



Σχολή
Μηχανικών
Παραγωγής &
Διοίκησης



«Δυναμική μοντελοποίηση και έλεγχος ενός συστήματος
παραγωγής H_2 με χρήση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας
και ηλεκτρόλυσης H_2O »

Κωνσταντίνος Καραβάς

Επιβλέπων καθηγητής
Δημήτρης Ιψάκης

Χανιά, 2023

Περίληψη

Είναι αδιαμφησβήτητο γεγονός ότι υπάρχει παγκόσμια ανησυχία για την κλιματική αλλαγή αλλά και τις συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες σε ενέργεια που χρειάζεται ο σύγχρονος άνθρωπος. Γι' αυτό τον λόγο, τα βλέμματα έχουν στραφεί στην αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αλλά και σε ενεργειακούς φορείς σαν το υδρογόνο. Μια τεχνολογία η οποία μπορεί να δώσει λύση στο ενεργειακό πρόβλημα είναι η ηλεκτρόλυση νερού σε συνδυασμό με την χρήση των ΑΠΕ.

Στα παραπάνω πλαίσια, η παρούσα διπλωματική έχει ως στόχο την ανάδειξη των τεχνολογιών στην ηλεκτρόλυση νερού για παραγωγή υδρογόνου, αναλύοντας τόσο τα είδη ηλεκτρόλυσης όσο και τα μελλοντικά συστήματα παραγωγής υδρογόνου που έχουν ως γνώμονα τις ΑΠΕ. Στην συνέχεια, αναλύεται ένα δυναμικό μοντέλο για την ηλεκτρόλυση PEM που βασίζεται στη διατήρηση της μοριακής ισορροπίας στην άνοδο και στην κάθοδο. Αυτό το δυναμικό μοντέλο έχει το σημαντικό χαρακτηριστικό ότι βασίζεται σε τρία μέρη τα οποία είναι η άνοδος, η κάθοδος και η μεμβράνη της PEM ηλεκτρόλυσης. Γι' αυτό παίρνει υπόψιν του τα φαινόμενα της ηλεκτρο-ωσμωτικής αντίστασης και της διάχυσης που αφορούν την μεμβράνη.

Τέλος, στο δυναμικό μοντέλο που παρουσιάστηκε παραπάνω αναπτύχθηκαν τέσσερα σενάρια και εφαρμόστηκαν τρεις ελεγκτές P, PI και PID. Τα σενάρια που αναπτύχθηκαν αφορούν σταθερό σήμα αναφοράς με απλή και σύνθετη βηματική διαταραχή και μεταβλητό σήμα αναφοράς με αντίστοιχα απλή και σύνθετη διαταραχή. Από κάθε σενάριο αντλήσαμε κάποιες γραφικές παραστάσεις για κάθε ελεγκτή που μας επιδεικνύουν το πόσο αποτελεσματικός είναι ο κάθε έλεγχος με βάση την απόκριση του κάθε συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης στο κλειστό βρόχο. Πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις των ελεγκτών και προέκυψε ότι ο πιο κατάλληλος είναι ο ελεγκτής P.

Abstract

It is an undeniable fact that there is global concern about climate change and the increasing energy needs of modern human being. For this reason, attention has moved to the utilization of renewable energy sources and also to energy carriers such as hydrogen. A technology that can provide a solution to the energy problem is the electrolysis of water in combination with the use of RES.

In the above context, this thesis aims to indicate the technologies in water electrolysis for hydrogen production, analyzing the types of electrolyzers and highlights the existing and future hydrogen production systems based on RES. Then, a dynamic model was analyzed for the PEM electrolysis based on maintaining the molecular balance in the anode and the cathode. This dynamic model has the important characteristic that it is based on three parts which are the anode, the cathode and the membrane of the PEM electrolysis. That is why it takes into account the phenomena of electro-osmotic resistance and diffusion drag which are related to the membrane.

Finally, in the dynamic model which described above, four scenarios were developed and three P, PI and PID controllers were applied in. The developed scenarios concern a fixed reference signal with simple and complex step disturbance and a variable reference signal with simple and complex disturbance too. From each scenario we drew some graphs for each controller showing us how effective each control is based on the response of each PEM electrolysis system in the closed loop. Comparisons of the controllers were made and as a result the most suitable is the P controller.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική παραδόθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023 με επιβλέπων καθηγητή τον κ.Ιψάκη τον οποίο θέλω να ευχαριστήσω για τον χρόνο που αφιέρωσε, την πολύτιμη βοήθεια και την υπομονή που επέδειξε στην περίπτωση μου. Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε τόσο υλικά όσο και ψυχολογικά σε όλα τα χρόνια της φοιτητικής μου περιόδου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Abstract.....	3
Ευχαριστίες	4
1. Εισαγωγή.....	7
1.1 Το «αυξημένο» φαινόμενο του θερμοκηπίου και η «κρίση» στα ενεργειακά αποθέματα	7
1.2 Γιατί το H ₂ αποτελεί έναν ενεργειακό φορέα;.....	9
1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και «πράσινο» υδρογόνο	12
2. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ.....	16
2.1 Είδη electrolyzers.....	16
2.2 Αλκαλική ηλεκτρόλυση.....	18
2.3 Ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες (PEM).....	20
2.4 Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες	23
2.5 Συστήματα παραγωγής υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα	24
2.5.1 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο ερευνητικό κέντρο Fukushima	24
2.5.2 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Bécancour.....	25
2.5.3 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Hobro της Δανίας.....	26
2.5.4 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στην Αυστραλία	27
2.5.5 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου από την Siemens στη Δυτική Δανία.....	28
2.5.6 Μελλοντικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Infineon's Villach της Αυστρίας από την Linde	28
2.5.7 Μελλοντικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου στην επαρχία Al Wusta στην Αραβική Θάλασσα.....	29
2.5.8 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου "Energiepark" στο Μάιντζ της Γερμανίας....	29
3.Ανάλυση Μαθηματικού Μοντέλου	32
3.1 Σκοπός Κεφαλαίου	32
3.2 Μοντελοποίηση και Αρχικοποίηση Παραμέτρων και Σταθερών	32
3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων για τα τρία σενάρια της μοντελοποίησης	35
4.Ανάπτυξη ελεγκτών	38
4.1 Γενικά.....	38
4.2 Ανάπτυξη ελεγκτών με την μεθοδολογία Ziegler-Nichols	39
4.3 Σενάριο 1: Σταθερό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή(απλή βηματική μορφή).....	40
4.4 Σενάριο 2: Σταθερό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή(σύνθετη βηματική μορφή).....	43
4.5 Σενάριο 3: Μεταβλητό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή(απλή βηματική μορφή).....	45

4.6 Σενάριο 4: Μεταβλητό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή(σύν- θετη βηματική μορφή)	49
4.7 Παρουσίαση καλύτερων ελεγκτών	53
5. Συμπεράσματα και μελλοντικές επεκτάσεις	58
5.1 Συμπεράσματα	58
5.2 Μελλοντικές επεκτάσεις	58
Βιβλιογραφία	59

1. Εισαγωγή

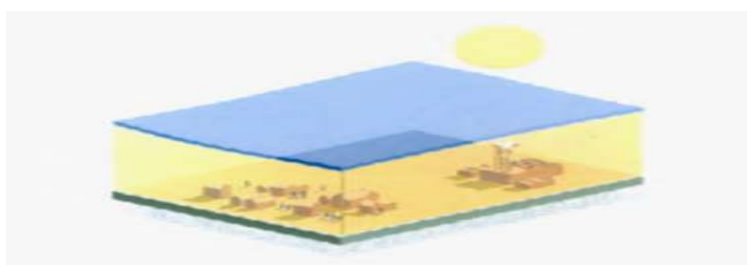
1.1 Το «αυξημένο» φαινόμενο του θερμοκηπίου και η «κρίση» στα ενεργειακά αποθέματα

Η έννοια «ενέργεια» συνδέεται άμεσα με τον άνθρωπο από την πρώτη στιγμή της ζωής του πάνω στην γη. Ο μεγάλος φυσικός Max Planck δίνει το ακόλουθο ακριβή ορισμό: «Ενέργεια είναι αυτό που βρίσκεται μέσα στο σύστημα και το κάνει ικανό να προκαλεί εξωτερικές δράσεις». Ο άνθρωπος από την εποχή ακόμη της ανακάλυψης της φωτιάς, χρησιμοποιεί ως μέσο την ενέργεια για την εκπλήρωση των καθημερινών του αναγκών με σκοπό την διασφάλιση της ευεξίας του. Η ανάγκη του ανθρώπου για περισσότερη ενέργεια σχετίζεται με το επίπεδο της τεχνολογικής ανάπτυξης. Λόγω της κυριαρχικής εκβιομηχάνισης του προηγούμενου αιώνα, η λύση των πρωτογενών μορφών ενέργειας μοιάζει αναγκαία. Η συγκέντρωση του συνόλου στα μεγάλα αστικά κέντρα και ο τρόπος ζωής που αφομοιώθηκε από το σύνολο οδήγησαν στην αύξηση των ενεργειακών αναγκών και επιπροσθέτως στην αύξηση των ενεργειακών καταναλώσεων. Έκτοτε και με την πάροδο του χρόνου το ενεργειακό ζήτημα μετατρέπεται σε ένα από τα πιο σημαντικά και σύνθετα προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει ο σύγχρονος άνθρωπος. Παρατηρούμε ότι και στην σύγχρονη κοινωνία συναντάμε τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο και άνθρακας) ως κύρια πηγή πρωτογενούς ενέργειας παρόλο που αυξάνεται συνεχώς η κατανάλωση ενέργειας της ανθρωπότητας. Το ενεργειακό σύστημα, εξαρτημένο από τα ορυκτά καύσιμα δημιουργεί μια πληθώρα τόσο από περιβαλλοντικά προβλήματα με κυριότερο το “περίφημο” φαινόμενο του θερμοκηπίου όσο και προβλήματα ευστάθειας στην ενεργειακή τροφοδοσία λόγω εξάντλησης των αποθεμάτων ενέργειας. Το **φαινόμενο του θερμοκηπίου** είναι μια ευεργετική φυσική διαδικασία κατά την οποία η ατμόσφαιρα της γης συγκρατεί θερμότητα και εξασφαλίζει τη θερμοκρασία στην επιφάνειά της σε επίπεδα επιτρεπτά (15°C) για την επιβίωση και την ευημερία του ανθρώπινου είδους. Χωρίς αυτήν την φυσική διεργασία, η θερμοκρασία της γης θα ήταν σε αρκετά υψηλότερα επίπεδα προσεγγίζοντας παγκοσμίως τους (-18°C). Τα αέρια που καθορίζουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου ονομάζονται **θερμοκηπικά αέρια** με τα βασικότερα να αποτελούν:

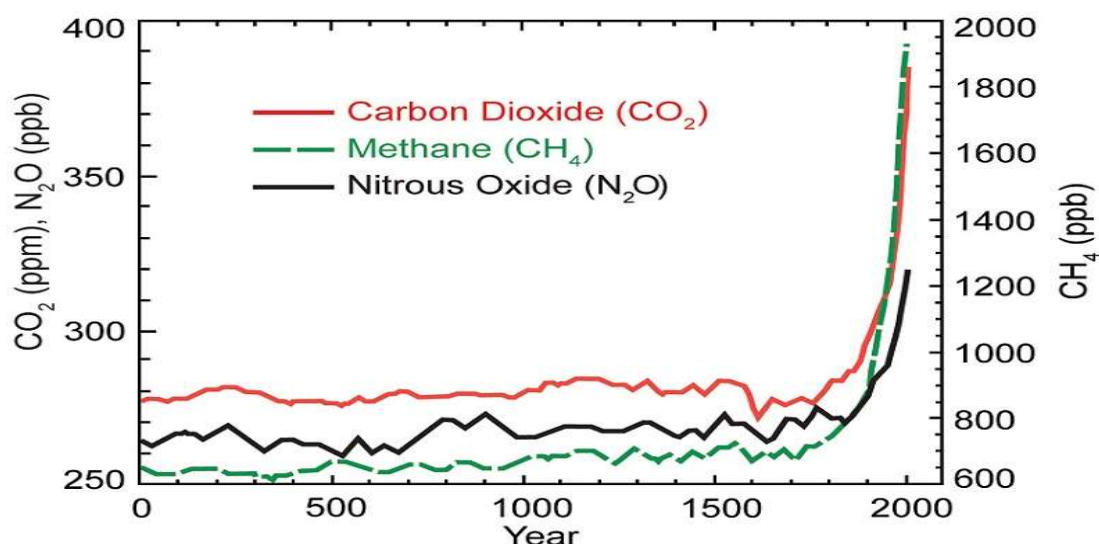
- τους υδρατμούς
- το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)
- το μεθάνιο (CH_4)
- τα οξείδια του αζώτου (NO_x)
- το όζον
- τους χλωροφθοράνθρακες

Τα θερμοκηπικά αέρια αποτελούν ένα στρώμα το οποίο επιτρέπει τη διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς τη γη σε συνδυασμό με τον εγκλωβισμό της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από το έδαφος και τα επιφανειακά υλικά. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό, ωστόσο μια σειρά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες,

όπως η αποψίλωσή των δασών, η αύξηση της κτηνοτροφίας άλλα κυρίως η αλόγιστη χρήση ορυκτών καυσίμων με κύριο στόχο την παραγωγή ενέργειας έχουν συντελέσει στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου και επιπροσθέτως στην αύξηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που παγιδεύεται στην ατμόσφαιρα.(Σχήμα 1.1) Σύγχρονες έρευνες έδειξαν ότι η συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) είναι 48% αυξημένη σε σχέση με το προβιομηχανικό επίπεδο της (18^ο αιώνα).Με το διοξείδιο του άνθρακα να αποτελεί έναν από τους κυριότερους συντελεστές που συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Το υποξείδιο του αζώτου όπως και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι τα αέρια του θερμοκηπίου τα οποία παραμένουν συγκεντρωμένα στην ατμόσφαιρα για δεκαετίες ή ακόμα και για αιώνες. (Σχήμα 1.2) [1]



Σχήμα 1.1: «Μέσω της αυξημένης εκπομπής αερίων καταλήγουμε στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας της γης»[2]



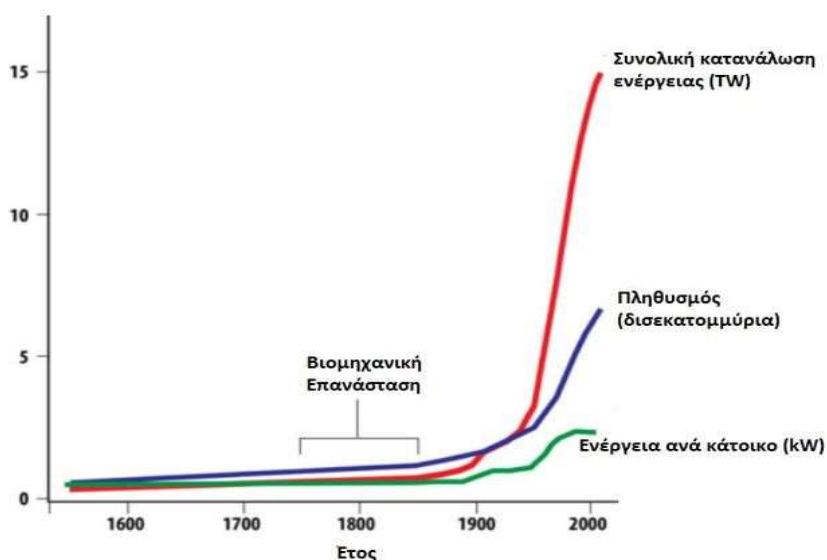
Σχήμα 1.2: «Η αυξητική τάση στη συγκέντρωση βασικών αερίων του θερμοκηπίου στο πέρασμα 2000 χρόνων»[3]

Η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας του πλανήτη αυξήθηκε περίπου 1,2 °C από τα τέλη του 19ου αιώνα. Με την περίοδο 2011-2020 να αποτελεί την θερμότερη δεκαετία και τα έτη 2016 και 2020 να είναι οι θερμότερες χρονιές που έχει βιώσει η

ανθρωπότητα. Η παγκόσμια κλιματική αλλαγή έχει ήδη επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον όπως η συρρίκνωση των παγετώνων και η αλλαγή στην ποικιλία των φυτών και των ζώων. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας θέτει επίσης σε υψηλό κίνδυνο την ανθρώπινη ευμάρεια μέσω των καταστροφικών αλλαγών που συμβαίνουν στο περιβάλλον[4]. Το άλλο ενεργειακό ζήτημα είναι αυτό του ανεπαρκούς ενεργειακού αποθέματος. Η ευημερία της ανθρωπότητας έχει συνδεθεί με την κατανάλωση ενέργειας οπότε όσο έχουμε πληθυσμιακή, οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη τόσο θα αυξάνεται η κατανάλωση ενέργειας. Το ποσοστό των ορυκτών καυσίμων στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας είναι 80% και σύμφωνα με αισιόδοξες προβλέψεις τα αποθέματα ορυκτών πόρων αρκούν για να ικανοποιήσουν τις ανάγκες μας για περίπου 50 χρόνια. Γίνεται εύκολα κατανοητό τι σημαίνει αύξηση της ενέργειας στο τρόπο ζωής μας αν συγκρίνουμε τον αριθμό των αυτοκινήτων που κυκλοφορούν σήμερα και πριν 50 χρόνια. Τα θέματα που καλείται να αντιμετωπίσει ο άνθρωπος στο δρόμο για τη διεθνή ενεργειακή «ευημερία» είναι τα εξής:

- την πιθανή κατάρρευση των ενεργειακών αποθεμάτων
- τον περιορισμό των κλιματικών αλλαγών και την διασφάλιση του περιβάλλοντος,
- τον κορεσμό των αυξανόμενων απαιτήσεων ενέργειας της ανθρωπότητας

Επομένως νέες ενεργειακές τάσεις και πηγές θα πρέπει να εφαρμοστούν έτσι ώστε η ανθρωπότητα να μπει σε μια νέα ενεργειακή εποχή.



Σχήμα 1.3: «Πληθυσμιακή εξέλιξη σε σχέση με την κατανάλωση ενέργειας»[5]

1.2 Γιατί το H₂ αποτελεί έναν ενεργειακό φορέα;

Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο και το συμβολίζουμε με το αγγλικό γράμμα H.

Στο περιοδικό σύστημα βρίσκεται στην πρώτη περίοδο, και στην πρώτη ομάδα. Το υδρογόνο (H_2), μολονότι βρίσκεται σε αφθονία είναι περίπλοκο να ανιχνευτεί στη φύση ως ξεχωριστό στοιχείο, εμφανίζεται με χημικό δεσμό με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα σε υδρογονάνθρακες, , σε συνδυασμό με την ποικιλία των μεθόδων εξαγωγής του από τις χημικές ενώσεις και τα μίγματα στα οποία εμφανίζεται, αποτελούν μια σειρά από λόγους για τους οποίους θεωρείται το απόλυτο καύσιμο. Το υδρογόνο που υπάρχει δεσμευμένο στο νερό και σε οργανικές ενώσεις αποτελεί περισσότερο από το 70% της γήινης επιφάνειας. Αυτό το άχρωμο, άοσμο, και άγευστο χημικό στοιχείο αποτελεί πιθανώς το ενεργειακό μέσο του μέλλοντος που θα αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα σε ένα σύνολο από πεδία στην βιομηχανία και ένα κυρίαρχο καύσιμο που επαρκεί να εφοδιάσει μια σειρά από δραστηριότητες της κοινωνίας, από την ηλεκτροδότηση στα σπίτια και τις επιχειρήσεις μέχρι ως καύσιμο στις μεταφορές. Τα κύρια **πλεονεκτήματα** του υδρογόνου έναντι των συμβατικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται είναι τα : [6][7]

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μμονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 119,7 MJ/kg περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.
- Είναι φιλικό προς το περιβάλλον διότι παρέχει καθαρή καύση παράγοντας μόνο νερό και θερμότητα
- Περιορίζει την αλόγιστη χρήση των συμβατικών φυσικών καυσίμων
- Χαρακτηρίζεται από ποικιλία και ευελιξία στις μεθόδους παραγωγής του, δίνοντας την δυνατότητα να δημιουργηθεί νέο και αποκεντροποιημένο σύστημα ενέργειας

Από την άλλη, τα κύρια μειονεκτήματα του υδρογόνου έναντι των συμβατικών μορφών ενέργειας είναι:

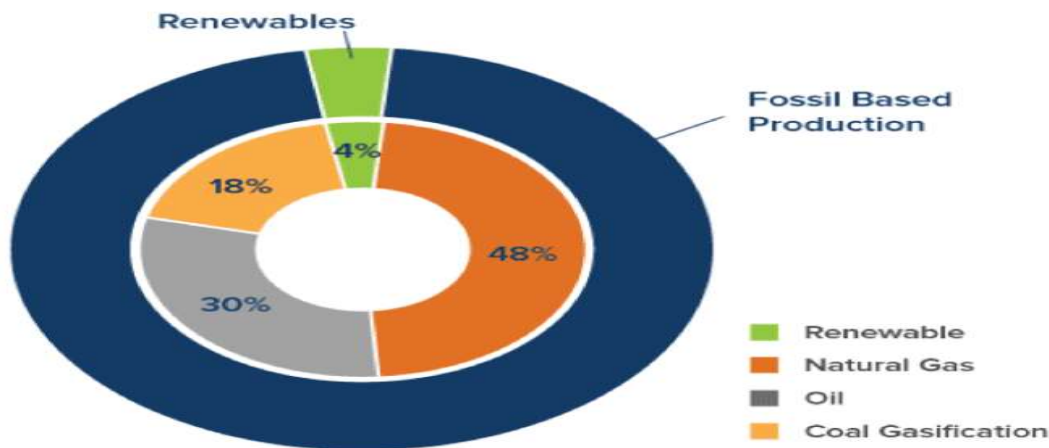
- Το υδρογόνο εμφανίζει την χαμηλότερη αέρια πυκνότητα υπό συνθήκες περιβάλλοντος σε σχέση με τα άλλα συμβατικά καύσιμα (όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4)
- Επιπλοκές στο σύστημα αποθήκευσης του υδρογόνου επειδή είναι αρκετά ελαφρύ σε αέρια μορφή και η διαδικασία συμπίεσης του σε μικρές δεξαμενές είναι περίπλοκη για να επιτευχθούν οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται .
- Έλλειψη υποδομής για τη στήριξη της διανομής υδρογόνου. Τα επιμέρους τμήματα του δικτύου διανομής (σημεία παραγωγής, δίκτυο μεταφοράς, μονάδες μετατροπής σε άλλες μορφές ενέργειας) θα πρέπει να συνδεθούν μεταξύ τους και να λειτουργήσουν αρμονικά.
- Υψηλή τιμή σε σύγκριση με αυτήν των ορυκτών καυσίμων. Το υδρογόνο ως ενεργειακός φορέας θα πρέπει να είναι οικονομικά ανταγωνιστικό.

- Υψηλό κόστος για την ανάπτυξη τεχνολογιών υποστήριξης του υδρογόνου(ηλεκτρολύτες, κυψέλες καυσίμου)
- Δεν αποτελεί την πιο ασφαλή πηγή ενέργειας όντας αρκετά εύφλεκτο. Σε σύγκριση με το αέριο, το υδρογόνο στερείται οσμής, γεγονός που καθιστά σχεδόν αδύνατη την ανίχνευση διαρροών.

Πίνακας 1.1: «Συγκρίσεις ενεργειακής πυκνότητας ανάμεσα στο υδρογόνο και τα συμβατικά καύσιμα του σήμερα»[8]

Καύσιμο	Υδρογόνο	Φυσικό αέριο	LPG (προπάνιο)	Πετρέλαιο (αργό)	Μεθανόλη	Βενζίνη	Μπαταρίες Μολύβδου
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους (kwh/kg)*	33.3	13.9	12.9	12.1	5.6	12.7	0.03
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου (kwh/l)	0.53	2.6	7.5	10.8	4.4	8.7	0.09

Σύμφωνα με το Υπουργείο ενέργειας των ΗΠΑ, παράγονται παγκοσμίως περίπου 400 δισεκατομμύρια m³ υδρογόνου κάθε χρόνο, με περίπου το ένα πέμπτο αυτού του συνόλου να προέρχεται από τις Ηνωμένες Πολιτείες. Η κυριότερη και η πιο φτηνή μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου είναι μέσω των ορυκτών καυσίμων (αναμόρφωση με ατμό) και αποτελεί την μοναδική με τα σημερινά δεδομένα που χρησιμοποιείται ωφέλιμα σε μεγάλη κλίμακα. Για το λόγο αυτό το υδρογόνο που παράγεται με τη μέθοδο αυτή φτάνει το 96% της παγκόσμιας παραγωγής.(Σχήμα 1.5) Παρόλη την ποικιλομορφία των πρώτων υλών(φυσικό αέριο,άνθρακας,πετρέλαιο) ,οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα επιφέρουν σαν παραπροϊόν το διοξείδιο του άνθρακα(CO₂) και έτσι δεν αποτελούν μια φιλική προς το περιβάλλον διεργασία, αυξάνοντας τις εκπομπές (CO₂) και δυσχεραίνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο δεν είναι εμπορευματοποιημένο, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στα διυλιστήρια πετρελαίου, ως πρώτη ύλη για την παρασκευή αμμωνίας και για άλλες βιομηχανικές διαδικασίες, όπως για παράδειγμα, στη παρασκευή μαργαρίνης.[9][10]Οι συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες και τα περιορισμένα αποθέματα ορυκτών καυσίμων σε συνάρτηση με την βιωσιμότητα μας και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις μας ωθούν να βρούμε πιο «βολικούς» τρόπους .Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν έναν πρότυπο φορέα ενέργειας ο οποίος είναι ανεξάντλητος και φιλικός προς το περιβάλλον σε αντίθεση με τις άλλες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου. Οι ΑΠΕ σε συνεργασία με το Υδρογόνο παρέχουν ένα μοντέλο για την επίτευξη ενός καθαρού, ασφαλούς και προσιτού ενεργειακού μέλλοντος· με στόχο την εκμετάλλευση των δυνατοτήτων του Υδρογόνου.



