

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
LUT Energia
BH10A0200 Energiatekniikan kandidaatintyö ja seminaari

VETYKAASUN PAINEISTUS JA SÄILYTYS

HYDROGEN COMPRESSION AND STORAGE

Lappeenrannassa 7.5.2009
Mikko Virtanen 0261796 Ente 4

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO	2
1 JOHDANTO	4
2 VETY	5
2.1 Vedyn ominaisuuksia.....	5
2.2 Vedyn tuotanto.....	7
2.2.1 Hiilivetyjen reformointi	7
2.2.2 Elektrolyysi.....	7
3 SÄILYTYS	9
3.1 Kaasu	10
3.2 Neste	12
3.3 Metallihydridi	13
3.3.1 Hydridien ominaisuudet.....	14
3.3.2 Hydridivetyvaraston rakenne	16
4 PAINEISTUS.....	17
4.1 Mäntäkompressori	18
4.1.1 Kompressorin työkierto	20
4.2 Sähkökemiallinen paineistus.....	23
4.3 Metallihydridi kompressori.....	24
4.3.1 Tutkimus korkeapainemetallihydridikompressoreista.....	26
5 TURVALLISUUS	27
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	28
LÄHTEET	30

SYMBOLILUETTELO

c_p	ominaislämpökapasiteetti	[J/kgK]
E	vedyn sisältämä energia	[J]
ΔH	reaktioentalpia	[J/mol]
HHV	ylempi lämpöarvo	[MJ/kg]
M	moolimassa	[g/mol]
n	ainemäärä	[mol]
p	paine	[bar]
q_m	massavirta	[kg/s]
Q	lämpöenergia	[J]
R	yleinen kaasuvakio	[J/molK]
T	lämpötila	[°C], [K]
v	ominaistilavuus	[m ³ /kg]
V	tilavuus	[m ³]
w	nopeus	[m/s]
w_{vol}	energiatiheys tilavuusyksikkö kohden	[kWh/m ³]
P	teho tai tehontarve	[W]
γ	adiabaattivakio	-
η	hyötysuhde	[%]
ρ	tiheys	[kg/m ³]

Alaindeksit

0	alku
1	loppu
A	adiabaattinen
b	kiehumispiste
c	kriittinen piste
g	kaasu
l	neste

m	sulamispiste
s	kiinteä
t	kolmoispiste
T	isoterminen
ymp	ympäristö

1 JOHDANTO

Vetyä pidetään yhtenä vaihtoehtona fossiilisten polttoaineiden korvaajaksi tulevaisuudessa. Uusiutuvilla energianlähteillä tuotettu vety edistää kansallista energiaomavaraisuutta sekä vähentää kasvihuonepäästöjä. Vedyn eduiksi luetaan muun muassa sen yltäkylläinen saatavuus maapallolla sekä sen korkea energiatiheys. Vety on monikäyttöinen polttoaine. Polttokennossa vedystä saadaan tuotettua sähköenergiaa, mutta vetyä voidaan myös käyttää polttomootoreiden polttoaineena bensiinin tapaan. Vedyn lämpöarvo on esimerkiksi raskaaseen polttoöljyyn verrattuna lähes kolme kertaa suurempi. Vety on energiankantaja, koska vaikka sitä esiintyykin maapallolla runsaasti, on se usein sidoksissa muiden aineiden kanssa ja sitä on tuotettava käyttäen ensisijaisia energianlähteitä. Ensisijaisista energianlähteistä tuotettu energia on vedyn avulla mahdollista varastoida suuremmissa määrin ja pidemmäksi aikaa kuin esimerkiksi sähköparistoilla tai akuilla.

Vetytalouden, joksi vedyn käyttöä energian varastoinnissa ja siirrossa usein kutsutaan, yleistymistä hidastavat kuitenkin juuri vedyn säilömiseen liittyvät ongelmat. Vaikka vedyn energiatiheys massayksikköä kohden onkin suuri, on sen energiatiheys tilavuusyksikköä kohden pieni. Tästä johtuen vety on säilytettävä korkeassa paineessa, jotta säilytys olisi kannattavaa. Vety voidaan säilöä myös nestemäisenä sekä kiinteässä muodossa erilaisiin metalliseoksiin sitoutuneena.

Erilaisia säilytystapoja on kehitetty vuosien saatossa ja kehitystyötä jatketaan edelleen, jotta vetytalouden edellytykset muiden polttoaineiden korvaajana toteutuisivat. Esimerkiksi vedyn kaasumaisessa säilytyksessä paineastiat on perinteisesti valmistettu raskaista materiaaleista, usein teräksestä, jolloin säilötyn vedyn suhde säiliön massaan jää pieneksi. Nestemäistä vetyä on käytetty avaruusrakettien polttoaineena, mutta suurimpia haasteita sen yleistymiselle esimerkiksi ajoneuvojen polttoaineena ovat säiliön eristykseen liittyvät ongelmat ja nesteytykseen kuluvan energian suuri määrä.

Tässä työssä perehdytään vetykaasun paineistukseen erilaisin mekaanisin, sähkökemiallisin ja termodynaamisin keinoin sekä erilaisiin säilytystapoihin. Työssä selvitetään myös vedyn ominaisuuksia, tuotantoa sekä sen käytön turvallisuutta.

2 VETY

Vety on yleisin alkuaine maailmankaikkeudessa. Tähtien fuusioreaktioissaan polttoaineena käyttämää vetyä on runsaasti myös maapallolla. Vetyä ei kuitenkaan esiinny maapallolla luonnossa vapaana, vaan se on sitoutunut muihin aineisiin. Vetyä on paljon muun muassa vedessä, jossa se on sitoutunut hapen kanssa. Vedyn tuotannossa toinen tärkeä vedyn lähde ovat hiilivedyt, kuten metaani.

2.1 Vedyn ominaisuuksia

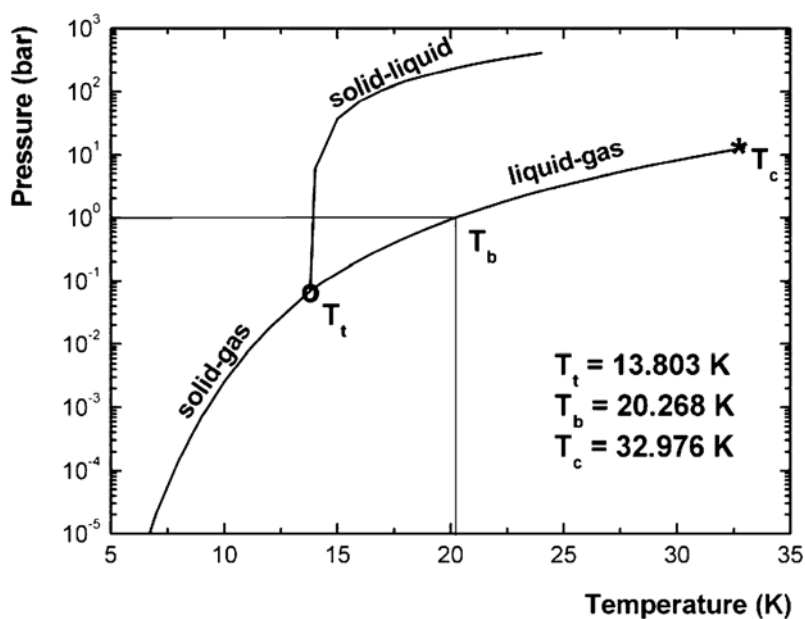
Vedyn numero alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä on yksi ja 2,016 g/mol moolimassallaan se on kevyin alkuaine. Yleisin vedyn isotooppi on yhden protonin ja yhden elektronin muodostama atomi, protium. Muita vedyn isotooppeja, deuteriumia ja tritiumia, esiintyy luonnossa paljon harvemmin. Normaali lämpötilassa ja paineessa vety on hajuton, väritön ja mauton kaasu. Vety on noin 14 kertaa harvempi kaasu kuin ilma.

Vedyn kalorimetrinen lämpöarvo massayksikköä kohden, joka on noin 142 MJ/kg, on suurempi kuin millään muulla polttoaineella ja esimerkiksi miltei kolme kertaa suurempi kuin bensiinin. Kuitenkin johtuen vedyn pienestä tiheydestä, jää sen lämpöarvo tilavuusyksikköä kohden vain noin kolmasosaan bensiinin vastaavasta (Sherif et al., 2007, 1-2). Vedyn ominaisuuksia on taulukoitu taulukkoon 1.

