

Vety energiantuotannossa

Pauli Jumppanen

Tiivistelmä. Artikkelissa käsitellään vetyä polttoaineena sekä vetyyn perustuvan energiantuotannon kehittämiseen liittyviä teknologisia ja taloudellisia kysymyksiä. Näihin liittyen tarkastellaan vedyn valmistusta, kuljetusta ja jakelua, varastointia sekä vetyenergian käyttösovelluksia. Esityksen perusteella arvioidaan globaalin vetytalouden toteuttamismahdollisuuksia ja vetyenergian roolia energiantuotannon hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä.

Avainsanat: vetyenergia, vetytalous, vedyn kantaja, hiili, hiilivety, biomassa, uusiutuva energia, polttokenno, hiilidioksidipäästö

Vety – alkuaine

Vety on jaksollisen järjestelmän ensimmäinen alkuaine, alkalimetallien ryhmään kuuluva ”epämetalli” ja kevein kaikista aineista. Maailmankaikkeudessa vety on yleisin alkuaine (73 % massasta) ja toimii auringon ja muidenkin tähtien ydinfuusioprosessin polttoaineena, josta maapallo saa elämänsä ja energiansa. Maapallolla vety on kymmeneksi yleisin alkuaine (0,12 % massasta). Puhdasta vetyä voi luonnossa syntyä pieniä määriä, mutta käytännössä kaikki vety on sitoutunut erilaisiin kemiallisiin yhdisteisiin. Eniten sitä on vedessä ja lisäksi lähes kaikissa orgaanisissa yhdisteissä kuten hiilihydraateissa, rasvoissa ja proteiineissa. Runsaasti vetyä on myös fossiilisissa polttoaineissa (hiilivedyt) ja monissa muissakin epäorgaanisissa yhdisteissä (ammoniumsuolet). Ihmisen kehossa vetyä on n. 10 paino- %. Lyhyt lista vedyn muutamista perusominaisuuksista on taulukossa 1 [9].

Vety tunnettiin jo 1500 -luvulla. Ensimmäisenä puhdasta vetyä valmisti brittiläinen kemisti Henry Cavendish v. 1766. Nimen vedylle (hydrogéné) antoi ranskalainen kemisti Antoine Lavoisier. Vedyn rakenne selvisi lopullisesti 1900 -luvun alussa Niels Bohr:in atomimallin myötä. Polttoaineena vetyä käytettiin ns. ”kaupunkikaasun” osana (jopa 70 % vetyä) jo 1800 -luvun lopulla ja ilma-aivojen sisältökaasuna 1900 -luvun alussa. Vedyn teknologiasovellukset alkoivat yleistyä 1930 -luvulta ja kehittyivät voimakkaasti 1950 ja -60 -luvuilta prosessiteollisuuden ja avaruusteknologian myötä. Intressit vedyn laajamittaiseen tuotantoon ja käyttöön puhtaana polttoaineena, erityisesti CO₂ päästöjen vähentämiseksi, saivat alkunsa vasta 1990 -luvulla.

Vety on edelleenkin merkittävä teollisuuskaasu, jota käytetään mm. öljyn ja kaasun prosessoimisessa, petrokemian tuotteiden ja lannoitteiden valmistuksessa, metallien lämpökäsittelyssä ja hitsauksessa, lääketieteellisuuden tuotteiden ja puolijohdeiden

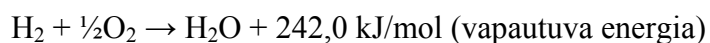
valmistuksessa, elintarvike- ja bioteollisuudessa jne. Tässä esityksessä keskitytään vedyn käyttöön energiantuotannon eri sovelluksissa.

Taulukko 1. Vedyn fysikaalisia ja termisiä ominaisuuksia [9]

Fysikaalisia ominaisuuksia (1.0 bar)	
▪ Molekyyli	H ₂
▪ Moolimassa/atomipaino	1,00794 g/mol
▪ Moolitilavuus	0.01142 dm ³ /mol
▪ Tiheys	0,0899 g/m ³
▪ Isotoopit:	
○ ¹ H (H): Protium; 99,8 % maapallon vedystä	
○ ² H (D): Deuterium (raskas vesi); 0,2 % vedystä	
○ ³ H (T): Tritium (radioaktiivinen isotooppi); 0,0001 % vedystä	
Termisiä ominaisuuksia (1.0 bar)	
▪ Sulamispiste	-259,14 °C (14,01 K)
▪ Kiehumispiste	-252,87 °C (20,28 K)
▪ Höyrystymislämpö	0,904 kJ/mol
▪ Ominaislämpö	14,404 kJ/kg K
▪ Lämmönjohtavuus	0,1805 W/(m·K)

Vety polttoaineena

Vety ei ole primaaripolttoaine, vaan vetyä sisältävistä eri yhdisteistä, ns. vedyn kantajista, valmistettu energian kantajana. Puhdas vety on ihanteellinen polttoaine, jonka palamisreaktio on [12, 27]



Palamisessa syntyy vettä ja vapautuu energiaa (vesihöyryn muodossa), mutta ei esim. hiilidioksidia (CO₂), hiilimonoksidia (CO), hiilivetyjä tai muitakaan hiiliyhdisteitä. Käytännössä valmistetun vedyn puhtausaste vaihtelee valmistusteknologian ja käyttösovellusten tarpeiden mukaan. Tällöin vedyn poltossa voi syntyä pieniä määriä typen oksideja ja muitakin yhdisteitä polttoteknologiasta ja -olosuhteista riippuen.

Vedyn valmistaminen vaatii aina enemmän energiaa kuin tuotetun vedyn energiasältö. Kun vetyä käytetään energialähteenä, on prosessin hyötysuhde ja päästöt (CO₂ ja muut) määritettävä koko energiantuotannon arvoketjun perusteella ml. vedyn valmistus, varastointi ja kuljetus. Vetyenergian käytön mielekkyys riippuu siten em. prosessin osatekijöistä. Ympäristön kannalta edullisimpiin tuloksiin päästään, jos vety valmistetaan uusitivista energianlähteistä tai ns. puhtaista polttoaineista.

Vedyn ja muutamien vedyn kantajien termo-fysikaalisia ominaisuuksia on vertailtu taulukossa 2 [9, 15], jossa esitetyt polttoaineet ovat samalla myös vedyn tärkeimpiä kilpailijoita energiantuotannossa.

Taulukko 2. Vedyn ja vedyn kantajien ominaisuuksia energiantuotannon polttoaineina

Ominaisuus	Yksikkö	Vety	Metaani	Propaani	Metanoli	Etanoli	Bensiini
Kemiallinen kaava		H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ O H	ΣC _n H _{2n+2} n=4-12
Molekyylipaino		2,02	16,04	44,10	32,04	46,07	100 -105
Tiheys*	kg/m ³	0,0838	0,668	1,87	791	789	751
Viskositeetti*	kg/m·sec	8,81x10⁻⁴	1,10x10 ⁻³	8,01x10 ⁻⁴	0,0918	0,119	0,037-0,044
Suhteellinen tiheys	Ilma = 1	0,0696	0,555	1,55	-	-	3,66
Kiehumispiste	°C	-253	-162	-42,1	+64,5	+78,5	+27 - 225
Leimahduspiste	°C	< -253	-188	-104	+11	+13	-43
Itsesyttymislämpötila	°C	585	540	490	385	423	230 - 480
Lämpöarvo (LHV)	kWh/kg	33,4	13,9	12,7	5,53	7,44	11,8
Lämpöarvo (LHV)	kWh/m ³	2,79	9,29	23,8	4370	5870	8870