Σχήμα 1.4: «Ποσοστά από την συνολική παραγωγή υδρογόνου»[11]

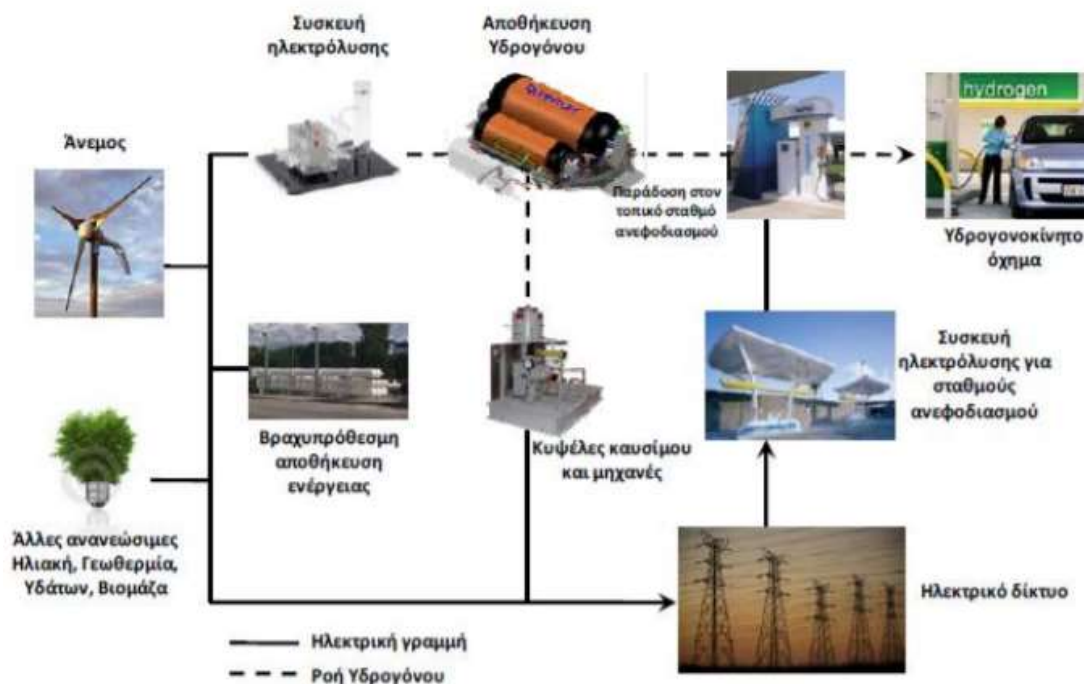
1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και «πράσινο» υδρογόνο

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, που συχνά αναφέρονται ως καθαρή ενέργεια, προέρχονται από φυσικές πηγές ή διαδικασίες που ανανεώνονται συνεχώς όπως η αιολική, η ηλιακή και η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια. Η εκμετάλλευσή τους δεν απαιτεί κάποια ενεργητική παρέμβαση απλώς εκμεταλλεύονται την διαρκή ροή ενέργειας στη φύση. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις μη ανανεώσιμες πηγές όπως τα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον, πρόκειται για μορφές ενέργειας που δεν μολύνουν το περιβάλλον δηλαδή δεν εκλύουν διοξείδιο του άνθρακα και άλλα τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, όπως οι συμβατικές πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη συχνότητα. Η μόνη έκλυση ρύπων υπάρχει κατά την κατασκευή, μεταφορά και εγκατάσταση των τεχνολογιών μετατροπής της αιολικής (ανεμογεννήτριες) ή ηλιακής (Φ/Β) ενέργειας. Για αυτό θεωρείται αναγκαίο με τα ενεργειακά προβλήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα να είναι το «εργαλείο» για την επίλυση των οικολογικών προβλημάτων που αντιμετωπίζει η Γη. Τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης ΑΠΕ προσδιορίζονται κυρίως σε θέματα του περιβάλλοντος συγκεκριμένα:

- Οι ΑΠΕ είναι πρακτικά ανεξάντλητες πηγές, δίνοντας την δυνατότητα απεξαρτητοποίησης από τα συμβατικά ενεργειακά αποθέματα
- Μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, λόγω μείωσης εκπομπών των αερίων του στην ατμόσφαιρα.
- Υποστήριξη της εγχώριας αυτονομίας στην ενέργεια αλλά και της διεθνούς συνολικά ασφάλειας του ενεργειακού συστήματος.
- Δίνει την δυνατότητα εξασφάλισης των ενεργειακών αναγκών τόσο σε τοπικό όσο και σε περιφερειακό επίπεδο αποκεντρώνοντας το ενεργειακό σύστημα

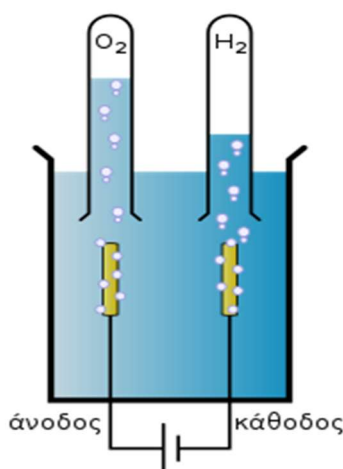
- Προσθέτουν ευελιξία για κατάλληλη διαχείριση των ενεργειακών αποθεμάτων
- Χαμηλό λειτουργικό κόστος που δεν επηρεάζει την διεθνή οικονομία
- Οι επενδύσεις στις ΑΠΕ θα επηρεάσουν θετικά την τοπική οικονομία , αυξάνοντας σημαντικά τις νέες θέσεις εργασίας

Η εκμετάλλευση της ηλιακής και αιολικής ενέργειας έχει ένα βασικό μειονέκτημα το οποίο είναι οι συνεχείς μεταπτώσεις που παρουσιάζει. Διότι, η παραγόμενη ισχύς δεν έχει σταθερή τιμή αφού είναι σε άμεση συνάρτηση με την ηλιακή ακτινοβολία και την ταχύτητα του ανέμου. Οπότε γίνεται κατανοητό ότι κάποιες φορές η παραγωγή θα είναι μεγαλύτερη από την ζητούμενη ενώ άλλες θα υπάρχει έλλειμα αφού η ζήτηση είναι μεγαλύτερη της παραγωγής. Το «πράσινο» υδρογόνο αποτελεί μια ελπιδοφόρα πρόταση για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, παραγόμενο από ηλεκτρόλυση του νερού και χρησιμοποιημένο ως καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου, θα υπάρχει η δυνατότητα να συνδράμει στην κάλυψη του φορτίου όταν δημιουργείται έλλειμα από τις ΑΠΕ. Το πράσινο μονοπάτι υδρογόνου ορίζεται ως ο συνδυασμός παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και ηλεκτρόλυση νερού. Το «πράσινο» υδρογόνο ακολουθεί ένα τελείως διαφορετικό μονοπάτι σε σύγκριση με το γκρι και το μπλε που περιέχουν υψηλές εκπομπές από διοξείδιο του άνθρακα(CO_2) και μεθάνιο(CH_4). Με τον όρο ηλεκτρόλυση εννοούμε την διάσπαση μιας χημικής ένωσης κάτω από ειδικές διατάξεις υπο την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος. Το νερό κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα το οποίο παρέχει η ηλεκτρόλυση νερού είναι ότι το υδρογόνο που παράγεται προσεγγίζει ιδιαίτερα μεγάλη τιμή καθαρότητας(99.8%). Η ηλεκτρόλυση του νερού για παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε σε ευρεία κλίμακα μέχρι και την δεκαετία του 50' προτού αντικατασταθεί από φθηνότερους τρόπους παραγωγής που κυριαρχούν μέχρι και σήμερα(αναμόρφωση φυσικού αερίου). Προτεραιότητα θα μπορούσε να είναι η απαλλαγή από τις ανθρακούχες ανάγκες της υπάρχουσας ζήτησης υδρογόνου, για παράδειγμα με την αντικατάσταση της αμμωνίας από το φυσικό αέριο(μπλε υδρογόνο) με «πράσινη» αμμωνία. Στις μέρες μας περίπου 4%(σχήμα 1.5) της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου παράγεται από την διεργασία της ηλεκτρόλυσης νερού , η εφαρμογή αυτή υλοποιείται κυρίως για την πλήρωση της ζήτησης σε «καθαρό» υδρογόνο που όπως φαίνεται δεν αφορά μεγάλη ποσότητα υδρογόνου. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το παγκόσμιο ενδιαφέρον έχει στραφεί στο «πράσινο» υδρογόνο που μπορεί να εξυπηρετήσει ένα καθαρό κύκλο υδρογόνου(απεικόνιση Σχήμα 1.6). Αυτό το ολοκληρωμένο σύστημα ηλεκτρόλυσης νερού λειτουργεί με γνώμονα τις ΑΠΕ(κυρίως της ηλιακής και αιολικής ενέργειας) από τις οποίες αντλείται το ηλεκτρικό ρεύμα που είναι απαραίτητο για την διεργασία της ηλεκτρόλυσης. Το κόστος αυτής της διεργασίας είναι σε συνάρτηση με το κόστος τροφοδοσίας της με ηλεκτρική ενέργεια , τα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των διαφόρων ΑΠΕ είναι πιο επικερδή σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα λόγω της φυσικότητας των διεργασιών ΑΠΕ. Όπως επίσης οι τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχουν φτάσει σε ένα επίπεδο ωριμότητας ήδη σήμερα που επιτρέπει την ανταγωνιστική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε όλο τον κόσμο, σημαντική προϋπόθεση για την ανταγωνιστική παραγωγή πράσινου υδρογόνου. [8][12][13]

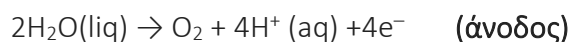


Σχήμα 1.5: «Ηλεκτρόλυση από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας»[14]

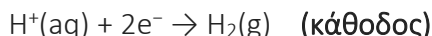
Η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί γνωστή αρχή για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Ο πυρήνας μιας μονάδας ηλεκτρόλυσης είναι ένα ηλεκτροχημικό κελί το οποίο είναι γεμάτο με καθαρό νερό και έχει δύο ηλεκτρόδια συνδεδεμένα με εξωτερική τροφοδοσία και βυθισμένα στο νερό. Σε μια ορισμένη τάση, η οποία ονομάζεται κρίσιμη τάση, μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, τα ηλεκτρόδια αρχίζουν να παράγουν αέριο υδρογόνο και αέριο οξυγόνο. Κατά την ηλεκτρόλυση νερού, στην αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση αναγωγής, με τα ηλεκτρόνια από την κάθοδο να δίνονται σε κατιόντα υδρογόνου για να σχηματίσουν αέριο υδρογόνο. Στη θετικά φορτισμένη άνοδο, συμβαίνει μια αντίδραση οξειδωσης, που παράγει αέριο οξυγόνο και δίνει ηλεκτρόνια στην άνοδο μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη.



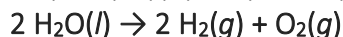
Σχήμα 1.6: «Σχέδιο ηλεκτρόλυσης νερού»[15]



και



Η συνολική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης νερού είναι:



Επίσης ένα άλλο θετικό που παρέχει η ηλεκτρόλυση είναι ότι το οξυγόνο που παράγεται κατά της διαδικασία της μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές εφαρμογές και να μην απελευθερωθεί άσκοπα. Αποδεικνύεται με το παρακάτω τύπο ότι η θεωρητικά απαραίτητη τάση κυψέλης(E°) για την έναρξη της ηλεκτρόλυσης με πρότυπες συνθήκες για παραγωγή του υδρογόνου ισούται με 1,23 V .[15]

$$E_{cell}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

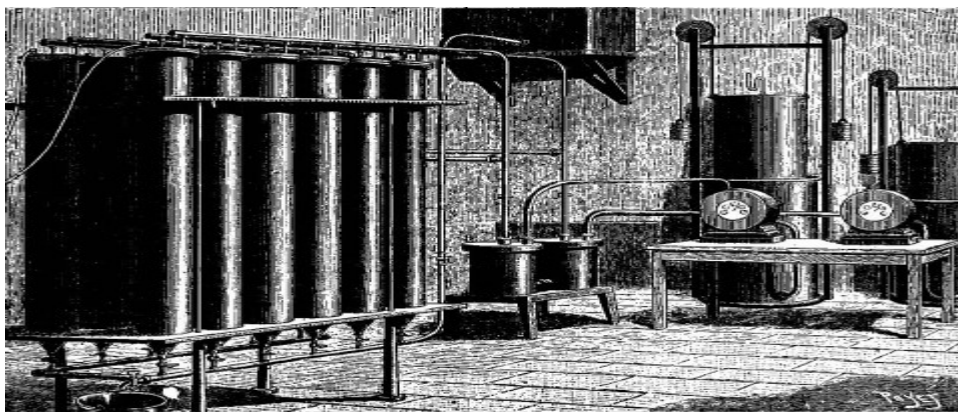
όπου ΔG° είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs υπό πρότυπες συνθήκες και n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται. Το E° της παραπάνω εξίσωσης δεν είναι πρακτικό. Για να επιτευχθεί η ηλεκτρόλυση του νερού με ρυθμό που είναι ωφέλιμος στη πράξη θα πρέπει να ασκηθεί μια διαφορά δυναμικού ΔV μεγαλύτερη από το ελάχιστο θεωρητικό δυναμικό ($\Delta V > E^\circ$). Αυτό σημαίνει ότι ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας καταλώνεται για την αντιμετώπιση κάποιων αντιστάσεων στην αντίδραση της ηλεκτρόλυσης κυρίως στις διάφορες απώλειες που υφίσταται το ηλεκτρικό ρεύμα (απώλειες θερμότητας και ηλεκτρομαγνητικού πεδίου) διαπερνώντας μέσα από τις ηλεκτρολυτικές διατάξεις. Η ηλεκτρική τάση που συνήθως εφαρμόζεται γι' αυτόν το σκοπό είναι υψηλότερη (κυμαίνεται από 1,55 V μέχρι 1,65V). Η απόδοση παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, ορίζεται από τον λόγο της τάσης των 1,23 V η οποία χρειάζεται θεωρητικά για την παραγωγή του, προς την ηλεκτρική τάση την οποία εφαρμόζουμε πρακτικά.[16]

2. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ

2.1 Είδη electrolyzers

Η ηλεκτρόλυση είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία η ηλεκτρική ενέργεια είναι η κινητήρια δύναμη της χημικής αντίδρασης. Οι ουσίες αποσυντίθενται, διαπερνώντας ρεύμα μέσα από αυτές. Η ηλεκτρόλυση νερού παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1789 από τους Ολλανδούς εμπόρους Jan Rudolph Deiman και Adriaan Paets van Troostwijk χρησιμοποιώντας μια ηλεκτροστατική γεννήτρια και δύο ηλεκτροδίων χρυσού βυθισμένα στο νερό. Ωστόσο οι Άγγλοι επιστήμονες Nicholson και ο Carlisle ήταν οι πρώτοι που ανέπτυξαν αυτήν την τεχνική το 1800. Παρόλα αυτά, χρειάστηκαν δεκαετίες μέχρι να χρησιμοποιηθούν για τεχνικές εφαρμογές. Το 1890 ο Charles Renard κατασκεύασε μια μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού για την παραγωγή υδρογόνου για γαλλικά στρατιωτικά αερόπλοια. Μέχρι το 1902 λειτουργούσαν

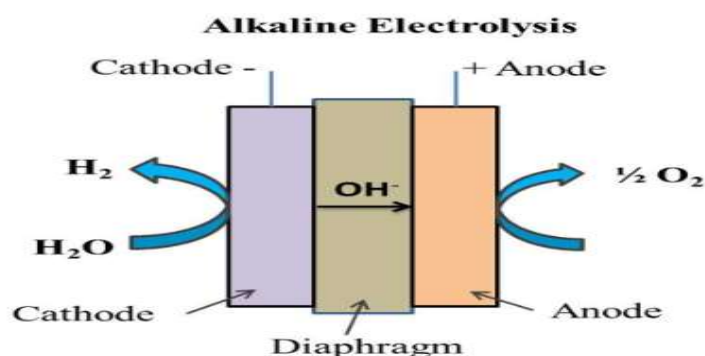
περισσότερες πάνω από 400 βιομηχανικές μονάδες ηλεκτρόλυσης νερού και το 1939 το πρώτο μεγάλο εργοστάσιο ηλεκτρόλυσης νερού με χωρητικότητα $10.000 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ τέθηκε σε λειτουργία. Αργότερα τον 20ο αιώνα αναπτύχθηκαν διαφορετικοί τύποι εμπορίου ηλεκτρόλυσης αλκαλικού νερού για την παραγωγή υδρογόνου που ήταν απαραίτητο για την παραγωγή λιπασμάτων αμμωνίας. Η περίοδος μεταξύ της δεκαετίας του 1920 και του 1970 ήταν σημαντική για την ανάπτυξη των τεχνολογιών της ηλεκτρόλυσης του νερού. Μια σημαντική εξέλιξη στην ηλεκτρόλυση νερού είναι η διαδικασία μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, που περιγράφηκε για πρώτη φορά στα μέσα της δεκαετίας του 1960 από την General Electric ως μέθοδος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για το πρόγραμμα Gemini της NASA και αργότερα προσαρμόστηκε για την ηλεκτρόλυση. Όμως η τεχνολογία απομονώθηκε τις επόμενες δεκαετίες μόνο σε εργαστηριακές, στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές λόγω του υψηλού κόστους υλικών. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το νερό αποσυντίθεται σε υδρογόνο και οξυγόνο, περνώντας ένα ρεύμα μέσα από αυτό παρουσία κατάλληλων ουσιών, που ονομάζονται ηλεκτρολύτες. Το ηλεκτρικό ρεύμα προκαλεί τη μετανάστευση θετικών φορτισμένων ιόντων υδρογόνου στην αρνητικά φορτισμένη κάθοδος, όπου πραγματοποιείται αναγωγή προκειμένου να σχηματιστούν άτομα υδρογόνου. Ενώ το οξυγόνο σχηματίζεται στο άλλο ηλεκτρόδιο (το θετικά φορτισμένο άνοδος). Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι δύο όγκοι υδρογόνου σε έναν όγκο οξυγόνου. Το πιο σημαντικό μέρος της κατασκευής μονάδων ηλεκτρόλυσης είναι η χρήση επαρκών ηλεκτροδίων για την αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων, που παράγουν ακαθαρσίες στο αέριο υδρογόνο. Ένα άλλο απαραίτητο συστατικό μιας τέτοιας μονάδας είναι μια διαχωριστική μεμβράνη που επιτρέπει τη διέλευση ιόντων, ή ηλεκτρονίων και όχι οξυγόνου, ή ατόμων υδρογόνου. Αυτή η μεμβράνη επιτρέπει στα αέρια να είναι διατηρούνται χωριστά προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος σχηματισμού εκρηκτικού μίγματος στη μονάδα ηλεκτρόλυσης. Οι πρώτες εμπορευματοποιημένες μεμβράνες ήταν κατασκευασμένες από αμίαντο. Ωστόσο, ο αμίαντος δεν είναι αρκετά ανθεκτικός στη διάβρωση που προκαλείται από έντονα αλκαλικό περιβάλλον σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά κυρίως το βασικό μειονέκτημα του είναι οι σοβαρές επιπτώσεις που προκαλεί στην υγεία, ο αμίαντος αντικαταστάθηκε σταδιακά από άλλα υλικά. Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης μπορούν να έχουν μέγεθος από μικρό εξοπλισμό μεγέθους συσκευής που είναι κατάλληλος για μικρής κλίμακας κατανομή παραγωγής υδρογόνου έως μεγάλης κλίμακας, κεντρικές εγκαταστάσεις παραγωγής που θα μπορούσαν να συνδεθούν απευθείας με ανανεώσιμες ή άλλες μορφές που δεν εκπέμπουν αέρια θερμοκηπίου. Η πετρελαϊκή κρίση της δεκαετίας του 1970 ανανέωσε το παγκόσμιο ενδιαφέρον για την ηλεκτρόλυση νερού. Στη νέα ιδεολογία της οικονομίας υδρογόνου, το υδρογόνο θεωρείται ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος και το κλειδί για την επίλυση του προβλήματος του βιώσιμου ενεργειακού εφοδιασμού. Γι' αυτό τον λόγο σήμερα ένα σύνολο εταιρειών δραστηριοποιούνται στην κατασκευή και ανάπτυξη τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης όπως οι Proton, Hydrogenics, Siemens, Nel και ITM Power. Η αλκαλική ηλεκτρόλυση, η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου αποτελούν τις τρεις κύριες οδούς για την ηλεκτρόλυση του νερού. Η αλκαλική και η PEM είναι πιο ώριμες εμπορικά από την ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOE). [17]



Εικόνα 2.1: «Πρώιμα εργοστάσια για βιομηχανική ηλεκτρόλυση H_2O »[18]

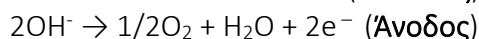
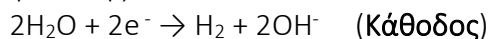
2.2 Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Η παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση αλκαλικού νερού είναι μια καλά εδραιωμένη τεχνολογία φθάνοντας μέχρι το εύρος των MWatt στο εμπόριο παγκοσμίως. Η αλκαλική ηλεκτρόλυση λειτουργεί σε θερμοκρασίες από $30^{\circ}C$ έως $80^{\circ}C$. Συμπυκνωμένα διαλύματα υδροξειδίου του καλίου χρησιμοποιούνται γενικά ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε συγκεντρώσεις 20% έως 30% επειδή έχουν πολύ υψηλή αγωγιμότητα και λιγότερα προβλήματα διάβρωσης σε σύγκριση με άλλους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Το νικέλιο θεωρείται ότι είναι ένα από τα καλύτερα υλικά ηλεκτροδίων για την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού, έχοντας καλή αντοχή σε προσβολή αλκαλίων, υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και χαμηλό κόστος. Το διάφραγμα πρέπει να χωρίζει το παραγόμενο υδρογόνο από το παραγόμενο οξυγόνο, προκειμένου να υπάρχει η ίδια απόδοση και ασφάλεια (αποφυγή εκρηκτικών μιγμάτων αερίων H_2 και O_2). Επίσης, πρέπει να είναι διαπερατό σε ιόντα υδροξειδίου και στα μόρια του νερού, έχοντας υψηλή χημική σταθερότητα και ιοντική αγωγιμότητα. Το διάφραγμα δίνει την ανεξαρτησία στις επιλογές του ανόδου και του καθόδου (π.χ μπορεί να επιλεγεί η χρήση φθηνής ανόδου ή αποφυγή διαβρωτικού είδους καθόδου). Επιτρέπει επίσης την πρόληψη παρασιτικής οξειδοαναγωγικής μεταφοράς (δηλαδή, παρενέργειες που περιλαμβάνουν μείωση ενός είδους στην κάθοδο ακολουθούμενη από επανοξείδωση του στην άνοδο) ενθαρρύνοντας την υψηλή απόδοση ρεύματος. Η μεμβράνη αποτελεί ουσιαστικό στοιχείο στην επιλεκτική μεταφορά ιόντων για την επίτευξη της διεργασίας. Το NiO έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα καλό υλικό και έχουν αναπτυχθεί ορισμένες μέθοδοι κατασκευής για τον έλεγχο του πάχους ή της πορώδους δομής του.

