



Δεξιότητες για την ασφάλεια στον τομέα του υδρογόνου

Erasmus+ KA202 - Στρατηγικές Συμπράξεις στον τομέα
της Επαγγελματικής Εκπαίδευσης και Κατάρτισης (ΕΕΚ)

Αποθήκευση υδρογόνου

Περιεχόμενα

Πεδίο 1

1.1. Η ατομική δομή του υδρογόνου	04
1.1.1. Ισότοπα του υδρογόνου	04
1.1.2. Ορθο- και παρα-υδρογόνο	05
1.1.3. Σύνθεση άλλων καυσίμων	05
1.2. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου	06
1.2.1. Οσμή, χρώμα, γεύση και τοξικότητα.....	07
1.2.2. Ασφυξία	07
1.2.3. Πυκνότητα και συναφή μέτρα	08
1.2.4. Λόγος επέκτασης	08
1.2.5. Διαρροή	09
1.2.6. Δραστικότητα.....	10
1.3. Χημικά υποπροϊόντα των αντιδράσεων καυσίμου.....	11

Πεδίο 2.....

2.1. Πώς συγκρίνεται το υδρογόνο με τα καύσιμα υδρογονανθράκων από την άποψη της ενέργειας, της ευφλεκτότητας και της ασφάλειας.....	12
2.1.1. Ενεργειακό Περιεχόμενο.....	12
2.1.2. Ενεργειακή πυκνότητα.....	13
2.1.3. Το σημείο ανάφλεξης.....	14
2.1.4. Το Εύρος Ευφλεκτότητας	15
2.1.5. Όριο εκρηκτικών	16
2.1.6. Θερμοκρασία αυτοανάφλεξης.....	16
2.1.7. Αριθμός οκτανίων	17
2.1.8. Ενέργεια ανάφλεξης.....	18
2.1.9. Χαρακτηριστικά φλόγας	19
2.1.10. Ευθραυστότητα υδρογόνου.....	20
2.1.11. Ευφλεκτότητα του υδρογόνου στον αέρα.....	20
2.1.12. Προφυλάξεις Ασφάλειας Ευφλεκτότητας.....	20
2.1.13. Πυρκαγιές υδρογόνου.....	21
2.1.14. Κατάσβεση πυρκαγιάς υδρογόνου.....	21
2.2. Οδοί Παραγωγής Υδρογόνου.....	21
2.2.1. Αεριοποίηση.....	21
2.2.2. Ηλεκτρόλυση.....	22
2.2.3. Θερμοχημική Ύδρευση Υψηλής Θερμοκρασίας	22
2.2.4. Φωτοβιολογικές και φωτοηλεκτροχημικές διεργασίες	22

2.3. Διανομή υδρογόνου	23
Πεδίο 3	
3.1. Ευθραυστότητα υδρογόνου	29
3.1.1. Θέματα ευθραυστότητας υδρογόνου	30
3.1.2. Διαδικασία ευθραυστότητας υδρογόνου	30
3.1.3. Συντελεστές Ευθραυστότητας Υδρογόνου	31
3.2. Διεργασίες που οδηγούν σε ευθραυστότητα υδρογόνου	32
3.3. Πρόληψη της ευθραυστότητας του υδρογόνου	32
3.4. Αξιολόγηση για την ευθραυστότητα υδρογόνου	33
Πεδίο 4	
4.1. Ιδιότητες συμπίεσης υδρογόνου	34
4.1.1. Παλινδρομικοί συμπιεστές	35
4.1.2. Συμπιεστές διαφράγματος	36
4.1.3. Γραμμικοί συμπιεστές	37
4.1.4. Συμπιεστές Υγρού Εμβόλου	38
4.1.5. Περιστροφικοί συμπιεστές υγρών	39
4.1.6. Ιοντικοί Υγροί Συμπιεστές	40
4.2. Εργασία συμπίεσης	41
4.3. Κρυογονική συμπίεση	42
4.4. Συμπιεστές Υδριδίου Μετάλλου	43
4.5. Ηλεκτροχημικοί Συμπιεστές Υδρογόνου	44
4.6. Συμπιεστές προσρόφησης	45
Πεδίο 5	
5.1. Υγρό υδρογόνο	48
5.2. Ψύξη για υγροποίηση	49
5.3. Το Φαινόμενο Joule-Thomson (J-T)	49
5.3.1. Ο Συντελεστής Joule-Thomson (J-T)	51
5.4. Ψύξη υδρογόνου για υγροποίηση	54
5.5. Η Ιδανική Διεργασία Υγροποίησης	54
5.5.1. Η διαδικασία υγροποίησης της Linde	55
Πεδίο 6	
6.1. Τεχνολογίες Αποθήκευσης Υδρογόνου	58
6.2. Αποθήκευση υδρογόνου σε αέρια μορφή	58

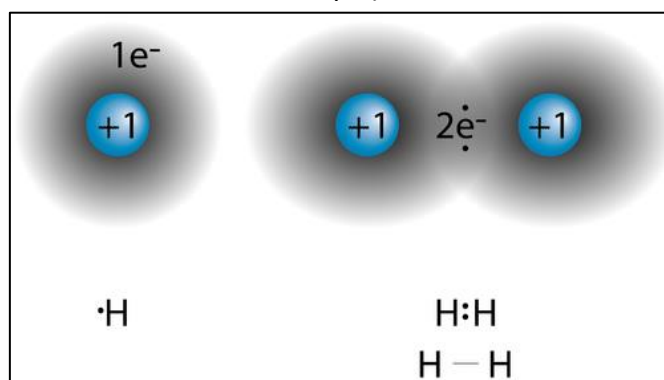
6.2.1. Δοχεία Αποθήκευσης Υδρογόνου: Τύπου I	59
6.2.2. Δοχεία αποθήκευσης υδρογόνου: τύπου II.....	59
6.2.3. Δοχεία αποθήκευσης υδρογόνου: τύπου III.....	60
6.2.4. Δοχεία αποθήκευσης υδρογόνου: τύπου IV.....	61
6.3. Συμπύεση Υδρογόνου: Πυκνότητα Πίεσης	61
6.4. Τέλειοι Νόμοι Για Το Αέριο.....	62
6.4.1. Τέλειοι νόμοι για το αέριο: Νόμος του Σαρλ.....	62
6.4.2. Τέλειοι νόμοι για το αέριο: Νόμος του Boyle.....	63
6.4.3. Τέλεια νομοθεσία περί αερίων: Νόμος Gay-Lussac.....	64
6.4.4. Τέλεια νομοθεσία περί αερίων: Νόμος Avogadro	64
6.4.5. Συνδυασμένοι και ιδανικοί νόμοι για το αέριο	64
Πεδίο 7	
7.1. Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή.....	66
7.2. Δοχεία Αποθήκευσης Υγρού Υδρογόνου	66
7.3. Απώλειες Αποθήκευσης Υγρού Υδρογόνου	67
7.4. Αποθήκευση υδρογόνου με κρυοσυμπύεση.....	67
7.5. Δοχεία Αποθήκευσης Υγρού Υδρογόνου	67
Πεδίο 8	
8.1. Αποθήκευση προσρόφησης.....	69
8.1.1. Μεταλλικά-οργανικά πλαίσια.....	69
8.1.2. Υλικά με βάση τον άνθρακα.....	70
8.1.3. Πορώδη οργανικά πολυμερή.....	71
Πεδίο 9	
9.1. Χημική αποθήκευση υδρογόνου	73
9.1.1. Υδρίδια μετάλλων	73
9.1.2. Υγρά οργανικά υδρογονοφόρα	74
9.1.3. Αμμωνία	75
9.1.4. Μυρμηκικό οξύ.....	77
9.1.5. Μεθανόλη	78
Πεδίο 10	
10.1. Σύγκριση διαφορετικών τεχνολογιών αποθήκευσης.....	80
Αναφορές	69

1.1. Η ατομική δομή του υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι μακράν το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν, αποτελώντας το 75% της μάζας όλης της ορατής ύλης στα αστέρια και τους γαλαξίες. Το υδρογόνο είναι το απλούστερο από όλα τα στοιχεία. Μπορείτε να οπτικοποιήσετε ένα άτομο υδρογόνου ως έναν πυκνό κεντρικό πυρήνα με ένα μονό τροχιακό ηλεκτρόνιο, όπως σε ένα πλανήτη σε τροχιά γύρω από τον ήλιο. Οι επιστήμονες προτιμούν να περιγράψουν το ηλεκτρόνιο ως κατάληψη ενός «**σύννεφου πιθανοτήτων**» που περιβάλλει τον πυρήνα, κάτι που μοιάζει με ένα ασαφές, σφαιρικό κέλυφος.

Το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων εμφανίζεται ως δύο κουκκίδες μεταξύ των δύο συμβόλων HH (H:H)(H:H). Αυτό ονομάζεται «**ενιαίος ομοιοπολικός δεσμός**», όταν δύο άτομα ενώνονται με την κοινή χρήση ενός ζεύγους ηλεκτρονίων. Ο μονός ομοιοπολικός δεσμός μπορεί επίσης να δειχθεί με μια παύλα μεταξύ των δύο συμβόλων (H-H)(H-H).

Ένα μόνο άτομο υδρογόνου **H** με ένα ηλεκτρόνιο είναι στα αριστερά και ένα μόριο **H₂** που δείχνει την επικάλυψη του νέφους ηλεκτρονίων είναι στα δεξιά όπως δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Οι δομές των μορίων που συλλαμβάνονται συλλογικά από ομοιοπολικούς δεσμούς μπορούν να απεικονιστούν από «δομές Lewis electron-dot».



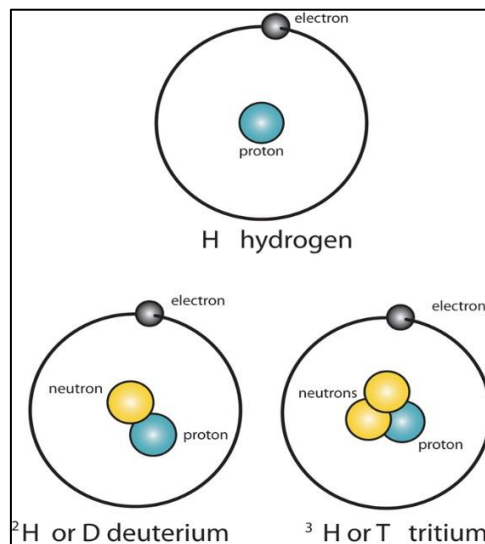
Εικόνα 1. Μόριο Υδρογόνου

Σύνδεση σχήματος -

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_\(CK-12\)/09%3A_Covalent_Bonding/9.02%3A_Lewis_Electron-Dot_Structures](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/09%3A_Covalent_Bonding/9.02%3A_Lewis_Electron-Dot_Structures)

1.1.1. Ισότοπα του υδρογόνου

Τα μεμονωμένα άτομα υδρογόνου είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Τα άτομα υδρογόνου ενώνονται φυσικά σε μοριακά ζεύγη (H_2 αντί για H) λόγω της υψηλής δραστηκότητάς τους. Κάθε πρωτόνιο σε ένα ζεύγος υδρογόνου έχει ένα πεδίο που σχετίζεται με αυτό που μπορεί να απεικονιστεί και να περιγραφεί μαθηματικά ως ένα «σπιν» .

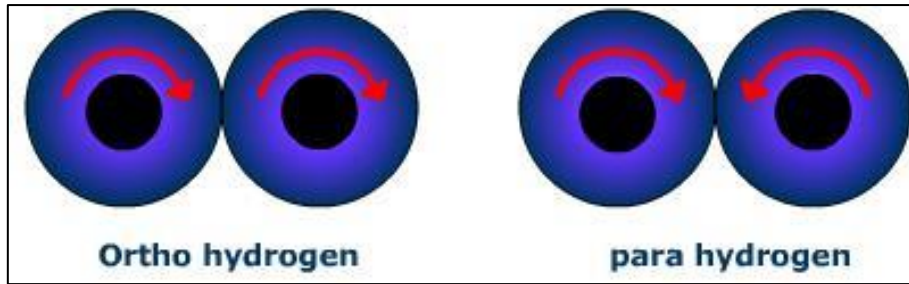


Εικόνα 2. Μόριο Υδρογόνου

Στα περισσότερα άτομα υδρογόνου, ο πυρήνας αποτελείται από ένα μόνο πρωτόνιο, αν και μια σπάνια μορφή (ή «ισότοπο») υδρογόνου περιέχει τόσο ένα πρωτόνιο όσο και ένα νετρόνιο. Αυτή η μορφή υδρογόνου ονομάζεται δευτέριο ή βαρύ υδρογόνο. Υπάρχουν επίσης και άλλα ισότοπα του υδρογόνου, όπως το τρίτιο με δύο νετρόνια και ένα πρωτόνιο, αλλά αυτά τα ισότοπα είναι ασταθή και αποσυντίθενται ραδιενεργά.

1.1.2. Ορθο- και παρα-υδρογόνο

Τα μόρια στα οποία και τα δύο πρωτόνια έχουν το ίδιο σπιν είναι γνωστά ως «**ορθο-υδρογόνο**». Πάνω από το 75% του κανονικού υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου είναι ορθο-υδρογόνο. Τα μόρια στα οποία τα πρωτόνια έχουν αντίθετα σπιν είναι γνωστά ως «**παρα-υδρογόνο**». Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, το ορθο-υδρογόνο γίνεται ασταθές και αλλάζει στην πιο σταθερή διάταξη παρα-υδρογόνου, απελευθερώνοντας θερμότητα στη διεργασία. Αυτή η θερμότητα μπορεί να περιπλέξει διεργασίες υδρογόνου χαμηλής θερμοκρασίας, ιδιαίτερα υγροποίηση.



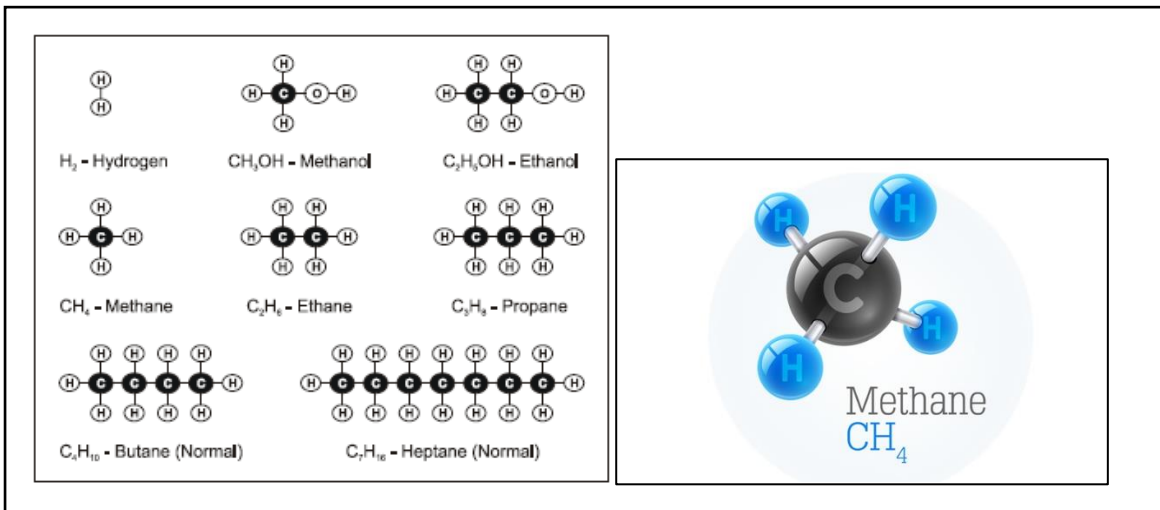
Εικόνα 3. Ορθο- και παρα-υδρογόνο

1.1.3. Σύνθεση άλλων καυσίμων

Το μεθάνιο είναι 84 φορές πιο ισχυρό από το CO₂ βραχυπρόθεσμα. Άλλοι κοινοί υδρογονάνθρακες είναι το αιθάνιο (C₂H₆), το προπάνιο (C₃H₈) και το βουτάνιο (C₄H₁₀). Όλα αυτά θεωρούνται ελαφρείς υδρογονάνθρακες, αφού περιέχουν λιγότερα από πέντε άτομα άνθρακα ανά μόριο και ως εκ τούτου έχουν χαμηλό μοριακό βάρος (ένα άτομο άνθρακα είναι σχεδόν 12 φορές βαρύτερο από ένα άτομο υδρογόνου).

Η βενζίνη αποτελείται από ένα μείγμα πολλών διαφορετικών υδρογονανθράκων, αλλά ένα σημαντικό συστατικό είναι το επτάνιο (C₇H₁₆).

Οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες είναι αέρια υπό κανονική ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες, με 5 έως 18 άτομα άνθρακα ανά ένωση, είναι υγροί σε περιβαλλοντικές συνθήκες και έχουν αυξανόμενο ιξώδες με μοριακό βάρος.



Εικόνα 4. Συνθέσεις καυσίμων

1.2. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου

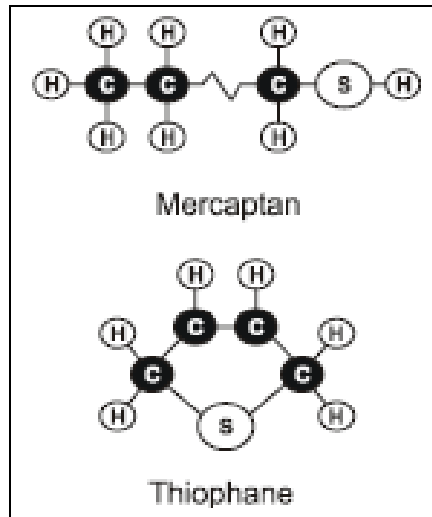
Κάθε ουσία έχει μια χαρακτηριστική θερμοκρασία ζέσεως και θερμοκρασία κατάψυξης (σε μια δεδομένη πίεση). Η διαδικασία της συμπύκνωσης είναι επίσης γνωστή ως υγροποίηση και η διαδικασία της κατάψυξης είναι επίσης γνωστή ως στερεοποίηση. Προφανώς, αυτές οι θερμοκρασίες είναι εξαιρετικά χαμηλές. Οι θερμοκρασίες κάτω από $-100\text{ }^{\circ}\text{F}$ (200 K ; $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$) είναι συλλογικά γνωστές ως κρυογονικές θερμοκρασίες, και τα υγρά σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι γνωστά ως κρυογονικά υγρά.

Οι θερμοκρασίες βρασμού και κατάψυξης είναι πιο ουσιαστικά σε σύγκριση με το «**απόλυτο μηδέν**». Το απόλυτο μηδέν ($0\text{ }^{\circ}\text{R}$, 0 K , $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στο σύμπαν στην οποία σταματά κάθε μοριακή κίνηση.

Το υδρογόνο έχει το δεύτερο χαμηλότερο σημείο βρασμού και τα σημεία τήξης όλων των ουσιών, δεύτερα μόνο με το ήλιο. Το υδρογόνο είναι υγρό κάτω από το **σημείο βρασμού των 20 K** ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) και στερεό κάτω από το **σημείο τήξης των 14 K** ($-259\text{ }^{\circ}\text{C}$) και την ατμοσφαιρική πίεση. Δυστυχώς, το σημείο βρασμού του υδρογόνου μπορεί να αυξηθεί μόνο σε μέγιστο ($-240\text{ }^{\circ}\text{C}$) μέσω της εφαρμογής περίπου 195 psig (13 barg), πέρα από το οποίο η πρόσθετη πίεση δεν έχει ευεργετικό αποτέλεσμα. Το υδρογόνο ως καύσιμο οχήματος μπορεί να αποθηκευτεί είτε ως αέριο υψηλής πίεσης είτε ως κρυογονικό υγρό.

1.2.1. Οσμή, χρώμα, γεύση και τοξικότητα

Το καθαρό υδρογόνο είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο. Ενώσεις όπως οι μερκαπτάνες και οι θειοφάνες που χρησιμοποιούνται για τη μυρωδιά του φυσικού αερίου δεν μπορούν να προστεθούν στο υδρογόνο για χρήση κυψελών καυσίμου, καθώς περιέχουν θείο που θα δηλητηρίαζε τις κυψέλες καυσίμου. Το υδρογόνο που προέρχεται από την αναμόρφωση άλλων ορυκτών καυσίμων συνήθως συνοδεύεται από άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα ιχνοαέρια. Γενικά, όλα αυτά τα αέρια είναι επίσης άοσμα, άχρωμα και άγευστα. Είναι μη τοξικό, αλλά μπορεί να λειτουργήσει ως ένα απλό ασφυξιογόνο.



Εικόνα 5. Μερκαπτάνες και ενώσεις θειοφανών

1.2.2. Ασφυξία

Επίπεδα οξυγόνου κάτω του 19,5% είναι βιολογικά ανενεργά για τους ανθρώπους. Οι επιδράσεις της ανεπάρκειας οξυγόνου μπορεί να περιλαμβάνουν γρήγορη αναπνοή, μειωμένη νοητική εγρήγορση, διαταραγμένο μυϊκό συντονισμό, ελαττωματική κρίση, κατάθλιψη όλων των αισθήσεων, συναισθηματική αστάθεια και κόπωση.

Καθώς εξελίσσεται η ασφυξία, μπορεί να προκληθεί ζάλη, ναυτία, έμετος, επιδείνωση και απώλεια συνείδησης, οδηγώντας τελικά σε σπασμούς, κώμα και θάνατο. Σε συγκεντρώσεις κάτω του 12%, μπορεί να συμβεί άμεση απώλεια συνείδησης χωρίς προειδοποιητικά συμπτώματα.

Σε έναν κλειστό χώρο, μικρές διαρροές δημιουργούν μικρό κίνδυνο ασφυξίας, ενώ μεγάλες διαρροές μπορεί να είναι ένα σοβαρό πρόβλημα, δεδομένου ότι το υδρογόνο διαχέεται γρήγορα για να γεμίσει τον όγκο. Το ενδεχόμενο ασφυξίας σε απεριόριστες περιοχές είναι σχεδόν αμελητέο λόγω της υψηλής άνωσης και της διάχυσης του υδρογόνου.

- Το εισπνεόμενο υδρογόνο μπορεί να οδηγήσει σε ένα εύφλεκτο μίγμα μέσα στο σώμα.
- Η εισπνοή υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια των αισθήσεων και σε ασφυξία.

1.2.3. Πυκνότητα και συναφή μέτρα

Το υδρογόνο έχει το χαμηλότερο ατομικό βάρος από οποιαδήποτε ουσία και ως εκ τούτου έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα τόσο ως αέριο όσο και ως υγρό. Η πυκνότητα μετράται ως η ποσότητα μάζας που περιέχεται ανά μονάδα όγκου. Οι τιμές πυκνότητας έχουν νόημα μόνο σε μια καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση, δεδομένου ότι και οι δύο αυτές παράμετροι επηρεάζουν τη συμπύκνωση της μοριακής διάταξης, ειδικά σε ένα αέριο. Η πυκνότητα ενός αερίου ονομάζεται πυκνότητα ατμών του και η πυκνότητα ενός υγρού ονομάζεται πυκνότητα υγρού.

Ένας κοινός τρόπος έκφρασης της σχετικής πυκνότητας είναι η ειδική βαρύτητα. Ειδικό βάρος είναι ο λόγος της πυκνότητας μιας ουσίας προς την πυκνότητα μιας ουσίας αναφοράς, τόσο στην ίδια θερμοκρασία όσο και στην ίδια πίεση.

Πίνακας 1. Πυκνότητα και συναφή μέτρα για διακριτές ουσίες

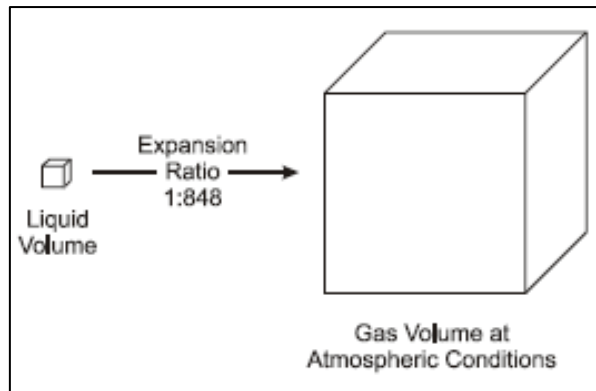
Ουσία	Πυκνότητα ατμών (σους 20 °C, 1 atm)	Πυκνότητα υγρού (σε κανονικό σημείο βρασμού, 1 atm)
Υδρογόνο	0,08376 kg/m ³ (περίπου 7% της πυκνότητας του αέρα)	70,8 kg/m ³ (7% η πυκνότητα του νερού, ειδικό βάρος)
Μεθάνιο	0,65 κ./μ ³	422,8 κ./μ ³
Βενζίνη	4,4 kg/m ³	700 kg/m ³

- $1\text{kg} / 0,08376 \text{ kg/m}^3 = 11,93 \text{ m}^3$

Έννοια: 1 kg αερίου υδρογόνου στο STP καταλαμβάνει σχεδόν 12 κυβικά μέτρα όγκου

1.2.4. Λόγος διαστολής

Ο λόγος διαστολής του υδρογόνου από υγρό σε αέριο είναι **1:848**. Ποτέ μην παγιδεύετε υγρό υδρογόνο σε ένα σύστημα. Να εγκαθίστανται πάντα βαλβίδες/διατάξεις εκτόνωσης της πίεσης όπου θα μπορούσε να παγιδευτεί υγρό υδρογόνο.

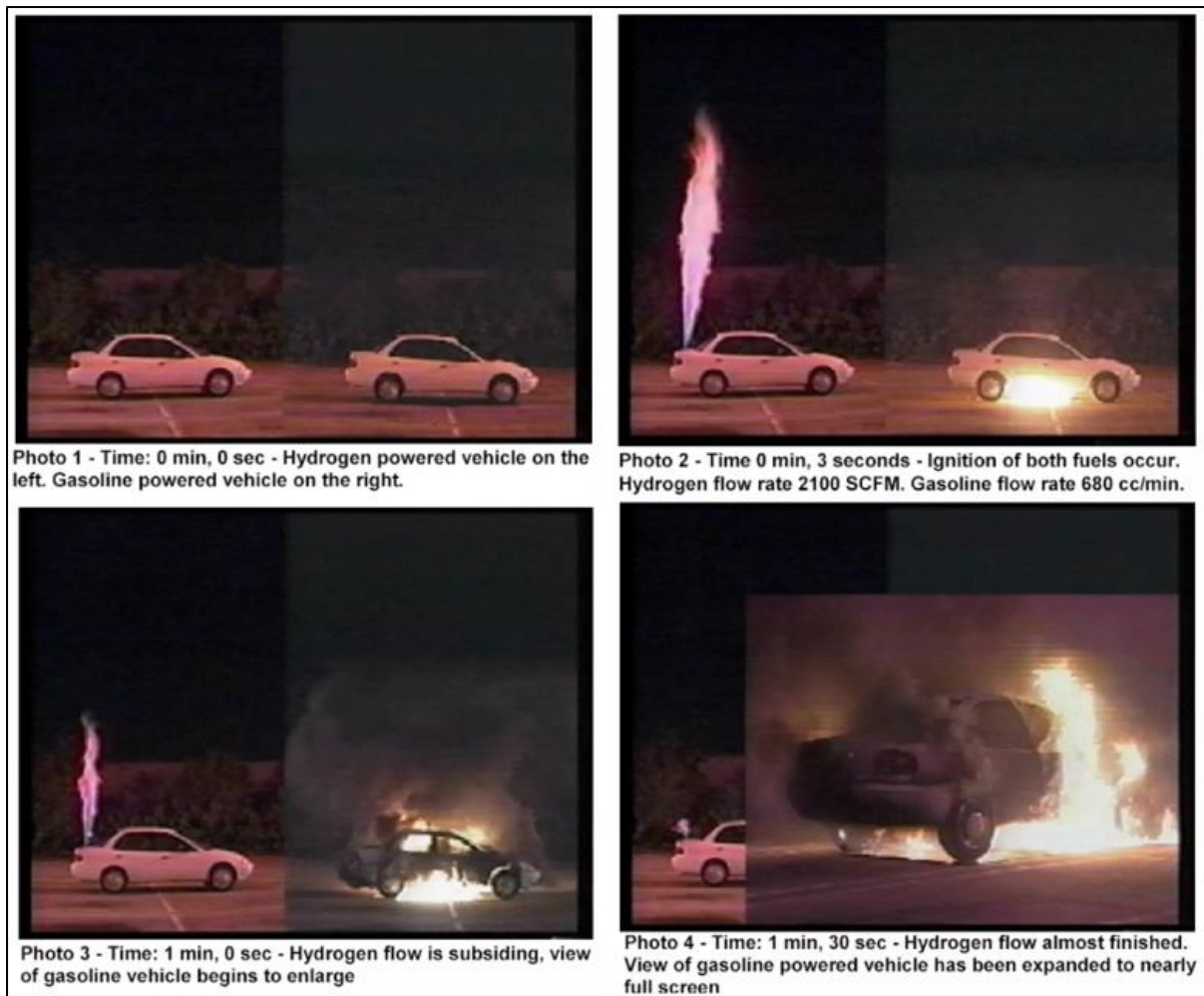


Εικόνα 6. Λόγος διαστολής υδρογόνου

1.2.5. Διαρροή

Τα μόρια του αερίου υδρογόνου είναι μικρότερα από όλα τα άλλα αέρια, και μπορεί να διαχυθεί μέσω πολλών υλικών που θεωρούνται αεροστεγή ή αδιαπέραστα από άλλα αέρια. Αυτή η ιδιότητα κάνει το υδρογόνο πιο δύσκολο να περιέχει από άλλα αέρια. Διαρροές υγρού υδρογόνου εξατμίζονται πολύ γρήγορα, δεδομένου ότι το σημείο βρασμού του υγρού υδρογόνου είναι τόσο εξαιρετικά χαμηλό.

Όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο του οχήματος, η τάση διαρροής υδρογόνου απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή στο σχεδιασμό του συστήματος καυσίμου **ώστε να εξασφαλίζεται ότι τυχόν διαρροές μπορούν να διασκορπιστούν** με ελάχιστη παρεμπόδιση, και τη **χρήση ειδικού εξοπλισμού ανίχνευσης διαρροών** στο όχημα και εντός της εγκατάστασης συντήρησης.



Εικόνα 7. Διαρροή υδρογόνου και βενζίνης όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο οχήματος

Οι διαρροές υδρογόνου είναι επικίνδυνες στο ότι δημιουργούν κίνδυνο πυρκαγιάς όπου αναμειγνύονται με τον αέρα. Ωστόσο, το μικρό μέγεθος του μορίου που αυξάνει την πιθανότητα διαρροής έχει επίσης ως αποτέλεσμα πολύ υψηλή άνωση και διάχυση, έτσι το υδρογόνο που έχει διαρρεύσει αυξάνεται και αραιώνεται γρήγορα, ειδικά σε εξωτερικούς χώρους. Αυτό οδηγεί σε μια πολύ εντοπισμένη περιοχή ευφλεκτότητας που διασπείρεται γρήγορα. Καθώς το υδρογόνο αραιώνεται με την απόσταση από το σημείο διαρροής, η άνωση μειώνεται και η τάση για το υδρογόνο να συνεχίσει να αυξάνεται μειώνεται. Το πολύ κρύο υδρογόνο, που προκύπτει από διαρροή υγρού υδρογόνου, γίνεται ισχυρότερο λίγο μετά την εξάτμιση του.

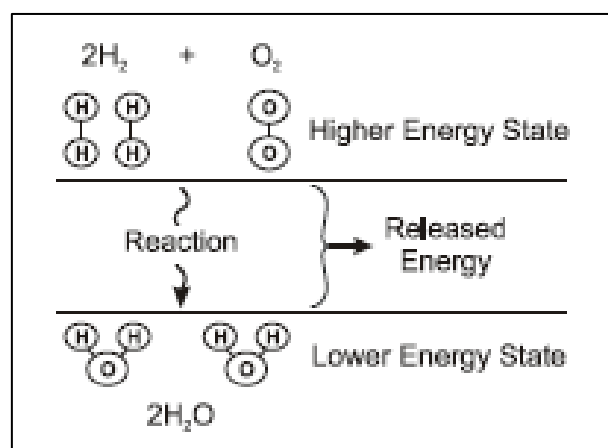
Αντίθετα, η διαρροή βενζίνης ή ντίζελ εξαπλώνεται πλευρικά και εξατμίζεται αργά με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένας διαδεδομένος, παρατεταμένος κίνδυνος πυρκαγιάς. Το

αέριο προπάνιο είναι πυκνότερο από τον αέρα, έτσι συσσωρεύεται σε χαμηλά σημεία και διασπείρεται αργά, με αποτέλεσμα την παρατεταμένη πυρκαγιά ή τον κίνδυνο έκρηξης. Οι βαρείς ατμοί μπορούν επίσης να σχηματίσουν σύννεφα ατμών ή λοφία που ταξιδεύουν καθώς ωθούνται από τα αεράκια. Το μεθάνιο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, αλλά όχι τόσο ισχυρό όσο το υδρογόνο, έτσι διασπείρεται γρήγορα, αλλά όχι τόσο γρήγορα όσο το υδρογόνο.

Για μικρές διαρροές υδρογόνου, τα φαινόμενα άνωσης και διάχυσης στον αέρα συχνά επισκιάζονται από την παρουσία ρευμάτων αέρα από έναν ελαφρύ ατμοσφαιρικό άνεμο, πολύ αργή κίνηση του οχήματος ή τον ανεμιστήρα του ψυγείου. Σε γενικές γραμμές, αυτά τα ρεύματα χρησιμεύουν για να διασκορπίσουν το υδρογόνο που διέρρευσε ακόμη πιο γρήγορα με την περαιτέρω μείωση οποιουδήποτε σχετικού κινδύνου πυρκαγιάς.

