

Vedyn valmistaminen

Tapani Raunio

Tulevaisuuden vetytalous tarvitsee tehokasta ja taloudellista tapaa tuottaa teollisesti suuria määriä vetyä. Muita ongelmakohtia ovat vedyn muuntaminen käyttöenergiaksi, varastointi ja siirtäminen. Eräänlainen vetytalous on jo olemassa, sillä vetyä käytetään vuosittain yli 50 miljoonaa tonnia muun muassa ammoniakkin valmistamiseen ja vedyn kulutus kasvaa n. 4-10 % vuosittain. Tällä hetkellä yleisin ja kustannustehokkain vedyn tuotantomenetelmä on metaanin höyryreformointi, elektrolyysin ollessa kakkossijalla. Vetyajoneuvojen penetraation ajoneuvokannasta ollessa vielä 2-3 % näyttää taloudellisimmalta tuottaa vety paikallisesti huoltoasemien yhteydessä. Seuraavan sukupolven ydinreaktoreiden prosessilämpöä voidaan käyttää hyväksi vedyn valmistamisessa. Termokemiallisia syklejä, korkean lämpötilan elektrolyysiä ja metaanin höyryreformointia yhteiskäytössä ydinvoiman kanssa tutkitaan. Tulevaisuudessa vetyautojen käsittäessä puolet ajoneuvokannasta vaikuttaa metaanin höyryreformoinnin ja ydinvoiman yhdistäminen taloudellisimmalta tavalta tuottaa vetyä.

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| 1 | Johdanto | 3 |
| 2 | Vety maailmantaloudessa..... | 3 |
| 2.1 | Vedyn ominaisuudet..... | 3 |
| 2.2 | Vedyn käyttö..... | 3 |
| 2.3 | Vedyn rooli tulevaisuudessa..... | 4 |
| 3 | Vedyn valmistusmenetelmät..... | 4 |
| 3.1 | Metaanin höyryreformointi..... | 5 |
| 3.2 | Elektrolyysi..... | 6 |
| 3.3 | Termokemialliset syklit | 7 |
| 3.4 | Taloudellisia näkökulmia..... | 8 |
| 4 | Yhteenveto ja pohdinnat | 10 |
| 5 | Kirjallisuusviitteet..... | 11 |

1 JOHDANTO

Polttokennoista povataan yhtä tulevaisuuden energiahuollon tukipilareita. Kauaslentoisimmissa visioissa kaikki ajoneuvot liikkuvat päästöttömästi vedyn voimin. Tulevaisuudessa uskotaan siirryttävän vetytalouteen, jossa vety on korvannut nestemäiset energiankantajat. Vuonna 2002 öljyä tuotettiin maailmalla keskimäärin 77 miljoonaa tynnyriä päivässä kun lasketaan mukaan nestemäiset maakaasut [1]. Tästä lienee selvää, että olemassa oleva vedyn tuotantokoneisto tulee kasvamaan voimakkaasti siirryttäessä vetytalouteen. Vetytalouden yksi keskeisimmistä haasteista on vedyn tuottaminen. Muita vetytalouden haasteita ovat taloudelliset ja teknisesti vakaat vedyn käyttöteknologiat, vedyn jakeleminen ja varastointi [2].

Vetyä ei esiinny luonnossa kuin yhdisteinä ja käyttöä varten vety pitää aina valmistaa jollakin menetelmällä. Tähän kuuluu luonnollisesti energiaa. Tämän päivän hinnoilla hyödynnettävät fossiiliset polttoaineet käyvät tulevaisuudessa vähiin ja toisaalta pyrkimyksenä on vähentää hiilidioksidipäästöjä. Uusituvilla energianlähteillä valmistettua vetyä vaivaa erittäin korkea hinta. Uudet neljännen sukupolven ydinreaktorit ovat potentiaalisia energianlähteitä vedyn tuottamiseen ja lupaavissa konsepteissa käytetään hyödyksi ydinreaktoreista saatavaa prosessilämpöä.

