

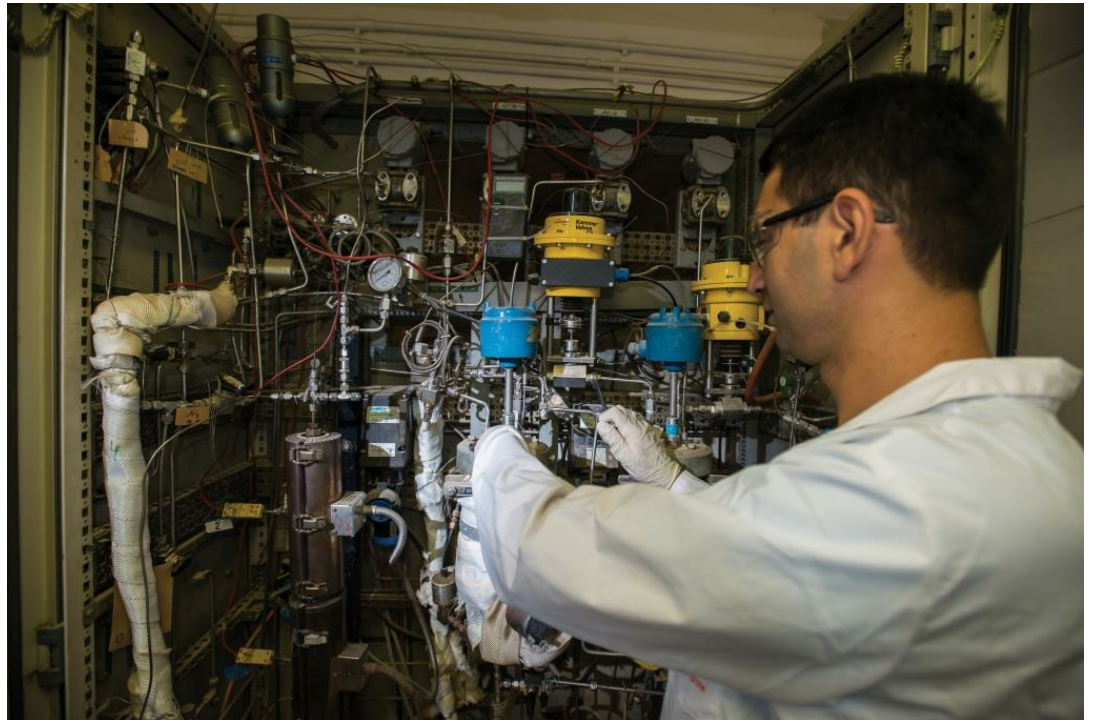
מוטי הרשקוביץ

המחלקה להנדסה כימית, מרכז בלשנר לקטליזה תעשייתית ופיתוח תהליכים, אוניברסיטת בן-גוריון בנגב

מאמר זה עבר שיפוט עמיתים

ציטוט מומלץ

הרשקוביץ מ. 2015. ייצור דלקים נוזליים וכימיקלים ירוקים מפחמן דו-חמצני ומים. *אקולוגיה וסביבה* 6(3): 187-182.



מחקר חלוץ שנערך במרכז בלשנר ובו נבחנו תהליכים לייצור של דלקים חלופיים בלחץ ובטמפרטורה גבוהים

