεννήτριας σε σχέση με τον καυστήρα, έτσι στον

τελευταίο παρατηρήθηκε μείωση 22% ενώ στην ηλεκτρογεννήτρια 52%. Το ίδιο ισχύει και για τη συγκέντρωση του CO, όπου στην ηλεκτρογεννήτρια μειώθηκε περισσότερο (38,5%) από ότι στον καυστήρα (34%). Το γεγονός ότι τα καυσαέρια στην έξοδο της ηλεκτρογεννήτριας μειώθηκαν περισσότερο από ότι στον καυστήρα οφείλεται στο ότι ο καυστήρας είναι μεγαλύτερης ιπποδύναμης με αποτέλεσμα να χρησιμοποιεί περισσότερο συμβατικό καύσιμο σε σχέση με την ηλεκτρογεννήτρια για ίδιο χρονικό διάστημα λειτουργίας.

Η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> αυξήθηκε περισσότερο στην έξοδο των καυσαερίων του καυστήρα όταν λειτουργούσε με H<sub>2</sub> σε σχέση με τη συγκέντρωση αυτών στην έξοδο της ηλεκτρογεννήτριας. Στον καυστήρα παρατηρήθηκε αύξηση των αερίων αυτών κατά 5% ενώ στην ηλεκτρογεννήτρια 2%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι στον καυστήρα το καύσιμο καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα σε υψηλότερη θερμοκρασία με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> να παρουσιάζεται αυξημένη στην έξοδο των καυσαερίων.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση των PM και των HC<sub>s</sub> και στις δυο περιπτώσεις αναμένεται να παρουσιάζονται μειωμένες όταν προστεθεί H<sub>2</sub> στο θάλαμο καύσης. Επίσης, οι θερμοκρασίες που βρέθηκε να έχουν στο εσωτερικό και οι δυο MEK ήταν πιο ψηλές όταν χρησιμοποιήθηκε το H<sub>2</sub> ως πρόσθετο καυσίμου. Λόγω των ψηλών θερμοκρασιών στο θάλαμο καύσης και τα καυσαέρια στην έξοδο τόσο του καυστήρα όσο και της ηλεκτρογεννήτριας είχαν πιο ψηλές τιμές.

Όπως διαπιστώνεται από τους πιο πάνω υπολογισμούς, η απαίτηση της συσκευής της ηλεκτρόλυσης σε H<sub>2</sub>O τόσο για τον καυστήρα όσο και για την ηλεκτρογεννήτρια είναι πάρα πολύ μικρή. Αποτέλεσμα αυτού, η παράμετρος αυτή να μην μπορεί να θεωρηθεί εμπόδιο στην όλη διαδικασία.

Από τα πειράματα που διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια της παρούσας Π.Δ. φαίνεται ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου όταν προστεθεί H<sub>2</sub> στην ηλεκτρογεννήτρια, ενώ στον καυστήρα μπορούν να εξοικονομηθούν περισσότεροι οικονομικοί πόροι. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ο καυστήρας έχει πολύ μεγαλύτερη κατανάλωση συμβατικού καυσίμου για το ίδιο χρονικό διάστημα λειτουργίας σε σχέση με την ηλεκτρογεννήτρια.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η δεδομένη επιβάρυνση του περιβάλλοντος, η κλιματική αλλαγή και η υπερθέρμανση του πλανήτη αναμένεται να ενισχυθούν με την πάροδο των χρόνων αν δεν ληφθούν συλλογικά και σε παγκόσμιο επίπεδο, μέτρα περιορισμού της ρύπανσης. Οι εκπομπές GHG αποτελούν το σημαντικότερο παράγοντα ρύπανσης και η παρουσία τους οφείλεται κατά κύριο λόγο στις υπάρχουσες μονάδες παραγωγής ενέργειας. Οι περισσότερες από αυτές τόσο σταθερές όσο και κινητές βασίζονται στην υπάρχουσα τεχνολογία εκμετάλλευσης των συμβατικών καυσίμων. Η τεχνολογία αυτή δείχνει εδώ και χρόνια την παλαιότητά της με μειωμένες αποδόσεις και φτωχή περιβαλλοντική συμπεριφορά. Προκύπτει, λοιπόν, η ανάγκη να εξεταστούν νέες τεχνολογικές επιλογές παραγωγής και καύσης άλλων εναλλακτικών καυσίμων που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση και που επιτυγχάνουν καθαρή καύση, χωρίς περεταίρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η παραγωγή H<sub>2</sub> μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού και η περεταίρω χρήση του ως καύσιμο είναι μια από τις τεχνολογίες που μπορεί να εφαρμοστεί και να διαδοθεί σε μαζική κλίμακα με στόχο την επίτευξη των πιο πάνω.