Tässä selvityksessä käydään ensin lyhyesti läpi perustietoutta vedystä ja tämän jälkeen eri vedyn tuotantomenetelmiä ja mahdollisuuksia käyttää ydinreaktorista saatavaa prosessilämpöä hyväksi. Lopuksi tarkastellaan vedyn eri valmistusmenetelmien taloudellisuutta tilanteessa, jossa 2,5 % kaupungin autokannasta käy vedyllä ja vastaavasti tulevaisuuden tilannetta, jossa jo puolet autokannasta käy vedyllä. Taloudellisen tarkastelun tarkoituksena on saada viitteitä kustannustehokkaimmasta valmistusmenetelmästä.

2 VETY MAAILMANTALOUDESSA

2.1 Vedyn ominaisuudet

Vety on maailmankaikkeuden yleisin ja kevein alkuaine. Maapallollamme sitä löytyy kolmanneksi eniten heti hapen ja piin jälkeen. Luonnossa vetyä ei esiinny yksinään vaan pelkästään erilaisten yhdisteiden osina. Vedyn sulamispiste 1,013 baarin paineessa on -259,4 ja kiehumispiste -252,9 astetta [3].

Vedyllä on korkea energiasisältö (n. 119 MJ/kg), joka on lähes kolme kertaa niin suuri kuin bensiinin (43,5 MJ/kg). Vedyn palaessa hapen kanssa muodostuu palamistuotteena ainoastaan puhdasta vettä. Vedyn käyttöä polttoaineena tutkitaankin runsaasti.

2.2 Vedyn käyttö

Nykyään vetyä käytetään maailmalla yli 50 miljoonaa tonnia vuodessa. Suurimpana käyttäjänä toimii kemianteollisuus, jossa vetyä käytetään kidevedettömän ammoniakkin valmistamiseen. Tällaista ammoniakkia käytetään lannoitteisiin. Toinen myös kasvava käyttökohde on öljynjalostuksessa. Öljynjalostuksessa vetyä voidaan käyttää vety-hiili suhteen kasvattamiseen eri hiiliketjuissa ja saavuttaa polttoaineen puhtaampi palaminen.

Näiden lisäksi vetyä voidaan käyttää mm. oksidien poistoon rautamalmista, rikin poistamiseen öljystä tai metanolin valmistamiseen hiilimonoksidista.

Vedyn tuotannon on arvioitu kasvavan vuosittain 4-10 prosenttia. Olettaen, että vedyn valmistamisen hyötysuhde on 50 %, niin muutaman vuoden kuluttua Yhdysvalloissa käytetään vedyn valmistamiseen kaikkien Yhdysvaltain 103 ydinreaktorin tuottama sähkö.

2.3 Vedyn rooli tulevaisuudessa

Tulevaisuudessa uskotaan vedynkäytön suurimman kasvupotentiaalin löytyvän kuljetussektorilta ja energian jakelusta. Polttokennoilla voidaan yhdistää vety happeen sähkökemiallisesti, jolloin voidaan saavuttaa suurempi hyötysuhde kuin vetyä polttamalla.

Lähitulevaisuudessa mahdollisia käyttökohteita vedylle on mm. hiilen vedytys ja kaasutus. Näillä menetelmillä voidaan valmistaa kivihiilestä ja vedystä mm. metaania ja muita hiilivetyjä. Nykyisillä markkinahinnoilla kyseiset menetelmät eivät ole vielä taloudellisesti kannattavia.