ייצור דלקים נוזליים וכימיקלים ירוקים מפחמן דו-חמצני ומים

19 באוקטובר, 2015

גיליון סתיו 2015 / כרך 6(3) / דלקים חלופיים ואנרגיה

חזית המחקר

על קצה המזלג

- כולנו מודאגים מעליית ריכוזי פחמן דו-חמצני באטמוספירה מחד גיסא, ומהתדלדלות משאבי המצבים מאידך גיסא.
- האם ניתן לתפוס שתי ציפורים במכה אחת? ייצור דלק נוזלי ממים ומהמאגרים העצומים של פחמן דו-חמצני טומן בחובו הבטחה כפולה לשיפור עתיד האנושות.
- החסמים להפקת דלק זה הם האנרגיה הרבה שיש להשקיע כדי לפרק את אחד משני חומרי הגלם, והצורך לשלוט בתגובה הכימית בצורה סלקטיבית באמצעות זרז פעיל ויציב.
- המחקר מתאר תהליך ניסויי חדשני להפיכת מימן ופחמן דו-חמצני לדלק נוזלי, המבוסס על פעילות זרז נקבובי בעל ביצועים משופרים בהשוואה למוכר בעולם.
- המרדף אחר 'הגביע הקדוש' של אנרגיות מתחדשות עוד רחוק מסיימו, ונדרשת התקדמות טכנולוגית רבה כדי שמחזור פחמן דו-חמצני יהיה כדאי כלכלית.

המערכת

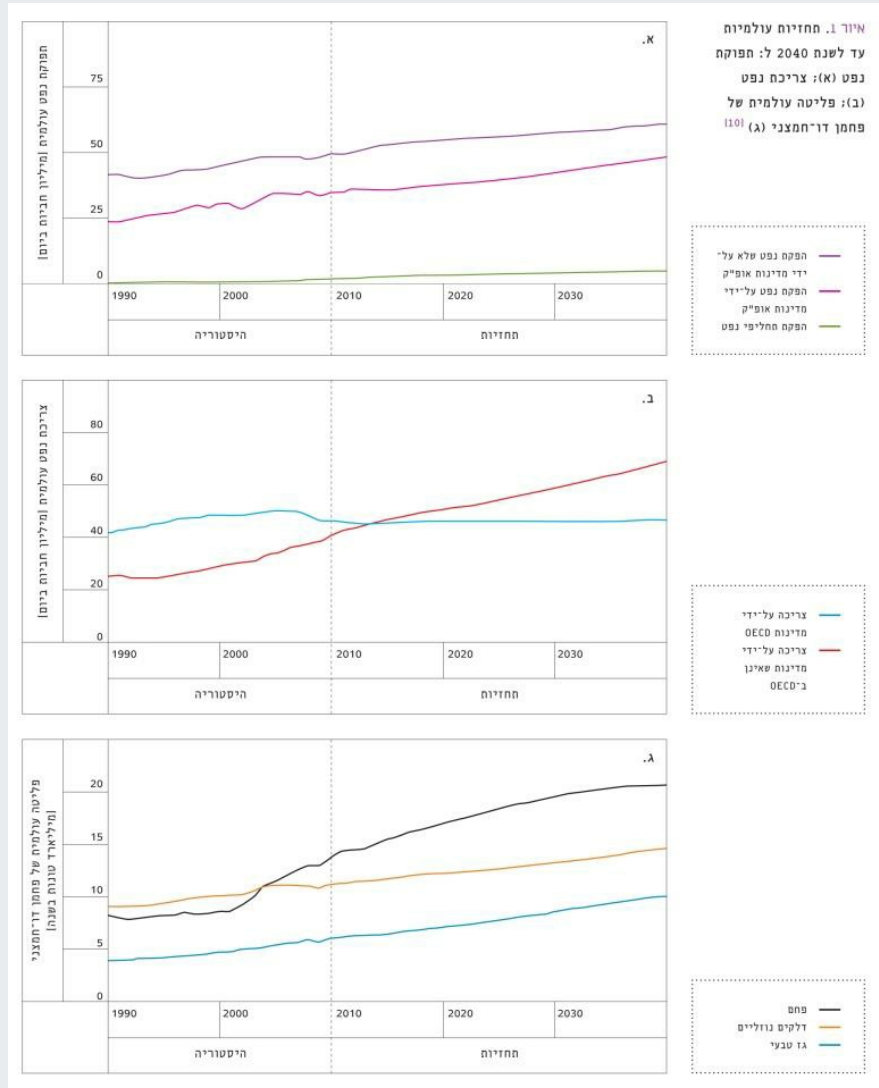
תקציר

המעבר מייצור דלקים וכימיקלים שמבוסס על נפט גולמי, לייצור שמבוסס על חומרי גלם מתחדשים ובני-קיימא, הכרחי מבחינות רבות. אחת הסיבות המרכזיות לכך היא פגיעה אנושה ובלתי הפיכה בסביבה. חומרי גלם נפוצים, זולים, מתחדשים ומתאימים לייצור דלקים וכימיקלים הם פחמן דו-חמצני ומים. השימוש בחומרי גלם אלה מחייב