* +20 °C, 1 baari

Taulukosta selviää vedyn alhainen tiheys ja lisäksi sen alhainen viskositeetti ja nesteytymislämpötila (kiehumispiste). Olennaisin ominaisuus on vedyn energiasisältöä osoittava lämpöarvo, joka painoyksikön suhteen on selvästi parempi kuin sen kilpailevilla polttoaineilla, mutta tilavuuden suhteen radikaalisti huonompi. Esim. metaanin (maakaasun) lämpöarvo/tilavuussuhde on 3,3 kertaa, metanolin 1566 kertaa ja bensiinin 3180 kertaa korkeampi kuin vedyn. Lisäksi termodynaamisissa vertailuissa tulisi energialaskelmissa käytettävä alempi lämpöarvo (LHV) korvata ylemmällä lämpöarvolla (HHV = 2,36 kWh/m³), joka antaa vedylle vieläkin epäedullisempia arvoja. Tämä tekee vedyn tehokkaan varastoinnin, kuljetuksen ja jakelun erittäin ongelmallisiksi luoden suuret haasteet näiden vetyteknologian alueiden kehittämiseksi.

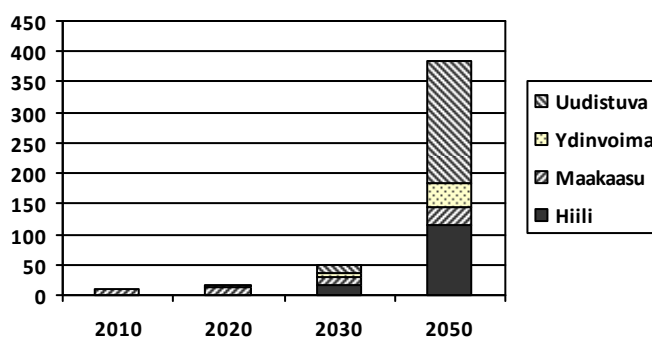
Turvallisuus on vetyenergian tuotannon toinen kriittinen tekijä [15, 24]. Vedyn itsesyttymislämpötila on varsin korkea (taulukko 2), mutta riskit liittyvätkin vety/ilmaseoksen palo-ominaisuuksiin. Seoksen syttyminen voi tapahtua 4-75 %:n vetyosuudella optimiseossuhteen ollessa 29 % ja syttymisenergian vain 20 J. Vastaavasti seoksen ”detonaatio” voi tapahtua seoksen 18,3-59,0 %:n vetyosuudella. Lisäriskejä voivat aiheuttaa vedyn savuton ja hajuton palaminen (havaitseminen), alhainen viskositeetti (vuotoherkkyys) sekä metallisten laitteistojen vetyhauraus ja korrosio. Nämä ongelmat pystytään kuitenkin hallitsemaan vedyn teollisuuskäytön vaikeimmissakin olosuhteissa, joten energiantuotannossa ne eivät tuottane loppujen lopuksi yli pääsemättömiä vaikeuksia.

Vetyä voidaan polttaa kattiloissa, turbiineissa ja polttomoottoreissa muiden polttoaineiden ohella ja puhtaanakin erityisissä vetymoottoreissa. Parhaiten vedyn polttoon sopivat kuitenkin polttokennot, joissa vety konvertoituu energiaksi kemiallisessa prosessissa ilman varsinaista palamista [7, 13, 16, 20]. Vedyn ”puhtaan polton” tavoitteena on tuottaa esim. sähkö- ja lämpöenergiaa (esim. vesihöyryn muodossa) ilman merkittäviä typpipäästöjä (NO_x). Vedyn käyttösovelluksia selvitetään myöhemmin tässä artikkelissa.

Vetytalous

Vetytalous on energiapoliittinen konsepti, jonka tavoitteena on saavuttaa globaalilla tasolla mahdollisimman saasteeton energiantuotanto [3, 4, 15, 26]. Sisällön määrittely vaihtelee eri yhteyksissä, mutta yleisimmin vedyn tulisi korvata kaikki nestemäiset hiilivedyt ja osa maakaasusta liikennepolttoaineena ja merkittävilta osin myös muun energiantuotannon raaka-aineena. Sen ideallisimmassa muodossa koko globaalin energihuollon tulisi perustua uusiutuvista lähteistä (aurinko-, tuuli-, bioenergia ym.) tuotettavaan sähköön ja vetyyn ja/tai vedyn fuusioenergiaan tai ns. kylmäfuusioon, joissa molemmissa ²H (Deuterium) on polttoaineena.

Tiedemaailman enemmistön mukaan riittävä vedyn saanti edellyttäisi sen tuottamista myös ydinenergialla, geotermisellä energialla ja hiilen kaasutusprosessissa. Kuvan 1 tuotantoskenaarion [11, 15] mukaan vedyn tuotanto kasvaisi merkittäväksi vasta v:n 2030 jälkeen. Vielä v. 2010 lähes kaikki vety tuotetaan maakaasusta (n. 10 milj. Mtoe), kun taas v. 2050 n. 50 % vedystä tulisi saada uudistuvista energianlähteistä, 35 % hiilestä ja loput 15 % maakaasusta ja ydinvoimalaitoksista.



Kuva 1. EU:n ja EIA:n vedyn tuotantoskenaario (*milj. ekvivalenttia öljytonnia)

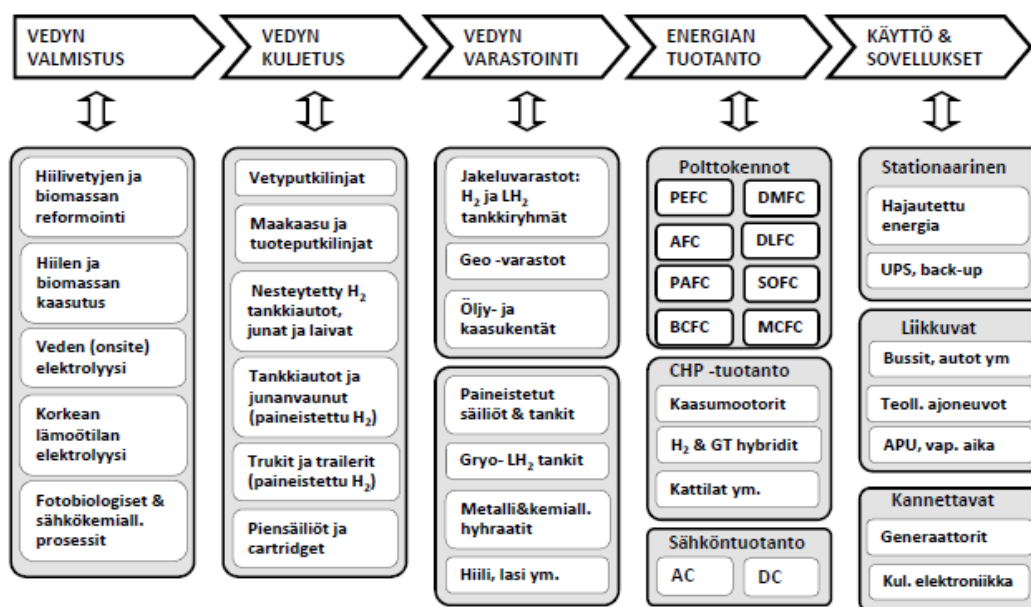
Vetytalouden toteuttaminen edellyttäisi massiivisia investointeja vetyinfrastruktuurin rakentamiseen ja vetyteknologioiden kehittämiseen. V. 2009 vetyteknologioiden ja niihin liittyvien polttokennojen kehittämiseen käytetään n. 2 mrd. € julkisia ja arviolta sama määrä yritysten varoja. Tästä USA:n, Japanin ja EU maiden osuus on yli 80 %. Maailman 15 maata ja EU muodostavat vetytalouden kehitysyhteisön ”International Partnership for the Hydrogen Economy”. Suomessa on Tekesin ja teollisuuden yhteinen n. 70 milj. €:n polttokenno- ja vetyteknologioiden kehitysohjelma vuosille 2007-13

(www.tekes.fi/polttokennot). vetysovellusten demonstroimiseen tähtäävä ”Äetsän vetykylä” hanke [15] ja useita tiedepohjaisia vetytutkimusprojekteja.