1.2.6. Αντιδραστικότητα

Η υψηλή αντιδραστικότητα είναι χαρακτηριστικό όλων των χημικών καυσίμων. Σε κάθε περίπτωση, μια χημική αντίδραση συμβαίνει όταν τα μόρια καυσίμου σχηματίζουν δεσμούς με οξυγόνο (από τον αέρα) έτσι ώστε τα τελικά, αντιδρώντα μόρια να βρίσκονται σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση από τα αρχικά, μη αντιδρώντα μόρια. Η αλλαγή στην κατάσταση της χημικής ενέργειας συνοδεύεται από μια αντίστοιχη απελευθέρωση ενέργειας που μπορούμε να εκμεταλλευτούμε για να κάνουμε χρήσιμη δουλειά. Οι χημικές αντιδράσεις αυτού του τύπου απαιτούν συχνά μια μικρή ποσότητα ενέργειας ενεργοποίησης για να ξεκινήσουν, αλλά στη συνέχεια η ενέργεια που απελευθερώνεται από την αντίδραση τροφοδοτεί περαιτέρω αντίδραση σε ένα φαινόμενο ντόμινο. Η αντίδραση σχηματισμού νερού του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι αναστρέψιμη. Αυτή είναι η αρχή πίσω από την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης.



1.3. Χημικά υποπροϊόντα των αντιδράσεων καυσίμου

Όλα τα άτομα που είναι παρόντα στην αρχή μιας αντίδρασης είναι παρόντα και στο τέλος της αντίδρασης αν και μπορούν να αναδιοργανωθούν σε διαφορετικά μόρια. Το οξυγόνο αντιδρά με τον άνθρακα για να σχηματίσει μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και διοξείδιο του άνθρακα (CO²). Το οξυγόνο αντιδρά με το άζωτο για να σχηματίσει οξείδια του αζώτου (NO_x). Το οξυγόνο αντιδρά με το θείο για να σχηματίσει οξείδια του θείου (SO_x).

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων περνούν στην ατμόσφαιρα μέσω ατελούς καύσης και εξάτμισης. Το υδρογόνο είναι ένα σχεδόν ιδανικό καύσιμο από την άποψη της μείωσης του νέφους όταν καίγεται. Το υδρογόνο δεν περιέχει άνθρακα ή θείο, έτσι δεν παράγεται CO· CO₂ ή SO_x ή αιθάλη κατά την καύση. Το υδρογόνο είναι ένα ιδανικό καύσιμο από την άποψη της μείωσης της αιθαλομίχλης όταν χρησιμοποιείται ηλεκτροχημικά σε μια κυψέλη καυσίμου, αντί να καίγεται.

Συζήτηση →

ΣΥΝΕΧΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 1:

— Τέλος του πεδίου 1 —

2.1. Πώς συγκρίνεται το υδρογόνο με τα καύσιμα υδρογονανθράκων από την άποψη της ενέργειας, της ευφλεκτότητας και της ασφάλειας

2.1.1. Ενεργειακό Περιεχόμενο

Κάθε καύσιμο μπορεί να απελευθερώσει ένα σταθερό ποσό ενέργειας όταν αντιδρά εντελώς με οξυγόνο για να σχηματίσει νερό. Αυτό το ενεργειακό περιεχόμενο μετράται πειραματικά και ποσοτικοποιείται από την υψηλότερη θερμοκρασιακή τιμή (HHV) ενός καυσίμου και τη χαμηλότερη θερμοκρασιακή τιμή (LHV). Η διαφορά μεταξύ του HHV και του LHV είναι η «θερμότητα εξάτμισης» και αντιπροσωπεύει την ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την εξάτμιση ενός υγρού καυσίμου σε ένα αέριο καύσιμο, καθώς και την ενέργεια που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του νερού σε ατμό.

- Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη αναλογία ενέργειας προς βάρος οποιουδήποτε καυσίμου, δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο στοιχείο και δεν έχει άτομα βαρέως άνθρακα. Για το λόγο αυτό, το υδρογόνο χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα στο διαστημικό πρόγραμμα, όπου το βάρος είναι κρίσιμο.
- Συγκεκριμένα, η ποσότητα της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση του υδρογόνου, σε μαζική βάση, είναι περίπου 2,5 φορές η θερμότητα της καύσης των κοινών καυσίμων υδρογονανθράκων (βενζίνη, ντίζελ, μεθάνιο, προπάνιο, κλπ.) Επομένως, για ένα δεδομένο φορτίο, η μάζα του απαιτούμενου υδρογόνου είναι μόνο περίπου το ένα τρίτο της μάζας του απαιτούμενου καυσίμου υδρογονανθράκων.
- Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο του υδρογόνου συνεπάγεται επίσης ότι:
 - Η ενέργεια μιας έκρηξης αερίου υδρογόνου είναι περίπου 2,5 φορές αυτή των κοινών καυσίμων υδρογονανθράκων.
 - Έτσι, σε ίση μάζα, οι εκρήξεις αερίων υδρογόνου είναι πιο καταστροφικές και συνεχίζονται.
 - Ωστόσο, η διάρκεια μιας πυρκαγιάς τείνει να είναι αντιστρόφως ανάλογη με την καύσιμη ενέργεια, έτσι ώστε οι πυρκαγιές υδρογόνου να υποχωρούν πολύ πιο γρήγορα από τις πυρκαγιές υδρογονανθράκων.

Πίνακας 2. Ενεργειακό περιεχόμενο λεπτομέρειες σε σύγκριση με τη βενζίνη

Καύσιμο	HHV (στους 25 °C και 1 atm)	Σύγκριση με τη βενζίνη	LXB (στους 25 °C και 1 atm)	Σύγκριση με τη βενζίνη
Υδρογόνο	141,86 kJ/g	2,99	119,93 kJ/g	2,70
Μεθάνιο	55,53 kJ/g	1,17	50,02 kJ/g	1,12
Προπάνιο	50,36 kJ/g	1,06	45,6 kJ/g	1,02
Βενζίνη	47,5 kJ/g	1	44,5 kJ/g	1
Ντίζελ	44,8 kJ/g	0,94	42,5 kJ/g	0,96

2.1.2. Ενεργειακή πυκνότητα

Η ενεργειακή πυκνότητα είναι το γινόμενο του ενεργειακού περιεχομένου (LHV στην περίπτωση μας) και της πυκνότητας ενός δεδομένου καυσίμου (Ενεργειακό περιεχόμενο x πυκνότητα καυσίμου). Η ενεργειακή πυκνότητα είναι στην πραγματικότητα ένα μέτρο του πώς συμπαγή άτομα υδρογόνου συσκευάζονται σε ένα καύσιμο. Έπεται ότι οι υδρογονάνθρακες αυξανόμενης πολυπλοκότητας (με όλο και περισσότερα άτομα υδρογόνου ανά μόριο) έχουν αυξανόμενη ενεργειακή πυκνότητα. Ταυτόχρονα, οι υδρογονάνθρακες αυξανόμενης πολυπλοκότητας έχουν όλο και περισσότερα άτομα άνθρακα σε κάθε μόριο, έτσι ώστε αυτά τα καύσιμα να είναι βαρύτερα και βαρύτερα σε απόλυτους όρους. Σε αυτήν τη βάση, η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου είναι χαμηλή (αφού έχει τόσο χαμηλή πυκνότητα), αν και ο λόγος ενέργειας προς βάρος είναι ο καλύτερος όλων των καυσίμων (επειδή είναι τόσο ελαφρύ). Η ενεργειακή πυκνότητα μιας μπαταρίας οξέος μολύβδου είναι περίπου 8700 Btu/ft³ (324.000 kJ/m³).

- Η ενεργειακή πυκνότητα ενός καυσίμου επηρεάζεται επίσης από το αν το καύσιμο αποθηκεύεται ως υγρό ή ως αέριο, και αν είναι αέριο, σε ποια πίεση.
- Για να το θέσουμε σε προοπτική: μια δεξαμενή ντίζελ (500-L) που περιέχει (400 kg) καύσιμο είναι ισοδύναμη σε ενεργειακή βάση με έναν (8000 L) όγκο αερίου υδρογόνου σε (250 barg). Αυτή είναι μια 16 φορές αύξηση του όγκου, αν και το βάρος του υδρογόνου είναι μόνο (150 kg), που αντιπροσωπεύει μια μείωση του βάρους του καυσίμου κατά ένα συντελεστή περίπου 2,8.
- Η ίδια δεξαμενή ντίζελ είναι ισοδύναμη με μια δεξαμενή (2100-L) υγρού υδρογόνου. Πρόκειται για αύξηση του όγκου κατά 4,2 φορές.

- Αν το υδρογόνο αποθηκευτεί ως μεταλλικό υδρίδιο, κάθε κίλό καυσίμου ντίζελ αντικαθίσταται από περίπου 4,5 κίλά μεταλλικού υδριδίου για να διατηρηθεί η ίδια ενεργειακή ισοδυναμία υδρογόνου/ντίζελ.
- Έτσι, η ίδια (500 L) δεξαμενή ντίζελ που περιέχει (400 kg) καύσιμο θα πρέπει να τοποθετηθεί εκ νέου με δεξαμενή υδριδίου που περιέχει (1725 kg) «μάζα καυσίμου».
- Η ενεργειακή πυκνότητα των συγκριτικών καυσίμων, με βάση τον LHV, υποδεικνύεται στον πίνακα της επόμενης διαφάνειας.

Πίνακας 3. Λεπτομέρειες πυκνότητας ενέργειας

Καύσιμο	Πυκνότητα ενέργειας (LHV)
Υδρογόνο	(10,050 kJ/m ³), αέριο σε 1 atm και (15 °C) (1.825.000 kJ/m ³), αέριο σε (200 barg) και (15 °C) (4.500.000 kJ/m ³), αέριο σε (690 barg) και (15 °C) (8,491,000 kJ/m ³), υγρό
Μεθάνιο	(32,560 kJ/m ³), αέριο σε 1 atm και (15 °C) (6,860,300 kJ/m ³), αέριο σε (200 barg) και (15 °C) (20,920,400 kJ/m ³), υγρό
Προπάνιο	(86,670 kJ/m ³), αέριο σε 1 atm και (15 °C) (23,488,800 kJ/m ³), υγρό
Βενζίνη	(31,150,000 kJ/m ³), υγρό
Ντίζελ	(31,435,800 kJ/m ³) ελάχιστο, υγρό
Μεθανόλη	(15,800,100 kJ/m ³), υγρό

2.1.3. Το σημείο ανάφλεξης

Όλα τα καύσιμα καίγονται μόνο σε αέρια κατάσταση ή σε κατάσταση ατμού. Καύσιμα όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο είναι ήδη αέρια σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ άλλα καύσιμα όπως η βενζίνη ή το ντίζελ που είναι υγρά πρέπει να μετατραπούν σε ατμό πριν καούν. Το χαρακτηριστικό που περιγράφει πόσο εύκολα μπορούν να μετατραπούν αυτά τα καύσιμα σε ατμό είναι το σημείο ανάφλεξης.

Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο παράγει αρκετούς ατμούς για να σχηματίσει ένα αναφλέξιμο μείγμα με αέρα στην επιφάνειά του. Αν η

Θερμοκρασία του καυσίμου είναι κάτω από το σημείο ανάφλεξής του, δεν μπορεί να παράγει αρκετούς ατμούς για καύση, δεδομένου ότι ο ρυθμός εξάτμισης του είναι πολύ αργός. Όταν ένα καύσιμο βρίσκεται στο σημείο ανάφλεξης ή πάνω από αυτό, υπάρχουν ατμοί.

Το σημείο ανάφλεξης δεν είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο εκρήγνυται στις φλόγες, δηλαδή η θερμοκρασία αυτανάφλεξης. Το σημείο ανάφλεξης είναι πάντα χαμηλότερο από το σημείο βρασμού. Για καύσιμα που είναι αέρια σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (όπως υδρογόνο, μεθάνιο και προπάνιο), το σημείο ανάφλεξης είναι πολύ κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει μικρή σημασία δεδομένου ότι το καύσιμο είναι ήδη πλήρως εξατμισμένο. Για καύσιμα που είναι υγρά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (όπως βενζίνη ή μεθανόλη), το σημείο ανάφλεξης λειτουργεί ως χαμηλότερο όριο θερμοκρασίας ευφλεκτότητας.

Πίνακας 4. Λεπτομέρειες σημείου ανάφλεξης

Καύσιμο	Σημείο ανάφλεξης
Υδρογόνο	(< -253 °C; 20 K)
Μεθάνιο	(-188 °C; 85 K)
Προπάνιο	(-104 °C; 169 K)
Βενζίνη	Κατά προσέγγιση (-43 °C; 230 K)
Μεθανόλη	(11 °C; 284 K)

2.1.4. Το Εύρος Ευφλεκτότητας

Η περιοχή ευφλεκτότητας ενός αερίου ορίζεται με βάση το κατώτερο όριο ευφλεκτότητας (LFL) και το ανώτερο όριο ευφλεκτότητας (UFL). Το LFL ενός αερίου είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση αερίου που θα υποστηρίξει μια αυτοδιαδιδόμενη φλόγα όταν αναμιχθεί με αέρα και αναφλεγεί. Κάτω από το LFL, δεν υπάρχει αρκετό καύσιμο για να υποστηρίξει την καύση, το μείγμα καυσίμου/αέρα είναι πολύ άπαχο. Το UFL ενός αερίου είναι η υψηλότερη συγκέντρωση αερίου που θα υποστηρίξει μια αυτοδιαδιδόμενη φλόγα όταν αναμιχθεί με αέρα και αναφλεγεί. Πάνω από το UFL, δεν υπάρχει αρκετό οξυγόνο για να υποστηρίξει την καύση, το μείγμα καυσίμου/αέρα είναι πολύ πλούσιο. Μεταξύ των δύο ορίων βρίσκεται η

εύφλεκτη περιοχή στην οποία το αέριο και ο αέρας βρίσκονται στις σωστές αναλογίες για να καούν όταν αναφλεγούν.

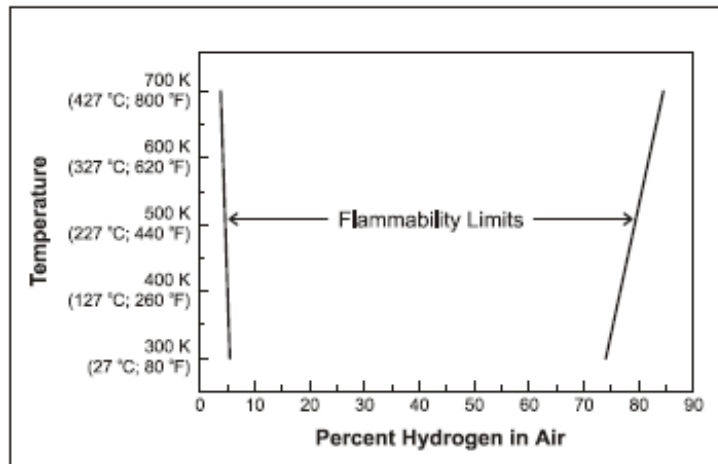
Ένα στοιχειομετρικό μείγμα συμβαίνει όταν υπάρχουν μόρια οξυγόνου και υδρογόνου στην ακριβή αναλογία που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης καύσης. Αν είναι διαθέσιμο περισσότερο υδρογόνο από ότι οξυγόνο, το μείγμα είναι πλούσιο έτσι ώστε μέρος του καυσίμου να παραμείνει ανενεργό αν και όλο το οξυγόνο θα καταναλωθεί. Αν διατίθεται λιγότερο υδρογόνο από ότι οξυγόνο, το μείγμα είναι φτωχό, έτσι ώστε να καταναλωθεί όλο το καύσιμο, αλλά θα παραμείνει λίγο οξυγόνο.

Τα πρακτικά συστήματα εσωτερικής καύσης και κυψελών καυσίμου συνήθως λειτουργούν αδύνατα, δεδομένου ότι αυτή η κατάσταση προωθεί την πλήρη αντίδραση όλων των διαθέσιμων καυσίμων. Μια συνέπεια του UFL είναι ότι το αποθηκευμένο υδρογόνο (είτε αέριο είτε υγρό) δεν είναι εύφλεκτο ενώ αποθηκεύεται λόγω της απουσίας οξυγόνου στους κυλίνδρους. Το καύσιμο γίνεται εύφλεκτο μόνο στις περιφερειακές περιοχές μιας διαρροής όπου το καύσιμο αναμειγνύεται με τον αέρα σε επαρκείς αναλογίες.

Πίνακας 5. Το εύρος ευφλεκτότητας των διακριτών αερίων

Gas	% Gas in Mixture With Air	
Acetone	2.6	12.8
Benzene	1.4	8.8
Carbon Monoxide		12.5 74.2
Ethanol	3.3	19.0
Ethylene	2.8	28.6
Hydrogen	4.0	74.2
Hydrogen Sulfide	4.3	45.5
Methane	5.0	15.0
Methanol	6.7	36.5
Propylene	2.4	10.3
	0	20 40 60 80

Τα όρια ευφλεκτότητας αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Ως αποτέλεσμα, ακόμα και μικρές διαρροές υδρογόνου έχουν τη δυνατότητα να καούν ή να εκραγούν. Το υδρογόνο που διέρρευσε μπορεί να συγκεντρωθεί σε κλειστό περιβάλλον, αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο καύσης και έκρηξης.



Εικόνα 9. Το γράφημα ορίων ευφλεκτότητας

2.1.5. Όριο εκρηκτικών

Δύο σχετικές έννοιες είναι το κατώτερο εκρηκτικό όριο (LEL) και το ανώτερο εκρηκτικό όριο (UEL). Το LEL είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση αερίου που θα υποστηρίξει μια έκρηξη όταν αναμιγνύεται με τον αέρα, που περιέχεται και αναφλέγεται. Ομοίως, το UEL είναι η υψηλότερη συγκέντρωση αερίου που θα υποστηρίξει μια έκρηξη όταν αναμιγνύεται με τον αέρα, που περιέχεται και αναφλέγεται.

Μια έκρηξη είναι διαφορετική από μια πυρκαγιά στο ότι για μια έκρηξη, η καύση πρέπει να περιοριστεί, επιτρέποντας την πίεση και τη θερμοκρασία να αυξηθεί σε επίπεδα επαρκή για να καταστρέψει βίαια τον περιορισμό. Για το λόγο αυτό, είναι πολύ πιο επικίνδυνο να απελευθερωθεί υδρογόνο σε κλειστό χώρο (όπως ένα κτίριο) από το να απελευθερωθεί απευθείας σε εξωτερικό χώρο.

Το υδρογόνο είναι εύφλεκτο σε ένα πολύ ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων στον αέρα (4 - 75%) και είναι εκρηκτικό σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων (15 - 59%) σε τυπική ατμοσφαιρική θερμοκρασία.

Τα όρια ευφλεκτότητας αυξάνονται με τη θερμοκρασία όπως απεικονίζεται στο επόμενο σχήμα. Ως αποτέλεσμα, ακόμα και μικρές διαρροές υδρογόνου έχουν τη δυνατότητα να καούν ή να εκραγούν. Το υδρογόνο που διέρρευσε μπορεί να συγκεντρωθεί σε κλειστό περιβάλλον, αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο καύσης και έκρηξης. Τα μείγματα υδρογόνου και αέρα είναι δυνητικά εύφλεκτα ή εκρηκτικά.

2.1.6. Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης

Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την έναρξη αυτοσυντηρούμενης καύσης σε καύσιμο μείγμα ελλείψει πηγής ανάφλεξης. Με άλλα λόγια, το καύσιμο θερμαίνεται μέχρι να αναφλεχθεί.

Κάθε καύσιμο έχει μια μοναδική θερμοκρασία ανάφλεξης. Για το υδρογόνο, η θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι σχετικά υψηλή στους 1085 °F (585 °C). Αυτό καθιστά δύσκολη την ανάφλεξη ενός μείγματος υδρογόνου/αέρα μόνο με βάση τη θερμότητα χωρίς κάποια πρόσθετη πηγή ανάφλεξης.

Πίνακας 6. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης

Καύσιμο	Θερμοκρασία αυτανάφλεξης
Υδρογόνο	(585 °C)
Μεθάνιο	(540 °C)
Προπάνιο	(490 °C)
Μεθανόλη	(385 °C)
Βενζίνη	(230 έως 480 °C)

2.1.7. Αριθμός οκτανίων

Ο αριθμός οκτανίων περιγράφει τις αντιρονοτικές ιδιότητες ενός καυσίμου όταν χρησιμοποιείται σε κινητήρα εσωτερικής καύσης. Η κρουστική καύση είναι μια δευτερεύουσα έκρηξη που συμβαίνει μετά την ανάφλεξη καυσίμου λόγω συσσώρευσης θερμότητας σε κάποιο άλλο μέρος του θαλάμου καύσης. Όταν η τοπική θερμοκρασία υπερβαίνει τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, η κρουστική καύση συμβαίνει.

Η απόδοση του οκτανίου υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται ως πρότυπο για τη μέτρηση της αντίστασης στην κρούση και αποδίδεται μια σχετική βαθμολογία οκτανίου 100. Τα καύσιμα με αριθμό οκτανίων πάνω από 100 έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στην αυτανάφλεξη από ότι το ίδιο το οκτάνιο. Το υδρογόνο έχει πολύ υψηλό ερευνητικό αριθμό οκτανίων και είναι επομένως ανθεκτικό σε κρουστικές καύσεις ακόμα και όταν καίγεται κάτω από πολύ αδύνατες συνθήκες. Ο αριθμός οκτανίων δεν έχει ιδιαίτερη σημασία για τη χρήση με κυψέλες καυσίμου.

Πίνακας 7. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης

Καύσιμο	Οκτανικός Αριθμός
---------	-------------------

Υδρογόνο	130+ (πτωχή καύση)
Μεθάνιο	125
Προπάνιο	105
Οκτάνιο	100
Βενζίνη	87
Ντίζελ	30

2.1.8. Ενέργεια ανάφλεξης

Η ενέργεια ανάφλεξης είναι η ποσότητα εξωτερικής ενέργειας που πρέπει να εφαρμόζεται προκειμένου να αναφλεγεί ένα καύσιμο μείγμα. Αν και το υδρογόνο έχει υψηλότερη θερμοκρασία αυτανάφλεξης από το μεθάνιο, το προπάνιο ή τη βενζίνη, η ενέργεια ανάφλεξης του σε (0,02 mJ) είναι περίπου μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη και είναι επομένως πιο εύκολα αναφλέξιμη.

Το υδρογόνο έχει την πρόσθετη ιδιότητα της χαμηλής ηλεκτρο-αγωγιμότητας έτσι ώστε η ροή ή η ανατάραξη του αερίου υδρογόνου ή του υγρού μπορεί να δημιουργήσει ηλεκτροστατικά φορτία που καταλήγουν σε σπινθήρες. Για το λόγο αυτό, όλος ο εξοπλισμός μεταφοράς υδρογόνου πρέπει να είναι καλά γειωμένος. Εύφλεκτα μείγματα υδρογόνου και αέρα μπορούν να αναφλεγούν εύκολα.

Πίνακας 8. Σύγκριση των σχετιζόμενων με την ασφάλεια ιδιοτήτων του υδρογόνου και του μεθανίου

Comparison of safety-related properties for hydrogen and methane (ISO/TR 15916 , 2015), (Rigas, 2012).			
Property	Hydrogen	Methane	Consequences for hydrogen safety
Gas density at NTP	0.0827 kg/m ³	0.659 kg/m ³	Can be positive for outdoor dispersion due to buoyancy, but only for passive clouds. High-pressure jet dispersion is dominated by momentum not buoyancy. Also negative because LFL may extend further for hydrogen jet than for methane.
Flammability range (25 °C, 101.3 kPa)	4-75 vol%	5-17 vol%	Negative, causing larger flammable cloud volume. LFL – 4% only for upward propagating H ₂ flames, 8% is the lean limit of hydrogen combustion for practical applications.
Autoignition temperature	585 °C	537 °C	Neutral.
Minimum ignition energy	0.017 mJ	0.27 mJ	Negative. The ignition energy varies significantly with gas concentration (see Figure 4.1). For hydrogen concentrations up to 60%, the ignition energy is less than that of methane, with the absolute minimum being more than an order of magnitude less.
Boiling point	-253 °C	-161 °C	More challenging than CH ₄ . LH ₂ can condense oxygen in air and cause unknown effects due to concentrated oxygen. Cryogenic effects different from LNG.
Amount of energy, heat of combustion (lower heating value)	120 kJ/g	50 kJ/g	For high-pressure gas releases at the same pressure and through the same hole size, the energy released for hydrogen is about 85% of that for methane.
Maximum burning velocity in NTP air (cm/s)	265-325	37-45	Negative. Results in much greater flame acceleration in congested areas and higher pressures in confined spaces due to the greater difficulty in venting the explosion fast enough. Rapid flame acceleration will give high explosion pressures in small clouds.
Detonability measured in minimum mass of tetryl (Bull, 1979)	0.8 g	16 000 g	Negative. Given greater flame acceleration with hydrogen (see above), DDT is a realistic if unlikely possibility. This is not the case for methane. A hydrogen detonation can propagate through the full cloud and increase the explosion severity significantly.
Laminar diffusion coefficient at NTP (cm²/s)	0.61	0.16	Negligible effect on dispersion which is dominated by turbulent diffusion. Other effects are more important, such as flow speed and low density causing longer momentum jets.
Speed of sound at NTP (m/s)	1 294	446	Negative, contributes to larger volumetric flowrates from leaks. Hydrogen has higher speed of sound and lower density. These cancel each other out, resulting in similar jet momentum for releases with the same pressure and hole size.
Compressibility factor Z average 0 to 300 barg	01. Jan	0.9	Minor effect of non-ideal gas. Causes a reduced mass leak rate for H ₂ compared to using ideal gas law. For higher pressure, real gas effects are larger.
Joule-Thomson effect when pressure is relieved	Causes a small temperature increase	Causes a temperature decrease	Negligible since the temperature increase effect on hydrogen is only a few Kelvins. Requirement to limit CH ₄ temperature in storage tanks restricts filling rates (relevant for CH ₄ bunkering).
Adiabatic flame temperature	2 045 °C	1 875 °C	Hydrogen flames can be hotter.
Heat radiated from flame to surroundings	17-25%	23-33%	These ranges are indicative and vary with release rate. Smaller hydrogen flames are invisible. At large release rates, a hydrogen fire can have the same radiation level as methane. There is very limited large-scale hydrogen data.

Comments give positive or negative safety effects for hydrogen compared with methane or natural gas systems. (NTP – Normal Temperature and Pressure, 20 °C and 101.3 kPa.)

2.1.9. Χαρακτηριστικά της φλόγας

Οι φλόγες υδρογόνου είναι σχεδόν αόρατες στο φως της ημέρας. Οι σκούπες καλαμποκιού χρησιμοποιούνται από προσωπικό έκτακτης ανάγκης για την ανίχνευση φλόγων υδρογόνου.



Εικόνα 10. Οπτική λήψη φλόγας υδρογόνου

Πυρκαγιές υδρογόνου μπορούν να υπάρξουν μόνο στην περιοχή μιας διαρροής όπου το καθαρό υδρογόνο αναμειγνύεται με τον αέρα σε επαρκείς συγκεντρώσεις. Για τυρβώδεις διαρροές, ο αέρας φτάνει στον κεντρικό άξονα του πίδακα διαρροής σε περίπου πέντε διαμέτρους μιας οπής διαρροής, και το υδρογόνο αραιώνεται σχεδόν στη σύνθεση του αέρα σε περίπου 500 έως 1000 διαμέτρους.

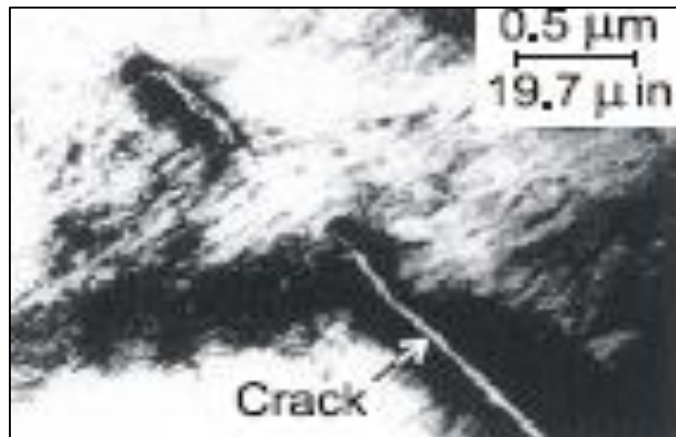
Από πολλές απόψεις, οι πυρκαγιές υδρογόνου είναι ασφαλέστερες από ότι οι πυρκαγιές βενζίνης. Το αέριο υδρογόνο αυξάνεται γρήγορα λόγω της υψηλής άνωσης και διαχύσεώς του. Κατά συνέπεια, οι πυρκαγιές υδρογόνου είναι κάθετες και εξαιρετικά εντοπισμένες. Όταν ένας κύλινδρος υδρογόνου αυτοκινήτου διαρρηγνύεται και αναφλέγεται, η φωτιά καίει μακριά από το αυτοκίνητο και το εσωτερικό συνήθως δεν γίνεται πολύ ζεστό.



Σχήμα 11. Οπτική έκρηξη πυρκαγιάς προερχόμενης από υδροκυλινδρικό όχημα

2.1.10. Ευθραυστότητα υδρογόνου

Η συνεχής έκθεση στο υδρογόνο προκαλεί ένα φαινόμενο γνωστό ως ευθραυστότητα του υδρογόνου σε πολλά υλικά. Η ευθραυστότητα υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε διαρροές ή καταστροφικές αστοχίες σε μεταλλικά και μη μεταλλικά εξαρτήματα. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό και τη σοβαρότητα της ευθραυστότητας του υδρογόνου.



Σχήμα 11. Εικόνα ευθραυστότητας υδρογόνου

2.1.11. Ευφλεκτότητα του υδρογόνου στον αέρα

Όπου εντοπίζεται περιεκτικότητα 4%-75% υδρογόνου, απαιτείται πολύ λίγη ενέργεια για την ανάφλεξη του υδρογόνου. Η ταχύτητα μιας πυρκαγιάς υδρογόνου είναι δέκα πόδια ανά δευτερόλεπτο σε 4600 mph.

- 4% Μόλις κάψει και ακόμη και τότε μόνο προς τα πάνω
- 5% φωτιά αρχίζει να καίει πλάγια
- 18% φωτιά θα καεί τώρα πιο γρήγορα από την ταχύτητα του ήχου
- 45% καύση στα 4.600 mph-συμπεριλαμβανομένου του ωστικού κύματος
- 74% Μόλις καίγεται 75% Δεν θα αναφλεγεί-δεν υπάρχει αέρας

Η μικτή-ταχύτητα οξυγόνου και υδρογόνου είναι περίπου 8000 mph. Η ταχύτητα του ήχου είναι 1050 πόδια το δευτερόλεπτο.

2.1.12. Προφυλάξεις Ασφάλειας έναντι στην Ευφλεκτότητα

- Εξάλειψη πηγών ανάφλεξης

- ΜΗΝ ΚΑΠΝΙΖΕΤΕ! ΟΧΙ ΑΝΟΙΧΤΕΣ ΦΛΟΓΕΣ!
- Χρήση μόνο εργαλείων που δεν προκαλούν σπινθήρες
- Χωρίς συνθετικά ρούχα (νάιλον, κλπ.)
- Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός – Ανθεκτικός στις εκρήξεις, εγγενώς ασφαλής ή καθαρισμένος
- Συγκόλληση και γείωση

2.1.13. Πυρκαγιές υδρογόνου

Μια φλόγα υδρογόνου είναι αόρατη κάτω από πολλές συνθήκες. Οι φλόγες υδρογόνου προκαλούν μικρή ζημιά από την ακτινοβολία. Οι φλόγες υδρογόνου μπορούν να καούν σε έναν ισχυρό άνεμο και να επεκταθούν μακριά από την πηγή τους σε μερικά πόδια. Κάθε αερισμός πρέπει να γίνεται προσεκτικά για την πρόληψη συσσώρευσης σε θύλακες που μπορεί να προκαλέσουν εκρηκτικό μείγμα.

2.1.14. Κατάσβεση πυρκαγιάς με υδρογόνο

Πρέπει να λαμβάνονται τα ακόλουθα μέτρα για την αποφυγή ή τον έλεγχο της κατάστασης πυρκαγιάς του υδρογόνου.

- Διακόψτε την πηγή του υδρογόνου και αφήστε την φωτιά να καεί
- Οι φωτιές που συμβαίνουν στη διάρκεια της ημέρας μπορούν να ανιχνευθούν από κύματα θερμότητας ή σκούπες
- Αν η πυρκαγιά σβήσει πριν το αέριο εξαντληθεί, προσέξτε για σημεία που μπορεί ξαφνικά να αναφλεγούν
- Πολύ μικρές πυρκαγιές μπορούν να ελεγχθούν με διοξείδιο του άνθρακα και ψεκασμό νερού
- Μεγαλύτερες πυρκαγιές μπορούν να ελεγχθούν με ατμό και/ή άζωτο
- Δεξαμενές που περιέχουν υδρογόνο θα πρέπει να ψύχονται με νερό αν βρίσκονται κοντά σε πυρκαγιά
- Οι φωτιές στοίβας αερισμού υδρογόνου μπορούν να κατασβεστούν με τη διακοπή της πηγής του υδρογόνου και την κατάσβεση της φωτιάς με άζωτο ή αέριο ήλιο
- ΤΟ ΝΕΡΟ ΔΕΝ ΠΡΕΠΕΙ ΠΟΤΕ ΝΑ ΨΕΚΑΖΕΤΑΙ ΠΑΝΩ Ή ΚΟΝΤΑ ΣΕ ΚΑΔΟ ΕΞΑΕΡΙΣΜΟΥ!!
- Βεβαιωθείτε ότι η πηγή αζώτου ή ατμού είναι προσαρτημένη ασφαλώς

2.2. Οδηγίες Παραγωγής Υδρογόνου

Σχεδόν όλο το υδρογόνο που χρησιμοποιείται στις Ηνωμένες Πολιτείες (95%) παράγεται μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Αυτή η διεργασία διασπά το μεθάνιο (CH_4), έναν υδρογονάνθρακα, σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).