מחקר ופיתוח של חומרים קטליטיים ותהליכים חדשניים. מרכז בלשנר עוסק במחקרים שמטרתם העיקרית ייצור דלקים וכימיקלים ירוקים מפחמן דו-חמצני וממימן שמתקבל מפירוק מים. מטרת המאמר הזה היא לתאר בקצרה את עיקרי המחקר לייצור דלקים מפחמן דו-חמצני. המחקר הזה עוסק בהכנת ננו-זרזים על בסיס ברזל בצורת גבישי spinel שמכילים אתרים פעילים משני סוגים: תחמוצת הברזל עבור התגובה שהופכת פחמן דו-חמצני ומימן לפחמן חד-חמצני ולמים, וברזל קרביד עבור התגובה שהופכת פחמן דו-חמצני ומימן לפחמימנים, בעיקר לפחמימנים כבדים. אפיון מעמיק בשיטות מתקדמות, כגון HRTEM-EELS ו-XPS, ובדיקת הביצועים של הזרזים על בסיס spinel במערכת של שלושה ראקטורים צינוריים בטור הראו ביצועים טובים יותר בהשוואה למה שפורסם בספרות.

רקע

הנפט הגולמי תפס מקום מרכזי בכלכלות העולם במאה השנים האחרונות, עם התפתחות התחבורה הממונעת והצורך ההולך והגדל בכימיקלים סינתטיים לקיום חיים מודרניים. התלות של רוב מדינות העולם בנפט מיובא, בעיקר מהמזרח התיכון ומרוסיה, נובעת מהמחיר הנמוך יחסית של הפקת הנפט, הובלתו במכליות ובצינורות, ועיבודו בעלות נמוכה מאוד באמצעות טכנולוגיות משוכללות שמניבות מוצרים איכותיים. שני משברים גדולים בשנות ה-70, האחד לאחר מלחמת יום הכיפורים בשנת 1973 והשני לאחר המהפכה באירן בשנת 1979, העלו מאוד את מחיר הנפט הגולמי, וחשפו את העולם לתלות הבעייתית במדינות מפיקות נפט. באותה עת הועלתה הסברה שעתודות הנפט מוגבלות, וייתכן שיאזלו תוך כמה עשרות שנים. סברה זו גרמה למדינות המפותחות להבין את הצורך בפיתוח תחליפים למוצרים שמופקים מנפט, בעיקר לתחבורה. אולם בשני העשורים האחרונים של המאה הקודמת חלה ירידה דרמטית במחיר הנפט כתוצאה מפיתוח טכנולוגיות מתקדמות לחיפוש ולהפקת נפט, שהגדילו מאוד את העתודות. כמו כן, החלטות המדינות המפיקות להגדיל את התפוקות גרמו למעשה להפסקת מו"פ (מחקר ופיתוח) תחליפי הנפט. בתחילת המאה הנוכחית התגבשה מדיניות כלל-עולמית חדשה, שעודדה השקעה במו"פ תחליפי הנפט, ובו-בזמן פיתחה מערכת הטבות כספיות (סובסידיות) שאפשרה לתחליפי הנפט להתחרות בשוק החופשי, תוך קידום חקיקה שמחייבת שיווק תחליפי נפט באחוז מסוים מכלל המוצרים שמופקים מנפט. הפעם, נוסף על נימוקים שהניעו יוזמות קודמות, התווספה ההכרה בבעיה הסביבתית החמורה שנובעת מפליטת גזי החממה, ובעיקר מפליטת פחמן דו-חמצני, שנוצר בשרפת דלקי מחצבים. העלייה המתמדת בריכוז הפחמן דו-חמצני באוויר ובמים גרמה התחממות הדרגתית ותופעות אקלים שלא נצפו קודם. אף על פי שקיימת תמימות דעים בקהילה המדעית לגבי הצורך הדחוף בהפחתת פחמן דו-חמצני, המאמצים שהושקעו כדי לצמצם את פליטת גזי החממה, בהובלת ארגון נוסף מהא"ם, UNFCC, לא נשאו פרי[9]. השוק החופשי, בעידוד הממשלות, המשיך להשקיע בעיקר בחיפוש נפט, שהצריכו פיתוח טכנולוגיות חדשניות, והעלו משמעותית את מחיר ההפקה בהשוואה להפקת הנפט במזרח התיכון. העלייה המשמעותית במחיר הנפט שהגיע ליותר מ-100 דולר לחבית, הפכה את הפקת נפט בעלות גבוהה לכדאית. לדוגמה, ארה"ב תהפוך תוך שנתיים לעצמאית בתחום הנפט ללא צורך ביבוא. הנתונים העדכניים שמפרסם EIA מטעם משרד האנרגיה האמריקאי [10] מצביעים על גידול מתמשך בתפוקת הנפט עד 2040, ועל גידול משמעותי בפליטת גזי החממה, כפי שרואים באיור 1. מדינות אופ"ק ורוסיה ימשיכו להוביל בתפוקת הנפט לעומת הצריכה שתעלה בצורה חדה במדינות מחוץ לגוש הארגון לשיתוף פעולה ולפיתוח כלכליים (OECD). שרפת הדלקים הנוזליים תמשיך לתרום משמעותית לפליטת פחמן דו-חמצני, ללא פתרון מעשי באופק שישפר את המצב, לעומת השימוש בפחם שניתן להפחיתו משמעותית על-ידי הכנסת אנרגיית השמש או הרוח לייצור חשמל. גם בדו"ח האחרון של הסוכנות הבין-לאומית לאנרגיה [3] יש אזהרה חמורה לגבי גידול צפוי בריכוז הפחמן הדו-חמצני אם לא יינקטו צעדים מדיניים לשיפור המצב. ממשלת ישראל נקטה צעד חריג ואישרה תכנית לאומית לתחליפי דלק, שמוצרה שתפעל "לצמצום התלות העולמית בנפט לתחבורה בדרך לעתיד בטוח יותר" [1]. המאמץ המשותף כולל לפחות תשעה משרדי ממשלה, מאות חברות, קבוצות מחקר ויזמים, הפועלים במגוון כלים וטכנולוגיות.