Muutamit tiedeyhteisöt suhtautuvat skeptisesti vetytalouden toteutumiseen ja uskovat hiileen, hiilivetyihin, biopolttoaineisiin perustuvaan ns. puhtaaseen energiantuotantoon, jossa energian kantajina voisivat sähkön ja vedyn ohella tai asemasta toimia esim. metanoli, etanoli, ammoniakki tai vaikkapa DME (dimetyylieetteri) [4]. Vetytalouden toteutumisesta ja sen aikataulusta riippumatta vetyyn perustuvat energiantuotannon sovellukset ovat kuitenkin voimakkaassa kasvussa luoden uusia merkittäviä liiketoiminnan mahdollisuuksia alan teknologiayrityksille ympäri maailmaa.

Vedyn valmistus

Vetyenergian tuotannon ja käytön arvoketju ja sen osa-alueiden tärkeimmät teknologiavaihtoehdot on esitetty kuvassa 2. Arvoketjun toteutus sisältää useita kymmeniä teknologiayhdistelmiä ja prosessivaihtoehtoja, joista seuraavassa tarkastellaan vain muutamia.



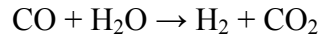
Kuva 2. Vetyenergian tuotannon arvoketju ja teknologiavaihtoehtoja [15, 26]

Höyryreformointi

V. 2008 maailmassa valmistettiin n. 50 milj. tn. vetyä, josta yli 90 % maakaasusta, pääosin metaanista, ns. höyryreformointia (SMR) käyttäen [12, 16, 26, 27, 30]. Reformointi suoritetaan reaktoriastiassa 550-750 °C:en lämpötilassa ja 5-25 baarin paineessa nikkelikatalyytin avustuksella. Metaani reformoituu seuraavasti:



Siinä syntyvä hiilimonoksidi pelkistyy edelleen vedyksi vesikaasun siirtoreaktiossa:



Prosessi on kokonaisuudessaan endotermien vaatien esim. reformoitavasta maakaasusta tuotettua ulkoista energiaa. Prosessin hyötysuhde on parhaimmillaan 75-80 %. ja se sopi myös korkeampien hiilivetyjen ja biopolttoaineiden reformointiin. Vastaavasti myös muut konventionaaliset menetelmät, autoterminen reformointi ja osittaishapetus, sopivat vedyn tuotantoon.

Vedyn valmistukseen em. reformointitavoilla on tarjolla erikokoisia vetygeneraattoreita alkaen muutaman m³:n tuntituotannosta jopa 10000 m³:n tuotantoon vedyn puhtausasteen vaihdellessa esim. 99 %:sta aina 99,999 %:in. Tuotantokustannukset vaihtelevat yleisesti välillä 2,5-10 €/kg.

Elektrolyysi

Elektrolyysissä vettä hajotetaan sähköenergian avulla vedyksi ja hapeksi seuraavan yhtälön mukaisesti [11, 15, 27, 29]:



Käytännössä prosessi tehdään ns. elektrolyyserissä, jossa elektrodien (anodi ja katodi) kautta johdettu sähkövirta hajottaa veden pelkistämällä vedyn katodilla ja hapettamalla sen anodilla. Elektrolyysin sähkönsiirtavuutta parannetaan elektrodien välissä olevalla katalysoidulla (katalyyteillä varustetulla) elektrolyytillä. Elektrolyytin tyyppin mukaan puhutaan esim. alkalielektrolyysistä, jossa elektrolyytti-vesiliuoksessa on alkalisuoloja (esim. kaliumhydroksidi), tai PEM (polymer exchange membrane) -elektrolyysistä, jossa elektrolyytinä toimii polymeerikalvo (esim. katalysoitu Nafion[®]). Näistä alkalielektrolyysi on yleisimmin käytössä ja PEM -elektrolyysi voimakkaasti kehittymässä.

Elektrolyysillä valmistetaan n. 5 % maailmassa tuotetusta vedystä. Prosessissa voidaan valmistaa erittäin puhdasta vetyä esim. lääketieteellisiin tarkoituksiin ja kaupallisia elektrolyysereitä on saatavissa muutaman litran tuntituotannosta aina 1000 m³:n tuotantoon. Hyötysuhteet vaihtelevat tyypillisesti 40-80 %:in ja parhaimmillaan yksi m³ vetyä syntyy n. 5 kWh:n energialla. Vedyn tuotantokustannukset ovat tyypillisesti välillä 4,0-15 €/kg.

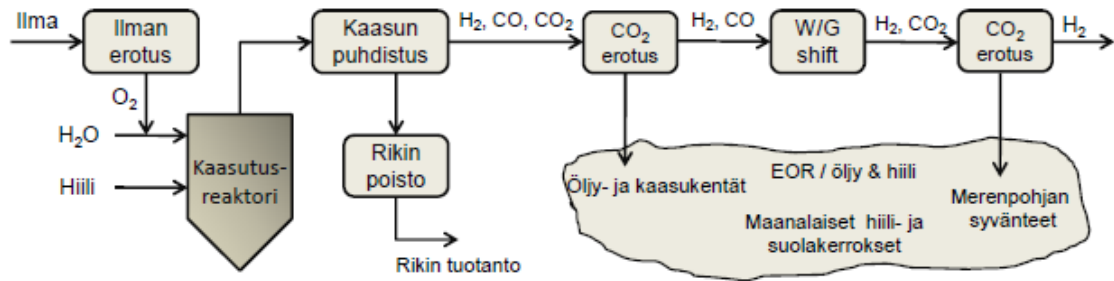
Elektrolyysin tehokkuutta voidaan parantaa nostamalla prosessin lämpötilaa ja painetta. Korkean lämpötilan ns. höyryelektrolyysissä vesihöyry voidaan hajottaa vedyksi ja hapeksi elektrolyyserissä, jossa on keraami-perusteinen (zirkonium, yttrium) korkeita lämpötiloja sietävä ja hyvin happi-ioneja johtava elektrolyytti. Käytännössä tällaisen elektrolyysin perustan muodostaa 700-800 0C:en lämpötilassa operoiva SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) polttokenno (taulukko 3), jossa on nikkelikeraamien anodi ja keraami-yhdisteinen katodi [7, 12].

Höyryelektrolyysin edullisuus perustuu myös sähköä edullisemmin saatavaan lämpöön vesihöyryn tuottamiseksi, ja prosessin hyötysuhde voi parhaimmillaan nousta

90 %:in. Tähän perustuu myös kuvan 1 skenaario tuottaa suuria määriä vetyä ydinvoimalla, ts. käyttäen hyväksi prosessissa syntyvää lämpöenergiaa. Erityisesti tämä liittyy ns. IV -sukupolven ydinreaktoreiden kehittämiseen, jotka operoivat 600-1000 0C:en lämpötiloissa ja voidaan varustaa yhdistettyyn sähkön- ja vedyntuotantoon [6, 10, 27].