Επιπλέον, η κάλυψη της ολοένα αυξανόμενης ενεργειακής ζήτησης, και η ανάγκη για μείωση των εκπομπών των καυσαερίων που επιβαρύνουν το περιβάλλον χωρίς τη δαπάνη υπέρογκων ποσών οδηγούν σε εκτεταμένη ανάπτυξη των καινοτόμων αυτών τεχνολογιών, καθώς και σε διευρυμένη μεταφορά τεχνογνωσίας από ανεπτυγμένες σε αναπτυσσόμενες χώρες. Είναι προφανές ότι το περιβαλλοντικό αυτό πρόβλημα δεν αφορά μόνο το παρόν αλλά και τις μελλοντικές γενιές. Επιπλέον, έχει σημαντικές κοινωνικές, οικονομικές, πολιτικές και ηθικές πτυχές. Πρόκειται λοιπόν, για εξαιρετικά πολύπλοκο και παγκόσμιο ζήτημα και για το λόγο αυτό απαιτείται συντονισμένη δράση σε διεθνές επίπεδο.

Το γεγονός ότι το H<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια ΜΕΚ χωρίς επιβάρυνση του περιβάλλοντος φαίνεται και από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Π.Δ. Συγκεκριμένα, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν το SO<sub>2</sub> μειώθηκε κατά 22% και 52% αντίστοιχα στον καυστήρα και την ηλεκτρογεννήτρια και το CO κατά 34% και 38,5% αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> με τη χρήση του H<sub>2</sub> ως πρόσθετο καυσίμου αυξήθηκαν κατά 5% και 2% αντίστοιχα στον καυστήρα και στην ηλεκτρογεννήτρια, γεγονός που οφείλεται στο ότι το H<sub>2</sub> καίγεται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχει κυρίως N<sub>2</sub>, σε πιο ψηλές θερμοκρασίες σε

σχέση με την καύση μαζούτ/ $O_2$ . Παρόλα αυτά η συγκέντρωση των  $NO_x$  μπορεί να μειωθεί με την τοποθέτηση κατάλληλου καταλύτη στην έξοδο των καυσαερίων από τη μηχανή.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις δύο ΜΕΚ διαπιστώθηκε ότι με τη χρήση του  $H_2$  μπορεί να επιτευχθεί σημαντική εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου, αφού το τελευταίο καίγεται σε μικρότερες ποσότητες, λόγω του γεγονότος ότι προστίθεται και  $H_2$  για καύση. Έτσι, εξοικονομούνται και οικονομικοί πόροι λόγω της μείωσης της κατανάλωσης συμβατικών καυσίμων. Με βάση τα πειράματα που διεξήχθησαν υπολογίστηκε ότι όταν ο καυστήρας λειτουργεί με μίγμα  $H_2$ /μαζούτ μπορούν να εξοικονομηθούν  $9.504 L/ημέρα$  συμβατικού καυσίμου τα οποία συνεπάγονται σε  $13.116 €/μήνα$ . Παράλληλα, στην ηλεκτρογεννήτρια μπορούν να εξοικονομηθούν  $2.016 L/μήνα$  συμβατικού καυσίμου τα οποία αντιστοιχούν σε  $2.782 €/μήνα$ .