Taulukko 1. Vedyn ominaisuuksia

Moolimassa M	g/mol	2,016
Tiheys (kaasu) $\rho_g(273,15 \text{ K}, 1,013 \text{ bar})$	kg/m ³	0,08238
Tiheys (neste) $\rho_l(20,15 \text{ K})$	kg/m ³	708
Tiheys (kiinteä) $\rho_s(14,15 \text{ K})$	kg/m ³	858
Sulamispiste T_m	K	14,15
Kiehumispiste $T_b(1,013 \text{ bar})$	K	20,15
Kriittinen piste		
T_c	K	32,98
p_c	bar	12,93
Kolmoispiste		
T_t	K	13,8
p_t	bar	0,0704
Ominaislämpökapasiteetti (kaasu) $c_{p,g}(298,15 \text{ K})$	kJ/kgK	14,3
Ominaislämpökapasiteetti (neste) $c_{p,l}(17,15 \text{ K})$	kJ/kgK	8,1
Ominaislämpökapasiteetti (kiinteä) $c_{p,s}(13,35 \text{ K})$	kJ/kgK	2,63
Ylempi lämpöarvo HHV	MJ/kg	141,9

Kuvassa 1 on esitetty vedyn faasikaavio. Kolmoispisteessä läsnä ovat kaikki kolme vedyn olomuotoa. Nestemäistä vety on kolmoispisteen ja kriittisen pisteen välisellä alueella.

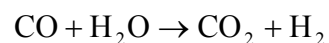
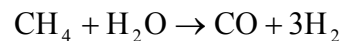
**Kuva 1.** Vedyn faasikaavio (Léon, 2008, 82)

2.2 Vedyn tuotanto

2.2.1 Hiilivetyjen reformointi

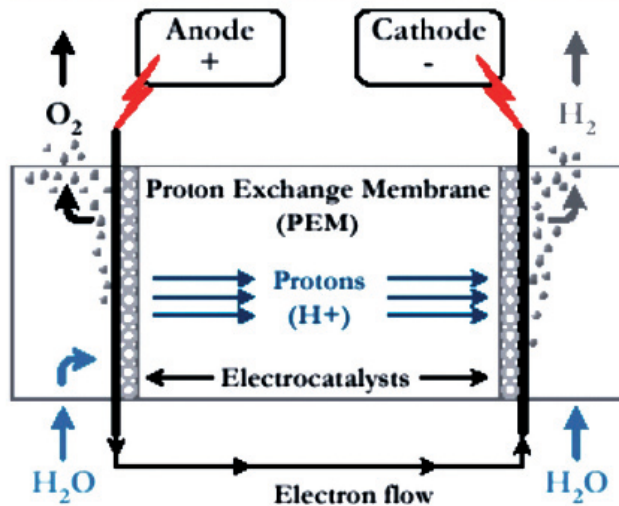
Hiilivetyjen höyryreformointi on yleisimmin käytetty vedyn tuotantomenetelmä. Sillä tuotetaan noin 80 % kaikesta tuotetusta vedystä. Käytännössä kustannustehokkain hiilivety vedyn tuotannossa on metaani hyvän saatavuutensa ja käsiteltävyytensä vuoksi. Lisäksi metaanin korkea vetyatomien määrä hiiltä kohden vähentää oheistuotteena syntyvän hiilidioksidin määrää olennaisesti (Hocevar ja Summers, 2008, 25).

Metaanin höyryreformoinnissa metaani ja vesihöyry sekoitetaan keskenään ja seos johdetaan nikkelikatalyytille, jolloin muodostuu hiilimonoksidia ja vetyä. Tämän jälkeen tapahtuu vielä shift-reaktio, jossa vesihöyry ja hiilimonoksidi reagoivat vielä keskenään muodostaen hiilidioksidia ja vetyä. Reaktiot ovat endotermisiä, eli ne vaativat toimiakseen lämpöä. Nykyisissä tuotantolaitoksissa reformointi tapahtuu polttokammioissa olevissa reformointireaktoreissa (Hocevar ja Summers, 2008, 26). Höyryreformoinnissa tapahtuvat reaktiot ovat:



2.2.2 Elektrolyysi

Vetyä voidaan tuottaa elektrolyysillä, jossa vesi hajotetaan vedyksi ja hapeksi sähkövirralla. PEM-elektrolyysilaitteessa veteen johdetaan sähkövirta elektrodien kautta. Protoninvaihtokalvo(PEM) päästää lävitseen vetyionit, jotka kulkevat kalvon läpi. Vety pelkistyy katodilla muodostaen vetymolekyylejä. Veden sisältämä happi hapettuu anodilla ja se kerätään talteen (Hocevar ja Summers, 2008, 42). PEM-elektrolyysin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. PEM-elektrolyyseri (Hocevar ja Summers, 2008, 42)

Elektrolyysiin tarvittava sähkövirta voidaan tuottaa esimerkiksi tuuli- tai aurinkovoimalla, jolloin tuotetun polttoaineen päästötkin voidaan laskea pieniksi. Sähkövirtaa vedyn tuotantoon voidaan tietenkin ottaa myös muista lähteistä, kuten ydinvoimasta.

Vedyn tuottamiseen elektrolyysillä kuluu enemmän energiaa kuin sen tuotantoon hiilivetyjä reformoimalla. Elektrolyysi tuotannolla on kuitenkin etuja, jotka saattavat nostaa sen tärkeimmäksi vedyn lähteeksi tulevaisuudessa (Hocevar ja Summers, 2008, 41):

- Elektrolyysi prosessin raaka-ainetta, vettä, on maapallolla paljon hiilivetyjä enemmän. Vettä löytyy myös paikoista, joissa hiilivetyvaroja ei välttämättä ole saatavilla.
- Elektrolyysin avulla voidaan esimerkiksi hiilen, joka sinällään on kulkuneuvojen polttoaineena vaikeasti käytettävä, sisältämä energia muuttaa vedyksi korvaamaan perinteiset polttoaineet.
- Elektrolyysilaitteisto on mahdollista asentaa suoraan vedyn jakeluaseman yhteyteen.

3 SÄILYTYS

Normaali lämpötilassa ja paineessa vedyn tiheys on $0,08238 \text{ kg/m}^3$ (Léon, 2008, 82). Yhden vety kilogramman tilavuus on silloin noin 12 m^3 ja energiasisältö noin 142 MJ. Sama energiasisältö on 3,2 kg bensiiniä, mutta bensiinin vaatima tilavuus on vain $0,0044 \text{ m}^3$ eli yli 2700 kertaa pienempi kuin vastaavan määrän energiaa sisältävän vedyn tilavuus. Tästä syystä vedyn järkevä säilöminen vaatii, että vedyn tilaa muutetaan. Tämä voidaan tehdä nostamalla vetykaasun painetta, laskemalla sen lämpötilaa tai sitomalla vetymolekyylit kemiallisen reaktion avulla muiden aineiden kanssa.

Vedyn varastointijärjestelmä voidaan jakaa kahteen, varaston tehoon ja varaston kapasiteettiin liittyvään osajärjestelmään. Varaston tehoon liittyvä osajärjestelmä käsittää varaston täytöstä ja tyhjennyksestä vastaavat osat, kapasiteettiin liittyvä osajärjestelmä taas käsittää varastointitapaan kuuluvat komponentit (Tähtinen, 1994, 8). Taulukossa 2 on esitetty osajärjestelmät kolmelle erilaiselle tavalle säilöä vetyä.

Taulukko 2. Vedyn säilytyksessä tarvittavat osajärjestelmät

Säilytystapa	Tehoon liittyvä osajärjestelmä	Kapasiteettiin liittyvä osajärjestelmä
paineistettu kaasu	kompressori	paineastia
nestemäinen vety	nesteytin	lämpöeristetty paineastia
metallihydridi	kompressori, lämmönsiirrin	metalliseos, paineastia

Vedyn pienen tiheyden vuoksi sen säilöminen etenkin kaasumaisessa muodossa vaatii suurehkoja tilavuuksia. Säilytettävän vedyn määrästä ja käyttökohteesta riippuen voidaan säilytystavat erotella karkeasti neljään luokkaan. Kaksi ensimmäistä luokkaa ovat kiinteät säilytysjärjestelmät, joista suurimmat tyypillisesti sijaitsevat vedyn tuotantolaitosten yhteydessä tai siirtoreittien päätepisteissä. Pienemmät kiinteät säilytysjärjestelmät taas sijaitsevat esimerkiksi jakeluaseman yhteydessä. Kolmanteen luokkaan kuuluvat liikuteltavat säilytysjärjestelmät, kuten kuljetusalukset ja säiliöautot. Neljännen luokan muodostavat vetyä polttoaineena käyttävien ajoneuvojen polttoainesäiliöt (Sherif et al., 2007, 8).