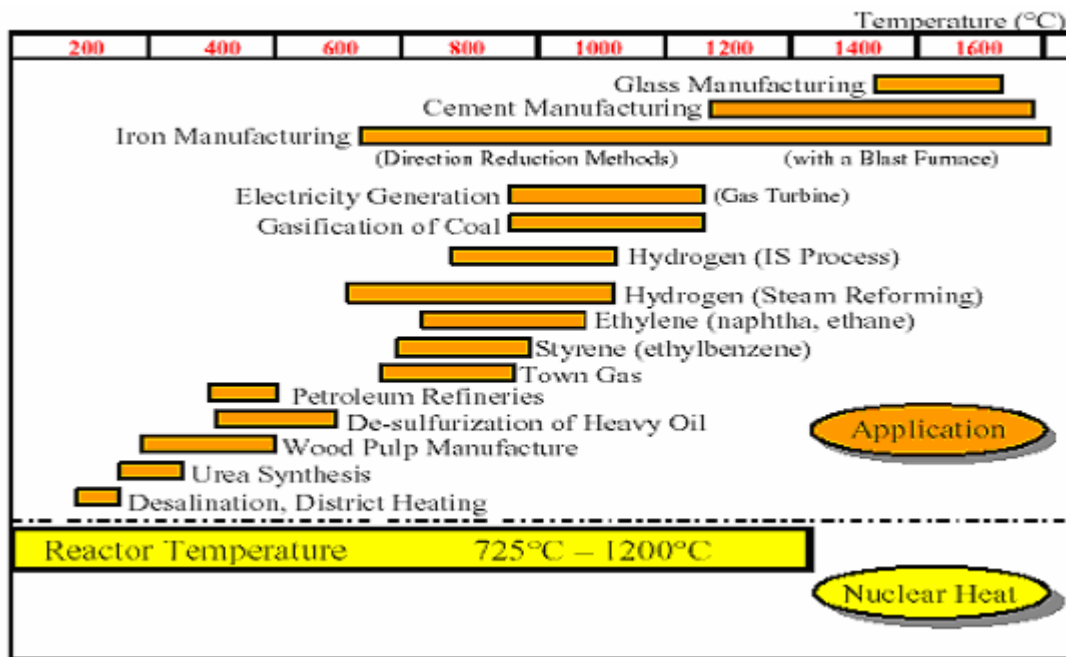
Varovaisesti arvioidaan, että tulevaisuudessa siirrytään vetytalouteen, jossa vety korvaa muut nestemäiset energiankantajat. Tämä vähentäisi riippuvuutta fossiilisista polttoaineista, joskaan ei ratkaisisi perusongelmaa primäärienergian tuotantotavasta. Vetytalouteen siirtyminen vaatii vedyn tuotannon moninkertaistamista ja vedyn jakelukanavien luontia.

3 VEDYN VALMISTUSMENETELMÄT

Tällä hetkellä ei ole olemassa laajamittaista, kustannustehokasta ja ympäristöystävällistä menetelmää vedyn valmistamiseen. Erilaisia menetelmiä tunnetaan monia. Selvästi kustannustehokain menetelmä on tällä hetkellä metaanin höyryreformointi ja esimerkiksi Yhdysvalloissa sillä tuotetaan yli 90 % vedystä [4]. Tämä ei kuitenkaan ole ympäristöystävällinen menetelmä, sillä siinä syntyy hiilidioksidia. Höyryreformoinnin lisäksi myös elektrolyysiä käytetään teollisesti. Vetyä voidaan tuottaa muun muassa seuraavilla menetelmillä [5]:

- Reformointi prosessit
- Elektrolyysi
- Termokemialliset syklit
- Biokemialliset prosessit
- Radiolyysi
- Fotolyysi

Ydinvoimaa voidaan hyödyntää vedyn valmistamiseen. Ydinvoimalla tuotetun sähkön lisäksi vedyn valmistamiseen voidaan käyttää myös ydinvoiman prosessilämpöä. Turvallisuusvaatimusten takia ei voida rakentaa vedyntuotantolaitosta kiinni ydinreaktoriin, vaan ne tulee sijoittaa vähintään muutaman kymmenen metrin päähän toisistaan. Kolmea lähestymistapaa tutkitaan neljännen sukupolven ydinreaktoreiden prosessilämmön käyttämiseksi: höyryreformointia, korkean lämpötilan elektrolyysiä ja termokemiallisia prosesseja. Neljännen sukupolven ydinreaktorit pystyvät tuottamaan 900 asteen prosessilämpöä. Kuvassa 1 näkyy eri teollisiin prosesseihin tarvittavia prosessilämpöjä ja millä alueella voitaisiin hyödyntää ydinreaktoreita.



