



Education in Hydrogen Technologies Area

PRODUKTION AV VÄTGAS OCH SÄKERHET



Co-funded by
the European Union

Project is supported
within the Erasmus+ programme
2021-1-CZ01-KA220-VET-000028073

Innehållsförteckning.....	2
Introduktion	4
1 Vätgas	6
1.1 EGENSKAPER HOS VÄTE.....	6
1.2 HISTORIA	7
2 Produktion av vätgas från fossila bränslen.....	8
2.1 Reformation med ånga	9
2.2 Partiell oxidation.....	10
2.3 Produktion av vätgas från raffinaderigas.....	12
2.4 Annan teknik som använder fossila bränslen	13
3 Produktion av vätgas från förnybara resurser.....	14
3.1 Elektrolys av vatten.....	15
3.2 Elektrolys av alkaliskt vatten.....	16
3.3 Elektrolys med polymerelektrolytmembran.....	16
3.4 Elektrolys vid hög temperatur (HTE).....	17
3.5 Termokemisk vattensplittring.....	17
3.6 Foelektrolys av vatten	18
3.7 Annan teknik.....	19
3.8 Biologisk produktion av vätgas	20
4 Bränsleceller	23
4.1 Grundläggande organisation av bränsleceller	25
5 Säkerhet och vätgaslagring.....	27
5.1 Säker användning av vätgas	27
5.2 Biologiska effekter av vätgas	28
5.3 Lagring av komprimerad gas.....	28
5.4 Kryogen lagring av flytande väte.....	30
5.5 Lagring av väte i hydrider.....	31
5.6 Säkerhet inom fordonsindustrin.....	35
6 Sammanfattning	37

Finansieras av Europeiska unionen. De synpunkter och åsikter som uttrycks är endast upphovsmannens [upphovsmännens] och utgör inte Europeiska unionens eller Europeiska genomförandeorganet för utbildning och kulturs (EACEA) officiella ståndpunkt. Varken Europeiska unionen eller EACEA tar något ansvar för dessa.

Potentialen för vätgasanvändning inom industrin och energisektorn är betydande. Trots att den under lång tid förbisetts. En av dess nackdelar är dock att den oftast bara finns i kemiska föreningar i naturen eftersom det är en mycket reaktiv gas, och den måste härledas från vatten eller metan.

Fördelarna överväger nackdelarna betydligt, vilket är anledningen till att användningen blir allt vanligare. Väte kan lagra energi effektivt under en längre period utan betydande energiförluster. Det är en av de viktigaste skillnaderna jämfört med batterier som bara kan lagra elektrisk energi under några dagar. Av den anledningen anses vätgas vara rätt väg att gå för att lagra energi från förnybara resurser, som erbjuder instabil elproduktion.

Det finns många fördelar med vätgas. Det är det vanligaste grundämnet i universum, det tredje vanligaste grundämnet på jorden, och det finns i många ämnen. Det finns obegränsat med väte i vatten, det är också det grundläggande elementet i organiskt material, och viktigast av allt, det är en del av alla använda kolvätebränslen. Väte har en hög energidensitet (för en enhet av massa) och kan transporteras och lagras. När det används som bränsle är fördelen en utsläppsfri förbränning. Antag att det används för att producera energi i motorer med inre förbränning eller bränsleceller. I så fall avges värme, elkraft eller mekanisk kraft och en ofarlig biprodukt - vatten, medan koldioxid och andra avfallsämnen, som är en vanlig del av förbränning av alla kolvätebränslen i alla former, uteblir. Kol är den viktigaste delen av växthusgaserna, och vätgasenergi bör minska dess produktion. Det rådande problemet är kväveoxid som släpps ut i vätgasmotorn. Mängden beror på syreöverskottet, temperaturen, trycket och den tid som rökgaserna förvaras i förbränningsmotorn vid höga temperaturer.¹

Vätgasens färger

Väte har olika resurser och delas därför in i grupper med olika färger.

Brun och grå vätgas

Ett sätt att producera vätgas är att använda fossila bränslen (brunt) och naturgas (grått).

¹ Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů [online]. Available at: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2006/08%20-%20Brandejska.pdf>

Väte genereras som en biprodukt i olika industriella processer. Den vanligaste vätgasproduktionen sker genom "ångreforming", vilket innebär att källan värms upp med vatten vid en hög temperatur. Grå vätgas är den mest producerade vätgasen idag. Ångreforming är dock beroende av fossila bränslen, och en stor mängd CO₂ genereras under denna process; därför är det inte aktuellt för framtida vätgasproduktion.

Blå vätgas

Grå och brun vätgas kan förbättras genom att avskilja producerad CO₂ med hjälp av CCS-teknik (Carbon Capture and Storage) och CCU-teknik (Carbon Capture and Use). På så sätt produceras så kallad blå vätgas. Den totala CO₂-produktionen i denna process är lägre även om källan är naturgas eller metan, eftersom en betydande del av utsläppen fångas upp

Rosa vätgas

Rosa vätgas produceras med kärnenergi och har låga utsläpp. Ibland märks den som lila eller gul. Märkningen är fortfarande inte fastställd

Grön vätgas

Det primära syftet med vätgastekniken är att minska beroendet av fossila bränslen och producera "grön vätgas". Denna typ av vätgas produceras under en elektrolysprocess när vattenmolekylen delas upp i två väteatomer och en syreatom med hjälp av elektricitet. När energikällan för denna process kommer från förnybara resurser betraktas den som "grön" och därmed som "grön vätgas".

Väte har en betydande potential att göra energianvändningen koldioxidfri. För att utnyttja denna potential finns det några hinder som vi måste övervinna, främst i samband med lagring, transport och distribution.²

² Plyn budoucnosti. Jak daleko je Česko na cestě k jeho využití? - Ekolist.cz. Ekolist.cz: životní prostředí, příroda, ekologie, klima, biodiverzita, energetika, krajina, doprava i cestování [online]. Available at: <https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/vodik-v-cesku.jak-daleko-jsme-na-cestech-k-vyuziti-plynu-budoucnosti>

1 VÄTGAS

MÅLSÄTTNINGAR:

- Namnge primära egenskaper hos väte och dess isotoper;
- Känna igen vätgasfärger och jämföra hur de framställs;
- Att definiera den temperatur vid vilken väte blir flytande

NYCKELORD: KRITISK TEMPERATUR, VÄTE, VÄTEFÄRGER, VÄTEISOTOPER

Väte är det enklaste och lättaste kända grundämnet. Det är 14,38 gånger lättare än luft och leder värme 7 gånger bättre än luft. Det är ett av de viktigaste biogena grundämnena. Tillsammans med kol, kväve, syre, svavel och fosfor skapar väte byggstenarna för liv på jorden, och därför finns det höga halter av väte i olja och naturgas. Vätgasens protonantal är 1 och har symbolen H.

Rent väte är sällsynt på jorden, medan det lätt sprids i universum eller binds med andra grundämnen och skapar så kallade hydrider.

Den vanligaste hydriden är vatten, H₂O, som består av två väteatomer och en syreatom..³

1.1 EGENSKAPER HOS VÄTE

Väte är en färglös, smaklös och luktfri gas. På grund av dess höga reaktivitet och kokpunkt är användningen av luktämnen begränsad och vätgaslägor är nästan osynliga i dagsljus. Den diffunderar snabbt även genom material, med till synes, hög densitet (vissa metaller och plast). Den är lättare än luft och stiger i atmosfären med en hastighet av 20 meter per sekund. Om den expanderar snabbt kan den självantända.

Det har mycket låg tändningsenergi och kan initieras med en energi på endast 0,02 J. Den kritiska temperaturen för väte är -239,96 °C. Det kan inte förekomma i flytande tillstånd över denna temperatur. Därför är det energimässigt och ekonomiskt krävande att lagra vätgas i flytande tillstånd. Väte orsakar också så kallad väteförsprödning och vätgaskorrosion. Dessa processer uppstår främst

³ KOTEK, Luboš. Specifika analýzy rizik vodíku. Automa: časopis pro automatizační techniku [online]. Available at: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=31466

när materialet utsätts för mekanisk påfrestning där deras inledande faser inte är synliga för ögat eftersom de sker inuti materialet. Om temperaturen stiger snabbare än 20 K per timme fångas vätgas i sprickorna, ansamlas i hålrummen (så kallade "vätgasfällor") och orsakar sprickornas expansion.⁴

Isotoper av väte

En väteatom består av en proton. Det är den enklaste isotopen i universum. Isotoperna skiljer sig åt genom antalet neutroner de innehåller. Väte har tre kända isotoper som förekommer naturligt på jorden. Den vanligaste isotopen är protium (1H), som består av en proton och ingen neutron. Nästa isotop är deuterium (2H), som består av en proton och en neutron. I kemiska formler kan den hittas under symbolen D. Den tredje isotopen är tritium (3H), som består av en proton och två neutroner. Deuteriumoxid D₂O (tungt vatten) finns i vatten. Dess koncentration ökar vid elektrolys av vatten. Dess smältpunkt (3,79 °C) och kokpunkt (101,4 °C) och är därmed högre än för H₂O. Tritium är en radioaktiv gas med svag β -strålning, och till skillnad från deuterium är det instabilt och har en halveringstid på 12,3 år. I kemiska formler kan den hittas under symbolen T. Den produceras i kärnreaktorer, under produktionen av plutonium, från naturligt uran. Det används i vätebomber, fluorescerande färger eller lysande klockvisare.⁵

1.2 HISTORIA

Den brittiske vetenskapsmannen Henry Cavendish anses ha upptäckt väte när han experimenterade med syror och deras reaktion med basmetaller. Under dessa experiment upptäckte han en färglös, brandfarlig gas som fick namnet väte. Upptäckten gjordes 1766. Cavendish uteslöt också hypotesen att vatten är ett kemiskt grundämne. Namnet Hydrogen kommer från grekiskans hydro och genes - vattenbildande och användes första gången av den franske kemisten A. L. Lavoisier som myntade det franska ordet hydrogène. Sir W. R. Grove, en brittisk vetenskapsman, var den förste som experimenterade med elektrolys av vatten. Han använde elektricitet för att dela upp vatten i väte och syre. Han har också upptäckt att elektricitet produceras när man kombinerar syre och väte, under en process som är motsatt elektrolys. Han genomförde ett experiment med två platinaplattdor som sattes in i två separata behållare. Han placerade sedan dessa behållare i utspädd svavelsyra och insåg att en elektrisk ström flödar mellan elektroderna och att vatten bildas i gaskammaren. Genom att ansluta

⁴ DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Bezpečnost. Česká vodíková technologická platforma [online]. Available at: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/bezpecnost/496-bezpecnost>

⁵ Hydrogen: The Isotopes and Forms. In: Infoplease [online]. Available at: <http://www.infoplease.com/encyclopedia/science/hydrogen-theisotopes-forms.html>

fler sådana apparater ökade han spänningen i detta "gasbatteri". Senare använde kemisterna I. Mond och Ch. Langer termen bränslecell⁶.