Το μεθάνιο στο φυσικό αέριο αντιδρά με το νερό (με τη μορφή υψηλής θερμοκρασίας ατμού) για να παράξει μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Αυτά τα αέρια αντιδρούν με το νερό ξανά, σε μια διαδικασία που ονομάζεται αντίδραση μετατόπισης νερού, για να παράξουν περισσότερο υδρογόνο και CO_2 .

2.2.1. Αεριοποίηση

Οι διεργασίες αεριοποίησης περιλαμβάνουν μια σειρά χημικών αντιδράσεων στις οποίες ο άνθρακας ή η βιομάζα «αεριοποιείται» (δηλαδή μετατρέπεται σε αέρια συστατικά) χρησιμοποιώντας θερμότητα και ατμό. Μια σειρά από χημικές αντιδράσεις χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την παραγωγή ενός αερίου σύνθεσης (ένα αέριο μείγμα που περιέχει ποικίλες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου), το οποίο αντιδρά με ατμό για να παράξει περισσότερο υδρογόνο.

Η παραγωγή υδρογόνου μέσω αεριοποίησης άνθρακα είναι σημαντικά πιο αποτελεσματική από την καύση άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που στη συνέχεια χρησιμοποιείται στην ηλεκτρόλυση. Αν και η τεχνολογία αεριοποίησης είναι εμπορικά διαθέσιμη, η πρόκληση είναι η μείωση της ποσότητας του CO_2 που εκπέμπεται από τη διεργασία για τη μείωση των εκπομπών ανάντη από τη χρήση των FCEV.

Η αεριοποίηση άνθρακα με δέσμευση και απομόνωση άνθρακα (CCS) ή η αεριοποίηση βιομάζας μπορεί να παράγει υδρογόνο με πολύ χαμηλές ή καθόλου καθαρές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, αν και οι δύο αυτές τεχνολογίες είναι μόνο στα πρώτα στάδια της εμπορικής κλίμακας ανάπτυξης.

2.2.2. Ηλεκτρόλυση

Στην ηλεκτρόλυση, ηλεκτρικό ρεύμα χρησιμοποιείται για να χωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η ηλεκτρόλυση βρίσκεται σε προχωρημένα στάδια τεχνολογικής ανάπτυξης και θα μπορούσε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο εγγύς και μεσοπρόθεσμο μέλλον. Οι καθαρές εκπομπές GHG από την ηλεκτρόλυση για παραγωγή υδρογόνου εξαρτώνται από την πηγή της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται. Αν τροφοδοτείται από ηλεκτρική ενέργεια από πηγές χαμηλών εκπομπών άνθρακα (δηλαδή, ανανεώσιμες τεχνολογίες, πυρηνική ενέργεια ή ορυκτά καύσιμα σε συνδυασμό με CCS), η διεργασία παράγει ελάχιστες έως μηδενικές εκπομπές GHG.

Με την πυρηνική ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας αυξάνεται. Σε αυτό το είδος της ηλεκτρόλυσης, η θερμότητα από τον πυρηνικό αντιδραστήρα χρησιμοποιείται για την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού και ως εκ τούτου να μειώσει την ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση.

2.2.3. Θερμοχημική Ύδρευση Υψηλής Θερμοκρασίας

Αυτή είναι μια άλλη μέθοδος διαχωρισμού νερού που χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες από πυρηνικούς αντιδραστήρες ή από ηλιακούς συγκεντρωτές (φακούς που εστιάζουν και έντασης ηλιακού φωτός) για να παράγει μια σειρά χημικών αντιδράσεων που χωρίζουν το νερό, παράγοντας υδρογόνο.

Η διεργασία βρίσκεται στα αρχικά στάδια ανάπτυξης, αλλά θεωρείται πιθανή μακροπρόθεσμη τεχνολογία, καθώς τροφοδοτείται από τεχνολογίες που δεν εκπέμπουν GHG και παράγει ένα καύσιμο υδρογόνου πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα.

2.2.4. Φωτοβιολογικές και φωτοηλεκτροχημικές διεργασίες

Αυτές οι διαδικασίες χρησιμοποιούν ενέργεια από το ηλιακό φως για να παράγουν υδρογόνο, αν και οι δύο βρίσκονται σε πρώιμα στάδια της έρευνας. Οι φωτοβιολογικές διεργασίες χρησιμοποιούν μικρόβια, όπως πράσινα φύκη και κυανοβακτήρια. Όταν αυτά τα μικρόβια καταναλώνουν νερό παρουσία ηλιακού φωτός, το υδρογόνο παράγεται ως παραπροϊόν των μεταβολικών τους διεργασιών. Χρησιμοποιώντας ειδικούς ημιαγωγούς και ηλιακό φως, τα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα παράγουν υδρογόνο και από το νερό.

2.3. Διανομή υδρογόνου

Επί του παρόντος, δεν υπάρχει υποδομή για τη διανομή υδρογόνου, όπως αυτό των ορυκτών καυσίμων. Επειδή το υδρογόνο έχει λιγότερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου, το κόστος διανομής είναι υψηλότερο από αυτό της βενζίνης ή του ντίζελ. Το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου παράγεται είτε επιτόπου είτε κοντά στο σημείο που χρησιμοποιείται, συνήθως σε μεγάλες βιομηχανικές περιοχές. Στη συνέχεια διανέμεται μέσω αγωγών, ρυμουλκούμενων με σωλήνες υψηλής πίεσης ή δεξαμενόπλοια υγροποιημένου υδρογόνου. Ο αγωγός είναι ο λιγότερο ακριβός τρόπος διανομής υδρογόνου, τα δύο τελευταία, ενώ πιο ακριβά, μπορούν να μεταφερθούν χρησιμοποιώντας διαφορετικά μέσα μεταφοράς - φορτηγό, βαγόνι, πλοίο ή φορτηγίδα.

Η κατασκευή δικτύων αγωγών και σταθμών πλήρωσης για FCV θα απαιτούσε υψηλό κόστος αρχικού κεφαλαίου. Μια πιθανή λύση είναι η παραγωγή υδρογόνου περιφερειακά ή τοπικά για τον περιορισμό των προβλημάτων κατανομής.

Ένα δεύτερο είναι να χρησιμοποιηθεί μια σταδιακή προσέγγιση: Στην αρχή, η διανομή υδρογόνου (και οι πωλήσεις των FCV) θα μπορούσαν να συγκεντρωθούν σε μερικούς βασικούς τομείς. Η επόμενη φάση θα επεκτείνει το δίκτυο διανομής πωλήσεων στοχεύοντας γεωγραφικούς διαδρόμους και στη συνέχεια θα επεκταθεί σταδιακά σε άλλες περιοχές. Αυτή η σταδιακή προσέγγιση θα εξαλείψει εξ αρχής την ανάγκη για σταθμούς σε ολόκληρη τη χώρα, και θα επιτρέψει μια πιο αργή και οικονομική συσσώρευση στον αριθμό των σταθμών και των περιοχών που εξυπηρετούνται με τον καιρό.

Προτεινόμενη ανάγνωση και συζήτηση →

ΣΥΝΕΧΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 2:

— Τέλος του πεδίου 2 —

Πηγές

L. (2016, 15 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ). Υδρογόνο Embrittlement χάλυβα. Ανακτήθηκε από [imetllc.com: https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/#:~:text=Hydrogen%20embrittlement%20is%20a%20metal's,yield%20strength%20of%20the%20metal](https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/#:~:text=Hydrogen%20embrittlement%20is%20a%20metal's,yield%20strength%20of%20the%20metal).

Pfeifer, M. (2022, 24 Ιανουαρίου). Μια εισαγωγή στην ευθραυστότητα υδρογόνου. Ανακτήθηκε από <https://www.corrosionpedia.com/>: <https://www.corrosionpedia.com/introduction-to-hydrogen-embrittlement/2/2568>

TZIMAS, E., ΦΙΛΙΟΥ, C., PETEVES, S., & VEYRET, J. (2003). ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ: ΤΕΛΕΥΤΑΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ. Λουξεμβούργο: Υπηρεσία Επισήμων Εκδόσεων των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων.

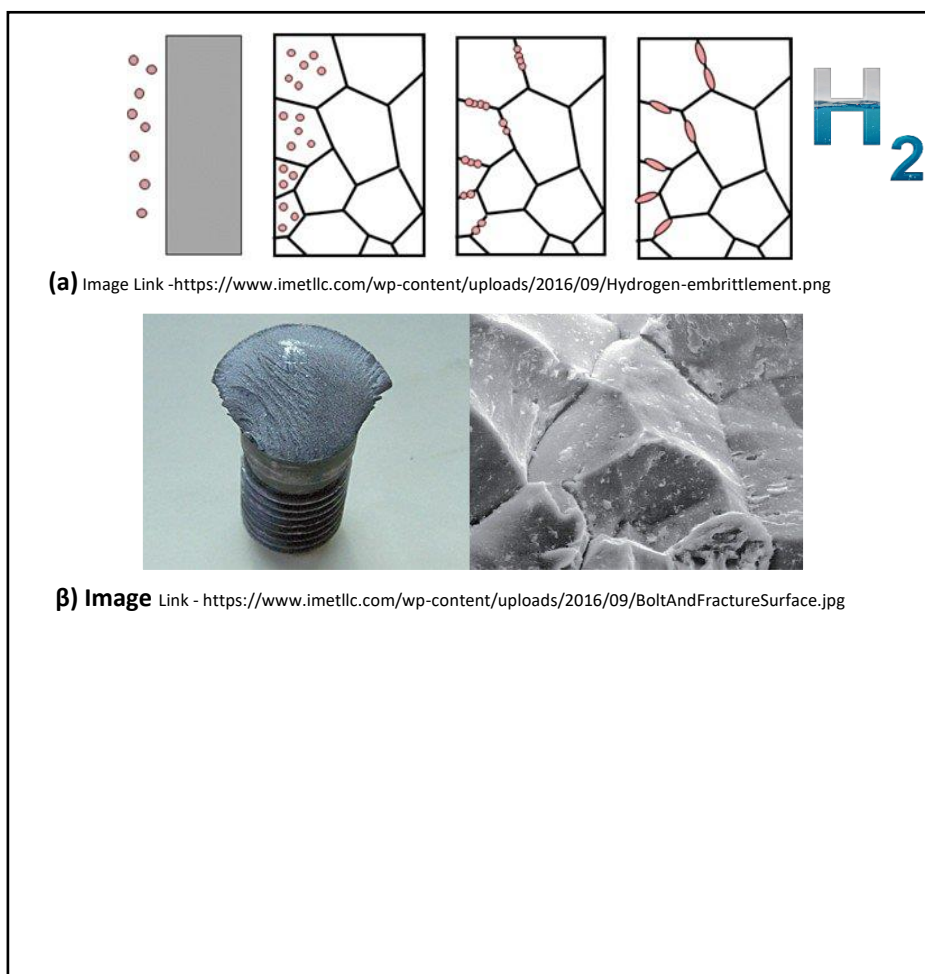
Βικιπαίδεια. (2022, Μάρτιος 06). Ευθραυστότητα υδρογόνου. Ανακτήθηκε από [en.wikipedia.org: https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_embrittlement#cite_note-31](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_embrittlement#cite_note-31)

Κατά περίπτωση, τα σχήματα και οι πίνακες αναφέρονται με λεζάντα.

3.1. Ευθραυστότητα υδρογόνου

Η ευθραυστότητα υδρογόνου (Hydrogen embrittlement — HE) επίσης γνωστή ως πυρόλυση υποβοηθούμενη από υδρογόνο ή πυρόλυση προκαλούμενη από υδρογόνο είναι η διεργασία από την οποία διέρχεται ένα υλικό όταν έρχεται σε επαφή με μορφές υδρογόνου. Αυτή η διαδικασία προκαλεί το υλικό να χάσει την ολκιμότητα, κάνοντας το υλικό εύθραυστο και επιρρεπές στη διάδοση των καταγμάτων και των ρωγμών στο υλικό. Το υδρογόνο μπορεί να υποβαθμίσει τη μηχανική συμπεριφορά των μεταλλικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην υποδομή υδρογόνου (π.χ., δεξαμενές αποθήκευσης, αγωγοί, κλπ.) και να τους οδηγήσει σε αποτυχία.

Αυτές οι ρωγμές μπορούν επίσης να επιτρέψουν στο υδρογόνο να περάσει μέσα από την επιφάνεια του υλικού στον περιβάλλοντα χώρο δημιουργώντας δυνητικούς κινδύνους ασφαλείας, καθώς και μόλυνση σε ορισμένα συστήματα.





(Γ) Σύνδεση Εικόνας - <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Steel-with-Hydrogen-Induced-Cracks-01.jpg>

Εικόνα 1. Ευθραυστότητα υδρογόνου στο στοιχείο α), Κοχλίας και επιφάνεια θραύσης στο στοιχείο β), Ρωγμές από χάλυβα με υδρογόνο στο στοιχείο γ)

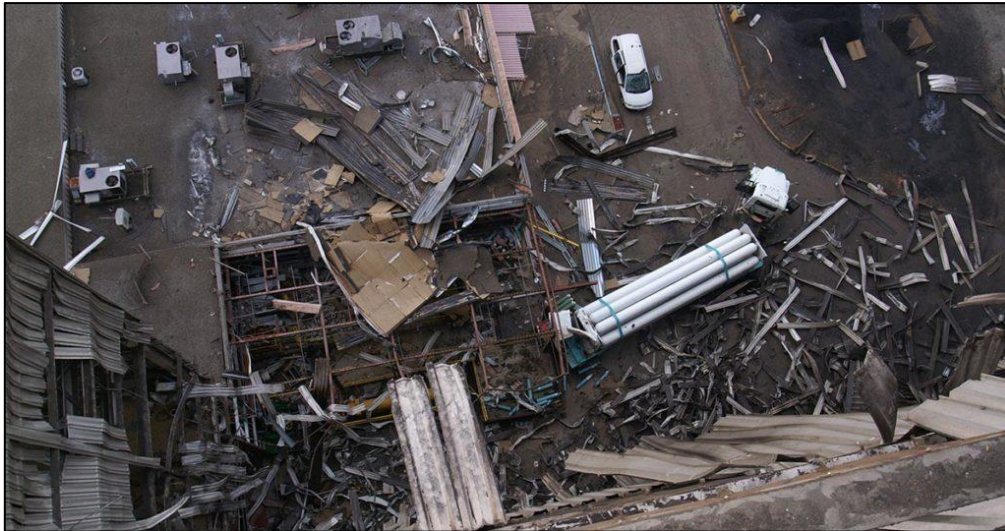
3.1.1. Ζητήματα ευθραυστότητας υδρογόνου

Η ευθραυστότητα υδρογόνου έχει αναγνωριστεί κλασικά ως δύο τύπων:

- **Εσωτερική ευθραυστότητα υδρογόνου:** Συμβαίνει όταν το υδρογόνο εισέρχεται σε λιωμένο μέταλλο, το οποίο γίνεται υπερκορεσμένο με υδρογόνο αμέσως μετά τη στερεοποίηση.
- **Περιβαλλοντική ευθραυστότητα υδρογόνου:** Προκύπτει από την απορρόφηση υδρογόνου από τα στερεά μέταλλα. Μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια θερμικών επεξεργασιών αυξημένης θερμοκρασίας και κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, σε επαφή με χημικές ουσίες συντήρησης, σε αντιδράσεις διάβρωσης, σε καθοδική προστασία και σε λειτουργία με υδρογόνο υψηλής πίεσης.

Οι ρωγμές του υλικού επιτρέπουν στο υδρογόνο να περάσει μέσα από την επιφάνεια του υλικού στον περιβάλλοντα χώρο δημιουργώντας δυνητικούς κινδύνους για την ασφάλεια καθώς και μόλυνση σε ορισμένα συστήματα.

Το 2007, σημειώθηκε έκρηξη υδρογόνου στον σταθμό ηλεκτροπαραγωγής του ποταμού Muskingum. Λόγω ενός αποτυχημένου δίσκου ρήξης σε ένα δοχείο αποθήκευσης, μια μεγάλη ποσότητα υδρογόνου διέφυγε και συλλέχθηκε κάτω από μια στέγη πριν αναφλεγεί, σκοτώνοντας έναν και τραυματίζοντας άλλους 10.



Σύνδεση εικόνας - <https://wha-international.com/wp-content/uploads/2020/09/Muskungim-Power-Plant-Explosion-1024x536.jpg>

Εικόνα 2. Έκρηξη Μονάδας Παραγωγής Ενέργειας Muskungim

3.1.2. Διαδικασία ευθραυστότητας υδρογόνου

Οι λόγοι που την προκάλεσαν εξακολουθούν να συζητούνται στην επιστημονική κοινότητα. Εν ολίγοις, η συσσώρευση υδρογόνου σε ένα στερεό μέταλλο οδηγεί στη μείωση της ολκιμότητας του αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα εύθραυστου ρήγματος.

Το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει ευθραυστότητα όταν υπάρχει σε ένα μέταλλο ή κράμα στην ατομική του μορφή και όχι ως μόριο. Τα διαλυμένα άτομα υδρογόνου στα μέταλλα τείνουν να συγκεντρώνονται σε ελαττώματα της κρυσταλλικής δομής (εξαρθρώσεις και όρια κόκκων, μεταξύ άλλων), επιβάλλοντας ένα εμπόδιο στην κίνηση των εξαρθρώσεων, εμποδίζοντας αποτελεσματικά την πλαστική ροή του υλικού. Ως αποτέλεσμα, η ολκιμότητα του μετάλλου μειώνεται και το υλικό γίνεται εύθραυστο.

Ένα παράδειγμα βλαβής λόγω ευθραυστότητας υδρογόνου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Στην εικόνα αυτή, η αριστερή εικόνα δείχνει μια μακροσκοπική άποψη ενός σπασμένου, επιχρωμιωμένου με χρώμιο κοχλία χάλυβα και η δεξιά εικόνα δείχνει μια εικόνα μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίου της επιφάνειας του κατάγματος. Η πολύπλευρη εμφάνιση της επιφάνειας του κατάγματος είναι ενδεικτική της μεσοκοκκώδους θραύσης. Ο κοχλίας έσπασε κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης χρωμίου.



Σύνδεση εικόνας - <https://www.imetllc.com/wp-content/uploads/2016/09/BoltAndFractureSurface.jpg>

Εικόνα 3. Βίδα και επιφάνεια ρωγμών

3.1.3. Συντελεστές Ευθραυστότητας Υδρογόνου

Το υδρογόνο ευθραστοποιεί μια ποικιλία από μέταλλα, όπως ασάλι, αλουμίνιο (μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες) και τιτάνιο. Ως εκ τούτου, η ευθραυστότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που σχετίζονται με το υδρογόνο είναι ένα σημαντικό πρακτικό ζήτημα.

Ο υψηλής αντοχής χάλυβας άνθρακα και οι χάλυβες χαμηλού κράματος είναι τα κράματα που είναι πιο ευάλωτα στην ευθραστοποίηση που προκαλείται από το υδρογόνο. Οι χάλυβες με τελική αντοχή σε εφελκυσμό μικρότερη από 1000 MPa ή σκληρότητα μικρότερη από 30 HRC δεν θεωρούνται γενικά ευαίσθητοι στην ευθραυστότητα του υδρογόνου.

Υπάρχουν τρεις απαιτούμενοι παράγοντες για αποτυχία λόγω ευθραυστότητας υδρογόνου:

- Ευπαθές υλικό
- Έκθεση σε περιβάλλον που περιέχει υδρογόνο.
- Η παρουσία τάσης εφελκυσμού λόγω υπολειπόμενης και/ή εφαρμοζόμενης τάσης.

3.2. Διεργασίες που οδηγούν σε ευθραυστότητα υδρογόνου

Κατά τη διάρκεια της κατασκευής, το υδρογόνο μπορεί να διαλυθεί στο συστατικό με διαδικασίες όπως η φωσφορίζουσα, η παστίωση, η ηλεκτρολυτική επικάλυψη, η χύτευση, η ανθρακοποίηση, ο καθαρισμός επιφάνειας, η ηλεκτροχημική κατεργασία, η συγκόλληση, η διαμόρφωση ζεστού κυλίνδρου και οι θερμικές επεξεργασίες. Κατά τη χρήση, το υδρογόνο μπορεί να διαλυθεί στο μέταλλο από υγρή διάβρωση, μέσω εσφαλμένης εφαρμογής μέτρων προστασίας, όπως η καθοδική προστασία, καθώς και χημικές αντιδράσεις μετάλλου με οξέα ή με άλλες χημικές ουσίες.

Το ατομικό υδρογόνο μπορεί να εισέλθει στο μέταλλο μέσω διαφόρων μηχανισμών:

- μέσω της διάλυσης κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, ενώ το μέταλλο λιώνει τοπικά διαλύοντας υδρογόνο από το νερό ή άλλους ρυπαντές.
- μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών, όπως επιφανειακή επεξεργασία (π.χ. ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση ή όξινη αποσκλήρυνση) ή υδατική διάβρωση, όπου το μοριακό υδρογόνο διαχέεται σε άτομα που διαχέονται στο μέταλλο, ή χημειοποίηση, που προκύπτει από δυνάμεις van der Waals μεταξύ μιας μεταλλικής επιφάνειας και μορίων υδρογόνου που επίσης οδηγούν στη διάσπαση των μορίων υδρογόνου σε άτομα.

Παρουσία υδρογόνου, τα πιεσμένα κατασκευαστικά στοιχεία μπορεί να παρουσιάσουν βλάβες λόγω της διάβρωσης πίεσης που προκαλείται από το υδρογόνο, ένα είδος βλάβης που κατανοείται ως ο σχηματισμός ρωγμών από την τάση σε εφελκυσμό παρουσία της διαβρωτικής ατμόσφαιρας του υδρογόνου.

3.3. Πρόληψη της ευθραυστότητας του υδρογόνου

Η ευθραυστότητα του υδρογόνου μπορεί να αποφευχθεί ή να προληφθεί με διάφορες μεθόδους, που όλες επικεντρώνονται στην ελαχιστοποίηση της επαφής μεταξύ του μετάλλου και του υδρογόνου:

- **Έλεγχος του επιπέδου τάσης (υπολειπόμενο ή φορτίο) και της σκληρότητας.** Για εφαρμογές όπου θα υπάρξει απορρόφηση υδρογόνου ενώ ένα συστατικό είναι σε χρήση, η χρήση χαλύβων χαμηλότερης αντοχής και η μείωση της υπολειπόμενης και εφαρμοζόμενης τάσης είναι τρόποι για να αποφευχθεί η διάσπαση λόγω της ευθραυστότητας του υδρογόνου.
- **Αποφυγή της πηγής υδρογόνου.** Η κατανόηση των πηγών υδρογόνου κατά την κατασκευή ή τη χρήση υπηρεσιών είναι σημαντική για την αποφυγή της διάλυσης υδρογόνου στο υλικό.
- **Ψήσιμο (ανόπτηση χαμηλού υδρογόνου) για να αφαιρέσει το υδρογόνο.** Η ευθραυστότητα υδρογόνου των ηλεκτρολυμένων εξαρτημάτων μπορεί να προληφθεί με το ψήσιμο τους στους 375 έως 430 °F (190 έως 220 °C) μέσα σε λίγες ώρες μετά τη διαδικασία ηλεκτρολυτικής επικάλυψης. Κατά το ψήσιμο, το υδρογόνο διαχέεται από το μέταλλο.
- **Η επιλογή υλικών** είναι ένας άλλος τρόπος αποτροπής αυτού του προβλήματος. Ορισμένα μέταλλα ή κράματα είναι ιδιαίτερα επιρρεπή σε αυτό το ζήτημα, έτσι ώστε η επιλογή ενός υλικού που επηρεάζεται ελάχιστα να είναι επίσης μια βέλτιστη λύση.

3.4. Αξιολόγηση για την ευθραυστότητα υδρογόνου

Οι περισσότερες αναλυτικές μέθοδοι για την ευθραυστότητα του υδρογόνου περιλαμβάνουν την αξιολόγηση των επιπτώσεων του εσωτερικού υδρογόνου από την παραγωγή και/ή τις εξωτερικές πηγές υδρογόνου, όπως η καθοδική προστασία.

Υπάρχουν δοκιμές που μπορούν να εκτελεστούν για να εκτιμηθεί αν η επεξεργασία οδηγεί σε ευθραυστότητα υδρογόνου:

- πρότυπα ASTM. Υπάρχουν πολλά πρότυπα ASTM για τη δοκιμή της ευθραυστότητας υδρογόνου όπως ASTM F519 «Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating Processes and Service Environment» ή ASTM F1940 «Standard Test Method for Process Control Verification to Prevent Hydrogen Embrittlement in Metallic or Coating Fasteners».
- NACE TM0284-2003 (NACE Διεθνής) Αντοχή σε ρωγμές προκαλούμενες από υδρογόνο
- ISO 11114-4:2005 (ISO) Μέθοδοι δοκιμής για την επιλογή μεταλλικών υλικών ανθεκτικών στην ευθραυστότητα υδρογόνου.

Εργασίες συζήτησης →

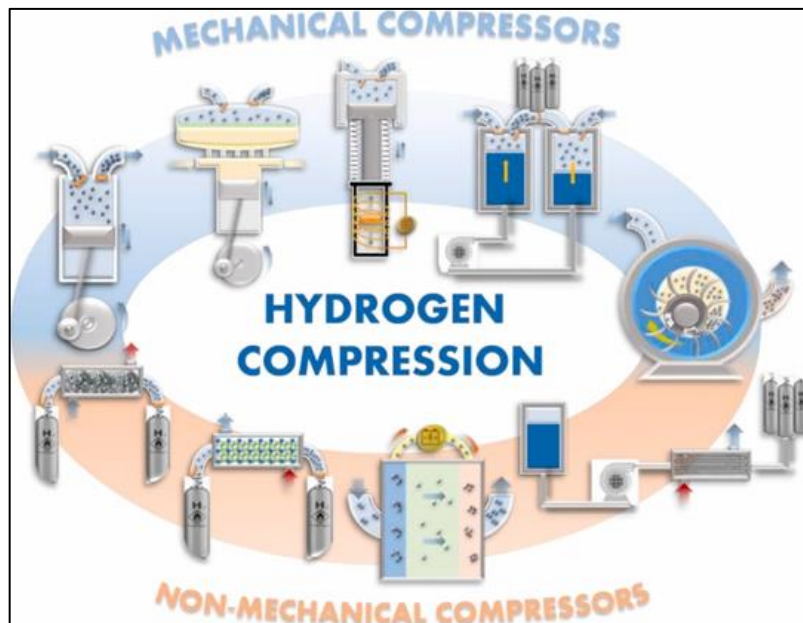
- Αναζήτηση για άλλες μεθόδους που αποτρέπουν την ευθραυστότητα υδρογόνου. Εξηγήστε πού χρησιμοποιούνται και συζητήστε τα υπέρ και τα κατά τους.
- Διερευνήστε άλλες δοκιμές που μπορούν να εκτελεστούν για να αξιολογήσετε αν η επεξεργασία οδηγεί σε ευθραυστότητα υδρογόνου.

ΣΥΝΕΧΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 3:

— Τέλος του πεδίου 3 —

4.1. Ιδιότητες συμπίεσης υδρογόνου

Όταν το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε αέρια μορφή, συνήθως πρέπει να συμπιεστεί σε ένα ανυψωμένο επίπεδο υψηλής πίεσης που μπορεί να δώσει ικανοποιητικές πυκνότητες ενέργειας. Αυτή η διαδικασία απαιτεί εργασίες για το αέριο. Η συμπίεση υδρογόνου επιτυγχάνεται με μηχανικούς ή μη μηχανικούς συμπιεστές. Οι μηχανικοί συμπιεστές είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος συμπιεστών που χρησιμοποιείται σήμερα και βασίζονται στην άμεση μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ενέργεια αερίου.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr1_lrg.jpg

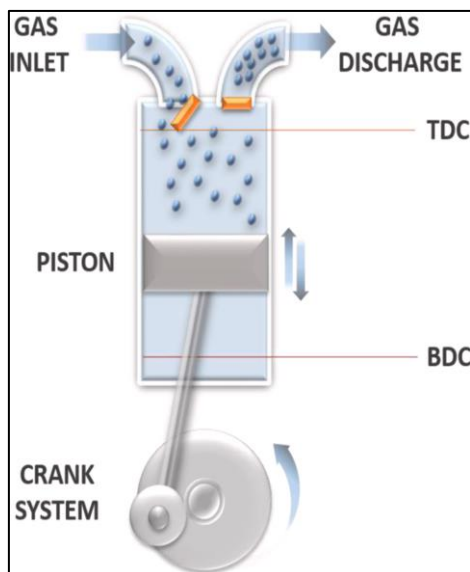
Εικόνα 4. Συμπίεση υδρογόνου μέσω μηχανικών και μη μηχανικών επεξεργασιών

Υπάρχουν διάφοροι διαθέσιμοι τύποι συμπιεστών υδρογόνου:

- Παλινδρομικός εμβολοφόρος συμπιεστής
- Ιοντικός συμπιεστής υγρού εμβόλου
- Ηλεκτροχημικός συμπιεστής
- Συμπιεστής υδρογόνου υδριδίου μετάλλου
- Συμπιεστής διαφράγματος εμβόλου-μετάλλου
- Συμπιεστής προσρόφησης

4.1.1. Παλινδρομικοί Συμπιεστές

Ένας παλινδρομικός συμπιεστής ενός σταδίου αποτελείται από ένα σύστημα εμβόλου-κυλίνδρου, εξοπλισμένο με δύο αυτόματες βαλβίδες - μία για εισαγωγή και μία για παράδοση. Το έμβολο συνδέεται με έναν στροφαλοφόρο άξονα με μια ράβδο σύνδεσης, μετατρέποντας την περιστροφική κίνηση των κινούμενων μονάδων στη σχεδόν γραμμική κίνηση του εμβόλου. Αυτή η κίνηση είναι γνωστή ως παλινδρομική κίνηση. Η ενέργεια που απαιτείται για τη συμπίεση παρέχεται είτε από ηλεκτρική είτε από θερμική μηχανή.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr2_lrg.jpg

Εικόνα 5. Παλινδρομικός συμπιεστής

Η κίνηση του εμβόλου προς την άνω πλευρά του κυλίνδρου, δηλαδή το Top Dead Center (TDC), δημιουργεί ένα μερικό κενό στο κάτω μέρος του ίδιου του κυλίνδρου, ανοίγοντας τη βαλβίδα εισαγωγής και επιτρέποντας στο αέριο να εισέλθει. Η επακόλουθη φάση αναρρόφησης διαρκεί μέχρι το έμβολο να φτάσει στο Bottom Dead Center (BDC), τότε η βαλβίδα εισαγωγής είναι κλειστή. Κινούμενο και πάλι προς το TDC, το αέριο συμπιέζεται μέχρι η πίεση να φτάσει στο επιθυμητό επίπεδο, τότε η βαλβίδα παροχής ανοίγει για να εκκενώσει το αέριο. Ένα συμπιεσμένο υδρογόνο υψηλής πίεσης μπορεί να επιτευχθεί όταν χρησιμοποιείται μια διαμόρφωση πολλαπλών σταδίων.

➤ Παλινδρομικοί Συμπιεστές - Πλεονεκτήματα & Μειονεκτήματα:

Αν και παλινδρομικοί συμπιεστές χρησιμοποιούνται ευρέως για εφαρμογές που αφορούν το υδρογόνο, δεν είναι όμως απόλυτα κατάλληλοι για το σκοπό αυτό. Αρκετές βελτιώσεις έχουν επιτευχθεί στο σχεδιασμό παλινδρομικών συμπιεστών, όπως η

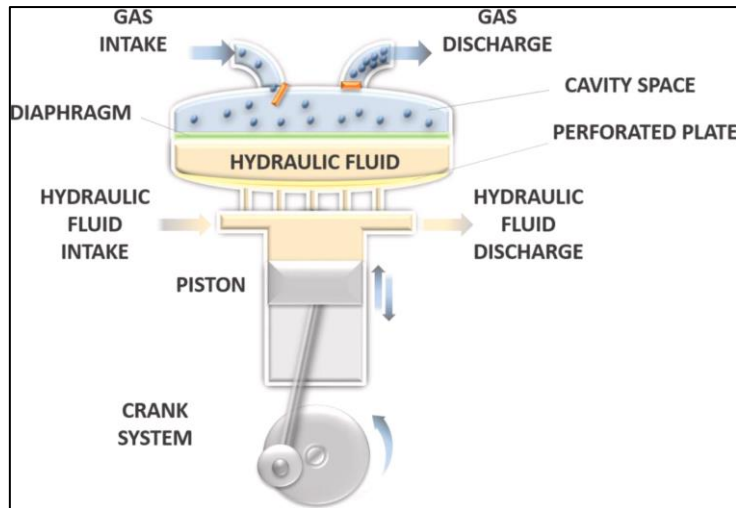
αναβάθμιση σε μη μεταλλικά υλικά δακτυλίου και βαλβίδων, η χρήση επίστρωσης ράβδου εμβόλου από καρβίδιο βολφραμίου και η εφαρμογή συστημάτων συνεχούς παρακολούθησης για την πρόβλεψη πιθανών αποτυχιών. Ο πίνακας 1 που ακολουθεί συνοψίζει τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των παλινδρομικών συμπιεστών.