איור 1
תחזיות עולמיות עד לשנת 2040 ל: תפוקת נפט (א); צריכת נפט (ב); פליטה עולמית של פחמן דו-חמצני (ג)^[10]

תחליפי נפט

הדלקים לתחבורה ורוב הכימיקלים הנפוצים מורכבים משני יסודות: פחמן ומימן. כדי לייצר תחליפי נפט ניתן להשתמש בחומרי הגלם משני סוגים: תחליפים שמיצרים מחומרי גלם מאובנים (fossil), שכוללים פחם או גז טבעי, ותחליפים מתחדשים שמיצרים מביומסה או משילוב של פחמן דו-חמצני ומים. תחזית עדכנית^[10] של ייצור תחליפי הנפט מצביעה על גידול הפקת דלקים מפחם מ-0.2 מיליון תבניות ליום (מח"י) ב-2010 ל-1.2 מח"י ב-2040, בעיקר בסין, ומגז טבעי מ-0.1 מח"י ב-2010 ל-0.6 מח"י ב-2040, בעיקר בקטאר. באותה תקופה, הפקת דלקים ביולוגיים צפויה לגדול מ-1.3 מח"י ל-2.8 מח"י, בעיקר בארה"ב ובברזיל. כל זה בהשוואה לגידול הפקת נפט גולמי מ-86.6 מח"י ל-115 מח"י, רובו במדינות אופ"ק ורוסיה. במילים אחרות, הגידול הצפוי בתחליפי נפט בכלל ובדלקים ביולוגיים בפרט, תורם מעט לסך הדלקים, דבר שמנציח את התלות בנפט הגולמי בעשרות השנים הבאות. השוואת הפקת דלקים מדור שני (שמיצרים מליגנו-צלולוז), על פי תחזיות שנעשו בתחילת העשור הנוכחי להפקה בפועל ב-2014, מצביעה על פיגור משמעותי. הפיגור נובע מהקטנת ההשקעות החזויות ומבעיות טכניות שהתגלו במעבר ממתקנים ניסיוניים קטנים למתקנים מסחריים.