SAMMANFATTNING AV KAPITLET:

- Väte är det lättaste grundämnet med protonantalet 1;
- Väteisotoper skiljer sig åt i antalet neutroner i kärnan;
- Henry Cavendish anses ha upptäckt väte.

INSTUDERINGSFRÅGOR:

1. Definiera väte som ett kemiskt grundämne, dess kemiska symbol och dess protonantal.
2. Hur många isotoper finns det i väte, och vad kallas de?
3. Vid vilken temperatur blir väte flytande?
4. Vilket år upptäckte Henry Cavendish väte?
5. Vilken fransk kemist namngav väte?
6. Vilka färger används för att märka vätgas, och vilka kommer från fossila bränslen?
7. Beskriv den process under vilken grön vätgas framställs.

2 PRODUKTION AV VÄTGAS FRÅN FOSSILA BRÄNSLEN

MÅLSÄTTNINGAR:

- Att definiera väte som en energivektor; känna igen skillnaderna mellan ångreforming och partiell oxidation för framställning av vätgas
- Beskriva processen för att utvinna vätgas ur raffinaderigas.
- Namnge andra tekniker för att utvinna vätgas ur raffinaderigas.

NYCKELORD: ABSORPTION, ÅNGREFORMERING, DIFFUSION, ENERGIVEKTOR, KRYOGEN SEPARATION, PARTIELL OXIDATION, PLASMAREFORMERING

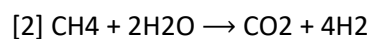
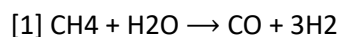
Väte är inte ett traditionellt bränsle; det är en energivektor eller energibärare. I praktiken innebär det att väte inte är gratis att utvinna och att det är energikrävande eftersom det inte förekommer i ren form på vår planet. Därför måste det framställas med hjälp av en stor mängd energi, som å andra sidan

⁶⁶ Historie objevu kyslíku a vodíku, prvku tvořících vodu. In: BŘÍŽĎALA, Jan. EChem. Book: Multimediální učebnice chemie [online]. Available at: <http://www.e-chembook.eu/cz/historie-objevu-kysliku-a-vodikuprvku-tvoricich-vodu>

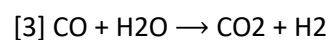
kan utvinnas koldioxidfritt från förnybara resurser. Tyvärr framställs det huvudsakligen med hjälp av fossila bränslen som orsakar växthuseffekten. Den vanligaste metoden för vätgasproduktion är ångreformerings, partiell oxidation och förgasning av kol. I dessa processer används kol, olja, naturgas och metan. Sekundära produkter är CO och CO₂.

2.1 REFORMATION MED ÅNGA

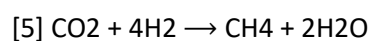
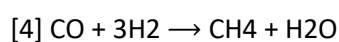
Under ångreformationen reagerar kolväten (t.ex. metan) med vattenånga i katalysatorn. Produkten från denna process är kolmonoxid, väte [1] och i den återstående ångan, koldioxid [2]. Om den använda källan innehåller en svavelförening är avsvavling nödvändig.



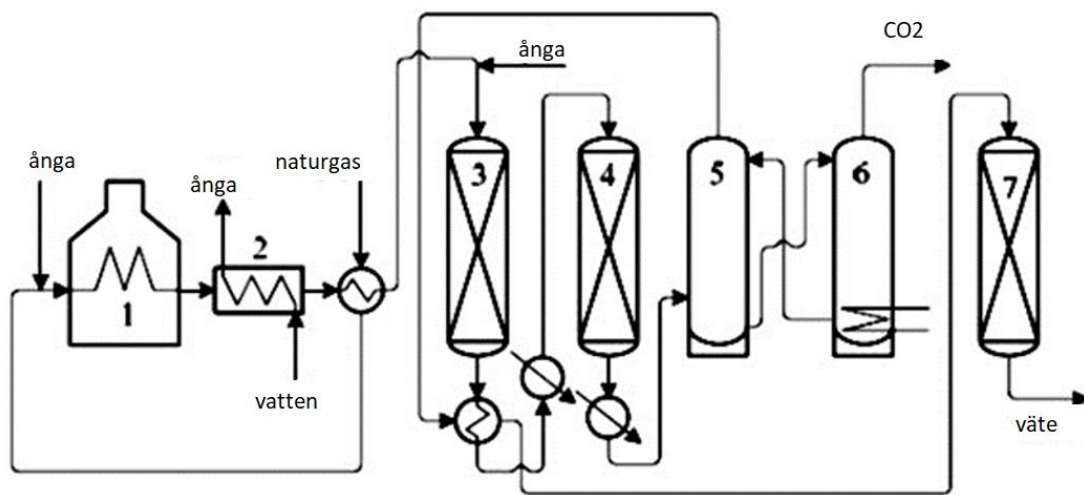
Trycket är 3-5 MPa och temperaturen mellan 750 och 800 °C. Nickeloxid används som katalysator. Ångförhållandet är 3:1 för att undvika kolavsättning i katalysatorn. 9 Producerad Kolmonoxid genomgår en vatten-gas-växling, och mer koldioxid och väte tillverkas. Denna reaktion är exoterm och genomförs i två steg. I det första steget används järnoxid och kromoxid som katalysatorer. Det är en mindre reaktiv katalysator och är resistent mot föroreningar. Reaktorns ingångstemperatur är 380°C och utgångstemperaturen är 500°C. Under det andra steget i processen används mycket lägre temperaturer (180 - 230°C). Detta är möjligt genom att använda en mycket reaktiv kopparkatalysator. På så sätt minskas koncentrationen av kolmonoxid till 0,2 - 0,3%.



Väte som används för hydrogenering får inte innehålla syreföreningar (CO och CO₂) och måste omvandlas tillbaka till metan [4,5]. Denna process sker i en metaniseringsreaktor vid en temperatur på cirka 400°C. Om mängden CO och CO₂ i rågasen överstiger 3% är det nödvändigt att kyla ner den eftersom båda reaktionerna är exoterma.



Figur nummer ett visar ett förenklat diagram över ångreforming med naturgas. Upphettad naturgas, efter avsvavling, blandas med ånga i en reformer där reaktionerna [1] och [2] sker. Produkterna går först genom en reformer som värms upp till 750°C och sedan till en skiftreaktor där de kyls till 360°C. De följande två stegen är högtemperatur- och lågttemperaturskiftomvandlare, där CO omvandlas till CO₂ [3]. Gaserna leds sedan till absorbatoren, där CO₂ absorberas med hjälp av etanolamin eller på annat sätt. Slutligen omvandlas resterande CO och CO₂ till metan i en metaniseringsreaktor [4,5]. På detta sätt produceras väte med en renhet på 98%, och de återstående 2% är mestadels metan.



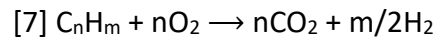
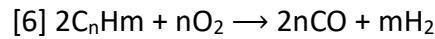
Effektiviteten för ångreforming är mellan 70% och 85% beroende på väteets renhet och mängden ånga i förhållande till kol. Koldioxid som produceras under ångreforming eller partiell oxidation släpps ut i luften, renas, likvideras eller omvandlas till fast form (torr is) och används för kylning inom livsmedelsindustrin.⁷

2.2 PARTIELL OXIDATION

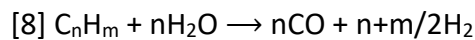
Partiell oxidation är ganska vanligt vid vätegasproduktion: gas och flytande material från primär och sekundär oljeförädling används. Ofta förgasas restfraktioner från tung olja (vakuumrester, propanasfalt och andra). Förgasningsprocessen använder syre och ånga vid 1300-1500°C och 3-8 MPa.

⁷ *Výroba vodíku parním reformováním*. Petroleum.cz, [online] Available at: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>

En begränsad mängd syre möjliggör partiell oxidation. Den partiella oxidationen av kolväteväskor (C_nH_m) använder delvis reaktionerna [6] och delvis [7]. Produkten av reaktionen är koldioxid, kolmonoxid och väte. Båda reaktionerna är exoterma och värmer upp blandningen till 1500°C.



Den del av källorna som inte förgasas genom oxidation förgasas genom endoterm reaktion, med hjälp av ånga [8]. Ångförgasning ger en hög vätgasvinst och sänker processtemperaturen till 1350 C.



Produkten av partiell oxidation, av olika källor, är alltid en blandning av CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ och svavelföreningar H₂S och COS. Den skadliga biprodukten är sot.

Figur 2 visar ett förenklat diagram över partiell oxidation av tungoljerester. Uppvärmad tungoljerest dispergeras i en ström av ånga och syreblandning. I en generator produceras gasen vid 1350°C och ansluts till en ångreaktor. Gasen rör sig snabbt genom reaktorn för att undvika sotavlagringar. Gasen kyls sedan i pannan över temperaturen för mättad vattenånga (ca 260°C), och samtidigt produceras högtrycksånga på 12 MPa. En del ånga används i den partiella oxidationsprocessen (20%), och resten i andra applikationer. I nästa del av processen kyls generatorgasen genom vattendispersion i en radiator som avlägsnar en del av sotet. Slutligen renas gasen fullständigt i en gasrenare.