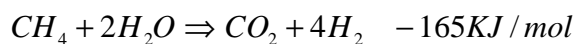
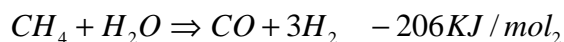
Kuva 1. Tarvittava prosessilämpö eri teollisiin menetelmiin ja millä alueella prosessilämpö voitaisiin ottaa neljännen sukupolven ydinreaktoreista [6].

Vedyn valmistusmenetelmistä tärkeimpiä ovat höyryreformointi, elektrolyysi ja termokemialliset menetelmät. Seuraavaksi käsitellään niitä tarkemmin.

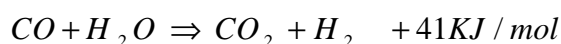
3.1 Metaanin höyryreformointi

Reformointiprosessit voidaan jakaa kolmeen pääluokkaan: höyryreformointiin, osittaishapetukseen ja autotermiseen reformointiin. Käydään näistä höyryreformointi tarkemmin läpi. Katalyyttinen metaanin höyryreformointi on hyvin tunnettu ja kaupallinen vedyn tuotantotapa. Höyryreformoinnissa metaani reagoi veden kanssa ja reaktiosta syntyy hiilidioksidia ja vetyä.

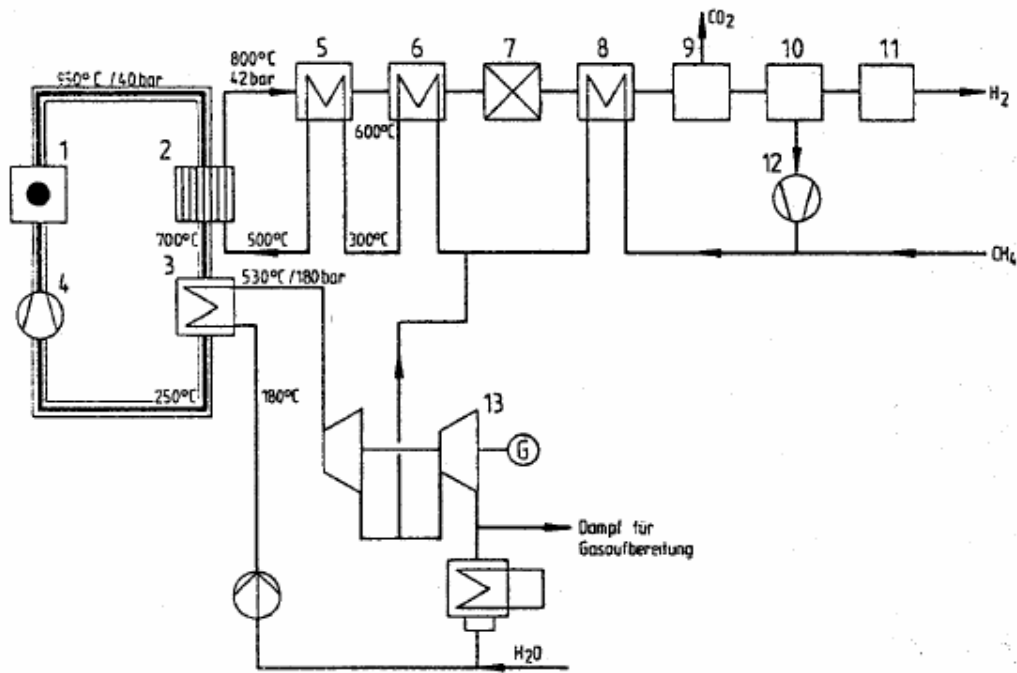
Metaanin höyryreformointi on endoterminen prosessi ja se onnistuu 500-800 asteen lämpötiloissa kun käytetään nikkelikatalyyttia. Reaktiot toimivat myös ilman nikkelikatalyyttia, mutta ovat tällöin huomattavasti hitaampia. Höyryreformointi perustuu seuraaville kemiallisille prosesseille:



Näissä metaani reagoi veden kanssa ja syntyy vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Tämän jälkeen synteisikaasu ajetaan eksotermisen shift-reaktion läpi, jossa hiilimonoksidi reagoi veden kanssa:



Ihanteelliset olosuhteet itse höyryreformille ovat 3-25 baaria ylipainetta ja 700-800 asteen lämpötila [4]. Kuvassa 2 näkyy yhdistetyn ydinvoiman ja metaanin höyryreformoinnin kaava-kuva.