ברור ששפרת דלקי מחצבים גורמת להעלאת ריכוז פחמן דו-חמצני באטמוספירה. התרשמות הציבור היא שפחמן דו-חמצני שנוצר בשפרת דלקים ביולוגיים ממוחזר בייצור ביומסה על-ידי פוטוסינתזה בצמחים. אולם הניתוח של מאזן הפחמן הדו-חמצני מורכב הרבה יותר, ומחייב שימוש בשיטות מתקדמות, כגון הערכת מחזור החיים (Life Cycle Assessment - LCA) שמביאות בחשבון את כל הגורמים הרלוונטיים. תוצאות ניתוח תחליפי נפט שונים, שמבוססות על LCA, שנויות במחלוקת בגלל תלותן בהנחות המודלים השונים. לאחרונה פורסם ספר מקיף שעוסק בהשפעת הדלקים הביולוגיים על הכלכלה, הסביבה והעוני בעולם^[7]. אחת המסקנות החשובות של הספר, שמנתח את המורכבות של ייצור דלקים ביולוגיים והשימוש בהם, היא ההשפעה השלילית של גידול

ביומסה על ייצור מזון, על ייעוד קרקע, על השימוש במים ועל האקלים. בעקבות ההשפעה השלילית נגרמה ירידה בהשקעות בתחליפי נפט אלה בשנים האחרונות, שצפויה להימשך גם בעתיד.

מסלול בר-קיימא וידידותי לסביבה צריך לנצל של המימן שמקורו במים ואת הפחמן שמקורו בפחמן דו-חמצני, כדי להפיק דלקים נוזליים. השקעות המו"פ בתחום קטנות משמעותית בהשוואה להשקעות בדלקים ביולוגיים. אחד האתגרים העיקריים בתחום הזה הוא פירוק אחד משני חומרי הגלם (מים או פחמן דו-חמצני), שמצריך השקעת אנרגיה רבה מאוד, כפי שאפשר לראות בתגובות הפירוק (1) ו-(2) (כל המרכיבים הם גזים, להוציא את המים שנמצאים בפאזה נוזלית):



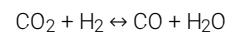
ניתן לספק את האנרגיה הזו בצורה תרמית או חשמלית. האתגר האחר הוא להגיב פחמן דו-חמצני עם מימן או פחמן חד-חמצני עם מים בצורה סלקטיבית לייצור דלקים או כימיקלים נוזליים עם זרז (catalyst) פעיל ויציב (בעל זמן חיים של 7,000 שעות לכל הפחות): יותר מ-55% מהפחמן שמגיב צריך להפוך לפחמימנים בעלי יותר מ-5 אטומי פחמן, ופחות מ-10% מהפחמן יכול להפוך למתאן; כמו כן, הפעילות המקובלת בתעשייה היא שלפחות 0.5 ק"ג של מגיבים יהפכו לתוצרים על 1 ק"ג זרז בזמן שהייה של שעה אחת בראקטור.