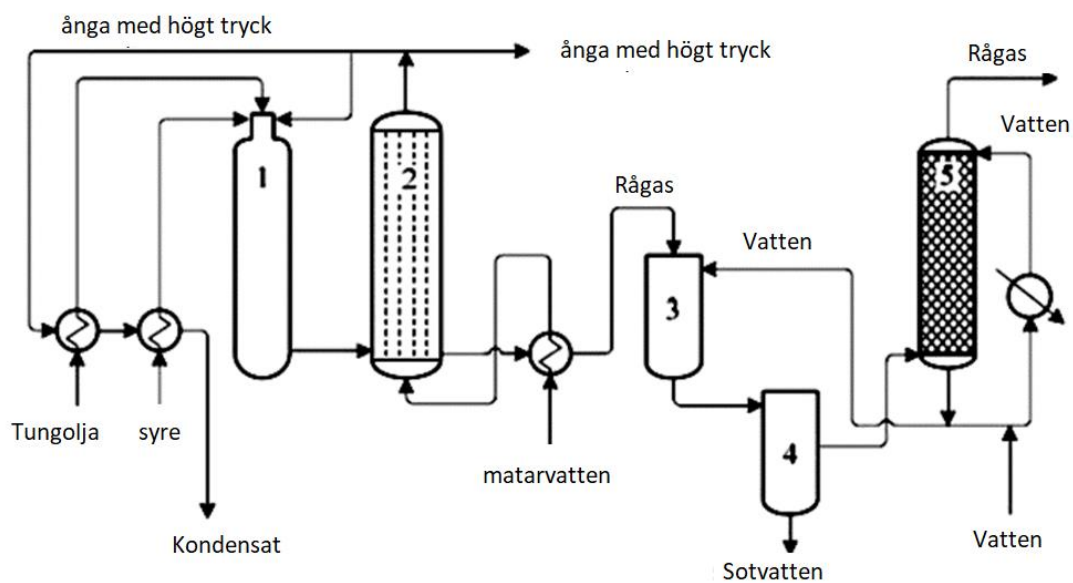


Fig 2: Diagram of partial oxidation of crude petroleum oil (1 – generator, 2 –boiler, 3 – radiator, 4 –separator, 5 – purifier)

Sulfan avlägsnas från den slutliga generatorgasen. CO omvandlas till CO₂, som också avlägsnas från gasen. Återstående CO och CO₂ extraheras sedan med hjälp av metanisering. Konvertering, rening och metanisering sker på samma sätt som för naturgas.

Effektiviteten vid partiell oxidation av oljefraktioner är i allmänhet lägre än vid ångreforming, vanligtvis omkring 50%. Precis som för ångreforming är investeringskraven mycket höga, men dessa ingår inte i mitt energibehov jämfört med 1 m³ vätgas. Partiell oxidation kräver högre tryck och temperatur än ångreforming, vilket innebär att energibehovet är högre. När det gäller miljön är partiell oxidation inte bättre än ångreforming. En stor mängd växthusgaser produceras. Med tanke på den begränsade användningen av tungoljerester, få försäljningsalternativ och minskande tillgångar på fossila bränslen har partiell oxidation en högre potential för användning.

2.3 PRODUKTION AV VÄTGAS FRÅN RAFFINADERIGAS

Väte utvinns också ur gaser som frigörs vid bearbetning av olja. Till dessa processer hör hydrocrackning och hydrogenering. Väte späds vanligtvis ut av gasformiga kolväten, framför allt metan. De metoder som används för att avskilja vätgas är kryogen separation, absorption eller diffusion.

Kryogen separation. Det första steget är att avlägsna sura gaser (CO₂, H₂O) och vatten. Nästa steg är att kyla gasen till -150°C vid 1,4-3,5 MPa, vilket orsakar kondensation av kolväten. Vätgasens renhet är ca 90% av volymen. Eftersom kylningsfasen är en energikrävande process ökar kostnaden.

Absorption. De oönskade ämnena avlägsnas från gasen genom att de fångas upp i aktivt kol (CO₂, CH₄, N₂) och zeolitmolekylsikt (CO, CH₄, N₂). När den ena absorbenten är fylld leds gasströmmen till den andra absorbenten, och den första regenereras genom att kolväten förflyttas.

Diffusion. Diffusionsprocessen separerar vätgas från metan och andra gaser med hjälp av semipermeabla membran. Vätgasens små molekyler diffunderar genom membranet medan andra gaser fångas upp. Membranen tillverkas av palladium eller dess legering med silver. Processen sker vid 350°C och 2 MPa.⁸

⁸ BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. Základy zpracování a využití ropy. 2., přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 254 s. ISBN 80-708-0619-2

Förgasning av kol

Kolförgasning är den äldsta metoden för att utvinna vätgas. Kolet hettas upp till 900°C och omvandlas på så sätt till koksugns gas. Det är en gas som innehåller väte, metan, oxidmonoxid och en liten mängd omättade kolväten. Andelen väte är nästan 60%. Gasen blandas med ånga och nickelbaserade katalysatorer.

Katalytisk reformering

Vid katalytisk reformering används katalytiska reaktioner för att omvandla främst högkokande rakbensin, med lågt oktantal, till högoktaniga aromater. Katalysatorer (Pt, Rh, etc.) används vid cyklisering och dehydrogenering, där väte är en avfallsprodukt.

Plasmareformering

Den mest kända är Kvaerner-processen, som utvecklats av ett norskt företag med samma namn. Tack vare ny teknik är detta en miljövänlig process. Kolväten spjälkas till kol och väte i en reaktor med en plasmabrännare vid höga temperaturer (1600 - 2000°C). Jämfört med andra metoder är den största fördelen med detta förfarande, att kol omvandlas till sot utan att det bildas skadlig CO₂. Produkterna från plasmareformering består till 48% av rent väte, 40% av kol i form av sot och 10% av överhettad ånga. Nackdelen jämfört med andra metoder är den höga energiåtgången, 2-2,5 kWh energi per 1 m³ H₂.

I detta kapitel beskrivs de vanligaste metoderna för vätgasproduktion från fossila bränslen. Med tiden ökar effektiviteten hos dessa metoder och energibehovet minskar. Det underliggande problemet med att använda fossila bränslen för att producera vätgas är den intensiva biproduktionen av växthusgaser. De måste lagras permanent för att förhindra att de släpps ut i atmosfären. För detta ändamål används tomma oljetankar eller underjordiska vattenreservoarer. En studie från 1996 visade att kapaciteten för lagring av växthusgaser i Europa är 806 miljarder ton CO₂. Merparten av denna kapacitet (476 miljarder ton CO₂) finns på den norska kontinentalsockeln i underjordiska vattenreservoarer. Denna kapacitet skulle täcka den CO₂ som produceras av alla kraftverk i Västeuropa under århundraden..⁹

⁹ Hydrogen technologies. Bellona, [online]. Available at: <http://www.interstatetraveler.us/Reference-Bibliography/Bellona-HydrogenReport.html>

SAMMANFATTNING AV KAPITLET:

- Väte hör inte hemma bland traditionella bränslen, men det är en energivektor;
- Under ångreformeringsprocessen reagerar väteförening med vattenånga i närvaro av en katalysator;
- Vid partiell oxidation förgasas tungoljefraktioner med hjälp av syre och vattenånga under högt tryck och höga temperaturer;
- Väte kan erhållas från gaser som produceras under oljebehandlingen;
- En annan möjlighet att utvinna väte är från fossila bränslen.

INSTUDERINGSFRÅGOR:

1. Förklara begreppet väte som energivektor.
2. Från vilka ämnen erhålls vätgas under ångreformeringen?
3. Vilka kemiska ämnen bildas vid substansomvandling under ångreforming?
4. Vid vilka temperaturer och tryck bildas väte vid partiell oxidation?
5. Är en ångreforming av partiell oxidation lämpligare för vätgasproduktion?
6. Vilka är de tre primära processerna som används för att producera vätgas från raffinaderigas?
7. Nämn tre andra möjligheter att producera vätgas från fossila bränslen.

3 PRODUKTION AV VÄTGAS FRÅN FÖRNYBARA RESURSER

MÅLSÄTTNINGAR:

- Definiera principen för vattenelektrolys;
- Att beskriva skillnaden mellan alkalisk vattenelektrolys, högttemperaturelektrolys och termokemisk vattenspjälkning;
- Namnge andra alternativa tekniker för vätgasproduktion;
- Förklara principen för vätgasproduktion med hjälp av biotekniska processer.

NYCKELORD: BIOMASSA, FERMENTERING, FOTOLYS, HÖGTEMPERATURELEKTROLYS, MÖRK FERMENTERING, PEE POWER, SOLDRIVET VÄTGASKRAFTVERK, VATTENELEKTROLYS, WESTINGHOUSE SVAVELCYKEL

Mer än 70 % av jordens yta är täckt av vatten. Massan av väte i vatten är 11,2%. Som tidigare nämnts binder sig väte till syre under förbränning och skapar vatten. Därför anses väte vara en förnybar energikälla.