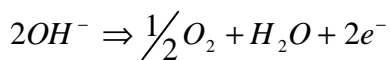
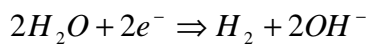


Kuva 2. Metaanin höyryreformointi käyttäen ydinreaktorin prosessilämpöä. Komponentit ovat: 1- korkean lämpötilan ydinreaktori; 2-höyryreformeri; 3-vesihöyryntuotanto; 4-heliumin puhallin; 5-kaasun esilämmitin; 6-kaasun esilämmitin; 7-shift reaktori; 8-metaanin esilämmitin; 9-hiilidioksidin poistin; 10-vety/metaani erotin; 11-metanointi; 12-metaanin kompressori; 13-höyryturbiini. [6]

3.2 Elektrolyysi

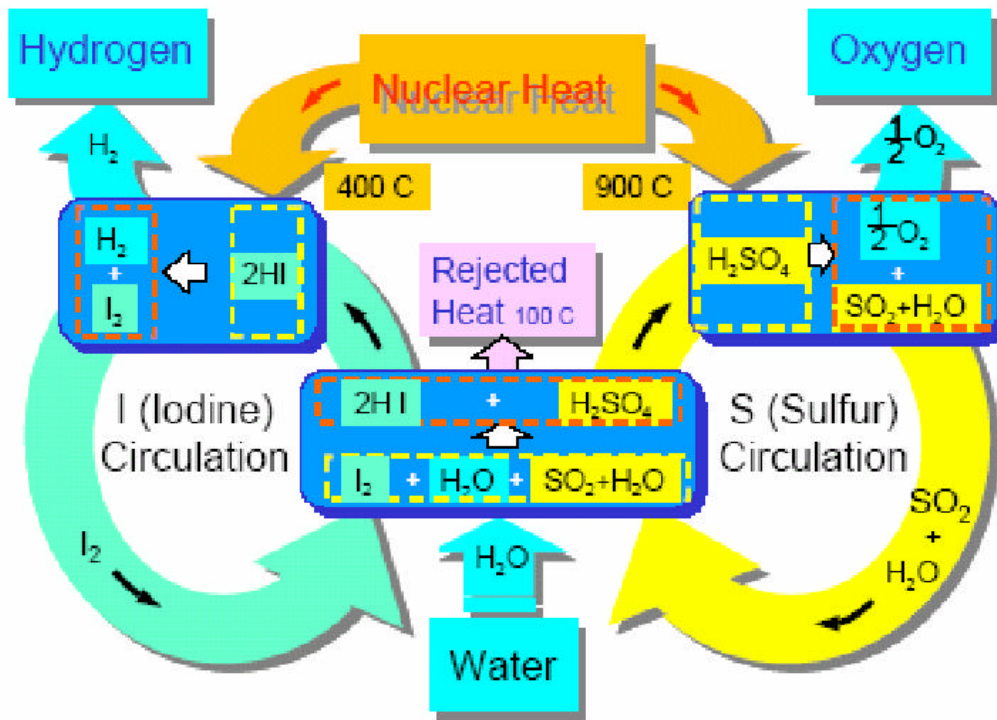
Elektrolyysi on saasteeton tapa tuottaa sähköllä vetyä. Taloudellisuudessa elektrolyysi ei pärjää suurissa tuotantolaitoksissa metaanin höyryreformoinnille. Elektrolyysia käytetään kuitenkin silloin kun halutaan saada erittäin puhdasta vetyä ja kun vedyntarve vuorokaudessa on niin pieni, että sen tuottaminen höyryreformoinnilla tai kuljettaminen kauempaa on liian kallista.