Hiilen ja biomassan kaasutus

Hiilen kaasutusprosessi muodostaa suuren mittakaavan mahdollisuuden vedyn tuotantoon [11, 12, 32]. Tähän voidaan liittää myös hiilidioksidin erottaminen sekä sitominen ja varastointi, johon edellä esitetty kuvan 1 vedyn tuotantoskenaario hiilen osalta perustuu.



Kuva 3. Vedyn tuotanto hiilen kaasutusprosessin yhteydessä

Kuvan 3 prosessikuvion mukaan hiilen kaasutus tapahtuu hapetusreaktiolla, josta tuloksena saadaan puhdistettava (rikki, raskasmetallit) synteetikaasu, joka sisältää vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Tästä erotetaan hiilidioksidi, jonka jälkeen kaasun sisältämä hiilimonoksidi konvertoidaan vesikaasun siirtoreaktiossa (W/G shift) vedyksi ja hiilidioksidiksi, jotka lopuksi erotetaan toisistaan. Prosessin aikana tuotettu hiilidioksidi pyritään ottamaan talteen ja poistamaan pysyvästi ilmakehän hiilidioksidikierrosta [12, 25, 31].

Prosessi on periaatteessa käytössä muutamissa ns. IGCC (integrated gasification combined cycle) voimalaitoksissa, joissa synteetikaasu poltetaan turbiineissa, CO₂ johdetaan öljykenttiin tuotantopaineen ylläpitämiseksi (EOR / enhanced oil recovery) ja vety kuljetetaan esim. paikallisen petrokemian teollisuuden tarpeisiin.

Menetelmä soveltuu hyvin myös puun ja muun biomassan kaasutukseen vaihtoehtona myös prosessin alkupään pyrolyysikaasutus [30]. Prosessin teknologisia haasteita ovat kaasujen puhdistus ja erottaminen, joihin uusia ratkaisuja tarjoavat nanomateriaaleilla varustetut suodatusjärjestelmät (membraanit). Suurimman haasteen tuottaa kuitenkin CO₂:n massiivinen varastointi geologisiin muodostelmiin: Vanhoihin öljy- ja kaasukenttiin, EOR -käyttöön, maanalaisiin hiili- ja suolakerrokseen, valtamerien syvänteisiin jne. Ongelmiksi muodostuvat varastopaikkojen riittävyys ja sijainti, CO₂:n geologinen sitoutuminen sadoiksi vuosiksi sekä toimenpiteiden korkeat kustannukset. Esim. Suomea lähimpinä olevat sopivat geologiset kerrostumat sijaitsevat Norjan

Pohjanmeren alueilla. CO₂:n sidontateknologia tulee laajassa mittakaava käyttöön vasta v:n 2030 jälkeen, jos sittenkään [14, 15].

Termokemialliset ja fotolyttiset menetelmät

Vedyn tuotantoon on useita muita menetelmiä, joilla on pitkällä aikavälillä merkittävää kehityspotentiaalia. Ns. termokemiallisissa menetelmissä vesi sidotaan sellaisiin kemiallisiin yhdisteisiin (esim. jodi-rikki, kalsium-bromi), joista vety saadaan erotetuksi riittävän korkeissa (800-1000 °C:en) lämpötiloissa [12, 15, 27].

Konsentroidulla auringonvalolla (solar-thermolysis) n. 2500 °C:en lämpötilassa osa prosessissa kiertävästä vedestä hajoaa suoraan vedyksi ja hapeksi tai metaanista vedyksi ja hiileksi. Prosessien käytännön toteutukseen liittyy useita mm. korkeista lämpötiloista johtuvia ongelmia.

Uusiutuvan vedyn fotobiologinen valmistusprosessi voi perustua luonnolliseen tai keinoekologisesti katalyyteillä aikaan saatuun fotosynteesiin erilaisissa mikro-organismeissa. Prosessi perustuu auringonvalon energiaan ja toteutetaan useimmiten erilaisissa bioreaktoreissa. Esimerkkinä mainittakoon laajat vihreiden levien ja sinibakteerien kasvatukseen ja viljelyyn perustuvat vedyn tuotannon demohankkeet.

Fotosähkökemiallinen veden hajotus vedyksi ja hapeksi saadaan aikaan auringonvalon kohdistuessa erilaisiin sähkökemiallisiin materiaaleihin (puolijohteet, ohutkalvot) tai valoherkkiin katalyytteihin. Teknologia pitää sisällään useita potentiaalisia uusiin materiaalikomposiitteihin perustuvia vedyn tuotantokonsepteja.

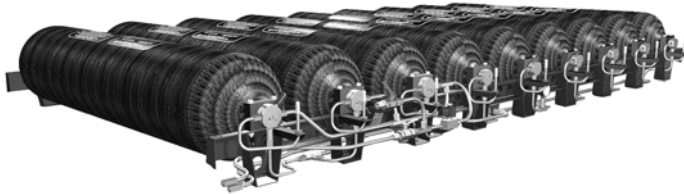
Vedyn varastointi ja kuljetus

Vedyn varastointiin ja kuljetukseen on useita vaihtoehtoisia teknologioita, perinteisiä jo käytössä olevia ja potentiaalisia kehitettäviä. Vedyn tilavuusyksikön alhaisen energiasisällön (lämpöarvon) johdosta käytettävät menetelmät ovat kuitenkin merkittävästi ongelmallisempia kuin vedyn valmistus (taulukko 2).

Paineistettu ja nesteytetty vety

Vety varastoidaan yleisimmin erilaisiin paineastioihin tai tankkeihin [4, 8, 29, 31]. Perinteisesti teollisuus on käyttänyt 100-200 MPa:n varastointipaineita, mutta standardiratkaisuiksi ovat vähitellen muodostumassa 35 MPa:n (350 baarin) ja 70 MPa:n paineastiat mm. vety-sähköautojen tarpeista lähtien. Kuvassa 4 on Dynetek Industries Ltd:n 35 MPa:n paineastiaryhmä, jossa kukin tankki sisältää 154 l / 3,7 kg vetyä. Paineistettua vetyä säilötään myös suuriin maanalaisiin varastoihin, ja täysin eri teknologian alan muodostavat vedyn piensäiliöt, ”cartridges”, pienten generaattoreiden ja kulutuselektronikan sovellusten käyttöön.

35-70 MPa:n paineistuksessa menetetään teoreettisesti 11-13 % vedyn energiasisällöstä. Lisäksi komposiittirakenteiset ja usein hiilikuituvahvisteiset tankit ovat kalliita ja edelleenkin tilaa vieviä ratkaisuja, joiden suunnitteluun vedyn diffuusioherkkyys ja metallien vetyhauraus tuovat lisähaasteita.



Kuva 4. Vedyn varastoratkaisuja: Dynetek'in 35 MPa:n paineestiaryhmä ja H Bank'in metallihydraattisäiliöryhmä

Nesteytetyn vedyn varastointi eristettyihin kevytrakenteisiin gryo-tankkeihin tarjoaa paineistusta tehokkaamman tilaratkaisun[2, 4, 12]. Nesteytys edellyttää jäähdytystä -253°C :en, jolloin vedyn volyymetrinen kapasiteetti on n. $0,070\text{ kg/l}$. Nesteytys vaatii teknologiasta riippuen energiaa $30\text{-}35\text{ MJ}$ vetykiloa kohden, joka on $25\text{-}27\%$ sen energiasisällöstä. Varastokoot vaihtelevat kymmenistä litroista aina tuhansien litrojen tankkerien ja LNG -säiliöiden tyyppisiin ratkaisuihin.