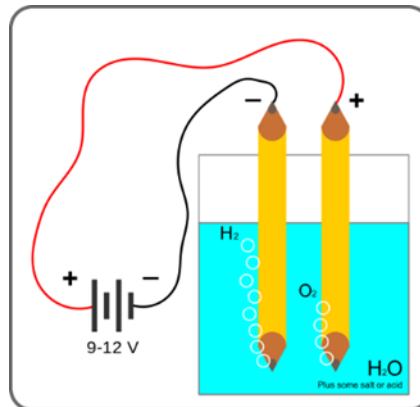
3.1 ELEKTROLYS AV VATTEN

Vid vattenelektrolys separeras vatten till väte och syre. Elektrisk likström flödar genom vattenlösningen och delar de kemiska bindningarna mellan väte och syre. Vatten reagerar vid anoden och bildar O₂ och vid katoden H₂ (F. 5) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Väte som produceras vid katoden samlas upp och lagras. Processen kan ske vid rumstemperatur och endast elektricitet behövs. Denna metod producerar mycket ren vätgas utan behov av ytterligare rening. Metoden är därför lämplig där man behöver rent väte och syre. Den apparat som används för elektrolys kallas elektrolysör. Den består av en behållare, en elektrod och en elektrolyt. Processens effektivitet ligger någonstans mellan 80 - 92%, och den kan ökas av den extra elektrolyten, som ökar vattnets ledningsförmåga. Elektrolys används inte främst på grund av den höga elkostnaden. Effektiviteten i elproduktionen påverkar effektiviteten i elektrolysen. För närvarande är effektiviteten för elproduktion mellan 30-40% med hjälp av tillgängliga resurser; därför är effektiviteten för elektrolys någonstans mellan 25-35%. Jämfört med andra metoder har elektrolys ett högt energibehov. Energiförbrukningen är 5,2 kWh per 1 m³ vätgas,

vilket innebär 57 kWh per 1 kg. Elektrolys är ett lovande alternativ för koldioxidfri vätegasproduktion från förnybara resurser¹⁰

Elektrolys används där prisvärd "grön" energi finns tillgänglig och där det finns ett överskott av energi. Dessutom produceras syre som också kan användas

3.2 ELEKTROLYS AV ALKALISKT VATTEN



Sura eller alkaliska lösningar används för att dela vatten. En alkalisk elektrolyt är idealisk för att förhindra korrosionen som uppstår vid användning av syror. Högkoncentrerad kaliumhydroxid (KOH 25-30%) används ofta. En stor kontaktyta mellan elektroder och elektrolyter behövs för att processen ska fungera korrekt. Slutprodukten separeras sedan från elektroderna. För katoder används stål med låg kolhalt, ibland täckt med ett tunt lager nickel. Anoderna tillverkas av nickelpäterat lågkolhaltigt stål eller nickelstål. Platina används sällan som katalysator. Ett diafragma separerar elektroderna för att undvika en reaktion mellan producerat väte och syre. Tidigare var membranet tillverkat av asbest, men på grund av de hälsorisker som det medför förbjöds det och nya material testades.

3.3 ELEKTROLYS MED POLYMERELEKTROLYTMEMBRAN

Vid elektrolys med polymerelektrolyt används ett protonbytarmembran (PEM) för att överföra protonerna. Vatten kommer i kontakt med en bipolär platta; det cirkulerar till anoden, där det delas upp i syre. Producerade protoner transporteras genom PEM till katoden. Elektronerna kommer ut från anoden via den externa strömkretsen, som ger reaktionen dess drivkraft (cellspänning). På katodsidan rekombinerar protonerna och elektronerna och bildar väte. PEM separerar producerade gaser, och

¹⁰ DOUCEK, A., JANÍK, L., TENKRÁT, D., DLOUHÝ, P. *Využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie* [online]. Chemagazín, 2010, č.3, roč. 20. Available at: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX3_cl1.pdf

elektroden är i direkt kontakt med PEM för att undvika oönskade reaktioner. Elektroden är tillverkad av platina och dess legeringar, de måste vara motståndskraftiga mot syror eftersom PEM har samma egenskaper som en aggressiv syra.

3.4 ELEKTROLYS VID HÖG TEMPERATUR (HTE)

Högtemperaturelektrolys kallas ibland för ångelektrolys. Den är mycket lik vattenelektrolys. Skillnaden ligger i vilken form av energi som tillförs. En del av energin tillförs i form av elektrisk energi och en del i form av värme. På så sätt ökar processens effektivitet. Vatten och väte kommer in i elektrolysen och bildar en anrikad blandning (75% väte och 25% ånga). Väte dissocieras sedan i kondensationsenheten. Reaktionerna i högtemperaturelektrolyter är omvända till reaktionerna i fastoxidbränsleceller. Energikraven för processen är temperaturer mellan 600 -100°C. I HTSE-processen omvandlas vatten först till ånga med hjälp av termisk kärnenergi i stället för elektricitet, och dissocieras sedan vid katoden för att bilda vätemolekyler samt syrejoner. Därefter vandrar molekylerna genom det fasta oxidelektrolytmaterialet och sedan bildar syremolekyler vid anodytan.¹¹

Den totala verkningsgraden kan uppgå till 45-50%. Energibehovet är lägre än vid konventionell elektrolys, eftersom elbehovet minskar ju högre ångtemperaturen är. Det är en mycket ren metod för vätegasproduktion och den är under ständig utveckling som en av kandidaterna för storskalig vätegasproduktion. Kärnenergi är en av de ledande elkällorna.¹²

3.5 TERMOKEMISK VATTENSPLITTRING

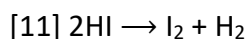
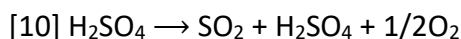
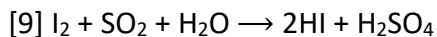
Vid termokemisk vattendelning separeras vatten till syre och väte med hjälp av kemiska reaktioner. Dessa reaktioner initieras av värme eller av en kombination av värme och elenergi med hjälp av hybridcykler. Denna process behöver endast vatten och värme eftersom resten av de kemiska ämnena återanvänds. Slutprodukterna är väte och syre.

En av cyklerna är den termokemiska svavel-jodcykeln. Det är en billig och effektiv metod för vätegasproduktion där hjälpen kommer från kärnkraft. Det första steget i processen är att vatten reagerar med jod och svaveldioxid [9]. Resultatet av denna reaktion är svavelsyra och vätejod. Nästa

¹¹ <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/high-temperature-steam-electrolysis> 17.08.2022 [online]

¹² *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku* [online]. Available at http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-ielektroniku-p6d/tec_tecnika.aspx?c=A080127_234744_tec_tecnika_vse

steg är den endoterma nedbrytningen av svavelsyra och vätejod [10 och 11], vilket kräver höga temperaturer (800 - 1200°C respektive 450°C).



Verkningsgraden för en så komplex process är svår att fastställa. Generellt varierar den mellan 40 - 52% (50% vid 950°C). Högre temperatur innebär högre verkningsgrad i cykeln. Jämfört med elektrolys elimineras energiförlusten vid produktion av elektrisk energi. Nackdelar är höga temperaturer och aggressiva kemikalier som svavelsyra och jodvätesyra. Därför måste behållarna vara tillverkade av material med hög motståndskraft mot dessa kemikalier. På samma sätt som vid elektrolys produceras teoretiskt sett inget avfall under den termokemiska splittringen. En viss mängd kemiska föreningar går dock förlorade under denna process och måste fyllas på regelbundet. Denna långsiktiga teknikväg har potentiellt låga eller inga utsläpp av växthusgaser trots att processkontrollen i massproduktion fortfarande är en utmaning för att översätta denna teknik till industrin.

3.6 FOTOELEKTROLYS AV VATTEN

Vid fotoelektrolys av vatten framställs vätgas från vatten med hjälp av solljus och specialiserade halvledare som liknar dem som används i en solcell. Ljusenergin används sedan för att direkt dela upp vattenmolekylerna i väte och syre. I solceller är principen sådan att två halvledare (p-typ och n-typ) sammanfogas för att bilda en p-n-övergång. När ljusgenererade bärare samlas upp av p-n-övergången förflyttas elektroner till n-typssidan och hål till p-typssidan av övergången. Under kortslutningsförhållanden sker ingen laddning, eftersom bärarna lämnar enheten som ljusgenererad ström. 15 Vid fotoelektrolys är halvledaren nedsänkt i en vattenbaserad elektrolyt, där solenergin istället för elproduktion används för vattensplittringsprocessen.^{13,14}

13

¹⁴ HADRAVA, Jan, Roman VOKATÝ, HLINČÍK a Daniel TENKRÁT. Porovnání kvality vodíku z různých technologií výroby. *Paliva* [online]. 2013, roč. 5, č. 3, 79 – 83. Available at > <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=95>

Westinghouse svavelcykel

Westinghouse svavelcykel, som utvecklades av Westinghouse 1975, är en termokemisk hybridprocess som använder svavelsyra. Råmaterialet består av vatten och svaveldioxid. Dessa reagerar elektrolytiskt för att producera väte och svavelsyra. Svavelsyran sönderdelas sedan till syre och råmaterial. Det är den enklaste av svavelprocesserna och verkningsgraden är ca 40%. Den största fördelen är 3 - 4 gånger lägre elbehov jämfört med elektrolys av vatten. Den största nackdelen är svavelsyrans starkt korrosiva egenskaper.

Solcellsdrivet vätgaskraftverk

SolarLabs forskning är inriktad på solenergi. Det koncept för vätgaskraftverk som företaget har utvecklat bygger på en enkel princip. Solpaneler placeras ut till havs och vätgasproduktionen kan öka med upp till 30 % tack vare havsvattnets kylande egenskaper. Den elektriska energin från solpanelerna kommer sedan att användas för vattenelektrolys. Vätgasen lagras i tankar på havsbotten, vilket eliminerar risken för explosion, och distribueras till land via en rörledning, vilket resulterar i en relativt säker och billig vätgasproduktionsprocess.¹⁵

Pee Power

Gerardine Botte, professor i kemisk och biomolekylär teknik vid Ohio University, har utvecklat en teknik för att generera vätebränsle från urin. Urin innehåller två föreningar som skulle kunna vara en källa till vätgas: ammoniak och urea. Tekniken bygger på principerna för vattenelektrolys med en skillnad i energibehov eftersom vätebindningen i ammoniak och urea är svagare än i vatten. Bottes teknik har viss potential i miljöer där ett stort antal människor samlas, t.ex. flygplatser och idrottsarenor. Den kan också användas för att hantera miljöföroreningar i samband med stora djuruppfödningar. Enligt professor Botte skulle urin från tusen kor kunna generera 40-50 kW energi, och skadlig ammoniak skulle kunna elimineras genom processen..¹⁶

¹⁵ HORČÍK, J. *Výroba vodíku s pomocí solárních elektráren* [online]. Ekologické bydlení. Available at: <http://www.ekobydleni.eu/energie/vyroba-vodiku-s-pomocisolarnich-elektren>

¹⁶ DeWEERDT, S. *Pee power could fuel hydrogen cars* [online]. Conservation Magazine. Available at: <http://www.guardian.co.uk/environment/2011/mar/09/peepower-fuel-hydrogen-urine>

Dry Biomass

Torr biomassa är en benämning på trä eller torrt växtavfall. Kan bearbetas ytterligare genom förbränning och förgasning.