מחקרים רבים ומקיפים התבצעו בשני העשורים האחרונים כדי לפתח תהליכים פוטו-אלקטרו-קטליטיים לפירוק מים למימן ולחמצן [6]. למרות פריצות דרך שפורסמו בספרות המדעית ועל אף הפוטנטים, אין מענה ברור לשאלה שהעלה לאחרונה צוות של מומחים מובילים בתחום [6]: Will solar-driven water-splitting devices see the light of day? למעשה, הטכנולוגיה היחידה לפירוק מים שיושמה בקנה מידה מסחרי היא אלקטרוליזה [2,8]. ניתן לשלב את הטכנולוגיה הזאת עם טכנולוגיות ירוקות לייצור חשמל, כגון אנרגיית השמש ואנרגיית הרוח. עם זאת, עלות החשמל להפקת מימן בקנה מידה מסחרי ובמחיר תחרותי צריכה להיות פחות מ-0.03 דולר לקילוואט לשעה, דבר שעדיין לא ניתן להשיג בטכנולוגיות הירוקות הקיימות. אחד הפתרונות האפשריים הוא שילוב של גז טבעי או ביוגז, שיכולים לספק תערובת של פחמן דו-חמצני, פחמן חד-חמצני, ומימן מולקולרי (H₂) בעלות נמוכה יחסית. במחקרים ובפוטנטים שפורסמו לא נמצאה טכנולוגיה ישימה להפיכת תערובות כאלה לדלקים. מטרת המאמר הזה היא לתאר בקצרה את עיקרי המחקר לייצור דלקים מפחמן דו-חמצני.

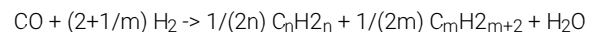
טכנולוגיות פורצות דרך לייצור דלקים מתחדשים

במרכז בלשנר פותח תהליך החדשני להפיכת מימן ופחמן דו-חמצני לדלקים נוזליים [4,5]. התהליך מתבצע על פני זרז נקבובי, שמכיל שני מרכיבים מרכזיים שקובעים את ביצועיו: הברזל (Fe) שמייצר את האתרים הפעילים, והאשלגן (K) שמשפר ביצועים (promoter). האתגר המדעי והטכנולוגי במחקר הזה היה לפתח זרז בעל ביצועים שיהיו משופרים בצורה משמעותית (פעילות, סלקטיביות ויציבות גבוהות) בהשוואה לקיים בספרות בשילוב תהליך מתאים. בתהליך הזה, שלוש תגובות מתבצעות בטור ובמקביל על אתרים פעילים שונים:

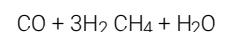
Reverse Water Gas Shift (RWGS) (3)



Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) (4)



Methane Formation (5)



תגובת RWGS הופכת פחמן דו-חמצני ומימן לפחמן חד-חמצני, שממשיך ומגיב עם מימן בתגובת פולימריזציה (נקראת על שם ממציאה FTS). התגובה מניבה תערובת של פחמימנים שמכילים בעיקר אולפינים (C_nH_{2n}) ופארפינים (C_mH_{2m+2}), כאשר n ≥ 2 ו-n ≥ 2-1. פילוג הפחמימנים תלוי בסוג הזרז ובתנאי הפעלת התהליך, בעיקר בטמפרטורה ובלחץ. נוסף על כך, הזרז מייצר מתאן כתוצר לוואי. ביצועי הזרז והתהליך נבחנים על פי שילוב של פעילות וסלקטיביות הגבוהות לפחמימנים כבדים (n ≥ 5 ו-n ≥ 5). הפעילות של כל אחד משני סוגי האתרים והאיוון ביניהם קובעים את רמת הביצועים. התהליך מחייב הבנה מדעית מעמיקה של פעולת האתרים הפעילים של הזרז, ומצריך התאמת שיטות הכנה, אפיון ובדיקה להשגת ביצועים מרביים.

שיטות הכנה, אפיון ובדיקת ביצועים בתהליך

הזרזים הוכנו על-ידי שיקוע של מלחי ברזל וחקת אלומיניום עם אמוניום הידרוקסיד בערך הגבה (pH) של 6.8

ובטמפרטורת החדר. המוצק שהתקבל עבר ייבוש ב-110 מעלות צלזיוס במשך 24 שעות. לאחר מכן נעשתה הספגה (impregnation) עם פחמת אשלגן, ייבוש נוסף ב-110 מעלות במשך 48 שעות, וקלייה (calcination) ב-450 מעלות במשך 6 שעות [4]. באנליזה EDS של הזרז שהתקבל נמצאו ברזל, אלומיניום ואשלגן ביחסים משקליים של Fe:Al:K ל-1:0.24:0.06.