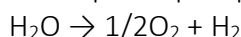


Εικόνα 2.2: «Αλκαλική ηλεκτρόλυση »[19]

Δύο μόρια νερού ανάγονται σε ένα μόριο υδρογόνου και δύο ιόντα υδροξυλίου στην κάθοδο. Το υδρογόνο διαφεύγει από την επιφάνεια της καθόδου που ανασυνδυάζεται σε αέρια μορφή και τα ιόντα υδροξυλίου μεταναστεύουν υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ καθόδου και ανόδου μέσω του πορώδους διάφραγμα στην άνοδο, όπου εκκρίνονται σε ½ μόριο οξυγόνου και ένα μόριο νερού. Το οξυγόνο ανασυνδυάζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και διαφεύγει όπως το υδρογόνο, ως αέριο. Οι ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα στην κυψέλη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης:



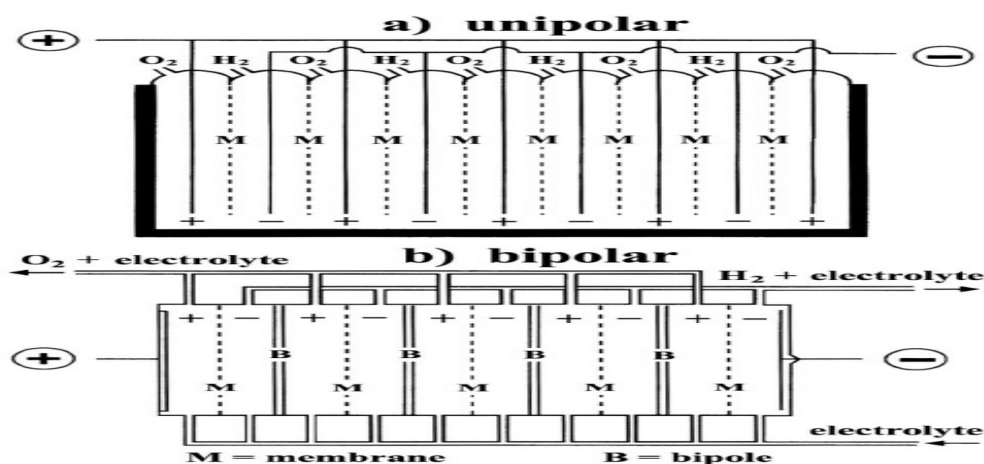
Με την συνολική αντίδραση να είναι:



Οι ηλεκτρικές αντιστάσεις οδηγούν σε σπατάλη ενέργειας με τη μορφή θερμότητας σύμφωνα με το νόμο του Ohm. Οι ηλεκτρικές αντιστάσεις σε ένα σύστημα ηλεκτρόλυσης νερού έχουν τρία συστατικά:

- αντιστάσεις στο κύκλωμα του συστήματος
- φαινόμενα μεταφοράς μάζας, συμπεριλαμβανομένων των ιόντων που μεταφέρονται εντός του ηλεκτρολύτη
- φαινόμενο με τις φυσαλίδες αερίου που καλύπτουν τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και το διάφραγμα

Οι αντιστάσεις στο κύκλωμα καθορίζονται από τον τύπο και τη διάσταση του υλικού, τη μέθοδο παρασκευής του και την αγωγιμότητα του κάθε μεμονωμένο εξαρτήματος του κυκλώματος (καλώδια, συνδετήρες, ηλεκτρόδια). Επιπλέον, η μεταφορά ιόντων εντός του ηλεκτρολύτη εξαρτάται από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και την απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων και μεμβράνης. Η ιοντική αντίσταση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί αλλάζοντας τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ή συμπληρώνοντας κατάλληλα πρόσθετα για αύξηση της αγωγιμότητάς του. Το φαινόμενο της φούσκας είναι και αυτό μια πηγή ηλεκτρικής αντίστασης στο κελί, ελαχιστοποιώντας την επίδραση του βελτιώνεται σημαντικά η απόδοση των ηλεκτρολυτών. Κατά την ηλεκτρόλυση, σχηματίζονται φυσαλίδες αερίου υδρογόνου και οξυγόνου στις επιφάνειες της καθόδου και της ανόδου αντίστοιχα. Η εμφάνιση των φυσαλίδων μειώνει την επαφή μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου, εμποδίζοντας έτσι τη μεταφορά ηλεκτρονίων και αυξάνει την ωμική απώλεια ολόκληρου του συστήματος. Ως εκ τούτου αναπτύχθηκε ένα νέο μοντέλο ηλεκτροδίων «μηδενικού κενού» για μείωση του κενού μεταξύ των ηλεκτροδίων και κατά συνέπεια η ωμική απώλεια περιορίζεται. Το κελί μηδενικού κενού έχει γίνει σημείο αναφοράς στην τεχνολογία του σύγχρονου αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Το μοντέλο zero-gap είναι σε θέση να μειώσει την τάση του κελιού στην αλκαλική ηλεκτρόλυση. Για πραγματικές εφαρμογές υπάρχουν πολλά κελιά που συναρμολογούνται ως μία μονάδα που ονομάζεται στοίβα κελιών και αυτή η στοίβα κελιών είναι βασικό συστατικό ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης. Στο παρελθόν κυριαρχούσε το μονοπολικό μοντέλο εμπορικά σε. Στις μέρες μας υπάρχει και το διπολικό μοντέλο με κυψέλες αλκαλικού ηλεκτρολύτη που ονομάζεται filter-press assembly. Αυτές οι δύο κατηγορίες δομών με συστοιχίες κυψελών στην αλκαλική ηλεκτρόλυση, η μονοπολική και η διπολική απεικονίζονται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 2.3: « Μονοπολική και διπολική δομή συστοιχιών κυψελών κατά την αλκαλική ηλεκτρόλυση»[20]

Στη μονοπολική συστοιχία, οι κυψέλες συνδέονται παράλληλα και τα ηλεκτρόδια συνδέονται με την αντίστοιχη τροφοδοσία DC. Η συνολική τάση που εφαρμόζεται στη συστοιχία κυψελών είναι η ίδια με αυτήν που εφαρμόζεται στη μεμονωμένη κυψέλη και τα ηλεκτρόδια έχουν απλή πολικότητα. Η μονοπολική δομή είναι πιο εύκολη στην κατασκευή της και προσφέρει ευελιξία στη συντήρηση ή αποκατάσταση διότι δεν απαιτείται το κλείσιμο ολόκληρης της συστοιχίας. Το αρνητικό της μονοπολικής συστοιχίας είναι ότι δουλεύει σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ενώ στη διπολική συστοιχία, κάθε ηλεκτρόδιο έχει δύο πολικότητες και οι κυψέλες συνδέονται σε σειρά. Η τάση που εφαρμόζεται στη συστοιχία είναι το άθροισμα της τάσης της κάθε μοναδιαίας κυψέλης. Το ρεύμα που ρέει διαμέσου της συστοιχίας είναι το ίδιο και για τις κυψέλες. Τα πλεονεκτήματα του διπολικού σχεδιασμού είναι οι υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, που έχουν την ικανότητα να παράγουν αέριο υψηλότερης πίεσης. Το μειονέκτημα είναι ότι δε έχει την απαραίτητη προσαρμοστικότητα στην συντήρηση μεμονωμένα η κάθε κυψέλη όταν απαιτείται, αλλά θα πρέπει να σταματήσει η λειτουργία ολόκληρης και να εξεταστεί η βλάβη επίσης ολόκληρης της συστοιχίας.[20]{21}

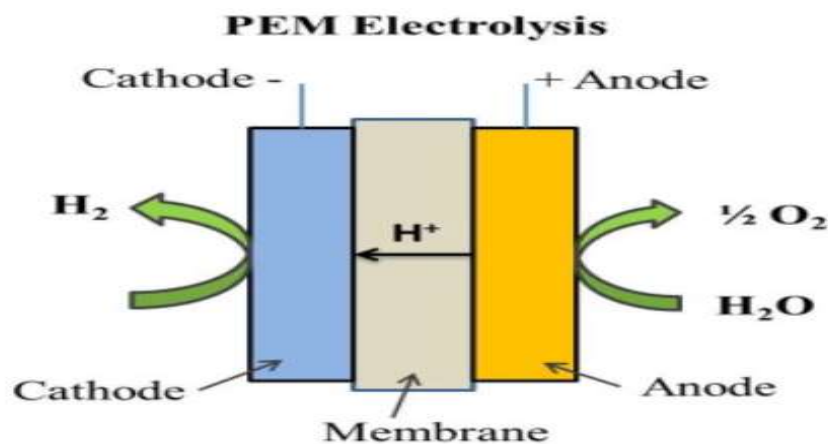
2.3 Ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες (PEM)

Η ηλεκτρόλυση PEM βασίζεται στη χρήση πολυμερούς μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ως στερεό ηλεκτρολύτη. Εμφανίστηκε για πρώτη φορά από τη General Electric για κυψέλες καυσίμου και αργότερα χρησιμοποιήθηκε σε εφαρμογές ηλεκτρολύτη. Η τεχνολογία ηλεκτρολύτη μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων αναπτύχθηκε από την ABB (Ελβετία) την περίοδο από το 1976 έως το 1989. Το ελάχιστο δυναμικό που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού υπολογίζεται από την ενέργεια Gibbs (ΔG). Η αντίδραση ηλεκτρόλυσης νερού είναι θερμοδυναμικά δυνατή σε δυναμικά υψηλότερα από 1,23 V . Ωστόσο, τη στιγμή της διάσπασης του νερού δημιουργείται κάποια εντροπία. Η ενθαλπία είναι $\Delta H = 285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ και η ενέργεια Gibbs είναι $\Delta G = 237,22 \text{ kJ mol}^{-1}$. Το θερμο-ουδέτερο δυναμικό στο οποίο το κύτταρο μπορεί να λειτουργήσει αδιαβατικά είναι 1,48 V .

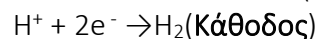
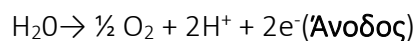
$$V_{TN} = \frac{\Delta H}{nF} = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{T\Delta S}{nF} = 1.48V$$

Τύπος 2.1: «Το θερμο-ουδέτερο δυναμικό»[19]

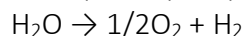
Οι τυπικές συσκευές όμως ηλεκτρόλυσης νερού PEM λειτουργούν σε δυναμικό πολύ πάνω από 1,48 V και η αντίδραση παράγει θερμότητα. Το σύστημα ηλεκτρόλυσης νερού PEM αποτελείται από την άνοδο και την κάθοδο που διαχωρίζονται με έναν ηλεκτρολύτη στερεού πολυμερούς (Nafion) πάχους κάτω από 0,2 mm. Στην ηλεκτρόλυση νερού PEM, το νερό διαχωρίζεται ηλεκτροχημικά σε υδρογόνο και οξυγόνο στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια τους με το υδρογόνο στην κάθοδο και το οξυγόνο στην άνοδο. Στην άνοδο, το νερό οξειδώνεται για να παράγει οξυγόνο, ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Τα ηλεκτρόνια εξέρχονται από την άνοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος ισχύος, το οποίο παρέχει την κινητήρια δύναμη (τάση κυψέλης) για την αντίδραση. Τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης των ηλεκτρολυτών στην πλευρά της καθόδου όπου συνδυάζονται με τα ηλεκτρόνια για να παράγουν το υδρογόνο.



Εικόνα 2.4: « Ηλεκτρόλυση PEM »[19]



Με την συνολική αντίδραση να είναι:



Ο καταλύτης για την οξείδωση του νερού είναι συνήθως το ιρίδιο, το οποίο μπορεί να αντέξει το διαβρωτικό περιβάλλον λόγω της μεγάλης υπερδύναμης στην άνοδο. Το νερό διοχετεύεται στην άνοδο από ένα πεδίο ροής τιτανίου και ένα κομμάτι πορώδους πλέγματος τιτανίου τοποθετείται μεταξύ του στρώματος καταλύτη ανόδου και του καναλιού νερού που χρησιμεύει ως στρώμα διάχυσης. Η διαμόρφωση της καθόδου είναι παρόμοια με καταλύτη από λευκόχρυσο (Pt) και πεδίο ροής γραφίτη για τη μεταφορά υδρογόνου. Ένα κομμάτι χαρτί άνθρακα χρησιμοποιείται ως στρώμα διάχυσης αερίου τοποθετημένο μεταξύ του καταλύτη καθόδου και του πεδίου ροής. Τα ακόλουθα αποτελούν τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας πολυμερών ηλεκτρολυτών έναντι της αλκαλικής:

- παρέχει μεγαλύτερη ασφάλεια και αξιοπιστία αφού δεν κυκλοφορεί καυστικός ηλεκτρολύτης στη στοίβα κυψέλης.

- υψηλές πιέσεις λειτουργίας αποφεύγοντας τη συμπίεση του οξυγόνου, που αποτελεί το μεγαλύτερο κίνδυνο ασφάλειας της μονάδας
- Η ηλεκτρόλυση PEM μεταφέρει γρηγορότερα και αποτελεσματικότερα τα ιόντα σε σχέση με την αλκαλική ηλεκτρόλυση, λόγω του στερεού και λεπτού πάχους στην φύση του ηλεκτρολύτη
- Η τεχνολογία PEM λειτουργεί σε μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος, παρέχοντας υψηλότερη καθαρότητα στα αέρια (99,999%) Οι PEM συσκευές προσθέτουν ευελιξία στην σχεδίαση έχοντας την δυνατότητα να λειτουργούν σε πιέσεις μέχρι αρκετές εκατοντάδες bar, με καταλληλότητα τόσο για σταθερές εφαρμογές όσο και για κινητές



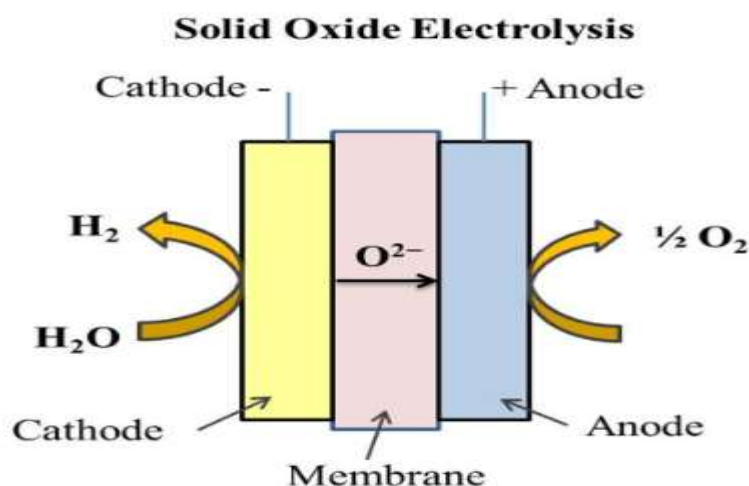
Εικόνα 2.5 «PEM cell»[22]

Μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις της ηλεκτρολυτικής κυψέλης PEM είναι η ουσιαστική μείωση του κόστους γι' αυτό η επιστημονική κοινότητα εστιάζει στην έρευνα και την ανάπτυξη στα μέρη που απαρτίζουν την διάταξη. Η διαβρωτική όξινη κατάσταση που παρέχεται από τη μεμβράνη αλλαγής πρωτονίων απαιτεί τη χρήση διακριτών υλικών. Αυτά τα υλικά πρέπει όχι μόνο να αντιστέκονται στη σκληρή διαβρωτική κατάσταση χαμηλής πίεσης αλλά και να διατηρούν την υψηλή εφαρμοζόμενη υπέρταση, ειδικά σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Η αντοχή στη διάβρωση δεν ισχύει μόνο για τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται, αλλά και για συλλέκτες και πλάκες διαχωρισμού. Μόνο λίγα υλικά μπορούν να επιλεγούν που θα λειτουργούσαν σε αυτό το σκληρό περιβάλλον. Αυτό απαιτεί τη χρήση σπάνιων, ακριβών υλικών και συστατικών όπως ευγενείς καταλύτες (Pt, Ir και Ru), συλλέκτες με βάση τιτάνιο και πλάκες διαχωρισμού. Συνήθως τα υλικά τιτανίου παρέχουν εξαιρετική αντοχή, υψηλή θερμική αγωγιμότητα, χαμηλή διαπερατότητα και χαμηλή αντίσταση αλλά στην πλευρά της ανόδου (οξυγόνο) το υλικό τιτανίου διαβρώνεται και αναπτύσσεται στρώμα αδρανούς οξειδίου. Επομένως μειώνουν την απόδοση του ηλεκτρολύτη. Για την αντιμετώπιση αυτών εκδίδει και προστατεύει τις πλάκες τιτανίου με επικαλύψεις πολύτιμων μετάλλων και τα κράματα που έχουν μελετηθεί. Αυτή η επίστρωση μειώνει δραστικά τον ρυθμό διάβρωσης. Το υψηλό κόστος για την πλήρωση των απαιτήσεων της μεθόδου σε συνδυασμό με τη χαμηλή απόδοση και δυναμικότητα άλλα και τη σύντομη διάρκεια ζωής που χαρακτηρίζουν την διάταξη PEM, την κατατάσσουν σε μια λιγότερο ώριμη εμπορικά σε σχέση με τις αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης. Αναμένεται ότι η απόδοση των συσκευών ηλεκτρόλυσης PEM μπορεί να αυξηθεί σημαντικά μέσα από τεχνολογική πρόοδο στον τομέα της ηλεκτροκατάλυσης και της επιστήμης των υλικών για την επίτευξη βαθύτερης κατανόησης και αποδοτικότερου σχεδιασμού αυτής της τεχνολογίας.[19][22]

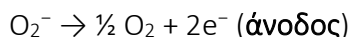
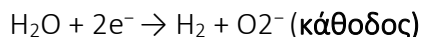
2.4 Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες

Η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOE) εισήχθη για πρώτη φορά από τους Donitz και Erdle στη δεκαετία του 1980. Τα κύτταρα ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC) έχουν αναπτυχθεί εντατικά τα τελευταία 15 χρόνια. Αυτή η τεχνολογία, που λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία (τυπικά 700-800 °C), μπορεί να μειώσει δραστικά την απαιτούμενη ισχύ για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο, και ως εκ τούτου, να αυξήσει σημαντικά την απόδοση ισχύος-υδρογόνου (έως και 95% HHV H₂) όταν η εξωτερική θερμότητα (150-180 °C) παρέχεται στο σύστημα για παραγωγή ατμού. Η βελτίωση της απόδοσης μπορεί να οδηγήσει σε ισχυρή μείωση του κόστους υδρογόνου, καθώς η κατανάλωση ενέργειας είναι ο σημαντικός συντελεστής στο κόστος του υδρογόνου στην ηλεκτρόλυση.

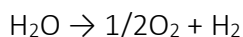
Ένα κελί ηλεκτρόλυσης αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου (άνοδος) και ένα ηλεκτρόδιο υδρογόνου (κάθοδος) χωρισμένο από έναν πυκνό ιοντικό αγωγίμο ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχ. 1.13, στην περίπτωση ενός στοιχείου ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC), το νερό που παρέχεται στην πλευρά της καθόδου ανάγεται σε ιόντα H₂ και O₂⁻. Τα ιόντα οξυγόνου διασχίζουν τον ηλεκτρολύτη για να σχηματίσουν τελικά O₂ με οξείδωση στην πλευρά της ανόδου.[23]



Εικόνα 2.6: « Ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας »[19]



Με την **συνολική** αντίδραση να είναι:



Ο ηλεκτρολύτης είναι το κεντρικό στρώμα του SOEC που καθορίζει τη σύνθεση των γύρω στρώσεων. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή αγωγιμότητα για τα ιόντα (ιόντα οξυγόνου O₂⁻) ώστε να είναι αποδοτική η διάταξη και αρκετά πυκνός ώστε να αποφεύγεται η μεταφορά αερίου μεταξύ των δύο ατμοσφαιρών ηλεκτροδίων. Από την άλλη πλευρά, η μηχανική αντοχή καθώς και η θερμική και χημική

σταθερότητα του υλικού είναι ζωτικής σημασίας για την εξασφάλιση επαρκούς αντοχής σε αυτές τις θερμοκρασίες λειτουργίας (800°C). Στην ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης κεραμικός αγωγός ιόντων οξυγόνου. Το πιο συνηθισμένο υλικό ηλεκτρολύτη είναι το ύτριο σταθεροποιημένο σε ζirkόνιο (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ). Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι όπου ο ατμός ανάγεται ηλεκτροχημικά σε υδρογόνο. Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται κοντά στη διεπαφή ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου άρα το υλικό ηλεκτροδίου υδρογόνου πρέπει να είναι πορώδης-ιοντικός αγωγός. Το υπερσύγχρονο υλικό είναι ένα κεραμικό που αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη αναφοράς YSZ και το νικέλιο, έναν μεταλλικό καταλύτη με υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Αναφέρεται συνήθως ως Ni-YSZ. Το ηλεκτρόδιο οξυγόνου είναι όπου τα ιόντα O_2 οξειδώνονται σε αέριο οξυγόνο. Ένα καλό υλικό πρέπει να περιλαμβάνει υψηλή αγωγιμότητα μαζί με εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα καθώς και κατάλληλες χημικές και θερμικές συμβατότητες με τον ηλεκτρολύτη με την πάροδο του χρόνου. Το LSM (lanthanum strontium manganite) θεωρείται ως υλικό αναφοράς χάρη στη χημική και θερμική του σταθερότητα και αποδοτικότητα για το υλικό της ανόδου. [23]

2.5 Συστήματα παραγωγής υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα

2.5.1 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο ερευνητικό κέντρο Fukushima

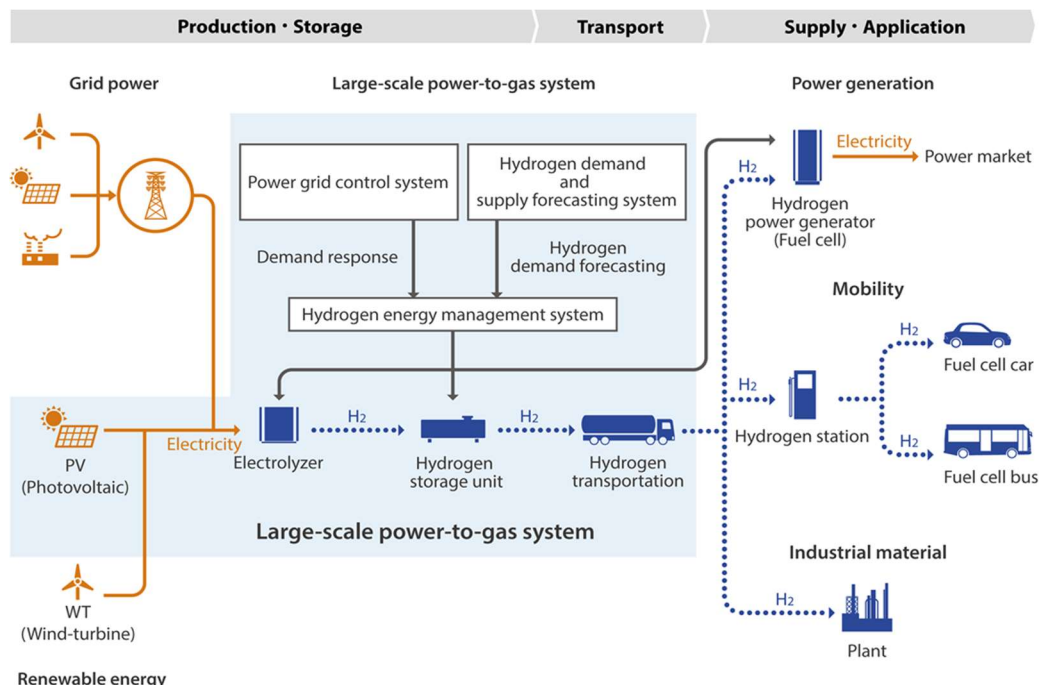
Σύστημα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου στο ενεργειακό ερευνητικό κέντρο Fukushima (FH2R) στο Namie, Fukushima. Χρησιμοποιήθηκαν εγκαταστάσεις παραγωγής ηλιακής ενέργειας 20 MW σε μια τοποθεσία 180.000 m², ενώ η λειτουργία του συστήματος αλκαλικής ηλεκτρόλυσης είναι 10 Megawatt (MW) και έχει τη δυνατότητα να παράγει, να αποθηκεύει και να παρέχει έως 1.200 Nm³ υδρογόνο την ώρα. Το υδρογόνο που παράγεται στο FH2R θα χρησιμοποιηθεί για την τροφοδοσία συστημάτων κυψελών καυσίμου υδρογόνου και για την παροχή σε κινητές εφαρμογές όπως κυψέλες καυσίμου αυτοκινήτων και λεωφορείων.



Εικόνα 2.7: «Fukushima Hydrogen Energy Research Field (FH2R)» [24]

Το υδρογόνο παράγεται και αποθηκεύεται με βάση τις προβλέψεις του συστήματος προσφοράς- ζήτησης υδρογόνου για τις απαιτήσεις υδρογόνου της αγοράς. Η πιο σημαντική πρόκληση στο τρέχον στάδιο των δοκιμών είναι η χρήση του συστήματος διαχείρισης ενέργειας υδρογόνου για την επίτευξη του βέλτιστου συνδυασμού παραγωγής και αποθήκευσης με γνώμονα την εξισορρόπηση προσφοράς-ζήτησης

υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, χωρίς τη χρήση μπαταριών αποθήκευσης. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η πρόκληση, πρέπει να αναπτυχθεί η βέλτιστη τεχνολογία ελέγχου λειτουργίας. Το υδρογόνο που παράγεται στο FH2R θα μεταφέρεται κυρίως με σωλήνες υδρογόνου και φιάλες υδρογόνου, για να παρέχεται στους χρήστες στο νομό Φουκουσίμα, τη μητροπολιτική περιοχή του Τόκιο και άλλες περιοχές.[24]



Εικόνα 2.8: «Διάγραμμα ροής του FH2R συστήματος»[24]

2.5.2 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Bécancour

Σύστημα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου στην πόλη Bécancour του Καναδά που ολοκληρώθηκε από την επώνυμη εταιρεία βιομηχανικών αερίων Air Liquide. Το σύστημα ηλεκτρόλυσης τύπου PEM τροφοδοτείται με 20 MW, λόγω της εύκολης πρόσβασης της περιοχής σε άφθονη ανανεώσιμη ενέργεια από το Hydro-Québec. Αποτελεί την μεγαλύτερη μονάδα λειτουργίας στο είδος της στον κόσμο και θα βοηθήσει στην κάλυψη της αυξανόμενης ζήτησης υδρογόνου χαμηλών εκπομπών άνθρακα στη Βόρεια Αμερική. Η εγγύτητα του Bécancour με τις κύριες βιομηχανικές αγορές στον Καναδά και τις Ηνωμένες Πολιτείες θα συμβάλει στη διασφάλιση της παροχής υδρογόνου χαμηλών εκπομπών άνθρακα τόσο για βιομηχανική χρήση όσο και για εφαρμογές κίνησης (π.χ. κυψέλες καυσίμου αυτοκινήτων). Σε σύγκριση με την παραδοσιακή διαδικασία παραγωγής υδρογόνου που δεν είναι φιλική για το περιβάλλον, αυτή η νέα μονάδα παραγωγής θα αποφύγει την εκπομπή περίπου 27.000 τόνων CO₂ ετησίως, που ισοδυναμεί με τις εκπομπές 10.000 αυτοκινήτων ετησίως. [25]



Εικόνα 2.9: «Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Bécancour»[25]

2.5.3 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Hobro της Δανίας

Σύστημα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου HyBalance στο Hobro της Δανίας, μια πιλοτική τοποθεσία για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς ρύπους που ολοκληρώθηκε από την επώνυμη εταιρεία βιομηχανικών αερίων Air Liquide. Το έργο απέδειξε ότι η παραγωγή υδρογόνου για την αποθήκευση ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα - συμπεριλαμβανομένης της ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές - είναι τεχνικά και οικονομικά βιώσιμη. Επιπλέον, η εγκατάσταση έχει επικυρώσει την τεχνολογία ηλεκτρόλυσης PEM ως εξαιρετικά δυναμική, ικανή να αντιμετωπίσει γρήγορες αλλαγές ισχύος. Το σύστημα ηλεκτρόλυσης, χωρητικότητας 1,2 MW, επιτρέπει την παραγωγή περίπου 500 κιλών υδρογόνου την ημέρα χωρίς απελευθέρωση CO₂. Αυτό αντιστοιχεί σε ικανότητα επαναφόρτισης 1.000 οχημάτων υδρογόνου ετησίως. Προμηθεύοντας ισχύ από ανεμογεννήτριες, το σύστημα ηλεκτρόλυσης PEM μπορεί οικονομικά να μετατρέψει την αιολική ενέργεια σε υδρογόνο και οξυγόνο. Στη συνέχεια, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί ή να μεταφερθεί εύκολα στους πελάτες της Liquide.[26]



Εικόνα 2.10: «Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Hobro, Denmark»[26]