Veden elektrolyysissä veteen johdetaan elektrodien kautta sähkövirtaa jonka seurauksena vesimolekyylien vety pelkistyy katodilla ja vesimolekyylien happi hapettuu anodilla seuraavilla reaktioilla:



Normaalien elektrolyysereiden hyötysuhde on luokkaa 80-85 %. Elektrolyysereiden hyötysuhdetta voidaan parantaa kasvattamalla lämpötilaa jossa elektrolyysi tapahtuu. Tällaisia elektrolyysereitä kutsutaan höyryelektrolyysereiksi. Kuvassa 3 on esitelty Hot Elly -niminen prosessi jonka höyryelektrolyyseri toimii n. 800-1000 asteen lämpötiloissa.

män kaavan sulussa olevaa ensimmäistä osaa kutsutaan HIx-liuokseksi. HIx-liuos koostuu vetyjodidista, sulasta jodista ja vedestä. Bunsen-reaktiossa syntynyt rikkihappo ja HIx-liuos erotetaan toisistaan ja tämän jälkeen rikkihappo hajotetaan korkeassa lämpötilassa vedeksi ja sulfiitiksi. Sulfiitti hajotetaan rikkidioksidiksi, joka tämän jälkeen syötetään takaisin Bunsen-reaktioon. HIx-liuoksesta tislataan vetyjodidi, joka hajotetaan tämän jälkeen jodiksi ja vedyksi. Syntynyt vetykaasu kerätään kierrosta pois ja jodi syötetään takaisin Bunsen-reaktioon. Kuvassa 4 näkyy jodi-rikki-kierto. Kiertoon syötetään lämpöä ja vettä ja kierrosta vapautuu vetyä ja happea.



Kuva 4. Jodi-rikki-sykli. Rikki ja jodi kiertävät syklissä koko ajan, mutta eivät kulu. Sykliin syötetään lämpöä ja vettä ja ulos tulee vetyä ja happea [7].

I-S-menetelmän hyötysuhde riippuu muun muassa siitä kuinka korkeassa lämpötilassa rikkihapon hajottaminen tapahtuu. Mitä suurempi prosessilämpötila on, sen parempi hyötysuhde koko menetelmälle. Vastaavasti suuremmalla prosessilämpötilalla saadaan tuotettua sähköä paremmalla hyötysuhteella. I-S-menetelmän termisen hyötysuhteen ylärajaksi on arvioitu n. 48 % [1]. Menetelmää on testattu korkean lämpötilan testireaktorilla (HTTR) Japanissa 1999. Pilotti-hanke normaalilaitoskoon hankkeelle on Japanissa suunniteltu vuodelle 2008. I-S-menetelmän ratkaisemattomia ongelmia ovat vielä materiaalivalinnat sulfiitin hajottamisessa ja Bunsen-reaktion optimaaliset olosuhteet (paine, lämpötila).

3.4 Taloudellisia näkökulmia

Tällä hetkellä vain kahta vedyntuotantomenetelmää käytetään teollisessa mittakaavassa, metaanin höyryreformointia ja elektrolyysia. Suurissa laitoksissa metaanin höyryreformointi (SMR-Stream-methane reforming) on edullisin vaihtoehto, mutta pienempään tuotantoon elektrolyysi on parempi vaihtoehto. Höyryreformointi ei kilpaile elektrolyysin kanssa alle 2,5 tonnin päivätuotannon kokoisessa tuotannossa. Kevyen liikenteen on ennustettu olevan vetytalouden

yhtenä läpimurtoalueena ja seuraavaksi tarkastellaan tilannetta, jossa osa hypoteettisen kaupungin ajoneuvoista on vetykäyttöisiä.