Termokemiska processer

Termokemiska processer inkluderar ångreforming av biomassa. Denna tvåstegsprocess består av pyrolys, där gasprodukter genereras (metan, väte, kolmonoxid) och det andra steget där höga temperaturer (600°-1.000°C) används. Under det andra steget omvandlas de återstående fasta ämnena och metan genom en serie kemiska reaktioner till väte och koldioxid med hjälp av vattenstäm och det totala utbytet av väte ökas ytterligare genom omvandling av koldioxid till väte och kolmonoxid. De kemikalier som används i processen kan återanvändas inom varje cykel, vilket skapar ett slutet kretslopp som endast förbrukar vatten och producerar väte och syre. Material som kan bearbetas med denna metod är allt från allmänt avfall, avfall från livsmedelsindustrin, jordbruksavfall till kol. Processen kan sedan variera beroende på vilka råvaror som används, temperatur eller typ av katalysatorer.

Biomassa med hög fukthalt

Jämfört med torr biomassa är biomassa med hög fukthalt av ekonomiska skäl olämplig för traditionella termokemiska processer. Istället genomgår den biotekniska processer som katalyseras av mikroorganismer i vattenmiljö under låg temperatur och lågt tryck. I dessa biologiska processer används vanligtvis alger eller anaeroba bakterier som finns i miljöer utan atmosfäriskt syre. Effekten av mikroorganismerna varierar beroende på vilket råmaterial och vilka processförhållanden som används.

En översikt över de vanligaste metoderna för vätgasproduktion med hjälp av biotekniska processer:

Direkt fotolys

Vid direkt fotolys används solljus och enzymer som produceras av mikroorganismer för att dela upp vatten i syre och väte. Processen använder det fotosyntetiska mikroalgssystemet för att ta tillvara solenergi och omvandla den till kemisk energi som behövs för vattenspjälkning. Dessa processer är endast möjliga under anaeroba förhållanden där syrehalten är högst 0,1 % eftersom enzymerna är mycket känsliga för närvaro av fritt syre. Ingångssubstansen för direkt fotolys är vatten, som är gratis och lätt att få tillgång till. Nackdelen med direkt fotolys är den låga effektiviteten på 5 %, som under

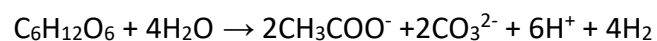
laboratorieförhållanden kan ökas till 15 %. Ett annat alternativ är indirekt fotolys, en mer komplex metod som består av flera steg: produktion av biomassa genom fotosyntes, koncentration av biomassa, anaerob fermentering och acetatkonvertering (salter av ättiksyra). Indirekt fotolys använder cyanobakterier.

Fermentering

Fermentering är en omvandling av ämnen med hjälp av mikroorganism enzymer på grund av metabolisk aktivitet. Organiska ämnen (kolhydrater) omvandlas till lågenergiföreningar (etanol, koldioxid). De mest lämpliga resurserna är potatis och sockerrör. Det finns två huvudtyper av jäsning. Den första är vätefermentering (mörk fermentering) och den andra är fotofermentering.¹⁷

Mörk fermentering

Mörkerjäsning utförs av obligata anaerobier och fakultativa anaerobier i frånvaro av ljus och syre. Organiska föreningar är den primära källan till energi och väte. Olika typer av bakterier använder protonreduktionen till väte för att lagra de elektroner som bildas vid oxidation av organiska föreningar. Teoretiskt utbyte från 1 mol glukos visas i följande ekvation. Den maximala mängden direkt väteutbyte är 4 mol och 206 kJ energi frigörs. Vid ytterligare produktion produceras 2 mol acetat som kan användas vidare för att erhålla ytterligare 4 mol H₂.



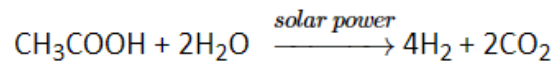
$$\Delta H_r^0 = -206 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Fotofermentation

På samma sätt som mörk fermentering leder fotofermentering till produktion av väte och CO₂ med hjälp av bakterier och organiskt material. Skillnaden är att processerna utförs med hjälp av solljus. En av de grupper av mikroorganismer som har förmåga till fotofermentering är lila icke-svavelbakterier som under anaeroba förhållanden använder enkla organiska syror. Processen beskrivs av följande ekvation:¹⁸

¹⁷ BRANDEJSKÁ, E.; PROKEŠ, O.; TENKRÁT, D. *Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů* [online]. Energie z biomasy, Brno. Dostupné z: http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/08-Brandejska.pdf

¹⁸ BIČÁKOVÁ, O. *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy* [online]. Paliva 2, 2010, s. 103-112. Available at: http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29_moznosti_vyroby_vodik_u_biologickymi_procesy.pdf



Fördelen med att använda bakterier är deras förmåga att anpassa den metaboliska processen. Det innebär att de kan användas under olika förhållanden. Båda typerna av fermentering kombineras med ökad ekonomisk vinst, och biprodukten acetat från mörk fermentering används för fotofermentering. Det är en tvåstegs biproduktion av vätgas. I det första steget produceras vätgas från organiskt material via vätgasjäsning, och i det andra steget återvinns biogas, eller så produceras vätgas via fotofermentering. Det är också möjligt att producera energi genom förbränning av restbiomassa.¹⁹

Processens effektivitet påverkas av vilka material och vilken teknik som används. Enbart fermentering har låg effektivitet (ca 10%) men med en kombination av fermenteringar kan effektiviteten nå upp till 40%. Processens energibehov beror på den mängd värme som behövs för att värma upp ingångsmaterialet och kan vara relativt hög. En liten mängd NO_x- och CO-utsläpp släpps ut i atmosfären under den tvåstegs fermenteringsprocessen. På grund av de låga koncentrationerna bör utsläppen dock inte påverka miljön nämnvärt. Det finns en stor potential i fermentering eftersom den ständigt är under utveckling, och omfattande forskning fokuserar på genetisk modifiering av mikroorganismer för att öka processens effektivitet. Fermenteringens största tillgång är att den bidrar till avfallshanteringen, eftersom avfallsproduktionen i världen fortsätter att öka.

SAMMANFATTNING AV KAPITLET:

- När direkt elektrisk ström flödar genom vattenlösningen delar den kemiska bindningar mellan väte och syre - vattenelektrolys;
- Den totala elektrolyseffektiviteten är mellan 25-35%;
- Elektrolys är energimässigt mycket krävande. Cirka 5,2 kWh används för att producera 1 m³ vätgas;
- Vätgas med hög renhet produceras under elektrolys på grund av den rena processen;
- Elektrolys används där billig grön energi finns tillgänglig;
- Syra eller alkalisk lösning används som elektrolyt vid alkalisk elektrolys;

¹⁹ DOUCEK, A., *Výroba vodíku z biomasy* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=17>

- Polymerelektrolytelektrolys använder ett membran för att transportera joner;
- En del av energin tillförs i form av elektricitet och en del i form av värme under högttemperaturelektrolysen;
- Vid termokemisk vattendelning initieras kemiska reaktioner av värme och resten av de kemiska ämnena återvinns i processen;
- Vid fotoelektrolys sammanförs elektroder i elektrolyt, men istället för att producera en elektrisk ström delas vatten upp i väte och syre;
- Westinghouse svavelcykel använder elektrisk energi, vatten och svaveldioxid för att producera väte och svavelsyra;
- Solpaneler placerade på havsnivån kan användas för vattenelektrolys;
- Ammoniak och urea som finns i urin används för att producera väte med hjälp av Pee Power-teknik;
- Energi som produceras vid förbränning eller förgasning av biomassa kan användas för att producera väte, t.ex. ångreformering

INSTUDERINGSFRÅGOR:

1. Beskriv de viktigaste principerna för vattenelektrolys.
2. Vilket kemiskt ämne används som elektrolyt vid elektrolys av alkaliskt vatten?
3. Vilket kemiskt ämne används som elektrolyt vid vattenelektrolys med polymermembran?
4. Vilka är driftstemperaturerna vid högttemperaturelektrolys?
5. Vilken energi används vid termokemisk vattenklyvning?
6. Vad är Westinghouse svavelcykel?
7. Var är användningen av solcellsdrivna vätgasanläggningar vanligast?
8. Förklara termen Pee Power.
9. Namnge och förklara de mest kända teknikerna som används för att producera vätgas från biomassa.

4 BRÄNSLECELLER

MÅLSÄTTNINGAR:

- Att förklara principerna för bränsleceller;

- Att dela in celler efter deras driftstemperaturer; definiera celler efter elektrolyttyp; namnge andra komponenter i ett fordon med bränsleceller.

NYCKELORD: BRÄNSLECELL, ELEKTROLYT

Det finns olika typer av bränsleceller som kan särskiljas främst genom elektrolyttyp och processtemperatur. Systemen använder olika kemiska reaktioner som sker på elektroderna och effekten av den elektrokemiska omvandlingen.