2.5.4 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου στην Αυστραλία

Το Hydrogen Park South Australia αξίας 14,5 εκατομμυρίων δολαρίων είναι πλέον επίσημα ανοιχτό και συνδυάζει ανανεώσιμο υδρογόνο σε μέρος του δικτύου διανομής φυσικού αερίου στην Adelaide. Η εγκατάσταση ανήκει στο Australian Gas Networks (AGN) και βρίσκεται νότια της Adelaide στην περιοχή Tonsley. Στο HyPSA υπάρχει ένα σύστημα ηλεκτρόλυσης τύπου PEM και ισχύος 1.25MW που χρησιμοποιεί ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια (ηλιακή και αιολική) για να χωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η AGN θα συνδυάσει περίπου το 5 % του ανανεώσιμου υδρογόνου στο υπάρχον δίκτυο διανομής φυσικού αερίου για να παραδώσει ένα αέριο μίγμα σε περισσότερα από 700 σπίτια σε μέρη του προαστίου της Αδελαΐδας, το Mitchell Park. Το HyPSA είναι ικανή να παράγει περίπου 175 τόνους υδρογόνου ετησίως, ίση με τη συνολική χρήση αερίου περίπου 1.500 κατοικιών της Νότιας Αυστραλίας. Η καινοτομία που λαμβάνει χώρα στην HyP SA είναι ένα παράδειγμα της αυστραλιανής κυβέρνησής τις επενδύσεις σε υποδομές υδρογόνου και την ενσωμάτωση υδρογόνου στο ενεργειακό σύστημα της Αυστραλίας.[27]



Εικόνα 2.11: «Hydrogen Park South Australia»[28]

2.5.5 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου από την Siemens στη Δυτική Δανία

Σύστημα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου αναπτύσσεται στη Δυτική Δανία από την Siemens Gamesa. Το έργο συνδέει ένα σύστημα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με μια υπάρχουσα χερσαία τουρμπίνα 3 MW, με τη δυνατότητα να λειτουργήσει το σύστημα σε «νησιωτική λειτουργία», χωρίς καμία τροφοδοσία από το υπάρχον δίκτυο. Στο πλαίσιο αυτού του έργου, η Siemens Gamesa συνεργάστηκε με τη δανική εταιρεία Everfuel για να διανέμει 100% την παραγωγή υδρογόνου από το έργο για ανεφοδιασμό ταξί σε όλη τη χώρα. Μόλις τεθεί σε πλήρη λειτουργία, το έργο θα παράγει αρκετό υδρογόνο για να τροφοδοτεί περίπου 50-70 ταξί ημερησίως. Επιπλέον, το Brande Hydrogen θα παρέχει μια σαφή κατανόηση της ενσωμάτωσης του ηλεκτρολύτη με μια μεταβλητή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και την αποτελεσματικότητα του συστήματος ηλεκτρολυτών με την πάροδο του χρόνου. Η κυβέρνηση της Δανίας έχει ορίσει το έργο Brande Hydrogen της Siemens Gamesa ως επίσημη ρυθμιστική ζώνη ενεργειακών δοκιμών, μια μοναδική άδεια στην Ευρώπη. Αυτή η άδεια εξαιρεί τη Siemens Gamesa από ορισμένους κανονισμούς στον τομέα της ενέργειας στη Δανία. Αυτή η επιχορήγηση μας φέρνει πιο κοντά στην επίλυση μιας από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στη μετάβαση στην πράσινη ενέργεια. Το έργο

Brande Hydrogen θα αποδείξει ότι το πράσινο υδρογόνο μπορεί να παραχθεί χωρίς να χρησιμοποιηθεί καμία ενέργεια από το υπάρχον δίκτυο και χρησιμεύει ως βασικό εγχείρημα για την πραγματοποίηση μεγάλης κλίμακας, οικονομικά αποδοτικής παραγωγής υδρογόνου.[29]



Εικόνα 2.12: « Brande Hydrogen της Siemens Gamesa»[30]

2.5.6 Μελλοντικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου στο Infineon's Villach της Αυστρίας από την Linde

Σύστημα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου θα κατασκευαστεί στο Infineon's Villach στην Αυστρία από την εταιρεία Linde. Η Linde υπέγραψε μακροπρόθεσμη συμφωνία με την Infineon Technologies για την παραγωγή και αποθήκευση πράσινου υδρογόνου υψηλής καθαρότητας. Σύμφωνα με τη σύμβαση, η Linde θα κατασκευάσει, θα κατέχει και θα λειτουργεί μια μονάδα ηλεκτρόλυσης 2 MW. Το εργοστάσιο θα παράγει πράσινο υδρογόνο χρησιμοποιώντας την τεχνολογία Proton Exchange Membrane (PEM) από την ITM Power, η Linde θα είναι επικεφαλής για την εκπλήρωση των αυστηρών προδιαγραφών που απαιτούνται στη διαδικασία κατασκευής της μονάδας. Η χρήση αυτού του πράσινου υδρογόνου υψηλής καθαρότητας είναι μέρος των σχεδίων της Infineon για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στο Villach. Οι νέες εγκαταστάσεις της Linde αναμένεται να ξεκινήσουν το 2022.[31]



Εικόνα 2.13: «Project of Linde»[31]

2.5.7 Μελλοντικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου στην επαρχία Al Wusta στην Αραβική Θάλασσα

Σύστημα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου θα κατασκευαστεί σταδιακά (ξεκινώντας το 2028) στην επαρχία Al Wusta στην Αραβική Θάλασσα με στόχο να είναι σε πλήρη χωρητικότητα έως το 2038 και θα τροφοδοτείται από 25 GW αιολικής και ηλιακής ενέργειας. Το έργο αξίας 30 δις δολαρίων περιλαμβάνει την κρατική εταιρεία πετρελαίου και φυσικού αερίου OQ, την εταιρεία ανάπτυξης συστημάτων παραγωγής υδρογόνου InterContinental Energy και τον ενεργειακό επενδυτή Enertech από το Κουβέιτ. Η εγκατάσταση στοχεύει στην παραγωγή 1,8 εκατομμυρίων τόνων πράσινου υδρογόνου και έως 10 εκατομμυρίων τόνων πράσινης αμμωνίας ετησίως. Το Ομάν στηρίζεται σήμερα σε μεγάλο βαθμό στα ορυκτά καύσιμα, παράγοντας έως και το 85% του ΑΕΠ του από πετρέλαιο και φυσικό αέριο, αλλά τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων ελαττώνονται και γίνονται όλο και πιο δαπανηρά για εξαγωγή. Τον Δεκέμβριο του 2020, η χώρα δημοσίευσε τη στρατηγική της για το Ομάν Vision 2040, ένα σχέδιο για τη διαφοροποίηση της οικονομίας μακριά από τα ορυκτά καύσιμα και την αύξηση των επενδύσεων σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.[32]

2.5.8 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου "Energienpark" στο Μάιντς της Γερμανίας

Σύστημα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου "Energienpark" στο Μάιντς της Γερμανίας. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει μονάδα ηλεκτρόλυσης υψηλής πίεσης PEM, η οποία είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για υψηλή πυκνότητα ρεύματος και έχει γρήγορη απόκριση σε απότομες αυξήσεις της παραγωγής ενέργειας από τις αιολικές και τις ηλιακές πηγές. Στο "Energienpark Mainz", θα λειτουργούν τρεις μονάδες ηλεκτρόλυσης τύπου PEM της Siemens με μέγιστη απόδοση έως 2.1 MW ο καθένας και θα μετατρέπει το πλεόνασμα ηλεκτρικής ενέργειας από τα αιολικά πάρκα σε υδρογόνο. Με αυτόν τον τρόπο, θα είναι δυνατή η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Αυτό θα δώσει την δυνατότητα στις ανανεώσιμες πηγές να αξιοποιηθούν πιο ευέλικτα και στη συνέχεια να καλύψουν τις κυμαινόμενες απαιτήσεις των καταναλωτών ενέργειας. Το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον ανεφοδιασμό των αυτοκινήτων με κυψέλες καυσίμου έχοντας το "Energienpark Mainz" τη δυνατότητα να παράγει υδρογόνο για περίπου 2.000 αυτοκίνητα με κυψέλες καυσίμου.[33]



Εικόνα 2.14: «Energienpark Mainz»[33]

Παρακάτω παρατίθεται ένα πίνακας με τα βασικά χαρακτηριστικά των διαφόρων συστημάτων παραγωγής υδρογόνου.

Πίνακας 2.1: «Χαρακτηριστικά απο τις μονάδες ηλεκτρόλυσης νερού»

	Ισχύς μονάδων Ηλεκτρόλυσης	Τύπος Ηλεκτρόλυσης	Παραγωγή H ₂	Ισχύς ΑΠΕ
Fukushima Hydrogen Energy Research Field	10 MW	Αλκαλική	1.200 Nm ³ H ₂ / ώρα	20 MW
Project of Air Liquid Bécancour	20MW	PEM	8.2 tonnes/day	
Project of Air Liquid Hobro(pilot unit)	1.2MW	PEM	500kg/day	
Hydrogen Park South Australia	1.25MW	PEM	170 tonnes/year	
Brande Hydrogen of Siemens Gamesa	3MW	Αλκαλική		
Project of Linde(Austria)	2MW	PEM	800kg/day	
Project of Air Products (future plan)			1.8000000 tonnes/year(target)	25 GW
Energiepark Mainz	6.3MW	PEM	200 tonnes/year	8MW

3.Ανάλυση Μαθηματικού Μοντέλου

3.1 Σκοπός Κεφαλαίου

Το κεφάλαιο αυτό έχει ως σκοπό να περιγράψει ένα δυναμικό μοντέλο για μία μονάδα ηλεκτρόλυσης PEM που βασίζεται στη διατήρηση της ισορροπίας στην άνοδο και στην κάθοδο. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό του μοντέλου είναι ότι περιλαμβάνει την περιεκτικότητα σε νερό, την ηλεκτρο-ωσμωτική αντίσταση και την διάχυση λόγω της μεμβράνης. Στο μοντέλο θεωρείται ότι ο ηλεκτρολύτης PEM έχει τέσσερα βασικά στοιχεία: α) άνοδος, β) κάθοδος, γ) μεμβράνη και δ) βοηθητική τάση. Κάθε στοιχείο έχει δυναμική και αλληλεπίδραση με τα άλλα. Το μοντέλο που θα αναπτυχθεί παρακάτω είναι κατάλληλο για τον έλεγχο πιθανής στρατηγικής που θα εξασφαλίσει αποτελεσματική και αξιόπιστη λειτουργία του ηλεκτρολύτη PEM, έχοντας την καταλληλότητα αυτό το σύστημα να υποστηριχθεί από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας(κυρίως ηλιακή και αιολική) .

3.2 Μοντελοποίηση και Αρχικοποίηση Παραμέτρων και Σταθερών

Για την αναλυτική παρουσίαση του μοντέλου παρουσιάζονται οι 4 βασικές εξισώσεις που περιγράφουν την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης PEM electrolyzer όπως και οι σταθερές και οι κατάλληλες τιμές για την λειτουργία του PEM[34]:

1. Οξυγόνο(anode)

$$d(NO_2)/dt=d(ConO_2*V_a)/dt=FO_{2ai}-FO_{2ao}+O_2g=$$

$$=Q_{total}*ConO_{2ai}-Q_{total}*ConO_{2ao}+(\frac{n*I}{4*F})*nf \Leftrightarrow$$

$$d(ConO_2)/dt = -(\frac{Q_{total}}{V_a})*ConO_{2ao}+(\frac{n*I}{4*F})*nf/V_a$$

- Τα FO_{2ai} , FO_{2ao} , FH_2Oao (mol/s) είναι οι ροές των mol στην είσοδο και στην έξοδο αντίστοιχα για το Οξυγόνο και το νερό.
- Η ογκομετρική ροή είναι ίδια στην άνοδο και στην κάθοδο (παραδοχή),. $Q_{total}=\frac{(NO_2+Nh_2oa+NH_2+)*R*T_{el}}{Pa_0}$
- Η αρχική πίεση λειτουργίας του συστήματος Pa_0 είναι 101300 Pa.
- Δεν υπάρχει συγκέντρωση Οξυγόνου στην είσοδο του συστήματος. ($ConO_{2ai}=0$)
- Ο όγκος ανόδου(electrode) είναι $V_a=1\text{ m}^3$
- Η παραγωγή του Οξυγόνου υπολογίζεται από τον τύπο του Faraday:

$$(\frac{n*I}{4*F}) *nf$$

- Ο ηλεκτρολύτης PEM αποτελείται από 20 κελιά $n=20\text{ cells}$
- Η ένταση λειτουργίας του ρεύματος είναι $I=150\text{ A}$

- Η σταθερά Faraday είναι 96485 C/mol
- Η απόδοση Faraday(η_f) είναι 99% το οποίο βγαίνει από τον τύπο $\eta = \frac{i - i_{loss}}{i}$ η απώλεια i_{loss} ισούται με 1% της έντασης λειτουργίας του συστήματος(I) κατά παραδοχή.

2. Νερό(anode)

$$d(NH_2O_a)/dt = d(Con H_2O_a * V_a)/dt = FH_2O_{ai} - FH_2O_{ao} - FH_2O_{eod} - FH_2O_d = FH_2O_{ai} - (Q_{total} * ConH_2O_{ao}) - (n_d * (\frac{i}{F}) * M_{H_2O} * A * n) - (D_w * (\frac{C_{wc} - C_{wa}}{tm}) * M_{H_2O} * A * n) \Leftrightarrow$$

$$d(Con H_2O_a)/dt = \frac{FH_2O_{ai}}{V_a} - (\frac{Q_{total}}{V_a}) * ConH_2O_{ao} - ((n_d * (\frac{i}{F}) * M_{H_2O} * A * n) - (D_w * (\frac{C_{wc} - C_{wa}}{tm}) * M_{H_2O} * A * n)) / V_a$$

- Αρχικοποίηση του ρυθμού στο νερό της ανόδου $FH_2O_{ai} = 50$ (mol/s)
- Η ογκομετρική ροή είναι ίδια στην άνοδο και στην κάθοδο.

$$Q_{total} = \frac{(NO_2 + NH_2O_a + NH_2 + NH_2) * R * T_{el}}{P_{a0}}$$
- Η αρχική πίεση λειτουργίας του συστήματος P_{a0} είναι 101300 Pa.
- Ένας σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς νερού είναι η ηλεκτρο-ωσμωτική αντίσταση που προκύπτει από τη στιγμή που τα κατιόντα H^+ μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης έλκουν μόρια νερού μαζί τους.
- Ο συντελεστής ηλεκτρο-ωσμωτικής αντίστασης (n_d) εκφράζεται $n_d = 0.0029 * \lambda_m^2 + 0.05 * \lambda_m - 3.4 * 10^{-19}$ όπου ο όρος $\lambda_m = 4.5$ είναι ο βαθμός ύγρανσης της μεμβράνης και προσδιορίζεται ως τον μέσο όρο του λ της ανόδου και καθόδου αντίστοιχα. ($\lambda_{anode} = 2$, $\lambda_{cathode} = 7$)
- Ο όγκος ανόδου(electrode) είναι $V_a = 1 \text{ m}^3$
- Ο ηλεκτρολύτης PEM αποτελείται 20 κελιά $n = 20$ cells
- Το μοριακό βάρος του νερού(M_{H_2O}) είναι 18
- Το Εμβαδόν $A = 0,05 \text{ m}^2$
- Η μέγιστη επιτρεπόμενη ένταση $i_{area} = \frac{I}{A}$
- Μικρή ποσότητα νερού μεταφέρεται μέσω του PEM και λόγω διάχυσης το οποίο προκαλείται από την διαφορά σε συγκέντρωση νερού και στα δύο άκρα της μεμβράνης. Ο ρυθμός μεταφοράς του νερού λόγω διάχυσης υπολογίζεται με την ενσωμάτωση του 1ου νόμου διάχυσης του Fick μεταξύ των δυο επιφανειών της μεμβράνης και προκύπτει ο παραπάνω τύπος στην διαφορική εξίσωση τόσο στο νερό στην άνοδο όσο και στο νερό στην κάθοδο.
- Ο συντελεστής m διάχυσης του νερού εκφράζεται $D_w = D_{\lambda} e^{(2416 * (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{el}}))}$ με την θερμοκρασία λειτουργίας του electrolyzer T_{el} να ισούται με 300K και όπου το

Διαισούται με $1.25 \cdot 10^{-10}$ το οποίο προκύπτει από τον όρο λ_m (το μέσο όρο των λ_{anod} και λ_{cath}).

- Το πάχος της μεμβράνης (t_m) είναι 0.0051 cm
- Η συγκέντρωση του νερού στην επιφάνεια της μεμβράνης για την άνοδο και αντίστοιχα για την κάθοδο είναι: $C_{wc} = \frac{\rho_m}{M_m} \lambda_{cathode}$ $C_{wa} = \frac{\rho_m}{M_m} \lambda_{anode}$ με την πυκνότητα (ρ_m) και το μοριακό βάρος της μεμβράνης (M_m) είναι 1.93 kg/m³ και 550.

3. Υδρογόνο(cathode)

$$d(NH_2)/dt = d(Con H_2 * V_c)/dt = FH_2ci - FH_2co + H_2g = \\ = Q_{total} * ConH_2ai - Q_{total} * ConH_2ao + \left(\frac{n \cdot I}{2 \cdot F}\right) * nf \Leftrightarrow$$

$$d(ConH_2)/dt = -\left(\frac{Q_{total}}{V_c}\right) * ConOH_2ao + \left(\frac{n \cdot I}{2 \cdot F}\right) * nf / V_c$$

- Δεν υπάρχει συγκέντρωση Υδρογόνου στην είσοδο του συστήματος. ($ConH_2ci=0$)
- Η αρχική πίεση λειτουργίας του συστήματος Pa_0 είναι 101300 Pa
- Η ογκομετρική ροή είναι ίδια στην άνοδο και στην κάθοδο εν μέσω της μεμβράνης. $Q_{total} = \frac{(NO_2 + Nh_2oa + NH_2)}{Pa} * R * Tel$
- Η παραγωγή του Υδρογόνου υπολογίζεται από τον τύπο

$$\left(\frac{n \cdot I}{2 \cdot F}\right) * nf$$

- Ο όγκος καθόδου(electrode) είναι $V_c = 1 \text{ m}^3$
- Ο ηλεκτρολύτης PEM αποτελείται από 20 κυψέλες $n=20$ cells
- Η ένταση λειτουργίας του ρεύματος είναι $I=150 \text{ A}$
- Η σταθερά Faraday είναι 96485 C/mol
- Η απόδοση Faraday(nf) είναι 99% το οποίο βγαίνει από τον τύπο $i = \frac{i - i_{loss}}{i}$ η απώλεια i_{loss} ισούται με 1% της έντασης λειτουργίας του συστήματος(I)

4. Νερό(cathode)

$$d(NH_2O_c)/dt = d(Con H_2O_c * V_c)/dt = FH_2Oci - FH_2Oco + FH_2Oeod + FH_2Od = \\ = FH_2Oci - (Q_{total} * ConH_2Oco) + (n_d * \left(\frac{I}{F}\right) * M_{H_2O} * A * n) +$$

$$+ (D_w * \left(\frac{C_{wc} - C_{wa}}{t_m}\right) * M_{H_2O} * A * n) \Leftrightarrow$$

$$d(Con H_2O_c)/dt = -\left(\frac{Q_{total}}{V_c}\right) * ConH_2Oco + \\ + \left((n_d * \left(\frac{I}{F}\right) * M_{H_2O} * A * n) + (D_w * \left(\frac{C_{wc} - C_{wa}}{t_m}\right) * M_{H_2O} * A * n)\right) / V_c$$

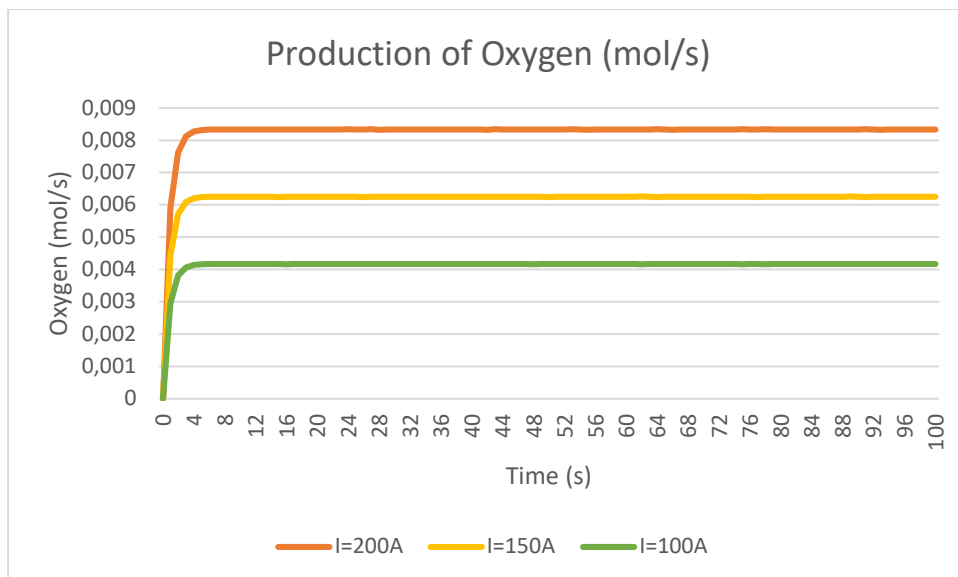
- Στην κάθοδο δεν υπάρχει συγκέντρωση νερού για είσοδο του συστήματος. ($ConH_2Oci=0$)

- Η ογκομετρική ροή είναι ίδια στην άνοδο και στην κάθοδο εν μέσω της μεμβράνης, $Q_{total} = \frac{(NO_2 + N_2O + NH_3 + H_2O) \cdot R \cdot T_{el}}{P_a}$
- Η αρχική πίεση λειτουργίας του συστήματος P_{a0} είναι 101300 Pa.
- Ένας σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς νερού είναι η ηλεκτρο-ωσμωτική αντίσταση που προκύπτει από τη στιγμή που τα κατιόντα H^+ μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης έλκουν μόρια νερού μαζί τους.
- Ο συντελεστής ηλεκτρο-ωσμωτικής αντίστασης (n_d) εκφράζεται $n_d = 0.0029 \cdot \lambda_m^2 + 0.05 \cdot \lambda_m - 3.4 \cdot 10^{-19}$ όπου ο όρος $\lambda_m = 4.5$ είναι ο βαθμός υγρανσης της μεμβράνης που αποτελεί ο μέσος όρος του λ της ανόδου και καθόδου αντίστοιχα. ($\lambda_{anode} = 2$, $\lambda_{cathode} = 7$)
- Ο όγκος καθόδου (electrode) είναι $V_c = 1 \text{ m}^3$
- Ο ηλεκτρολύτης PEM αποτελείται 20 κυψέλες $n = 20$ cells
- Το μοριακό βάρος του νερού (M_{H_2O}) είναι 18
- Το Εμβαδόν $A = 0,05 \text{ m}^2$
- Η μέγιστη επιτρεπόμενη ένταση $i_{area} = \frac{I}{A}$
- Μικρή ποσότητα νερού μεταφέρεται μέσω του PEM και λόγω διάχυσης το οποίο προκαλείται από την διαφορά σε συγκέντρωση νερού και στα δύο άκρα της μεμβράνης. Ο ρυθμός μεταφοράς του νερού λόγω διάχυσης υπολογίζεται με την ενσωμάτωση του 1ου νόμου διάχυσης του Fick μεταξύ των δυο επιφανειών της μεμβράνης και προκύπτει ο παραπάνω τύπος στην διαφορική εξίσωση τόσο στο νερό στην άνοδο όσο και στο νερό στην κάθοδο.
- Ο συντελεστής D_w διάχυσης του νερού εκφράζεται $D_w = D_{\lambda} e^{(2416 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{el}}))}$ με την θερμοκρασία λειτουργίας του electrolyzer T_{el} να ισούται με 300K και όπου το D_{λ} ισούται με $1.25 \cdot 10^{-10}$ το οποίο προκύπτει από τον όρο λ_m (το μέσο όρο των λ_{anod} και λ_{cath}).
- Το πάχος της μεμβράνης (t_m) είναι 0.0051 cm
- Η συγκέντρωση του νερού στην επιφάνεια της μεμβράνης για την άνοδο και αντίστοιχα για την κάθοδο είναι: $C_{wc} = \frac{\rho_m}{M_m} \lambda_{cathode}$ $C_{wa} = \frac{\rho_m}{M_m} \lambda_{anode}$ με την πυκνότητα (ρ_m) και το μοριακό βάρος της μεμβράνης (M_m) είναι 1.93 kg/m³ και 550.