Πίνακας 1. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των παλινδρομικών συμπιεστών

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Ώριμη τεχνολογία • Προσαρμοστικότητα σε μεγάλο εύρος ρυθμών ροής • Υψηλές πιέσεις εκκένωσης 	<ul style="list-style-type: none"> • Μόλυνση από λιπαντικά έλαια (αν χρησιμοποιούνται) • Φαινόμενα embrittlement • Διάφορα κινούμενα μέρη • Πολυπλοκότητα παραγωγής • Η αποτελεσματική συντήρηση είναι δύσκολη. • Δυσκολία διαχείρισης θερμικής μεταφοράς. • Παρουσία κραδασμών και θορύβου

4.1.2. Συμπιεστές διαφράγματος

Η λειτουργία του συμπιεστή διαφράγματος βασίζεται στην παλινδρομική κίνηση ενός εμβόλου μέσα στον κύλινδρο. Το αέριο απομονώνεται πλήρως από το έμβολο, καθώς η κίνησή του μεταδίδεται σε ένα υδραυλικό υγρό, το οποίο με τη σειρά του μεταδίδει την κίνηση σε μια λεπτή μεταλλική μεμβράνη που ονομάζεται «διάφραγμα», απομονώνοντας υδρογόνο από το υδραυλικό μέρος.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr3_lrg.jpg

Εικόνα 6. Συμπίεστής διαφράγματος

Η κίνηση του διαφράγματος στον χώρο της κοιλότητας, στον οποίο το αέριο είναι περιορισμένο, μειώνει τον διαθέσιμο όγκο, αυξάνοντας έτσι την πίεση του αερίου.

➤ **Συμπίεστες διαφράγματος - Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα:**

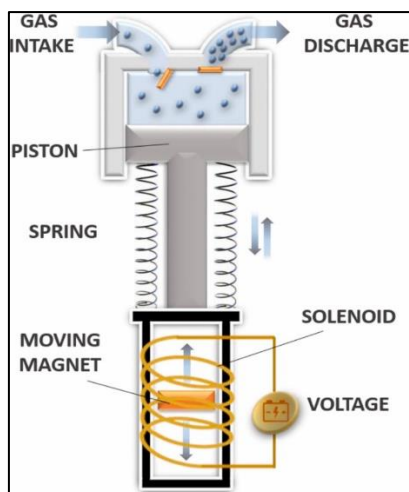
Αν και οι συμπίεστες διαφραγμάτων παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα, ένας από τους πιο επιτακτικούς στόχους παραμένει η βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του διαφράγματος προκειμένου να μειωθεί ο κίνδυνος αποτυχίας. Οι πίνακες 2 παρακάτω συνοψίζουν τα κύρια πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των συμπίεστών διαφράγματος.

Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των συμπίεστών διαφράγματος

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλή απόδοση • Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας • Χαμηλή απαίτηση ψύξης • Ιδανικό για χειρισμό καθαρών αερίων ή εκρηκτικών. 	<ul style="list-style-type: none"> • Αποτυχία διαφράγματος • Σύνθετη σχεδίαση

4.1.3. Γραμμικοί συμπιεστές

Οι γραμμικοί συμπιεστές χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα σε κρυογονικές εφαρμογές που κινούνται από ψύκτες κύκλων Stirling και περιλαμβάνουν αέριο υδρογόνο και ήλιο, καθώς και για οικιακή ψύξη.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr2_lrg.jpg

Εικόνα 7. Γραμμικός συμπιεστής

Σε σύγκριση με τους προαναφερθέντες μηχανικούς συμπιεστές, το έμβολο είναι άμεσα συνδεδεμένο με ένα γραμμικό κινητήρα σε συνδυασμό με ένα αντηχείο σύστημα ελατηρίου, μειώνοντας τον αριθμό των κινούμενων μονάδων, λόγω της απουσίας μιας ραβδομανούσ συναρμολόγησης που το καθιστά απλούστερο με χαμηλότερο κόστος. Οι γραμμικοί κινητήρες που χρησιμοποιούνται συνήθως για την οδήγηση του εμβόλου είναι μαγνητικού τύπου και πιο συγκεκριμένα τύπου κινούμενου πηνίου και κινούμενου μαγνήτη. Ένα σαφές πλεονέκτημα στη χρήση γραμμικών συμπιεστών είναι ότι το έμβολο και ο κύλινδρος χωρίζονται από ένα σύστημα που φέρει αέριο.

➤ Γραμμικοί συμπιεστές - Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα:

Σήμερα, οι γραμμικοί συμπιεστές χρησιμοποιούνται ειδικά για την ψύξη ηλεκτρονικών συσκευών, λόγω της ικανότητάς τους να διατηρούν χαμηλές θερμοκρασίες μέσα σε τσιπ και μικροσκοπικές συσκευές. Ωστόσο, η έρευνα διερευνά μια νέα έννοια για την ενίσχυση της εφαρμοσιμότητας τους για εφαρμογές υδρογόνου υψηλής κλίμακας, που συνίσταται στην οδήγηση ενός μόνιμου εμβόλου μαγνήτη μέσα σε έναν ερμητικά σφραγισμένο κύλινδρο συμπιεστή μέσω ηλεκτρομαγνητικών περιελίξεων. Οι πίνακες 3 που

ακολουθούν συνοψίζουν τα κύρια πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των γραμμικών συμπιεστών.

Πίνακας 3. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των γραμμικών συμπιεστών

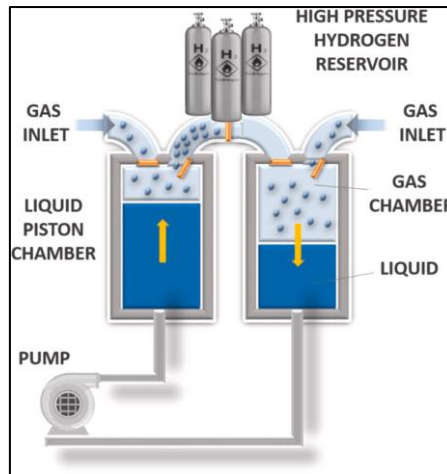
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Συμπαγές • Υψηλή αξιοπιστία • Υψηλή απόδοση • Χαμηλή δόνηση και χαμηλός θόρυβος • Μεγάλη διάρκεια λειτουργίας • Λίγα κινούμενα μέρη 	<ul style="list-style-type: none"> • Ανάγκη ελέγχου της μετατόπισης του εμβόλου. • Ανάγκη λειτουργίας υπό συντονισμένες συνθήκες. • Ταλαντευόμενη πίεση

4.1.4. Συμπιεστές υγρού εμβόλου

Οι υγροί συμπιεστές είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για εφαρμογές υδρογόνου. Είναι διατάξεις θετικής μετατόπισης που χρησιμοποιούν υγρά για να συμπιέσουν άμεσα ένα αέριο που λειτουργεί απουσία μηχανικών συρομένων σφραγίδων.

Πιο συγκεκριμένα, μια στήλη υγρού κινείται εμπρός και πίσω σε έναν κύλινδρο, συμπιέζοντας το αέριο που εισάγεται στο κεφάλι του. Η κίνηση του υγρού οδηγείται από μια αντλία η οποία είναι συνδεδεμένη με δύο κυλίνδρους στις περισσότερες εφαρμογές και ένα βήμα συμπίεσης ακολουθεί συνεχώς ένα βήμα διαστολής. Η εσωτερική ψύξη με υγρό ψεκασμό χρησιμοποιείται συχνά σε παλινδρομικούς συμπιεστές και μπορεί ακόμη και να είναι μια έγκυρη εναλλακτική λύση για τον περαιτέρω περιορισμό της θερμοκρασίας που αυξάνεται στο εσωτερικό του θαλάμου συμπίεσης.

Επιπλέον, οι συμπιεστές υγρού εμβόλου ωφελούνται περισσότερο από τους παλινδρομικούς ομολόγους τους από αυτήν την μέθοδο ψύξης, δεδομένου ότι το υπόλειμμα του ψεκασμού πέφτει προς τα κάτω στην υγρή φάση. Ωστόσο, προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματική αύξηση της απόδοσης συμπίεσης, πρέπει να προσδιοριστεί ένα βέλτιστο προφίλ ψεκασμού.



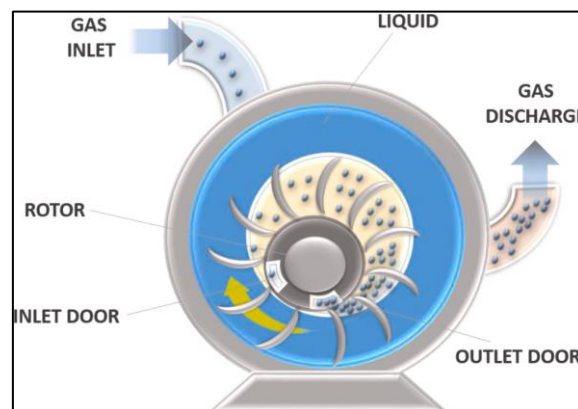
Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr7_lrg.jpg

Εικόνα 8. Συμπιεστής υγρού εμβόλου

4.1.5. Περιστροφικοί συμπιεστές υγρών

Οι υγροί περιστροφικοί συμπιεστές χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα για τη συμπίεση ενός αερίου με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρά.

Αυτό το σχέδιο διαθέτει μια πτερωτή που βρίσκεται εκκεντρικά σε ένα πλαίσιο στατήρα και αποτελείται από μια σειρά από λεπίδες που εκτείνονται ακτινικά από αυτό. Η πτερωτή αναγκάζει το υγρό να κινηθεί με έναν ταλαντευτικό τρόπο συνολικά, σχηματίζοντας ένα δακτύλιο συμπιέζοντας το αέριο που εισάγεται από μια πόρτα που τοποθετείται στο κέντρο του ρότορα.



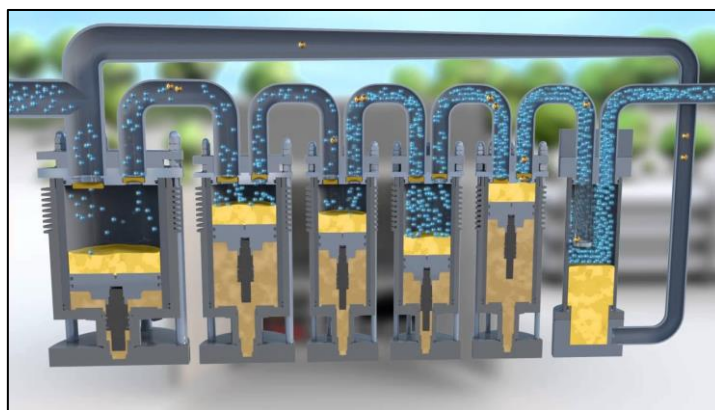
Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr8_lrg.jpg

Εικόνα 9. Υγρός περιστροφικός συμπιεστής

Αυτό το είδος συμπιεστή ταιριάζει ιδιαίτερα σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν ένα κενό ή όταν κορεσμένα αέρια πρέπει να χειριστεί. Ωστόσο, δεν χρησιμοποιούνται ευρέως, λόγω της χαμηλής συνολικής απόδοσης τους περίπου 50%.

4.1.6. Ιοντικοί Υγροί Συμπιεστές

Η βασική αρχή είναι η αντικατάσταση του συμβατικού μεταλλικού εμβόλου με ένα ιοντικό υγρό. Ιοντικοί υγροί συμπιεστές αναπτύχθηκαν ειδικά για να αυξήσουν την αποδοτικότητα συμπίεσης όταν χρησιμοποιείται υδρογόνο. Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα χαμηλού σημείου τήξεως και συνεπώς βρίσκονται σε λωμένη κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Παρουσιάζουν καλή θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, επιβραδυντικό πυρκαγιάς, μέτριο ιξώδες, υψηλή πολικότητα, αμελητέα πτητικότητα και δεν έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ενώ προσφέρουν επίσης χαμηλή συμπιεστότητα και ανώτερες λιπαντικές ικανότητες ειδικά για εφαρμογές υψηλής πίεσης.



Σύνδεση εικόνας - <https://i.ytimg.com/vi/usaQrCDORFY/maxresdefault.jpg>

Εικόνα 10. Ιοντικός υγρός συμπιεστής

Όταν χρησιμοποιείται για εφαρμογές συμπίεσης, η αντικατάσταση του στερεού εμβόλου σε μια συσκευή θετικής μετατόπισης καθώς και σε περιστροφικές διαμορφώσεις επιτρέπει στα ιοντικά υγρά να επιτύχουν πολύ καλές επιδόσεις. Η διαλυτότητα υδρογόνου σε πολλά ιοντικά υγρά είναι αμελητέα χαμηλή, πράγμα που σημαίνει ότι μπορούν να επιτευχθούν πολύ υψηλές ογκομετρικές αποδόσεις και υψηλές αναλογίες συμπίεσης. Ιοντικοί υγροί συμπιεστές που χρησιμοποιούνται σε σταθμούς ανεφοδιασμού με υδρογόνο έχουν αποδειχθεί ότι είναι μια λύση υψηλής απόδοσης για τη βελτίωση της αλυσίδας αξίας του υδρογόνου.

➤ Ιοντικοί Υγροί Συμπιεστές - Πλεονεκτήματα & Μειονεκτήματα:

Η χρήση ιοντικών υγρών για συμπίεση υδρογόνου εξασφαλίζει επίσης χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, μεγάλη διάρκεια ζωής, χαμηλό κόστος υλικών και χαμηλές εκπομπές θορύβου. Ωστόσο, ο κίνδυνος διάβρωσης παραμένει υψηλός, προκαλώντας μείωση της συνολικής απόδοσης μειώνοντας την αντοχή των συστατικών υλικών και αυξάνοντας την πιθανότητα μόλυνσης από τα προϊόντα διάβρωσης. Ο πίνακας 4 που ακολουθεί συνοψίζει τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συμπιεστών διαφράγματος.

Πίνακας 4. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των ιοντικών υγρών συμπιεστών

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλή απόδοση • Υψηλοί συντελεστές συμπίεσης • Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας • Μειωμένη φθορά και μεγάλη διάρκεια ζωής. • Χαμηλό κόστος υλικών • Χαμηλή εκπομπή θορύβου • Σχετικά ισόθερμη συμπίεση • Καμία μόλυνση αερίων • Πολύ μικρός αριθμός κινούμενων μερών 	<ul style="list-style-type: none"> • Διαρροές υγρών • Φαινόμενα σπηλαίωσης • Διάβρωση

4.2. Εργασία συμπίεσης

Όταν το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε αέρια μορφή, συνήθως πρέπει να συμπιεστεί σε αυξημένη πίεση, μια διαδικασία που απαιτεί σημαντικές ποσότητες ενέργειας για να συμπιέσει αρκετό αέριο. Το πραγματικό έργο συμπίεσης που πραγματοποιείται από ένα μηχανικό συμπιεστή υδρογόνου είναι σχεδόν το ένα τρίτο της ποσότητας ενέργειας που αποθηκεύεται στο προκύπτον συμπιεσμένο αέριο. Ωστόσο, ο ακριβής υπολογισμός του έργου της συμπίεσης υδρογόνου απαιτεί τη γνώση μιας κατάλληλης εξίσωσης της κατάστασης και μιας θερμοδυναμικής εξίσωσης, πληροφορία που δεν είναι ευρέως διαθέσιμη.

Για να απλοποιήσουν τους υπολογισμούς, πολλοί ερευνητές θεωρούν τη συμπίεση του υδρογόνου ως ισεντροπική (αδιαβατική) διεργασία, δηλαδή θεωρούν ότι κατά τη διάρκεια της συμπίεσης δεν υπάρχει ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του συμπιεστή και του περιβάλλοντος, και η διεργασία είναι αναστρέψιμη (ιδανική).

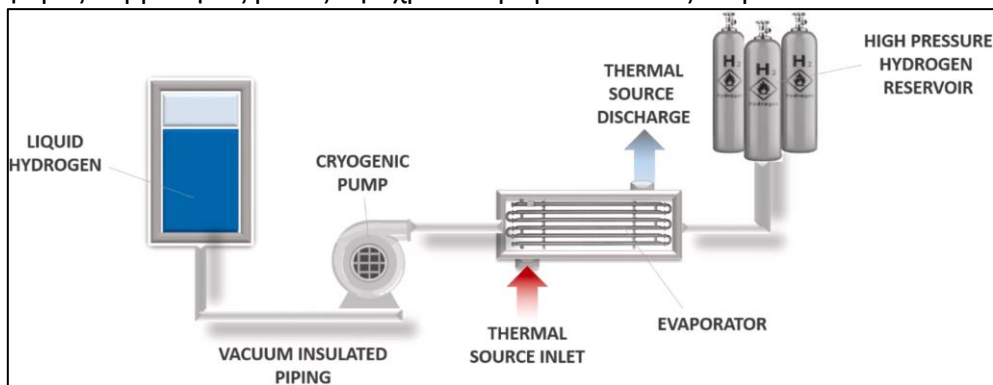
Η εργασία που απαιτείται για την αύξηση της πίεσης ενός αερίου, P , είναι $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$: όπου V είναι ο όγκος του αερίου.

Με βάση την υπόθεση ότι το υδρογόνο συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο, το έργο της ισεντροπικής (αδιαβατικής) συμπίεσης για 1 mole υδρογόνου (ή 2,02 g) από την πίεση P_1 στην πίεση P_2 ($P_1 < P_2$) δίνεται από: $W_{ideal} = \frac{\gamma}{\gamma-1} RT_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$ όπου T_1 είναι η θερμοκρασία του υδρογόνου σε P_1 και γ είναι ο ειδικός λόγος θερμότητας του αερίου που έχει την τιμή 1,4 και R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίου.

Δεδομένου ότι η αδιαβατική συμπίεση του υδρογόνου δεν είναι μια αναστρέψιμη διεργασία, η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά υπολογίζεται με την εισαγωγή της απόδοσης του ισεντροπικού συμπιεστή. όπου η είναι η ισεντροπική απόδοση της διεργασίας που συνήθως είναι της τάξης του 75-85%.

4.3. Κρυογονική συμπίεση

Η κρυοσυμπίεση συνδυάζει την υγροποίηση υδρογόνου και τη συμπίεση με τα οφέλη και τις προκλήσεις και των δύο μεθόδων αποθήκευσης. Βασίζεται στην επίτευξη υψηλών πιέσεων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Αντί της συμπίεσης υδρογόνου στην αέρια κατάσταση, το υγρό υδρογόνο πιέζεται και αποθηκεύεται σε συστήματα κρυοσυμπίεσης που αποτελούνται από ένα δοχείο πίεσης ενσωματωμένο σε ένα μονωμένο σακάκι για να μειώσει σημαντικά τις μεταφορές θερμότητας μεταξύ ψυχρού υδρογόνου και εξωτερικού.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr2_lrg.jpg

Σχήμα 11. Κρυογονική συμπίεση

Ο σχεδιασμός αυτών των συστημάτων συμπίεσης υδρογόνου είναι πολύ εξελιγμένος και αποτελείται από πολλά διαδοχικά διατεταγμένα αρθρωτά στοιχεία - μια δεξαμενή που αποθηκεύει υγρό υδρογόνο σε χαμηλή πίεση, μια κρυογονική αντλία και κρυο-συμπιεσμένα δοχεία. Το υγρό υδρογόνο τροφοδοτείται σε μια κρυογονική αντλία μέσω σωληνώσεων με μόνωση κενού και στη συνέχεια η κρυοαντλία φέρνει το υγρό υδρογόνο στην επιθυμητή τιμή πίεσης. Οι εξατμιστές μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατόπιν της κρυογονικής αντλίας προκειμένου να ληφθεί αέριο υδρογόνο υψηλής πίεσης.

➤ Κρυογονική συμπίεση - Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα:

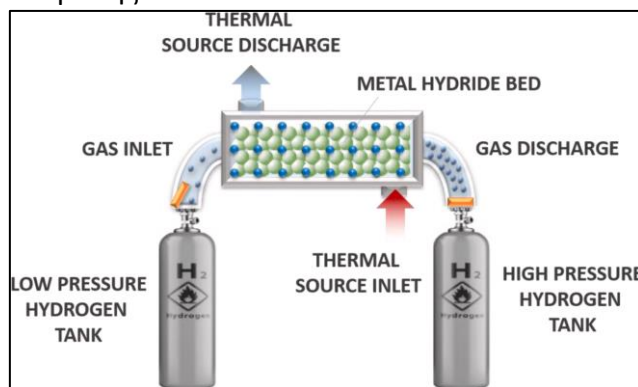
Παρά τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα της κρυοσυμπίεσης υδρογόνου έναντι της παραδοσιακής συμπίεσης, είναι γνωστό ότι το ενεργειακό κόστος που απαιτείται για την υγροποίηση του υδρογόνου είναι ένα σίγουρο μειονέκτημα, δεδομένου ότι μόνο το 30% της χημικής ενέργειας αποθηκεύεται, με βάση την χαμηλότερη τιμή θέρμανσης υδρογόνου (LHV). Ο πίνακας 5 που ακολουθεί συνοψίζει τα κύρια πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των γραμμικών συμπιεστών.

Πίνακας 5. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα της κρυογονικής συμπίεσης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> Υψηλή πυκνότητα υδρογόνου Υψηλή ογκομετρική απόδοση Υψηλή σταθμική και ογκομετρική χωρητικότητα 	<ul style="list-style-type: none"> Χαμηλές θερμοκρασίες Δυσκολία στη διαχείριση της θερμομόνωσης. Ενεργειακό κόστος υγροποίησης Δυσκολίες στη σταθερότητα εν κενώ

4.4. Συμπιεστές μεταλλικού υδριδίου

Οι συμπιεστές μεταλλικού υδριδίου εξασφαλίζουν αποτελεσματική συμπίεση υδρογόνου χωρίς κινούμενα μέρη, όπως στερεά ή υγρά έμβολα ή διαφράγματα. Είναι επίσης κοινώς γνωστοί ως «θερμικά τροφοδοτούμενοι» συμπιεστές επειδή χρησιμοποιούν τις ιδιότητες των μετάλλων που σχηματίζουν υδρίδιο, των κραμάτων ή των διαμεταλλικών ενώσεων για να απορροφήσουν και να απορροφήσουν υδρογόνο απλά μέσω μεταφοράς θερμότητας και μάζας στο σύστημα αντίδρασης.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr10_lrg.jpg

Σχήμα 12. Συμπιεστής μεταλλικού υδριδίου

Ένα μεταλλικό υδρίδιο είναι ένας δυαδικός συνδυασμός υδρογόνου και μετάλλου (στοιχειακό μέταλλο, κράμα ή διαμεταλλική ένωση) στον οποίο το τελευταίο αντιδρά αντιστρεπτά με υδρογόνο. Μπορεί απλά να εξηγηθεί ως - Το υδρογόνο αποθηκεύεται πρώτα στο μεταλλικό υδρίδιο σε χαμηλή πίεση τροφοδοσίας και θερμοκρασία. το υδρογόνο παραμένει στο υδρίδιο μέχρι να εκτεθεί λόγω αύξησης της θερμοκρασίας ή της πτώσης πίεσης. τότε, το αποθηκευμένο υδρογόνο εξέρχεται από το υδρίδιο. Αν η αύξηση της θερμοκρασίας είναι επαρκής και ο τελικός όγκος αποθήκευσης είναι μικρότερος από τον όγκο τροφοδοσίας, το υδρογόνο εξέρχεται από το μεταλλικό υδρίδιο σε πιέσεις που κυμαίνονται από περίπου 3-10 φορές την αρχική πίεση τροφοδοσίας.

➤ **Μεταλλικοί συμπιεστές υδριδίου - Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα:**

Το πραγματικό πλεονέκτημα των συμπιεστών υδριδίου μετάλλου είναι ότι το σύστημα μπορεί να τροφοδοτείται χρησιμοποιώντας απόβλητα βιομηχανικής θερμότητας αντί ηλεκτρικής ενέργειας ή μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, ιδιαίτερα ηλιακή ενέργεια. Η απόδοση ενός συμπιεστή υδριδίου υδρογόνου μετάλλων είναι γενικά κάτω από 25% στους 423 K και εξαρτάται αυστηρά από το ρυθμό συμπίεσης και την ποσότητα θερμότητας που παρέχεται στο σύστημα. μπορεί να οριστεί ως ο λόγος της εργασίας συμπίεσης προς την εισαγωγή θερμότητας. Ο πίνακας 6 που ακολουθεί συνοψίζει τα κύρια πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των συμπιεστών μεταλλικού υδριδίου.

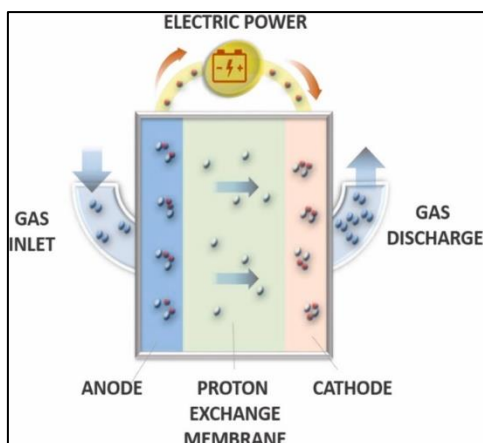
Πίνακας 6. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα του συμπιεστή μεταλλικού υδριδίου

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Θερμικά προωθούμενη συμπίεση • Απουσία κινούμενων μερών • Σχεδίαση μικρών διαστάσεων • Ασφάλεια • Απουσία θορύβου • Υψηλής καθαρότητας υδρογόνου 	<ul style="list-style-type: none"> • Περιορισμένη μεταφορά θερμότητας • Ανάγκη χρήσης κατάλληλων κραμάτων • Χαμηλή απόδοση • Βάρος • Κόστος των στοιχείων περιέκτη/ συμπίεσης

4.5. Ηλεκτροχημικοί Συμπιεστές Υδρογόνου

Ένας ηλεκτροχημικός συμπιεστής υδρογόνου, επίσης γνωστός ως «ηλεκτροχημική αντλία υδρογόνου», είναι μια καινοτόμος συσκευή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συμπιέσει το υδρογόνο με υψηλές αναλογίες ανάκτησης έως και 95% και σε εφαρμογές που απαιτούν χαμηλές ποσότητες αερίου σε πολύ υψηλές πιέσεις. Βασίζεται στις ίδιες βασικές αρχές με αυτές μιας μεμβρανικής κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC).

Το υδρογόνο χαμηλής πίεσης τροφοδοτείται στην άνοδο ενός ηλεκτροχημικού κυττάρου όπου χωρίζεται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Τα πρωτόνια ρέουν ηλεκτροχημικά μέσω ηλεκτρολύτη από στερεό πολυμερές, ενώ τα ηλεκτρόνια ακολουθούν μια εξωτερική διαδρομή, η οποία είναι το ηλεκτρικό κύκλωμα που ελέγχεται από το διαφορικό δυναμικό που παρέχεται στο σύστημα. Μόλις τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια φτάσουν στην κάθοδο, ανασυνδυάζονται για να σχηματίσουν ξανά μόρια υδρογόνου με αποτέλεσμα αυξημένη πίεση: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr12_lrg.jpg

Σχήμα 13. Ηλεκτροχημικός συμπίεστής υδρογόνου

Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται σήμερα σε ηλεκτροχημικούς συμπίεστες υδρογόνου βασίζεται σε πολυμερή σουλφονικού υπερφθοράνθρακα, π.χ., Nafion® 117. Για να εξασφαλιστεί η βέλτιστη απόδοση συμπίεσης, απαιτείται ένα καλό επίπεδο ενυδάτωσης της μεμβράνης, δεδομένου ότι η πρωτονική αγωγιμότητα της ενισχύεται όταν η μεμβράνη είναι κορεσμένη με νερό. Ένας σωστός σχεδιασμός ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου επιτρέπει μεγάλη διάρκεια ζωής με αποθήκευση υδρογόνου υψηλής πίεσης, συνήθως μεταξύ 20 και 35 MPa.

➤ **Ηλεκτροχημικοί Συμπιεστές Υδρογόνου - Πλεονεκτήματα & Μειονεκτήματα:**

Οι ηλεκτροχημικοί συμπίεστες υδρογόνου εμφανίζουν υψηλό επίπεδο απόδοσης όταν η πίεση εκκένωσης είναι μέτρια. Καθώς οι ηλεκτροχημικοί συμπίεστες απαιτούν επίσης χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε χαμηλότερο εύρος πίεσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην έξοδο ενός ηλεκτρολύτη για την παραγωγή υδρογόνου σε πολύ υψηλή πίεση, ενισχύοντας έτσι την αποτελεσματικότητα ολόκληρου του συστήματος. Ο πίνακας 7 που ακολουθεί συνοψίζει τα κύρια πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των συμπίεστών μεταλλικού υδριδίου.

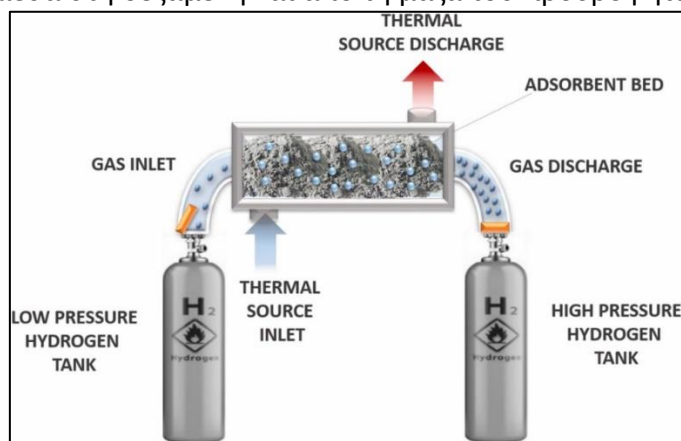
Πίνακας 7. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα του ηλεκτροχημικού συμπίεστή υδρογόνου

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Λειτουργία χαμηλού κόστους • Παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας • Χωρίς κινούμενα μέρη • Πολύ υψηλή απόδοση συμπίεσης • Χρήση ως εξαγνιστής υδρογόνου 	<ul style="list-style-type: none"> • Δυσκολία κατασκευής του συγκροτήματος κελιών. • Δυσκολία στην πραγματοποίηση μιας τέλει σφράγισης. • Υψηλή αντίσταση των κυττάρων • Διάχυση ράχης υδρογόνου

4.6. Συμπιεστές προσρόφησης

Η συμπίεση προσρόφησης είναι μια νέα αναδυόμενη τεχνολογία για τη συμπίεση υδρογόνου η οποία βασίζεται στην προσρόφηση και προχωρά μέσω των αλλαγών στη θερμοκρασία του συστήματος, χωρίς καμία μηχανική κινούμενη μονάδα. Ένας συμπιεστής προσρόφησης υδρογόνου μπορεί να περιγραφεί ως ένας θερμοδυναμικός κινητήρας στον οποίο η συμπίεση ελέγχεται από μεταφορές θερμότητας μεταξύ του ταμιευτήρα συμπίεσης και του περιβάλλοντος του συστήματος. Το υδρογόνο χαμηλής πίεσης τροφοδοτείται σε μια κλειστή δεξαμενή γεμάτη με ένα στερεό υπόστρωμα που αποτελείται από ένα πορώδες υλικό με υψηλή επιφάνεια και έτσι υψηλό δυναμικό προσρόφησης. Σε ειδικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, η προσρόφηση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην επιφάνεια του πορώδους υλικού. Μετά την προσρόφηση, παρέχεται θερμότητα στο σύστημα, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας που παράγει εκρόφηση υδρογόνου.

Ως άμεση συνέπεια, η πυκνότητα της χύδην φάσης υδρογόνου αυξάνεται και λαμβάνεται υδρογόνο υψηλής πίεσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το υδρογόνο μετακινείται από την προσροφημένη φάση, η οποία είναι πυκνότερη, στην χύδην αέρια φάση σε περιορισμένο όγκο δεξαμενής όταν η θερμοκρασία αυξάνεται. Ως εκ τούτου, το δυνητικά εφικτό επίπεδο πίεσης εξαρτάται αυστηρά από την τελική θερμοκρασία, από τον διαθέσιμο όγκο για την χύδην αέρια φάση μέσα στη δεξαμενή και από τη μάζα του προσροφητικού.



Σύνδεση εικόνας - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr13_lrg.jpg

Σχήμα 14. Συμπιεστής προσρόφησης

➤ Συμπιεστές προσρόφησης - Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα:

Σημαντικές απαιτήσεις για μια καλά καθοδηγούμενη διαδικασία προσρόφησης είναι η υψηλή επιφάνεια και το αναπτυγμένο πορώδες του προσροφητικού, δεδομένου ότι η καθαρή προσροφημένη ποσότητα υδρογόνου εξαρτάται από τη συνολική επιφάνεια του κρεβατιού. Οι συμπιεστές προσρόφησης υδρογόνου επηρεάζονται από διάφορες θερμικές επιδράσεις. Παράγεται θερμότητα κατά την προσρόφηση, ενώ απαιτείται

Θερμότητα προκειμένου να απελευθερωθεί υδρογόνο μέσω της εκρόφησης. Ο πίνακας 8 που ακολουθεί συνοψίζει τα κύρια πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα των συμπιεστών προσρόφησης.

Πίνακας 8. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα του συμπιεστή προσρόφησης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Θερμικά προωθούμενη συμπίεση • Χωρίς κινούμενα μέρη, χωρίς κραδασμούς, χωρίς θόρυβο • Δεν υπάρχει ανάγκη για σφράγιση • Χαμηλό κόστος προσροφητικού 	<ul style="list-style-type: none"> • Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα προσροφητικών ουσιών • Δυσκολία στη θερμική διαχείριση • Λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία

Εργασίες συζήτησης →

- Αναζήτηση για τρόπους για να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα του κάθε τύπου συμπιεστών υδρογόνου. Συζητήστε αυτές τις βελτιώσεις.
- Προσπαθήστε να βρείτε ποιοι είναι οι πιο χρησιμοποιούμενοι υδρογονοσυμπιεστές. Συζητήστε τους λόγους γι' αυτό.
- Εξερευνήστε τους συμπιεστές υδρογόνου που χρησιμοποιούνται σε σταθμούς προμήθειας αυτοκινήτων στην Ευρώπη και προσδιορίστε τους τύπους τους.

ΣΥΝΕΧΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 2

— Τέλος του πεδίου 4 —

5.1. Υγρό υδρογόνο

Το υγρό υδρογόνο (LH₂ ή LH₂) είναι η υγρή κατάσταση του στοιχείου υδρογόνου. Όπως και για κάθε αέριο, η αποθήκευση υδρογόνου ως υγρού καταλαμβάνει λιγότερο χώρο από την αποθήκευσή του ως αερίου σε κανονική θερμοκρασία και πίεση. Για να υπάρχει ως υγρό, το H₂ πρέπει να ψυχθεί κάτω από το κρίσιμο σημείο του, 33 K. Ωστόσο, για να είναι σε πλήρη υγρή κατάσταση σε ατμοσφαιρική πίεση, το H₂ πρέπει να ψυχθεί στους 20,28 K (-252,87 °C; -423,17 °F). Υπάρχουν πολλά διαφορετικά μονοπάτια που μπορούν να ακολουθηθούν έτσι ώστε να επιτευχθούν τόσο χαμηλές θερμοκρασίες. Το υγρό υδρογόνο χρησιμοποιείται συνήθως ως συμπυκνωμένη μορφή αποθήκευσης υδρογόνου. Από τη στιγμή που υγροποιείται, μπορεί να διατηρηθεί ως υγρό σε περιέκτες υπό πίεση και θερμομόνωση.



Σύνδεση εικόνας - https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_hydrogen#/media/File:Liquid_Hydrogen_pour.jpg

Σχήμα 15. Χύτευση υγρού υδρογόνου σε περιέκτη σε κλειστό περιβάλλον



Σύνδεση εικόνας - https://h2stationmaps.com/sites/default/files/Linde-liquide-hydrogen-tank_edit.jpg

Σχήμα 16. Δεξαμενή αποθήκευσης υγρού υδρογόνου



Σύνδεση εικόνας - https://ehs.princeton.edu/sites/g/files/toruqf5671/files/media_files/wysiwyg/liquid%20nitrogen%20cylinder.jpg

Σχήμα 17. Κύλινδροι υγρού υδρογόνου

5.2. Ψύξη με στόχο υγροποίηση

Οι κρυογόνοι υγροποιητές βασίζονται στη θερμοδυναμική έννοια ότι η ψυκτική επίδραση επιτυγχάνεται με την διαστελλόμενη αδιαβροχή ενός ρευστού από μια σωστή αρχική κατάσταση. Η αδιαβατική διαστολή μπορεί να εκτελεστεί είτε με είτε χωρίς μηχανική εξαγωγή ενέργειας από το ρευστό που επεκτείνεται. Η επέκταση χωρίς εξαγωγή ενέργειας, η οποία είναι μια ισενθαλπική διαδικασία, πραγματοποιείται με μια βαλβίδα περιορισμού, ενώ η επέκταση με την εξαγωγή ενέργειας, η οποία είναι ιδανικά μια ισεντροπική διαδικασία, πραγματοποιείται από μια επεκτεινόμενη μηχανή. Επειδή οι υγροποιητές βασίζονται στην επέκταση ενός ρευστού, απαιτούν μια διαδικασία συμπίεσης για να ολοκληρώσουν τον κύκλο από την άποψη της πίεσης. Αυτή η συμπίεση εκτελείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και, συνήθως, με έναν αλληλοϋπολογιζόμενο τρόπο. Επιπλέον, οι υγροποιητές απαιτούν εναλλάκτες θερμότητας για να ολοκληρώσουν τον κύκλο από την άποψη της θερμοκρασίας.

Σε γενικές γραμμές, ο περιορισμός οποιουδήποτε υγρού οδηγεί σε μια αισθητή μεταβολή της θερμοκρασίας, είτε θετική είτε αρνητική. Το θεωρητικό υπόβαθρο της υγροποίησης επανεξετάζεται εν συντομία τώρα, ενώ τα χαρακτηριστικά του απαιτούμενου εξοπλισμού (συμπιεστές, επεκτατές και εναλλάκτες θερμότητας) συζητούνται στο Πεδίο 2.

5.3. Το Φαινόμενο Joule-Thomson (J-T)

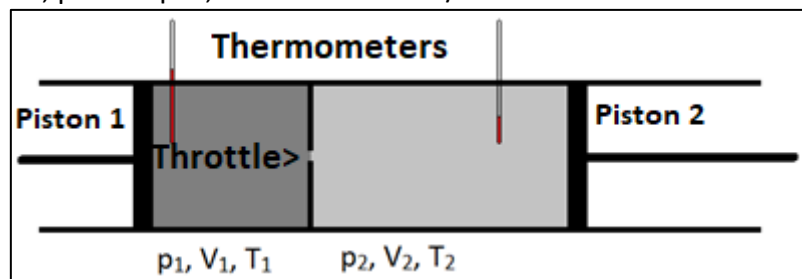
Στη θερμοδυναμική, το φαινόμενο Joule-Thomson (επίσης γνωστό ως φαινόμενο Joule-Kelvin ή φαινόμενο Kelvin-Joule) περιγράφει τη μεταβολή της θερμοκρασίας ενός πραγματικού αερίου ή υγρού όταν ωθείται μέσω μιας βαλβίδας ή πορώδους δοχείου, διατηρώντας το μονωμένο έτσι ώστε να μην ανταλλάσσεται θερμότητα με το περιβάλλον. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται διαδικασία επιτάχυνσης ή διαδικασία Joule-Thomson.

Το 1852, σε συνεργασία με τον Ουίλιαμ Τόμσον (ο οποίος αργότερα θα γινόταν Λόρδος Κέλβιν), ο Τζάουλ διεξήγαγε ένα πείραμα στο οποίο αντλούσαν αέριο με σταθερό ρυθμό μέσω ενός μολύβδου σωλήνα που κλείστηκε για να δημιουργήσει μια κατασκευή. Στην ανάντη πλευρά της συστολής, το αέριο ήταν σε υψηλότερη πίεση από ό, τι στην κατάντη πλευρά της συστολής. Επίσης, η θερμοκρασία του αερίου παρακολουθείτο προσεκτικά και στις δύο πλευρές της κατασκευής. Παρατήρησαν ότι το αέριο αυτό δροσιζόταν καθώς επεκτεινόταν από μια περιοχή υψηλής πίεσης σε μια περιοχή χαμηλότερης πίεσης. Αυτό το πειραματικό έργο ήταν εξαιρετικά σημαντικό και οδήγησε σε ένα κοινό σχεδιασμό σύγχρονων ψυγείων.

Παρατηρείται επίσης ότι δεν υφίστανται όλα τα αέρια ψυκτική επίδραση κατά την επέκταση. Κάποια αέρια, όπως το υδρογόνο και το ήλιο, θα έχουν μια επίδραση θέρμανσης κατά την επέκταση υπό συνθήκες κοντά στη θερμοκρασία και την πίεση του δωματίου. Η κατεύθυνση αλλαγής της θερμοκρασίας μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέτρηση του συντελεστή Joule-Thomson, μ_{JT} . Αυτός ο συντελεστής έχει τον ορισμό:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

T: Θερμοκρασία K, p: Πίεση Pa, και H: Ενθαλπία J/K



Σύνδεση εικόνας - <https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/113330/pic1.png?revision=1>

Σχήμα 18. Μέθοδος Τζάουλ-Τόμσον

Προς τα ανάντη του γκαζιού στην περιοχή υψηλής πίεσης, η ροή του αερίου μπορεί να εξισωθεί με το έργο που γίνεται στο αέριο από το εννοιολογικό έμβολο αριστερά ενάντια στην αντίσταση του γκαζιού. Η εργασία δύναμης-απόστασης που γίνεται από το Piston 1 είναι ισοδύναμη με το προϊόν πίεσης-όγκου p_1V_1 του αερίου.

Κατάντη του γκαζιού στην περιοχή χαμηλής πίεσης, η ροή του αερίου μπορεί να εξισωθεί με το έργο που γίνεται από το αέριο ενάντια στην αντίσταση του εννοιολογικού εμβόλου στα δεξιά, το οποίο είναι υπό χαμηλότερη πίεση (ατμοσφαιρική πίεση στο αρχικό πείραμα Joule-Thomson). Η εργασία δύναμης-απόστασης που γίνεται από το Piston 2 είναι ισοδύναμη με το προϊόν πίεσης-όγκου p_2V_2 του αερίου.

Το καθαρό έργο W που γίνεται στη δεδομένη μάζα αερίου είναι επομένως $W = p_1V_1 - p_2V_2$

Εφαρμογή του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου σε αυτήν τη μετάβαση, όπου δεν παράγεται ή χάνεται θερμότητα από το αέριο ($Q=0$): $\Delta U = Q + W \rightarrow U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2 \rightarrow U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$.

$U+pV$ είναι μια θερμοδυναμική συνάρτηση κατάστασης, που ονομάζεται Ενθαλπία (H). $\rightarrow H_2 = H_1$ (Σταθερή Ενθαλπία). Το πείραμα Joule-Thomson περιλαμβάνει συνεπώς μια σταθερή ενθαλπία, ή ισενθαλπική, διαστολή.

Σημειώστε ότι η ψύξη που παρατηρείται όταν ένα αέριο εκτελεί εξωτερική εργασία κάτω από (αναστρέψιμες) αδιαβατικές συνθήκες, είναι μια σταθερή εντροπία, ή ισεντροπική, επέκταση. Στα πρώτα πειράματα του Τζάουλ και του Τόμσον με τη συσκευή τους, άλλαζαν την πίεση και τη θερμοκρασία ανάντη, ενώ η πίεση κατόντη ήταν πάντα ατμοσφαιρική από τότε που το τέλος του σωλήνα ήταν ανοιχτό στον αέρα. Αργότερα έγινε αντιληπτό ότι πιο χρήσιμα αποτελέσματα λαμβάνονται αν η πίεση και η θερμοκρασία του ανάντη διατηρούνται σταθερές, και η πίεση του κατόντη διατηρείται σε αρκετές μειούμενες τιμές σε κάθε μία από τις οποίες μετράται η θερμοκρασία του κατόντη.

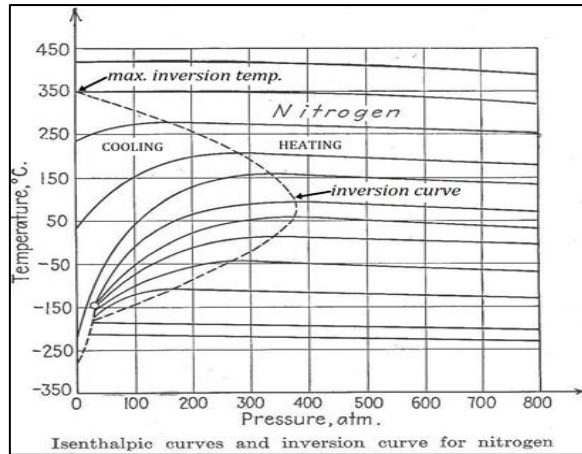
5.3.1. Ο Συντελεστής Joule-Thomson (J-T)

Στο πείραμα Joule-Thomson (J-T), Αν η πίεση και η θερμοκρασία του ανάντη διατηρούνται σταθερές, και η πίεση του κατόντη διατηρείται σε διάφορες μειωτικές τιμές σε κάθε μία από τις οποίες μετράται η θερμοκρασία του κατόντη. Στη συνέχεια καταγράφονται δεδομένα σε διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης. Κάθε σημείο στο παρατηρητήριο αντιπροσωπεύει μια κατάσταση για την οποία η ενθαλπία είναι ίση με την αρχική (ανάντη) ενθαλπία. Με την ένωση των σημείων, λαμβάνεται μια σταθερή γραμμή ενθαλπίας ή μια ισθαλπική καμπύλη. Η κλίση σε οποιοδήποτε σημείο σε μια ισενθαλπική καμπύλη είναι γνωστή ως συντελεστής Joule-Thomson, μ_{JT} .

Το μέγιστο σημείο της καμπύλης, στο οποίο ο συντελεστής είναι μηδέν, ονομάζεται το σημείο αναστροφής για την εν λόγω ισθαλπική καμπύλη. Ενώνοντας τα σημεία αναστροφής σε κάθε ισενθαλπική καμπύλη, λαμβάνεται **καμπύλη αναστροφής**. Στην περιοχή εντός της καμπύλης αναστροφής όπου μ_{JT} είναι θετική, θα υπάρξει ψύξη. Στην περιοχή έξω από την καμπύλη αναστροφής όπου μ_{JT} είναι αρνητική, θέρμανση θα συμβεί. Η άνω τομή της καμπύλης αναστροφής με τη γραμμή χωρίς πίεση υποδηλώνει τη μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής για το δεδομένο αέριο. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία το φαινόμενο Joule-Thomson δεν μπορεί να παράγει ψύξη σε καμία πίεση.

Αυτός ο συντελεστής Joule-Thomson, μ_{JT} έχει τον ορισμό:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

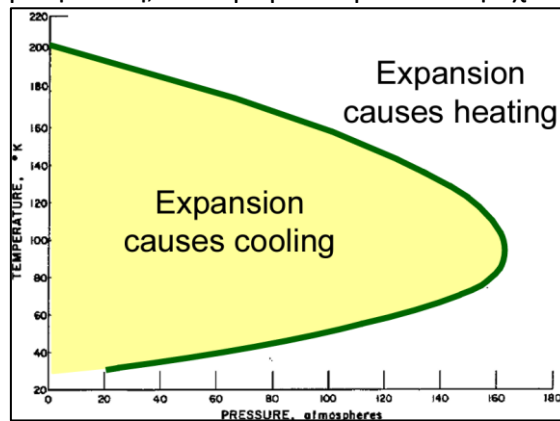


Σύνθεση εικόνας - <https://carnotcycle.files.wordpress.com/2014/04/jtgraph021.jpg>

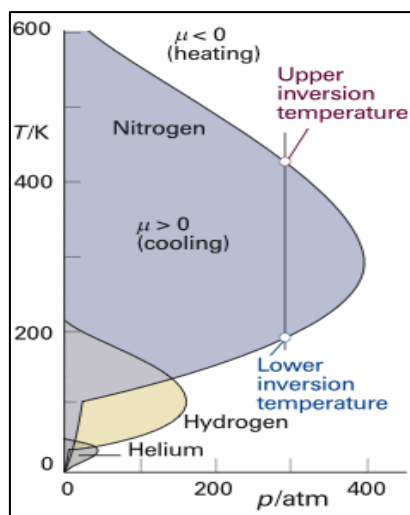
Σχήμα 19. Ισενθαλπικές καμπύλες και καμπύλες αναστροφής για άζωτο

Αυτός ο συντελεστής Joule-Thomson έχει τον ορισμό: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$. Δεδομένου ότι η αρχική πίεση είναι πάντα μεγαλύτερη από την τελική πίεση στο πείραμα Joule-Thomson, ∂p είναι πάντα αρνητική. Έτσι, μια θετική κλίση ($\mu_{JT} > 0$) στην ισενθαλπική καμπύλη σημαίνει ότι ∂T είναι επίσης αρνητική, δηλαδή, θα συμβεί ψύξη. Αντιστρόφως, μια αρνητική κλίση ($\mu_{JT} < 0$) στην ισενθαλπική καμπύλη σημαίνει ότι ∂T είναι θετική, δηλαδή, θέρμανση θα συμβεί.

Η άνω τομή της καμπύλης αναστροφής με τη γραμμή χωρίς πίεση υποδηλώνει τη μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής για το δεδομένο αέριο. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία το φαινόμενο Joule-Thomson δεν μπορεί να παράγει ψύξη σε καμία πίεση. Για το υδρογόνο, η μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής είναι 195,37 K, δηλαδή, το υδρογόνο θα ψυχρανθεί κατά την επέκταση μόνο αν είναι ήδη ψυχρό. Για να υπάρχει ως υγρό, το υδρογόνο πρέπει να ψύχεται κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του των 33 K. Για να είναι σε μια πλήρως υγρή κατάσταση σε ατμοσφαιρική πίεση, το υδρογόνο πρέπει να ψυχθεί σε 20,28 K.



Σχήμα 20. Η καμπύλη αναστροφής J-T για υδρογόνο



Σύνδεση εικόνας - http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/Chem221/3_FirstLaw/2_32_big.gif

Σχήμα 21. Θερμοκρασίες αναστροφής

Πίνακας 9. Μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής ορισμένων αερίων

Αέριο	Μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής (K)
Άζωτο	620,93
Αέρας	603,15
Υδρογόνο	195,37
Ήλιο	23,15

Είναι δύσκολο να σκεφτούμε σωματικά για το τι αντιπροσωπεύει ο συντελεστής Joule- μ_{JT} Thomson. Επίσης, οι σύγχρονοι προσδιορισμοί του μ_{JT} Joule δεν χρησιμοποιούν την αρχική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε από τον Joule και τον Thomson, αλλά αντίθετα μετρούν μια διαφορετική, στενά συνδεδεμένη ποσότητα. Έτσι, είναι χρήσιμο να εξαχθούν σχέσεις μεταξύ μ_{JT} και άλλων, πιο βολικά μετρήσιμες ιδιότητες.

Το πρώτο βήμα για την επίτευξη αυτών των αποτελεσμάτων είναι να σημειωθεί ότι ο συντελεστής Joule-Thomson περιλαμβάνει τις τρεις μεταβλητές T , p , και H . Ένα χρήσιμο αποτέλεσμα προκύπτει αμέσως από την εφαρμογή του κανόνα της αλυσίδας: όσον αφορά αυτές τις τρεις μεταβλητές, ο κανόνας μπορεί να γραφεί ως $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1$.

Κάθε ένα από τα τρία μερικά παράγωγα σε αυτήν την έκφραση έχει μια συγκεκριμένη έννοια:

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{JT}$ είναι ο συντελεστής Τζάουλ-Τόμσον.

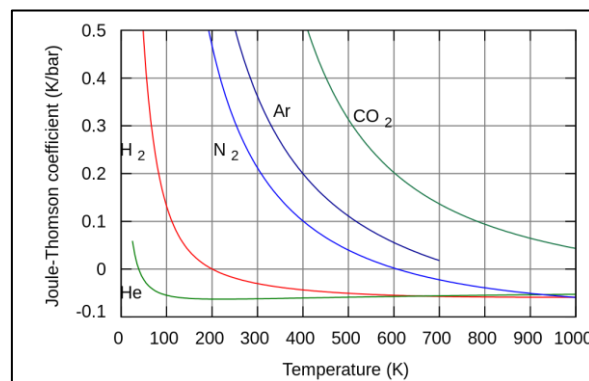
$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$ είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση.

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \mu_T$ είναι ο ισοθερμικός συντελεστής Τζάουλ-Τόμσον που μετρείται πιο εύκολα από μ_{JT} ότι ο συντελεστής.

$\mu_{JT} = -\frac{\mu_T}{C_p}$ από τη σχέση Maxwell $\mu_T = -TV\alpha + V$ όπου α είναι ο κυβικός συντελεστής θερμικής διαστολής.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1)$$

Αυτό παρέχει μια έκφραση για τον συντελεστή Joule-Thomson από την άποψη των ευρέως διαθέσιμων ιδιοτήτων της θερμοχωρητικότητας, του γραμμομοριακού όγκου και του συντελεστή θερμικής διαστολής.



Σύνδεση εικόνας - https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8f/Joule-Thomson_curves_2.svg/400px-Joule-Thomson_curves_2.svg.png

Σχήμα 22. Καμπύλες Τζάουλ-Τόμσον

5.4. Υδρόψυξη με στόχο την υγροποίηση

Για το υδρογόνο, η μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής είναι 195,37 K. δηλαδή, το υδρογόνο θα κρυώσει κατά την επέκταση μόνο αν είναι ήδη κρύο. Συνεπώς, το υδρογόνο πρέπει να προ-ψυχθεί κάτω από τη μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής J-T (204,15 K, -69°C) που είναι σε μια πίεση που αντιστοιχεί σε ένα σημείο στην καμπύλη αναστροφής. Η επέκταση από αυτήν την πίεση σε ατμοσφαιρική πίεση έχει ως αποτέλεσμα τη μέγιστη μείωση της θερμοκρασίας του υδρογόνου, η οποία ωστόσο μπορεί να μην είναι αρκετή για να υγροποιήσει το υδρογόνο.

Ωστόσο, το αέριο που έχει ψυχθεί από περιορισμό χρησιμοποιείται για να ψύξει το εισερχόμενο αέριο, μειώνοντας έτσι ακόμα περισσότερο τη θερμοκρασία του αερίου. Μετά από διαδοχικούς κύκλους ψύξης, η θερμοκρασία του αερίου μειώνεται σε τέτοια θερμοκρασία που, μετά από τον περιορισμό, σχηματίζεται κάποιο υγρό. Η προψύξη γίνεται

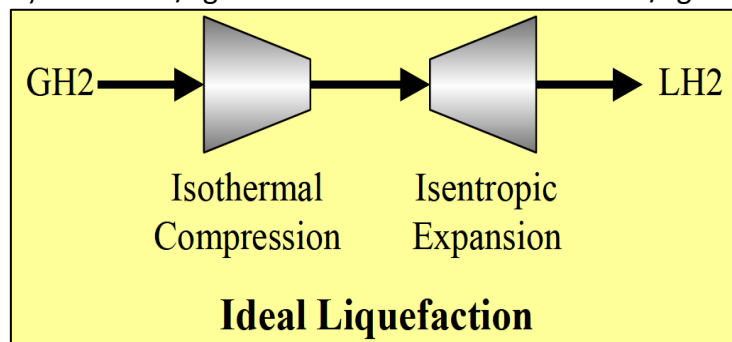
συνήθως χρησιμοποιώντας κρύο ή υγρό άζωτο. Σε ένα επόμενο βήμα, το υδρογόνο ψύχεται ακόμη περισσότερο σε ένα ή περισσότερα στάδια, χρησιμοποιώντας το ίδιο το νέον, το ήλιο ή το υδρογόνο ως ρευστό εργασίας, ανάλογα με τη διαδικασία υγροποίησης.

Τελικά, το αέριο επεκτείνεται χρησιμοποιώντας μια βαλβίδα JT (σε μικρές μονάδες) ή μια κρυογονική τουρμπίνα (σε μεγαλύτερες μονάδες) για να φτάσει τη θερμοκρασία υγροποίησης. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες διεργασίες υγροποίησης είναι ο κύκλος Linde και ο κύκλος Claude. Ωστόσο, είναι διδακτικό να επανεξετάσουμε πρώτα την περίπτωση της ιδανικής διαδικασίας υγροποίησης, μια θεωρητική διαδικασία που καταναλώνει τη μικρότερη ενέργεια για υγροποίηση σε σύγκριση με τους πραγματικούς κύκλους και έτσι χρησιμοποιείται ως μέτρο για τη σύγκριση της απόδοσης των διεργασιών υγροποίησης.

5.5. Η ιδανική διαδικασία υγροποίησης

Η διεργασία περιλαμβάνει μια ισοθερμική συμπίεση ακολουθούμενη από αναστρέψιμη ισεντροπική διαστολή για την ψύξη του αερίου και τη μετατροπή του σε υγρό.

Η ιδανική διεργασία υγροποίησης: το αέριο υδρογόνο (GH_2) συμπιέζεται αρχικά και στη συνέχεια επεκτείνεται σε μια βαλβίδα J-T με αποτέλεσμα την πτώση της θερμοκρασίας του, κάτω από το σημείο βρασμού του, σχηματίζοντας υγρό υδρογόνο (LH_2). Το έργο που απαιτείται σε αυτήν τη θεωρητική διαδικασία ονομάζεται το ιδανικό έργο υγροποίησης και έχει υπολογιστεί ως 11.620 MJ/kg από τον W.A. Amos και 11.88 MJ/kg από τον M.T. Syed.



Σχήμα 23. Ιδανική υγροποίηση

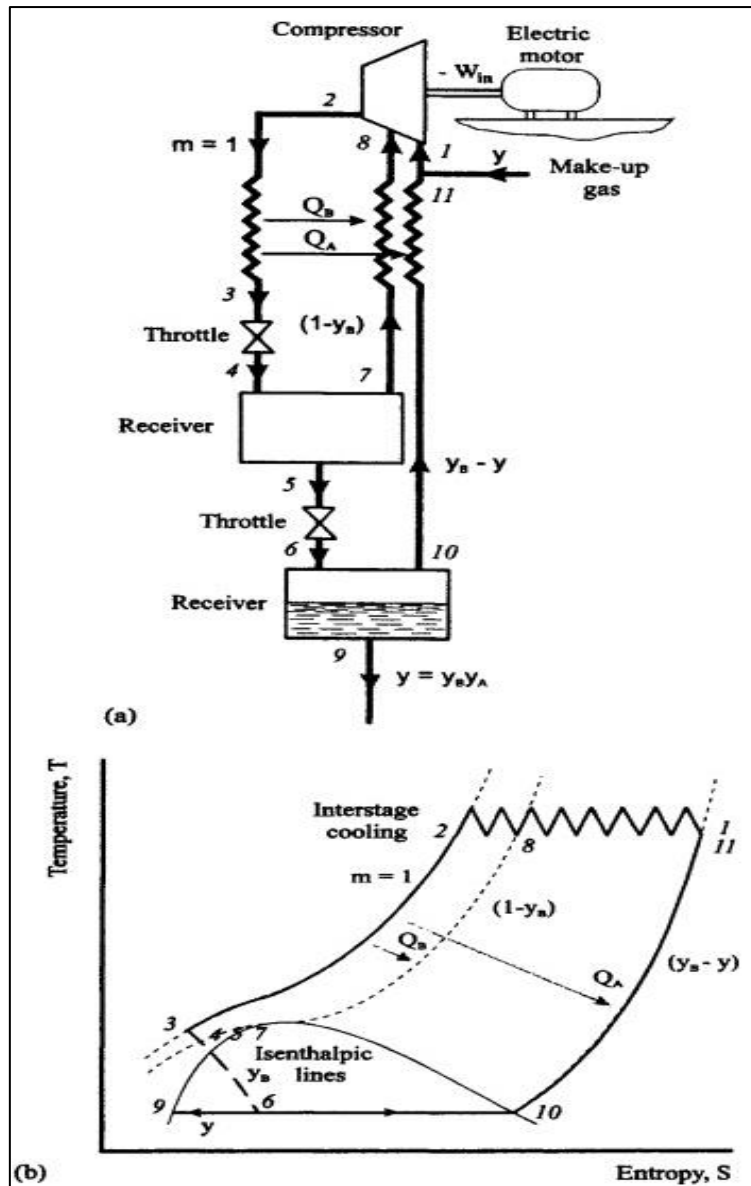
Το ιδανικό έργο της υγροποίησης θεωρεί την ενέργεια που απαιτείται για τη μείωση της θερμοκρασίας του αερίου στο σημείο βρασμού του, την ενέργεια της μετατροπής φάσης από αέριο σε υγρό και την ενέργεια για τη μετατροπή από ορθο- σε παραϋδρογόνο κατά την ψύξη. Συγκριτικά, το ιδανικό έργο υγροποίησης αζώτου είναι περίπου 15 φορές μικρότερο από το ιδανικό έργο υγροποίησης του υδρογόνου. Το έργο της ιδανικής υγροποίησης εξαρτάται από την αρχική πίεση και θερμοκρασία του αερίου, και την αρχική και την τελική συγκέντρωση του παραϋδρογόνου.

5.5.1. Η διαδικασία υγροποίησης της Linde

Πολλά αέρια υγροποιούνται χρησιμοποιώντας το φαινόμενο Τζάουλ-Τόμσον. Η προσέγγιση αυτή ενσωματώνεται στη διεργασία υγροποίησης της Linde, και μια σχηματική απεικόνιση του εξοπλισμού φαίνεται στο σχήμα 24 (α), ενώ οι θερμοδυναμικές διεργασίες απεικονίζονται στο σχήμα 24(β). Η διεργασία Linde είναι παρόμοια με ένα ψυγείο που λειτουργεί σε έναν κύκλο συμπίεσης ατμών (δηλαδή, τον τυπικό κύκλο ψύξης), εκτός από το ότι περιλαμβάνει έναν εναλλάκτη θερμότητας για τη μεταφορά ενέργειας ίσης με QA και QB από το υγρό εργασίας υψηλής θερμοκρασίας σε αυτό που έχει ήδη ψυχθεί μέσω των διαδικασιών επιταχύνσεως.

Το αέριο παρέχεται σε ένα συμπιεστή στην κατάσταση 1 και το συμπληρωματικό αέριο παρέχεται στην κατάσταση 11, η οποία είναι η ίδια με την κατάσταση 1. Αυτό στη συνέχεια συμπιέζεται σε μια υψηλή, υπερκρίσιμη πίεση (η οποία μπορεί να είναι εκατοντάδες ατμόσφαιρες) από έναν πολυεπίπεδο παλινδρομικό συμπιεστή με ψύξη μεταξύ των σταδίων. Το αέριο φτάνει τελικά στην κατάσταση 2, και στη συνέχεια διέρχεται μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας που το ψύχει στην κατάσταση 3. Σε αυτό το σημείο περιορίζεται για πρώτη φορά και ψύχεται από το φαινόμενο Joule-Thomson στην κατάσταση 4 και περνάει στον δέκτη. Μέρος του αερίου που εισέρχεται στον δέκτη περνά πίσω στον συμπιεστή μέσω του εναλλάκτη θερμότητας, και το υπόλοιπο περνά μέσα από ένα δεύτερο γκάζι μέχρι να επιτύχει την κατάσταση 6.

Σε αυτό το στάδιο βρίσκεται στην περιοχή υγρού-ατμού του διαγράμματος κατάστασης, και το υγρό αέριο μπορεί να αφαιρεθεί στην κατάσταση 9. Η απόδοση του υγρού αερίου είναι γ , που ορίζεται από την ποιότητα του σημείου κατάστασης 6 στο διάγραμμα T-s.



Σύνδεση εικόνας - <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/joule-thomson-effect>

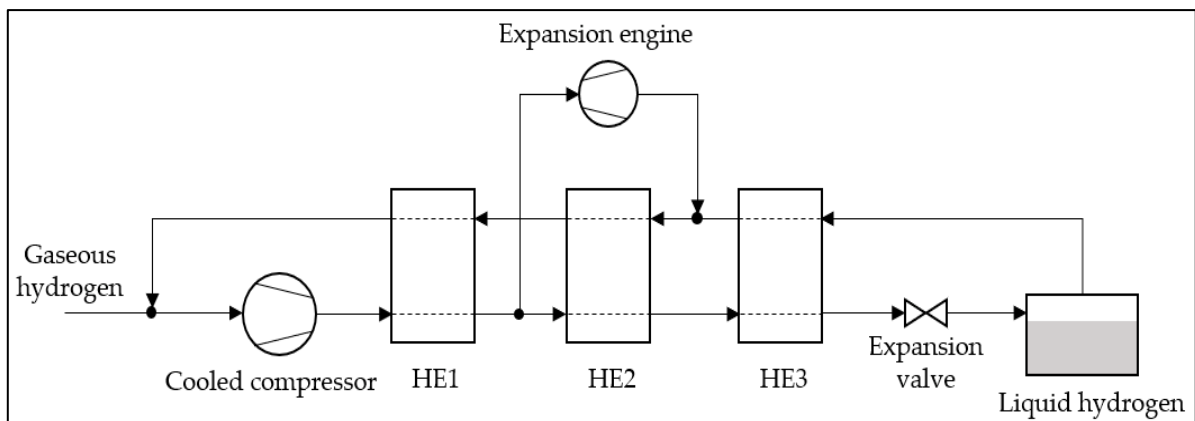
Σχήμα 24. διαδικασία υγροποίησης Linde - Joule-Thomson αποτέλεσμα

5.5.2. Η διαδικασία υγροποίησης του Claude

Οι σύγχρονες εγκαταστάσεις υγροποίησης μεγάλου όγκου βασίζονται στον κύκλο Claude, ένα υβρίδιο του κύκλου Linde και στον κύκλο Brayton, όπου οι εναλλάκτες θερμότητας και οι μηχανικοί διασταλτικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται για την ψύξη του συμπιεσμένου και προ-ψυχόμενου υδρογόνου κάτω από τη θερμοκρασία αναστροφής. Η εισαγωγή ενός κινητήρα διαστολής στη διεργασία Claude μπορεί να παράγει μια χαμηλότερη θερμοκρασία πριν από την ισταλμική διαστολή (όπως υιοθετήθηκε από τη διεργασία Linde). Επιπλέον, καθώς ο κινητήρας διαστολής γίνεται η κύρια πηγή ψύξης, η ψύξη με τη χρήση υγρού αζώτου

δεν είναι απαραίτητη. Το συμπιεσμένο αέριο υδρογόνου ψύχεται μέσω αρκετών σειρών εναλλάκτων θερμότητας, όπου τοποθετείται ένας κινητήρας διαστολής μεταξύ των εναλλάκτων θερμότητας. Ένα μέρος του συμπιεσμένου αερίου τροφοδοτείται στη μηχανή διαστολής και χρησιμοποιείται για την ψύξη του εναπομείναντος αερίου.