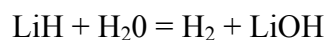
Nesteytettyä vetyä käytetään pääosin vain suurehkojen vetymäärien varastointiin ja kuljetukseen. Käytössä on myös paineistetun ja nesteytetyn vedyn yhdistelmäratkaisuja, jolloin nestevedyn vähittäinen muuttuminen kaasuksi (boil-off) lämpöhäviöiden takia saadaan kätevästi talteen. Vaihtoehtoisen teknologian tarjoavat tyhjiö ja lievä ylijäähditys (-259°C) sekä magneettinen jäähdytys.

Varastointi materiaaleihin

Vedyn varastointi materiaaleihin on kehittymässä voimakkaasti [12, 15]. Kehityksen kärjessä ovat metallihydraatit, joista ns. yksinkertaisiin hydraatteihin voidaan sitoa $1\text{-}3\%$ paino- % ja kompleksisiin hydraatteihin (alanaatit, boorihydraatit, amidit) jopa $10\text{-}20\%$ paino- %. Korkeat vedyn sitomis- ja luovutusprosentit edellyttävät kuitenkin erilaisia lämpötila/paineprosesseja ja katalyyttien käyttöä, joiden tutkimus on vasta alkuvaiheessaan.

Metallihydraattien perustalle on muodostumassa säiliö- tai ns. cartridge -teknologia pienten vetymäärien varastointiin mm. kulutuselektroniikkaan, pieniin generaattoreihin sekä teollisuuden ajoneuvoihin ja työkoneisiin. Eri vaihtoehtoista alanaatit (esim. NaAlH_4) ja boorihydraatit (LiBH_4 , NaBH_4) ovat laajojen tutkimusten kohteena. Edellä kuvassa 4 oikealla on esitetty Taiwanilaisen H Bank Technology Inc (Taiwan) -yhtiön kaupallisessa myynnissä oleva metallihydraattivarasto, joka sisältää $2,4\text{ m}^3$ vetyä.

Ns. kemialliset hydraatit (tai kemialliset metallihydraatit) tarjoavat vaihtoehtoisen tavan vedyn varastointiin materiaaleihin ja pitkällä aikavälillä vieläpä metallihydraatteja suuremman kehityspotentiaalini. Vedyn säilömisprosessit voivat perustua mm. hydrolyysiin tai ns. termo-kemiallisiin hydraatteihin, jotka voivat sitoa vetyä parhaimmillaan n. 10% paino- %. Hydrolyysireaktiosta esimerkkinä mainittakoon:



ja termo-kemiallisista reaktioista:



Vedyn säilöminen onnistuu helposti useisiin kemiallisiin hydraatteihin, mutta sen palautus säiliöstä energiantuotannon käyttöön on ongelmallista.

Edellisten ohella laajojen tutkimusten kohteena ovat olleet hiilen ns. nanotuubit ja erilaiset nanokuituverkot, joihin on onnistuttu sitomaan vetyä 6-8 paino- %. Lisäksi tutkitaan vedyn varastointia lasin mikrohuokosiin, alumiinioksidiin (zeoliitit), sinkkioksidiin ja useihin muihinkin materiaaleihin.

Vedyn kuljetus ja jakelu

Vedyn kuljetukseen liittyvät samat ongelmat, joihin pätevät pitkälti samat teknologiaratkaisut, kuin vedyn varastointiin [2, 11, 12]. Teollisuudessa vetyenergian tuotanto on yleensä integroitu sen valmistukseen, jolloin vety kuljetetaan prosessiputkilinjoissa. Putkilinjoja suunnitellaan myös suurimittakaavaiseen vedyn kuljetukseen tulevaisuuden vetytalouden infrastruktuureissa, mutta sen huono energia/tilavuus hyötysuhde on ongelma tässäkin tapauksessa. Esim. maakaasun kuljetus on yli 3 kertaa tehokkaampaa puhumattakaan metanolista tai etanolista. Vety kannattaisi siten valmistaa mahdollisimman lähellä sen käyttökohdetta tai siirtää käyttöpaikalle sähköenergiana tai tehokkaita vedynkantajamateriaaleja käyttäen.

Konventionaaliset vedyn kuljetukset perustuvat em. varastosäiliöihin tai tankkeihin, joita pakataan erilaisiin trailereihin tai kuorma-ajoneuvoihin [8, 12, 29]. Vaihtoehtoina ovat paineistetun ja nesteytetyn vedyn tankkerikuljetukset maa- ja rautateitse sekä laivoissa. Tällaiset jakeluverkot on rakennettu teollistuneihin maihin ympäri maailmaa.

Vedyn paikalliseen jakeluun sopii teknologia, joka on kehitetty paineistetun ja nesteytetyn (LNG) maakaasun jakeluun. Laajimmat kehityshankkeet liittyvät vedyn käyttöön liikennepolttoaineena [5, 11]. Tätä varten on rakennettu mm. USA:ssa, Kanadassa, Länsi-Euroopassa ja Japanissa ns. vetymaanteitä, jotka on varustettu erityisillä vetytankkausasemilla. Maailmassa on nyt toiminnassa runsaat 200 tankkausasemaa, joita käyttää n. 1000 vety-sähköautoa ja 40 vetybussia. Laajin kokeiluhanke on Kaliforniassa (Californian Hydrogen Highway), jossa toimii 21 tankkausasemaa (10 uutta on rakenteilla) ja liikennöi päivittäin n. 200 vetyautoa ja 13 vetybussia.

Vedyn varastointi- ja kuljetuskustannuksissa on tällä hetkellä erittäin suuri sovellus-, teknologia- ja aluekohtainen hajonta, ja toiminta on kilpailukykyistä vain eräissä erikoistapauksissa. Tavoitteena on saada näiden osuuksien hinta tasolle 1 €/vety kg vuoteen 2015 mennessä ja tasolle 0,5 €/vety kg pitemmällä tähtäyksellä.

Vetyenergian tuotanto

Vetymoottorit

Kuvan 2 mukaan vetyenergiaa voidaan tuottaa polttamalla vetyä sopivia määriä kaasumoottoreissa maakaasun tai biokaasun kanssa, kun vedyn ominaisuudet (nopea palaminen, puuttuva nakutusvastus, diffuusioherkkyys) otetaan huomioon. Pienten

vetymäärien suihkutuspäästöjä diesel- ja bensiinimoottoreihin parantaa moottorien hyötysuhteita jopa 20-25 %:lla ja alentaa merkittävästi niiden NO_x päästöjä.

Varisnaisen vetypolttomoottorin tai vety-maakaasu yhdistelmämoottorin kehitys on ollut käynnissä lähes 10 v. Johtavia kehittäjiä ovat Daimler, Ford, BMW ja MAN, joista jälkimmäinen on toimittanut v:sta 2005 lähtien useita moottoreita busseihin (200 hv, 40%:n hyötysuhde). Lisäksi GE:n Jenbacher kehittää vetymootoria chp sovelluksiin.