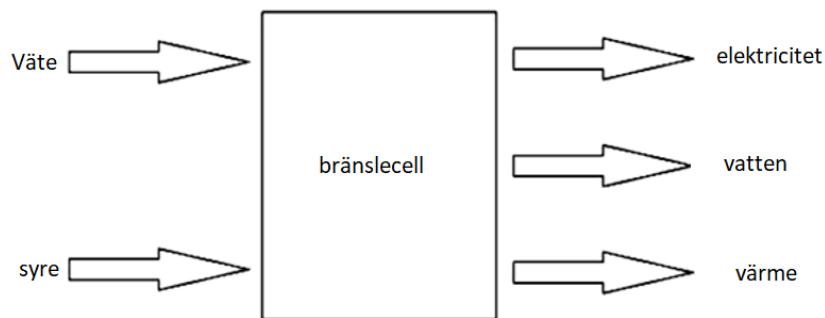
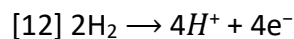
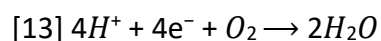


Fig. 3: Funktionsprincipen för bränslecellen

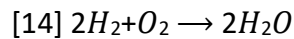
Principen för elproduktion bygger på kemiska reaktioner mellan väte och syre. Denna reaktion producerar energi och vatten. Energin kommer i form av en elektrisk ström. Funktionen hos alla bränsleceller bygger på samma princip (fig. 14). Om vi tittar tillbaka på elektrolysens vätgasproduktion kommer vi att se att bränslecellen fungerar på liknande sätt. I det här fallet är det ingående ämnet väte och resultatet är elektrisk ström. Väte pumpas till anoden. Processen delar upp vätet i anjoner och katjoner [12].



Elektrolyten tillåter flödet av protoner men förhindrar flödet av elektroner från anoden till katoden. Elektronerna måste nå katoden via en extern krets. Flödet av elektroner via denna krets ger upphov till en elektrisk ström. Därefter leds luften till en katod, där den kombineras med vätejoner, och tillsammans producerar de vatten och värme Fig. 13.



Den totala reaktionen i en bränslecell visas i fig. 14.



Spänningen i en bränslecell är mycket låg, ca 1 V. Den måste vara mycket högre för att kunna användas i praktiken. För att uppnå detta används seriekoppling av flera bränsleceller.

4.1 GRUNDLÄGGANDE ORGANISATION AV BRÄNSLECELLER

Olika typer av bränsleceller skiljer sig främst genom elektrolyttyp och processtemperatur. Systemen använder olika kemiska reaktioner som sker på elektroderna och effekten av den elektrokemiska omvandlingen.

Organisation av bränsleceller efter processtemperatur:

- Låg temperatur 60 - 130 °C
- Medeltemperatur 160 - 220 °C
- HiHög temperatur 600 - 1050 °C

Organisation av bränsleceller efter elektrolyttyp:

- Alkaliska bränsleceller (AFC) där elektrolyten huvudsakligen består av utspädd kaliumhydroxid (KOH)
- Bränsleceller med polymerelektrolytmembran (PEMFC) där elektrolyten är en fast organisk polymer
- Fosforsyrabränsleceller (PAFC) där elektrolyten är fosforsyra (H₃PO₄)
- Bränsleceller med smält karbonat (MCFC) där elektrolyten är en blandning av smält karbonat
- Fastoxidbränsleceller (SOFC) där elektrolyten är oxider av utvalda metaller²⁰

Vätgasdrivna bilar med bränsleceller måste innehålla andra väsentliga delar utan vilka de inte kan köras.

²⁰ Vlk, F. Alternativní pohony motorových vozidel, Brno: Vlastním nákladem, 2004. 234 s. ISBN 80-239-1602-5

Bränsletank: En eller flera cylindrar lagrar komprimerat väte under ett tryck på 30 till 70 MPa.

Batteri: Lagrar elektrisk energi och stöder bilen när den accelererar. Energi som samlas in genom återvinning omvandlar kinetisk energi vid inbromsning eller retardation till elkraft.

Elektrisk motor: En motor med högt vridmoment driver fram- eller bakaxeln. Energin kommer direkt från bränslecellen eller batteriet. Den kräver mindre underhåll än en förbränningsmotor.

SAMMANFATTNING AV KAPITLET:

- Principen för elproduktion baseras på den kemiska reaktionen mellan väte och syre;
- Beroende på driftstemperatur delas bränslecellerna in i lågtemperatur-, medeltemperatur- och högttemperaturgrupper;
- Med avseende på elektrolyttyp delas bränsleceller in i alkaliska, polymera, fosforsyra, smält karbonat och fastoxidbränsleceller.

INSUDERINGSFRÅGOR:

1. Vilka kemiska reaktioner sker i en bränslecell?
2. Vilket spänningsvärde genereras av bränsleceller?
3. Vid vilka temperaturer fungerar högttemperaturbränsleceller?
4. Vilket kemiskt ämne utgör elektrolyten i alkaliska bränsleceller?

5 SÄKERHET OCH VÄTGASLAGRING

MÅLSÄTTNINGAR:

- Definiera säkerhetsriktlinjer vid hantering av vätgas och dess biologiska effekter;
- Att förklara skillnaderna mellan lagring av väte i flytande form och som gas;
- Att förklara principerna för lagring av väte som hydrid;
- förklara termerna absorption och adsorption.

NYCKELORD: ABSORPTION, ADSORPTION, HYDRIDER, KRYOGENA KAMMARE, VÄTGASLAGRING

Detta kapitel handlar om teknik för vätgaslagring, som är den främsta begränsande faktorn för en bredare användning av vätgas. Av alla bränsletyper har vätgas den lägsta densiteten och kokpunkten, vilket gör det svårt att lagra den. De viktigaste lagringsmetoderna delas in i välkända och använda samt nya alternativa metoder.

5.1 SÄKER ANVÄNDNING AV VÄTGAS

Olämplig användning av vätgas ledde till flera allvarliga olyckor, vilket i hög grad påverkade allmänhetens uppfattning om användningen av vätgas. Det anses vara mycket farligt. Dessa olyckor orsakades dock främst av tekniska problem och servicefel. Därför är det viktigt att beakta riskerna vid arbete med vätgas och öka medvetenheten om driftsförhållandena i vätgasanläggningar.



Väte bildar en brännbar förening när det blandas med syre, fluor och klor. Den viktigaste säkerhetsregeln är att undvika kontakt mellan vätgas och luft, eftersom denna blandning är mycket brandfarlig. Den kan lätt antändas av cigaretter, elektriska laddningar, gnistor eller till och med heta föremål. Därför är det nödvändigt att följa de strikta säkerhets-, tekniska och brandföreskrifterna och riktlinjerna i alla områden där vätgas används eller lagras.

Vätgas har en negativ Joule Thomson-koefficient vid standardtemperaturer och dess temperatur stiger därför med sjunkande tryck. Detta leder till risk för spontan förbränning vid snabb expansion av komprimerat väte. Områden för lagring och användning av vätgas måste därför vara väl ventilerade.

Eftersom vätgas är lättare än luft kan den också ansamlas under taket, vilket ökar risken för en explosion. I tryckflaskor med komprimerad gas stiger trycket med temperaturen. Därför bör tryckflaskornas lagringsförhållanden inte överstiga 50° C, annars finns risk för mekaniska skador på insamlingssystemet (ventil, regulator, fördelningscentraler).²¹

5.2 BIOLOGISKA EFFEKTER AV VÄTGAS

En hög koncentration av väte i ett slutet område kan vara skadligt för människor eftersom det minskar mängden syre i luften. Den vätgaskoncentration som krävs för att skapa en miljö med otillräckligt syre är dock mycket högre än gränsen för antändlighet, vilket innebär att risken för explosion är större. Flytande väte och kall gas som frigörs från vätskan kan orsaka brännskador vid kontakt med huden. Huden kan fastna på otillräckligt isolerade vätgasbehållare och slitas sönder av blixten efteråt. Inandning av rent väte leder till medvetslöshet och nästan omedelbar död.

5.3 LAGRING AV KOMPRIMERAD GAS

Att lagra vätgas som komprimerad gas är mindre energikrävande jämfört med att lagra den i flytande form. Behållare för stationär vätgaslagring tillverkas av legerat stål med låg kolhalt eller kromstål utan svetsning. Trycket i dessa tankar är cirka 200 bar. I Tjeckien är det vanligast med 61 kg och 50 l behållare. Cylindrar med 1 l eller 2 l volym används för väte med hög renhet. För att öka kapaciteten grupperas och sammanfogas små behållare. Det finns vanligtvis tio cylindrar i gruppen. Sammansatta cylindrar används för vätgastransport. Dessa tillverkas i volymer på 10 l till 300 l och är belagda med ett tunt skikt av metall eller specialpolymer. Detta skikt förhindrar läckage. Trycket i cylindrarna är mellan 350 och 700 bar, och den tekniska gränsen för dess behållare är 1000 bar. I

²¹ TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ a Jiří HANZAL. Česká asociace technických plynů: vodík[online]. Available at: http://www.catp.cz/publikace2.php?download=catp_03-04-cz.pdf

fallet med stora volymtillämpningar är det lämpligare att använda bränslecellsfordon.