Hypoteettisessa kaupungissamme on noin miljoona kevyen liikenteen ajoneuvoa ja kaupunki ulottuu noin halkaisijaltaan viidenkymmenen kilometrin ympyrän alueelle. Kymmenen kaupungin alueelle tasaisesti jakautunutta huoltoasemaa huolehtii joka neljänkymmenennen ajoneuvon vetytarpeet (2,5 % ajoneuvokannasta). Laskien, että 3 kiloa vetyä vastaa 40 litraa bensiiniä ja että autot ajavat keskimäärin 22 000 kilometriä vuodessa, saadaan huoltoasemien yhteiseksi vetytarpeeksi 10 tonnia vetyä päivässä. Huoltoasemien vetytarpeet voidaan tyydyttää joko valmistamalla vetyä paikallisesti elektrolyysillä tai höyryreformilla tai kuljettamalla vety tuotantolaitoksesta kauempaa. Kuljettaminen voidaan hoitaa esimerkiksi säiliöautolla tai rakentamalla putket tuotantolaitokselta huoltoasemille. Taulukossa 1 on tarkasteltu vedyn tuotantokustannuksia eri menetelmillä.

Taulukko 1. Vedyn tuotantokustannukset eri menetelmillä. Hinnoissa on huomioitu arvioidut pääoma-, jakelu-, energia- ja varastointikustannukset [1].

| Tuotantomenetelmä | Koko (H2 t/d) | Hinta \$/t H2 |
|---|---------------|---------------|
| Kaukainen SMR putkijakelulla | 10 | 3720 |
| Kaukainen SMR rekkajakelulla | 10 | 2790 |
| Paikalliset SMR:t | 1 | 2450 |
| Paikallinen elektrolyysi käyttäen off-peak sähköä | 1 | 2400 |
| Paikallinen jatkuva elektrolyysi | 1 | 2690 |

Voidaan realistisesti arvioida, että vetyajoneuvojen 4 % penetraatio koko ajoneuvokannasta on mahdollista toteutua vuoden 2020 tienoilla. Olettaen vetyautojen yleistymisen kiihtyvän tästä, niin mahdollisesti 2030 voisi jo puolet ajoneuvokannasta olla vetykäyttöisiä. Arvioidaan seuraavaksi karkeasti vedyn tuotantokustannuksia kun noin puolet ajoneuvoista kulkisi vedyllä. Verrattuna edelliseen kaupunkiimme, vedyn kulutus olisi nyt n. 20-kertainen. Tämän vetymäärän jakelu olisi kannattavinta hoitaa putkistolla ja luonnollisesti huoltoasemaverkosto olisi kaupungissamme paljon tiheämpi. Taulukkoon 2 on kerätty spekulatiiviset vedyn tuotantokustannukset.

Taulukko 2. Arvioidut vedyn tuotantohinnat vuoden 2020 jälkeen. Hinnoissa on otettu huomioon hiilidioksidin talteenottokulut metaanin höyryreformoinnin kohdalla [1].

| Tuotantomenetelmä | Hinta \$/t H2 |
|---|---------------|
| SMR | 1310 |
| Paikallinen elektrolyysi | 1690 |
| Paikallinen elektrolyysi off-peak hinnoilla | 1280 |
| SMR + ydinvoima | 1110 |
| I-S tai UT-3 -sykli | 1440 |
| Korkean lämpötilan elektrolyysi | 1660 |

Tuloksista nähdään, että elektrolyysi ei pysty taloudellisesti kilpailemaan muiden tuotantomuotojen kanssa, ellei se pysty hyödyntämään sähkön alhaisia hintoja päivän kulutushuippujen ulkopuolella. Ydinvoimasta saatavaa prosessilämpöä näyttää olevan taloudellisinta käyttää yhdessä metaanin höyryreformoinnin kanssa. Taulukosta 2 on syytä pitää mielestä, että tulokset ovat hyvin spekulatiivisia ja parhaimmillaankin vain suuntaa antavia.

4 YHTEENVETO JA POHDINNAT

Vetyä tuotetaan maailmalla jo huomattavia määriä. Mikäli tulevaisuudessa siirrytään vetytalouteen, luvassa on mittava vetyinfrastruktuurin rakentaminen, niin vedyn tuotannon kuin vedyn jakelukanavien suhteen. Nykytekniikalla osataan jo rakentaa vedyn jakelukanavia ja suuren mittakaavan tuotantolaitoksia, mutta infrastruktuurin rakentaminen on aina kallista.

Eräs lupaavista vedyntuotantomahdollisuuksista on neljännen sukupolven ydinreaktorien käyttäminen prosessilämmön tuottamiseen. Näistä teknologioista metaanin höyryreformoinnin ja korkean lämpötilan kaasureaktorin yhdistäminen on kypsä.

Vedyn tuottaminen elektrolyysillä hallitaan hyvin, mutta menetelmä ei ole nykytekniikalla isossa mittakaavassa taloudellisesti kilpailukykyinen. Ydinvoima ja elektrolyysi voidaan yhdistää luontevasti esimerkiksi silloin, kun ydinvoimalla tuotetaan kulutushuippuihin sähköä ja muulloin elektrolyysiin. Korkean lämpötilan elektrolyysissä voidaan käyttää hyväksi myös ydinreaktorin prosessilämpöä. Menetelmä ei ole vielä teknisesti kypsä.

Erilaisia termokemiallisia syklejä tutkitaan intensiivisesti ja niistä lupaavimpia ovat jodi-rikki- ja kalsium-bromi-syklit. Jodi-rikki sykli toimii todistetusti laboratoriomittakaavassa ja pilottihanke korkean lämpötilan ydinreaktorin yhteydessä on suunnitteilla vuoden 2008 tienoille. Selvittämättömiä ongelmia ovat muun muassa materiaalien kestävyys rikkihapon hajottamisessa ja eri prosessin keskeytymätön toimivuus suuressa mittakaavassa.

Metaanin höyryreformointi on tällä hetkellä kustannustehokkain tapa tuottaa vetyä suuressa mittakaavassa. Elektrolyysi on kannattavaa kun tuotanto pysyy pienenä. Elektrolyysin valttina on myös mahdollisuus katkonaiseen tuotantoon mahdollistaen pelkästään päivittäisten kulutushuippujen ulkopuolisen halvan sähkön käyttämisen. Tuotantotekniikan ja vedyn kulutuksen yleistymisen arvioidaan pudottavan tuotantokustannuksia. Hypoteettisessa kaupungissa, jossa kymmenen huoltoasemaa tyydyttää n. 25000 vetyajoneuvon polttoainetarpeet, taloudellisin menetelmä näyttäisi olevan huoltoasemakohtainen vedyn tuotto. Kauempana tulevaisuudessa kenties 2030-luvun tienoilla taloudellisin vedyn tuotantomuoto voisi olla metaanin höyryreformointi ydinreaktorin prosessilämmöllä.

5 KIRJALLISUUSVIITTEET

- [1] *Nuclear Production of Hydrogen*
Second Information Exchange Meeting, Argonne Illinois, USA
2-3 October 2003
- [2] *Nuclear Production of Hydrogen*
First Information Exchange Meeting, Paris, France
2-3 October 2000
- [3] *MAOL-Taulukot*
- [4] *Vetyteknologiat*
Tfy-56.170 Ydin ja energiatekniikan seminaari, kevät 2003
Raportti TKK-F-B195
- [5] *Alternative Energietechniken, Vorlesungsskript SS 2004*
K. Kugeler
- [6] *Generation IV Roadmap – Crosscutting Energy Products R&D Scope Report*
GI-008-00

WWW-sivu (2.4.2005):
http://gif.inel.gov/roadmap/pdfs/008_crosscutting_energy_products_r-d_scope_report.pdf (2.4.2005)
- [7] *Tfy-56.181 Ydin- ja energiatekniikan lisensiaattiseminaari, syksy 2003 - Tulevaisuuden fissioreaktorit - ”Generation IV”*

WWW-sivu (3.4.2005):
http://www.tkk.fi/Units/AES/courses/crspages/Tfy-56.181_03/Auterinen.pdf