Taulukossa 3 on esitetty erilaisten vetyvarastojen ominaisuuksia. Säilytykseen menevä energia on esitetty prosentteina vedyn kalorimetrisestä lämpöarvosta. On kuitenkin huomioitava, että kaasumaisen vedyn säilytykseen kuluva energia riippuu mm. puristustyön painesuhteesta ja siitä, kuinka montaa vaihetta paineistuksessa käytetään. Nestemäisen vedyn säilytykseen kuluva energia taas riippuu ennen kaikkea tuotantomäärästä ja pienillä määrillä yhden nestevetykilon nesteytykseen kulunut energia saattaa jopa ylittää vedyn kalorimetrisen lämpöarvon. Näin ollen taulukossa esitetyt energiankulutukset ovat suuntaa-antavia (Bossel et al., 2003, 14).

Taulukko 3. Vetyvarastojen ominaisuuksia

	kg _{H2} /kg	kg _{H2} /m ³	$\frac{P}{100} \cdot HHV$
Suuret varastot (100-10000 m ³)			
Maanalainen varasto		5-10	5-7
Kaasusäiliö	0,01-0,014	2-16	2-8
Metallihydridi	0,013-0,015	50-55	4-5
Nestemäinen vety	~1	65-69	~30
Kiinteä, pieni varasto (1-100 m ³)			
Kaasusäiliö	0,012	~15	8-15
Metallihydridi	0,012-0,014	50-53	4-5
Nestevetysäiliö	0,15-0,50	~65	~30
Ajoneuvojen vetyvarastot (0,1-0,5 m ³)			
Kaasusäiliö	0,05	15	8-15
Metallihydridi	0,02	55	4-5
Nestevetysäiliö	0,09-0,13	50-60	~30

3.1 Kaasu

Kaasumaisena vetyä säilytetään korkeassa paineessa. Vedyn paineistukseen kuluvan energian määrä on suuri, noin 15 % säilötyn vedyn sisältämästä energiasta (Yartys ja Lototsky, 2006, 83). Vedyllä on ominaisuus diffuusoitua metalleihin ja siten se toistuvien tyhjennysten ja täyttöjen jälkeen haurastuttaa esimerkiksi terästä, jota painesäiliöiden

materiaalina on yleensä käytetty. Paineastian suunnittelussa ja materiaalivalinnoissa otetaan huomioon myös kaasun tilavuuden ja paineastian massan suhde, joka pyritään luonnollisesti saamaan mahdollisen suureksi. Nykyään saadaan 110 kg komposiittimateriaaleista valmistettuun paineastiaan säilöttyä 70 m³ vetykaasua, jolloin tilavuuden ja painesäiliön massan suhteeksi saadaan noin 0,70 m³/kg. (Léon, 2008, 93)

Vedyn säilytyksessä kiinnitetään yleensä huomiota myös vedyn massan ja säiliön kokonaismassan suhteeseen sekä säiliön sisältämän vedyn energiaan tilavuusyksikköä kohden. Laskettaessa säilötyn vedyn energiatihyettä tilavuusyksikköä kohden, oletetaan vedyn käyttäytyvän normaalilämpötilassa ideaalikaasun tavoin (Hottinen, 2001, 24). Ideaalikaasun tilanyhtälö on

$$pV = nRT \quad (1)$$

p = paine

V = tilavuus

n = vedyn määrä mooleina

R = kaasuvakio

T = lämpötila

Vetyyn säilötyn energian määrä voidaan laskea vedyn käytössä tapahtuvasta entalpian muutoksesta. Esimerkiksi vedyn reagoiessa ilman kanssa, on reaktiossa syntyvän veden reaktioentalpia -285,8 kJ/mol (Hottinen, 2001, 24). Näin ollen ainemäärä n vetyä sisältää energiaa

$$E = -n\Delta H \quad (2)$$

E = vedyn sisältämä energia

ΔH = reaktioentalpia

Yhtälöistä (1) ja (2) voidaan nyt johtaa yhtälö energiatihyedelle tilavuusyksikköä kohden. Tilavuusyksikköä kohti säilötyn vedyn ideaalinen energiatiheys on

$$w_{vol} = \frac{E}{V} = \frac{-\Delta H p}{RT} \quad (3)$$

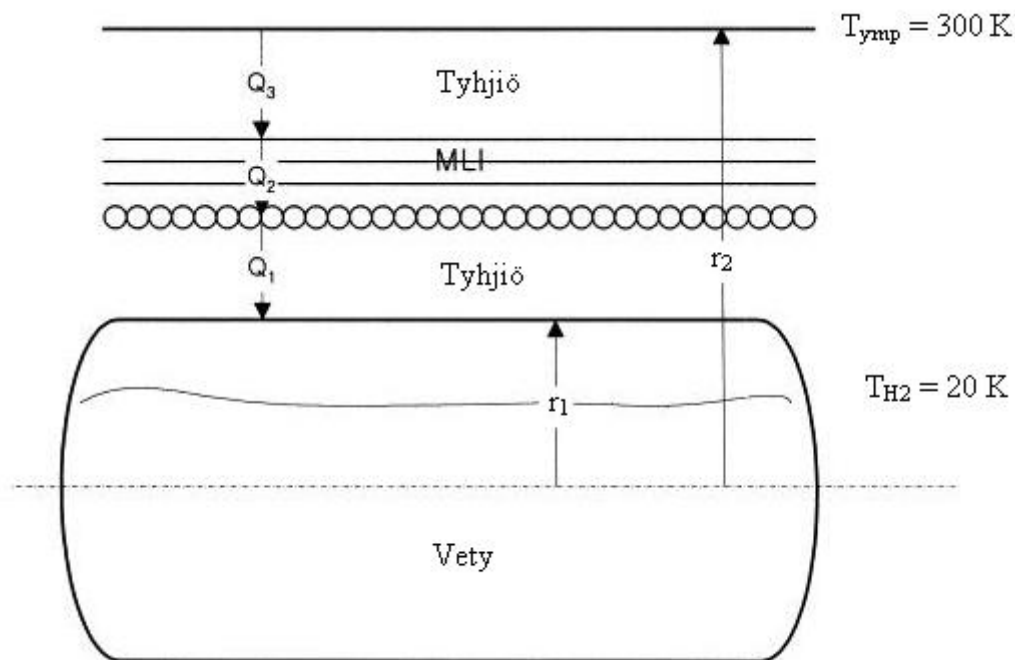
w_{vol} = vedyn ideaalinen energiatiheys tilavuusyksikköä kohden

Yhtälön (3) perusteella voidaan todeta, että vedyn energiatiheys nousee paineen kasvaessa. Energiatiheys säilytysjärjestelmän kokonaismassaa kohden riippuu paljolti säiliön valmistusmateriaalista (Hottinen, 2001, 24).

3.2 Neste

Vedyn nesteytys vaatii paljon energiaa, koska kaasu on jäähdytettävä hyvin kylmäksi noin -253 °C. Vedyn nesteytykseen tarvittava energia on noin 28 % prosessissa käytetyn vedyn energia sisällöstä. Vedyn alhaisen kiehumislämpötilan vuoksi sen säilytys nestemäisenä tekee myös kunnollisesta eristyksestä hyvin tärkeän osan säilytysratkaisua (Hottinen, 2001, 26).

Säiliöissä syntyy lämmönjohtumisen vuoksi tapahtuvan kiehumisen johdosta häviöitä. Häviöiden suuruus on riippuvainen säiliön koosta. Häviöt vaihtelevat suurien säiliöiden 0,06 % aina pienien säiliöiden 3 % päivittäisiin häviöihin (Hottinen, 2001, 27). Tuhansien kuutiometrien kokoisissa säiliöissä häviöt voivat olla niinkin pieniä kuin 10 % vuodessa (Yartys ja Lototsky, 2006, 83). Häviöitä voidaan pienentää parantamalla säiliöiden eristystä. Esimerkki nestemäisen vedyn säiliön eristyksestä on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Nestevetysäiliön eristys (Muokattu lähteestä: Hottinen, 2001, 27)

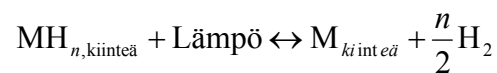
Kuvan 3 vetysäiliön eristys koostuu kahdesta tyhjiöeristys kerroksesta, monikerroksisesta eristyksestä (MLI) sekä säteilylämmönsiirto suojasta. Tyhjiön eristävyys perustuu alhaiseen paineeseen ja siten alhaiseen tiheyteen, jonka seurauksena väliaineen konvektio- ja johtumislämpövirrat pienenevät oleellisesti. (Hottinen, 2001, 28)

3.3 Metallihydridi

Metallihydridejä on käytetty energian varastointiin paristoissa jo pitkään. Niitä pidetään myös varteenotettavana vaihtoehtona vetykäyttöisten ajoneuvojen polttoaine varastoina kompaktin kokonsa ja turvallisuutensa vuoksi (Pant ja Gupta, 2009, 381, 384). Metallihydridivarastot ovat kuitenkin melko painavia ja kaksi kilogrammaa vetyä sisältävä metallihydridisäiliö saattaa painaa jopa 200 kg (Bossel et al., 2003, 18). Metallihydridien käyttö vedyn varastoinnissa perustuu metalliseoksen ja vedyn välisen reaktion toistettavuuteen. Metallihydridit ovat metalliseoksen ja vetykaasun reaktion tuotteita. Useat metallit ja metalliseokset kykenevät reagoimaan vedyn kanssa.