תגובת RWGS מתרחשת על פני תחמוצת הברזל (Fe_3O_4), ותגובת FTS על ברזל קרביד (Fe_5C_2). הזרזים שהוכנו במחקר הזה עברו טיפול מקדים לפני הפעלת התהליך כדי לייצר את האתרים הפעילים המתאימים. אפיון זרזים מקיף התבצע לפני ביצוע התהליך ואחריו לקביעת המבנה הנקבובי ושטח הפנים (BET), הרכב הזרזים (EDAX), סוג הפאזות הפעילות וכמותן (XRD), מבנה פני השטח והשינויים שפני השטח עוברים בזמן התהליך (TPS, HRTEM-EELS, XPS). חלק ממצאי המחקר הזה, שכולל תיאור של שיטות ההכנה והאפיון ושיטת בדיקת הביצועים של הזרזים התפרסם בכתב עת בין-לאומי [4] ובפנט [5]. תוצאות נוספות עומדות להתפרסם בקרוב.

ביצועי הזרזים נבדקו באחת מתוך חמש המערכות שנבנו למטרה זאת. מערכת ניסויית טיפוסית מורכבת מצינור בקוטר 16 מ"מ ובאורך 250 מ"מ, שנארוז בו כ-5 עד 10 גרם זרז מוצק בצורת גליל בקוטר 1.5 מ"מ. הצינור הארוז הוא הראקטור (fixed-bed reactor). הראקטור מצויד בגוף חימום גלילי שעוטף את הצינור, ובצמד תרמי (thermocouple) שנת בתוך צינורית שממוקמת במרכז הראקטור, ומודד את הטמפרטורה לאורכו. כל מערכת מצוידת בבקרי ספיקה לגזים פחמן דו-חמצני, מימן והליום, בבקרי ובמדי לחץ. המערכות מצוידות בגלאי מימן ופחמן חד-חמצני ובאזורים הדרושים להתראה ולהפסקה אוטומטית של הגזים במקרה של דליפה או כל בעיית בטיחות אחרת. התוצרים שיוצאים מהראקטור מקוררים ל-2 מעלות כדי לעבות את הנזל האורגני הכבד והמים ולהפרידם במפריד גז-נוזל מהפחמימנים הקלים ומהמגיבים שלא הגיבו. הגז שיוצא מהמפריד זורם לכרומטוגרף גזים (GC) שמודד את ריכוז המגיבים והתוצרים הקלים. צילום של אחת המערכות הניסוייות מופיע באיור 2. התהליך מתבצע בתנאים שונים של לחצים (10–30 אטמוספרות), טמפרטורות (300–340 מעלות) ויחס מולי מימן לפחמן דו-חמצני בין 2.4 ל-3.5.



איור 2. אחת המערכות לייצור דלקים נוזליים שמופעלת במרכז בלשנר

איור 2 אחת המערכות לייצור דלקים נוזליים שמופעלת במרכז בלשנר

תוצאות

שורה ארוכה של זרזים הוכנו ואופיינו בשיטות שהוזכרו לעיל תוך חתירה להגיע לגביש spinel ייחודי שלא פורסם בעבר. נוסחת הגביש $K/Fe^{II}(Fe^{III}_{0.5}Al_{0.5})_2O_4$, התקבלה באנליזה EDS ו-XRD, ואומתה [4] בבדיקות HRTEM-EELS ו-XPS. שטח פנים כולל של הננו-גבישים בעלי קוטר של 2–4 ננומטר היה 128 מ"ר לגרם. בניסויים של מְמָנון (הכנסת אטום מימן לתרכובת – hydrogenation) של פחמן דו-חמצני שמתוארים להלן, הוכח שהגביש המיוחד הזה מאפשר היווצרות של אתרים פעילים עבור FTS, ומונע היווצרות של פחם על פני השטח.