Θεωρητικά, χρησιμοποιούνται η ισοθερμική συμπίεση και η ισοφθαλμική διαστολή. Ο κινητήρας διαστολής δεν μπορεί πρακτικά να χρησιμοποιηθεί για συμπύκνωση, καθώς η υγροποιημένη ουσία μπορεί δυνητικά να βλάψει αυτόν τον κινητήρα διαστολής. Χρησιμοποιώντας αυτήν τη μηχανή διαστολής, ένα μέρος του υδρογόνου υψηλής πίεσης επεκτείνεται για να δημιουργήσει μια χαμηλότερη θερμοκρασία υδρογόνου. Στη συνέχεια, αναμίχθηκε με κρύο υδρογόνο σε χαμηλή θερμοκρασία, η οποία στη συνέχεια αντικαταστάθηκε με το υδρογόνο υψηλής πίεσης στον εναλλάκτη θερμότητας (HE2).



Σχήμα 25. Μηχανή επέκτασης

Εργασίες συζήτησης →

- Αναζήτηση για άλλες διεργασίες υγροποίησης. Συζητήστε τα υπέρ και τα κατά τους.
- Αναζήτηση βελτιώσεων στις διεργασίες υγροποίησης Linde και Claude. Συζητήστε τα υπέρ και τα κατά τους.
- Εξερευνήστε τις εγκαταστάσεις υγροποίησης στην Ευρώπη και προσδιορίστε τις διεργασίες υγροποίησης.

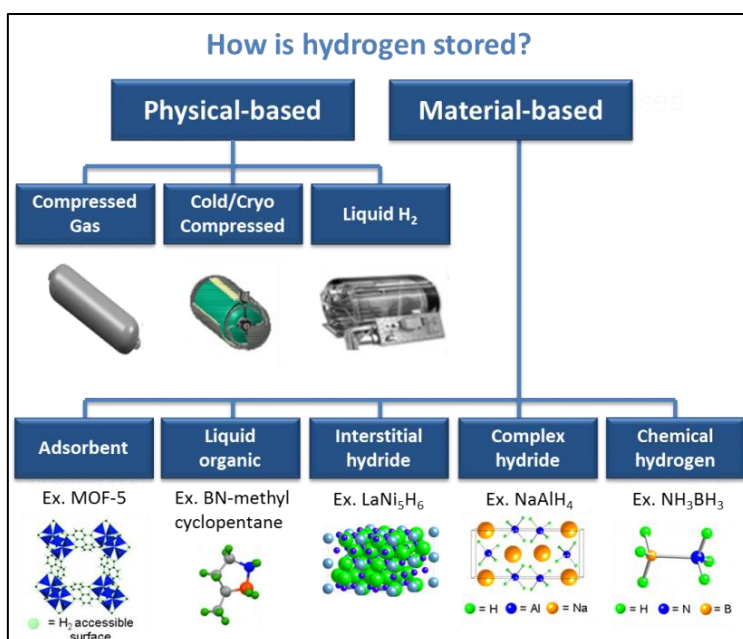
ΣΥΝΕΧΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 3:

— Τέλος του πεδίου 5 —

6.1. Τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου

Για την επιτυχή χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας, το υδρογόνο πρέπει να αποθηκεύεται με ασφάλεια για ποικίλα χρονικά διαστήματα εξίσου αποτελεσματικά με τα ορυκτά καύσιμα, ενώ θα πρέπει επίσης να διασφαλίζεται ο απλός χειρισμός και το χαμηλό κόστος. Η αποθήκευση είναι ένα δύσκολο ζήτημα που αφορά την παραγωγή, την παράδοση και τις τελικές εφαρμογές του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας. Αποτελεί βασική τεχνολογία γενικής εφαρμογής για την υλοποίηση μιας υδρογονοκίνητης οικονομίας.

Υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, 1 κιλό υδρογόνου θα καταλαμβάνει όγκο 12,15m³ και ενεργειακό περιεχόμενο 33,5kWh, ενώ για το ίδιο ενεργειακό περιεχόμενο, ο όγκος που καταλαμβάνει η βενζίνη είναι 0,0038m³. Έτσι, για να γίνει το υδρογόνο ένας ανταγωνιστικός φορέας ενέργειας, η πυκνότητα του όγκου του πρέπει να αυξηθεί.



Σύνδεση εικόνας - https://www.energy.gov/sites/default/files/styles/full_article_width/public/fcto_storage_tree_chart2.png?itok=bbg2lBYZ

Σχήμα 26. Τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου

Συνεπώς, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με έναν από τους τρεις κύριους διαφορετικούς τρόπους:

- Συμπιεσμένο αέριο σχηματίζεται κάτω από υψηλές πιέσεις.
- Υγρή μορφή κάτω από κρυογονικές θερμοκρασίες.

- Αποθήκευση υδρογόνου σε άλλα μέσα, στην επιφάνεια ή εντός στερεών και υγρών υλικών.

6.2. Αποθήκευση υδρογόνου σε αέρια μορφή

Η αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου σε αέρια μορφή είναι η πιο καθιερωμένη τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου, που περιλαμβάνει τη φυσική αποθήκευση συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου σε δοχεία υψηλής πίεσης (δεξαμενές). Αυτή είναι σήμερα μία από τις πιο απλές, πιο κοινές και αποδοτικές τεχνολογίες αποθήκευσης σε χρήση. Τα δοχεία υψηλής πίεσης είναι δεξαμενές με χοντρά τοιχώματα (κυρίως κυλινδρικού ή οιονεί συμμορφούμενου σχήματος) κατασκευασμένες από υλικά υψηλής αντοχής για να εξασφαλίσουν αντοχή.

Τα δοχεία αποθήκευσης υδρογόνου υψηλής πίεσης μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις τυποποιημένους τύπους:

- Τύπος I: όλοι οι μεταλλικοί κύλινδροι.
- Τύπος II: Μεταλλικός κρίκος που φέρει φορτίο τυλιγμένος με συνεχές νήμα εμποτισμένο με ρητίνη.
- Τύπος III: μη φέρουσα μεταλλική επένδυση αξονική και στεφάνη περιτυλιγμένη με συνεχές νήμα εμποτισμένο με ρητίνη.
- Τύπος IV: μη φέροντα φορτίο μη μεταλλικό χιτώνιο αξονικό και κρίκο τυλιγμένο με συνεχές νήμα εμποτισμένο σε ρητίνη.

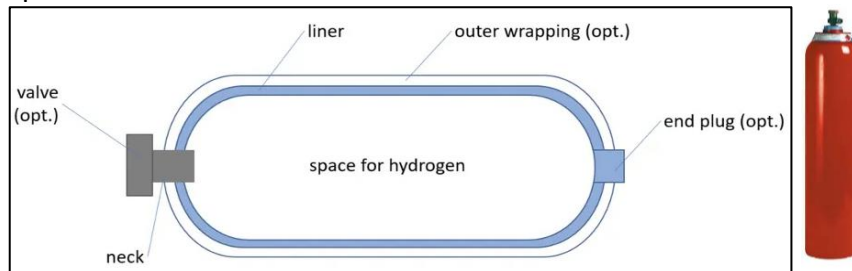
Το 2010, η Composites Technology Development Inc. (Ηνωμένες Πολιτείες) ανέπτυξε ένα πλήρως σύνθετο σκάφος χωρίς επένδυση, που αναφέρεται ως τύπος V. Αν και είναι σημαντικά ελαφρύτερα από ότι τα δοχεία τύπου IV, τα δοχεία τύπου V δεν λειτουργούν σε πιέσεις αρκετά υψηλές για την αποθήκευση επαρκών ποσοτήτων υδρογόνου για μη εργαστηριακή χρήση.

6.2.1. Δοχεία Αποθήκευσης Υδρογόνου: Τύπου I

Τα πλοία αερίου υδρογόνου τύπου I (δεξαμενές) αποτελούνται από ένα πλήρως μεταλλικό δοχείο (συνήθως χάλυβα) και ως εκ τούτου το βαρύτερο, που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία για σταθερή χρήση. Αυτά τα δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου I αποθηκεύουν μόνο 1% έως 2% υδρογόνο σε σύγκριση με τη μάζα του κυλίνδρου στα 200-300 bar. Έτσι, η μάζα του υδρογόνου που αποθηκεύεται στον λόγο μάζας κυλίνδρου είναι πολύ χαμηλή.

Τα δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου I είναι τα λιγότερο ακριβά στην κατασκευή και μπορούν να κατασκευαστούν σε τεράστια μεγέθη. Αυτά τα δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου I είναι ακατάλληλα για εφαρμογές σε οχήματα λόγω της χαμηλής πυκνότητας αποθήκευσης υδρογόνου, βαρέων βαρών, και επίσης λόγω των προκλήσεων ευθραυστότητας υδρογόνου.

Το παρακάτω σχήμα 27 δείχνει τα τυπικά συστατικά που θα βρεθούν στα περισσότερα οχήματα υδρογόνου.



Σχήμα 27. Τυπικά εξαρτήματα βρίσκονται στα περισσότερα δοχεία υδρογόνου.

6.2.2. Δοχεία αποθήκευσης υδρογόνου: τύπου II

Τα δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου II (δεξαμενές) φέρουν φορτίο μεταλλικού χιτωνίου περιτυλιγμένα με συνεχές νήμα εμποτισμένο σε ρητίνη. Τα εν λόγω πλοία μεταφοράς αερίου (δεξαμενές) ζυγίζουν λιγότερο από τα σκάφη τύπου I. Τα δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου II αποθηκεύουν μόνο 1% έως 2% υδρογόνο σε σύγκριση με τη μάζα του κυλίνδρου στα 200-300 bar. Έτσι, η μάζα του υδρογόνου που αποθηκεύεται στον λόγο μάζας κυλίνδρου είναι πολύ χαμηλή.

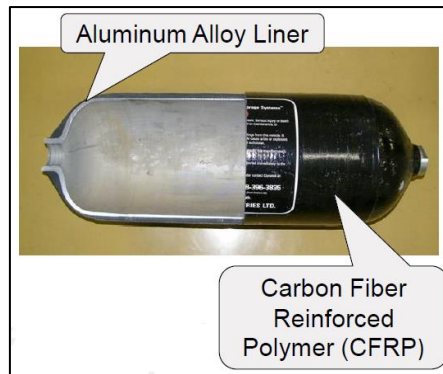


Σχήμα 28. Δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου II

Οι τύποι II ως δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου I είναι ακατάλληλοι για εφαρμογές οχημάτων λόγω της χαμηλής πυκνότητας αποθήκευσης υδρογόνου, βαρέων βαρών, και επίσης λόγω των προκλήσεων ευθραυστότητας υδρογόνου.

6.2.3. Δοχεία αποθήκευσης υδρογόνου: τύπου III

Τα δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου III (δεξαμενές) αποτελούνται από έναν πλήρως περιτυλιγμένο σύνθετο κύλινδρο με μεταλλικό χιτώνιο που χρησιμεύει ως φράγμα διαπερατότητας υδρογόνου. Το μεταλλικό χιτώνιο είναι κατασκευασμένο από αλουμίνιο (Al), το οποίο λύνει το πρόβλημα της ευθραυστότητας, και συνεισφέρει >5% στη μηχανική αντίσταση. Το σύνθετο κάλυμμα (συνήθως ίνες άνθρακα ενσωματωμένες σε ρητίνη) δρα πλήρως ως φέρουσα συνιστώσα.

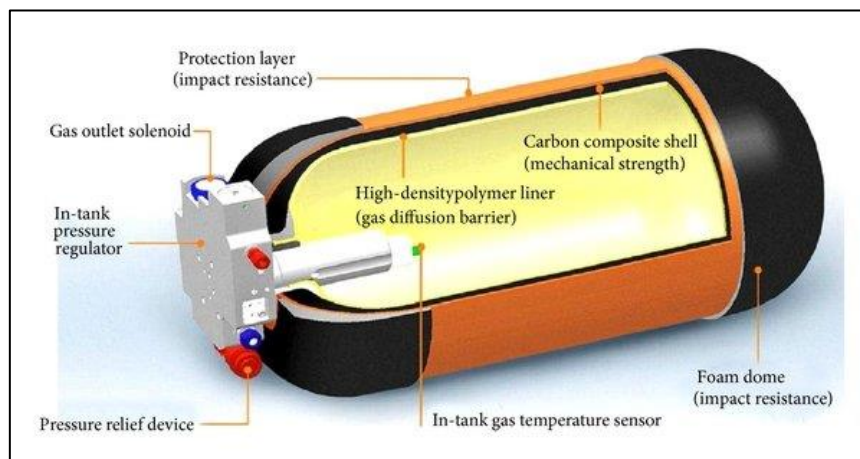


Σχήμα 29. Δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου III

Τα πλοία αερίου υδρογόνου τύπου III (δεξαμενές) προσφέρουν αύξηση 25-75% της μάζας σε σχέση με τα σκάφη τύπου I και II, καθιστώντας τα πιο κατάλληλα για εφαρμογές οχημάτων. Αυτά τα δοχεία έχουν επίσης αποδειχθεί αξιόπιστα σε πιέσεις έως 450 bar, αλλά εξακολουθούν να υπάρχουν προκλήσεις που συνδέονται με δοκιμές κύκλων πίεσης στα 700 bar.

6.2.4. Δοχεία αποθήκευσης υδρογόνου: τύπου IV

Τα δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου IV (δεξαμενές) αποτελούνται από έναν πλήρως περιτυλιγμένο σύνθετο κύλινδρο με ένα πλαστικό χιτώنيο (τυπικά πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας), το οποίο δρα αποκλειστικά ως φράγμα διαπερατότητας υδρογόνου. Το σύνθετο κάλυμμα χρησιμεύει ως δομή που φέρει φορτίο και συνήθως αποτελείται από ίνες άνθρακα ή σύνθετες ίνες άνθρακα/γυαλιού σε μια εποξική μήτρα.



Σχήμα 30. Δοχεία αερίου υδρογόνου τύπου IV

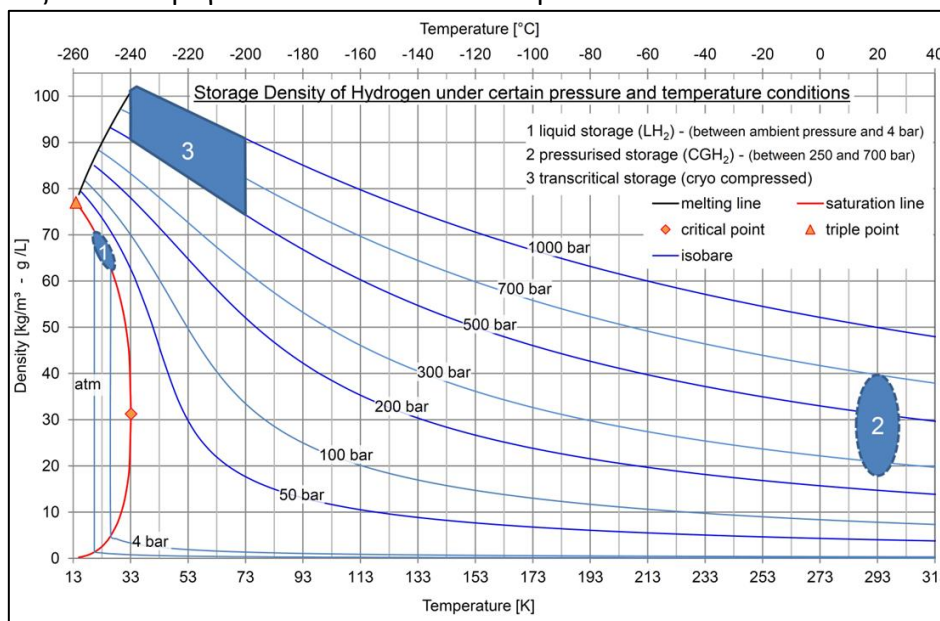
Τα δοχεία τύπου IV είναι τα ελαφρύτερα από τα δοχεία πίεσης, καθιστώντας τα πιο κατάλληλα για εφαρμογές οχημάτων και μπορούν να υπομείνουν υψηλές πιέσεις έως και 1.000 bar. Ωστόσο, είναι πολύ δαπανηρές, λόγω της σημαντικής συνεισφοράς του κόστους

των ινών άνθρακα. Οι προβλέψεις του κόστους δείχνουν ότι το κόστος των ινών άνθρακα αντιπροσωπεύει περίπου το 75% του κόστους του σκάφους αποθήκευσης, λαμβάνοντας υπόψη τον υψηλό όγκο παραγωγής. Οι τύποι σκαφών III και IV χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως στη βιομηχανία οχημάτων υδρογόνου.

6.3. Συμπύεση Υδρογόνου: Πυκνότητα Πίεσης

Η κατανόηση της συμπίεσης υδρογόνου απαιτεί την κατανόηση της λεπτομερούς ανάλυσης του διαγράμματος πίεσης-πυκνότητας για το υδρογόνο, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Σε χαμηλότερες πιέσεις (μέχρι 15 bar) η πίεση είναι σχεδόν ανάλογη με την πυκνότητα (ευθεία γραμμή). Για υψηλές πιέσεις, η πυκνότητα του υδρογόνου δεν αυξάνεται γραμμικά με την πίεση. Η πυκνότητα υδρογόνου σχεδόν 20 kg/m³ επιτυγχάνεται σε 300 bar (30 MPa) για τη θερμοκρασία των 30 °C. Σε πίεση 800 bar (80 MPa) η πυκνότητα μπορεί να αυξηθεί σε περίπου 41 kg/m³.

Η αποθήκευση υδρογόνου υψηλής πίεσης επιτρέπει μείωση του όγκου από 5 kg σε 0,125 m³ στα 700 bar. Συμπιεσμένο υδρογόνο σε δεξαμενές υδρογόνου στα 350 bar (5.000 psi) και 700 bar (10.000 psi) χρησιμοποιούνται σήμερα για συστήματα δεξαμενών υδρογόνου σε οχήματα που αναπτύχθηκαν από διάφορους κατασκευαστές όπως η Honda και η Nissan. Χρησιμοποιώντας τους ιδανικούς και συνδυασμένους νόμους αερίων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναπτυχθεί το διάγραμμα πυκνότητας πίεσης για το υδρογόνο, υποθέτοντας ότι το υδρογόνο είναι ένα ιδανικό αέριο.



Σύνδεση εικόνας - https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/90/Storage_Density_of_Hydrogen.jpg/1024px-Storage_Density_of_Hydrogen.jpg

Σχήμα 31. Πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου

6.4. Τέλειοι νόμοι αερίων

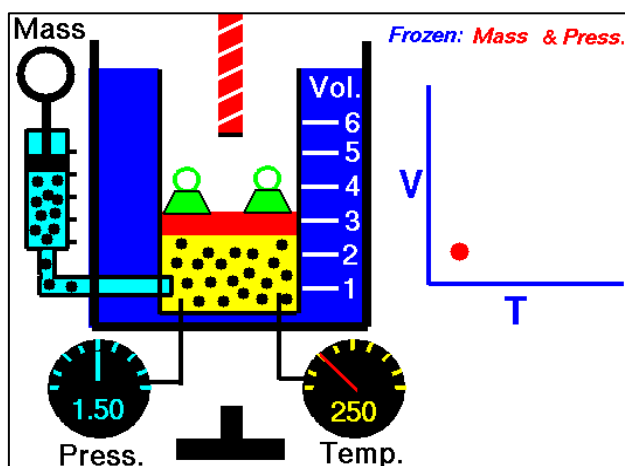
6.4.1. Τέλειοι νόμοι περί αερίων: Ο νόμος του Σαρλ

«Ο όγκος μιας δεδομένης μάζας ενός ιδανικού αερίου είναι ευθέως ανάλογος με τη θερμοκρασία του στην απόλυτη κλίμακα θερμοκρασίας (σε Kelvin), αν η πίεση και η ποσότητα του αερίου παραμένουν σταθερές, δηλαδή ο όγκος του αερίου αυξάνεται ή μειώνεται κατά τον ίδιο συντελεστή με τη θερμοκρασία του.»

Μαθηματικά, ο νόμος του Καρόλου μπορεί να δηλωθεί ως:

$$V \propto T \text{ or } \frac{V}{T} = \text{Constant} \rightarrow V_1 T_2 = V_2 T_1$$

Ο νόμος του Σαρλ εξηγεί πώς ένα αέριο διαστέλλεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αντίθετα, μια μείωση της θερμοκρασίας θα οδηγήσει σε μείωση του όγκου. Η εξίσωση δείχνει ότι, καθώς αυξάνεται η απόλυτη θερμοκρασία, ο όγκος του αερίου αυξάνεται επίσης ανάλογα.



Σύνδεση εικόνας - <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/Animation/gaslab/Images/gastil.gif>
Σχήμα 32. Αποτελέσματα του Πειράματος Νόμου του Καρόλου

6.4.2. Τέλειοι νόμοι περί αερίων: Νόμος του Μπόιλ

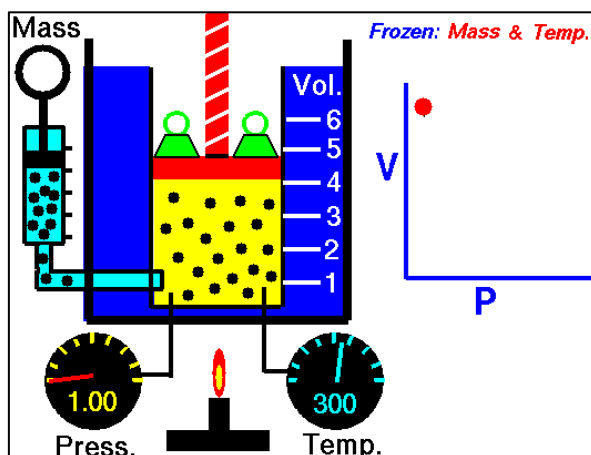
«Η απόλυτη πίεση που ασκείται από μια δεδομένη μάζα ενός ιδανικού αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τον όγκο που καταλαμβάνει αν η θερμοκρασία και η ποσότητα του αερίου παραμένουν αμετάβλητες μέσα σε ένα κλειστό σύστημα.»

Μαθηματικά, ο νόμος του Boyle μπορεί να δηλωθεί ως:

$$p \propto \frac{1}{V} \text{ or } pV = \text{Constant} \rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Ο νόμος του Μπόιλ χρησιμοποιείται για να προβλέψει το αποτέλεσμα της εισαγωγής μιας αλλαγής, μόνο σε όγκο και πίεση, στην αρχική κατάσταση μιας σταθερής ποσότητας αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Η εξίσωση δείχνει ότι, καθώς αυξάνεται ο όγκος, η πίεση του

αερίου μειώνεται σε αναλογία. Ομοίως, καθώς ο όγκος μειώνεται, η πίεση του αερίου αυξάνεται.



Σύνδεση εικόνας - <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/Animation/gaslab/Images/gastil.gif>
 Σχήμα 33. Αποτελέσματα Πειράματος Νόμου του Μπόιλ

6.4.3. Τέλειοι νόμοι περί αερίων: Νόμος Gay-Lussac

«Η πίεση ενός αερίου σταθερής μάζας και σταθερού όγκου είναι ευθέως ανάλογη προς την απόλυτη θερμοκρασία του αερίου.»

Μαθηματικά, ο νόμος του Gay-Lussac μπορεί να δηλωθεί ως:

$$p \propto T \text{ or } \frac{p}{T} = \text{Constant} \rightarrow p_1 T_2 = p_2 T_1$$

Αυτός ο νόμος ισχύει επειδή η θερμοκρασία είναι ένα μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας μιας ουσίας, καθώς η κινητική ενέργεια ενός αερίου αυξάνεται, τα σωματίδια του συγκρούονται με τα τοιχώματα του περιέκτη πιο γρήγορα, ασκώντας έτσι αυξημένη πίεση.

6.4.4. Τέλειοι νόμοι περί αερίων: Ο νόμος του Αβογκάντρο

«Ίσοι όγκοι όλων των αερίων, στην ίδια θερμοκρασία και πίεση, έχουν τον ίδιο αριθμό μορίων.»

Μαθηματικά, ο νόμος του Αβογκάντρο μπορεί να δηλωθεί ως:

$$V \propto n \text{ or } \frac{V}{n} = \text{Constant} \rightarrow V_1 n_2 = V_2 n_1$$

Όπου n είναι η ποσότητα της ουσίας του αερίου (μετρούμενη σε moles) που είναι (ο αριθμός των μορίων διαιρούμενος με τον αριθμό Avogadro). Αυτός ο νόμος εξηγεί πώς, κάτω από την ίδια κατάσταση θερμοκρασίας και πίεσης, ίσοι όγκοι όλων των αερίων περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων. Η εξίσωση δείχνει ότι, καθώς ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου αυξάνεται, ο όγκος του αερίου αυξάνεται επίσης σε αναλογία. Ομοίως, αν ο αριθμός των

γραμμομοριών του αερίου μειώνεται, τότε ο όγκος μειώνεται επίσης. Έτσι, ο αριθμός των μορίων ή ατόμων σε ένα συγκεκριμένο όγκο ιδανικού αερίου είναι ανεξάρτητος από το μέγεθός τους ή τη μοριακή μάζα του αερίου.

6.4.5. Συνδυασμένοι και ιδανικοί νόμοι για το αέριο

«Ο λόγος μεταξύ του γινομένου πίεσης-όγκου και της θερμοκρασίας ενός συστήματος παραμένει σταθερός.»

Ο συνδυασμένος νόμος αερίου είναι ένας νόμος αερίου που συνδυάζει τον νόμο του Καρόλου, τον νόμο του Μπόιλ και τον νόμο του Γκαι-Λυσάκ. Μαθηματικά, ο συνδυασμένος νόμος αερίου μπορεί να δηλωθεί ως:

$$pV = KT \rightarrow \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Όπου K είναι μια σταθερά

Με την προσθήκη του νόμου Αβογκάντρο, ο συνδυασμένος νόμος αερίου εξελίσσεται σε νόμο ιδανικού αερίου:

$$pV = n\tilde{R}T = mRT \rightarrow pv = RT \quad \text{or} \quad P = \rho RT$$

Όπου n είναι η ποσότητα της ουσίας του αερίου (μετρούμενη σε γραμμομόρια) και R είναι η ειδική σταθερά αερίου (R για H₂ είναι 4124,2 J/kg K).

Εργασίες συζήτησης →

- Αναζήτηση για την πιο πρόσφατη έρευνα που κατευθύνεται προς την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών για το σχεδιασμό αξιοπιστίας και την πιστοποίηση ασφάλειας αυτών των συστημάτων αποθήκευσης υψηλής πίεσης. Συζητήστε αυτά.
- Εξερευνήστε την επόμενη γενιά συστημάτων αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου: δεξαμενές με σύνθετα σχήματα, βέλτιστη χρήση υλικών και υψηλό επίπεδο ασφάλειας.

ΣΥΝΕΧΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 4:

— Τέλος του πεδίου 6 —

7.1. Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή

Η φυσική αποθήκευση του υδρογόνου μπορεί να γίνει με τη μορφή κρυογενικού υγρού υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το υδρογόνο σε υγρή μορφή έχει σημαντικά υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από ότι στην αέρια μορφή του, καθιστώντας το ελκυστικό μέσο αποθήκευσης.

Η αποθήκευση του υδρογόνου ως υγρού αυξάνει την ογκομετρική πυκνότητα του, όπου η θεωρητική ογκομετρική πυκνότητα του υγρού υδρογόνου (LH₂) είναι 70 g/L στο σημείο βρασμού του υδρογόνου (-253°C) και της ατμοσφαιρικής πίεσης, ενώ είναι 24 g/L και 40 g/L για συμπιεσμένο υδρογόνο σε 350 και 700 bar, αντίστοιχα, σε θερμοκρασία δωματίου.

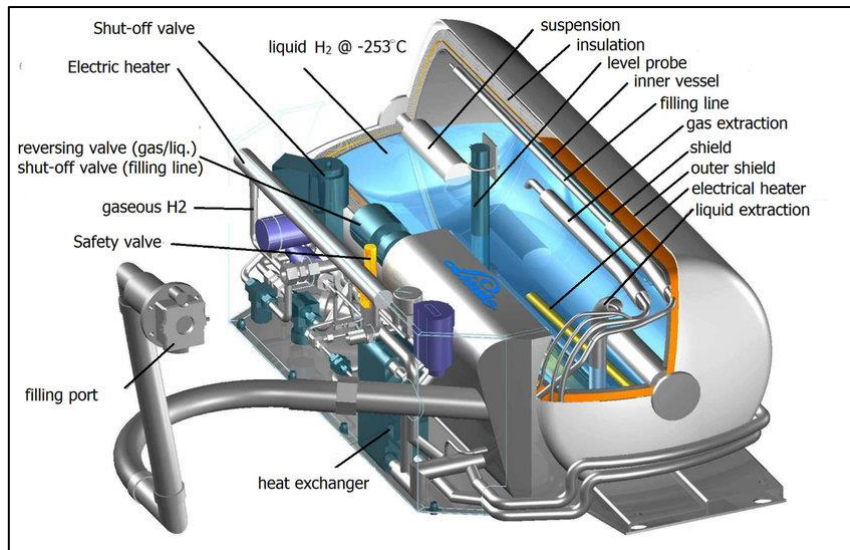
Αυτή η τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου είναι μάλλον αποτελεσματική, αλλά έχει μειονεκτήματα:

- Το βασικό μειονέκτημα είναι η υψηλότερη ενέργεια που απαιτείται από τη διαδικασία υγροποίησης.
- Ο αυστηρός έλεγχος που απαιτείται για τη σταθερότητα της θερμοκρασίας του δοχείου για να αποφευχθεί κάθε κίνδυνος υπερπίεσης.
- Απαιτεί επίσης κρυογονικά δοχεία και πάσχει από απώλειες υδρογόνου μέσω εξάτμισης από τα δοχεία.

7.2. Δοχεία Αποθήκευσης Υγρού Υδρογόνου

Η κρυογονική θερμοκρασία που απαιτείται καθιστά αναγκαία τη θερμική μόνωση των δοχείων LH₂. Ως εκ τούτου, τα κρυογενικά δοχεία υδρογόνου είναι συνήθως μονωμένα με κενό, είναι διπλά τοιχώματα, με ένα κενό που παρέχει θερμική μόνωση μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού τοιχώματος. Για να ελαχιστοποιηθούν αν δεν εξαλειφθούν οι θερμικές απώλειες, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι επιπτώσεις της θερμικής ακτινοβολίας, της θερμικής μεταφοράς και της θερμικής αγωγιμότητας κατά το σχεδιασμό των δοχείων.

Η κρυογονική θερμοκρασία που απαιτείται καθιστά αναγκαία τη θερμική μόνωση των δοχείων LH₂. Ως εκ τούτου, τα κρυογενικά δοχεία υδρογόνου είναι συνήθως μονωμένα με κενό, είναι διπλά τοιχώματα, με ένα κενό που παρέχει θερμική μόνωση μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού τοιχώματος. Ο πολύπλοκος σχεδιασμός ενός συστήματος δοχείου υγρού υδρογόνου απεικονίζεται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 34. Σχηματικό διάγραμμα μιας κρυογονικής δεξαμενής υδρογόνου (πηγή: Linde®)

7.3. Απώλειες Αποθήκευσης Υγρού Υδρογόνου

Ανεξάρτητα από την απόδοση του δοχείου αποθήκευσης LH₂, οι απώλειες λόγω εξάτμισης είναι αναπόφευκτες λόγω της ροής θερμότητας από το περιβάλλον στο LH₂ και της θερμικής αγωγιμότητας μέσω άλλων συστατικών. Ο ρυθμός εξάτμισης δεν είναι μόνο μια λειτουργία της θερμομόνωσης, αλλά και του μεγέθους και του σχήματος του σκάφους? μπορεί να είναι μέχρι 0,4% ανά ημέρα. Οι απώλειες λόγω εξάτμισης ενδέχεται να προκαλέσουν ανησυχίες ως προς την ασφάλεια αν το δοχείο βρίσκεται σε περιορισμένο χώρο, για παράδειγμα, αν ένα όχημα που διαθέτει κρυογονική δεξαμενή υδρογόνου παραμένει σταθμευμένο σε κλειστό γκαράζ για αρκετές ημέρες.

Άλλα ζητήματα που σχετίζονται με το υγρό υδρογόνο είναι ο εξοπλισμός τροφοδοσίας καυσίμου και οι γραμμές μεταφοράς, οι οποίες πρέπει να είναι κατάλληλα μονωμένες για την αποφυγή απωλειών. Λόγω των απωλειών στη διαδικασία της υγροποίησης, του κόστους και της αναπόφευκτης εξάτμισης που σχετίζεται με την κρυογονική αποθήκευση υδρογόνου, η δυναμική εφαρμογή του έχει περιοριστεί εκεί όπου η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα είναι απαραίτητη και το υδρογόνο χρησιμοποιείται μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, όπου το κόστος έχει μια ελάχιστη ανησυχία.

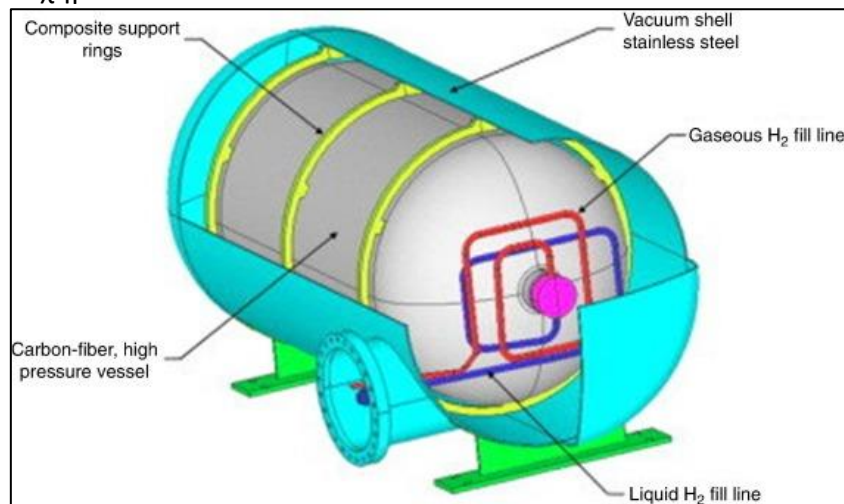
7.4. Αποθήκευση υδρογόνου με κρυσυμπίεση

Η αποθήκευση υδρογόνου με κρυσυμπίεση είναι ένας συνδυασμός των χαρακτηριστικών της αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου και της αποθήκευσης κρυογόνου υδρογόνου. Η αποθήκευση με κρυσυμπίεση χρησιμεύει για να περιορίσει το μειονέκτημα της αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου μεγάλων όγκων και υψηλών πιέσεων που

απαιτούνται, και το μειονέκτημα της αποθήκευσης κρυογόνου υδρογόνου των αναπόφευκτων απωλειών λόγω εξάτμισης.