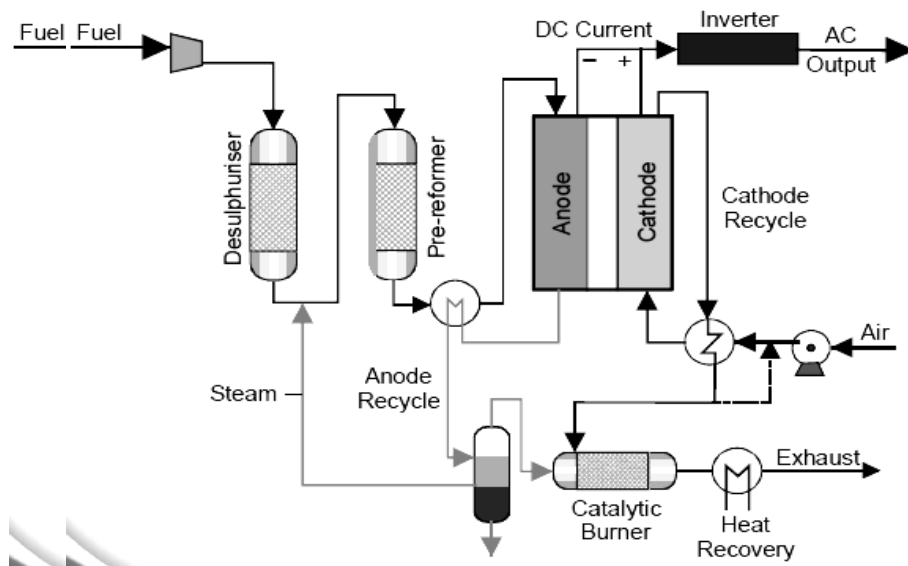
Vastaavasti vetyä poltetaan merkittäviä määriä kaasuturbiineissa ja kombilaitoksissa, esim. em. IGCC -voimaloissa, muiden polttoaineiden keralla. Myös erityinen vetyä korkeissa lämpötiloissa (1300-1400 °C) polttava kaasuturbiinityyppi, ”vetyturbiini”, on parhaillaan kehitteillä. Vedyn diffuusioherkkyys ja suuri palamisnopeus vaikeuttavat sen polttamista kattilalaitoksissa, joissa vedyn käyttö toisaalta vähentää palamisen NO_x päästöjä. Käynnissä oleva kehitystyö tähtää erityisesti katalyyttiseen polttoon, joka tarjoaa hyviä mahdollisuuksia mainittujen ongelmien ratkaisuun.

Taulukko 3. Polttokennojen perustyyppit

Vetyä prosessoivat polttokennotyyppit	
▪ AFC	Alkalipolttokenno (Alkaline Fuel Cell)
▪ PEFC	Polymeerielektrolyyttipolttokenno (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell)
▪ PAFC	Fosforihappopolttokenno (Phosphoric Acid Fuel Cell)
Metanolia, etanolia, glykoleja ym. prosessoivat polttokennotyyppit	
▪ DMFC	Suora metanolipolttokenno (Direct Methanol Fuel Cell)
▪ DEFC	Suora etanolipolttokenno (Direct Ethanol Fuel Cell)
▪ DLFC's	Direct Liquid Fuel Cells
Hiilivetyjä prosessoivat polttokennotyyppit (Metaani, propaani, LPG ym.)	
▪ SOFC	Kiinteäoksidipolttokenno (Solid Oxide Fuel Cell)
▪ MCFC	Sulakarbonaattipolttokenno (Molten Carbonate Fuel Cell)
Glukoosia ja hiilihydraatteja prosessoivat polttokennot	
▪ BCFC	Biokemialliset polttokennot (Bio-chemical Fuel Cell)

Polttokennot

Parhaita vetyenergian tuottajia ovat kuitenkin voimakkaasti kehittyvät polttokennot, joiden perustyyppit on esitetty edellä taulukossa 3 [7, 13, 16, 20, 28]. Polttokennot nimetään niiden elektrolyytin tyyppin mukaan ja taulukon perustyyppien lisäksi on olemassa useita yhdistelmäratkaisuja. Polttokennoyksikkö sisältää erillisistä kennoista koostetun kennoston (stack) ja sen operointiin tarvittavat laitteistot (balance of plant), jotka huolehtivat mm. polttoaineen ja oksidantin (ilman/hapen) syötöstä, polttoaineen reformoinnista, sähkö ja lämpöenergian keruusta sekä systeemin ohjauksesta. Wärtsilässä kehitettävän maakaasulla toimivan SOFC polttokennojärjestelmän toimintaperiaate on esitetty alhaalla kuvassa 5.



Kuva 5. Wärtsilän 20-50 kW:n SOFC polttokennoyksikön prosessikaavio [19, 28]

Polttokennot tuottavat sähkö- ja lämpöenergiaa kemiallisessa prosessissa ilman varsinaista palamista. Prosessin CO₂ ym. päästöt liittyvät siten polttoaineeseen ja/tai sen reformointiin, mutta palamisen puuttuessa esim. merkittäviä NO_x päästöjä ei synny. Toinen polttokennojen merkittävä etu on vastaavia polttomoottoreita ja turbiineja merkittävästi paremmat hyötysuhteet. Esim. 5-10 kW:n SOFC polttokennoyksikkö voi saavuttaa jopa 50-60 %:n sähköhyötysuhteen ja 80-90 %:n kokonaishyötysuhteen.

Edellä taulukosta 3 selviää, että vain muutamat polttokennotyypit prosessoivat pelkkä vetyä ja muut erilaisia vetyrikkaita aineita kuten metanolia, biopolttoaineita, hiilivetyjä ja hiilihydraatteja. Päästötöntä energiaa polttokennot tuottavat vain, jos niiden polttoaine tuotetaan uusiutuvista energianlähteistä. Korkeiden hyötysuhteiden johdosta kuitenkin lähes kaikki polttokennotyypit tuottavat vähemmän päästöjä kuin vastaavat konventionaaliset hiilivetyjä polttavat voimalaitokset.

Eri polttokennotyyppien energiantuotantokapasiteetit ulottuvat muutamasta milliwatista megawatteihin (MW). Pienimpiä ovat eräät biokemialliset polttokennot ja suurimpia yhdistettyyn lämmön- ja sähköntuotantoon (chp) varustetut MCFC perusteiset voimalaitokset. V. 2008 energiantuotannon eri sovelluksiin rakennettiin 18000 uutta polttokennoyksikköä. Lukumääräisesti näistä 90 % oli DMFC ja PEFC yksiköitä ja energian tuotantokapasiteetin perusteella yli 80 % MCFC ja PAFC yksiköitä [1, 18].

Polttokennot on alun perin kehitetty avaruus- ja sotilasteknologian sovelluksiin. Kehittäminen siviilisektorien energiantuotantoon alkoi 1970 -luvulla, mutta on edistynyt odotettua hitaammin. Valmista kaupallista teknologiaa edustavat vain AFC ja PAFC teknologiat ja jossain määrin myös MCFC teknologia, joiden tuleva kehityspotentiaali on rajallinen. Markkinoille ovat vähitellen kypsymässä PEFC ja DMFC yksiköt ja lähivuosina myös SOFC teknologia, jotka tulevat merkittävästi parantamaan vetyenergian kilpailukykyä. Biologiset (mikrobiologiset ja entsyymaattiset) kennot

tullevat useisiin biokemian, lääketieteen, nanoteknologian ym. sovelluksiin tulevien vuosikymmenten aikana [17, 23].