Bränslecellsfordonen är utrustade med flera 50-litersflaskor eller nio horisontella trycktankar. Gasen överförs sedan till stationära trycktankar när den levereras till kunden. De stationära trycktankarna är standardiserade cylindriska kärl som drivs med ett tryck på 50 bar. De tillverkas i volymerna 25, 50 och 90 m³

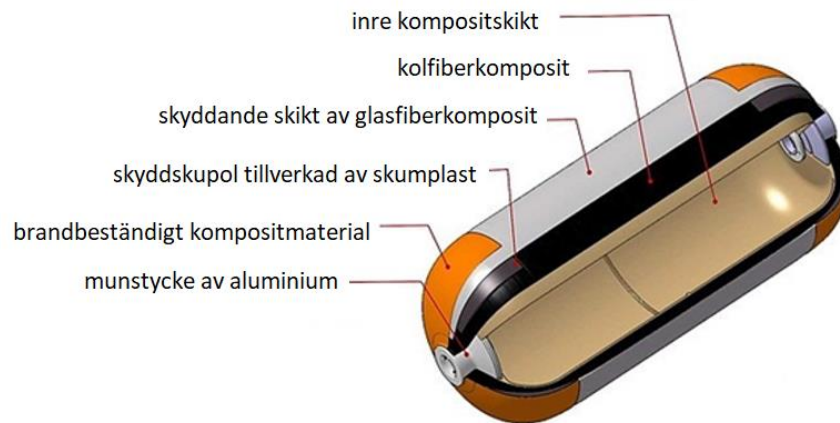


Fig 5: Cross-section of hydrogen cylinder

En annan metod är underjordisk lagring. För denna metod används hålrum i saltgruvor och tomma gasfyndigheter. På så sätt kan vätgas lagras vid tryck upp till 110 bar. Högre tryck kan överskrida den kapillärkraft som håller kvar vatten i mikroporerna och leda till vätgasläckage.

Väte i gasform kan lagras i ihåliga mikrosfärer av glas (HGM). Denna metod är fortfarande under utveckling. Den bör vara en säker form av vätgaslagring för mobila tillämpningar. HGM fylls med vätgas under 350-700 bars tryck och 300°C med hjälp av diffusion. Gasen fångas sedan upp när den kyls ned till rumstemperatur. För att frigöra gasen måste HGM upphettas till 200-300 °C.²²

²² RIIS, Trygve, Gary SANDROCK, Oystein ULLEBERG a Preben J. S. VIE. Hydrogen

Storage: Gaps and Priorities. [online]. Available at: http://ieahia.org/pdfs/HIA_Storage_G&P_Final_with_Rev.pdf

5.4 KRYOGEN LAGRING AV FLYTANDE VÄTE

Flytande vätgas ökar dess lagringsdensitet, vilket gör det möjligt att lagra mer energi än när den lagras som gas. LH2 (flytande H₂) lagras vid en temperatur på -253°C, och det största problemet är den energikrävande processen för förvätskning som använder 30% av den energi som kommer från förbränning av flytande väte. Ett annat problem är den dagliga volymförlusten av lagrat väte på 3 %. Därför är det viktigt att utveckla nya metoder för förvätskning för att minska energibehovet och öka processens effektivitet.

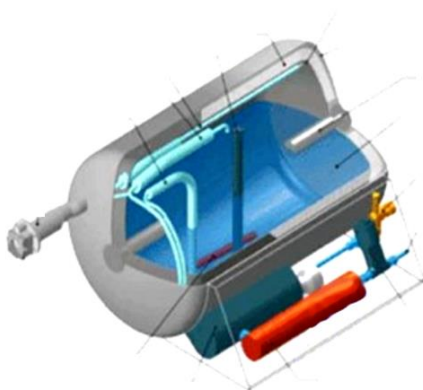


Fig. 6: Hydrogen cryogenic container

Energibehovet ligger främst i omvandlingen av ortoform (o-H₂) till paraform (p-H₂). Orto-form är en vätemolekyl där atomerna har spin-symmetri och para-form molekyler där atomerna har spin-asymmetri. p-H₂ är stabilare vid lägre temperaturer och har en lägre entalpi. På grund av denna egenskap frigörs värme under omvandlingen, vilket ökar processens energibehov. Den andra faktorn är gasens renhet; alla gaser utom helium måste avlägsnas, särskilt CO₂, CO, CH₄ och O₂. Syrekoncentrationer över 1 mg per kg kan orsaka explosion.

LH₂ lagras i flerskiktsbehållare med överlägsna isoleringsegenskaper som är utrustade med övertrycksskydd. Övertrycksskyddet släpper ut den förångade LH₂ för att undvika tryckuppbyggnad i tanken. Vanliga dagliga förluster av LH₂ är 3% av volymen per dag. Ibland fångas den förångade LH₂ upp och lagras i ytterligare tryckcylindrar.²³

²³ DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Skladování vodíku I. *Česká vodíková technologická platforma*[online]. 2007. Available at: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovanivodiku/495-skladovani-vodiku-i>

Jämförelse av konventionella metoder

Följande tabell visar en jämförelse av vikt och volym för en full bränsletank i en C-segmentbil med en räckvidd på 500 km, vilket motsvarar 6 kg H₂ för 45 l bensin.

Typ av behållare	Behållarens vikt [kg]	Behållarens volym [l]
Bränsletank	55	45
Tank för kryogener	100	180
Ståltank 350 bar	360	290
Tank av kompositmaterial 350 bar	120	290
Tank av kompositmaterial 450 bar	130	230
Tank av kompositmaterial 700 bar	140	200

Fig. 7: Jämförelse av vanliga lagringsmetoder

En vätgasdriven bil med 500 km räckvidd skulle utrustas med en nästan fyra gånger större och 2-3 gånger tyngre bränsletank jämfört med en bensindriven bil (om ståltanken är upp till 7 gånger tyngre än bränsletanken).

5.5 LAGRING AV VÄTE I HYDRIDER

Vätgaslagring i metallhydrider

Denna lagringsmetod bygger på att väte binds till metallbaserade material under lämpliga temperatur- och tryckförhållanden. Reaktionen mellan väte och metall kallas väteabsorption. Väte absorberas direkt in i materialvolymen. Det atomära vätet inkorporeras i det mellanliggande utrymmet i kristallgittret hos enkla kristallina metallhydrider. Vätebindning är en exoterm reaktion och värme frigörs vid fyllning av tanken; därför måste den kylas ned. Under den omvända processen när väte frigörs måste värmen tillföras externt. Vätgasen frigörs i form av gas och processen kan upprepas utan

att lagringskapaciteten går förlorad. Reaktions termodynamik, vätgas adsorption och desorption kinetik, den volumetriska och gravimetriska kapaciteten, priset och komplexiteten i processen undersöks. Potentialen för vätgaslagring i metallhydrider ligger i bilar och andra transportmedel där reversibel lagring behövs. Vätgasdesorption fungerar vid låga temperaturer och tryck. De optimala driftförhållandena för bränsleceller med polymermembran är tryck 1-10 atm och temperatur 25-120°C. Restvärmen i en bränslecell beaktas. En enkel metallhydrid som LaNi₅H₆ kan användas i denna uppställning. Nackdelarna är låg gravimetrisk kapacitet (cellkapacitet i förhållande till cellvikt) för vätgaslagring (cirka 1,3 %) och för höga kostnader för fordonsindustrin.

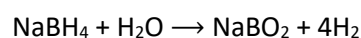
Andra material för vätgaslagring inkluderar magnesiumbaserade material. Deras gravimetriska kapacitet är 5-6 % vid 260-280 °C experimentella förhållanden. Komplexa hydrider ger också bättre gravimetrisk kapacitet (18 % för LiBH₄) än enkla hydrider, men reversibiliteten (vätgasfrisättning) är sämre.²⁴

Vätgaslagring i kemiska hydrider

Vätgaslagring i kemiska hydrider är en etikett för andra hydrider som inte innehåller metaller. Dessa hydrider är huvudsakligen föreningar av bor och kväve. Väte bildas genom en kemisk reaktion mellan hydrider och vatten eller alkohol. Denna reaktion är mindre reversibel än metallhydrider, och därför är dess användning i fordon komplicerad. Buntbränslet och biprodukterna avlägsnas från fordonet för vidare upparbetning.

Hydrolys

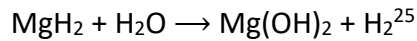
Hydrolys är en reaktion mellan kemiska hydrider och vatten för att producera väte. Ett exempel är en reaktion mellan vatten och natriumborhydrid.



För att förhindra reaktionen (som initieras av vatten) under bränslehanteringen används stabiliseringsvätska. När bränslet behövs blandas stabiliseringsvätskan med vatten, vilket ger mycket rent väte. Den gravimetriska kapaciteten är ca 4%. Ett annat material som lämpar sig för hydrolys är MgH₂. Dess gravimetriska kapacitet under laboratorieförhållanden är upp till 11 %.

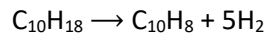
²⁴ EUROPEAN COMMISSION, Directorate General. *Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective* [online]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003. ISBN 92-894-6950-1.

Available at: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6013/1/EUR%2020995%20EN.pdf>



Hydrogenerings-/dehydrogeneringsreaktioner

Hydrogenering är en kemisk reaktion under vilken en vätemolekyl tillsätts till föreningen. Den omvända reaktionen är dehydrogenering, under vilken väte frigörs från föreningen. Hydrogenering och dehydrogenering som en möjlighet till vätgaslagring har studerats under många år. En av dessa reaktioner är reaktionen mellan dekalin och naftalen, där 7,3 % av massan kan frigöras som väte vid 210 °C via reaktionen. Fördelen med denna metod är att inget vatten behövs.



Nya studier fokuserar på reaktionen mellan lättmetaller och metanol eller etanol. Avsiktlig vätgasproduktion bör vara möjlig vid rumstemperatur. Nackdelen är densamma som för hydrolys; upparbetningen av biprodukterna är komplicerad. Nackdelen för fordonsindustrin ligger i behovet av alkohol, vilket ökar vikten och priset för hela processen.

Sorption av väte

Undersökningen av vätgaslagring med hjälp av sorption har varit ett viktigt vetenskapligt ämne de senaste åren. Sorption är en process där ett ämne (absorbat) fastnar på ytan av ett annat ämne (absorbent). Absorptionsförmågan hos ett ämne ökar med storleken på dess yta. Två kända metoder är fysisk absorption, som använder attraktionskraft, och kemisk sorption, som använder kemiska bindningar.