Επίσης, σημαντικό είναι το γεγονός ότι με τη χρήση πληθώρας τεχνολογιών το  $H_2$  μπορεί να διαχωριστεί από τις ενώσεις του όπως  $CH_4$  και  $H_2O$  και να χρησιμοποιηθεί για καύση. Η χρήση του  $H_2$  είναι ακόμα σε πρωταρχικό στάδιο και έχει αρκετά υψηλό κόστος, αλλά αναμένεται στα επόμενα χρόνια να σημειωθεί ραγδαία ανάπτυξη. Συγκεκριμένα, το  $H_2$  ως καύσιμο δεν βρίσκει ακόμα αρκετές εφαρμογές. Η μελλοντική ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων αναμένεται να είναι τεράστια δεδομένου των ενεργειακών προβλημάτων που αντιμετωπίζει η παγκόσμια κοινότητα σήμερα, αφού πρόκειται για συστήματα που μπορούν να παρέχουν ενέργεια φιλική προς το περιβάλλον.

Για να είναι δυνατή η χρήση του  $H_2$  σε μαζικής κλίμακας εφαρμογές θα πρέπει η τεχνολογία παραγωγής του να επιτύχει τη βέλτιστή της απόδοση. Επιπλέον, θα πρέπει να δοθεί μεγάλη σημασία σε θέματα που αφορούν την αξιοπιστία των τεχνολογιών παραγωγής του καθώς και της ασφαλούς διαχείρισής τους.

Επίσης είναι προφανές, ότι η παραγωγή των μελλοντικών ενεργειακών διατάξεων του  $H_2$  σε μεγάλη κλίμακα θα καθοριστεί σε σημαντικό βαθμό και από την ικανότητα αυτών να το παράγουν μαζικά και με οικονομικά βιώσιμο τρόπο, δηλαδή φθηνά και ανταγωνιστικά όπως και οι υπάρχουσες ενεργειακές διατάξεις των ορυκτών καυσίμων. Τέλος, άμεση επιρροή στην ικανότητά τους για μαζική παραγωγή θα διαδραματίσει και η δυνατότητα να κατασκευάζονται σε βιομηχανική κλίμακα, δηλαδή κάτω από ένα «καθεστώς» παραγωγής που θα διέπεται από εργονομικότητα και προτυποποίηση.

Η παρασκευή του  $H_2$  από την ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων, ακόμα και θαλασσινού νερού με την αναγκαία εφαρμογή ηλεκτρικής ενέργειας η οποία θα μπορούσε να προέρχεται από ΑΠΕ φαίνεται λοιπόν ως η ιδανική λύση. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιλυθεί το πρόβλημα των εκπομπών GHG που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα, όχι μόνο κατά την παραγωγή έργου από την καύση του εναλλακτικού καυσίμου αλλά και κατά την παραγωγή του ίδιου του καυσίμου. Από την άλλη πλευρά, το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας είναι θετικό, εφόσον η κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή του καυσίμου στην ουσία είναι μηδενική, αν βέβαια προέρχεται από ΑΠΕ. Με τον τρόπο αυτό όλη η διαδικασία θα αποδεσμευόταν πλήρως από τη χρήση των συμβατικών καυσίμων για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας και έτσι θα είναι δυνατή η εκμετάλλευση του αιολικού ή ηλιακού δυναμικού που είναι άφθονο στη φύση και εύκολα εκμεταλλεύσιμο.

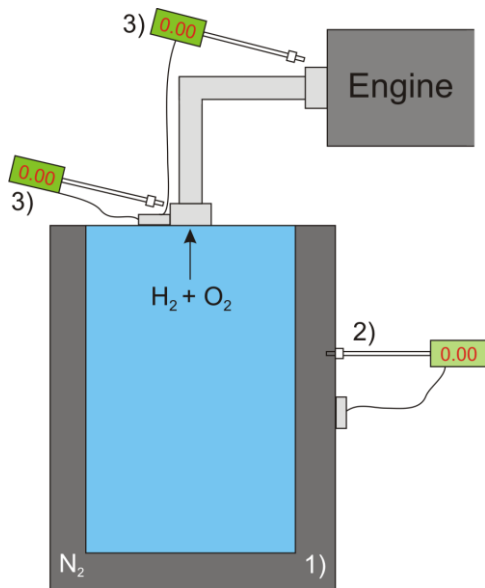
Το  $H_2$  αναμένεται να ανατρέψει τις ισορροπίες που έχει εδραιώσει η αποκλειστική χρήση του πετρελαίου ως αναντικατάστατος φυσικός πόρος και να οδηγήσει σε μια πολυπαραγοντική γεωπολιτική πραγματικότητα.

Το συμπέρασμα που απορρέει από την παρούσα Π.Δ. είναι ότι το  $H_2$  είναι το καύσιμο του μέλλοντος, όπου με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού μπορεί παραχθεί εύκολα και χωρίς σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Βασικοί στόχοι λοιπόν είναι να καταστούν εκμεταλλεύσιμα τα πλεονεκτήματα που προσφέρει το  $H_2$  και να εξαλειφθούν ή να μειωθούν σε σημαντικό βαθμό τα μειονεκτήματά του.

Η έρευνα σε διεθνές επίπεδο κατευθύνεται αφενός προς την εξέλιξη και βελτίωση των συστημάτων παραγωγής και χρήσης  $H_2$  έτσι ώστε να μπορούν να αντικαταστήσουν τα σημερινά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1, όσον αφορά την ασφάλεια της συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή  $H_2$  θα μπορούσε να τοποθετηθεί σε ασφαλές από εκρήξεις δοχείο τα τοιχώματα του οποίου περιέχουν  $N_2$  (αδρανές) απουσία  $O_2$  (1). Επίσης, μπορούν να τοποθετηθούν αισθητήρες διαρροής  $H_2$  (2, 3), για τη συνεχή παρακολούθηση της συγκέντρωσης του  $H_2$ . Όταν μια διαρροή εντοπιστεί, η παραγωγή του  $H_2$  τερματίζεται αυτόματα μέχρι η διαρροή να διορθωθεί. Δεδομένου ότι το δοχείο δεν θα περιέχει  $O_2$ , δεν υπάρχει πιθανότητα έκρηξης, παρουσία ή απουσία φλόγας. Ο σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα που θα μεταφέρει  $H_2$  στον κινητήρα μπορεί να είναι ένα ενιαίο κομμάτι (απουσία συνδέσεων για αποφυγή ενδεχόμενων διαρροών) και στις συνδέσεις (κελί της παραγωγής και του κινητήρα), να τοποθετούνται ανιχνευτές διαρροής  $H_2$  (3) για συνεχή καταγραφή της συγκέντρωσης του. Αν η



συγκέντρωση  $H_2$  αυξάνεται πάνω από το ανιχνεύσιμο όριο τότε το σύστημα της ηλεκτρόλυσης να κλείνει αυτόματα και να ξεκινάει σύστημα εξαερισμού μέχρι αποκατάστασης της βλάβης. Αυτά θα μπορούσαν να εφαρμοστούν στο μέλλον έτσι ώστε να ελέγχεται συνεχώς το  $H_2$  που καταλήγει στη ΜΕΚ, από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης και να εξασφαλίζεται ότι το σύστημα λειτουργεί με ασφάλεια. Με αυτό τον τρόπο αντιμετωπίζεται ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα που παρουσιάζονται ως τροχοπέδη στην ευρεία διάδοση του  $H_2$ .



**Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής ηλεκτρόλυσης στο μέλλον.**

Ακόμη, ένα σημαντικό κομμάτι που θα μπορούσε να προστεθεί στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης για να γίνει πιο αποτελεσματική, βιώσιμη και αποδεκτή είναι η συμπίκνωση του υδρατμού που παράγεται στην έξοδο της ΜΕΚ  $H_2$ . Όπου μετά από αναλύσεις όσον αφορά την καταλληλότητά του να τροφοδοτείται πάλι στη συσκευή ηλεκτρόλυσης για να διασπαστεί και να παραχθεί  $H_2$  ξανά. Με αυτό τον τρόπο η απαίτηση της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης σε  $H_2O$  θα μειωθεί, αφού θα ανακυκλώνεται συνεχώς αφού κριθεί κατάλληλο.

Στο μέλλον θα μπορούσε να γίνει προσπάθεια χρήσης μίγματος  $H_2$  και φυσικού αερίου για καύση σε ΜΕΚ έτσι ώστε να διερευνηθεί η απόδοση του  $H_2$  και πόσο συμβατικό καύσιμο μπορεί να εξοικονομηθεί σε αυτή την περίπτωση. Το φυσικό αέριο (μεθάνιο -  $CH_4$ ) έχει τη μεγαλύτερη αναλογία υδρογόνου - άνθρακα έτσι είναι σημαντικό να διερευνηθεί και αυτή η περίπτωση καύσης του  $H_2$  σε συνδυασμό με αυτό το συμβατικό καύσιμο. Κατά την

τελευταία δεκαετία ξεκίνησε μια εντατική προσπάθεια προώθησης του φυσικού αερίου ως αντικατάστατο του πετρελαίου για σκοπούς καύσης και έτσι θα ήταν επιθυμητή η πραγματοποίηση πειραμάτων με μίγμα καυσίμου φυσικού αερίου (CH<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει αφετηρία για την προώθηση του H<sub>2</sub> στην ενεργειακή κοινότητα. Αυτός ο συνδυασμός θα μπορούσε να επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα και μεγαλύτερη εξοικονόμηση συμβατικού καυσίμου.

Πιο πάνω παρουσιάστηκαν κάποιες τεχνικές που μπορούν να συνδυαστούν τόσο με την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού όσο και με την καύση του H<sub>2</sub> σε ΜΕΚ έτσι ώστε να βελτιωθούν οι διαδικασίες αυτές. Από τα πιο πάνω γίνεται αντιληπτό ότι η τεχνολογία του H<sub>2</sub> έχει αρκετά περιθώρια βελτίωσης, με τη δυνατότητα να αντικαταστήσει τα σημερινά συμβατικά καύσιμα. Παρόλα αυτά, μέχρι στιγμής έχουν γίνει κάποια βήματα στη χρήση του H<sub>2</sub> τόσο ως καύσιμο όσο και σε κυψέλες καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρισμού σε μικρή όμως κλίμακα. Αυτό όμως δεν αρκεί γιατί χρειάζεται συλλογική προσπάθεια σε διεθνές επίπεδο για την προώθηση των καινοτόμων τεχνολογιών που θα είναι ικανές να αντικαταστήσουν τα συμβατικά καύσιμα τα αποθέματα των οποίων με την πάροδο του χρόνου εξαντλούνται ενώ ταυτόχρονα θα επιτευχθεί η ουσιαστική προστασία του περιβάλλοντος.

*Η σταδιακή αλλαγή του ενεργειακού συστήματος από την εξοικονόμηση, τη χρήση των ΑΠΕ, μέχρι το H<sub>2</sub>, δεν είναι μόνο αποτελεσματική αλλά και αναγκαία για τη συνολική αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος!!!*