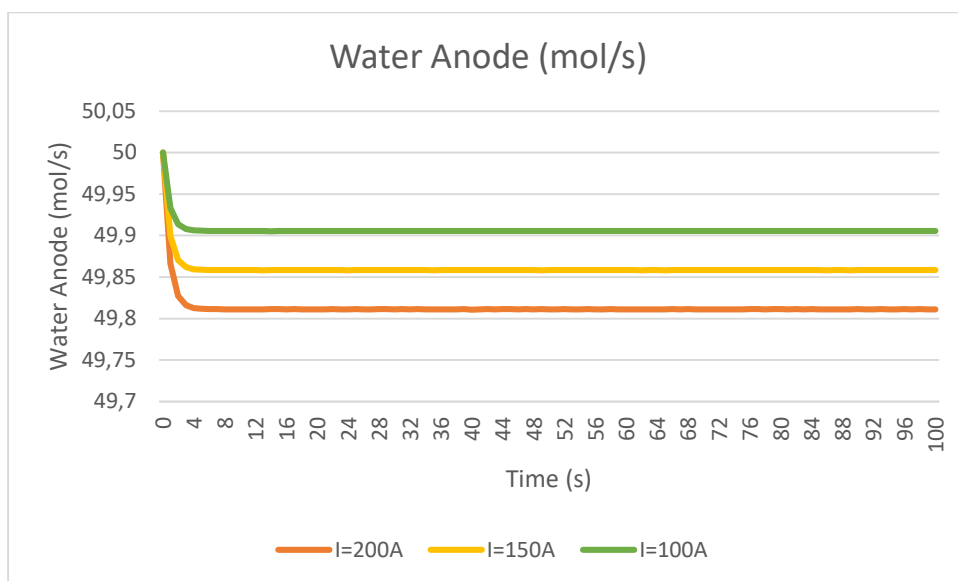
3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων για τα τρία σενάρια της μοντελοποίησης

Τα μαθηματικά δεδομένα που διατυπώθηκαν ανωτέρω ορίστηκαν στο προγραμματιστικό περιβάλλον της MATLAB καθώς η συγκεκριμένη γλώσσα προγραμματισμού είναι κατάλληλη για την αντιμετώπιση προβλημάτων προσομοίωσης. Στην συγκεκριμένη ενότητα θα παρουσιαστεί το μοντέλο της ηλεκτρόλυσης για 3 διαφορετικές τιμές στην ένταση του ρεύματος ($I = 100, 150, 200 \text{ A}$). Αυτό θα πραγματοποιηθεί με την χρήση των τριών γραφικών παραστάσεων που εξήχθησαν από κάθε τιμή στην ένταση του ρεύματος. Ουσιαστικά, στις 3 τιμές του

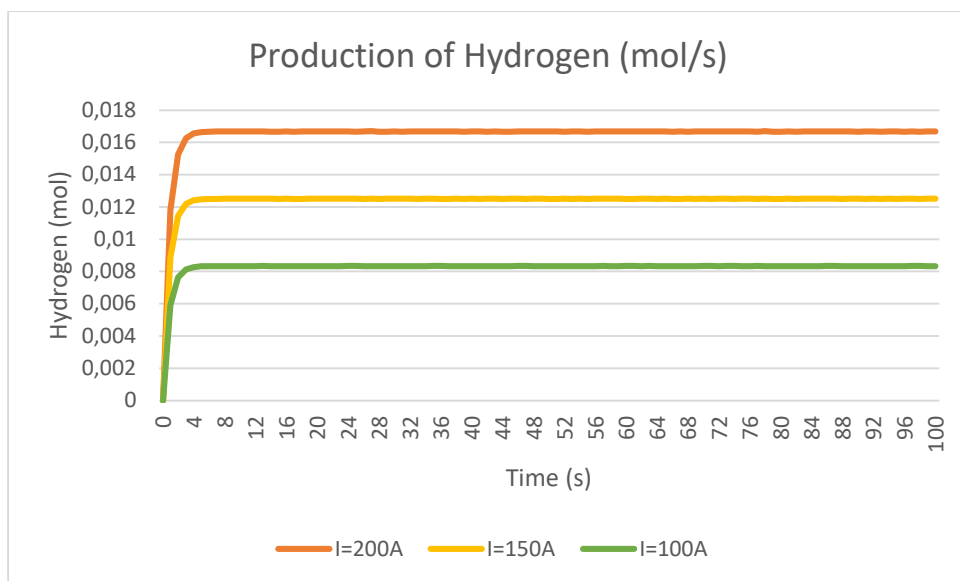
ρεύματος για το μοντέλο θα απεικονιστούν 4 γραφήματα ο οριζόντιος άξονας θα αναφέρεται στο χρόνο προσομοίωσης ,ενώ ο κάθετος άξονας θα παρουσιάζει την παραγωγή σε οξυγόνο, το νερό στη άνοδο, την παραγωγή σε υδρογόνο και το νερό στην κάθοδο. Ο χρόνος προσομοίωσης επιλέχτηκε να είναι 100 δευτερόλεπτα. Για την αποδοτικότερη σύγκριση των σεναρίων ($I=100,150,200A$) έγινε η μεταφορά των 4 διαγραμμάτων (Εικόνες 3.1,3.2,3.3,3.4), μέσω του excel.



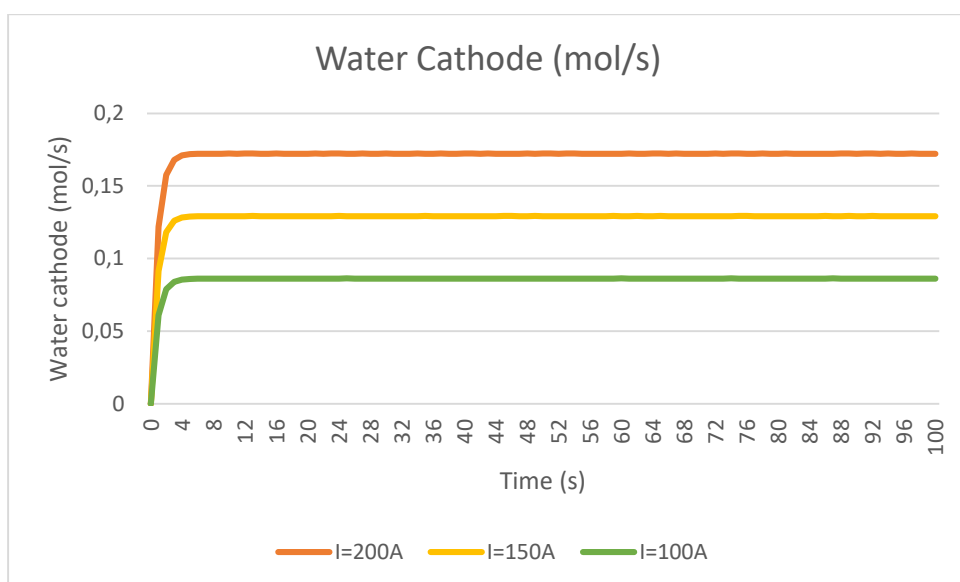
Εικόνα 3.1: «Ρυθμός παραγωγής οξυγόνου σε Mol/s»



Εικόνα 3.2: «Ρυθμός «κατανάλωσης» νερού στην άνοδο σε Mol/s»



Εικόνα 3.3: «Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου σε Mol/s στην κάθοδο»



Εικόνα 3.4: «Ρυθμός διάχυσης νερού στην κάθοδο σε mol/s»

Καθώς παρατηρούμε τα διαγράμματα της Matlab για τις 3 τιμές της έντασης του ρεύματος ($I_1=100A$, $I_2=150A$, $I_3=200A$) αντλούμε την πληροφορία ότι το σύστημα όσο περισσότερο ρεύμα του δώσεις, τόσο περισσότερο οξυγόνο(mol/s) και υδρογόνου(mol/s) θα παράγει, έχοντας και στα 3 σενάρια την ίδια απόδοση Faraday ($\eta_f=99\%$). Με μεγαλύτερες τιμές του ρεύματος παρατηρούμε επίσης ότι μεταφέρεται περισσότερο νερό (mol/s) στην κάθοδο και αντίστοιχα καταναλώνεται περισσότερο στην άνοδο. Τα παραπάνω διαγράμματα αποτελούν επαλήθευση της αντίδρασης της διάσπασης του νερού, έχοντας διπλάσια παραγωγή υδρογόνου σε σύγκριση με το οξυγόνο.

4.Ανάπτυξη ελεγκτών

4.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο 4 θα παρουσιαστεί το σύστημα της PEM ηλεκτρόλυσης σε κλειστό βρόχο (παρουσία ελεγκτή) για παραγωγή υδρογόνου. Η μετατροπή θα εφαρμοστεί μέσα από την ανάπτυξη τριών ελεγκτών με την μεθοδολογία Ziegler-Nichols (δεν θα παρουσιαστεί αναλυτικά) που θα εστιάζουν στον έλεγχο και στην ρύθμιση του παραγόμενου υδρογόνου από την PEM ηλεκτρόλυση. Μέσα από την ένταση του ρεύματος που εφαρμόζεται στα κελιά της PEM ηλεκτρόλυσης πετυχαίνουμε τον έλεγχο και την ρύθμιση του υδρογόνου. Ουσιαστικά οι ελεγκτές στοχεύουν στην κάλυψη του ανάλογου σήματος αναφοράς που έχει δοθεί ως ζητούμενο (παραγόμενο υδρογόνο). Με την διαταραχή του συστήματος να είναι η απόδοση Faraday που σχετίζεται με τις απώλειες στην ένταση του ρεύματος.

Ο σκοπός του κεφαλαίου είναι ο σχεδιασμός κάποιων σεναρίων όπου θα δοκιμαστούν οι ελεγκτές, προσομοιώνοντας αυτά τα σενάρια στο περιβάλλον της MATLAB για το σύστημα κλειστού βρόγχου της PEM electrolysis. Τα σενάρια που θα αναπτυχθούν είναι τα εξής:

- **Σενάριο 1:** Σταθερό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή (απλή βηματική μορφή)
- **Σενάριο 2:** Σταθερό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή (σύνθετη βηματική μορφή)
- **Σενάριο 3:** Μεταβλητό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή (απλή βηματική μορφή)
- **Σενάριο 4:** Μεταβλητό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή (σύνθετη βηματική μορφή)

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης θα παρουσιαστούν μέσω κάποιων διαγραμμάτων που θα περιγράφουν την πορεία της PEM ηλεκτρόλυσης στις διάφορες διαταραχές και την ταχύτητα σύγκλισης προσεγγίζοντας την επιθυμητή τιμή αναφοράς. Όπως επίσης θα απεικονίζεται και η πορεία του σφάλματος από την αρχή της προσομοίωσης μέχρι την ελαχιστοποίησης του ή το βέλτιστο σενάριο που αποτελεί ο μηδενισμός του. Εν κατακλείδι θα πραγματοποιηθεί και σύγκριση των 3 ελεγκτών για κάθε σενάριο ξεχωριστά.

Τα διαγράμματα που θα παρουσιαστούν είναι τα εξής :

- **Διάγραμμα απόκρισης του συστήματος της PEM ηλεκτρόλυσης στο παραγόμενο υδρογόνο:** Σε αυτό το διάγραμμα περιγράφεται η απόκριση τους συστήματος ως προς το επιθυμητό επίπεδο του παραγόμενου υδρογόνου. Θα περιέχει τρεις γραφικές παραστάσεις όπου κάθε γραφική παράσταση θα απεικονίζει τον κάθε ελεγκτή που εφαρμόζεται στο σύστημα. Ο κάθετος άξονας θα περιγράφει το παραγόμενο υδρογόνο (H_2) ενώ ο οριζόντιος άξονας θα περιγράφει τον χρόνο που πραγματοποιείται η προσομοίωση.
- **Διάγραμμα πορείας της ισχύος(power) του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης:** Στο διάγραμμα αυτό θα παρουσιάζεται η ισχύς του συστήματος για κάθε ελεγκτή

σε κάθε σενάριο σε συνάρτηση με τον χρόνο της προσομοίωσης. Ο κάθετος άξονας θα περιγράφει την ισχύ ενώ ο οριζόντιος άξονας θα περιγράφει τον χρόνο.

- **Διάγραμμα πορείας σφάλματος:** Θα απεικονίζεται η πορεία του σφάλματος ($error = y_{sp} - y$) η οποία αναφέρεται στην διαφορά του σημείου αναφοράς (επιθυμητού υδρογόνου) και της εξόδου του συστήματος ΡΕΜ (παραγόμενο υδρογόνο). Ο κάθετος άξονας θα περιγράφει την τιμή του σφάλματος ενώ ο οριζόντιος άξονας θα περιγράφει τον χρόνο προσομοίωσης.

4.2 Ανάπτυξη ελεγκτών με την μεθοδολογία Ziegler-Nichols

Οι τρεις ελεγκτές που θα χρησιμοποιηθούν με την συγκεκριμένη μέθοδο είναι οι εξής:

1. Ο αναλογικός ελεγκτής P
2. Ο αναλογικός-ολοκληρωτικός ελεγκτής PI
3. Ο αναλογικός-ολοκληρωτικός-διαφορικός ελεγκτής PID

Οι τρεις όροι P,I,D αφορούν τα εξής δεδομένα:

- Ο όρος **P(αναλογικός)** σχετίζεται με την τρέχουσα τιμή του σφάλματος και παράγει αντίστοιχο σήμα εξόδου
- Ο όρος **I(ολοκληρωτικός)** αφορά τις προηγούμενες τιμές σφάλματος δηλαδή σχετίζεται με το σφάλμα του παρελθόντος. Το σήμα εξόδου αφορά τόσο το μέγεθος του σφάλματος όσο και την διάρκεια του.
- Ο όρος **D(διαφορικός)** σχετίζεται με την πρόβλεψη του σφάλματος στο μέλλον. Έχοντας ως δεδομένο το ρυθμό μεταβολής το σφάλματος και στόχο την ελαχιστοποίηση αυτού του ρυθμού.

Για την ανάπτυξη των παραπάνω ελεγκτών χρειάζονται το κρίσιμο κέρδος και το κρίσιμο πλάτος. ($K_{cr}=100, P_{cr}=150$)

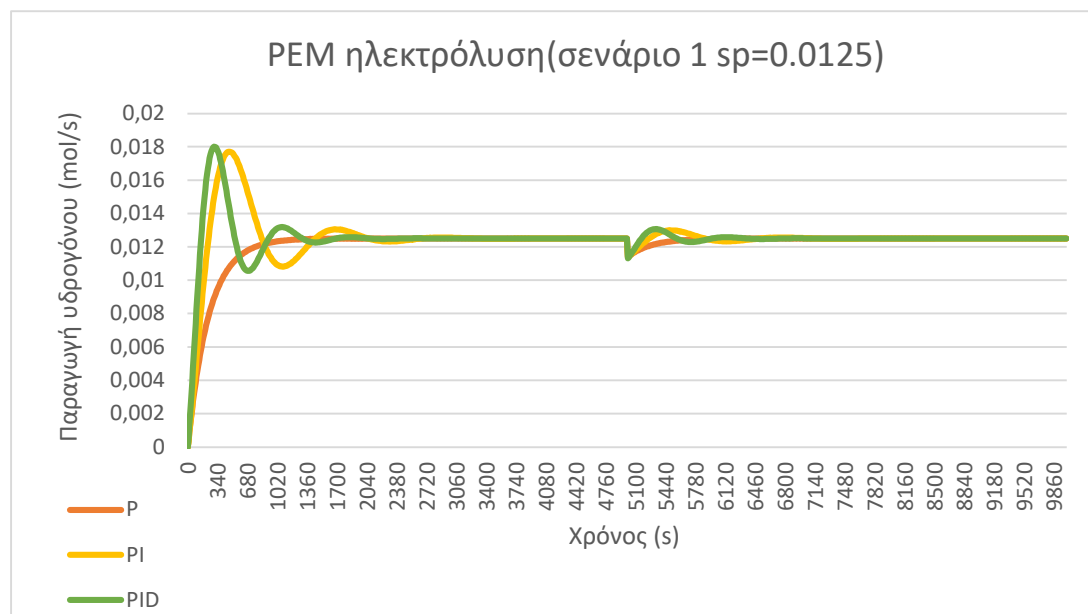
Πίνακας 4.1: «Μέθοδος Ziegler-Nichols»

Ελεγκτής	K_c	T_i	T_d
P	$0.5 * K_{cr}$	-	-
PI	$0.45 * K_{cr}$	$(1/1.2) * P_{cr}$	-
PID	$0.6 * K_{cr}$	$0.5 * P_{cr}$	$0.125 * P_{cr}$

4.3 Σενάριο 1: Σταθερό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή(απλή βηματική μορφή)

Στο παρόν σενάριο, εφαρμόστηκε μια σχετικά απλής μορφής διαταραχή. Η διαταραχή είναι βηματικής μορφής και ουσιαστικά αποτελείται από μια διαταραχή στα «5000» δευτερόλεπτα, έχοντας χαμηλότερη απόδοση Faraday στο σύστημα από το 99% στο 90%. Επιπλέον αυτό το σενάριο σχεδιάστηκε με επιλογή σταθερού σημείου αναφοράς. Συγκεκριμένα ξεκινάει η διαδικασία της PEM ηλεκτρόλυσης και θα πρέπει να βρεθεί ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου έπειτα από ένα χρονικό διάστημα στο σημείο αναφοράς που είναι ορισμένο.

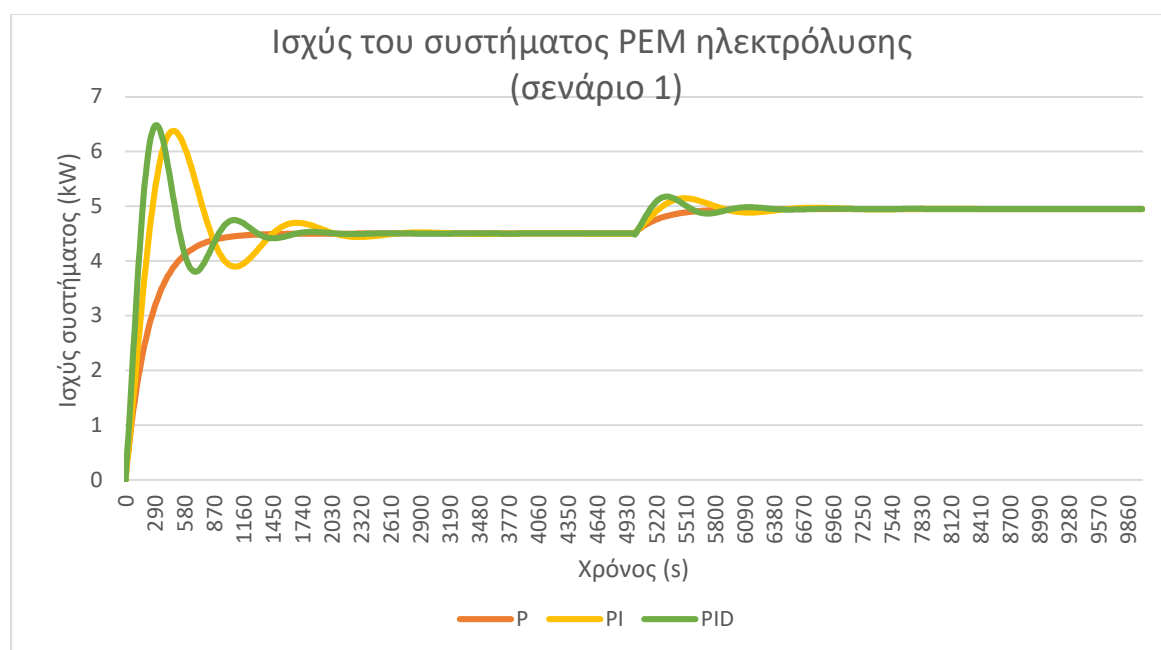
Έπειτα, η συγκεκριμένη διαταραχή πραγματοποιήθηκε για το σύστημα κλειστού βρόγχου της PEM ηλεκτρόλυσης το οποίο περιείχε και διαφορετικό ελεγκτή, παρουσιάζοντας την απόκριση του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης αλλά και την πορεία τόσο της ισχύος του συστήματος όσο και του σφάλματος. Με στόχο κάθε ελεγκτή να είναι η εξάλειψη της διαταραχής(απόδοση Faraday) και η σύγκλιση του σήματος εξόδου προς το σήμα αναφοράς με κατάλληλες ρυθμίσεις στο σύστημα της PEM ηλεκτρόλυσης δηλαδή κατά συνέπεια στην ένταση του ρεύματος που διέπει το σύστημα. Στις γραφικές παραστάσεις της απόκρισης του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης, της ισχύος του συστήματος όσο και της πορείας του σφάλματος για το σενάριο 1 επιλέχθηκε να απεικονιστούν τα 10000 δευτερόλεπτα όπου υπάρχουν οι διαταραχές και αντιδράσεις των ελεγκτών σε αυτές.



Σχήμα 4.1: «Απόκριση συστήματος στην διαταραχή του πρώτου σεναρίου»

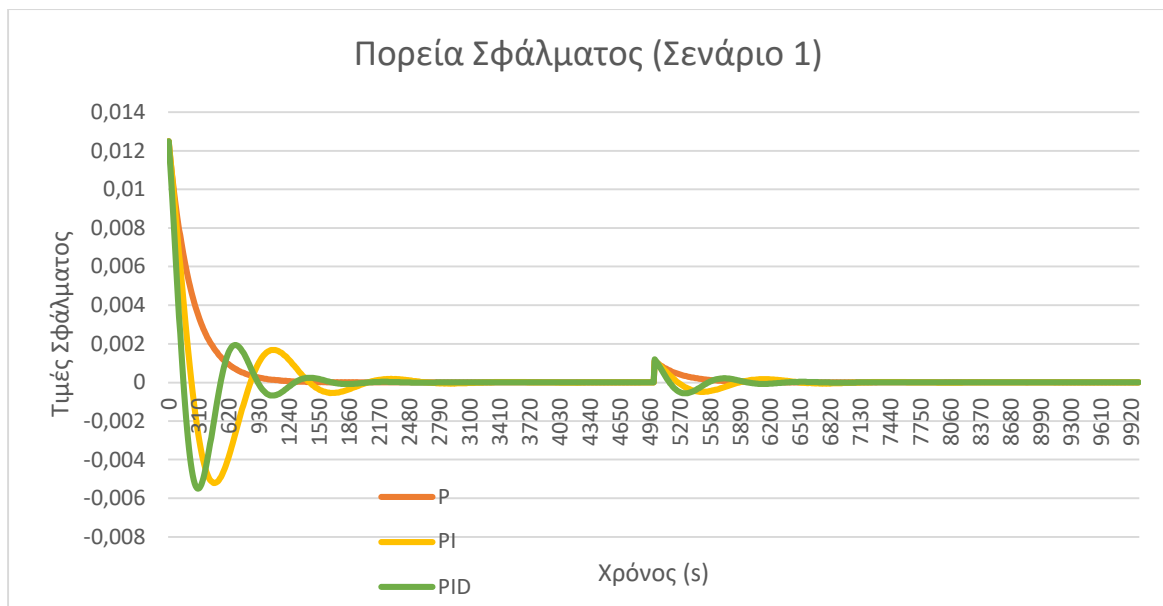
Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται ξεκάθαρα η εφαρμογή της βηματικής διαταραχής. Συγκεκριμένα γίνεται αντιληπτή η διαταραχή στα «5000» δευτερόλεπτα της προσομοίωσης και οι τρεις ελεγκτές που έχουν ως στόχο την εξάλειψη αυτής της διαταραχής. Παρατηρείται ότι και οι 3 ελεγκτές που προσομοιώνουν την PEM ηλεκτρόλυση λειτουργούν με σκοπό το σύστημα να παράγει το απαιτούμενο

υδρογόνου(σήμα αναφοράς).Ο ελεγκτής P παρατηρείται να έχει την καλύτερη συμπεριφορά συγκλίνοντας γρηγορότερα προς την απαιτούμενη ποσότητα υδρογόνου και επιδεικνύοντας μηδενικό πλάτος ταλάντωσης το οποίο είναι αρκετά σημαντικό για την σωστή λειτουργία του συστήματος PEM. Ο ελεγκτής P συμπεριφέρεται έτσι τόσο στην αρχή του συστήματος όσο και στο σημείο των 5000 δευτερολέπτων(διαταραχή).Επιπλέον στο σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης που περιέχονται οι ελεγκτές PI και PID παρουσιάζουν αρκετά «γρήγορη» σύγκλιση προς το σήμα αναφοράς τόσο στην αρχή του συστήματος όσο και μετά την ύπαρξη της διαταραχής το οποίο είναι επιθυμητός στόχος αλλά παρατηρείται όμως ότι οι δυο αυτοί ελεγκτές παρουσιάζουν αρκετά μεγάλο πλάτος ταλάντωσης τόσο στην αρχή του συστήματος όσο και στην εφαρμογή της διαταραχής. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν αποτελεί επιθυμητό στοιχείο για την ομαλή λειτουργία του PEM electrolyzer.Παρακάτω γίνεται μελέτη στην ισχύ του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης για τους τρεις ελεγκτές.



Σχήμα 4.2: «Η πορεία της ισχύος του συστήματος στο πρώτο σενάριο»

Η ισχύς του συστήματος ακολουθεί παρόμοια πορεία με την ένταση του ρεύματος η οποία διαπερνά το σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης. Παρατηρώντας τις γραφικές παραστάσεις συμπεραίνουμε ότι το σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης με εφαρμοσμένους τους ελεγκτές PI και PID ακολουθεί κάποιες αυξομειώσεις στην αρχή του συστήματος και μετά την πραγματοποίηση της διαταραχής (5000 δευτερόλεπτο).Οι ελεγκτές PI και PID «πιάνουν» υψηλές τιμές ισχύος (kW).Σε αντίθεση με το ελεγκτή P που δεν έχει διακυμάνσεις στην τιμή της ισχύος, ακολουθώντας μια ομαλότερη πορεία και έχοντας χαμηλότερες συγκριτικά τιμές(kW). Αυτό το διάγραμμα είναι αρκετά χρήσιμο για την σχεδίαση του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης διότι βοηθάει στην συμβατότητα της PEM ηλεκτρόλυσης με τις ΑΠΕ.