3.3.1 Hydridien ominaisuudet

Hydridi muodostuu, kun vetykaasun molekyylit hajaantuvat metallin pinnalla ja liukenevat metalliin. Hydridin muodostuessa vapautuu myös lämpöä, eli prosessi on eksoterminen. Metallihydridivarastoon varastoitu vety saadaan purettua, kun metallihydridiä lämmitetään samalla lämpö määrällä kuin siitä muodostuessa vapautui (Tonteri et al., 1990, 12-13). Palautuvien metallihydridien periaatteellinen reaktioyhtälö on



Reaktioyhtälön vasen puoli kuvaa hydridi varaston purkua ja oikea puoli varaston täyttöä.

Jaksollisen järjestelmän metalleista yli 50 kykenee absorboimaan vetyä hyvin. Vaikka metalleja ja siten myös niiden mahdollisia seoksia on valtaisa määrä, asettavat tarvittavat toimintaolosuhteet kuitenkin rajoituksia sille, mitä seoksia on järkevää käyttää varastoitaessa vetyä metallihydridien avulla. Ajoneuvokäytössä vedyn varastoinnissa lämpötilan ylärajaksi voidaan käytännössä asettaa 100 °C ja hydridivarastoa purettaessa lämpötilan alarajaksi 10 °C. Lisäksi varaston täytön ja tyhjennyksen on tapahduttava sopivissa paineissa (Pant ja Gupta, 2009, 381-382). Sopivalta metallilta tai metallien seokselta löytyviä ominaisuuksia ovat muun muassa:

- 1) Korkea vedyn määrä tilavuus- ja painoyksikköä kohden
- 2) Matala purkautumislämpötila
- 3) Kohtuullinen purkautumispaine
- 4) Matala hydridin muodostumislämpö
- 5) Toistettavuus
- 6) Nopea reaktiokinetiikka
- 7) Hyvä hapen ja kosteuden kestävyys
- 8) Turvallisuus

Metallihydridi varastoissa käytettävät metalliseokset voidaan jakaa niiden koostumuksen mukaan neljään luokkaan: AB-, A₂B-, AB₂- ja AB₅-yhdisteisiin. Yhdisteet koostuvat alkuaineista A, joihin vetyä absorboituu suuria määriä ja alkuaineista B, joiden kanssa vety ei juurikaan reagoi (Tonteri et al., 1990, 20). Yhdisteluokat sekä esimerkit niihin kuuluvista metalliseoksista on esitetty taulukossa 4. Taulukossa on myös vedyn painoprosentti hydridissä, hydridin energiatiheys sekä hydridin muodostumislämpö yhta vety moolia kohden.

Taulukko 4. Metallihydridi luokat

Luokka	Metalliseos	Hydridimuoto	Vetypitoisuus p- %	Energiatiheys [kJ/kg _{hydridi}]	Muodostumislämpö [kJ/mol _{H₂}]
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,4	1850	30,1
AB	TiFe	TiFeH _{1,95}	1,7	2560	28,1
AB ₂	ZrMn ₂	ZrMn ₂ H ₄	1,7	2491	53,2
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	7,0	10000	64,5

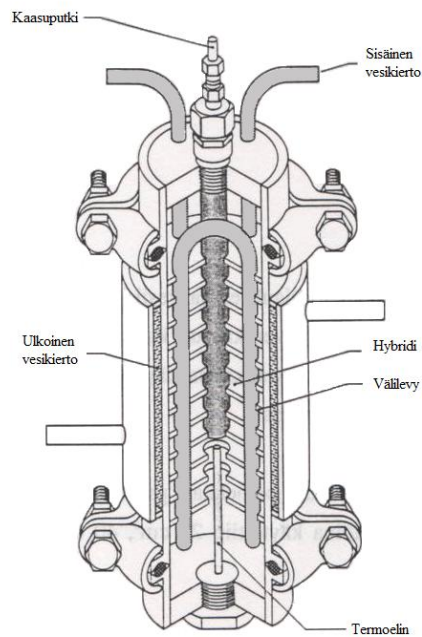
AB-tyypin yhdisteet ovat matalalämpötilahydridejä, joista tunnetuin on titaanirauta TiFe. Titaanirauta on altis vetykaasussa olevien kaasumaisten epäpuhtauksien aiheuttamalla myrkyttymiselle, joka rajoittaa yhdisteen käyttöä kaupallisen vedyn varastoinnissa. Osittainen raudan korvaaminen muilla seosaineilla parantaa yhdisteen kestäkykyä myrkyttymistä vastaan (Tonteri et al., 1990, 20).

A₂B-tyypin yhdisteet ovat korkealämpötilahydridejä. Niiden vetypitoisuus on korkea, noin 6-7 painoprosentin luokkaa (Léon, 2008, 109). A₂B-yhdisteissä hydridiä muodostavana aineena käytettävän magnesiumin heikkous on kuitenkin matala muodostumispaine alle 300 °C lämpötilassa. Lisäksi yhdisteen reaktiokinetiikka on suhteellisen hidas (Tonteri et al., 21).

AB₂-yhdisteet ovat suurimmalta osin matala- ja keskilämpötilahydridejä. Ne tunnetaan myös nimellä Friayf-Laves-faasit. AB₂-tyyppisten seosten muodostumispainetta voidaan kontrolloida muuttamalla yhdisteessä käytettävien metallien seostusta (Tonteri et al., 1990, 21).

AB₅-yhdisteitä on käytetty paristojen negatiivisen elektrodin materiaalina. AB₅-yhdisteet ovat matalalämpötilahydridejä, jotka kykenevät absorboimaan ja vapauttamaan vetyä jo 25 °C lämpötilassa. LaNi₅-seoksen vetypitoisuus on 1,4 painoprosenttia (Léon, 2008, 108). AB₅-tyyppisten yhdisteiden reaktiokinetiikka on kuitenkin hyvä ja niiden sietokyky myrkyttymistä vastaan korkea (Tonteri et al., 1990, 22).

3.3.2 Hydrdivetyvaraston rakenne



Kuva 4. Hydridireaktori (Tonteri et al., 1990, 25)

Kuvassa 4 on esitetty hydridireaktorin pääosat. VTT:n suorittamassa kokeessa vaipan materiaalina käytettiin sisähalkaisijaltaan 40 mm teräsputkea (Tonteri et al., 1990, 25). Nykyaikaisissa ratkaisuisa reaktorin vaippa valmistetaan usein hiilikuidusta ja komposiiteista. Lisäksi sitä tuetaan lasikuidulla sekä teräksestä valmistetuilla vanteilla. Komposiittivalmisteiset vaipat ovat kevyempiä ja sopivat teräksestä valmistettuja paremmin esimerkiksi ajoneuvokäyttöön, koska teräksestä valmistetut hydridireaktorit ovat liian raskaita (Pant ja Gupta, 2009, 396).