Το μονωμένο δοχείο που χρησιμοποιείται για την αποθήκευση κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου είναι ικανό να αντέχει σε κρυογονικές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Η ικανότητα του μονωμένου δοχείου να συγκρατεί υψηλές πιέσεις επιτρέπει μεγαλύτερη αύξηση της πίεσης εντός της δεξαμενής από ό, τι στην περίπτωση της κρυογονικής αποθήκευσης, και παρατείνει την περίοδο αδράνειας, με αποτέλεσμα αυξημένη πυκνότητα αποθήκευσης και μειωμένες απώλειες βρασμού. Επιπλέον, οι χαμηλότερες πιέσεις που χρησιμοποιούνται στην αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου (συνήθως <300 bar) σε σχέση με την αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου (700 bar) μπορεί να μειώσουν την απαίτηση για πιο ακριβά σύνθετα υλικά από ίνες άνθρακα.

Παράδειγμα κρυογονικού δοχείου Γενεάς 2 για αποθήκευση με κρυοσυμπίεση παρατίθεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 35. Παραγωγή 2 Σχεδιασμός δοχείου πίεσης με κρυογονική ικανότητα

Το δοχείο αποτελείται από ένα εσωτερικό δοχείο που αποτελείται από ένα χιτώνιο Al τυλιγμένο με σύνθετο υλικό από ίνες άνθρακα (τύπου III) και περικλείεται σε κενό που περιέχει φύλλα από εξαιρετικά ανακλαστικό επιμεταλλωμένο πλαστικό για τον περιορισμό της μεταφοράς θερμότητας από το περιβάλλον στο δοχείο, και ένα εξωτερικό σακάκι από ανοξείδωτο χάλυβα.

Εργασίες συζήτησης →

- Αναζήτηση για την τελευταία έρευνα που κατευθύνεται προς την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών για το σχεδιασμό αξιοπιστίας και την πιστοποίηση ασφάλειας αυτών των κρυογονικών συστημάτων αποθήκευσης. Συζητήστε αυτά.

- Διερευνήστε τα θέματα που σχετίζονται με το LH2 και εξηγήστε γιατί η «κρυογονική σύζευξη» είναι ο πιο αδύναμος κρίκος σε όλη τη διαδικασία του εξοπλισμού τροφοδοσίας με LH2 και των γραμμών μεταφοράς.

ΣΥΝΕΧΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 5:

— Τέλος του πεδίου 7 —

8.1. Αποθήκευση προσρόφησης υδρογόνου

Πολλά διαφορετικά υλικά έχουν διερευνηθεί για την πιθανή χρήση τους στην αποθήκευση του υδρογόνου μέσω της προσρόφησης. Αυτά περιλαμβάνουν πορώδη υλικά, που κυμαίνονται από κλασικά υλικά όπως οι ζεόλιθοι και ο ενεργοποιημένος άνθρακας (AC) σε νανοσωλήνες άνθρακα, οι φουλερένια, οι ενώσεις με ζεόλιθο και, πιο πρόσφατα, σχετικά νεότερες κλάσεις υλικών όπως τα μεταλλικά-οργανικά πλαίσια (MOF), τα ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια (COFs) και τα πολυμερή του εγγενούς μικροπορώδους (PIMs).

Στην αποθήκευση προσρόφησης του υδρογόνου, τα μόρια υδρογόνου συνδέονται με την επιφάνεια των πόρων των υλικών μέσω της φυσικής αλληλεπίδρασης (φυσιορόφηση), η οποία περιλαμβάνει αδύναμες δυνάμεις van der Waals. Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα της αποθήκευσης με βάση τη φυσιολογία σε σχέση με την αποθήκευση με βάση τη χημειοφωτορόφηση: γρήγορη κινητική προσρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου, πλήρης αναστρεψιμότητα και υψηλή σταθερότητα σε πολλούς κύκλους. Η πολύ χαμηλή ενέργεια αλληλεπίδρασης που εμπλέκεται στη φυσιόρροφηση (τυπικά 4-10 kJ mol⁻¹) κάνει τη διεργασία πλήρως αναστρέψιμη και οδηγεί σε λιγότερη παραγωγή θερμότητας από ότι στην περίπτωση της χημειορόφησης. Γενικά, σε πορώδη υλικά, οι δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την επιφάνεια και τον όγκο των πόρων των υλικών που είναι προσβάσιμα στα μόρια υδρογόνου. Λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων υδρογόνου και της επιφάνειας αυτών των υλικών, οι υψηλές δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου μπορούν να επιτευχθούν μόνο σε κρυογονικές θερμοκρασίες (συνήθως 77 K) και υψηλές πιέσεις. Σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος και πίεσης, οι δυνατότητες προσρόφησης υδρογόνου γίνονται πολύ χαμηλές (συνήθως <1% w%).

Μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών των πορωδών υλικών που έχουν μελετηθεί, τα ακόλουθα έχουν διερευνηθεί εκτενώς: MOFs, υλικά με βάση τον άνθρακα και πορώδη οργανικά πολυμερή (POPs). Τα θέματα αυτά εξετάζονται τώρα λεπτομερέστερα.

8.1.1. Μεταλλικά-οργανικά πλαίσια

Τα MOF αποτελούν μια εκτεταμένη κατηγορία κρυσταλλικών πορωδών υλικών, επίσης γνωστά ως πολυμερή συντονισμού. Αποτελούνται από μεταλλικούς κόμβους (ιόντα ή συστάδες) που συντονίζονται σε οργανικά μόρια, με αποτέλεσμα ένα δίκτυο πόρων και καναλιών. Τα MOF έχουν εξαιρετικά μεγάλες επιφανειακές εκτάσεις (μέχρι 10.000 m² g⁻¹) και εξαιρετικά υψηλό μόνιμο πορώδες, ενώ η τοπολογία-πλαίσιο, το μέγεθος πόρων και το εσωτερικό εμβαδόν τους μπορούν να ρυθμιστούν εύκολα για να στοχεύσουν συγκεκριμένες εφαρμογές.

Από αυτήν την άποψη, έχουν διερευνηθεί διάφορα χαρακτηριστικά: η επίδραση των ανοικτών μεταλλικών κέντρων, το εμβαδόν της επιφάνειας και ο όγκος των πόρων, το

μέγεθος των πόρων, η λειτουργικότητα των προσδέτων, το ντόπινγκ με μεταλλικά ιόντα, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων (NPs) και ο σχηματισμός σύνθετων υλικών. Η απομάκρυνση των συντονισμένων μορίων διαλύτη βοηθά στη δημιουργία ανοικτών σημείων μετάλλου σε MOFs, τα οποία μπορούν να ενισχύσουν τη σύνδεση των μορίων υδρογόνου με τα MOFs. Η ενίσχυση της ισοστερικής θερμότητας της προσρόφησης, η οποία αντανακλά την αντοχή της αλληλεπίδρασης υδρογόνου με ένα MOF, μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη ρύθμιση του μεγέθους των πόρων του MOF. Όταν οι πόροι είναι μεγάλοι, η ενέργεια αλληλεπίδρασης των μορίων υδρογόνου με την επιφάνεια των πόρων είναι χαμηλή, ωστόσο, μπορεί να ενισχυθεί σε μικρούς πόρους, όπου ευνοείται η επικάλυψη των δυνητικών πεδίων από τα αντίθετα τοιχώματα. Η λειτουργία των προσδέτη μπορεί να τροποποιήσει το ηλεκτρονικό περιβάλλον για την αλληλεπίδραση υδρογόνου και να επηρεάσει την προσρόφηση υδρογόνου των MOFs. Σε χαμηλή πίεση, η προσρόφηση υδρογόνου συσχετίζεται με το μέγεθος των πόρων και, κατά συνέπεια, με τη θερμότητα προσρόφησης, αλλά σε μέτρια πίεση, εξαρτάται από την επιφάνεια, ενώ σε υψηλή πίεση σχετίζεται με τον όγκο των πόρων.

Για τη συστηματική διερεύνηση της επίδρασης του εμβαδού της επιφάνειας και του όγκου των πόρων στην πρόσληψη υδρογόνου, μια από τις κοινές προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται είναι να μεταβληθεί το μήκος των συνδέτων MOF με την ίδια τοπολογία. Μετά τη συνθετική τροποποίηση των MOF με ντόπινγκ με αλκαλιμέταλλα έχει αναφερθεί ότι είναι μια καλή προσέγγιση για την ενίσχυση της ικανότητας αποθήκευσης υδρογόνου των MOF. Ο σχηματισμός σύνθετων υλικών από MOF με άλλα υλικά, ιδιαίτερα υλικά άνθρακα, έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει την πρόσληψη υδρογόνου. Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί στις οποίες μεταλλικά NPs, όπως το Pd και το Pt NPs, ενσωματώθηκαν σε MOFs, με ισχυρισμούς για σημαντικά βελτιωμένη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι εκθέσεις έχουν αποδώσει τη βελτίωση σε ένα φαινόμενο γνωστό ως φαινόμενο των υπερχειλίσεων, που περιλαμβάνει τη διάσπαση των μορίων υδρογόνου στα μεταλλικά NPs και την επακόλουθη μετανάστευση των ατόμων στην επιφάνεια του MOF. Ωστόσο, η ενίσχυση της αποθήκευσης υδρογόνου με διαρροή υπήρξε αντικείμενο συζήτησης και αυτοί οι ισχυρισμοί για σημαντικά υψηλή ενίσχυση δεν μπορούσαν να αναπαραχθούν με επιτυχία ανεξάρτητα.

Αν και οι σταθμικές αποθηκευτικές ικανότητες υδρογόνου αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία, εξίσου σημαντική είναι η ογκομετρική αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου, ιδιαίτερα σε σχέση με τις ενσωματωμένες εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Οποιαδήποτε περαιτέρω αύξηση στην επιφάνεια για να ενισχύσει την

η βαρυμετρική πρόσληψη είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη ογκομετρική πρόσληψη.

Μια άλλη σχέση μεταξύ της ογκομετρικής απόλυτης πρόσληψης υδρογόνου και του ογκομετρικού εμβαδού της επιφάνειας έδωσε μια γραμμική γραφική παράσταση. Για τη βελτίωση της ογκομετρικής χωρητικότητας αποθήκευσης υδρογόνου των MOF, έχει προταθεί η συμπίεση των σκονών MOF. Πρόσφατα, αναφέρθηκε μια σπάνια περίπτωση κατά την οποία το UiO-66, σφαιροποιημένο σε υψηλή πίεση (~7000 bar), παρήγαγε πρωτοφανή συνολική ογκομετρική ικανότητα έως και 74 g L⁻¹ (σε σύγκριση με 29 g L⁻¹ για τη σκόνη) σε 77 K και 100 bar και, κρίσιμα, χωρίς συμβιβασμούς στη συνολική σταθμική πρόσληψη που επιτυγχάνεται για τη σκόνη MOF. Τέτοιες ιδιότητες είναι ωφέλιμες για την πρακτική αποθήκευση υδρογόνου.

8.1.2. Υλικά από άνθρακα

Πολλά διαφορετικά υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν μελετηθεί ως πιθανά υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Παραδείγματα περιλαμβάνουν νανοσωλήνες άνθρακα/νανοίνες, φουλερένια, γραφένιο, εναλλασσόμενο ρεύμα, αεροζόλ άνθρακα και επιμεταλλωμένους άνθρακες. Γενικά, τα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν συγκεντρώσει μεγάλη προσοχή για την αποθήκευση υδρογόνου λόγω της υψηλής επιφάνειας, της χημικής σταθερότητας, της θερμικής σταθερότητας, του σχετικά χαμηλού κόστους και του ελαφρού βάρους τους. Τα πρώτα αισιόδοξα αποτελέσματα για την αποθήκευση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα / νανοίνες αντιμετωπίστηκαν με διαμάχες, ωστόσο. Αργότερα διαπιστώθηκε ότι τα σφάλματα στις μετρήσεις και η κακή ποιότητα του δείγματος/παρουσία προσμείξεων επηρέασαν σε μεγάλο βαθμό τα αναφερόμενα αποτελέσματα.

Ένας από τους πλέον εξερευνημένους τύπους υλικών άνθρακα για αποθήκευση υδρογόνου είναι το εναλλασσόμενο ρεύμα. Μπορεί να προέρχεται από μια μεγάλη ποικιλία πρόδρομων ουσιών με βάση τον άνθρακα, όπως η βιομάζα, ο λιγνιτικός οπτάνθρακας, ο άνθρακας, τα πλούσια σε άνθρακα πολυμερή και τα απόβλητα πρώτων υλών. Αυτή η ευελιξία στα πρόδρομα υλικά παρέχει τη σχετικά χαμηλού κόστους παραγωγή αυτών των υδρογονάνθρακων και υποδηλώνει ότι τα AC με μια σειρά από φυσικές ιδιότητες μπορούν να παραχθούν. Σε μέτριες πιέσεις (~10-100 bar) και 77 K, η πρόσληψη υδρογόνου για ACs που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι γενικά εντός του εύρους 2-7% κατά βάρος, με υψηλές προσλήψεις υδρογόνου που συνήθως αποδίδονται σε ευνοϊκές ιδιότητες υφής, π.χ. υψηλή επιφάνεια, μεγάλος όγκος μικροπόρων και κατανομή στενού μεγέθους πόρων.

Οι επιμεταλλωμένοι άνθρακες παρασκευάζονται με τη χρήση άλλων πορωδών υλικών (όπως π.χ. πυριτίου, ζεόλιθων,

clays και MOFs) ως πρότυπα. Η προσέγγιση με θερμοκόλληση μπορεί να δημιουργήσει υλικά άνθρακα με διατεταγμένες πορώδεις δομές και επιτρέπει τον προκαθορισμένο έλεγχο των πορωδών δομών των προϊόντων άνθρακα. Συνεπώς, οι διατεταγμένοι μικροπορώδεις, μεσοπορώδεις ή ιεραρχικοί πορώδεις άνθρακες μπορούν να δημιουργηθούν με βάση τον τύπο του προτύπου, την πηγή του άνθρακα και τις συνθήκες σύνθεσης που χρησιμοποιούνται. Μεταξύ των πολυάριθμων άνθρακα που έχουν αναφερθεί, οι υδρογονάνθρακες με ζεόλιθο (ZTC) έχουν δείξει την πιο μεγάλη υπόσχεση ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, επειδή γενικά έχουν μεγάλες επιφανειακές περιοχές και όγκους πόρων, με σημαντικό μικροπορώδες. Για να ενισχυθεί η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου των ZTCs, έχει αναφερθεί ενεργοποίηση με διάφορους παράγοντες (π.χ., KOH). Άλλες στρατηγικές όπως το ετεροατομικό ντόπινγκ (π.χ., με άζωτο) έχουν αποκαλύψει ότι το N-doping μπορεί να είναι χρήσιμο μόνο σε χαμηλότερη κάλυψη (χαμηλή πρόσληψη υδρογόνου), σε υψηλότερη κάλυψη (υψηλή πρόσληψη υδρογόνου) είναι ασύμφορο.

Ένα άλλο πιθανό υλικό αποθήκευσης ανθρακούχου υδρογόνου είναι υλικά με βάση το γραφένιο. Το γραφένιο αποτελείται από ένα μόνο στρώμα ατόμων σε ένα δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα. Ωστόσο, ένα μόνο φύλλο γραφενίου δεν είναι κατάλληλο για αποθήκευση υδρογόνου, συνεπώς, χρησιμοποιούνται πολλαπλά φύλλα γραφενίου.

Επιπλέον, απαιτείται λειτουργικότητα για τη βελτίωση της απόδοσης αποθήκευσης υδρογόνου. Έχουν γίνει προσπάθειες για την κοπριά του γραφενίου με στοιχεία όπως το βόριο και το άζωτο, τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες και τα μέταλλα μετάπτωσης, ωστόσο, παρατηρήθηκαν προκλήσεις που αφορούν στην ομαδοποίηση της τάσης των διακοσμημένων ατόμων και της χαμηλής ικανότητας προσρόφησης υδρογόνου.

Στο γραφένιο, το μοριακό υδρογόνο αποθηκεύεται μεταξύ των στρωμάτων των φύλλων γραφενίου. Έτσι, έχουν διεξαχθεί μελέτες στην προσπάθεια να αυξηθεί η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων του γραφενίου με την ενσωμάτωση νανοϋλικών, όπως νανοσωλήνες άνθρακα, ως διαχωριστές. Το πορώδες γραφένιο, επίσης γνωστό ως holey graphene, ερευνήθηκε τόσο υπολογιστικά όσο και πειραματικά. Αργότερα προβλέφθηκε ότι, με τη δημιουργία μικροσκοπικών κανονικών οπών σε γραφένιο, το εμβαδόν της επιφάνειας βελτιώθηκε στα 5100 m² g⁻¹, και μια υψηλή πρόσληψη υδρογόνου έως και 6,5% κατά 77 K επιτεύχθηκε με το holey γραφένιο. Ωστόσο, από πειράματα, το holey graphene που συντέθηκε είχε επιφάνεια μόλις 2900 m² g⁻¹ και πρόσληψη υδρογόνου 5,5 wt% στους 77 K. Έχει επίσης προταθεί η χρήση του οξειδίου του γραφενίου στην αποθήκευση υδρογόνου. Το οξείδιο του γραφενίου έχει μια ποικιλία λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξυλικό, υδροξύλιο και εποξειδικές ομάδες, μεταξύ άλλων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της αποθήκευσης υδρογόνου.

8.1.3. Πορώδη Οργανικά Πολυμερή

Τα POPs μπορούν να συντεθούν από μια σειρά οργανικών αντιδράσεων. Τα POPs δεν περιλαμβάνουν βαριά στοιχεία, πράγμα που σημαίνει ότι έχουν πολύ χαμηλή πυκνότητα. Είναι επίσης σταθερά στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος και εύκολα στη χρήση, καθιστώντας τα ελκυστικά για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Υπάρχουν αρκετές κατηγορίες POPs.

Τα COFs, μια κατηγορία POPs, είναι κρυσταλλικά υλικά παρόμοια με τα MOFs, αλλά δεν περιέχουν τους μεταλλικούς κόμβους, αντίθετα, τα πλαίσια συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς οργανικούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Το χαμηλό τους βάρος, η υψηλή σταθερότητά τους και η μεγάλη τους επιφάνεια τα κάνουν πολλά υποσχόμενα για την αποθήκευση υδρογόνου. Με τους COFs έχει επιτευχθεί υψηλή πρόσληψη υδρογόνου 7,24% σε 77 K και 35 μπαρ. Έχουν γίνει τροποποιήσεις για τη βελτίωση των ιδιοτήτων αποθήκευσης υδρογόνου και έχουν αναφερθεί πολυάριθμες θεωρητικές μελέτες.

Μια άλλη κατηγορία των POPs, τα υπερ-σταυρωτά πολυμερή (hyper-cross-linked polymers, HCPs), είναι συμπολυμερή που συντίθενται από σταυροειδείς πολυμερείς πρόδρομες ενώσεις. Οι ιδιότητες υφής των άκαμπτων δικτύων μπορούν να προσαρμοστούν από την επιλογή των μονομερών, με αποτέλεσμα τη στενή δομή των πόρων, τους υψηλούς όγκους των μικροπόρων και τις μεγάλες επιφάνειες, που κάνουν τα HCPs πολλά υποσχόμενα υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου. Πρόσφατα, οι HCP συντέθηκαν από χλωριωμένο πολυπροπυλένιο (CPP) εμβολιασμένο με πολυαιθυλενιμίνη (PEI) με αντίδραση υδροθερμικής αμίνωσης [26]. Αναφέρθηκε πολύ υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου της τάξης του 11,26% στους 77 K και 50 bar, και 2,47% στους 300 K και 50 bar,

αλλά το σχήμα των καμπυλών δεν ακολούθησε το κανονικό σχήμα που παρατηρήθηκε για τα πορώδη υλικά στους 77 K. Η ισοθερμική θερμότητα προσρόφησης υπολογίστηκε σε 38,79 kJ mol⁻¹ για ένα από τα δείγματα. Μια τέτοια υψηλή τιμή ενθαλπίας είναι πιθανό να σχετίζεται με τη χημειοαπορρόφηση, αν και υποστηρίχθηκε ότι η διαδικασία προσρόφησης του CPP-g-PEI ήταν αναστρέψιμη φυσική προσρόφηση.

Τα συζευγμένα μικροπορώδη πολυμερή (Conjugated microporous polymers, CMPs) είναι άμορφα πολυμερή που αποτελούνται από τρισδιάστατες δικτυακές δομές κατασκευασμένες από αρωματικές ενώσεις με συνδέσμους σύζευξης. Διαθέτουν μεγάλους όγκους μικροπόρων και μεγάλες επιφανειακές εκτάσεις, που τους καθιστούν δυνητικά κατάλληλους για αποθήκευση υδρογόνου. Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί για να συντονίσουν τις φυσικές ιδιότητες των CMPs, προκειμένου να βελτιώσουν τις δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η διαφοροποίηση της δομής των μονομερών ώστε να μεταβάλλεται το μέγεθος των πόρων και το εμβαδόν της επιφάνειας. Παρομοίως, με τα MOF και τα υλικά με βάση τον άνθρακα, η χρήση μετάλλων (όπως Pd, Li και Ca) και άλλα ετεροάτομα (όπως το N) έχουν επίσης εφαρμοστεί στα CMPs σε μια προσπάθεια να βελτιωθούν οι δυνατότητές τους για αποθήκευση υδρογόνου - έχουν αναφερθεί ορισμένες βελτιώσεις.

Τα πολυμερή του εγγενούς μικροπορώδους αποτελούνται εξ ολοκλήρου από υπομονάδες συνενωμένου δακτυλίου σχεδιασμένες να είναι ταυτόχρονα άκαμπτες και διαμορφωμένες ώστε να συσκευάζουν τον χώρο αναποτελεσματικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα συνεχές δίκτυο διασυνδεδεμένου ελεύθερου όγκου με προσβάσιμο εσωτερικό εμβαδόν επιφάνειας έως 2000 m² g⁻¹, το οποίο, μαζί με τη δυνατότητα επεξεργασίας του διαλύματος τους, τη χημική ομοιογένεια, τη σταθερότητα και το ελαφρύ βάρος, τους καθιστά ελκυστικούς για την αποθήκευση υδρογόνου. Οι συγκεκριμένες ιδιότητες των PIM μπορούν να προσαρμοστούν, ανάλογα με την επιλογή των μονομερών. Έχουν γίνει προσπάθειες για τη λειτουργικότητα των PIM σε προσπάθειες ενίσχυσης της προσρόφησης υδρογόνου, π.χ. με την αντικατάσταση μιας υπομονάδας στο πλαίσιο του δικτύου PIM με μια λειτουργική ομάδα.

— Τέλος του πεδίου 8 —

— ΠΕΔΙΟ 9 —

9.1. Χημική Αποθήκευση Υδρογόνου

Η χημική αποθήκευση υδρογόνου περιλαμβάνει τη χημική δέσμευση του ατομικού υδρογόνου εντός της δομής ενός υλικού. Η χημειοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε σχετικά υψηλές δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου, αλλά η κινητική πρόσληψης και απελευθέρωσης υδρογόνου μπορεί να είναι αργή, η απελευθέρωση υδρογόνου συνήθως απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, με τέτοια υλικά να εμφανίζουν μη αναστρέψιμη πρόσληψη

υδρογόνου λόγω της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης που εμπλέκεται. Ως εκ τούτου, έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στην ενίσχυση της θερμοδυναμικής, της κινητικής και της κυκλικότητας της πρόσληψης/απελευθέρωσης υδρογόνου για χημικά υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.

9.1.1. Υδρίδια Μετάλλων

Το υδρογόνο αλληλεπιδρά με διάφορα μέταλλα και κράματα σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις για να σχηματίσει υδρίδια μετάλλων. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που κάνουν τα μεταλλικά υδρίδια ελκυστικά για την αποθήκευση υδρογόνου είναι οι υψηλές ογκομετρικές αποθηκευτικές τους ικανότητες, παρέχοντας έτσι μια ασφαλέστερη και πιο συμπαγή αποθήκευση, με συμβατικές μεθόδους συμπίεσης και αποθήκευσης LH_2 . Τα υδρίδια μετάλλων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες: διαμεταλλικά υδρίδια, δυαδικά υδρίδια και σύνθετα υδρίδια μετάλλων.

Τα διαμεταλλικά υδρίδια θεωρούνται υδρίδια χαμηλής θερμοκρασίας και οι δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου των διαμεταλλικών κραμάτων τύπου AB_5 , AB_2 , A_2B και AB , όπου δεν υπάρχει υποκατάσταση με άλλα μέταλλα περιορίζονται σε $<2\%$ κατά βάρος% λόγω των περιορισμών που προκύπτουν από την κρυσταλλική δομή και τον όγκο της μονάδας. Σε αυτά τα κράματα, το A υποδηλώνει ένα στοιχείο με υψηλή συγγένεια για το υδρογόνο (συνήθως μια αλκαλική γη ή ένα μέταλλο σπάνιων γαιών) και το B αναφέρεται σε ένα στοιχείο που δεν σχηματίζει ένα σταθερό υδρίδιο υπό κανονικές συνθήκες (συνήθως ένα μεταβατικό μέταλλο). Για παράδειγμα, το LaNi_5 , ένα κράμα τύπου AB_5 , μπορεί να φτάσει μια χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου της τάξης του $1,4\%$, και το FeTi , ένα κράμα τύπου AB , μπορεί να επιτύχει $1,9\%$ wt% πρόσληψη υδρογόνου. Η μερική υποκατάσταση με άλλα μέταλλα μπορεί να ρυθμίσει την πίεση ισορροπίας και να ελέγξει τη σταθερότητα, η οποία θα ενισχύσει την πρακτικότητά τους για την αποθήκευση υδρογόνου. Τα διαμεταλλικά υδρίδια που αποθηκεύουν υδρογόνο σε διάμεσες θέσεις στο μεταλλικό πλέγμα εμφανίζουν σχετικά γρήγορη κινητική απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου.

Ο σχηματισμός νανοδομής έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ευρέως για να ενισχύσει τις ιδιότητες των διαμεταλλικών υδριδίων. Λόγω των χαμηλών σταθμικών ικανοτήτων αποθήκευσης υδρογόνου των διάμεσων υδριδίων, έχουν μελετηθεί εκτενώς και άλλοι τύποι υδριδίων. Μεταξύ αυτών είναι το δυαδικό υδρίδιο, MgH_2 , το οποίο είναι το πιο μελετημένο δυαδικό υδρίδιο.

Το υδρίδιο του μαγνησίου είναι ελκυστικό για την αποθήκευση υδρογόνου λόγω των υψηλών θεωρητικών σταθμικών ($7,6\%$) και ογκομετρικών (110 g L^{-1}) δυνατοτήτων αποθήκευσης υδρογόνου, του ελαφρού βάρους και της υψηλής αφθονίας και του χαμηλού κόστους του μετάλλου Mg. Ωστόσο, η κινητική της πρόσληψης/απελευθέρωσης υδρογόνου είναι αργή και υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως $>300^\circ\text{C}$ σε 1 bar) απαιτούνται για την εκρόφηση υδρογόνου, η οποία μειώνει την καταλληλότητα και την αποτελεσματικότητά τους για την πρακτική αποθήκευση υδρογόνου. Ένα άλλο δυαδικό υδρίδιο, το AlH_3 , επωφελείται από το χαμηλό κόστος και την υψηλή αφθονία του μετάλλου Al, και έχει επίσης μια υψηλή σταθμική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου $10,1\%$ κατά βάρος H. Ωστόσο, είναι δύσκολο να συντεθεί

άμεσα το AlH_3 από τα συστατικά του στοιχεία λόγω των ακραίων πιέσεων (>1000 bar) και των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται.

Σύμπλοκα υδρίδια (όπως LiAlH_4 , NaAlH_4 , $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ και $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$) έχουν προσέλκυσε μεγάλη προσοχή λόγω των υψηλών θεωρητικών βαρυμετρικών περιεχομένων υδρογόνου. Ωστόσο, το μεγαλύτερο εμπόδιο στη χρήση αυτών των υλικών για την αποθήκευση υδρογόνου είναι η υψηλή σταθερότητά τους, που απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες αποσύνθεσης, και η έλλειψη αναστρεψιμότητας τους. Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα που σχετίζονται με αυτά τα δυαδικά και πολύπλοκα υδρίδια, διάφορες στρατηγικές έχουν διερευνηθεί ευρέως. Αυτές περιλαμβάνουν την κραματοποίηση με άλλα στοιχεία, την προσθήκη καταλύτη, την νανοδόμηση, τον νανοπεριορισμό και τον σχηματισμό σύνθετων υλικών, προκειμένου να ενισχυθεί η κινητική και η θερμοδυναμική της απελευθέρωσης/πρόσληψης υδρογόνου. Για παράδειγμα, το LiAlH_4 με Ti-doped έχει αναφερθεί ότι απορροφά έως και 7% κατά βάρος υδρογόνο, ξεκινώντας σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο και 80°C , και το υλικό θα μπορούσε να επαναφορτίζεται σχεδόν στην αρχική ποσότητα εκρόφησής του κάτω από εξαιρετικά ήπιες συνθήκες, που συνεπάγονται τη χρήση διμεθυλαιθέρα ως διαλύτη. Η νανοδόμηση μειώνει το μέγεθος των σωματιδίων των υδριδίων των μετάλλων, που μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση του εμβαδού της επιφάνειας, αυξάνει τον αριθμό των σημείων πυρήνωσης για αντιδράσεις υδρογόνου, και μειώνει την απόσταση διάχυσης για το υδρογόνο. Αυτές οι ιδιότητες πιθανόν να οδηγήσουν σε ταχύτερη κινητική και/ή μείωση της ενθαλπίας ή της ενέργειας ενεργοποίησης που απαιτείται για την εκρόφηση υδρογόνου.

Ο νανοπεριορισμός των υδριδίων σε πορώδη υλικά επιτρέπει τη σταθεροποίηση των NPs, εμποδίζοντάς τους να ανασυνδυαστούν και να σχηματίσουν συσσωματώματα - προωθείται επίσης η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του υδριδίου με την επιφάνεια των πόρων του υλικού του ξενιστή. Μέσω ενός συνδυασμού νανοπεριορισμού και νανοκυτταρόλυσης, έχει αναφερθεί βελτιωμένη αναστρεψιμότητα της αποθήκευσης υδρογόνου και μειωμένη θερμοκρασία αφυδρογονώσεως για τη νανοπεριορισμένη LiBH_4 σε σχέση με τη χύδην LiBH_4 . Είναι σαφές ότι έχουν γίνει σημαντικές βελτιώσεις όσον αφορά την ενίσχυση της κινητικής και/ή

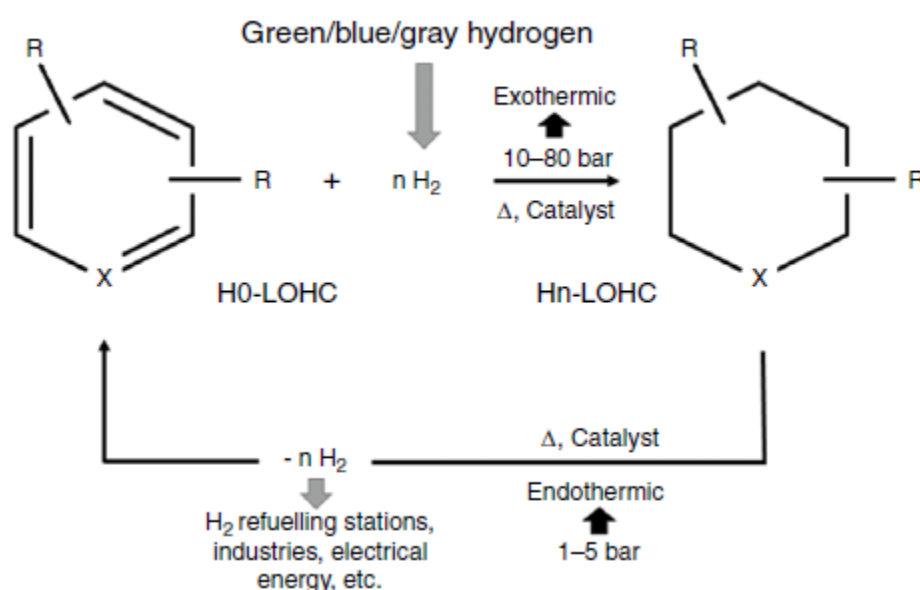
θερμοδυναμικές ιδιότητες των μεταλλικών υδριδίων μέσω μεμονωμένων προσεγγίσεων ή ενός συνδυασμού στρατηγικών.