Σχήμα 4.3: «Η πορεία του σφάλματος στην διαταραχή του πρώτου σεναρίου»

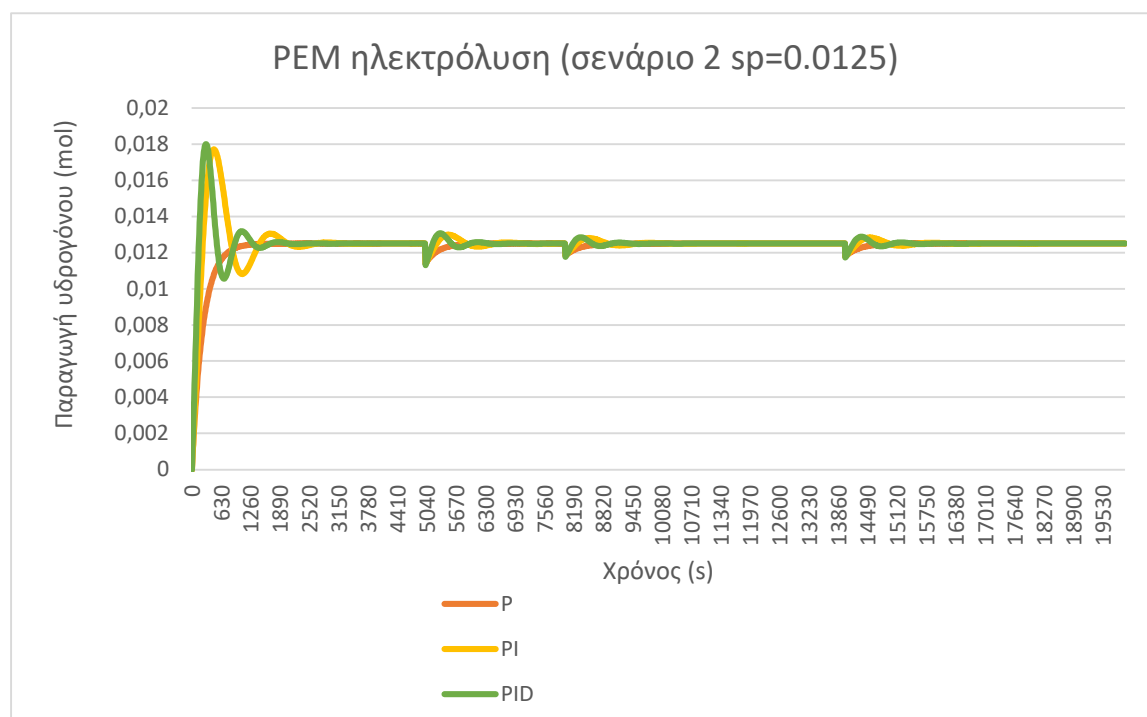
Οι γραφικές παραστάσεις του σφάλματος που σχετίζονται με το σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης για καθένα από τους τρεις ελεγκτές έχουν ως σκοπό να μηδενίσουν. Συγκεκριμένα να μηδενίσει η απόκλιση ανάμεσα στην τιμή αναφοράς και στην τιμή εξόδου. Το παραπάνω γεγονός σημαίνει ότι η απαιτούμενη ποσότητα υδρογόνου είναι 0.0125 mol/s (τιμή αναφοράς). Στην παραπάνω γραφική παράσταση μπορεί να γίνει αντιληπτή η διαταραχή στα 5000sec καθώς υπάρχουν μικρές ταλαντώσεις στην πορεία του σφάλματος που κατ' επέκταση αφορούν αλλαγές στις τιμές εξόδου του συστήματος. Στα σημεία τόσο στην αρχή που το PEM συστήματος έχει ως σκοπό να «πιάσει» την τιμή αναφοράς (παραγόμενο υδρογόνο) όσο και στην διαταραχή (5000sec) παρατηρείται ότι ο ελεγκτής P δουλεύει αποδοτικότερα σε σχέση με τους ελεγκτές PI και PID. Το συμπέρασμα αυτό βγαίνει επειδή η γραφική παράσταση του σφάλματος με ελεγκτή P έχει τον «γρηγορότερο» ρυθμό σύγκλισης προς την τιμή «0». Το σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης με τον ελεγκτή P παρουσιάζει επιπλέον μηδενικό πλάτος ταλάντωσης που αποτελεί σημαντικό στοιχείο στην λειτουργικότητα του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης. Οι ελεγκτές PI και PID που αναπτύχθηκαν επίσης, έχουν σχετικά «γρήγορη» σύγκλιση προς την τιμή «0» αλλά με αρκετά μεγάλο πλάτος ταλάντωσης που όπως αναφέρθηκε και παραπάνω επηρεάζει την λειτουργικότητα του συστήματος. Ο ελεγκτής PID παρουσιάζει γρηγορότερη ταχύτητα σύγκλισης από τον ελεγκτή PI.

Συμπεράσματα για τους ελεγκτές P, PI και PID στην εφαρμογή του σεναρίου 1 στο σύστημα ηλεκτρόλυσης PEM:

- Ελεγκτής P: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς την τιμή αναφοράς χωρίς να υποδεικνύει πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PI: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς την τιμή αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PID: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς την τιμή αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης

4.4 Σενάριο 2: Σταθερό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή(σύνθετη βηματική μορφή)

Στο σενάριο 2 επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί μια πιο περίπλοκη προσομοίωση. Το σενάριο αποτελείται από μια βηματική διαταραχή όπως το σενάριο 1 αλλά θα υπάρχουν τρεις διαταραχές με διαφορετική απόδοση Faraday να εφαρμόζεται στο σύστημα PEM σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Αυτό το σενάριο είναι παρόμοιας λογικής με το σενάριο 1 αλλά προσομοιώνει μια πιο περίπλοκη περίπτωση με περισσότερες διαταραχές, έχοντας ως σκοπό να παρατηρήσουμε την αντίδραση του συστήματος PEM. Ξεκινώντας η διαδικασία της PEM ηλεκτρόλυσης στοχεύει να βρεθεί ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου έπειτα απο ένα χρονικό διάστημα στο σημείο αναφοράς που έχει οριστεί όπως και στο σενάριο 1. Το παραπάνω σενάριο πραγματοποιήθηκε στο προγραμματιστικό περιβάλλον της Matlab για το σύστημα ηλεκτρόλυσης PEM κλειστού βρόχου με 3 διαφορετικούς ελεγκτές με στόχο την παρατήρηση της ταχύτητας σύγκλισης στο ζητούμενο σήμα αναφοράς. Στις γραφικές παραστάσεις της απόκρισης του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης, της ισχύος του συστήματος όσο και της πορείας του σφάλματος για το σενάριο 2 επιλέχθηκε να απεικονιστούν τα 20000 δευτερόλεπτα όπου υπάρχουν οι διαταραχές και αντιδράσεις των ελεγκτών σε αυτές.

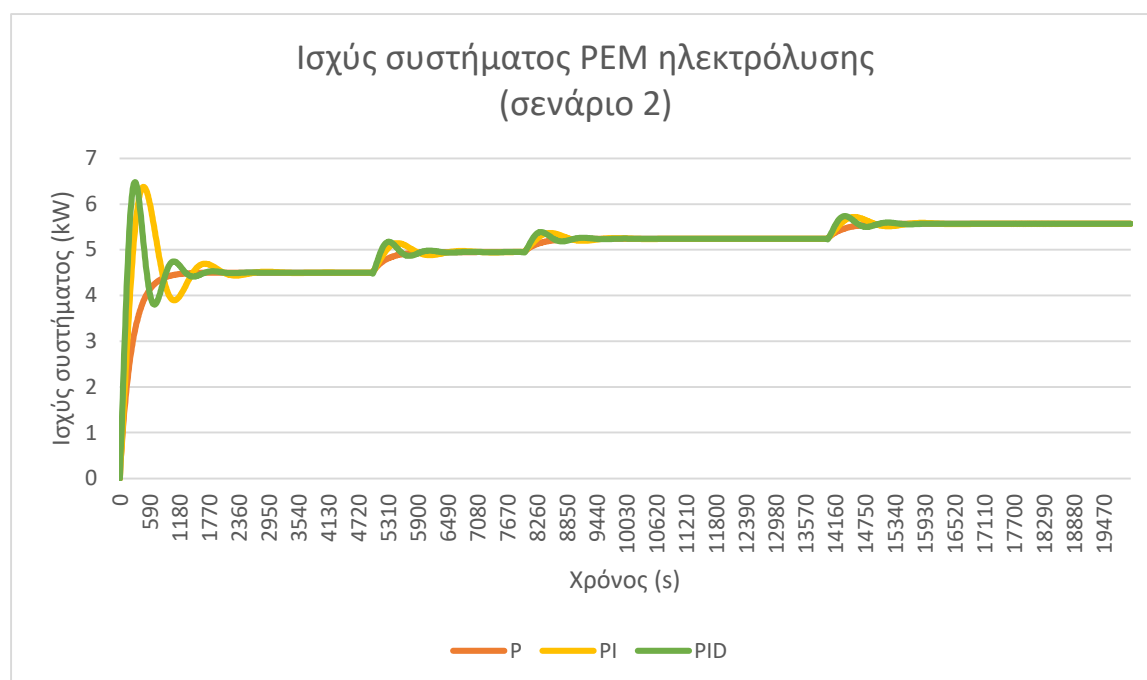


Σχήμα 4.4: «Απόκριση συστήματος στις διαταραχές του δεύτερου σεναρίου»

Αυτό το σενάριο αποτελείται από τρεις διαφορετικές διαταραχές στα 5000,8000,14000 δευτερόλεπτα με διαφορετική τιμή στην απόδοση Faraday η κάθε μια από αυτές. Παρατηρώντας το διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η αρχική προσπάθεια του συστήματος να καλύψει το σήμα αναφοράς και οι θέσεις που συμβαίνουν οι διαταραχές, αντικρίζοντας κάποιες ταλαντώσεις τις οποίες το σύστημα PEM αντιμετωπίζει για να οδηγηθεί στο σήμα αναφοράς. Το σχήμα 4.4 απεικονίζει τις

συμπεριφορές των τριών ελεγκτών όπου επιδιώκουν να εξαλείψουν τις διαταραχές με την ταυτόχρονη ικανοποίηση του σήματος αναφοράς κι έτσι αποκτούν διαφορετική συμπεριφορά ο καθένας από αυτούς, με διαφορετικό πλάτος ταλάντωσης και ταχύτητα σύγκλισης. Ο ελεγκτής P παρουσιάζει την πιο γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης με μηδενικό πλάτος ταλάντωσης στην έναρξη του συστήματος και στις διαταραχές που πραγματοποιούνται. Στις άλλες δυο περιπτώσεις, οι ελεγκτές PI και PID έχουν σχετικά γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης, με τον ελεγκτή PID να έχει γρηγορότερη απόκριση από τον ελεγκτή PI. Μέσα από τις γραφικές παραστάσεις συμπεραίνουμε ότι το βασικό μειονέκτημα των δυο αυτών ελεγκτών είναι το μεγάλο πλάτος ταλάντωσης που συνεπάγεται σε μεγάλες τιμές στην ένταση του ρεύματος, που μπορεί να αποτελέσουν πρόβλημα στην λειτουργία του συστήματος PEM

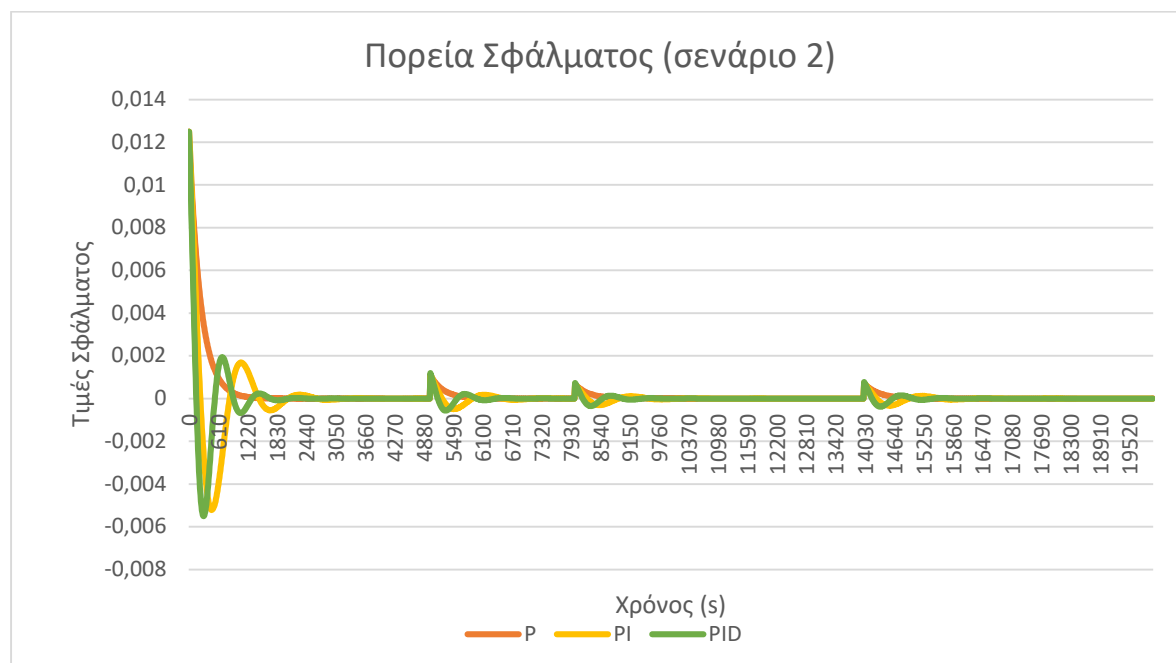
Στο παρακάτω διάγραμμα θα μελετηθεί η ισχύς του συστήματος κλειστού βρόχου PEM ηλεκτρόλυσης για τους τρεις ελεγκτές, παρατηρώντας τις ενεργειακές ανάγκες και τις διακυμάνσεις.



Σχήμα 4.5: «Η πορεία της ισχύς του συστήματος στο δεύτερο σενάριο»

Η ισχύς του συστήματος PEM που απεικονίζεται στις γραφικές παραστάσεις για διαφορετικούς ελεγκτές, με το κάθε ελεγκτή να χρησιμοποιεί διαφορετικές ρυθμίσεις με στόχο το σύστημα να φτάσει το απαιτούμενο παραγόμενο υδρογόνο (σήμα αναφοράς). Η ισχύς του συστήματος όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στο προηγούμενο σενάριο έχει αντίστοιχη πορεία με την ένταση του ρεύματος η οποία διαπερνά τον σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης. Παρατηρώντας τις γραφικές παραστάσεις συμπεραίνουμε ότι τα συστήματα με τους ελεγκτές PI και PID ακολουθούν κάποιες σημαντικές αυξήσεις στην αρχή του συστήματος πριν την πραγματοποίηση των διαταραχών στην απόδοση Faraday. Μετά την πραγματοποίηση της καθεμίας διαταραχής στα σημεία 5000, 8000 και 14000 δευτερόλεπτο) αυξάνουν τις τιμές της ισχύος (kW) για να πιάσουν το σήμα αναφοράς, παρουσιάζοντας μικρότερη διακύμανση σε σχέση με την έναρξη του συστήματος. Σε αντίθεση με το σύστημα με τον ελεγκτή P που δεν έχει διακυμάνσεις στην τιμή της ισχύος, έχοντας μόνο ανοδική

πορεία στις τιμές ισχύος και παρουσιάζοντας χαμηλότερες συγκριτικά τιμές ισχύος(kW).



Σχήμα 4.6: «Η πορεία του σφάλματος στην διαταραχή του δεύτερου σεναρίου»

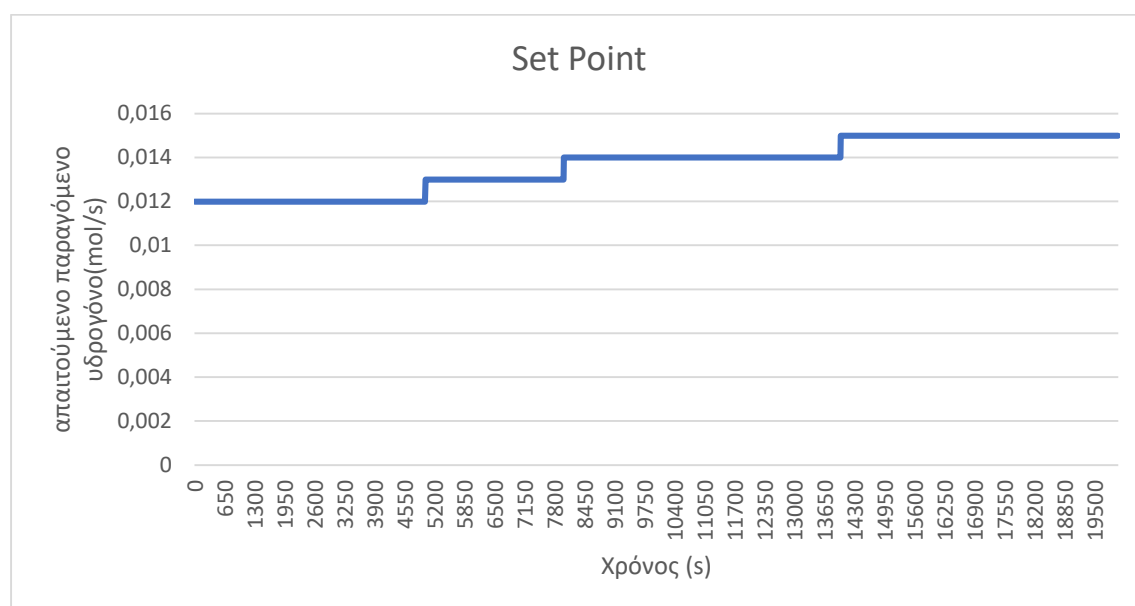
Στην παραπάνω γραφική παράσταση εστιάζουμε στο τρόπο που μεταβάλλεται το σφάλμα σε σχέση με την θέση «0». Συγκεκριμένα στην έναρξη λειτουργίας του συστήματος και στα τρία σημεία που συμβαίνουν οι διαταραχές. Είναι γεγονός ότι η συγκεκριμένη γραφική παράσταση επαληθεύει τον παραπάνω ισχυρισμό ότι ο P έχει την ταχύτερη απόκριση, έχοντας και μηδενικό πλάτος. Αντίθετα οι ελεγκτές PI και PID παρουσιάζουν μεγάλο πλάτος ταλάντωσης κυρίως στην αρχή του συστήματος αλλά και στο πέρας της εφαρμογής των διαταραχών σε μικρότερη κλίμακα. Οι δυο καλύτεροι ελεγκτές είναι ο P και ο PID με βάση την παραπάνω απεικόνιση.

Συμπεράσματα για τους ελεγκτές P, PI και PID στην εφαρμογή του σεναρίου 2 στο σύστημα ηλεκτρολυσής PEM:

- Ελεγκτής P: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς την τιμή αναφοράς χωρίς να εμφανίζει πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PI: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς την τιμή αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PID: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς την τιμή αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης

4.5 Σενάριο 3: Μεταβλητό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή(απλή βηματική μορφή)

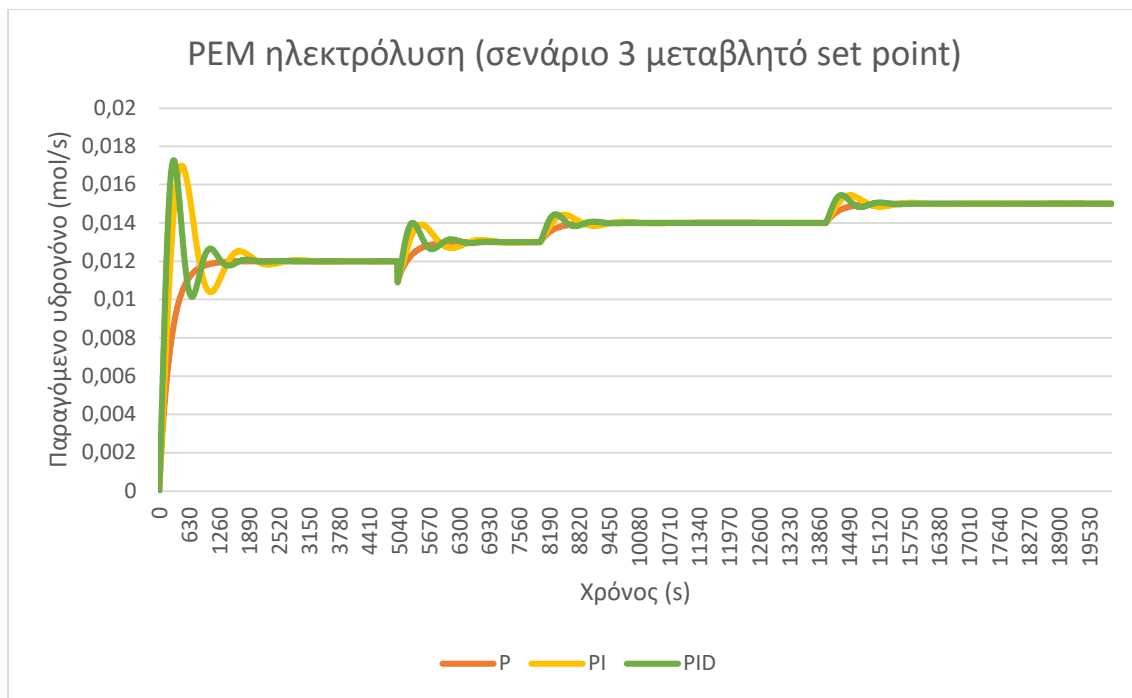
Στο παρόν σενάριο, εκτός από την διαταραχή όπου θα πραγματοποιηθεί στην απόδοση Faraday όπως στο σενάριο 1, για το σύστημα ηλεκτρόλυσης PEM σε διάφορες χρονικές στιγμές θα υπάρχει επίσης μεταβλητό σήμα αναφοράς. Οι μεταβολές που θα συμβούν στο σήμα αναφοράς θα προσθέσουν μια πολυπλοκότητα παραπάνω στην μελέτη των ελεγκτών, έχοντας πια έναν παραπάνω παράγοντα που θα πρέπει να επεξεργαστούν οι ελεγκτές στην προσομοίωση. Η φυσική σημασία του μεταβλητού σήματος αφορά την ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση PEM που αυξάνεται με το πέρας του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, το σενάριο έχει σχεδιαστεί με την προσομοίωση να διαρκεί 5000 δευτερόλεπτα και το σήμα αναφοράς να μεταβάλλεται σε 0.013 mol, μετά στα 8000 δευτερόλεπτα το σήμα αναφοράς να αλλάζει σε 0.014 mol και τέλος μετά το πέρας των 14000 δευτερολέπτων το σήμα αναφοράς να μεταβάλλεται σε 0.015 mol. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το μεταβλητό σήμα αναφοράς που έχουμε ορίσει. Στα συγκεκριμένα σημεία οι ελεγκτές θα επιδείξουν μια συμπεριφορά, προσπαθώντας να επαναφέρουν το σύστημα της PEM ηλεκτρόλυσης σε σχετικά γρήγορο χρονικό διάστημα και με ένα ομαλό πλάτος ταλάντωσης στο απαιτούμενο παραγόμενο υδρογόνο (set point).



Σχήμα 4.7: «Μεταβλητό σήμα αναφοράς για σενάριο 3»

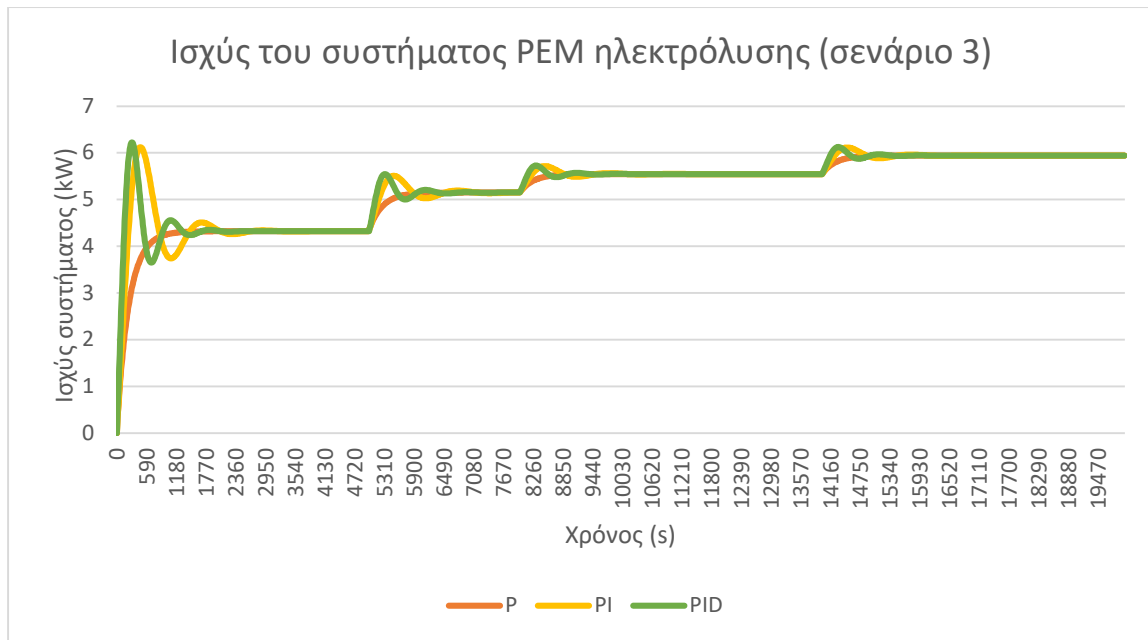
Οι ελεγκτές μαζί με το μεταβλητό σήμα αναφοράς έχουν να αντιμετωπίσουν και μια απλή βηματική διαταραχή. Η διαταραχή έχει οριστεί στα 5000 δευτερόλεπτα μεταβάλλοντας την απόδοση Faraday όπως από 99% σε 90%. Έπειτα, η συγκεκριμένη προσομοίωση πραγματοποιήθηκε στο προγραμματιστικό περιβάλλον της MATLAB για το σύστημα κλειστού βρόγχου της PEM ηλεκτρόλυσης στο οποίο θα εφαρμοστούν οι τρεις ελεγκτές, παρουσιάζοντας την απόκριση του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης αλλά και την πορεία τόσο της ισχύος του συστήματος όσο και του σφάλματος.

Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει τις αποκρίσεις του συστήματος κλειστού βρόγχου της ηλεκτρόλυσης PEM για το σενάριο που παρουσιάστηκε παραπάνω και το πως κάθε ελεγκτής επηρεάζει το σύστημα PEM για να πετύχει το ανάλογο σήμα αναφοράς, εξαλείφοντας την διαταραχή που σχετίζεται με την απόδοση Faraday.