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. W. Balthasar, Int. J. Hydrogen Energy 9 (1984) 649.
2. Β.Θ. Αβδελίδης, Καύση Υδρογόνου σε Εμβολοφόρες ΜΕΚ, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2008.
3. S. Verhelst, T. Wallner, J. Progress in Energy and Combustion Science 35 (2009) 490.
4. Μ.Ι. Βαλάκας, Χρήση του Υδρογόνου ως Εναλλακτική Πηγή Ενέργειας, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007.
5. U.S Department of Energy, Hydrogen Analysis Resource Centre, Hydrogen Data Book, (2012) <http://hydrogen.pnl.gov/cocoon/morf/hydrogen>.
6. U.S Department of Energy, H<sub>2</sub> Safety Best Practices, (2011) <http://h2bestpractices.org/h2properties/>.
7. Θ. Χριστοφίδης, Αριθμητική Διερεύνηση Καύσης Υδρογόνου και Αερίου Σύνθεσης για Εφαρμογές σε Συστήματα Καύσης και Μετατροπής Ενέργειας, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
8. T. Jordan, Overview of Hydrogen and Fuel Cell Technologies, Institut für Kern- und Energietechnik, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2008.
9. Γ. Πλευράκης, Μελέτη Υβριδικού Συστήματος ΑΠΕ με Υδρογόνο στον Αη Στράτη, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
10. Π. Σάββα, Εργαλεία Διαχείρισης Περιβάλλοντος ΔΙΠ 502, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2012.
11. Ε. Δουκάκης, Σχεδιασμός Ενεργειακών Συστημάτων ΕΤΠ 451, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2012.
12. Κεσκινίδης Στέφανος, Πρόγραμμα «ΔΑΙΔΑΛΟΣ», 2003.
13. Ε. Παλαιολούγκα, Π. Φράγκου, Η Οικονομία του Υδρογόνου, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
14. J.B. Skúlason, H. Bjarnason, Hydrogen Developments: The case of Iceland IEA/OECD Conference «Towards Hydrogen», Paris, 2003.
15. Argonne National Laboratory, Center for Energy, Environmental and Economic Systems Analysis, «Assessing Current, Near-term, and Longterm U.S. Hydrogen Markets».

16. Εθνικό Κέντρο Περιβάλλοντος και Αειφόρου Ανάπτυξης, Ενέργεια, Περιβάλλον και Επιχειρηματικότητα - Προτάσεις για τον Ενεργειακό Τομέα στον Ελληνικό Χώρο, 2003.
17. National Aeronautics and Space Administration (NASA), Διαστημικό Σύστημα Μεταφορών - Space Transportation System - STS.
18. Hydrogen Fuel Cell Engines, Module 3: Hydrogen use in Internal Combustion Engines, 2001.
19. V. Schroeder, K. Holtappels, Explosion Characteristics of Hydrogen - Air and Hydrogen - Oxygen Mixtures at Elevated Pressures, International Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italy, Paper No. 120001 (2005).
20. B. Lewis, G. von Elbe, Combustion Flames and Explosions of Gases, New York, 1951.
21. R. Ono, M. Nifuku, S. Fujiwara, S. Horiguchi, T. Oda. J. of Electrostatics 65 (2007) 87.
22. H.S. Leff, Thermal Efficiency at Maximum Work Output: New Result for old Heat Engines, California State Polytechnic University, 1986.
23. Α. Αθανασιάδης, Σύνθεση και Μελέτη της Διαμεταλλικής Ένωσης  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Cr_{1.2}V_{0.8}$  για Αποτελεσματική Αποθήκευση Υδρογόνου, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας Πολυτεχνική Σχολή, 2008.
24. Σ. Νάκης, Παραγωγή και Κατανάλωση Υδρογόνου με Στόχο την Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας μέσω Κυψέλης Υδρογόνου (FUEL CELL) Τεχνολογίας Πολυμερικού Ηλεκτρολύτη Χαμηλής Θερμοκρασίας (PEM), Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2010.
25. Ε. Λάμπρου, Ο. Σιακουλής, Τεχνολογία και Συνδυασμένα Συστήματα Παραγωγής Υδρογόνου, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008.
26. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cells Systems Explained (2<sup>nd</sup> edition), Oxford Brookes University, University of Queensland, 2003.
27. M. Shelef, C.A. Kukkonen. J. Progress in Energy and Combustion Science 20 (1994) 139.
28. G. Marban, T. Valdes-Solis, Int. J. of Hydrogen Energy 32 (2007) 1625.
29. Σ. Βουτετάκης, Ε. Κικκινίδης, Γ. Μαρνέλλος, Λ. Ντζιαχρήστος, Ι. Παναπακίδης, Υπάρχουσες Τεχνολογίες και Τελικές Χρήσεις του Καυσίμου του Μέλλοντος -  $H_2$ , Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας, 2010.

30. G.J. Stiegel, M. Ramezan, *Int. J. of Coal Geology* 65 (2006) 173.
31. Π. Ασπρούλη, Σύγχρονες Τεχνολογίες Ατμοηλεκτρικών Σταθμών Ηλεκτρικής Ενέργειας, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2010.
32. N. Kaushik, D. Debabrata, *Science* 85 (3) (2003) 187.
33. A. Naidja, C.R. Krishna, T. Butcher, D. Mahajan, *J. Progress in Energy and Combustion Science* 29 (2003) 155.
34. A. Lasia and A. Rami, *J. Electroanal. Chem.*, 294 (1990) 123.
35. E.P. Ekunge, K. Juttner, G. Kreysa, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2660.
36. Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων (ΙΤΕΣΚ), Περιβάλλον και Διαχείριση Ενέργειας.
37. Υπηρεσία Ενέργειας – Υπουργείο Εμπορίας, Βιομηχανίας και Τουρισμού, Εκπαιδευτικό Πρόγραμμα για την Ενέργεια.
38. S.S. Penner, *J. Energy*, 31 (2006) 33.
39. Γ. Σιαλβέρα, Μ. Τσαντίλη, Οικονομοτεχνική Μελέτη Σχεδιασμού και Εγκατάστασης Βιομηχανικής Μονάδας Παραγωγής Υδρογόνου από Φυσικό Αέριο, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας Πολυτεχνική Σχολή, 2009.
40. J.E. Bennett, *Int. J. Hydrogen Energy* 5 (1979) 401.
41. K. Zeng, D. Zhang, *J. Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 307.
42. Π. Σάββα, Γενική Χημεία II ΔΙΠ 106, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2012.
43. European Lung Foundation - Health and Environment Alliance, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση και Πνεύμονες».
44. S. Blanchette, *J. Energy Policy* 36 (2008) 522.
45. C.J. Winter, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) S51.
46. R. Stone, H. Zhao, L. Zhou, *SAE International* (2010).
47. R. Stone, H. Zhao, L. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 4676.
48. C.M. White, R.R. Steeper, A.E. Lutz, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1292.
49. L.M. Das, *Int. J. Hydrogen Energy* 15 (1990) 425.
50. G.A. Karim, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (5) (2003) 569.
51. S.J. Lee, H.S. Yi, E.S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (4) (1995) 317.
52. P.G. Savva, C.N. Costa, *Science and Engineering* 53 (2) (2011) 91.

53. Α.Μ. Ευσταθίου, 9<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο «Κατάλυσης H<sub>2</sub>-SCR: Καινοτόμος Καταλυτική Τεχνολογία Μετατροπής των NO<sub>x</sub> σε N<sub>2</sub> σε Χαμηλές Θερμοκρασίες», 2006.
54. C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. of Catalysis* 209 (2002) 456.
55. Η. Ραμαντάνης, Στοιχεία για την Αλληλεπίδραση της Ναυτιλίας και Κλιματικών Αλλαγών, Διατριβή Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
56. Σίγμα Ελλάς, «Παράρτημα VI της Δ.Σ. MARPOL 73/78 - Κανονισμοί για την Πρόληψη της Ρύπανσης του Αέρα από Πλοία».
57. International Maritime Organization, (2011) [www.imo.org](http://www.imo.org).