9.1.2. Φορείς Υγρού Οργανικού Υδρογόνου

Η αποθήκευση υδρογόνου με τη μορφή υγρών οργανικών φορέων υδρογόνου (LOHCs) έχει πρόσφατα προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Αυτό συμβαίνει επειδή οι LOHC προσφέρουν έναν πιο βολικό τρόπο διάθεσης του υδρογόνου. Οι LOHC μπορούν να οριστούν ως οργανικά μόρια που μπορούν να αποθηκεύσουν και να απελευθερώσουν υδρογόνο μέσω μιας αναστρέψιμης καταλυτικής αντίδρασης υδρογόνωσης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 9.1, ένα μόριο φτωχού υδρογόνου ($\text{H}_0\text{-LOHC}$) υδρογονώνεται σε συγκεκριμένη πίεση (π.χ. 30 bar) και θερμοκρασία (π.χ. 150°C) παρουσία καταλύτη, για να παραχθεί ένα μόριο πλούσιο σε υδρογόνο ($\text{H}_n\text{-LOHC}$). Το μόριο $\text{H}_n\text{-LOHC}$ στη συνέχεια

αφυδρογονώνεται σε μια ορισμένη θερμοκρασία (π.χ., 300°C) και πίεση 1 bar, παρουσία καταλύτη, για την παραγωγή του μορίου HO-LOHC και του αερίου υδρογόνου. Μια πλεονάζουσα ενέργεια που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (π.χ. ηλιακή ή αιολική) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου με ηλεκτρόλυση νερού. Αυτό το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με την υδρογόνωση του LOHC - με αυτόν τον τρόπο, η υλικοτεχνική υποστήριξη του χειρισμού του αερίου υδρογόνου απλοποιείται. Επιπλέον, το γκρίζο υδρογόνο (από ορυκτά καύσιμα) και το μπλε υδρογόνο (που ενσωματώνουν τεχνολογία δέσμευσης άνθρακα στην παραγωγή γκρίζου υδρογόνου) μπορούν επίσης να αποθηκευτούν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LOHC, υπό την προϋπόθεση ότι οι αέριες ακαθαρσίες δεν είναι δηλητηριώδεις για τον καταλύτη υδρογόνωσης. Το υδρογονωμένο LOHC μπορεί να αποθηκευτεί υπό κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση) για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς αυτοεκφόρτιση - αυτό θα μπορούσε ενδεχομένως να επιτρέψει την εποχιακή αποθήκευση ενέργειας.



Σχήμα 9.1 Η έννοια της αποθήκευσης υδρογόνου με τη χρήση LOHCs (R: αλκύλιο (π.χ. αιθυλο, μεθυλο) ή αρύλιο (π.χ. φαινύλιο), X: ετεροάτομα (π.χ., N), n: αριθμός μορίων).

Ως εκ τούτου, οι LOHC μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση, τη μεταφορά και το εμπόριο ενέργειας από διαφορετικές πηγές. Επιπλέον, το υδρογόνο LOHC μπορεί να συνδυάσει τις τοποθεσίες όπου παράγεται υδρογόνο με τις τοποθεσίες όπου καταναλώνεται. Για παράδειγμα, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για πολλές βιομηχανικές διεργασίες (χημικά, επεξεργασία χάλυβα, τρόφιμα, γυαλί, κλπ.) και ως πηγή ενέργειας για κινητές και σταθερές εφαρμογές παραγωγής ενέργειας.

Οι συνθήκες της αντίδρασης υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης εξαρτώνται έντονα από τις ιδιότητες του μορίου LOHC και του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Για παράδειγμα, ορισμένα μόρια απαιτούν θερμοκρασίες ~300°C για να αφυδρογονωθούν, ενώ άλλα μπορούν να αφυδρογονωθούν σε <200°C. Σε αυτήν την περίπτωση, η υψηλότερη ενθαλπία αντίδρασης

του μορίου LOHC όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία αφυδρογονώσεως. Αυτό περιγράφεται για το μόριο LOHC με περισσότερες λεπτομέρειες αργότερα. Η χρήση των LOHC για την αποθήκευση του υδρογόνου δεν είναι νέα. Ωστόσο, οι τελευταίες εξελίξεις σε αυτόν τον τομέα αποκαλύπτουν πολύ μοναδικές ιδιότητες των LOHC, οι οποίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

9.1.3. Αμμωνία

Η αμμωνία είναι μία από τις πλέον υποσχόμενες χημικές εναλλακτικές λύσεις για την αποθήκευση του υδρογόνου (εκτός από το συμπιεσμένο αέριο και το ίδιο το LH₂). Η διεργασία της σύνθεσης αμμωνίας (η διεργασία Haber-Bosch) έχει εφαρμοστεί από τις αρχές του 1900. Αργότερα τον ίδιο αιώνα, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής καλλιεργειών, με την αμμωνία να δρα ως γεωργικό λίπασμα. Το 2019, ο παγκόσμιος ετήσιος ρυθμός παραγωγής αμμωνίας εκτιμήθηκε σε ~170 εκατομμύρια μετρικούς τόνους. Αν και η αμμωνία είναι ένα μόριο χωρίς άνθρακα, το υδρογόνο που είναι απαραίτητο για τη σύνθεσή του προέρχεται από σημαντικές εκπομπές άνθρακα λόγω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου και της αεριοποίησης του άνθρακα - διεργασίες που εξακολουθούν να εφαρμόζονται σήμερα για την παραγωγή υδρογόνου. Η διεργασία σύνθεσης αμμωνίας μπορεί, ωστόσο, να απαλλαγεί από ανθρακούχες εκπομπές, με την εφαρμογή ηλεκτρολυτικής παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Η αμμωνία υποστηρίζει πυκνότητα υδρογόνου 108,5 kg m⁻³, και υγροποιείται σε πίεση 8,6 bara και θερμοκρασία 20°C. Τα δύο πιο ενεργοβόρα βήματα για την παραγωγή αμμωνίας είναι, πρώτον, η κρυογονική απόσταξη του αέρα για την παραγωγή καθαρού αζώτου και, δεύτερον, τα στάδια συμπίεσης για το υδρογόνο και το άζωτο, δεδομένου ότι η διεργασία Haber-Bosch λειτουργεί σε πιέσεις αντίδρασης της τάξης των 200 bar. Οι τροποποιημένοι καταλύτες σιδήρου χρησιμοποιούνται κατά κανόνα κατά τη διάρκεια της φάσης σύνθεσης [59]. Οι πρόσφατες προσπάθειες κατευθύνονται στην ανάπτυξη καταλυτών για σύνθεση αμμωνίας χαμηλής πίεσης. Από θερμοδυναμική άποψη, η λειτουργία υψηλής πίεσης ευνοεί την παραγωγή αμμωνίας, πράγμα που σημαίνει ότι ο αριθμός των βημάτων ανακύκλωσης για το αέριο που δεν αντιδρά θα πρέπει να αυξηθεί σημαντικά κατά τη λειτουργία χαμηλής πίεσης. Η αμμωνία χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παραγωγή λιπασμάτων νιτρικού αμμωνίου και θειικού αμμωνίου (και ως πρόδρομη ουσία για εκρηκτικά), νιτρικού οξέος, ουρίας, υδραζίνης και καθαριστικών.

Η ανανεώσιμη παραγωγή αμμωνίας επωφελείται από αρκετούς ενθαρρυντικούς παράγοντες. Σε αντίθεση με όλους τους φορείς υδρογόνου με βάση τον άνθρακα, το συναέριο ή το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) δεν απαιτείται για τη σύνθεση αμμωνίας. Αυτό ευνοεί τα σενάρια παραγωγής αμμωνίας σε τοποθεσίες όπως το Μαρόκο, το οποίο έχει αφθονία ή ηλιακή ενέργεια, αλλά με λίγες βιομηχανίες παραγωγής CO₂ [60]. Ο Hank et al. [60] απέδειξε, σύμφωνα με ορισμένες παραδοχές του μοντέλου, για το έτος 2030, ότι η αμμωνία είναι το πλέον οικονομικό χημικό προϊόν (σε σύγκριση με τα LH₂, NH₃, CH₃OH, LCH₄ και LOHC) για εξαγωγές ενέργειας από το Μαρόκο στη Γερμανία, με ισοσταθμισμένο

κόστος αμμωνίας που παραδίδεται στη Γερμανία ύψους 124 € MWhLHV-1. Το ανανεώσιμο υδρογόνο μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε βιώσιμη πηγή ενέργειας και το στάδιο παραγωγής αζώτου μπορεί να επωφεληθεί από πιο συμπαγείς τεχνολογίες όπως η προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης. Έχει αναφερθεί ότι, στη Βόρεια Ευρώπη, η αμμωνία θα είναι ένα οικονομικά ανταγωνιστικό μέσο αποθήκευσης και μεταφοράς για την αιολική ενέργεια σε ένα σενάριο που βασίζεται εξ ολοκλήρου σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μέχρι το 2050, με το κόστος παραγωγής αμμωνίας αναμένεται να είναι στην περιοχή 431-528 € ton⁻¹ (83-102 € MWhLHV-1). Και στα δύο αυτά παραδείγματα που αναφέρθηκαν, το κόστος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και οι επενδύσεις κεφαλαίου για την ηλεκτρολύση είναι οι κύριοι συντελεστές κόστους.

Η αμμωνία για την παραγωγή ισχύος βρίσκει εφαρμογή μέσω κινητήρων εσωτερικής καύσης, FCs και αεριοστροβίλων. Η επίδειξη των κινητήρων καύσης αμμωνίας μπορεί να είναι μια μελλοντική καθαρή εναλλακτική λύση για συσκευές παραγωγής ντίζελ κοινής ωφελείας. Οι συμβατικοί FC που προμηθεύονται με υδρογόνο προερχόμενο από αμμωνία έχουν ερευνηθεί εκτενώς. Οι αλκαλικές FC φαίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικές, καθώς η διεργασία μετασχηματισμού της αμμωνίας σε περιορισμένη ισορροπία παράγει μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) υπολειπόμενης αμμωνίας στο πλούσιο σε υδρογόνο ρεύμα, που μπορεί να γίνει ανεκτό από την αλκαλική τεχνολογία FC. Αυτό συμβαίνει λιγότερο στην περίπτωση των φθοροχλωρανθράκων της PEM (<1 ppm NH₃ που απαιτείται), λόγω της όξινης φύσης της μεμβράνης των φθοροχλωρανθράκων, που παρουσιάζει υψηλή συγγένεια για το αλκαλικό αμμώνιο ιόν (NH₄⁺).

Η άμεση τεχνολογία FC αμμωνίας (αλκαλικό και στερεό οξείδιο) είναι λιγότερο ώριμη. Η καύση αμμωνίας με τη χρήση αεριοστροβίλων θα μπορούσε να καλύψει σημαντικά κενά στον τομέα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μεγάλης κλίμακας (>100 MW) ως βιώσιμη εναλλακτική λύση στο φυσικό αέριο. Τόσο η Mitsubishi Hitachi Power Systems όσο και η Siemens έχουν αναφέρει σχετικές εξελίξεις [64]. Η μετασκευή των θαλάμων καύσης είναι απαραίτητη λόγω των βραδύτερων χαρακτηριστικών καύσης της αμμωνίας. Πρόσθετες εκπομπές NO_x λαμβάνονται από τη διεργασία καύσης αμμωνίας, αλλά η επακόλουθη εξουδετέρωση με αμμωνία μπορεί να λύσει αυτό το ζήτημα, παράγοντας νιτρικό αμμώνιο. Έχει επίσης αποδειχθεί η καύση αμμωνίας και μειγμάτων φυσικού αερίου. Ο συνδυασμός αυτών των μελλοντικών προοπτικών τελικής χρήσης, σε συνδυασμό με την ευκολία παραγωγής ανανεώσιμης αμμωνίας με τη χρήση ηλεκτρολυτικού υδρογόνου, και την επέκταση της υπάρχουσας υποδομής αποθήκευσης και διανομής αμμωνίας, έχει οδηγήσει στην πεποίθηση ότι η αμμωνία μπορεί κάλλιστα να είναι η κύρια χημική εναλλακτική λύση στο πράσινο υδρογόνο στις επόμενες δεκαετίες.

9.1.4. Μυρμηκικό οξύ

Το μυρμηκικό οξύ (FA), το απλούστερο καρβοξυλικό οξύ, έχει μεγάλο δυναμικό ως φορέας υδρογόνου λόγω της υψηλής πυκνότητας υδρογόνου (53,5 kg m⁻³) και την εμφάνιση του οξέος στην υγρή κατάσταση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το FA χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες δέρματος και υφασμάτων. Η παγκόσμια παραγωγική της ικανότητα είναι

~800.000 μετρικοί τόνοι ετησίως. Η FA έχει τόσο αντιδρώσες ομάδες καρβονυλίου όσο και υδροξυλίου, επομένως, είναι ένα βασικό δομικό στοιχείο στην παραγωγή διαφόρων άλλων καυσίμων και ειδικών χημικών ουσιών. Η FA παράγεται σε μεγάλη κλίμακα από την υδρόλυση του μυρμηκικού μεθυλίου, η οποία, με τη σειρά της, προέρχεται από την αντίδραση καρβονυλίωσης της μεθανόλης και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε αυξημένες πιέσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η άμεση σύνθεση του οξέος από την υδρογόνωση του διαλυμένου CO₂ παρουσία ενός ομοιογενούς καταλύτη (π.χ., RuCl₂(PTA)₄). Το διμεθυλοσουλφοξείδιο φαίνεται να είναι ένας καλός διαλύτης: σημαντικά αυξημένες αποδόσεις FA λαμβάνονται με αυτό, σε σύγκριση με το νερό ως διαλύτης. Αυτή η διεργασία πραγματοποιεί τη δυνατότητα χρήσης ανανεώσιμου υδρογόνου και αποβλήτων CO₂ από μια συμπυκνωμένη σημειακή πηγή για εφαρμογή αποθήκευσης υδρογόνου χρησιμοποιώντας FA. Ωστόσο, ο διαχωρισμός και η ανακύκλωση των ομογενών καταλυτών και διαλυτών προσθέτει στην πολυπλοκότητα του βήματος σύνθεσης. Η θερμοδυναμική που σχετίζεται με τη σύνθεση FA σε μια αντίδραση φάσης αερίου είναι δυσμενής. Επιπλέον, λόγω της υψηλής σταθεράς ιονισμού της FA, οι ιδιότητες διάβρωσής της είναι προβληματικές όταν χρησιμοποιούνται κοινοί ανοξείδωτοι χάλυβες όπως SS304 και SS316 σε υψηλές συγκεντρώσεις οξέος ή αυξημένη θερμοκρασία. Η χρήση κραμάτων ζirkονίου έχει αποδειχθεί ότι είναι η πιο οικονομική εναλλακτική λύση για την ανοχή των όξινων ιδιοτήτων της FA.

Η έκλυση υδρογόνου (και CO₂) από FA αναφέρεται ως αντίδραση αποσύνθεσης. Μια δευτερεύουσα αντίδραση (μια ανεπιθύμητη αντίδραση, τουλάχιστον για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας FC) μπορεί να συμβεί, αποδίδοντας CO και νερό. Η δηλητηρίαση CO των ανόδων FC που περιέχουν PEM προκαλεί μεγάλη ανησυχία όταν η πηγή υδρογόνου προέρχεται από την αναμόρφωση των καυσίμων που περιέχουν άνθρακα. Σε ένα βαθμό, έχουν αναπτυχθεί διμεταλλικοί καταλύτες FC Pt-Ru, που είναι πιο ανεκτικοί στο CO. Οι ροές υδρογόνου που περιέχουν CO έχουν οδηγήσει στην εφαρμογή τεχνολογίας μετατόπισης νερού-αερίου και μεθανίωσης χαμηλής θερμοκρασίας σε συστήματα αναμόρφωσης για τη μείωση των συγκεντρώσεων CO εντός αποδεκτών επιπέδων (ppm). Πρόσφατα, η επίδειξη νέων καταλυτών όπως ο Au/m-ZrO₂ έχει δείξει υψηλή επιλεκτικότητα προς την παραγωγή υδρογόνου (81,8 L gAu⁻¹ h⁻¹) και CO₂ από FA στην υδατική φάση σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο οι 80°C. Τα επίπεδα CO <9 ppm και η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη παρουσιάστηκαν.

Με την εφαρμογή των FCs στερεού οξειδίου υψηλής θερμοκρασίας, το CO μαζί με το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή καυσίμου. Αυτές οι υψηλής θερμοκρασίας FCs είναι ακόμα υπό ανάπτυξη, αλλά φαίνεται να προσφέρουν μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία. Η ριζώτη ονάδα ριαρέβαση στην ΕΕ αναριτύχθηκε αριό το Ελβετικό Οοσριονδιακό Ινστιτούτο Τεχνολογία και τον Όιλο GRT (Ελβετία). Η μονάδα βασίζεται στην αποσύνθεση της FA, και χρησιμοποιεί μια PEM FC για να παράγει μέχρι 1 kW ηλεκτρική ενέργεια, με απόδοση συστήματος 40-45%. Οι άμεσες EXO είναι ενθαρρυντικές, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή ενεργειακή πυκνότητα του καυσίμου, τον παγκόσμιο όγκο παραγωγής και την ευκολία μεταφοράς.

Ωστόσο, η ηλεκτροοξείδωση του FA δεν είναι τόσο απλή: τα ενδιάμεσα CO που σχηματίζονται, χρησιμοποιώντας εμπορικές ανόδους Pt, δείχνουν σημαντική επίδραση

δηλητηρίασης. Το Pd είναι επιρρεπές σε διάλυση σε ισχυρό οξύ, και οι διμεταλλικοί καταλύτες δεν έχουν δείξει σημαντική αύξηση της δραστηριότητας και της ανθεκτικότητας. Ωστόσο, οι συνεχείς εξελίξεις στον τομέα των ηλεκτροκαταλυτών για άμεσες FA FC θα εξασφαλίσουν το μελλοντικό δυναμικό του καυσίμου ως φορέα ενέργειας υδρογόνου κατά τα επόμενα έτη.

9.1.5. Μεθανόλη

Εκτός από το FA, η μεθανόλη είναι ένα άλλο μόριο C1 που μπορεί να δράσει ως μέθοδος αποθήκευσης υδρογόνου μέσω της σύνθεσής του. Η μεθανόλη είναι ένα υγρό στους 20°C και 1 atm, το οποίο απλοποιεί την αποθήκευση και τη μεταφορά του σε μη συμπιεσμένα δοχεία και υποστηρίζει πυκνότητα υδρογόνου 100 kg m⁻³. Όπως και στην περίπτωση της FA, η παραγωγή ανανεώσιμης μεθανόλης μπορεί να προκύψει συνδυάζοντας το εκπεμπόμενο CO₂ από μια υπάρχουσα διεργασία με ανανεώσιμο υδρογόνο. Η σύνθεση μεθανόλης συνήθως συμβαίνει σε θερμοκρασίες αντίδρασης 200-300°C και πίεση ~50 bar. Η χρήση του αντιδρώντος είναι ατελής λόγω του περιορισμού της ισορροπίας, επομένως η ανακύκλωση του αερίου είναι απαραίτητη.

Αν και οι εμπορικοί καταλύτες μεθανόλης μετατρέπουν μείγματα CO/CO₂, η χρήση καθαρού CO₂ ως αντιδρώντος προκαλεί πρόσθετη πίεση στον καταλύτη και επηρεάζει τη μακροβιότητά του λόγω της ποσότητας του σχηματισμού υποπροϊόντων νερού. Η τρέχουσα έρευνα στον τομέα των εναλλακτικών καθαρών καυσίμων έχει δει πολλές μελέτες για την τροποποίηση και τη σύνθεση καταλύτη για την άμεση διεργασία CO₂ με μεθανόλη, σε προσπάθειες για την ενίσχυση των ρυθμών του κινητικού κύκλου εργασιών και την αύξηση της ανθεκτικότητας του καταλύτη. Ένα από τα μειονεκτήματα του CO₂-μεθανόλης είναι η αυξημένη στοιχειομετρική μοριακή αναλογία υδρογόνου που απαιτείται—3:1 (H₂:CO₂) λόγω του σχηματισμού του νερού από το παραπροϊόν σε σύγκριση με την οδό CO, 2:1 (H₂:CO). Εν μέρει, αυτό οδήγησε στη διερεύνηση εναλλακτικών πηγών αερίου σύνθεσης, όπως η αεριοποίηση βιομάζας, η απαεριοποίηση χαλυβουργιών και η πυρόλυση/αεριοποίηση αστικών αποβλήτων.

Στην Ιταλία, η εταιρεία πετρελαίου και φυσικού αερίου Ente Nazionale Idrocarburi (ENI S.p.A.) έχει αναπτύξει ένα καύσιμο αυτοκινήτων που περιέχει 15% μεθανόλη και 5% βιοαιθανόλη, που ονομάζεται «A20.» Τα καύσιμα είναι συμβατά με βενζινοκίνητα οχήματα που κατασκευάζονται από το 2001 και μετά. Σε παγκόσμιο επίπεδο, υπάρχουν πολλά πρότυπα καυσίμων που περιορίζουν την περιεκτικότητα σε οξυγόνο των καυσίμων αυτοκινήτων. Τα οχήματα που τροφοδοτούνται από καθαρή μεθανόλη είναι μια μεγάλη προοπτική. Η Κίνα, ο μεγαλύτερος παραγωγός μεθανόλης στον κόσμο, έχει εφαρμόσει πάνω από 10.000 οχήματα που τροφοδοτούνται με μεθανόλη (αυτοκίνητα, λεωφορεία και φορτηγά) μέχρι το 2019. Τα οχήματα που κινούνται με μεθανόλη υποστηρίζουν χαμηλότερες εκπομπές και η αύξηση της απόδοσης του κινητήρα είναι έως και 50%, ως αποτέλεσμα του αυξημένου λόγου πίεσης και των χαμηλότερων στοιχειομετρικών αναλογιών αέρα/μεθανόλης. Η μεθανόλη, με χαμηλό αριθμό κετανίου (που δεν είναι κατάλληλη για κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση), μπορεί κάλλιστα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή

διμεθυλαιθέρα και οξυμεθυλενοαιθέρα ως εναλλακτικό καύσιμο ντίζελ. Το εμπόριο και η μεταφορά μεθανόλης με πλοίο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη χρήση της ως παγκόσμιου ναυτιλιακού καυσίμου. Στην πραγματικότητα, το πρώτο εμπορικό σκάφος που χρησιμοποίησε μεθανόλη ήταν το MS Stena Germanica, ένα επιβατηγό οχηματαγωγό πλοίο που εκτελούσε σουηδική εκμετάλλευση, το 2015. Η καύση της μεθανόλης οδηγεί σε σημαντικές μειώσεις των εκπομπών SO_x, NO_x, CO_x και σωματιδίων, σε σύγκριση με τα βαρέα πετρέλαια καυσίμου και τα αποστάγματα για την προώθηση πλοίων.

Από το 2011, η λειτουργία της μονάδας ανανεώσιμης μεθανόλης George Olah από τη Διεθνή Εταιρεία Ανακύκλωσης Άνθρακα στην Ισλανδία έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή για την ανανεώσιμη παραγωγή μεθανόλης. Η μονάδα παράγει ~4000 τόνους μεθανόλης ετησίως. Η γεωθερμική ισχύς για ηλεκτρόλυση (6 MW) και το εκπεμπόμενο CO₂ (5500 τόνοι ετησίως) από το γεωθερμικό εργοστάσιο Svartsengi χρησιμοποιούνται ως εισροές στην εγκατάσταση παραγωγής. Πρόσφατα, το επίκεντρο της Carbon Recycling International για την παραγωγή ανανεώσιμης μεθανόλης επεκτάθηκε προς την ηπειρωτική Ευρώπη, στο πλαίσιο των κοινοπραξιών έργων FReSMe και MefCO₂. Η παραγωγή πράσινης μεθανόλης ενισχύθηκε από εταιρείες όπως η BioMCN (Κάτω Χώρες), η οποία παράγει μεθανόλη από βιοαέριο.

Το υδρογόνο που αποθηκεύεται στη μεθανόλη μπορεί να αναγεννηθεί μέσω της αναμόρφωσης του ατμού της μεθανόλης, μια διαδικασία που έχει αποδειχθεί εκτενώς, και, για τους επεξεργαστές καυσίμου, στην κλίμακα πολλαπλών kW.

Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ήπιες θερμοκρασίες (250-400°C). Όταν χρησιμοποιείται συμβατική Cu/ZnO

καταλύτες, συγκεντρώσεις CO > 2% μπορούν να ληφθούν στο προϊόν λόγω των επιδράσεων της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης νερού-αερίου. Φυσικά, το CO είναι ανεπιθύμητο σε FC χαμηλής θερμοκρασίας για σκοπούς παραγωγής ενέργειας. Αντίθετα, πολύ υψηλότερη επιλεκτικότητα προς τα προϊόντα CO₂ και H₂ έχει αποδειχθεί χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση το PGM όπως το Pd-In/Al₂O₃. Ωστόσο, η επιλεκτική μεθανίωση, η προτιμησιακή οξείδωση ή άλλες τεχνικές διαχωρισμού πρέπει να εφαρμόζονται πριν από την χαμηλή θερμοκρασία HFC.

Οι άμεσες FC μεθανόλης έχουν καταδειχθεί για φορητές και χαμηλής ισχύος (<10 kW) εφαρμογές χρησιμοποιώντας την τεχνολογία PEM (90-130°C) και τους διμεταλλικούς καταλύτες ανόδου Pt-Ru. Επί του παρόντος, οι φορτώσεις ανοδικών καταλυτών είναι της τάξης των 4 mg cm⁻², για να εξασφαλιστεί υψηλός ρυθμός κύκλου εργασιών της μεθανόλης. Στους συμβατικούς HFC, η αντίδραση οξείδωσης ανόδου δεν είναι ο κινητικά περιοριστικός παράγοντας. Κατά συνέπεια, οι FCs μεθανόλης έχουν σημαντικά χαμηλότερη απόδοση (~10%) λόγω της βραδύτητας τόσο των ανοδικών όσο και των καθοδικών αντιδράσεων. Οι μελλοντικές προοπτικές περιλαμβάνουν βελτιώσεις καταλυτών για τη μείωση της φόρτισης των ανοδικών καταλυτών και πιο ανθεκτικούς καθοδικούς καταλύτες (που επηρεάζονται από τη διασταύρωση της μεθανόλης σε υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας) για την αύξηση της αποδοτικότητας της μεθανόλης FC.

Συνολικά, φαίνεται ότι η παραγωγή ανανεώσιμης μεθανόλης είναι μια βιώσιμη διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου και δέσμευσης άνθρακα. Η καύση του σε κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα υποστηρίζει πιο αποτελεσματική και λιγότερο ρυπογόνα λειτουργία του κινητήρα,

ενώ η παραγωγή του θα ευνοηθεί από τη μελλοντική οικονομία (κόστος της τεχνολογίας ηλεκτρολύσης) και πολιτικούς παράγοντες (αύξηση της φορολογίας του άνθρακα).

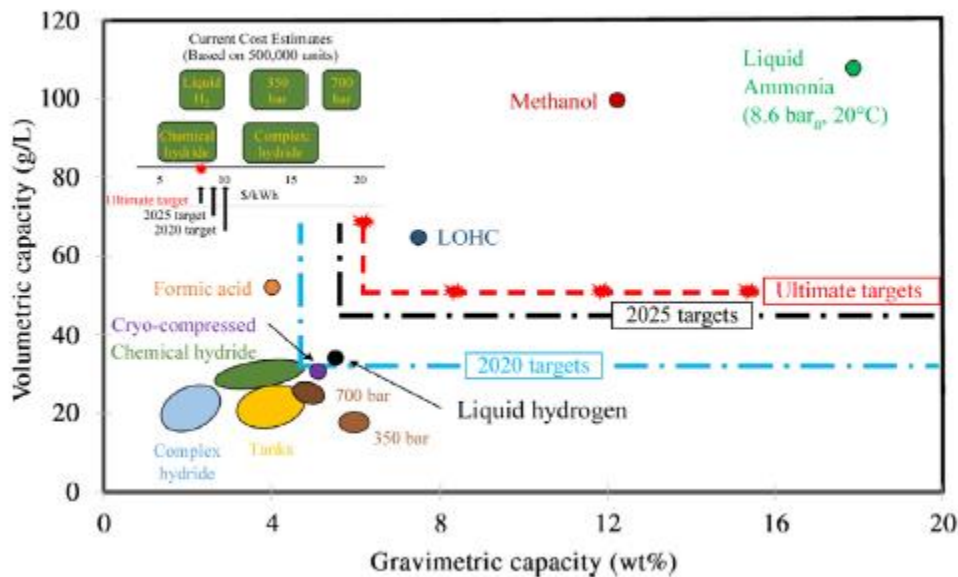
— Τέλος του πεδίου 9 —

— ΠΕΔΙΟ 10 —

10.1. Σύγκριση διαφορετικών τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου

Τα κριτήρια για την αποθήκευση υδρογόνου στα ελαφρά οχήματα είναι τα αυστηρότερα, και οι επιλογές αποθήκευσης υδρογόνου έχουν διερευνηθεί ευρέως για τέτοιες εφαρμογές. Το σχήμα 10.1 συγκρίνει τις ογκομετρικές και σταθμικές δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου διαφόρων επιλογών αποθήκευσης, καθώς και τις εκτιμήσεις κόστους τους, σε συνδυασμό με τις ΗΠΑ DOE 2020 και 2025, και τους απώτερους στόχους αποθήκευσης υδρογόνου για εφαρμογές επί του πλοίου. Εκτός από αυτά τα τρία κριτήρια συστήματος που παρουσιάζονται, υπάρχουν πολλοί άλλοι στόχοι τεχνικών συστημάτων - όσον αφορά την ανθεκτικότητα, τους ρυθμούς φόρτισης/εκφόρτισης, την ποιότητα του καυσίμου και την περιβαλλοντική υγεία και ασφάλεια - που πρέπει να επιτευχθούν ταυτόχρονα για ένα βιώσιμο σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου.

Η συμπιεσμένη ή/και LH2 αποθήκευση είναι οι πιο προηγμένες τεχνολογίες, με χωρητικότητα αποθήκευσης που προσεγγίζει τους καθορισμένους στόχους συστήματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 10.1. Ωστόσο, οι τρέχουσες εκτιμήσεις κόστους για τη συμπιεσμένη αποθήκευση, η οποία είναι η τεχνολογία που χρησιμοποιείται σήμερα στα ελαφρά οχήματα, δεν έχουν ακόμη επιτύχει τους στόχους κόστους. Επί του παρόντος, μόνο οι χημικοί φορείς LOHC, μεθανόλης και υγρής αμμωνίας πληρούν τις απαιτήσεις χωρητικότητας για ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου.



Σχήμα 10.1 Τρέχουσα κατάσταση των συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου - ογκομετρική και βαρυμετρική πυκνότητα υδρογόνου των υφιστάμενων ανεπτυγμένων συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου σε σχέση με τους στόχους του DOE των ΗΠΑ.

— Τέλος του πεδίου 10 — Αναφορές

Henrietta W. Langmi, Nicolaas Engelbrecht, Phillimon M. Modisha, Dmitri Bessarabov. (2021) Πηγές ηλεκτροχημικής ισχύος: Βασικές αρχές, συστήματα και εφαρμογές: Παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση νερού. Αλσβιέ.

TZIMAS, E., ΦΙΛΙΟΥ, C., PETEVES, S., & VEYRET, J. (2003). ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ: ΤΕΛΕΥΤΑΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ. Λουξεμβούργο: Υπηρεσία Επισήμων Εκδόσεων των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων.

L. (2016, 15 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ). Υδρογόνο Embrittlement χάλυβα. Ανακτήθηκε από imetilc.com: [https://www.imetilc.com/hydrogen-embrittlement-steel/#text=Hydrogen%20embrittlement%20is%20a%20metal's, yield%20strength%20of%20the%20metal](https://www.imetilc.com/hydrogen-embrittlement-steel/#text=Hydrogen%20embrittlement%20is%20a%20metal's%20yield%20strength%20of%20the%20metal).

Pfeifer, M. (2022, 24 Ιανουαρίου). Μια εισαγωγή στην ευθραυστότητα υδρογόνου. Ανακτήθηκε από <https://www.corrosionpedia.com/>: <https://www.corrosionpedia.com/an-introduction-to-hydrogen-embrittlement/2/2568>

Βικιπαίδεια. (2022, Μάρτιος 06). Ευθραυστότητα υδρογόνου. Ανακτήθηκε από [en.wikipedia.org: https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_embrittlement#cite_note-31](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_embrittlement#cite_note-31)

Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A., & Fierro, V. (2019). Επισκόπηση των υφιστάμενων τεχνολογιών και επιδόσεις συμπίεσης υδρογόνου για σταθερές και αυτοκινητιστικές εφαρμογές. Ανασκόπηση ανανεώσιμων και βιώσιμων πηγών ενέργειας, 102, 150-170.

Fleming, P. (2021, 8 Μαρτίου). Το Φαινόμενο Τζάουλ-Τόμσον. Ανάκτηση από <https://chem.libretexts.org: https://chem.libretexts.org/@go/page/84312>

L. (2016, 15 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ). Υδρογόνο Embrittlement χάλυβα. Ανακτήθηκε από Mander, P. (2013, 1η Ιανουαρίου). Joule, Thomson, και η γέννηση της μεγάλης επιστήμης. Ανακτήθηκε από την CarnotCycle, το κλασικό blog on thermodynamics: <https://carnotcycle.wordpress.com/tag/inversion-curve/>
Wikipedia, t. f. (2022, 11 Φεβρουαρίου). Φαινόμενο Τζάουλ-Τόμσον. Ανακτήθηκε από την Wikipedia, the free encyclopedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Joule_%E2%80%93_Thomson_effect.

Winterbone, D. (1997). Προηγμένη θερμοδυναμική για μηχανικούς. Λονδίνο: John Wiley & Sons, Inc.

Κατά περίπτωση, τα σχήματα και οι πίνακες αναφέρονται με λεζάντα.