Vetyenergian sovelluksia

Jos fuusioenergia jätetään huomiotta, vetyenergian tuotantoa kehitetään pääosin polttokennojen pohjalta. Sen sovellukset jaotellaan yleensä liikkuihin, stationaarisiihin ja kannettaviin, joista ajankohtainen mielenkiinto kohdistuu erityisesti henkilöautoihin, busseihin ja erikoisajoneuvoihin. Stationaariyksikköjä kehitetään mm. chp -tuotantoon, varavoimajärjestelmiksi ja sähköverkkojen ulkopuoliseen energiantuotantoon. Suurimmat yksikkömäärät saavutetaan kuitenkin kannettavissa sovelluksissa, joista kulutuselektronikka tarjoaa ensimmäiset polttokennoyksikköjen massamarkkinat.

Liikenne



Kuva 6. Hondan FCX Clarity 2009 (100 kW) ja vetytankkausasema Malmö:ssä

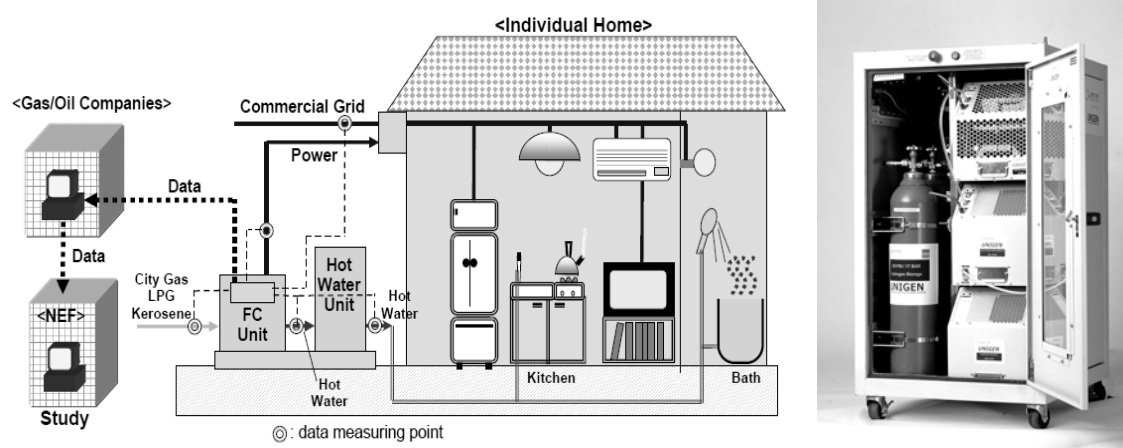
Ajoneuvoja pidetään tänä päivänä vetyteknologian tärkeimpänä kehityskohteena liikenteen päästöjen ja autoteollisuuden vaikeuksien takia [5, 11, 13, 18]. Kehityksen kärjessä on PEFC perusteinen vety-hybridi (vety-sähkö) auto, jossa polttokenno tuottaa energian sen propulsiosta vastaavaan sähkömoottoriin suoraan tai akkujen välityksellä. Vety tankataan auton 35 tai 70 MPa:n vetysäiliöön, jolloin yhdellä tankkauksella voidaan ajaa 500-600 km. Kaikilla merkittävillä autovalmistajilla on omat vetyauton prototyyppinsä, joita on rakennettu n. 1500 kpl. Mm. Honda, Daimler, Toyota ja GM tähtäävät autojensa sarjavalmistuksen v. 2015. Kuvassa 5 on alan kehittynein polttokennoauto, Hondan FCX Clarity (100 kW, 35 MPa:n vetysäiliö, 450 km:n toimintasäde), ja tyypillinen vetytankkausasema.

Muita polttokennoenergialla liikkuvia ajoneuvoja ovat bussit, skootterit, huvialukset, pienveneet ja monet erikoisajoneuvot (golf vaunut, pyörätuolit ym.). Lisäksi sovelluksia on löydetty teollisuusajoneuvojen (trukit) ja sotilasajoneuvojen alueilla. Oman lukunsa muodostavat ajoneuvojen polttokenno-perusteiset ns. APU (Auxiliary Power Units) -yksiköt, joita valmistetaan vuosittain jo 3000-5000 kpl [1, 17, 18].

Hajautettu energia

Polttokennoihin perustuvat chp yksiköt soveltuvat hyvin hajautetun energian tuotantoon, jossa ne tarjoavat merkittävän pitkän aikavälin kehityspotentiaalin. [13, 16, 18, 21], Jos hiilen kaasutukseen ja ydinvoimaan perustuva vedyn tuotanto kasvaa voimakkaasti, tullaan jatkossa rakentamaan suuria, vetyä polttavia keskusvoimaloita, joihin nykyiset IGCC voimalat ja kehitteillä olevat polttokenno/kaasuturbiini hybridikonseptit antavat hyvät lähtökohdat.

Kaupallisia vetyenergian stationaarisovelluksia ovat pientalojen (LVIS) energiayksiköt, 3-20 kW:n varavoimayksiköt (UPS, back-up) mm. telekommunikaatiosektorin käyttöön sekä erilaiset stand-by generaattorit kaupallisten palveluyksiköiden ja maatalouden käyttöön. Kuvassa 7 on esitetty polttokennoenergialla toimivan japanilaisen pientalon kehityskonsepti ja IdaTech'in back-up yksikkö sähköverkon ulkopuolella olevan telemaston käyttöön. Em. tyyppisiä pientaloja on toiminnassa jo n. 4000 kpl.



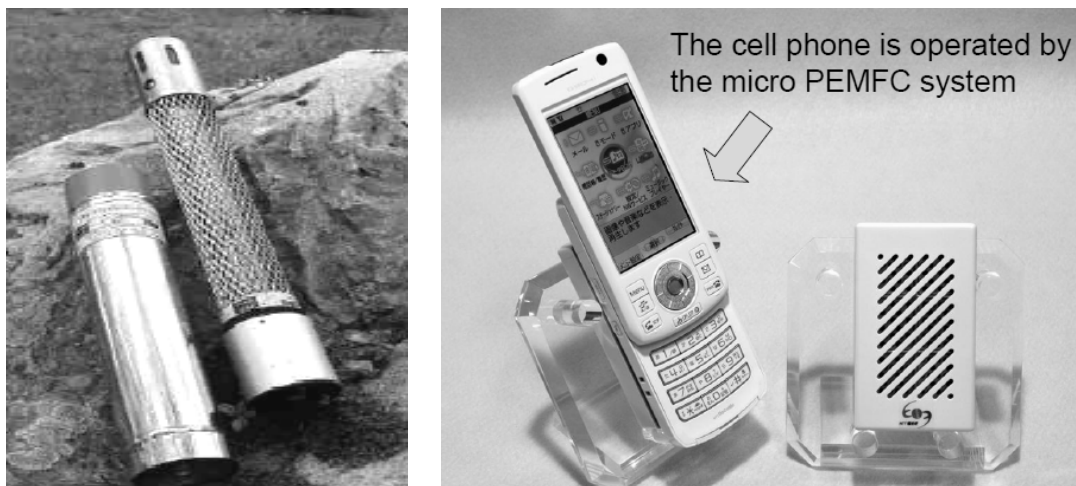
Kuva 7. NEDO:n polttokennoenergialla (1 kW) toimiva kokeilutalon konsepti [19] ja Ida Tech'in 5 kW:n back-up energiayksikkö [22]

Kannettavat yksiköt

Kannettavat yksiköt kuluttavat merkittävästi vähemmän vetyä kuin liikenteen ja chp:n energiayksiköt ja vastaavasti pienempiä ovat myös niiden vaikutukset CO₂ päästöihin. Erityisesti kulutuselektronikan vety- ja metanolipolttokennoihin perustuvat sovellukset näyttävät kuitenkin kehittyvän erityisen nopeasti. Tämä johtunee yksikköjen jatkuvasti kasvavasta energiantarpeesta, jota patterien kehitys ei ole pystynyt tyydyttämään [1, 18]

Vetyä tai erilaisia vetyrikkaita polttoaineita prosessoivat kannettavat generaattorit ovat osittain samoja kuin pienet stationaariset UPS -yksiköt ja liikenteen APU -yksiköt, josta johtuen niiden markkinat ovat voimakkaassa kasvussa [1, 17, 18]. Ajankohtaisia vetyenergian erikoissovelluksia ovat myös kenttämittauslaitteistot, sotakentillä käytettävät energiayksiköt, säähavaintolaitteistot ja sensorit, tekoelinten energiayksiköt

jne. Kuvassa 8 on esitetty japanilainen vety-matkapuhelin ja suomalaisen Hydrocell -yhtiön kannettava vetygeneraattori- ja varasto.