Kuvan 4 hydridireaktorissa paineistettu vetykaasu johdetaan reaktoriin sen päällä olevasta kaasuputkesta. Metalliseos on eroteltu vaipan sisällä välilevyin. Hydridireaktorin jäähdytysvesikierto on toteutettu reaktorin sisällä olevien U-putkien sekä reaktorin ulkopuolisen vesivaipan avulla (Tonteri et al., 1990, 25)

4 PAINEISTUS

Vedyn paineistus on elintärkeä osa vedyn kaasumaista säilytystä ja kuljetusta ajatellen. Kineettisissä kompressoreissa kaasua kiihdytetään juoksupyörän avulla. Virtausta jarrutettaessa kaasun saama liike-energia saadaan muutettua paine-energiaksi ja kaasun paine nousee (Larjola, 2008a, 10).

$$dp = \rho w dw \quad (4)$$

ρ = kaasun tiheys

w = kaasun nopeus

Jos kaasun tiheyden oletetaan pysyvän vakiona, voidaan yhtälö (4) kirjoittaa muotoon

$$\Delta p = \frac{\rho w^2}{2} \quad (5)$$

Δp = paineen nousu

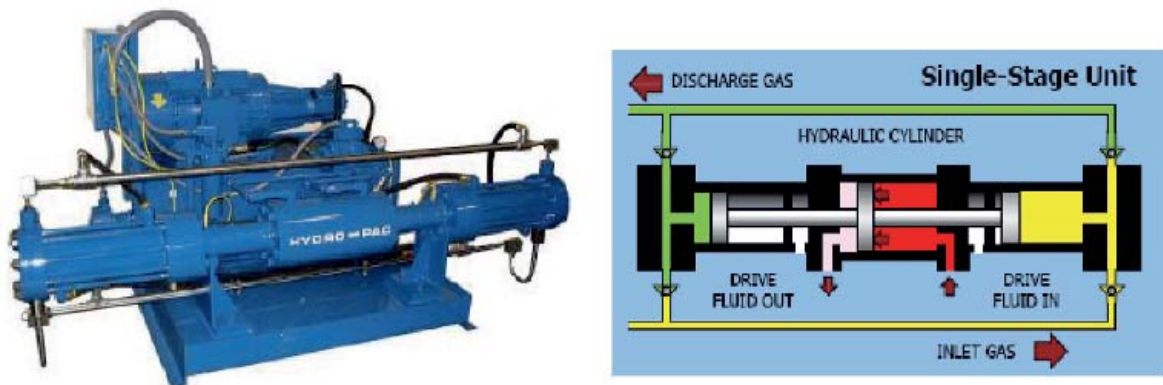
Koska vedyn tiheys on pieni, noin $0,09 \text{ kg/m}^3$ NTP-tilassa ja vaikka äänen nopeus vedyssä onkin liki neljä kertaa suurempi kuin ilmassa, noin 1300 m/s , jää painesuhde pieneksi. Jotta tarvittava paineen nousu saataisiin aikaan, tulisi kompressorin sisältää suuri määrä juoksupyöriä, tekee vedyn paineistuksesta kineettisillä kompressoreilla kannattamatonta ja paineistukseen käytetäänkin usein syrjäytyskompressoreita, joilla painesuhde on korkeampi (Léon, 2008, 85).

Tässä luvussa mekaanisista kompressoreista tarkastellaan mäntätyyppisiä mäntä- ja kalvokompressoreja. Mekaanisten kompressoreiden rinnalle on noussut vaihtoehtoja niin sähkökemiallisesta paineistuksesta kuin metallihydridien avulla tehdystä, lämmön ja aineensiirtoon perustuvasta paineistuksesta. Tässä luvussa käsitellään vedyn paineistusta myös elektrokemiallisesti sekä metallihydridein.

4.1 Mäntäkompressor

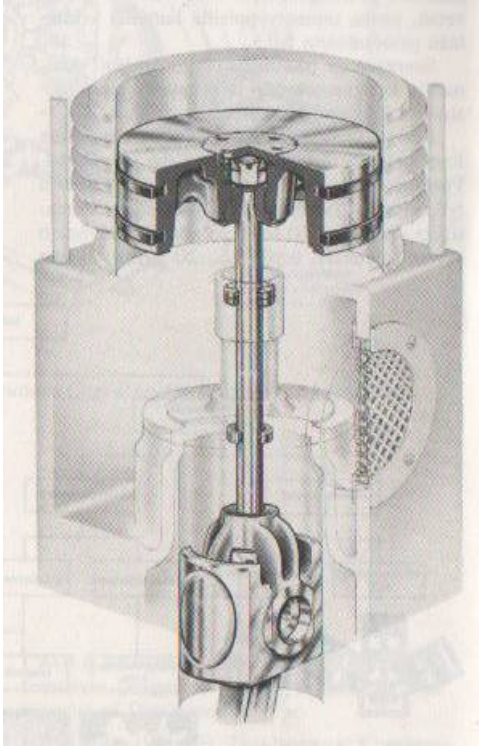
Vetykaasun paineistukseen käytettävät mekaaniset kompressorit ovat yleensä mäntätyyppisiä kompressoreita. Paineistukseen käytetään sekä mäntä- että kalvoperiaatteella toimivia kompressoreita. Riippuen käytettävän kompressorin koosta, voidaan mäntätyyppisillä kompressoreilla tuottaa kompressoitua kaasua yhdestä litrasta aina kymmeneen kuutiometriin sekunnissa. Mäntätyyppisillä kompressoreilla on myös hyvin laaja painealue. Monivaiheisessa puristuksessa on mahdollista päästä jopa 1000 barin paineisiin (Airila et al., 1983, 26).

Mäntäkompressor on käytännössä tilavuusvirrankehitin, jossa paineen nousu saadaan aikaan virtausta kuristamalla. Mäntäkompressorin rakenne riippuu tarvittavasta tuotosta ja loppupaineesta. Yksinkertaisimmillaan mäntä on sijoitettu suoraan sähkömoottorin akselille. Hieman suuremmissa mäntäkompressoreissa käytetään kampimekanismia ja suurimmissa koneissa männän varren ja kiertokangen välillä käytetään ristipäätä. (Airila et al., 1983, 26-27)



Kuva 5. Mäntäkompressor ja kaaviokuva (Léon, 2008, 87)

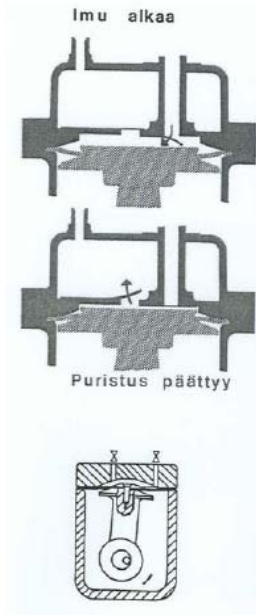
Kuvassa 5 vasemmalla puolella on Hydro-Pacin kaksipuolinen, yksivaiheinen mäntätyyppinen vetykompressor. Kompressorin teho on 30 kW, ottopaine 350-400 bar ja antopaine 800 bar. Kuvan 5 oikealla puolella on kompressorin kaaviokuva. Kompressorissa on kaksi mäntää, joita kompressorin keskelle johdettava hydraulineneste liikuttaa (Léon, 2008, 87).



Kuva 6. Öljyttömän kompressorin mäntä, ristipää ja tiivistimet (Airila et al., 1983, 26)

Kompressoitun vetykaasun puhtaus on tärkeä. Vedyn paineistuksessa käytetäänkin öljyttömiä mäntä- ja kalvokompressoreita. Öljyttömissä malleissa kompressorin öljyä sisältävät osat on eristetty puristustilasta. Eristys on toteutettu siten, ettei tiivistimien vaurioituessakaan öljyä pääse sekoittumaan puristustilassa olevaan kaasuun (Airila et al., 1983, 29). Kuvassa 6 on leikkaus öljyttömän kompressorin sylinteristä. Kuvan mäntä on liitetty kiertokankeen ristipään avulla.

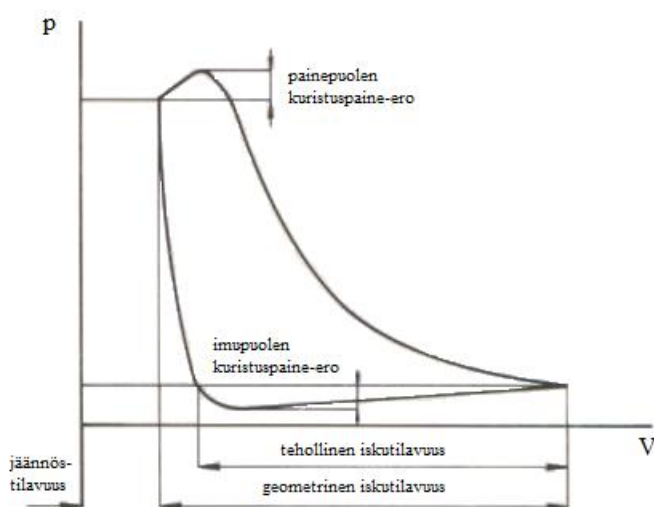
Mekaanisen kalvokompressorin toimintaperiaate eroaa hieman mäntäkompressorista. Kaasua puristaa männän sijaan kalvo, joka liikkuu epäkeskoon kiinnitetyn kierokangen avulla. Mekaaniset kalvokompressorit soveltuvat lähinnä pienten kaasumäärien paineistukseen. Suurien kaasumäärien paineistukseen käytetään hydraulisia kalvokompressoreita. Niissä kalvoa liikuttaa neste, jota pumpataan männällä (Airila et al., 1983, 29). Mekaanisen kalvokompressorin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Mekaaninen kalvokompressor (Airila et al., 1983, 29)

4.1.1 Kompressorin työkierto

Koska puristustyö mäntäkompressorilla on staattista, tapahtuu puristus annoksina. Tärkeimpiä mäntä- ja kalvokompressoreiden työkiertoihin vaikuttavia tekijöitä ovat venttiilit ja sylinterin jäännöstilavuus. Mäntätyyppisissä kompressoreissa käytetään automaattiventtiileitä. Venttiililevyt pysyvät kiinni jousivoiman avulla ja avautuvat, kun paine-ero venttiilin eri puolilla kasvaa riittävän suureksi kumoamaan jousivoiman.



Kuva 8. Mäntäkompressorin työkierto (Airila et al., 1983, 19)

Kuvassa 8 esitetystä mäntäkompressorin työkierrosta nähdään avautumispaine-ero. Paineerojen suuruuteen vaikuttaa oleellisesti myös virtauksen kuristus, joka venttiileissä tapahtuu. Kuvassa 8 on myös jäännöstilavuus. Suuruudeltaan 3 % aina 10 % sylinterin iskutilavuudesta oleva jäännöstilavuus johtuu sylinterin kannen ja männän väliin jäävästä tilavuudesta. Jäännöstilavuudessa oleva paineenalainen vety ei poistu sylinteristä poistoventtiilin avautuessa (Larjola, 2008b, 2).

Puristuksen tehontarpeen suuruus riippuu kompressoitavan kaasun aineominaisuuksista, tarvittavasta massavirrasta sekä puristuksen painesuhteesta. Ideaalisen isotermisen puristuksen tehontarve voidaan laskea yhtälöstä (4) (Bossel et al., 2003, 14)(Larjola, 2008a, 15)..

$$P_T = q_m p_0 v_0 \ln \pi \quad (6)$$

P_T = isotermisen puristuksen tehontarve

q_m = massavirta

v_0 = ominaistilavuus

π = painesuhde ($= \frac{p_1}{p_0}$)

p_0 = alkupaine

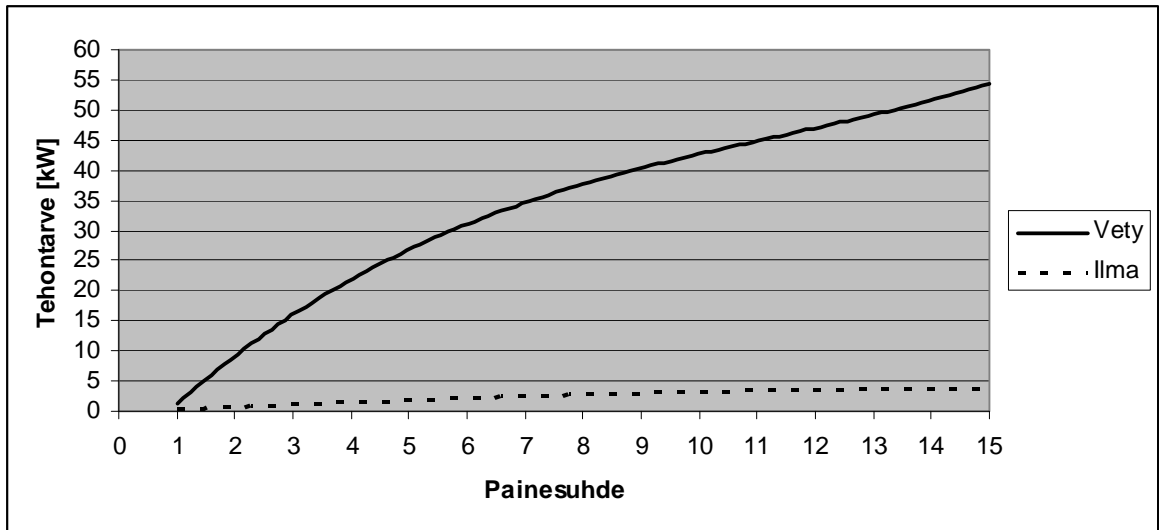
p_1 = loppupaine

Käytännössä isoterminen prosessi on kuitenkin mahdoton ja todellinen tehontarve voidaan tarkemmin määrittää adiabaattisen puristuksen yhtälöllä (5) (Bossel et al., 2003, 14)(Larjola, 2008a, 15).

$$P_A = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) q_m p_0 v_0 \left[\pi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (7)$$

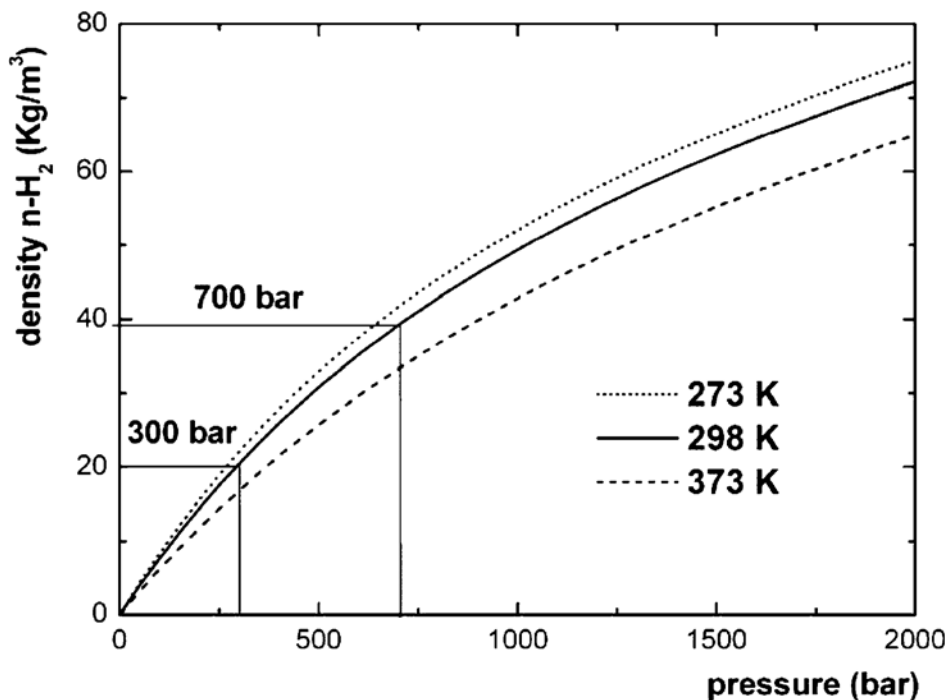
P_A = adiabaattinen isotermisen puristuksen tehontarve

γ = adiabaattivakio



Kuva 9. Vedyn ja ilman puristuksen tehontarve loppupaineen suhteen

Vedyn ja ilman adiabaattisen puristuksen tehontarpeen kasvu puristussuhteen kasvaessa on esitetty kuvassa 9. Vedylle adiabaattivakio $\gamma = 1,41$ ja ilmalle $\gamma = 1,4$. Oinaistilavuutena on vedylle käytetty $v_0 = 11,1 \text{ m}^3/\text{kg}$ ja ilmalle $0,814 \text{ m}^3/\text{kg}$. Tehontarve on laskettu 1000 kg päivittäiselle tuotolle. Vedyn pienen tiheyden ja siten suuremman ominaistilavuuden vuoksi sen kompressoiminen vaatii huomattavasti enemmän tehoa kuin ilman.

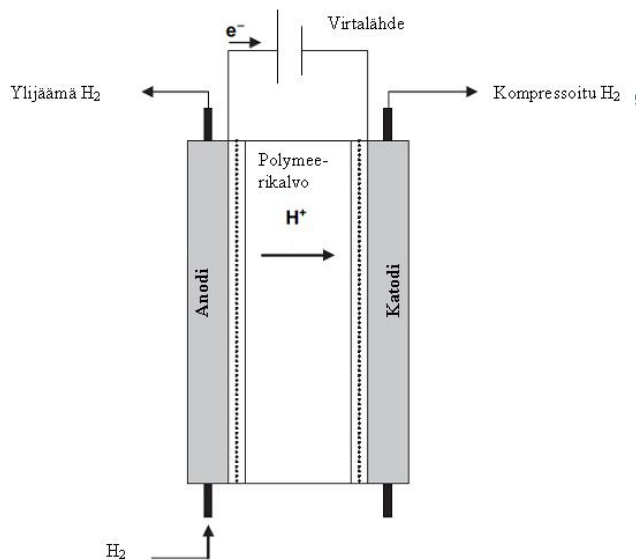


Kuva 10. Lämpötilan ja paineen vaikutus vedyn tiheyteen (Léon, 2008, 85)

Kuvassa 10 on esitetty vedyn tiheyden muutos paineen muuttuessa. Muutos on esitetty kolmessa eri lämpötilassa. Kuvasta nähdään, ettei vedyn tiheys muutu lineaarisesti paineen kasvaessa. Nykyään standardina pidetyssä 350 barin paineessa tiheys on noin 22 kg/m^3 ja tavoitteena pidetyssä 700 barin paineessa noin 40 kg/m^3 (Léon, 2008, 85).

4.2 Sähkökemiallinen paineistus

Sähkökemiallisen kompressorin rakenne muistuttaa rakenteeltaan polttokennoa, jolla vedystä saadaan tuotettua sähköenergiaa. Kun anodin ja katodin välille luodaan potentiaaliero sähkövirran avulla, vety hapettuu anodilla H^+ ioneiksi. Polymeerikalvo päästää ionit läpi katodille, jossa ne palautuvat takaisin vedyksi. Koska katodipuoli on hermeettisesti suljettu, nousee paine katodilla. Kuvassa 11 on esitetty sähkökemiallisen kompressorin toimintaperiaate. (Léon, 2008, 91-92)



Kuva 11. Sähkökemiallinen kompressor (Léon, 2008, 92)

Sähkökemiallinen kompressor soveltuu parhaiten pienten vety määrien paineistukseen. Prosessin hyötysuhde on nimellisteholtaan pienemmissä järjestelmissä parempi kuin mekaanisilla kompressoreilla, joissa kitkavoimien vaikutus lisääntyy nimellistehon pienentyessä. Paineistettaessa vetyä 30 barin paineeseen on sähkökemiallisen paineistuksen ominaistyö 0,1-1kW järjestelmissä 0,25–0,35 kWh/Nm³ riippuen käytetystä

jännitteestä. Lisäksi kompressoitu vetykaasu on todella puhdasta, koska polymeerikalvo päästää läpi vain protoneita eli H^+ ioneja (Rohland et al., 1998, 3841).

4.3 Metallihydridi kompressori

Lämmöllä toimivan metallihydridi kompressorin toiminta perustuu lämmön ja aineensiiirtoon metalliseoksesta valmistetussa reaktorissa. Metallihydridi kompressorin painealue on varsin laaja ja siihen vaikuttaa ennen kaikkea prosessiin valittu metalliseos. Metalliseoksen valinnassa kiinnitetään huomiota muun muassa ominaislämpökapasiteettiin ja seoksen lämmönjohtavuuteen. Lisäksi vedyn paineistukseen soveltuvalta metalliseokselta vaadittavia ominaisuuksia ovat muun muassa suuri vedyn varastoimiskyky, sopiva kineettinen koostumus, pienet hystereesistä johtuvat häviöt sekä prosessin toistettavuuden vuoksi pitkä käytettävyyssika (Léon, 2008, 89).

Metallihydridi kompressoreita voidaan myös liittää yhteen sarjassa, jolloin antopainetta saadaan nostettua. Koska erilaiset metalliseokset soveltuvat parhaiten juuri tietylle painetasolle, käytetään sarjaan kytketyissä hydridireaktoreissa ominaisuuksiltaan erilaisia metalliseoksia. Hydridi kompressorin terminen hyötysuhde η voidaan laskea yhtälöstä (Léon, 2008, 91)

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (8)$$

W = saatu kompressointityö lämpötilojen T_0 ja T_1 välillä

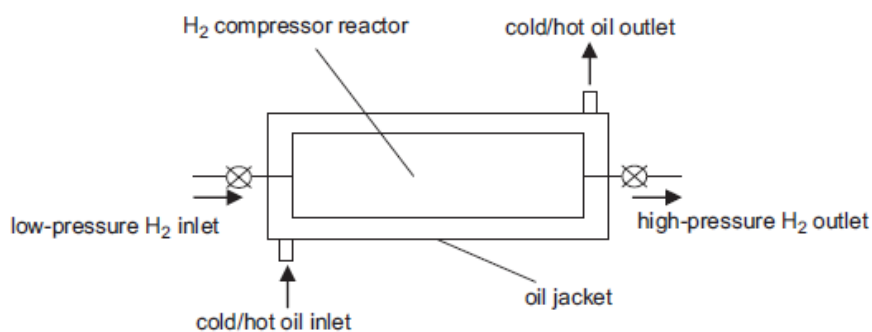
Q = metallihydridin lämmitykseen ja vedyn desorptioon kuluva lämpöenergia

Metallihydridi kompressorin ominaisuuksiin kuuluu se, että paine kasvaa paljon lämpötilaa nopeammin. Esimerkiksi $Mm_{1-x}Ca_xNi_{5-y}Al_y$ seos tuottaa 100 barin paineista vetykaasua 95 °C lämpötilassa, alkutilan paineen ollessa 20 baria ja lämpötilan 20 °C. Metallihydridi kompressori koostuu metalliseoksella täytetystä reaktorista. Paineistusprosessi on nelivaiheinen. Vetykaasu absorboituu seokseen lämpötilassa T_0 ja paineessa p_0 . Tämän

4.3.1 Tutkimus korkeapainemetallihydridikompressoreista

Wang et al. (2007) tutkivat AB_5 - ja AB_2 -tyyppisten metalliseosten käytettävyyttä vedyn paineistukseen. Tutkimuksen tarkoituksena oli optimoida paineistuksessa käytettävää metalliseosta, sillä tavallisesti metallihydridikompressoreilla jäädytään alle 150 barin paineisiin. Tutkimusta varten rakennettiin kaksi metallihydridikompressoria, yksivaiheinen ja kaksivaiheinen. Kummankin kompressorin syöttöpaine oli 40 bar ja loppupaine 450 bar.

Yksivaiheisen kompressorin metalliseoksen valinnassa päädyttiin $Mm_{0.7}Ca_{0.2}La_{0.1}Ni_5$ -seokseen. Reaktori rakennettiin ulkohalkaisijaltaan 38 mm teräsputkista, joiden seinämän halkaisija oli 6 mm. Lämmönsiirron väliaineena yksivaiheisessa kompressorissa käytettiin öljyä, jonka lämpötila kuumana ja kylmänä olivat 443 K ja 293 K. Absorboitumisvaiheessa kylmää öljyä kierrätettiin reaktorin ympärillä olevassa öljyvaipassa. Järjestelmän toimintaa on havainnollistettu kuvassa 13.



Kuva 13. Yksivaiheinen metallihydridikompressori (Wang et al., 2007, 4013)

Optimoidulla metalliseoksella kyettiin tuottamaan 450 barin paineista vetykaasua 40 l/min. Koska kuumen öljyn käyttö kuitenkin aiheuttaa vaaratekijöitä, tutkimusryhmä päätti kokeilla kaksivaiheista metallihydridikompressoria, jossa lämmönsiirron väliaineena voisi käyttää kuumen öljyn sijaan kuumaa vettä (Wang et al., 2007, 4013).

Korkeapaine-vaiheen metalliseokseksi päätettiin valita AB_2 -tyypin titaani-pohjainen yhdiste, sen laajasti muunneltavissa olevan muodostumispaineen vuoksi. Metalliseokseksi optimoitiin matalapaine-vaiheeseen $Mm_{0.2}La_{0.6}Ca_{0.2}Ni_5$ ja korkeapaine-vaiheeseen $Ti_{1.1}Cr_{1.5}Mn_{0.4}V_{0.1}$. Reaktorit rakennettiin 38 mm teräsputkesta, matalapaine-vaiheen

seinämähalkaisijan ollessa 3 mm ja korkeapaine-vaiheen 6 mm. Kaksivaiheisen kompressorin tuotoksi saatiin 20 l/min (Wang et al., 2007, 4014).

Tulokset osoittavat, että optimoimalla paineistukseen käytettäviä metalliseoksia vaadittavan loppupaineen ja tietyn alkupaineen mukaan, saadaan metallihydridikompressorilla kompressoitua vetyä alhaisillakin lämpötiloilla ja suurehkoon paineeseen (Wang et al., 2007, 4014). Käyttämällä kaksivaiheista paineistusta, saadaan lämpötilaa laskettua edelleen.

5 TURVALLISUUS

Koska vetyä joudutaan sen ominaisuuksien vuoksi säilyttämään korkeassa paineessa ja/tai hyvin kylmänä nesteenä, liittyy sen käyttöön luonnollisesti riskejä. Nykyään vedyn käyttö rajoittuu vielä suurilta osin teollisuuteen. Näin ollen varsinaista vertailu vedyn turvallisuudesta muihin energianlähteisiin on hankala tehdä. Teollisuuden prosesseissa vetyä käyttävät ja käsittelevät tehtäviin koulutetut henkilöt, joilla riski joutua onnettomuuteen vetyä käsitellessään on luonnollisesti pienempi kuin esimerkiksi vetyä autonsa polttoaineena käyttävällä, varomääräyksiin perehtymättömällä henkilöllä (Rigas ja Sklavounos, 2009, 536).

Vedystä johtuvat vaaratekijät voidaan jakaa karkeasti kolmeen luokkaan. Fysiologiset vaaratekijät käsittävät paleltumavammat sekä tukehtumisvaaran, jotka ovat seurausta esimerkiksi nestemäisen vedyn roiskumisesta iholle tai vetykaasun hengittämisestä. Fyysiset vaaratekijät aiheutuvat vedyn ominaisuudesta haurastuttaa materiaaleja sekä mahdollisista laitevioista. Kemiallisiin vaaratekijöihin lukeutuvat vedyn syttyminen ja räjähdysmäinen palaminen sen muodostaessa räjähdysherkän sekoituksen ilman kanssa (Rigas ja Sklavounos, 2009, 536). Yleisimmät syyt vetyonnettomuuksiin ovat:

- 1) Mekaaninen tai aineellinen vika
- 2) Korroosio
- 3) Ylipaineistaminen
- 4) Alhaisesta lämpötilasta johtuva säiliöiden kiihtynyt haurastuminen

- 5) Nestemäisen vedyn kiehumisesta syntyvän kaasun laajenemisen seurauksena syntyvä räjähdys
- 6) Läheisestä räjähdyksestä aiheutunut säiliön repeämä
- 7) Inhimillinen erhe

Riskien hallitsemiseksi voidaan vaaratekijöitä ennakoida ja tapaturmien sattumista ennaltaehkäistä erilaisin toimin. Sytytyslähteiden, kuten sähkölaitteiden ja staattista sähköä tuottavien osien kunnollinen eristäminen tai poistaminen kokonaan samasta tilasta vetylaitteiston tai varaston kanssa on yksi keino vähentää onnettomuusriskiä (Rigas ja Sklavounos, 2009, 564).

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Fossiilisten polttoainevarojen, eritoten öljyn huventuessa tullaan vedyn käyttöä erilaisten sovellusten energianlähteenä varmasti lisäämään. Energian varastointi vetyyn on mahdollista suuremmassa mittakaavassa, kuin esimerkiksi akkuihin. Elektrolyysillä tuotettu vety mahdollistaa esimerkiksi hiilen sekä ydinvoiman epäsuoran käytön ajoneuvojen energianlähteenä. Uusiutuvilla energianlähteillä tuotettu vety on vähäpäästöinen ja monikäyttöinen polttoaine. Nykyisellään vetyä kyetään jo varastoimaan melko tehokkaasti korkeapaineisena kaasuna. Paineastioiden valmistusmateriaalien kehittyessä on säilötyn vedyn massan suhde säiliön massaan saatu pienemmäksi.

Nesteyttämällä vetyä saadaan sen vaatimaa tilavuutta pienennettyä huomattavasti. Nesteytys vaatii kuitenkin paljon energiaa, koska vety on jäähdytettävä hyvin alhaiseen lämpötilaan. Nestemäisen vedyn säilytyksestä aiheutuu häviöitä vedyn kiehumisen johdosta, jonka vuoksi säiliöt tulee eristää hyvin. Tämä lisää nestemäisen vedyn varastoinnin kustannuksia.

Kolmas vaihtoehto, hydridivetyvarasto, on lupaava etenkin ajoneuvojen energianlähteeksi ennen kaikkea kompaktin kokonsa, muunneltavuutensa ja turvallisuutensa vuoksi. Ongelmalliseksi metallihydridien käytön tekee kuitenkin metalliseosten hintavuus sekä säilytysjärjestelmien suuri massa suhteutettuna säilötyn vedyn massaan.

Vedyn paineistukseen on perinteisesti käytetty mekaanisia kompressoreita. Markkinoilla onkin useita yrityksiä, jotka tarjoavat erilaisiin tarpeisiin suunniteltuja kompressoreita. Mekaanisten kompressoreiden korvaajaksi on kuitenkin kehitetty erilaisia vaihtoehtoja. Sähkökemiallisten ja metallihydrideihin perustuvien kompressoreiden etuja ovat liikkuvien osien puute, joka vähentää oleellisesti huollon tarvetta, äänettömyys ja etenkin metallihydridikompressorin kohdalla hyvin laaja muunneltavuus. Sähkökemialliset kompressorit soveltuvat hyvin pienten määrien paineistukseen, mutta suurempien määrien paineistuksessa hyötysuhde laskee. Metallihydridikompressoreissa voidaan käyttää lukuisia erilaisia metalliseoksia. Optimoimalla metalliseos tarpeen mukaan, voidaan metallihydridikompressorilla tuottaa korkeitakin paineita suhteellisen alhaisissakin lämpötiloissa. Metallihydridikompressorien hyötysuhde jää kuitenkin pahasti jälkeen verratessa mekaanisten kompressoreiden hyötysuhteisiin.

LÄHTEET

Airila M, Hallikainen, Kääpä ja Laurila. 1983. Kompressorikirja. Helsinki: Oy Hydor Ab. 203 s. ISBN: 951-99433-8-2.

Bossel U., Eliasson B. ja Taylor G. 2003. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?. Saatavissa: <http://www.efcf.com/reports/E08.pdf>. Viitattu 15.4.2009.

Hočevar Stanko ja Summers William. 2008. Hydrogen technology, kappale 2. Toimittaja: Aline Léon. Springer Berlin Heidelberg. 64 s. 1865-3529. Saatavissa: Springer journals

Hottinen Tero. 2001. Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies. Espoo: Teknillinen korkeakoulu. 81 s.

Larjola, Jaakko. 2008a. BH40A0200 Pumput, puhaltimet ja kompressorit–kurssin Blackboard –materiaali: Kompressorit (1).

Larjola, Jaakko. 2008b. BH40A0200 Pumput, puhaltimet ja kompressorit–kurssin Blackboard –materiaali: Kompressorit (2).

Laurencelle F., Dehouche Z., Goyette J. ja Bose T.K. 2005. Integrated electrolyzer – metal hydride compression system. International Journal of Hydrogen Energy, 31 762-768. Saatavissa: Elsevier

Laurencelle F., Dehouche Z., Morin F., Goyette J. 2008. Experimental study on a metal hydride based hydrogen compressor. Journal of Alloys and Compounds 475 810-816. Saatavissa: Elsevier

Léon Aline. 2008. Hydrogen technology, kappale 3. Springer Berlin Heidelberg. 47 s. ISSN: 1865-3529. Saatavissa: Springer journals

Muthukumar P., Prakash Maiya M., Srinivasa Murthy S. 2004. Experiments on a metal hydride based hydrogen compressor. *International Journal of Hydrogen Energy* , 30 879-892. Saatavissa: Elsevier

Pant K.K. ja Gupta Ram B. 2009. *Hydrogen fuel: Production, Transport, and Storage*, kappale 11. Taylor & Francis Group. 27 s. ISBN: 978-1-4200-4575-8. Saatavissa: CRC Engnetbase

Rigas Fotis ja Sklavounos Spyros. 2009. *Hydrogen fuel: Production, Transport, and Storage*, kappale 16. Taylor & Francis Group. 34 s. ISBN: 978-1-4200-4575-8. Saatavissa: CRC Engnetbase

Rohland B., Eberle K., Ströbel R., Scholta J. ja Garche J. 1998. Electrochemical hydrogen compressor. *Electrochimica Acta*, Volume 43, Issue 24. 6 s. Saatavilla: Elsevier

Sherif S.A., Barbir F., Veziroglu T.N., Mahishi M. ja Srinivasan S.S. 2007. *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*, kappale 27. CRC. 16 s. Saatavissa: CRC Engnetbase

Tonteri Hannele, Krogerus Olli ja Tähtinen Seppo. 1990. *Metallihydridien käyttö vedyn varastoinnissa*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 46 s.

Tähtinen Seppo. 1994. *Hydridivetyvarasto ja vedyn varastointikustannukset*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 21 s.

Wang X.H., Bei Y.Y., Song X.C., Fang G.H., Li S.Q., Chen C.P. ja Wang Q.D. 2006. Investigation on high-pressure metal hydride hydrogen compressors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 4011-4015. Saatavissa: Elsevier

Yartys V.A. ja Lototsky M.V. 2006. *An Overview of Hydrogen Storage Methods*. Springer Netherlands. 30 s. ISSN: 1568-2609. Saatavilla: Springer