Nanorör av kol

Nya studier visar att kapaciteten att lagra vätgas i kolnanorör (CNT) vid rumstemperatur och ett tryck på 8 MPa inte överstiger värdet 0,42% av massfraktionen. CNT-bunten kan lagra en stor mängd väte under kryogena förhållanden. Många teoretiska och experimentella studier bekräftade att

²⁵ ENERGY.GOV: OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY [online]. Dostupné z: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-celltechnologies-office>

vätgaslagringskapaciteten i kolnanostrukturer medieras av svag interaktion mellan H₂ och CNT vid rumstemperatur.^{26,27}

Nanorör av bornitrid

Ett annat material som lämpar sig för lagring av vätgas är nanorör baserade på kol och bornitrid (BNNT). Genom att importera heteroatomer av bornitrid till CNT blir materialets interaktion med H₂ starkare än med enbart CNT. Studier har visat att kapaciteten hos BNNTS vid rumstemperatur är upp till 2,6% och kan ökas till 4,2% av massfraktionen av väte när BNNT-strukturen kollapsar.

Grafen med pelare

Kolbaserade material har en stor potential för vätgaslagring inom industrin. En av de frågor som bromsar spridningen är lagringskapaciteten. Det är därför viktigt att öka antalet absorberade vätgasmolekyler. Det har visat sig att absorptionen beror på materialets porositet, och därför har ett nytt material (pelargrafen, fig. 23) utformats. Det kombinerar två allotroper av kol (CNT och grafenark) och skapar ett 3D-material med inställbara porer.

Små porer i material förhindrar vätgasinträngning, medan stora porer orsakar restutrymmen i materialet. Därför är det bara porer med ideal storlek som skapar effektiva förhållanden för vätgaslagring. Variationen av porstorlek kan uppnås genom friheten att variera rörets längd eller diameter, tillsammans med avståndet mellan rören.²⁸

Översikt över alternativa tekniker

I föregående kapitel beskrevs de ledande alternativa teknikerna för vätgaslagring. Det finns ett stort antal metoder under utveckling. Dessutom genomförs experiment med väteföreningar (kolväten, ammoniak). För närvarande använda metoder förbättras. Fig.24 visar principerna för konventionella och alternativa metoder.

²⁶ FROUDAKIS, George E. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materials Today*[online]. 2011, vol. 14, issues 7-8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>

²⁷ Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures, online, Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>

²⁸ George E. Froudakis, Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures, *Materials Today*, (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>)

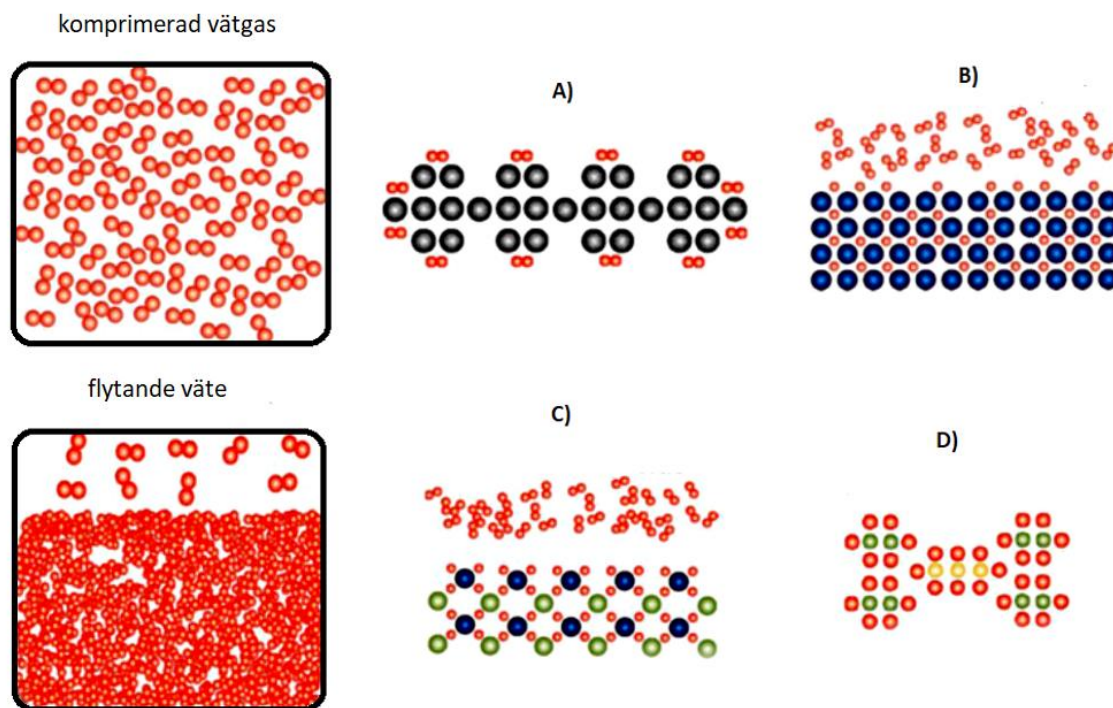


Fig. 8: Olika metoder för vätgaslagring och dess principer

Figurerna i den första kolumnen visar komprimerat och flytande väte. Bild A visar vätgaslagring genom absorption på ytan av fasta ämnen, där vätgas är bundet i vätgasmolekyler H_2 eller atomer H . Bild B representerar absorption av väteatomer som är införda i materialgallret (denna metod visar en stor mängd lagring i små volymer, vid lågt tryck och nästan rumstemperatur). Bilderna C och D visar komplexa hydrider, där väte är tätt bundet i molekylstrukturer i form av kemiska föreningar. Densiteten ökar från A till D.²⁹

5.6 SÄKERHET INOM FORDONSINDUSTRIN

Alla bränslen innehåller en hög koncentration av energi och är därför, under vissa förhållanden, farliga. Vätgas bör betraktas på samma sätt eller till och med säkrare än något annat bränsle. Vätgastankar testas inte bara i vanliga krocktester utan även för att tåla eld från ett gevär. Tankarna kan motstå dubbelt så högt tryck som normalt skulle påverka dem. Liknande säkerhet uppnås vid tankstationerna som innehåller olika typer av säkerhetssystem som är inriktade på högtrycksförhållanden.

²⁹ *Fuel cell technologies program* [online]. Published: January 2011. At http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fct_h2_storage.pdf

Vätgasens säkerhetsfördel ligger i dess låga densitet. När tanken punkteras stiger vätgasen därför snabbt upp i atmosfären, vilket förhindrar ansamling på olycksplatsen. Vid en brand kommer lågan dessutom att stiga vertikalt över fordonet och undvika att det flammnar upp, vilket är vanligt med flytande fossila bränslen.

Vätgasproduktion har förekommit i årtionden och det har inte inträffat några exceptionella tragedier. Väte är också en gas som inte är skadlig för hälsan, och ett eventuellt läckage skulle inte utsätta människor för fara. Dessutom är vätgassystemen i moderna fordon konstruerade så att de skulle isoleras i händelse av en olycka för att undvika plötsliga flammor.

SAMMANFATTNING AV KAPITLET:

- Väte bildar explosiva föreningar med syre, fluorid och klor som är mycket brandfarliga;
- Den snabba expansionen av komprimerat väte kan leda till spontan förbränning;
- Direkttkontakt med vätgas orsakar brännskador och direkt inandning orsakar medvetlöshet och dödsfall;
- Lagring av vätgas som gas är mindre energikrävande, och 50 l-flaskor och 200 bars tryck används;
- En annan metod för lagring av vätgas som gas är underjordisk lagring;
- Gasformigt väte kan också lagras i mikrosfärer av glas;
- Flytande väte lagras i en temperatur på - 253°C;
- Upp till 30 % av energin från flytande väte behövs för att kondensera det;
- Under påverkan av omgivande värme förångas LH₂ och ökar trycket i tanken;
- Kristallnätet av metall och icke-metalliska material kan absorbera väte;
- Väte kan bindas till ytan av olika material genom adsorption och lagras;

INSTUDERINGSFRÅGOR:

1. Vilka kemiska ämnen kan orsaka förbränning när de blandas med vätgas?
2. Beskriv de tillstånd i vilka vätgas kan lagras.
3. Förklara termen lagring av väte i form av hydrider.
4. Vad är absorption?
5. Vad är adsorption?

Väte som energikälla är ett viktigt aktuellt ämne. Det kallas för det 21:a århundradets bränsle. Väteproduktion är en avgörande process som kommer från olika resurser. För närvarande produceras 48 % av vätgasen från naturgas, 30 % från olja, 18 % från kol och 4 % från elektrolys. Det är uppenbart att fossila bränslen dominerar vätgasproduktionen, och att endast en liten del produceras genom elektrolys. Termokemiska, biokemiska och fotokemiska produktionsprocesser är fortfarande i sin linda och används inte inom industrin. Inom fordonsindustrin är endast vätgas som produceras med alternativa metoder meningsfull, eftersom fossila bränslen kan användas direkt som bränsle. Det är det främsta skälet till att söka efter alternativ.

Vattenelektrolys kan på senare tid inte utmana traditionella metoder på grund av dess höga energibehov. Användningen lämpar sig för länder där det finns gott om vatten och billig elektricitet. Island är ett sådant land, som får sin energi från geotermiska källor. En annan intressant metod för vätgasproduktion är fjärde generationens generatorer. Ett uppvärmt kylmedium har en tillräckligt hög temperatur för att genomföra kemiska cykler eller högttemperaturelektrolys. Den mest relevanta metoden som skulle kunna utmana fossila bränslen inom en snar framtid är vätgasproduktion med hjälp av biomassa. Biomassa tillhör de lovande förnybara energikällorna. Förutom vätgasproduktion kan den också användas för storskalig energianvändning. Det återstående problemet med vätgasanvändning är dess lagring. Lagringskapaciteten måste förbättras för att vätgasanvändningen ska kunna spridas globalt på grund av dess höga vikt och stora volym. Kostnaden för vätgas överstiger fortfarande kostnaden för fossila bränslen. Energieffektiviteten (høgt energibehov vid komprimering, förvätskning eller uppärbetning av kemiska föreningar) är en annan aspekt som behöver ökas.