Kuva. 8. Vetyenergialla toimiva matkapuhelin (NTT/EESL) ja suomalaisen Hydrocell'in AFC -perusteinen kannettava vetysäiliö ja -generaattori (7 Ah).

Johtopäätöksiä

Vedystä pyritään tekemään yleinen liikenteessä ja energiantuotannossa käytettävä polttoaine, jonka avulla voitaisiin alentaa hiilidioksidipäästöjä ja hidastaa globaalin kasvihuoneilmaston kehittymistä. Vetyenergiaa pyritään tuottamaan ensisijaisesti polttokennoilla, jotka ovat tehokkaampia ja omaavat laajemman kokospektrin (milliwateista megawatteihin) kuin konventionaaliset energiayksiköt.

Jos vety tuotetaan pääosin fossiilisista polttoaineista, kuten tänään tehdään, pienenevät CO₂ päästöt vain polttokennojen muita energiantuotantoyksikköjä paremman hyötysuhteen ansiosta. Tulevaisuudessa suurimmat vetymäärät pyritään siksi tuottamaan uusiutuvista energianlähteistä, ydinvoimalaitoksista ja hiilen kaasutusprosessista, josta syntyvä hiilidioksidi varastoitaisiin pysyvästi kallioperään ja merenpohjaan.

V. 2008 vetyä tuotettiin n. 50000 tn, joka vastaa vain n. 2 %:a maailman energiantuotannon polttoainetarpeesta. Investoinnit uusiutuvien energianlähteiden kehitykseen, hiilen kaasutukseen ja uuden ydinvoimakapasiteetin rakentamiseen kasvavat siinä määrin hitaasti, että edellytykset ns. vetytalouden toteutukselle siirtyvät vuosikymmenten päähän - mahdollisesti kuluvan vuosisadan loppupuolelle.

Vetyenergia tarjoaa kuitenkin merkittäviä teknologian kehityshaasteita ja liiketoiminnan mahdollisuuksia jo lyhyemmälläkin aikavälillä. Vetysovellusten tuotekehitys ja demonstroiminen lisääntyvät 20-30 %:n vuosivauhtia ja kaikille kehityksen pääsektoreille (liikenne, hajautettu energia, kannettavat) on syntymässä ns. ”niche tuotteita” ja niille rajoitettuja markkinoita. Kulutuselektronikkaan voi syntyä polttokennoihin perustuvien energiayksikköjen massamarkkinat jo ensi vuosikymmenen aikana.

Viitteet

- [1] K-A. Adamson & al, *Fuel Cells: Emerging Markets, Fuel Cell Today Industry Review* 2009, UK 2009.
- [2] Air Liquide-DTA, *Handbook for Hydrogen Re-fuelling Station Approval*, WP2 Hy, 2007.
- [3] L. Bonhoff, The National Innovation Program Fuel Cell and Hydrogen Technologies, *2008 Fuel Cell Seminar*, San Antonio 2008.
- [4] U. Bossel, *Does Hydrogen Economy Make Sense*, Proceedings of the IEEE, Vol. 94, No. 10, 2006.
- [5] Californian Fuel Cell Partnership, Action Plan, February 2009, www.cafcp.org
- [6] F. Carre & al, *Very High Temperature Reactor Research Plan*, Gen IV International Forum. Luxemburg 2006.
- [7] EG&G Technical Services, *Fuel Cell handbook* (7th Edition), U.S. DoE, Morgantown 2004.
- [8] D. Fraser, *Solutions for Hydrogen Storage and Distribution*, The PEI Wind-Hydrogen Symposium, Island 2003.
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition, 2009-2010.
- [10] S. Hering, *High-Temperature Electrolysis in the Nuclear Hydrogen Initiative*, Idaho National Laboratory, Bethesda, MD 2008.
- [11] HyWays: *The European Hydrogen Roadmap*, www.hyways.de
- [12] IAE, *Hydrogen Production and Storage*, Paris 2006.
- [13] J. Ihonen, *Polttokennot - teoria ja lähiajan sovellukset*, Salo työpaja, VTT 2009.
- [14] IPCC Special Report, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, IPCC WG 3, Montreal 2005.
- [15] P. Jumppanen, *Äetsän vetyhankkeen toteutusselvitys*, Espoo 2009 (ei julkaistu).
- [16] P. Jumppanen, M. Nojonen, R. Rosenberg, *Present State of the World Fuel Cell and Hydrogen Development*, Tekes Publications, Helsinki 2006.
- [17] P. Jumppanen, *Global Fuel Cell Trends*, Finnish Fuel Cell Annual Seminar, Espoo 2008.
- [18] P. Jumppanen, *Market Trends for Fuel Cells*, Tekes Annual Fuel Cell Seminar, Helsinki 2009.
- [19] T. Kimura, *Result of the Residential Fuel Cell Demonstration Project in Japan*, 2008 Fuel Cell Seminar, San Antonio 2008.
- [20] J. Kiviaho, *Mitä polttokennot ovat ja miten ne toimivat*, VTT, Espoo 2008.
- [21] J. Laine, *Status of the Solid Oxide Fuel Cell development at Wärtsilä*, 2008 Fuel Cell Seminar, San Antonio 2008.
- [22] J. Lewis, *Ida Tech's Family of Reliable Backup Power Systems*, 2008 Fuel Cell Seminar, San Antonio 2008.
- [23] B. E. Logan & J. M Regan, *Hydrogen and Electricity Production Using Microbial Fuel Cell-Based Technologies*, Penn State University 2007.
- [24] Pasific Northwest National Laboratory, *Introduction to Hydrogen Safety*, U.S. DoE Hydrogen Program, 2007.
- [25] P. Lundström, *Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi*, Fortum 2007.
- [26] A. Prieur & al, *Roads2HyCom*, IFP/The European Comission 2008.
- [27] T. Raunio, *Vedyn valmistaminen*, Ydin- ja energiatekniikan seminaari, Tfy 2005

- [28] R. Rosenberg, *VTT ja polttokennot*, Tekes seminaari, Oulu 2007.
- [29] N. Sundar, *Current Trends in Production and Storage in Hydrogen Technologies*, Frost & Sullivan 2007.
- [30] C.E. Thomas, *Biomass to Hydrogen Panel*, Renewables to Hydrogen Forum, New Mexico 2006.
- [31] M. J. Warner, *Low Cost, High Efficiency, High Pressure Hydrogen Storage, U.S. DoE Hydrogen Program*, 2005.
- [32] K. Yamashita & E. Barreto, *Coal Gasification for Co-producing Hydrogen, Electricity and Liquid Fuels*, IEW, Laxenburg 2003.

Pauli Jumppanen
Kelohongantie 2 D32
02120 Espoo
pauli.jumppanen@welho.com