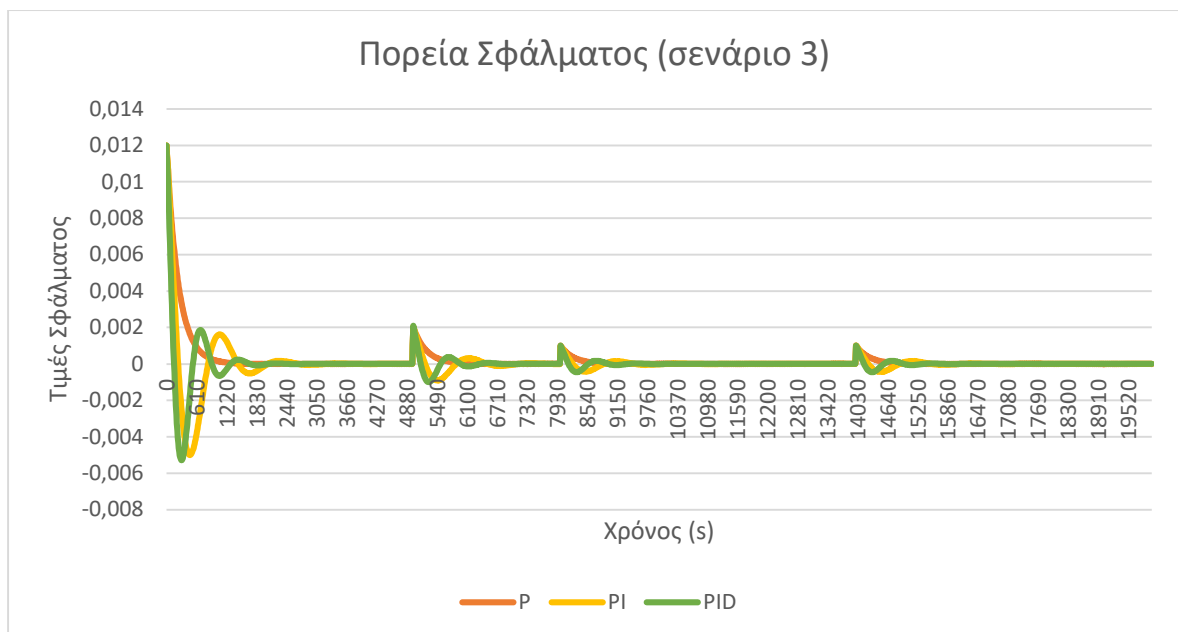
Σχήμα 4.8: «Απόκριση συστήματος στο μεταβλητό σήμα αναφοράς και στην διαταραχή του τρίτου σεναρίου »

Όπως προαναφέρθηκε η διαταραχή εμφανίζεται την χρονική στιγμή των 5000 δευτερολέπτων άλλωστε αυτό παρατηρείται και από την γραφική παράσταση με την ταλάντωση που δημιουργείται. Ο στόχος που θέλει να επιτύχει ο κάθε ελεγκτής είναι η ταλάντωση να χαρακτηρίζεται όσον τον δυνατόν πιο σύντομη άλλα και ομαλή για την καλύτερη λειτουργία του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης. Συγκεκριμένα, σε αυτό το σενάριο παρουσιάζεται στα 5000 δευτερόλεπτα τόσο αλλαγή στο σήμα αναφοράς, δηλαδή στην απαιτούμενη ποσότητα παραγόμενου υδρογόνου όσο και η ύπαρξη διαταραχής στην απόδοση Faraday (από 99% σε 90%). Ο ελεγκτής P παρουσιάζει την πιο γρήγορη ταχύτητα στο επιθυμητό παραγόμενο υδρογόνο(σήμα αναφοράς), με θετικό στοιχείο το μηδενικό πλάτος ταλάντωσης. Οι ελεγκτές PI και ο PID παρατηρούμε ότι έχουν σχετικά γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το ανάλογο σήμα αναφοράς, επιπλέον όμως αυτό που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένοι ελεγκτές (PI, PID) είναι μια αδυναμία, έχοντας απότομες και μεγάλες ταλαντώσεις ειδικότερα στην έναρξη του συστήματος μέχρι να πιάσουν το πρώτο επιθυμητό σήμα αναφοράς ($\eta_f=99\%$) άλλα κατά την διάρκεια της προσομοίωσης στα σημεία του μεταβλητού σήματος. Το συμπέρασμα από την παραπάνω γραφική παράσταση είναι ότι το σύστημα της PEM ηλεκτρόλυσης όπου έχει αναπτυχθεί με τον ελεγκτή P έχει την καλύτερη απόκριση τόσο στο μεταβλητό σήμα αναφοράς όσο και στην διαταραχή, εμφανίζοντας και μηδενικό πλάτος ταλάντωσης. Στο παρακάτω διάγραμμα θα μελετηθεί η ισχύς του συστήματος κλειστού βρόχου PEM ηλεκτρόλυσης για τους τρεις ελεγκτές, παρατηρώντας τις ενεργειακές ανάγκες και τις διακυμάνσεις.



Σχήμα 4.9: «Η πορεία της ισχύος του συστήματος στο τρίτο σενάριο»

Η ισχύς του συστήματος PEM που απεικονίζεται στις γραφικές παραστάσεις αφορά το σύστημα PEM για διαφορετικούς ελεγκτές, με το κάθε ελεγκτή να χρησιμοποιεί διαφορετικές ρυθμίσεις με στόχο το σύστημα να πετύχει το μεταβλητό σήμα αναφοράς που χαρακτηρίζει αυτό το σενάριο. Παρατηρώντας τις γραφικές παραστάσεις συμπεραίνουμε ότι τα συστήματα με του ελεγκτές PI και PID ακολουθούν κάποιες αυξήσεις στην έναρξη του συστήματος φθάνοντας σε υψηλές τιμές της ισχύος(kW),μετά την ύπαρξη διαταραχής και κατά την μεταβολή του σήματος αναφοράς. Σε αντίθεση με το σύστημα με το ελεγκτή P που δεν έχει διακυμάνσεις στην τιμή της ισχύος, έχοντας μόνο ανοδική πορεία στις τιμές ισχύος και επίσης έχοντας χαμηλότερες συγκριτικά τιμές(kW).



Σχήμα 4.10: «Η πορεία του σφάλματος στο μεταβλητό σήμα αναφοράς και στην διαταραχή του τρίτου σεναρίου»

Στην παραπάνω γραφική παράσταση παρατηρούμε το τρόπο που μεταβάλλεται το σφάλμα σε σχέση με την θέση «0», παρουσιάζονται τρεις γραφικές παραστάσεις (μία για κάθε ελεγκτή). Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να παρατηρήσουμε στο σημείο της διαταραχής και της μεταβολής στην τιμή αναφοράς (5000 δευτερόλεπτα) μια μεγαλύτερη αύξηση στο σφάλμα εκείνη την χρονική στιγμή σε σχέση με τις άλλες χρονικές στιγμές που συμβαίνει μόνο μεταβολή στο σήμα αναφοράς (απαιτούμενο παραγόμενο υδρογόνο). Στις χρονικές στιγμές, τόσο στην αρχή του συστήματος PEM όσο και στην ύπαρξη της διαταραχής και των μεταβολών στην τιμή αναφοράς παρατηρούμε επίσης την σταδιακή μείωση του σφάλματος λόγω του ελέγχου που συμβαίνει σε κάθε ελεγκτή στην προσπάθεια του να εξαλείψει την διαταραχή αλλά και να «φθάσει» στην απαιτούμενη τιμή αναφοράς. Καθ' όλη την διάρκεια της προσομοίωσης ο ελεγκτής P παρουσιάζει τον πιο αποτελεσματικό έλεγχο καθώς έχει την ταχύτερη απόκριση και μηδενικό πλάτος ταλάντωσης. Στην συνέχεια παρατηρείται και η πορεία σφάλματος των άλλων δυο ελεγκτών (PI και PID) που παρουσιάζουν σχετικά γρήγορη σύγκλιση προς την τιμή μηδέν αλλά και πιο χρονοβόρο έλεγχο καθώς υπάρχει μεγάλο πλάτος ταλάντωσης. Τέλος, ανάμεσα στους ελεγκτές PI και PID αντιστέκεται καλύτερα στις διαταραχές και προσπαθεί να τις εξαλείψει γρηγορότερα ο PID.

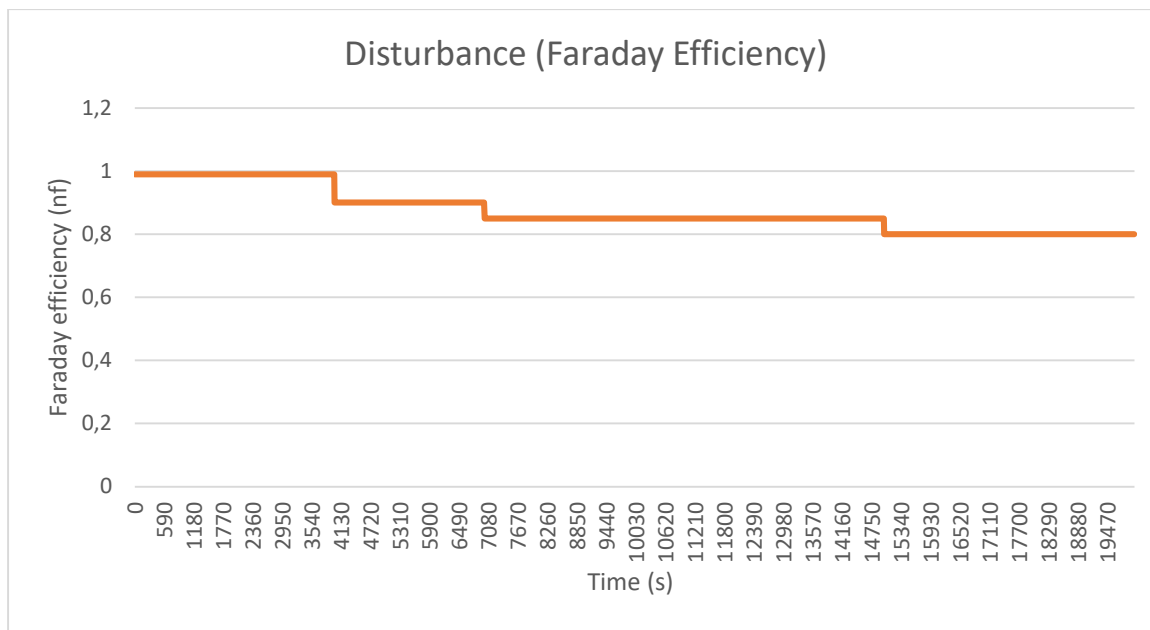
Συμπεράσματα για τους ελεγκτές P, PI και PID στην εφαρμογή του σεναρίου 3 στο σύστημα ηλεκτρόλυσης PEM:

- Ελεγκτής P: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το μεταβλητό σήμα αναφοράς χωρίς να εμφανίζει πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PI: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το μεταβλητό σήμα αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PID: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το μεταβλητό σήμα αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης

4.6 Σενάριο 4: Μεταβλητό σήμα αναφοράς με μη συνεχή διαταραχή (σύνθετη βηματική μορφή)

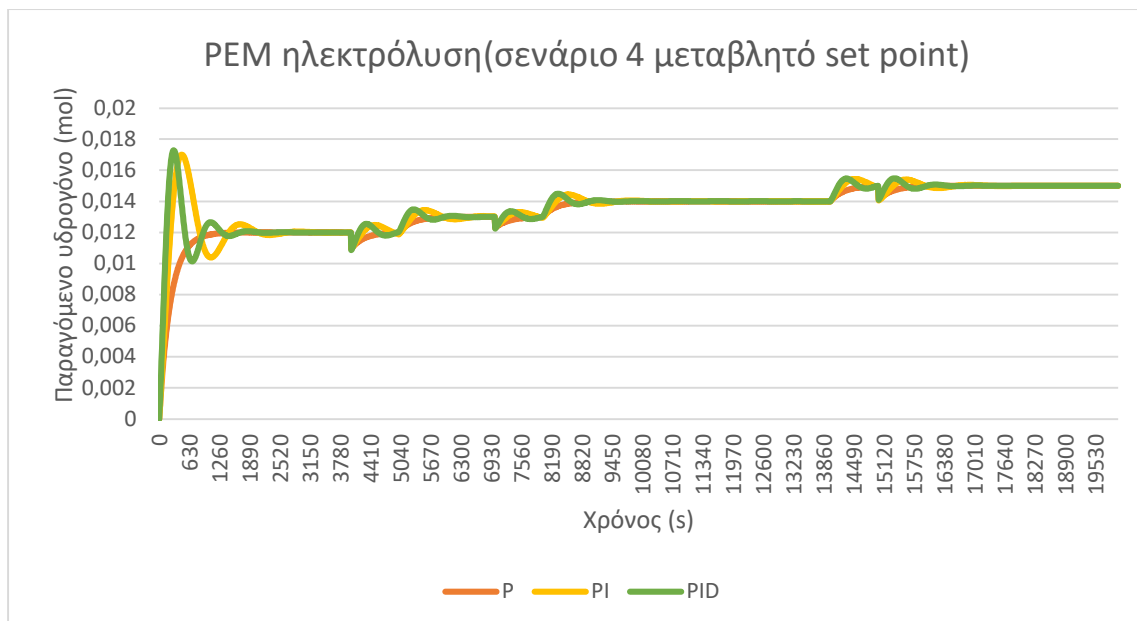
Το τελευταίο σενάριο χαρακτηρίζεται ως το πιο περίπλοκο διότι παρουσιάζει το μεταβλητό σήμα αναφοράς όπως και στο σενάριο 3 αλλά εφαρμόζεται και σύνθετη βηματική διαταραχή δηλαδή υπάρχουν πολλαπλές διαταραχές στην προσομοίωση της PEM ηλεκτρόλυσης. Η φυσική σημασία του μεταβλητού σήματος σχετίζεται με την ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση PEM που αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου. Το σενάριο εξυπηρετεί την προσομοίωση που διαρκεί 5000 δευτερόλεπτα και το σήμα αναφοράς να μεταβάλλεται σε 0.013 mol, μετά στα 8000 δευτερόλεπτα το σήμα αναφοράς να αλλάζει σε 0.014 mol και τέλος μετά το πέρασμα των 14000 δευτερολέπτων το σήμα αναφοράς να μεταβάλλεται σε 0.015 mol. Οι ελεγκτές μαζί με το μεταβλητό σήμα αναφοράς έχουν να αντιμετωπίσουν και μια σύνθετη βηματική διαταραχή. Η διαταραχή έχει οριστεί στα 4000 δευτερόλεπτα μεταβάλλοντας την απόδοση Faraday από 99% σε 90%, στην συνέχεια εφαρμόζεται με την απόδοση Faraday στα 7000 δευτερόλεπτα να είναι 80% και τέλος στα 15000

δευτερόλεπτα να μεταβάλλεται στην τιμή του 80%. Στα συγκεκριμένα σημεία οι ελεγκτές θα επιδείξουν μια συμπεριφορά, προσπαθώντας να επαναφέρουν το σύστημα της PEM ηλεκτρόλυσης σε σχετικά γρήγορο χρονικό διάστημα και με ένα ομαλό πλάτος ταλάντωσης στο απαιτούμενο παραγόμενο υδρογόνο(set point). Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι πολλαπλές διαταραχές που εφαρμόζονται στην προσομοίωση.



Σχήμα 4.11: «Διαταραχές κατά την διάρκεια της προσομοίωσης για το σενάριο 4»

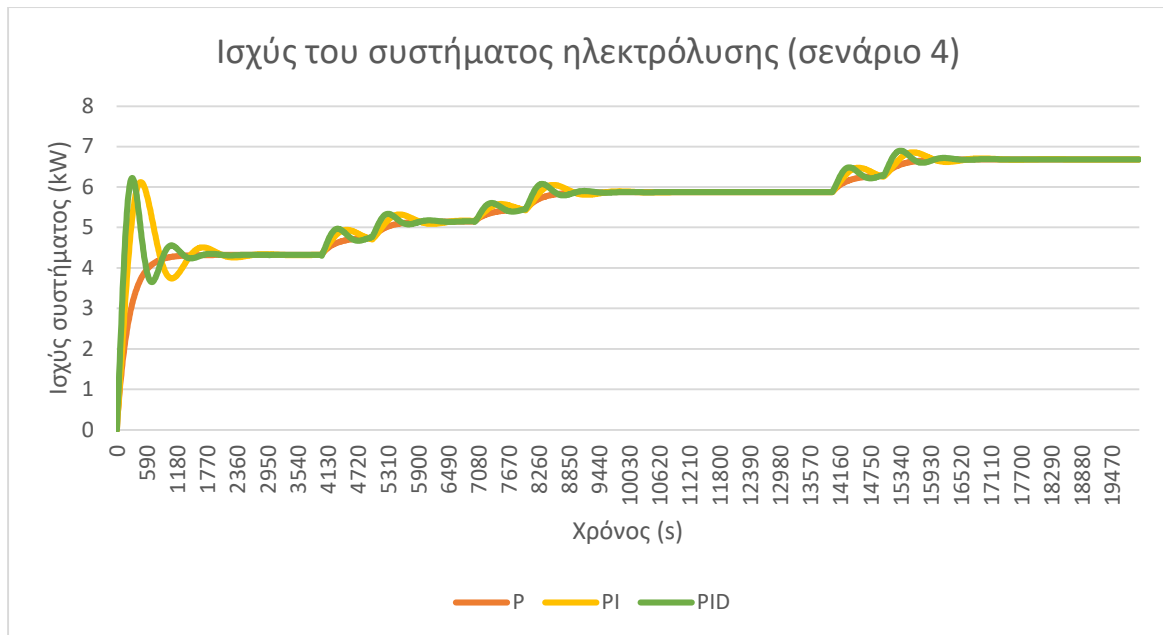
Το συγκεκριμένο σενάριο πραγματοποιήθηκε στο προγραμματιστικό περιβάλλον της MATLAB. Το παρακάτω γράφημα παρουσιάζει την απόκριση του συστήματος της PEM ηλεκτρόλυσης για κάθε ελεγκτή που προσπαθεί να πετύχει το ανάλογο σήμα αναφοράς, εξαλείφοντας την διαταραχή που σχετίζεται με την απόδοση Faraday.



Σχήμα 4.12: «Απόκριση συστήματος στο μεταβλητό σήμα αναφοράς και στις διαταραχές του τέταρτου σεναρίου »

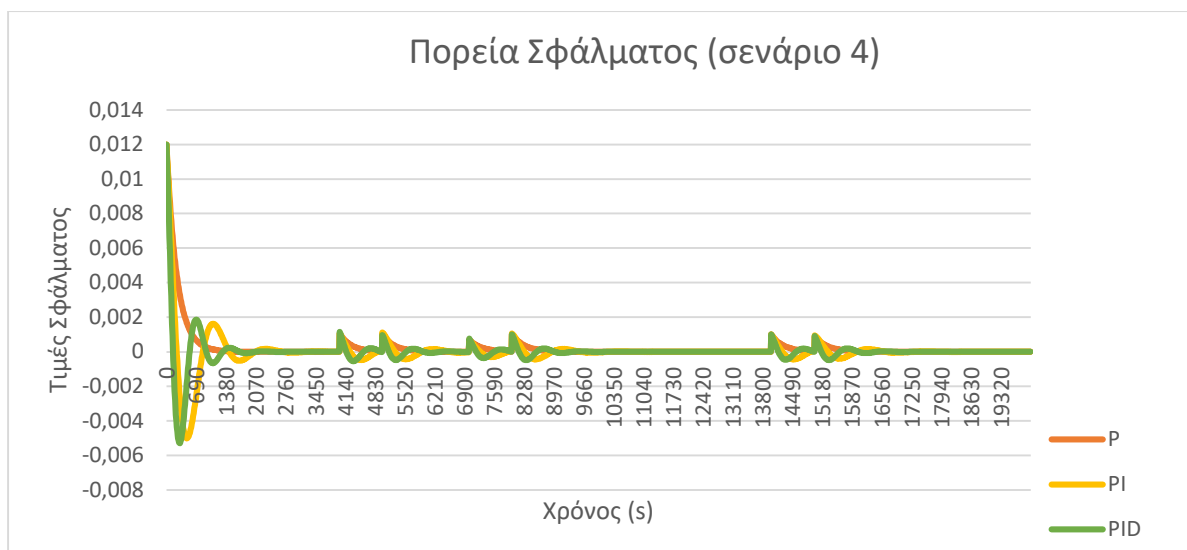
Όπως παρουσιάστηκε και παραπάνω οι διαταραχές και οι μεταβολές στο σήμα αναφοράς εμφανίζονται κατά την διάρκεια της προσομοίωσης των 4000,7000,15000 δευτερολέπτων για την διαταραχή(απόδοση Faraday) και για το μεταβλητό σήμα αναφοράς αφορά τα 5000,8000,14000 δευτερόλεπτα άλλωστε αυτό παρατηρείται και από το διάγραμμα με τις ταλαντώσεις που δημιουργούνται στις αντίστοιχες χρονικές στιγμές. Οι ταλαντώσεις του κάθε ελεγκτή πρέπει να χαρακτηρίζονται όσον τον δυνατόν πιο σύντομες αλλά και ομαλές για την καλύτερη λειτουργία του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης. Και στο σενάριο αυτό παρουσιάζεται σε όλα τα σήματα αναφοράς δηλαδή τις διάφορες ποσότητες σε παραγόμενο υδρογόνο να έχει ο ελεγκτής P την αποτελεσματικότερη συμπεριφορά, με την πιο γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το ανάλογο σήμα αναφοράς και μηδενικό πλάτος ταλάντωσης. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί τόσο στην εφαρμογή του μεταβλητού σήματος αναφοράς όσο και στην εφαρμογή των διαταραχών σε ορισμένες χρονικές στιγμές κατά την διάρκεια της προσομοίωσης. Αντίθετα, οι ελεγκτές PI και PID δεν παρουσιάζουν τόσο ομαλή πορεία, έχοντας μεγάλα πλάτη ταλάντωσης ειδικότερα στην έναρξη του συστήματος που υπάρχει απότομη και μεγάλη ταλάντωση μέχρι να πιάσουν το πρώτο επιθυμητό σήμα αναφοράς παρόλη την σχετικά γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης στο σήμα αναφοράς που επιδεικνύουν. Οι ελεγκτές με την γρηγορότερη απόκριση είναι ο P και ο PID.

Στην παρακάτω γραφική παράσταση όπως συνέβη και στα άλλα σενάρια θα μελετηθεί η ισχύς του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης με διαφορετικό ελεγκτή με έμφαση στις ενεργειακές ανάγκες.



Σχήμα 4.13: «Η πορεία της ισχύς του συστήματος στο τέταρτο σενάριο για τα 20000 δευτερόλεπτα»

Η ισχύς του συστήματος PEM που απεικονίζεται στις γραφικές παραστάσεις αφορά τα συστήματα PEM για διαφορετικούς ελεγκτές, με το κάθε ελεγκτή να χρησιμοποιεί διαφορετικές ρυθμίσεις με στόχο το σύστημα να πετύχει το μεταβλητό σήμα αναφοράς που απαιτείται. Παρατηρώντας τις γραφικές παραστάσεις συμπεραίνουμε ότι τα συστήματα με του ελεγκτές PI και PID ακολουθούν κάποιες αυξήσεις στην έναρξη του συστήματος φθάνοντας σε υψηλές τιμές της ισχύος(kW) μετά την ύπαρξη της διαταραχής και με το πέρας της μεταβολής του σήματος αναφοράς. Σε αντίθεση με το σύστημα με το ελεγκτή P που δεν έχει διακυμάνσεις στην τιμή της ισχύος, έχοντας μόνο ανοδική πορεία στις τιμές ισχύος και επίσης έχοντας χαμηλότερες συγκριτικά τιμές(kW)..Στο συγκεκριμένο σενάριο, παρατηρούμε ότι υπάρχει αύξηση στην τιμή της ισχύος διότι κατά την διάρκεια της προσομοίωσης υπάρχουν μεγάλες μειώσεις στην τιμή της απόδοσης Faraday αλλά και ταυτόχρονες αυξήσεις στην ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου.



Σχήμα 4.14: «Η πορεία του σφάλματος στο μεταβλητό σήμα αναφοράς και στις διαταραχές του τέταρτου σεναρίου»

Παραπάνω απεικονίζονται τρεις γραφικές που αφορούν τους τρεις ελεγκτές και κατά πόσο αυτοί μεταβάλλουν το σφάλμα σε σχέση με την θέση «0». Παρατηρώντας την γραφική παράσταση διακρίνουμε τα σημεία των διαταραχών και των μεταβολών στην τιμή αναφοράς τα οποία παρουσιάζουν μια ταλάντωση και τον κάθε ελεγκτή να προσπαθεί να εναρμονιστεί με το αντίστοιχο σήμα αναφοράς. Κατά την διάρκεια της προσομοίωσης, τόσο στην έναρξη του συστήματος PEM όσο και στην ύπαρξη των διαταραχών και των μεταβολών στην τιμή αναφοράς παρουσιάζεται μια σταδιακή μείωση του σφάλματος λόγω του ελέγχου που συμβαίνει σε κάθε ελεγκτή στην προσπάθεια του να εξαλείψει την διαταραχή αλλά και να «φθάσει» στην απαιτούμενη τιμή αναφοράς. Το σχήμα 4.14 επαληθεύει ότι ο ελεγκτής P είναι ο αποτελεσματικότερος, εξαλείφοντας γρηγορότερα τις διαταραχές και παρουσιάζοντας μηδενικό πλάτος για την ομαλότερη λειτουργία του συστήματος PEM ηλεκτρόλυσης. Στην συνέχεια παρατηρείται η πορεία σφάλματος του ελεγκτή PID που παρουσιάζει σχετικά γρήγορη σύγκλιση προς την τιμή μηδέν αλλά και πιο χρονοβόρο έλεγχο καθώς υπάρχει μεγάλο πλάτος ταλάντωσης. Τέλος, η πορεία σφάλματος του ελεγκτή PI έχει την πιο αργή σύγκλιση προς το μηδέν στην έναρξη του συστήματος και στα σημεία που υπάρχει διαταραχή και αλλαγή σήματος αναφοράς.