תגובת RWGS היא הפיכה, ומגבילה את היפוך המגיבים. ניסוי שנעשה ב-300 מעלות, ב-10 אטמוספרות, ביחס מולי מימן לפחמן דו-חמצני של 4 ובספיקת פחמן דו-חמצני של 2 ק"ג ל-1 ק"ג זרז לשעה הניב 48% היפוך של פחמן דו-חמצני. כדי להעלות את ההיפוך צריך להפריד את המים (אחד מתוצרי התגובה), כדי שהתגובה תתקדם לכיוון התוצרים. לכן נבנתה מערכת מורכבת משלושה ראקטורים בטור [4]. ניסויים שהתבצעו באותם תנאים במערכת של שלושה ראקטורים הניבו היפוך של 77%. במדידות הפעילות של הזרז שפותח במחקר הזה בהשוואה לשני זרזים מובילים שפורסמו בספרות [4], בתנאי הפעלה שהוזכרו לעיל במערכת של שלושה

ראקטורים ובהיפוך פחמן דו-חמצני של 75%, נמצא שערכו גדול מהם פי שלושה ופי שישה.

במחקר מעמיק נמצאו תנאים מיטביים לביצוע התהליך: 20 אטמוספרות, 320 מעלות, ספיקת פחמן דו-חמצני של 0.7 ל-1 ק"ג זרז לשעה, ויחס מולי מימן לפחמן דו-חמצני של 3.2, שהניבו 90% היפוך של פחמן דו-חמצני, 55% של פחמימנים בתחום C_5+ ומתאן 10%.

סיכום והשפעה סביבתית

המחקר המתואר כאן הוא חלק ממכלול מחקרים ופיתוח טכנולוגיות בנות-קיימא שמתבצעים במרכז בלשנר ומבוססים על פחמן דו-חמצני ומים כחומרי הגלם המתחדשים הנפוצים ביותר. לעת עתה הפיכת חומרי גלם אלה לדלקים יקרה יחסית לדלקים שמופקים מנפט גולמי. לכן, היישום בטווח הקצר מחייב שילוב של חומרי גלם אחרים, כגון גז טבעי. ההתקדמות במ"פ מאפשרת קידום חלק מהטכנולוגיות הללו לשלב הניסיוני הבא של הפיתוח (pilot) לפני היישום המסחרי. חברות מסחריות בין-לאומיות הביעו עניין רב בפיתוח, וממנות חלק מהמחקרים.

המשמעות הסביבתית של ייצור דלקים וכימיקלים בתהליכים שתוארו כאן מרחיקת לכת בגלל השימוש בפחמן דו-חמצני. בעידן שבו פליטת גזי החממה, בעיקר פחמן דו-חמצני, והשימוש בדלק נוזלי הולכים וגדלים, ואין פתרונות ארוכי טווח שמהווים תחליף לנפט גולמי, עלינו לפתח טכנולוגיות שממחזרות פחמן דו-חמצני. כניסת הטכנולוגיות הללו לשימוש מסחרי תהיה אטית ותיתקל בקשיים רבים, ועל כן חשוב להתחיל בפעילות מסחרית מוקדם ככל האפשר ולהכניס טכנולוגיות ירוקות יותר בהמשך.

מקורות

1. [התכנית הלאומית לתחליפי דלקים](#).
2. Badwal SPS, Giddey S, and Munnings C. 2013. Hydrogen production via solid electrolytic routes. *WIREs Energy and Environment* **2**(5): 473–487.
3. International Energy Agency (IEA). 2014. [World energy outlook 2014](#).
4. Landau MV, Vidruk R, and Herskowitz M. 2014. Sustainable production of green feed from carbon dioxide and hydrogen. *ChemSusChem* **7**(3): 785–794.
5. Landau MV, Vidruk R, and Herskowitz M. 2014 WO Patent 2014111919.
6. McKone JR, Lewis NS, and Gray HB. 2014. Will solar-driven water-splitting devices see the light of day? *Chemistry of Materials* **26**(1): 407–414.
7. Timilsina GRT and Zilberman (Eds). 2014. The impacts of biofuels on the economy, environment, and poverty – A global perspective. Springer.
8. Trainham JA, Newman J, Bonino CA, et al. 2012. Whither solar fuels? *Current Opinion in Chemical Engineering* **1**(3): 204–210.
9. United Nations Framework Convention on Climate Change. [Bonn Climate Change Conference – June 2015](#).
10. U.S. Energy Information Administration. 2013. [International energy outlook 2013](#).