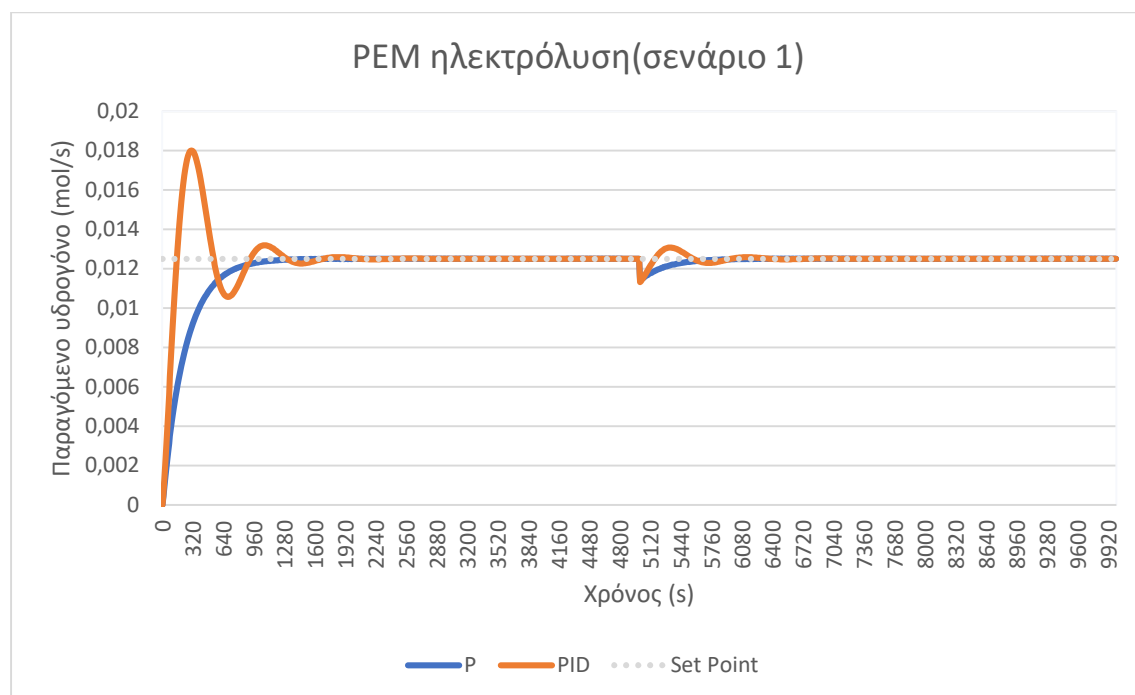
Συμπεράσματα για τους ελεγκτές P, PI και PID στην εφαρμογή του σεναρίου 4 στο σύστημα ηλεκτρόλυσης PEM:

- Ελεγκτής P: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το μεταβλητό σήμα αναφοράς χωρίς να εμφανίζει πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PI: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το μεταβλητό σήμα αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης
- Ελεγκτής PID: Πλεονέκτημα: γρήγορη ταχύτητα σύγκλισης προς το μεταβλητό σήμα αναφοράς Μειονέκτημα: μεγάλο πλάτος ταλάντωσης

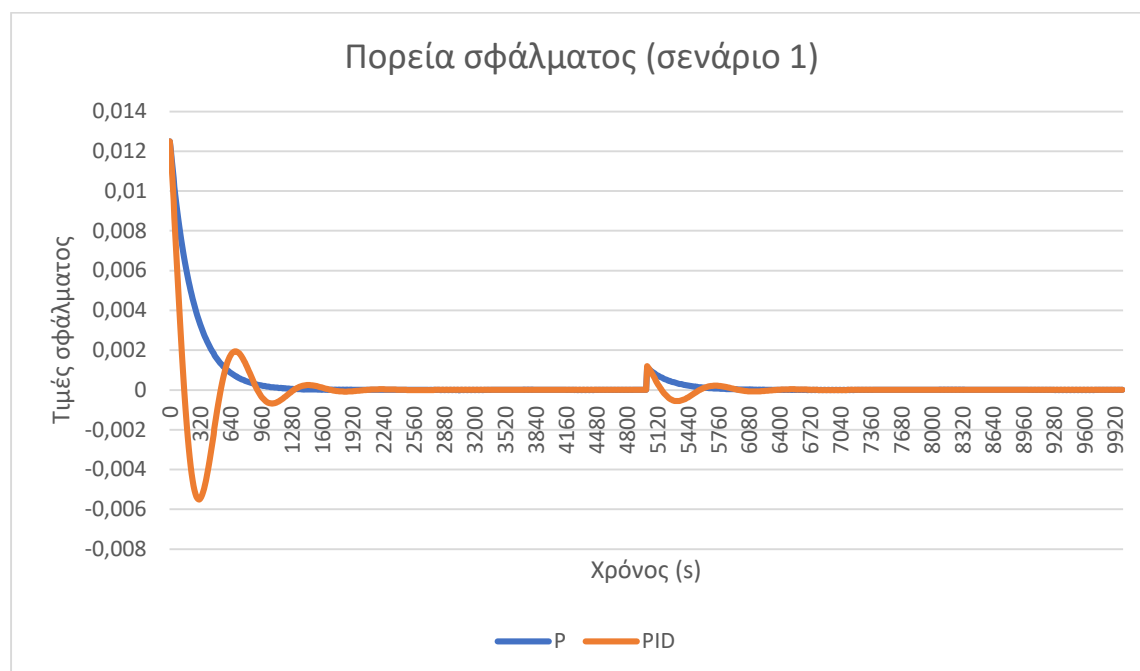
4.7 Παρουσίαση καλύτερων ελεγκτών

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα γίνει παρουσίαση των δυο αποτελεσματικότερων ελεγκτών που προέκυψαν σε καθένα από τα τέσσερα σενάρια που αναπτύχθηκαν. Το κάθε σενάριο θα περιέχει μια γραφική παράσταση για την απόκριση της PEM ηλεκτρόλυσης και μια γραφική παράσταση για την πορεία του σφάλματος.

Παρουσίαση διαγραμμάτων για το σενάριο 1 (P,PID)

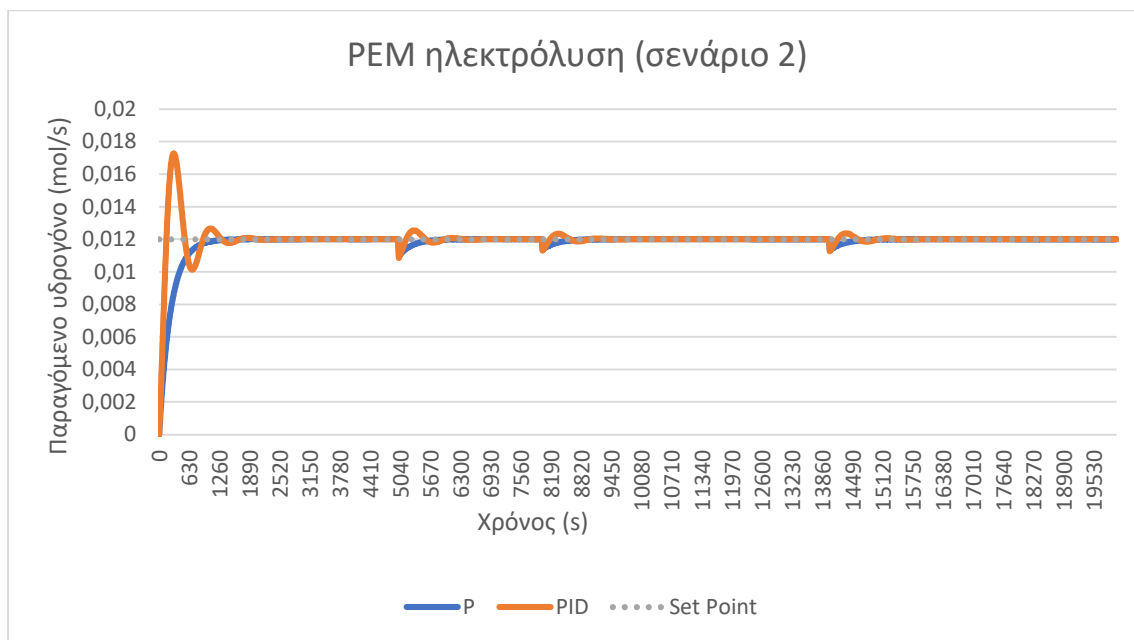


Σχήμα 4.15: «Απόκριση των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 1»

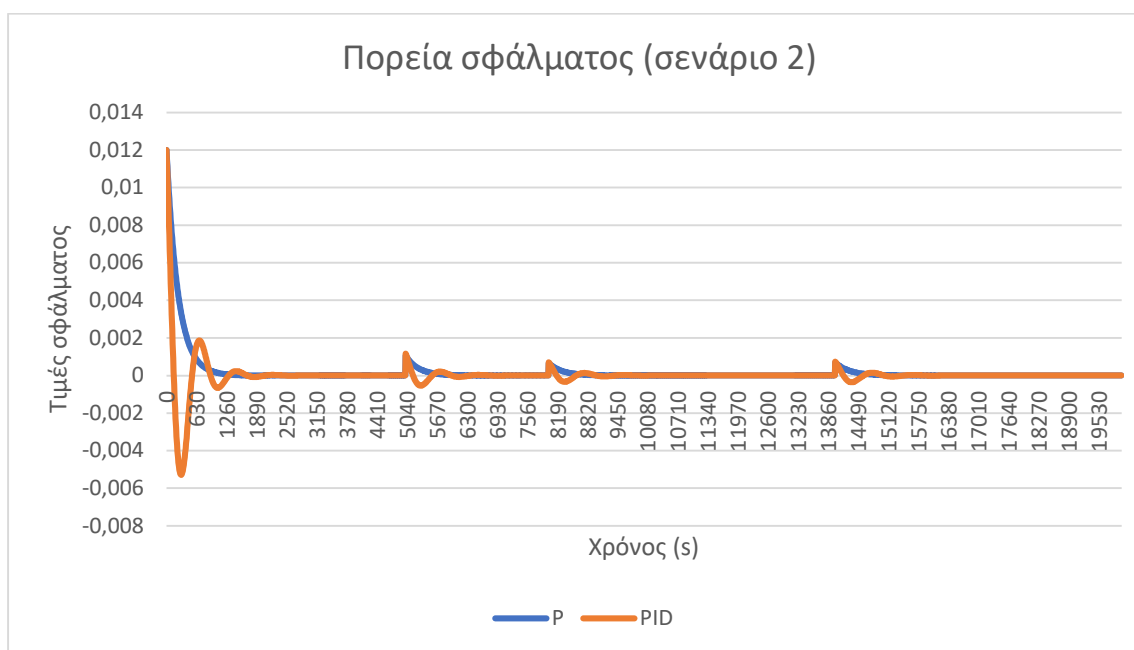


Σχήμα 4.16: «Η πορεία του σφάλματος των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 1»

Παρουσίαση διαγραμμάτων για το σενάριο 2 (P,PID)

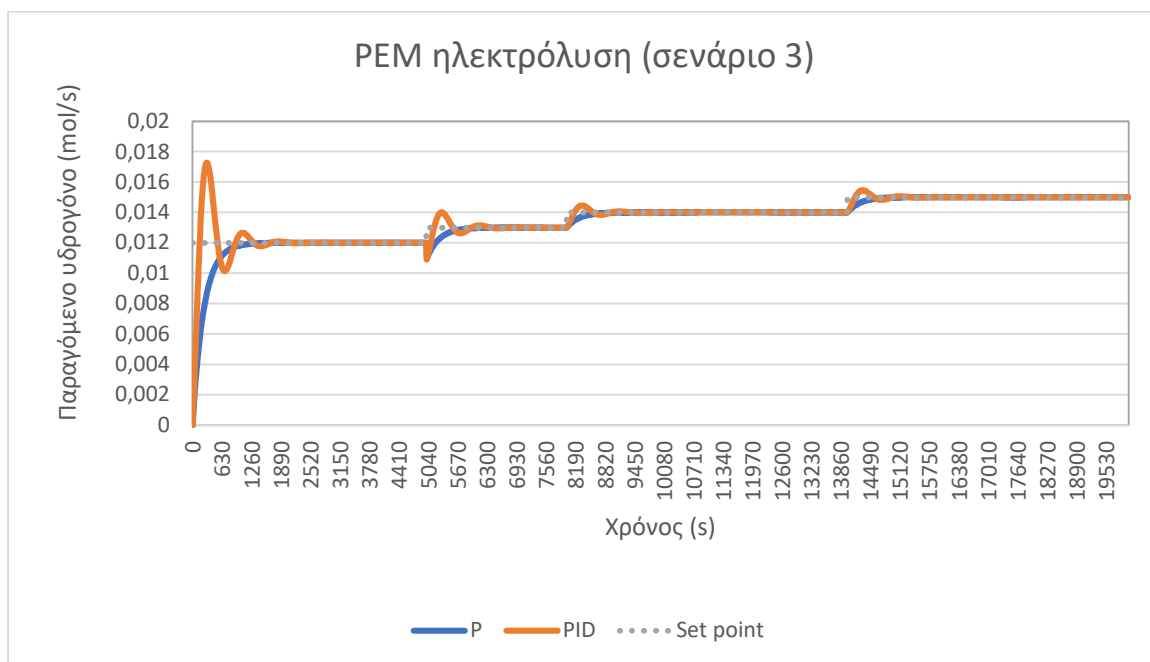


Σχήμα 4.17: «Απόκριση των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 2»



Σχήμα 4.18: «Η πορεία του σφάλματος των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 2»

Παρουσίαση διαγραμμάτων για το σενάριο 3 (P,PID)

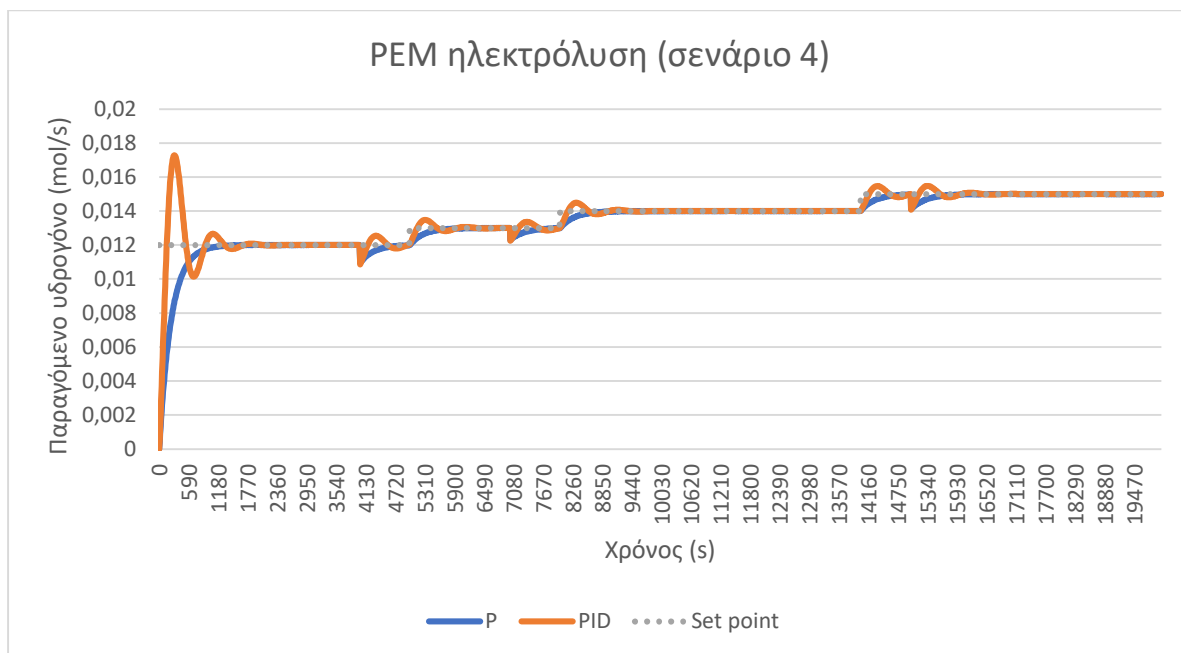


Σχήμα 4.19: «Απόκριση των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 3»

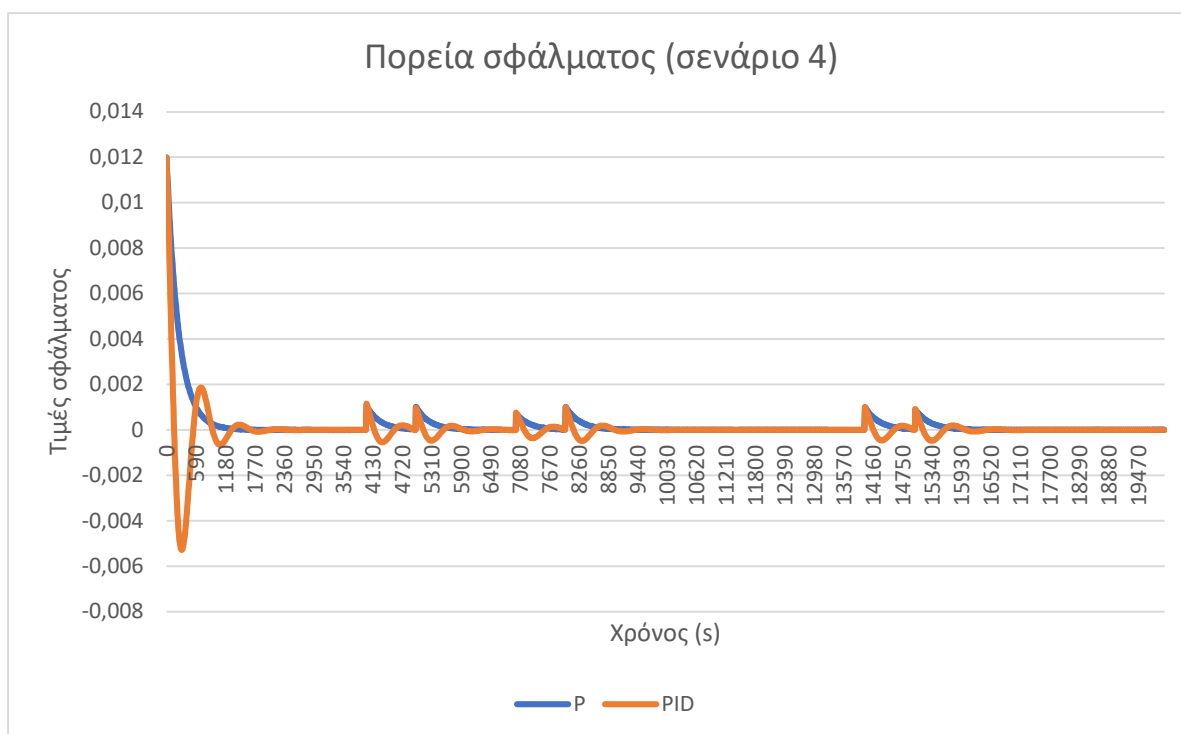


Σχήμα 4.20: «Η πορεία του σφάλματος των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 3»

Παρουσίαση διαγραμμάτων για το σενάριο 4 (P,PID)



Σχήμα 4.21: «Απόκριση των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 4»



Σχήμα 4.22: «Η πορεία του σφάλματος των δυο καλύτερων ελεγκτών στο σενάριο 4»

5. Συμπεράσματα και μελλοντικές επεκτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι να εντρυφήσουμε στο τομέα της PEM ηλεκτρόλυσης νερού. Ο βασικός λόγος αυτής της εργασίας είναι η παραγωγή υδρογόνου μέσα από αυτήν την διαδικασία. Αυτό επετεύχθη μέσω της ανάλυσης ενός δυναμικού μοντέλου για ηλεκτρόλυση PEM που βασίζεται στη διατήρηση της μοριακής ισορροπίας ανάμεσα στην άνοδο και στην κάθοδο.

Με βάση τα παραπάνω, η εργασία ξεκίνησε με μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση πάνω στα ενεργειακά αποθέματα σήμερα άλλα και το αυξημένο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στην συνέχεια ακολούθησε μια βιβλιογραφική ανάλυση για το υδρογόνο σαν ενεργειακό φορέα αλλά και την ηλεκτρόλυση νερού και τις μεθόδους που την αποτελούν. Επιπρόσθετα, περιγράφονται υπάρχον και συστήματα ηλεκτρόλυσης νερού για την παραγωγή υδρογόνου σε ολόκληρο τον κόσμο. Στην συνέχεια, ακολούθησε η ανάλυση στο μαθηματικό μοντέλο της PEM ηλεκτρόλυσης που προαναφέρθηκε παραπάνω, έχοντας σαν επιπλέον χαρακτηριστικό την εφαρμογή της ηλεκτρο-ωσμοτικής αντίστασης και της διάχυσης λόγω της μεμβράνης PEM.

Μετάπειτα στο συγκεκριμένο μοντέλο της PEM ηλεκτρόλυσης εφαρμόστηκαν οι ελεγκτές P,PI και PID, δοκιμάζοντας τους σε τέσσερα διαφορετικά σενάρια. Σε αυτά τα τέσσερα σενάρια εισάγεται η διαταραχή στην απόδοση Faraday που αφορά την ένταση του ρεύματος που διέπει το σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης. Από αυτά τα τέσσερα σενάρια, τα δύο αφορούν σταθερό σήμα αναφοράς με απλή και σύνθετη βηματική διαταραχή αντίστοιχα. Ενώ τα άλλα δυο αφορούν μεταβλητό σήμα αναφοράς με απλή και σύνθετη βηματική διαταραχή. Από τα τέσσερα αυτά σενάρια αντλούμε κάποιες γραφικές παραστάσεις που μας δείχνουν την απόκριση του συστήματος PEM ενός κλειστού βρόγχου και μέσα από αυτά μπορεί να χαρακτηριστεί ο κάθε ελεγκτής πόσο αποτελεσματικός είναι. Με τα δεδομένα που εισήχθησαν και στα τέσσερα σενάρια, ο αποτελεσματικότερος ελεγκτής ήταν ο P με γρήγορη απόκριση και μηδενικό πλάτος ταλάντωσης.

5.2 Μελλοντικές επεκτάσεις

Το δυναμικό μοντέλο λειτούργησε όπως παρουσιάστηκε παραπάνω με τρεις διαφορετικούς ελεγκτές για τέσσερα σενάρια. Παρατηρώντας τις γραφικές παραστάσεις αντιλαμβανόμαστε ότι η εφαρμογή μοντέρνων συστημάτων ελέγχου (π.χ προβλεπτικού ελέγχου) θα έχει καλύτερα αποτελέσματα για το σύστημα PEM ηλεκτρόλυσης από τους παραδοσιακούς ελεγκτές που εφαρμόστηκαν σε αυτήν την διπλωματική εργασία. Το συγκεκριμένο δυναμικό μοντέλο μπορεί να ενσωματωθεί σε μοντέλα συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για το σχεδιασμό, την ανάλυση και τη βελτιστοποίηση αυτών των συστημάτων.

Βιβλιογραφία

- [1] ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ. (χ.χ.). *Αίτια της κλιματικής αλλαγής*. Ανάκτηση από Αίτια της κλιματικής αλλαγής: https://ec.europa.eu/clima/change/causes_el
- [2] PHYSICS4U. (2006). Ανάκτηση από <http://www.physics4u.gr/faq/greenhouse.htm>
- [3] Climate Change Chicago. (n.d.). *Climate Change*. Retrieved from <https://climatechange.chicago.gov/climate-change-science/causes-climate-change>
- [4] NASA. (2007). *Climate Nasa*. Retrieved from <https://climate.nasa.gov/>
- [5] Βεργούλης, Π. (2020, Δεκέμβριος). *Το πετρέλαιο και η ενεργειακή μας εξάρτηση σε αυτό*. Ανάκτηση από HUFFPOST: https://www.huffingtonpost.gr/entry/to-petrelaio-kai-e-eneryeiake-mas-exartese-apo-aeto_gr_5fce4188c5b619bc4c34d948?utm_hp_ref=gr-homepage
- [6] Αντωνακόπουλος, Μ. Π. (2010, Ιούλιος). Ανάλυση Υβριδικού Συστήματος Παραγωγής Ηλεκτρικής. Αθήνα
- [7] Conserve Energy Future. (χ.χ.). Ανάκτηση από https://www.conserve-energy-future.com/advantages_disadvantages_hydrogenenergy.php#6_Its_Far_More_Efficient_Than_Other_Sources_of_energy
- [8] Βαλάκας, Μ. Ι. (2007). ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ. Αθήνα.
- [9] Dunn, S. (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system.
- [10] Arat, H. (2018, Ιανουάριος). State of art of hydrogen usage as a fuel on aviation.
- [11] Molloy, P., & Baronett, L. (2019, Αύγουστος). *The Truth About Hydrogen*. Retrieved from <https://www.e-mc2.gr/el/news/truth-about-hydrogen>
- [12] Noussan, M., Raimondi, P., Scita, R., & Hafner, M. (2020, Δεκέμβριος). The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy
- [13] Zoulias, E., Varkarak, E., & Lymberopoulos, N. (2017, Μαΐου). A REVIEW ON WATER ELECTROLYSIS. Αθήνα.
- [14] Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας. (χ.χ.). *Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας*. Ανάκτηση από https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/5%CE%B1_%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85_oc.pdf
- [15] Wikipedia. (χ.χ.). Ανάκτηση από <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CF%8C%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7>

- [16] Hernández-Gómez,, Á., Ramirez, V., & Guilbert, D. (2022, August). Investigation of PEM electrolyzer modeling: Electrica
- [17] Chisholm, G., & Cronin, L. (2016). Hydrogen From Water. Glasgow
- [18] Coutanceau, C., Baranton, S., & Audichon, T. (2018). Hydrogen Production From Water Electrolysis.
- [19] Kumar, S., & Himabindu, V. (2019, December). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review.
- [20] Santos, D. M., Sequeira, C. A., & Figueiredo, J. L. (2013, July). HYDROGEN PRODUCTION BY ALKALINE WATER ELECTROLYSIS.
- [21] Αγγελική, Μ. Χ. (2018). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ . Θεσσαλονίκη
- [22] Majasan, J., & Tsaoulidis, D. (2018, July). Two-phase flow behaviour and performance of polymer electrolyte membrane electrolyzers: Electrochemical and optical characterisation.
- [23] Nechache, A. (2021, October). Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review.
- [24] Toshiba. (2020). *Toshiba Energy*. Ανάκτηση από https://www.toshiba-energy.com/en/info/info2020_0307.htm
- [25] RECHARGE. (2021). World's largest green-hydrogen plant inaugurated in Canada by Air Liquide. <https://www.rechargenews.com/transition/worlds-largest-green-hydrogen-plant-inaugurated-in-canada-by-air-liquide/2-1-952085?fbclid=IwAR0akeSzRDLauhWpLSJW7DYHjQ7VjNHXyMsuQ386aH6bu3vO9-CWwk9-evk>.
- [26] CUMMINS. (2021, JAN). Retrieved from <https://www.cummins.com/news/2021/01/06/cummins-pem-electrolyzer-will-supply-hydrogen-denmark-europe-demonstrating-strong>
- [27] UTILITY. (2021, MAY). Hydrogen Park South Australia now open.
- [28] pv magazine australia. (2021, MAY). Ανάκτηση από <https://www.pv-magazine-australia.com/2021/05/20/australian-first-as-sa-hydrogen-park-gets-green-light>
- [29] Power Techn0logy. (2020, December). Ανάκτηση από <https://www.power-technology.com/news/siemens-gamesa-project-green-hydrogen-denmark-pilot-brande/>
- [30] Energy Global. (2021, November). Ανάκτηση από <https://www.energyglobal.com/other-renewables/11112021/siemens-gamesa-develops-brande-hydrogen-pilot-project-in-denmark/>
- [31] Process Worldwide. (2022, August). Ανάκτηση από <https://www.process-worldwide.com/linde-to-construct-2-mw-electrolyzer-plant-for-green-hydrogen-production-a-1049138/>

- [32] THE GUARDIAN. (2022). Oman plans to build world's largest green hydrogen plant. *The guardian*.
- [33] Siemens. (2016, August). *Press Siemens*. Ανάκτηση από <https://press.siemens.com/global/en/feature/kick-worlds-largest-electrolysis-system-mainz>
- [34] Görgün, H. (2006, January). Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer.