

Energieffektiv hydrogenlagring

eksergianalyse av adsorpsjon

Trond Einar Egeberg Berntsen

Master i produktutvikling og produksjon

Innlevert: Juni 2012

Hovedveileder: Ivar Ståle Ertesvåg, EPT

Medveileder: Erling Næss, EPT
Christian Schlemminger, EPT

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for energi- og prosessteknikk

EPT-M-2012-19

MASTEROPPGÅVE

for

Student Trond Einar Egeberg Berntsen

Våren 2012

Energieffektiv hydrogenlagring – eksergianalyse av adsorpsjon*Energy efficient hydrogen storage – exergy analysis of adsorption***Bakgrunn og målsetting**

Ved Institutt for energi- og prosessteknikk, NTNU har det i mange år vore ein stor aktivitet knytt til analysar og modellering av ulike prosessar og ledd i energikjeder. Lagring av hydrogen er eit slikt ledd. Hydrogen kan vere ein energiberar til bruk i transport m.m. og som energilager for vèr-avhengig energiproduksjon (vind, sol, bølger m.m). Eitt dr-arbeid på adsorpsjon og eitt på flytande H₂ er nyleg fullført, og to er i arbeid.

Hydrogenlagring som kan utførast på ulikt vis: nedkjølt som væske, adsorpsjon til passande stoff, hydrid, komprimert gass, m.m. Dette har ein del likskapar med og skilnader frå til dømes lagring av naturgass. Desse lagringsmetodane har til dels store energikostnader, dvs. tap.

Målet for denne oppgåva er å bidra til termodynamisk analyse (energi, entropi, eksergi, varme-og massetransport) av ulike former for hydrogenlagring gjennom litteraturstudium over lagringsmetodar, eksperimentelle arbeid og tidlegare analyser av energieffektiviteten og gjennom eigne analysar. Oppgåva er retta mot eksergianalyse av lagring ved nedkjølt adsorpsjon og modellering på grunnlag av eksperimentelle data frå dr-arbeida.

I oppgåva skal kandidaten:

- Setje seg meir inn i eksergianalyse som teori og analyseverkty, med særleg vekt på transient analyse (lagring, fylling, tapping). Setje seg inn i det arbeidet på adsorpsjonslagring som er utført ved instituttet, og vurdere korleis resultata herifrå kan nyttast i effektivitets-analysar.
- Setje seg inn i termodynamikk for adsorpsjon, undersøke litteraturen om dette. Finne fram til, eventuelt utvikle, modellar for eksergi-utrekningar ved adsorpsjon og desorpsjon.
- I samarbeid med rettleiarane, definere tilfelle som kan analyserast og utføre desse analysane. Resultata skal drøftast og samanliknast med resultat frå litteraturen.

Ein framdriftsplan (*Planlagde aktivitetar med tidsplan for framdrift*) for hele oppgåva skal leggjast fram for faglærar/rettleiar(ar) for kommentarar innan 14 dagar etter at oppgåveteksten er utlevert. Detaljar ved eventuell utføring av dataprogram skal avtalast nærare i samråd med fagleg ansvarleg.

Oppgåvesvaret skal redigerast mest mogleg som ein forskingsrapport med innhaldsliste, eit samandrag på norsk, konklusjon, litteraturliste, etc. Kandidaten skal leggje vekt på å gjere rapporten lettleselig og oversiktleg. Det er viktig at naudsynte tilvisingar mellom stadar som svarar til kvarandre i tekst, tabellar og figurar, er gitt begge stadar. Når arbeidet skal vurderast, vert det lagt stor vekt på at resultatata er godt gjennomarbeidde, at dei er oversiktleg framstilte (grafisk, tabellarisk), og at dei er utførleg drøfta.

Alle kjelder som er nytta, også munnlege opplysningar, skal oppgjevast fullstendig. For tidsskrift og bøker skal forfatter, tittel, årgang, sidetal og eventuelt figurnummer oppgjevast.

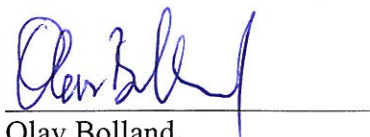
Det er ein føresetnad at kandidaten på eige initiativ opprettar eit tilfredsstillande kontakt-tilhøve med faglærar og rettleiar(ar). Kandidaten skal rette seg etter dei reglement og retningslinjer som gjeld ved alle (andre) fagmiljø som kandidaten har kontakt med gjennom utføringa av oppgåva, og etter eventuelle pålegg frå Institutt for energi- og prosesssteknikk.

Risikovurdering av kandidaten sitt arbeid skal gjerast i samsvar med prosedyrane ved instituttet. Risikovurderinga skal dokumenterast og inngå som del av oppgåvesvaret. Hendingar knytt til kandidaten sitt arbeid, med uheldig innverknad på helse, miljø eller sikkerheit, skal også dokumenterast og inngå som en del av svaret

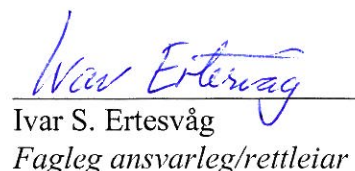
I samsvar med "Utfyllende reglar til studieforskrifta for teknologistudiet/sivilingeniørstudiet" ved NTNU § 20, tingar instituttet seg rett til å nytte alle resultat til undervisnings- og forskingsføremål, og dessutan til publikasjonar

Sluttrapporten for oppgåva skal leverast digitalt i DAIM. Eit fagleg samandrag med tittel på oppgåva tittel, namn på kandidaten, rettleiarar, årstal, instituttnamn, og NTNUs logo og namn, skal leverast til instituttet som ei separat pdf-fil. Etter avtale skal svar og evt. anna materiale leverast til rettleiar i digitalt format.

NTNU, Institutt for energi- og prosesssteknikk, 16. januar 2012



Olav Bolland
Instituttleiar



Ivar S. Ertesvåg
Fagleg ansvarleg/rettleiar

Medrettleiarar:
Professor Erling Næss
Stipendiat Christian Schlemming

Forord

Denne masteroppgaven er innlevert til Institutt for energi- og prosessteknikk, fakultet for ingeniørvitenskap og teknologi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet som avsluttende obligatorisk oppgave i sivilingeniørstudiet (produktutvikling og produksjon).

Arbeidet var begrenset til 20 uker og ble gjennomført mellom 16. januar 2012 og 11. juni 2012 ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, under veiledning av professor Ivar S. Ertesvåg og stipendiat Christian Schlemminger.

Jeg vil takke min professor og veileder Ivar S. Ertesvåg og medveileder Christian Schlemminger for mye hjelp, gode faglige råd og tilbakemeldinger. Jeg har satt stor pris på de mange samtalene igjennom semesteret og tiden begge veiledere har satt av til meg.

Trondheim, 11. juni 2012

Trond Berntsen

Sammendrag

Hydrogenlagring er en nøkkelteknologi for etablering av en hydrogenøkonomi. Adsorpsjon er en av hydrogenlagringsteknologiene som for tiden utforskes sammen med hydrogen lagret som komprimert gass, væske, og i metallhydrider. Omfanget av denne oppgaven har vært eksergianalyse og utvikling av eksergilikninger for hydrogenlagring ved adsorpsjon ved kryogen temperatur. Eksergianalyse utført på kryo-adsorpsjonssystem er i hovedsak basert på det eksperimentelle oppsettet til Aleksic (2010) utført på NTNU.

Fundamental informasjon om adsorpsjonssystemene er representert av adsorpsjonsisotermer. Disse viser lagringskapasitet til et adsorbent ved konstant temperatur som funksjon av trykk. I dette arbeidet er adsorpsjonsisotermer modellert med Langmuir og Sips likning med tilhørende parametere tilpasset etter eksperimentell data gitt av Aleksic (2010) og Paggiaro (2008) for adsorpsjonslikevekt ved utvalgte temperaturer og trykk. Modellene med Sips likning viser god overenstemmelse med eksperimentell data, og med prinsippene fra løsningsstermodynamikk har adsorpsjonssystemet blitt beskrevet termodynamisk, med massebalanser, energibalanser og eksergibalanser.

Opgaven kan deles opp i tre deler. I den første delen er det introdusert relevant informasjon om utvalgte hydrogenlagringsteknologier og termodynamikk tilhørende adsorpsjon, inkludert adsorpsjonsisotermer for relevante adsorbenter. I den neste delen er det utledet termodynamiske likninger for masse-, energi- og eksergibalanser for kryo-adsorpsjonslagringssystem og kryo-kompresjonslagringssystem. Oppgaven avsluttes med et kapittel som inneholder fire eksergianalyser. I den første analysen studeres ekserginivå i adsorpsjonssystem mot utvalgte teknologier, og i den neste analysen studeres eksergibidrag i oppsettet til Aleksic (2010) i forhold til et kryo-kompresjonssystem ved tilsvarende trykk og temperatur. Den tredje analysen er utført av oppsettet til Aleksic (2010) ved fylling og tapping, og sammenlignet med kryo-kompresjonslagringssystem operert ved tilsvarende tilstander. Kapittelet avsluttes med analyse av lagring av hydrogen i kryo-adsorpsjonsbeholder, analysert med utgangspunkt i temperatur-, trykk- og masseutvikling ved lagring hentet fra arbeidet til Paggiaro (2008). Analysen er beriket med sammenligning av andre lagringsmetoder ved samme operasjonsforhold: en lavtrykkstank med flytende hydrogen og en høytrykkstank fylt med enten flytende hydrogen eller komprimert hydrogengass ved 80 K.

Teknologien for adsorpsjonslagring av hydrogen er på et eksperimentelt stadium, og har vist seg gjennomførbart. Teknologien har fordel av operasjon ved lavt trykk (typisk 20-30 bar) i forhold til kompresjonssystemer (300 – 700 bar), og oppnår likevel sammenlignbar volumetrisk og gravimetrisk lagringskapasitet. Teknologien er likevel langt fra å oppnå hydrogenlagringskravene fra U.S DoE for 2015. Dette er også tilfellet for de andre hydrogenlagringsmetodene som er under utvikling: komprimert gass, hydrogen som væske og hydrogen lagret i metallhydrider. Enkle forbedringer i disse teknologiene ser ikke ut til å

føre til at kravene nåes. Adsorpsjonssystemet har i tillegg andre karakteristikkene som kan hindre kommersialisering av teknologien (Paggiaro 2008), og som vil bli diskutert i oppgaven.

Eksergianalyseresultatene viste at i adsorpsjonslagringsystemer består den totale eksergimengde i hovedsak av kjemiske eksergi og omtrent 7–10 % termomekanisk eksergi. Den termomekaniske eksergien kan delvis utvinnes ved installasjon av turbin for utnyttelse av trykket i beholderen. Resterende termomekanisk eksergi kan teoretisk utvinnes ved en varmekraftmaskin som benytter beholderen som kuldereservoar og omgivelsene som varmereservoar. Ved implementering av slike systemer er det av viktighet å minimere økningen av systemets kompleksitet som helhet, som kan vise seg vanskelig. Derfor mener forfatteren at det er ønskelig å minimere termomekanisk eksergi i lagringssystemet og maksimere den kjemiske eksergien. Kjemisk eksergi er direkte avhengig av mengde hydrogengass lagret i systemet, og derfor er teknologiens lagringskapasitet viktigste parameter for å maksimere det kjemiske eksergiinnholdet.

Lagringskapasitet i adsorpsjonssystem viste seg å være sterkt temperaturavhengig. Ved en temperaturøkning på 20 grader (fra 77-97 K) faller lagringsevnen i oppsettet til Aleksic med adsorbent Cu-BTC og NORIT R0.8 med omtrent 21 % ved 2 MPa.

Det ble utført eksergianalyser av fyll- og tappeprosesser med utgangspunkt i eksperimentell data fra oppsettet til Aleksic (2010) med adsorbent NORIT R0.8. Ved fylling viser utregningene et tap i lagringskapasitet på 15,1 % grunnet generasjon av varme i prosessen. Ved endt tappeprosess er 59,0 % av den opprinnelige hydrogenmengden igjen i lagringstanken, grunnet mangel på intern varmekilde. Forslag til forbedringer er foreslått i oppgavens avsluttende kapittel.

Eksergianalyse er utført av hydrogenlagring i kryo-adsorpsjonssystem over tid og sammenlignet med lagring i utvalgte alternative lagringsbeholdere. Resultatene viser at varmelekkasje inn i tankene som er undersøkt fører til trykkøkning i samtlige tanker og ventileringsrate av hydrogengass. Adsorpsjonsbeholderen viste tilsvarende, og noe høyere ventileringsrate av hydrogen enn høytrykksbeholderen med komprimert hydrogen. Beholderen som viste best lagringsevne var høytrykksbeholderen fylt med flytende hydrogen.

Abstract

Hydrogen storage is a key technology for the establishment of a hydrogen economy. Adsorption is one of the technologies that are currently explored as storage technology for hydrogen together with hydrogen stored as compressed gas, liquid and metal hydrides. The scope of this thesis has been exergy analysis and development of exergy equations for hydrogen storage with adsorption at cryogenic temperatures. The cryogenic adsorption systems analyzed is mainly based on the experimental setup to Aleksic (2010) conducted at NTNU.

Fundamental information about adsorption systems is represented by adsorption isotherms, which show the adsorbents storage capacity at constant temperature as a function of pressure. In this work adsorption isotherms are modeled with the Langmuir and Sips equations and parameterized from experimental data given by Aleksic (2010) and Paggiaro (2008) for adsorption capacities at selected temperatures and pressures. The models with Sips equation shows good agreement with experimental data, and with the principles from solution thermodynamics the adsorption system has been described thermodynamically, with mass, energy and exergy balances.

This thesis can be thought of as divided into three parts. The first part introduces relevant information about the main hydrogen storage technologies and thermodynamics related to adsorption, including adsorption isotherms for the relevant adsorbents. In the next section thermodynamic equations for mass, energy and exergy balances is derived for cryogenic compression storage system and cryogenic adsorption storage system. The last section contains of four exergy analysis. In the first analysis, exergy levels are analyzed in adsorption systems and compared with selected technologies. In the second analysis, exergy contributions is investigated in the adsorption system to Aleksic (2010) and compared to cryogenic compression storage system at similar pressures and temperatures. The third analysis is based on charge and discharge data from the experimental setup to Aleksic (2010), compared with a cryogenic compression storage system operated at similar conditions. The chapter ends with an analysis of exergy change in cryogenic adsorption storage systems through dormancy, analyzed from temperature, pressure and mass history in the vessel given by the work to Paggiaro (2008). The analysis is enriched with a comparison to other storage methods at the same operational conditions: a low-pressure tank with liquid hydrogen and a high pressure tank filled with either liquid hydrogen or compressed hydrogen gas at 80 K.

The hydrogen adsorption storage technology is at an experimental stage, and is proven feasible. The technology has the advantage of low operating pressure (typically 20-30 bar) in comparison to gas compression systems (typically 300 - 700 bar), and still achieve similar volumetric and gravimetric storage capacity. The technology is still far from achieving the hydrogen storage requirements to the U.S. DoE for 2015. This is also the case for the other

hydrogen storage methods under development: compressed gas, liquid hydrogen and hydrogen stored in metal hydrides. Simple improvements in these technologies do not seem to cause fulfillments of the requirements. Adsorption system also has other characteristics that may prevent the commercialization of the technology (Paggiaro 2008), which will be discussed in this thesis.

The exergy analysis showed that in adsorption storage systems exergy consist of mainly chemical exergy and about 7-10% thermomechanical exergy. The thermomechanical exergy can theoretically be partially recovered with installation of a turbine for the exploitation of the gauge pressure. The remaining thermomechanical exergy can be theoretically obtained by a heat engine that uses the vessel as a cold reservoir and its surroundings as a heat reservoir. If implementation of such systems it is of importance to minimize the increase of the systems complexity, which may prove difficult. Therefore, the author believes that it is desirable to minimize the thermomechanical exergy in the storage system and maximize the chemical exergy. Chemical exergy is directly dependent on the amount of hydrogen gas stored in the system, and therefore the technology's storage capacity is the most important parameter to maximize the chemical exergy.

Storage capacity in adsorption systems proved to be strongly temperature dependent. A temperature increase of 20 degrees (from 77-97 K), in the experimental setup to Aleksic (2010) with adsorbent NORIT R0.8 and Cu-BTC, caused the storage capacity to decrease with about 21 % (at 2 MPa).

It was conducted exergy analysis of charge and discharge operations based on experimental data from the setup to Aleksic (2010) with the adsorbent NORIT R0.8. Calculations showed a loss in storage capacity of 15.1 % due to generation of heat in the charging process. At the end of the discharge process 59.0 % of the initial amount of hydrogen remained in the storage tank due to lack of implemented heat source in the tank. Suggestions for improvements are proposed in the final chapter of this thesis.

The last exergy analysis is conducted on dormancy for hydrogen in cryogenic adsorption storage system and compared with selected alternative storage systems. The results showed that heat leakage into the vessels leads to pressure buildup in all the vessels investigated and results in venting of hydrogen gas. The adsorption vessel showed similar but slightly higher ventilation rate of hydrogen as the high-pressure tank with compressed hydrogen. The configuration which had the longest dormancy was the high-pressure tank filled with liquid hydrogen.

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Abstract.....	v
Sammendrag	iii
Innholdsfortegnelse	ix
Figurliste.....	xiii
Tabell-liste.....	xvi
Nomenklatur	xvii
Romerske symboler.....	xvii
Greske symboler.....	xviii
Hevede symboler	xix
Nedsenkede symboler.....	xix
Notasjon over egenskap.....	xix
Akronymer.....	xx
Kapittel 1. Introduksjon	1
1.1 Motivasjon for bruk av hydrogen som energibærer	1
1.2 Motivasjon for adsorpsjon som lagringsteknologi	1
1.3 Motivasjon for utledning av termodynamiske balanser	3
1.4 Motivasjon for eksergianalyse.....	3
1.5 Målsetning og organisering av oppgaven.....	4
Kapittel 2. Hydrogenlagringsteknologier.....	6
2.1 Hydrogen lagret som komprimert gass	6
2.2 Hydrogen lagret som væskeform	8
2.3 Hydrogen lagret i metall hydrider	9
2.4 Adsorpsjonslagret hydrogen.....	10
2.5 Sammendrag av teknologiene	13
Kapittel 3. Adsorpsjonslagringsarbeid ved Institutt for energi- og prosessteknikk på NTNU 16	16
3.1 Adsorpsjonslagringsarbeid ved Institutt for energi- og prosessteknikk på NTNU	16
3.2 Doktoravhandlingen til Aleksic (2010).....	16
3.2.1 Eksperimentelt oppsett	17
Kapittel 4. Adsorpsjonsteori.....	19

4.1	Fenomenet adsorpsjon	19
4.2	Gibbs modell	22
4.3	Overskudds, absolutt og total adsorpsjon.....	24
4.4	Microporøse materialer benyttet for hydrogenlagring.....	26
4.4.1	Aktivert Karbon.....	26
4.4.2	MOF	26
Kapittel 5.	Termodynamikk for adsorpsjon og desorpsjon.....	27
5.1	Kort historisk fremstilling av adsorpsjonstermodynamikk.....	27
5.2	Termodynamiske egenskaper for adsorpsjonssystem	29
5.3	Entalpi og entropi balanser.....	30
5.3.1	Termodynamiske egenskaper for gassfasen	30
5.3.2	Termodynamiske egenskaper for faststoffadsorbent.....	30
5.3.3	Termodynamiske egenskaper for adsorbent fase	31
5.4	Overflatepotensial	32
Kapittel 6.	Adsorpsjonstermodynamiske egenskaper for adsorbentene Cu-BTC og NORIT R0.8	34
6.1	Modellering av isotermer for Cu-BTC og NORIT R0.8.....	34
6.1.1	Langmuirs adsorpsjonsmodell.....	34
6.1.2	Sips Likning (Langmuir-Freundlich).....	35
6.1.3	Modellering av isotermer	36
6.2	Overflatepotensial	40
6.3	Immersjons entalpi og entropi	41
6.3.1	Validering av immersjonsfunksjonene	43
Kapittel 7.	Utvikling av eksergifunksjon for et komprimert hydrogengass-system	45
7.1	Systembeskrivelse.....	45
7.2	Termodynamiske funksjoner	49
7.2.1	Endring i stoffmengde	49
7.2.2	Endring i volum.....	49
7.2.3	Endring i indre energi	50
7.2.4	Endring i entropi	52
7.2.5	Eksergifunksjon.....	52
Kapittel 8.	Utvikling av eksergifunksjon for et hydrogen adsorpsjonssystem	54
8.1	Systembeskrivelse.....	54
8.2	Termodynamiske funksjoner	59
8.2.1	Endring i stoffmengde	59
8.2.2	Endring i volum.....	59
8.2.3	Endring i indre energi	61
8.2.4	Endring i entropi	63
8.2.5	Eksergifunksjon.....	65

Kapittel 9.	Utvikling av likninger for transient eksergianalyse av et kryo-kompresjonslagringssystem for hydrogen.....	67
9.1	Systembeskrivelse.....	67
9.2	Antagelser.....	68
9.3	Fylling av hydrogenlagringstank.....	69
9.3.1	Systembeskrivelse.....	69
9.3.2	Prosessbeskrivelse.....	69
9.3.3	Termodynamiske funksjoner.....	71
9.4	Tapping av hydrogen fra lagringstank.....	75
9.4.1	Systembeskrivelse.....	75
9.4.2	Prosessbeskrivelse.....	77
9.4.3	Termodynamiske funksjoner.....	77
Kapittel 10.	Utvikling av likninger for transient eksergianalyse av et kryo-adsorpsjonslagringssystem for hydrogen.....	80
10.1	Systembeskrivelse.....	80
10.2	Antagelser.....	81
10.3	Fylling av adsorpsjonsadsorpsjonstank.....	82
10.3.1	Systembeskrivelse.....	82
10.3.2	Prosessbeskrivelse.....	82
10.3.3	Termodynamiske funksjoner.....	84
10.4	Tapping av hydrogen i adsorpsjonsadsorpsjonstank.....	88
10.4.1	Systembeskrivelse.....	88
10.4.2	Prosessbeskrivelse.....	90
10.4.3	Termodynamiske funksjoner.....	90
Kapittel 11.	Eksergianalyser av adsorpsjonslagringssystem og konkurrerende teknologier	94
11.1	Beholderdata.....	94
11.2	Antagelser.....	98
11.3	Sammenligning av eksergiinnhold i adsorpsjonslagringstank for hydrogen med konkurrerende teknologier.....	99
11.3.1	Bakgrunn og formål.....	99
11.3.2	Resultat og diskusjon.....	100
11.4	Analyse av eksergibidrag i adsorpsjonstank og tilsvarende kompresjonslagringstank basert på oppsettet til Aleksic (2010).....	102
11.4.1	Bakgrunn og formål.....	102
11.4.2	Resultat og diskusjon.....	103
11.5	Transient eksergianalyse av fyll- og tappeprosesser til kryo-adsorpsjonslagringssystem basert på eksperimentell data.....	109
11.5.1	Bakgrunn og formål.....	109
11.5.2	Oppsett og operasjonsprosedyre.....	109
11.5.3	Rammebetingelser.....	110

11.5.4	Resultat og diskusjon.....	110
11.5.5	Teoretisk forbedring av et kry-adsorpsjonssystem	116
11.6	Hydrogen lagret i adsorpsjonssystem over tid	120
11.6.1	Bakgrunn og formål	120
11.6.2	Resultat og diskusjon.....	121
Kapittel 12.	Konklusjon og videre arbeid	125
12.1	Konklusjon	125
12.2	Anbefalinger for videre arbeid	126
Vedlegg A	Matlabfunksjoner for utregning av adsorbent mengde	128
Vedlegg B	Matlabfunksjoner for immersjons-entalpi og -entropi.....	130
Vedlegg C	Matlabfunksjoner for utregning av eksergi i adsorpsjonsbeholder	136
Vedlegg D	Matlabkode for utregning av eksergi i ALS og KLS	139
Vedlegg E og KLS	Matlabkoder for transient eksergianalyse ved fylling og tapping av ALS 145	
Vedlegg F over tid	Matlabkoder for eksergiutvikling i adsorpsjonsbeholder ved lagring 151	
Referanser		153

Figurliste

FIGUR 2.1: MASSETETTHET OG IDEELT ARBEID VED KOMPRIMERING OG FLYTENDEGJØRING AV HYDROGEN VED VARIERENDE TRYKK (KLELL, KINDERMANN OG JOGL 2007).....	7
FIGUR 2.2: SYSTEM FOR Å OPPBEVARE FLYTENDE HYDROGEN VED - 253 °C (KLELL, KINDERMANN OG JOGL 2007)	8
FIGUR 2.3: HYDROGEN LAGRINGSKAPASITET I METAL HYBRIDER, KARBON NANORØR OG DIVERSE HYDROKARBONER (WESTERWAAL OG HAIJE 2008)	10
FIGUR 2.4: ILLUSTRASJON AV ADSORPSJON AV GASSMOLEKYLER PÅ AKTIVERT KARBON (EoS 2012)	11
FIGUR 2.5: ILLUSTRERER HVORDAN HYDROGENGASSMENGDE LAGRET I ETT KOMPRIMERT OG ADSORPSJONS LAGRINGSSYSTEM VARIER MED TRYKK (ALEKSIC 2010)	12
FIGUR 2.6:STATUS TIL HYDROGENLAGRINGSTEKNOLOGIER (U.S DEPARTMENT OF ENERGY 2012)	13
FIGUR 3.1: EN FORENKLET OVERSIKT OVER DET EKSPERIMENTELLE OPPSETTET (ALEKSIC 2010).....	17
FIGUR 3.2: TEKNISK TEGNING AV LAGRINGSTANK (ALEKSIC 2010)	18
FIGUR 4.1: POTENSIELL ENERGI FOR ET ISOLERT GASSMOLEKYL I FORHOLD TIL ADSORBENTOVERFLATEN SOM EN FUNKSJON AV NORMALDISTANSEN Z MELLOM MOLEKYLET OG OVERFLATEN (PAGGIARO 2008).	20
FIGUR 4.2: VARIASJON AV POTENSIELL ENERGI U PÅ OVERFLATEN TIL ET ADSORBENT: (A) HOMOGEN OVERFLATE, (B) HOMOGEN PERIODISK VARIERENDE OVERFLATE OG (C) UREGELMESSIG OVERFLATE. GJENNOMSNIITSENERGIEN TIL GASSMOLEKYLENE ER VIST SOM EN RETT LINJE. ΔU_0 ER ADSORPSJONSENERGIEN OG ΔU ER BARRIEREPOTENSIALET MELLOM DE FORSKJELLIGE ADSORPSJONSOMRÅDENE (PAGGIARO 2008).....	20
FIGUR 4.3 ADSORPSJON PÅ EN PORØS OVERFLATE (ALEKSIC 2010).....	21
FIGUR 4.4: EKSEMPEL PÅ ISOTERM FOR FYSISORPSJON PÅ PORØSE MATERIALER (SCHÜTZ, WRACHTRUP OG RODUNER 2011).....	22
FIGUR 4.5 (A) VISER FORDELINGEN MELLOM FASTSTOFF OG GASS I GIBBS MODELL. (B) ILLUSTRERER EN REALISTISK TETTHETSPROFIL TIL EN GASS SOM FUNKSJON AV Z I TOFASESYSTEMET A, OG (C) VISER GASSENS TETTHETSPROFIL ETTER GIBBS MODELL. (PAGGIARO 2008)	23
FIGUR 4.6: HYDROGENS TETTHETSPROFIL I EN PORE. (A) VISER OVERSKUDDS MENGDE, (A+B) VISER ABSOLUTT MENGDE OG (A+B+C) VISER TOTAL MENGDE (SCHÜTZ, WRACHTRUP OG RODUNER 2011).	24
FIGUR 4.7: TYPISKE ISOTERMER FOR OVERSKUDDS, ABSOLUTT OG TOTAL ADSORPSJON (SCHÜTZ, WRACHTRUP OG RODUNER 2011)	25
FIGUR 4.8: STRUKTUREN TIL ADSORBENTEN CU-BTC (SCHÜTZ, WRACHTRUP OG RODUNER 2011)	26
FIGUR 6.1: ADSORPSJONSISOTERMER AV HYDROGEN PÅ CU-BTC, BASERT PÅ LANGMUIRS OG SIPS LIKNING SAMMENLIGNET MED MÅLEDATA FRA ARBEIDET TIL ALEKSIC (2010).....	37
FIGUR 6.2: ADSORPSJONSISOTERMER AV HYDROGEN PÅ NORIT R0.8, BASERT PÅ LANGMUIR OG SIPS LIKNING SAMMENLIGNET MED MÅLEDATA FRA DOKTORGRADSAVHANDLINGEN TIL ALEKSIC (2010)	37

FIGUR 6.3: VARIASJON I TEMPERATUR (eT) OG TRYKK (eP), VED FYLING AV TANK, NÅR FORSKJELLIGE PARAMETERER ER VARIERT MED + 20 % (JENSEN OG NÆSS 2009).....	39
FIGUR 6.4: OVERFLATEPOTENSIAL FOR ADSORPSJON AV HYDROGEN PÅ CU-BTC VED FORSKJELLIGE TEMPERATURER.....	40
FIGUR 6.5: OVERFLATEPOTENSIAL FOR ADSORPSJON AV HYDROGEN PÅ NORIT R0.8 VED FORSKJELLIGE TEMPERATURER.....	41
FIGUR 6.6: IMMERSJONSENTALPI FOR ADSORPSJON AV HYDROGEN PÅ CU-BTC VED FORSKJELLIGE TEMPERATURER.....	41
FIGUR 6.7: IMMERSJONSENTALPI FOR ADSORPSJON AV HYDROGEN PÅ NORIT R0.8 VED FORSKJELLIGE TEMPERATURER.....	42
FIGUR 6.8: IMMERSJONSENTROPI FOR ADSORPSJON AV HYDROGEN PÅ CU-BTC VED FORSKJELLIGE TEMPERATURER.....	42
FIGUR 6.9: IMMERSJONSENTROPI FOR ADSORPSJON AV HYDROGEN PÅ NORIT R0.8 VED FORSKJELLIGE TEMPERATURER.....	43
FIGUR 6.10: IMMERSJONSENTALPI FOR HYDROGEN PÅ KARBON AX-21 TM . DE SVARTE GRAFENE REPRESENTERER DATA FRA PAGGIARO (2008), OG DE BLÅ GRAFENE VISER IMMERSJONSENTALPIEN UTREGNET FRA MATLABKODE UTVIKLET I DENNE OPPGAVEN.....	44
FIGUR 7.1: VISER INITIAL OG SLUTT-TILSTAND TIL ET KOMPRIMERT HYDROGENGASS-SYSTEM.	46
FIGUR 7.2: VISER ET KOMPRIMERT HYDROGENGASS-SYSTEM SOM REAGERER MED OMGIVELSENE TIL LIKEVEKTSTILSTAND ER OPPNÅDD VIA TO STEG.....	48
FIGUR 8.1: VISER INITIAL OG SLUTT-TILSTAND TIL ET HYDROGENADSORPSJONSSYSTEM.	56
FIGUR 8.2: VISER ET HYDROGENADSORPSJONSSYSTEM SOM REAGERER MED OMGIVELSENE TIL LIKEVEKTSTILSTAND ER OPPNÅDD VIA TRE STEG	58
FIGUR 9.1: KRYO-KOMPRESJONSLAGRINGSSYSTEM FOR HYDROGEN	68
FIGUR 9.2: INITIAL OG SLUTT-TILSTAND FOR EN FYLLEPROSESS I ET KRYO-KOMPRESJONSLAGRINGSSYSTEM.....	70
FIGUR 9.3: KONTROLLVOLUM RUNDT NITROGENBADET I KOMPRESJONSLAGRINGSSYSTEMET	74
FIGUR 9.4: INITIAL OG SLUTT-TILSTAND FOR EN TAPEPROSESS TIL ET KRYO-KOMPRESJONSLAGRINGSSYSTEM	76
FIGUR 10.1: KRYO-ADSORPSJONSLAGRINGSSYSTEM FOR HYDROGEN	81
FIGUR 10.2: INITIAL OG SLUTT-TILSTAND FOR EN FYLLEPROSESS TIL ET KRYO-ADSORPSJONSLAGRINGSSYSTEM.....	83
FIGUR 10.3: INITIAL OG SLUTT-TILSTAND FOR EN TAPEPROSESS TIL ET KRYO-ADSORPSJONSLAGRINGSSYSTEM.....	89
FIGUR 11.1: EKSERGIBIDRAG OG TOTALT EKSERGI TIL EN HYDROGENADSORPSJONSBEHOLDER MED ADSORBENT NORIT R0.8 VED 77 K OG TRYKK VARIERENDE MELLOM 0-2000 kPa.....	104
FIGUR 11.2: EKSERGIBIDRAG OG TOTALT EKSERGI TIL EN HYDROGENKOMPRESJONSBEHOLDER VED 77 K OG TRYKK VARIERENDE MELLOM 0-2000 kPa	104
FIGUR 11.3: TERMOMEKANISKE EKSERGIBIDRAG I ADSORPSJONSBEHOLDER MED ADSORBENT NORIT R0.8 VED 77 K OG TRYKK VARIERENDE MELLOM 0-2000 kPa.....	106
FIGUR 11.4: FIGUREN VISER TOTAL MENGDE, ADSORBENT MENGDE OG GASSMENGDE TIL EN ADSORPSJONSBEHOLDER MED ADSORBENT NORIT R0.8 OG MENGDE HYDROGENGASS OG	

KOMPRESJONSLAGRINGSBEHOLDER VED 77 K OG TRYKK VARIERENDE MELLOM 0-2000 kPA	107
FIGUR 11.5: TOTAL EKSERGI DELT PÅ SYSTEMETS YTRE VOLUM TIL ADSORPSJONSBEHOLDER MED ADSORBENT NORIT R0.8, CU-BTC OG KOMPRESJONSLAGRINGSBEHOLDER VED 77 K, 97 K OG TRYKK VARIERENDE MELLOM 0-2000 kPA	108
FIGUR 11.6: TOTAL EKSERGI DELT PÅ SYSTEMETS MASSE TIL ADSORPSJONSBEHOLDER MED ADSORBENT NORIT R0.8, CU-BTC OG OG KOMPRESJONSLAGRINGSBEHOLDER VED 77 K, 97 K OG TRYKK VARIERENDE MELLOM 0-2000 kPA	108
FIGUR 11.7: EKSERGISTRØMMER, -NEDBRYTNING OG -TAP I FYLLEPROSESSEN TIL ET HYDROGEN KRYO- ADSORPSJONSLAGRINGSSYSTEM BASERT PÅ EKSPERIMENTELLE DATA FRA ALEKSIC (2010), HVOR NORIT R0.8 ER BENYTTET SOM ADSORBENT. VARME OVERFØRT FRA ADSORPSJONSBEHOLDEREN I PROSESSEN ER.....	111
FIGUR 11.8: EKSERGI-STRØMMER, -NEDBRYTNING OG -TAP I TAPPEPROSESS TIL ET HYDROGEN KRYO- ADSORPSJONSLAGRINGSSYSTEM BASERT PÅ EKSPERIMENTELLE DATA FRA ALEKSIC (2010), HVOR NORIT R0.8 ER BENYTTET SOM ADSORBENT. VARME OVERFØRT TIL ADSORPSJONSBEHOLDEREN I PROSESSEN ER 74 kJ	115
FIGUR 11.9: EKSERGISTRØMMER I ET KRY-ADSORPSJONSLAGRINGSSYSTEM VED FYLLE- OG TAPPESYKLUS.....	117
FIGUR 11.10: EKSERGISTRØMMER I ET KRY-KOMPRESJONSLAGRINGSSYSTEM VED FYLLE- OG TAPPESYKLUS	118
FIGUR 11.11: BIDRAG FRA HVER DEL TIL DEN TOTALE ENERGIEN SOM SKAL FJERNES FRA ADSORPSJONSBEHOLDEREN UNDER FYLLING TIL 3 MPa SOM EN FUNKSJON AV BEHOLDERENS OPPRINNELIGE TEMPERATUR. DEN ENDELIGE TEMPERATUREN ER ALLTID 80 K OG BEHOLDEREN BLIR FYLT MED HYDROGEN VED 80 K (PAGGIARO 2008).....	119
FIGUR 11.12: UTVIKLING AV KJEMISK EKSERGINIVÅ I FORSKJELLIGE HYDROGENLAGRINGSBEHOLDERE OVER TID.....	122
FIGUR 11.13: UTVIKLING AV TERMOMEKANISK EKSERGINIVÅ I FORSKJELLIGE HYDROGENLAGRINGSBEHOLDERE OVER TID.....	123

Tabell-liste

TABELL 2.1: SAMMENLIGNING AV HYDROGENLAGRINSTEKNOLOGIER BASERT PÅ FORSKJELLIGE KRITERIER (ALEKSIC 2010)	15
TABELL 6.1: TILPASSEDE KONSTANTER TIL LANGMUIR OG SIPS LIKNING FOR NORIT R0.8 OG CU-BTC I TEMPERATUROMRÅDET 77 - 120 K	38
TABELL 11.1: EGENSKAPER TIL BEHOLDERE BENYTTET I ANALYSE	95
TABELL 11.2: ADSORBENTEGENSKAPER. *HENTET FRA ARBEIDET TIL ALEKSIC (2010), **ANTATT VERDI AV SCHLEMMINGER (2012), ***GJENNOMSNITTLIG SPESIFIKK VARMEKAPASITET I TEMPERATUROMRÅDET 80-300 K, HENTET FRA ARBEIDET TIL MOHN (2012)	97
TABELL 11.3: EKSERGIINNHOOLD I UTVALGTE KRYO-LAGRINGSTANKER FOR HYDROGEN SAMMENLIGNET MED OKTAN I BENSINTANK	100

Nomenklatur

Romerske symboler

ΔT_0	[-]	Konstant i Sips likning
ΔU_0	[J]	Forskjellen i energi fra adsorbert gass (i likevektposisjon) til bulk-gassens gjennomsnittsenergi
ΔV_0	[J]	Barrierepotensialet mellom forskjellige adsorpsjonsområder
ΔH^{imm}	[J]	Immersjonsentalpi
ΔH^{imm}	[J]	Immersjonsentropi
A	[m ²]	Areal
C _p	[J/K·g]	Masseintensiv varmekapasitet
D	[m]	Tykkelse på grenseflaten mellom adsorbertfase og gassfase
E _a	[J/g]	Adsorpsjonsvarme
e ^{ch}	[J/g]	Masseintensiv kjemisk eksergi
E _x	[J]	Eksergi
E _{xd}	[J]	Ekserginedbrytning (eng.: exergy destruction)
E _{xd varme}	[J]	Ekserginedbrytning grunnet temperaturgradienter
E _{xd ventil}	[J]	Ekserginedbrytning i ventil
e _{xf}	[J/g]	Masseintensiv strømningseksergi (eng.: flow exergy)
f	[Pa]	Fugasitet
H	[J]	Entalpi
h	[J/g]	Masseintensiv entalpi
h _{fg}	[J/g]	Masseintensiv fordampningsentalpi
K	[1/Pa]	Langmuirs konstant
K ₀	[1/Pa]	Tiltrekningskonstant utviklet av Langmuir
n	[mol]	Mengde
n	[-]	EkspONENT i Sips likning
n ₀	[-]	n ₀ er parameter n i Sips likning ved referansetemperatur T ₀

P	[Pa]	Trykk
P_0	[Pa]	Kritisk trykk
q	[g]	Adsorbent mengde
Q	[J]	Varme
q_{sat}	[g]	Maksimum adsorbent mengde som samsvarer med et komplett dekket enkeltlag med adsorbent fase
q_{st}	[J/mol]	Isosterisk varme ved adsorpsjon (eng.: isosteric heat of adsorption)
R	[J/g K]	Gasskonstanten
S	[J/K]	Entropi
s	[J/K·g]	Masseintensiv entropi
T	[K]	Temperatur
T_0	[K]	Referansetemperatur i Sips likning
T_b	[K]	Temperatur på kontrollgrensen hvor b står for border
U	[J]	Indre energi
u	[J/g]	Masseintensiv indre energi
V	[m ³]	Volum
$V_{\text{adsorbent}}$	[m ³]	Adsorbentens volum
V_{hulrom}	[m ³]	Hulromvolum mellom og inne i adsorbent i beholder (eng.: void volum)
y_i^e	[-]	Molfraksjon til komponent i i omgivelsene
y_i	[-]	Molfraksjon til komponent i
z	[m]	Koordinatakse

Greske symboler

ρ	[g/m ³]	Tetthet
Φ	[J]	Overflatepotensial til adsorbent
α	[-]	Konstant i Sips likning
μ^s	[J/g]	Masseintensiv kjemisk potensial for adsorbent
μ_{st}^s	[J/g]	Masseintensiv kjemisk potensial for adsorbent ved ren standardtilstand
ε	[-]	Porøsitet i adsorbent

ε_μ	[-]	Mikroørøstet i adsorbent
Δ	[-]	Endring

Hevede symboler

*	Egenskap ved vakuum
a	Adsorbent fase
cv	Kontrollvolum (eng.: control volume)
e	Gibbs overskuddsmengde i adsorbent fase (eng.: excess amount)
g	Gassfase
N ₂ bad	Kontrollvolumet rundt nitrogenbadet
R	Residualfunksjon
s	Faststoff (eng.: solid fase)
sa	Faststoff adsorbent (eng.: solid adsorbent)
sc	Faststoff i beholdermaterialet (eng.: solid cylinder)

Nedsenkede symboler

avkok	Mengde avkok
env	Tilstand til omgivelser (eng.: environment)
fin	Likevektstilstand med omgivelsene
ini	Initial tilstand
inn	Mengde som kommer inn i kontrollvolumet
ref	Referansetilstand
surr	Tilstand til nære omgivelser (eng.: surroundings)
ut	Mengde som kommer ut av kontrollvolumet

Notasjon over egenskap

$\hat{}$	/mol	Molar egenskap (Eksempel: \hat{C}_p har benevning [J/mol K])
---------------------	------	--

~ /g Egenskapen per masseenhet av adsorbent (Eksempel: \tilde{m} har benevning
adsorbent [g/g adsorbent])

Akronymer

AC	Aktivert karbon (eng.: activated carbon)
AH ₂	Adsorbent hydrogen
ALS	Adsorpsjonslagringssystem
AX-21	Èn type aktivert karbon
C ₈ H ₁₈	Oktan
Cu-BTC	Èn type metall-organisk rammeverk. Det hele fulle engelske navnet er copper-benzene-1,3,5-tricarboxylate
EIHP	European Integrated Hydrogen Project
FH ₂	Flytende hydrogen
H ₂	Hydrogen
H ₂ O	Vann
KH ₂	Komprimert hydrogen
KLS	Kompresjonslagringssystem
LHV	Nedre brennverdi (eng.: Lower heating value)
MLVSI	Flerlags vakuumsuperisolasjon (eng.: multilayer vacuum superinsulation)
MOF	Metall-organisk rammeverk (eng.: metal-organic framework)
N ₂	Nitrogen
NORIT R.08	Èn type aktivert karbon
NTNU	Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
O ₂	Oksygen
PSA	Pressure Swing Adsorption
SSA	Spesific surface area
U.S DoE	United States Department of Energy
Vekt %	Vektprosent av forholdet mellom lagret gass og systemets totale masse

Kapittel 1. Introduksjon

1.1 Motivasjon for bruk av hydrogen som energibærer

Verdens økende energibehov kombinert med begrensede ressurser av fossilt brensel krever en endring til nye energikilder og energibærere. Her er hydrogen en meget lovende kandidat. Hydrogen er ikke en energikilde, men et energilagingsmedium, altså en energibærer. Hydrogen finnes ikke naturlig i naturen¹ og må derfor i motsetning til hydrokarboner produseres eller «lades opp». Hydrogen kan benyttes enten i en forbrenningsmotor eller mer effektivt i en brenselcelle med H₂O som eneste utslippsstoff².

Hydrogen kan benyttes som energibærer i blant annet transportsektoren og som energilager for væravhengig energiproduksjon som vind, sol, bølger med mer. Hydrogen er spesielt godt egnet i mange sektorer grunnet dens høye energitetthet. Den inneholder nesten tre ganger så mye energi som bensin på massebasis, hvor hydrogen har omtrent 120 MJ/kg mot bensins 44,4 MJ/kg. Når det kommer til energitetthet på volumetrisk basis, er situasjonen omvendt. Flytende hydrogen har 8,4-10,4³ MJ/liter mens bensin har omtrent 31,1 MJ/liter (Thomas 2000). Det er derfor av stor viktighet at hydrogen gassen blir prosessert på noen måte for å øke energi per volumforhold hvis hydrogen skal benyttes i transportsektoren eller lignende sektorer hvor den volumetriske tettheten er viktig. For utstrakte bruk av hydrogen som drivstoff i slike sektorer er det mange krav som må oppfylles. Som allerede nevnt bør den volumetriske energitettheten økes. Videre ønskes lav vekt, liten størrelse, enkel håndtering, rask tanking og høye sikkerhetsstandarder.

1.2 Motivasjon for adsorpsjon som lagringsteknologi

Hydrogen som energibærer er i sin spede begynnelse og er i hovedsak benyttet i forsøkssammenheng, med to alternative lagringssystemer. Den første er komprimert hydrogen, som er lagret i høytrykksbeholdere, i hovedsak 30 og 70 MPa ved romtemperatur. Det høye trykket krever spesialbygde gassbeholdere og et varmestyringssystem for kontrollering av varmen som blir utviklet ved fylling. Den andre metoden er flytende hydrogen ved en temperatur på -253 °C som krever et meget godt isolasjonssystem. To ulemper ved denne lagringmetoden er at energien som er nødvendig for flytendegjøringsprosessen tilsvarer omtrent en tredjedel av

¹ Det finnes noen unntak blant annet kan hydrogen forekomme i naturgass med en fraksjon på 0,01 % (Schlemminger 2012)

² Hvis det derimot brennes i en forbrenningsmotor kan nitrogenoksider (NO_x) dannes på grunn av den høye temperaturen i forbrenningskammeret. Dette kan forminskes ved å øke luft/brensel forholdet (Klell, Kindermann og Jøgl 2007).

³ Den høyere verdien refererer til hydrogens tetthet på trippelpunktet.

energiinnholdet til hydrogen. Videre må tanken ha et åpent system for å unngå overtrykk, noe som gir et avkok på cirka 0,3 -1 % per dag (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011). Sett i lys av dette er det ønskelig å utvikle bedre og mer energieffektive lagringssystemer. Derfor er mye arbeid rettet mot å utvikle et lagringssystem for hydrogen som verken trenger det høye trykket på 70 MPa eller den lave temperaturen på -253 °C.

Et alternativ til disse systemene er lagring av hydrogen i faste stoffer. Hydrogen og faststoff kan interagere til en sterk kjemisk binding i form av metallhydrid, komplekse hydrid, eller ved en svak fysisk adsorpsjon også kalt fysisorpsjon. Fysisorpsjon er en adsorpsjonsprosess som ikke medfører en kjemisk reaksjon i gassen. Denne lagringsmetoden viser seg å ha potensiale for større volumetrisk tetthet enn komprimert gass og er derfor av interesse. En oppsummering av potensialene til disse teknologiene er gjort i Kapittel 2.

For fysisorpsjon er bindingskreftene typisk rundt noen få kJ/mol. Derfor er det ikke mulig å lagre store mengder hydrogen ved romtemperatur ettersom bindingskreftene ikke er sterke nok (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011). På den andre siden er den lave bindingsenergien ønsket av følgende to grunner. Under adsorpsjonsprosessen frigjøres varme som er i størrelsesorden med denne bindingsenergien. Frigjøringsvarmen fører til minsket lagringskapasitet ved fylling ettersom gassen da utvider seg, med mindre varmen effektivt blir fraktet ut av beholderen under prosessen. Mindre bindingskrefter stiller derfor mindre krav til dette varmereguleringssystemet. I tillegg ved desorpsjon, må energi tilsvarende adsorpsjonsenergien tilføres for å frigi hydrogengass. Ved denne prosessen er det energisparende med lav adsorpsjonsenergi.

Som nevnt er adsorpsjonsopptaket lavt ved moderate temperatur og det er ikke rapportert opptak av hydrogen i karbonmaterialer eller metall-organiske rammeverk som overstiger 2 vekt% ved omgivelsestemperatur. Derfor opereres adsorpsjonslagringssystemer ved lave temperaturer, ofte på 77 K, ettersom flytende nitrogen er relativt billig og teknisk håndterlig. Lavere temperaturer nærmere hydrogens flytepunkt vil øke hydrogenopptaket ytterligere (Aleksic 2010).

Adsorpsjonsvarmen og mengden av hydrogen som kan adsorberes er sterkt avhengig av hvilket fastmateriale som blir benyttet som adsorbent. Karbonmaterialer og en ny type materiale kalt metall-organisk rammeverk (MOF fra eng.: metall-organic framework) har spesielt høyt potensiale. Disse porøse materialene har ekstremt stort overflateareal samt en god rammeverkstruktur (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011). Dagens maksimale hydrogenopptak i disse materialene er rapportert til å være 5,8 vekt% på karbonmaterialer og 7,5 vekt% på MOF ved 77 K (Aleksic 2010).

Ved Institutt for energi- og prosessteknikk på NTNU foregår forskning på adsorpsjonsprosesser i form av doktoravhandlinger og masteroppgaver. Denne masteroppgaven skal benytte seg av resultater fra disse arbeidene. Dette gjelder da i hovedsak doktoravhandlingen til Aleksic (2010). Resultater fra denne doktoravhandlingen vil bli brukt som utgangspunkt for eksergianalyser og utvikling av termodynamiske funksjoner for adsorpsjonssystem.

1.3 Motivasjon for utledning av termodynamiske balanser

Termodynamikk for adsorpsjon er under utvikling og det er enda ikke enighet i adsorpsjonsmiljøet om hvilke definisjoner som skal benyttes for viktige variabler som entalpi- og entropiforandring ved en adsorpsjonsprosess (Myers 2004). Oppslutningen er størst rundt konseptene tilhørende overflatetermodynamikk og løsningsstermodynamikk. Av disse to er bruken av definisjonene fra overflatetermodynamikk mest utbredt (Paggiaro 2008), og benyttet av blant annet veileder i prosjektet, Schlemminger. Nevnte veileder foreslo imidlertid at forfatter skulle benytte og utforske konseptene fra løsningsstermodynamikk. Dette er utført i studiet, og funksjoner for entalpi og entropiforandring ved adsorpsjon er foreslått for utvalgte adsorbenter.

Hovedmålet for hydrogenlagringsforskergruppen ved NTNU er å utvikle et verifisert matematisk verktøy som kan forutsi transient termisk oppførsel i et hydrogen kryo-adsorpsjonslagringssystem i reell drift med forskjellige lagringsbeholdergeometrier og adsorbenter. En slik modell kan benyttes i de innledende utviklingsfasene av et hydrogen kryo-adsorpsjonslagringssystem til å evaluere ulike geometrier og konsepter (Aleksic 2010). Et slikt verktøy ville kunne:

- Foreslå forbedringer av utformingen av kryo-adsorpsjonstanker og fyll- og tappeoperasjoner for å minimere tap i lagringskapasitet ved fylling og tap i residualhydrogen ved tapping
- Karakterisere relevante adsorbentegenskaper som må forstås i utviklingen av fremtidige adsorbenter
- Evaluere tilpasningsmuligheter for kryo-adsorpsjonslagringssystem for andre adsorbentklasser

Adsorpsjonsentalpien har en betydelig innflytelse på resultatet i slike transiente analyser (Aleksic 2010) (Jensen og Næss 2009). En alternativ adsorpsjonsentalpifunksjon enn den som tradisjonelt blir benyttet ved instituttet for energi og prosesseteknikk på NTNU blir presentert i denne oppgaven. Denne funksjonen kan potensielt bidra til en mer presis adsorpsjonsentalpifunksjon og dermed mer presise resultater ved transient analyse av et hydrogen kryo-adsorpsjonslagringssystem. Sammenligning av disse metodene er ikke formålet med dette studiet, men foreslås som videre arbeid.

1.4 Motivasjon for eksergianalyse

Videre er det et ønske om å utføre eksergianalyse av adsorpsjon og desorpsjon. Eksergi er definert som maksimum teoretisk arbeid som kan utføres ved å la et system reagere med omgivelsene til likevekt er oppnådd (Moran og Shapiro 2006). Resultater fra doktoravhandlingen til Aleksic (2010) vil

bli benyttet som grunnlag for analysene. Disse resultatene inneholder eksperimentell data om temperatur-, trykk- og masseutvikling ved fylling og tapping av et kryo-adsorpsjonslagringssystem.

Forfatteren kjenner ikke til eksisterende eksergianalyser av hydrogenlagring ved adsorpsjon. Det er derimot utført eksergianalyser innenfor adsorpsjonsfeltet "svingende trykk adsorpsjon" (PSA, eng.: pressure swing adsorption).

Banerjee et al. (1992) (1990) utførte litteraturens første eksergianalysen av PSA prosesser (Kearns og Webley 2004). De utførte analysen av en PSA kolonne som en "svart boks"-seperasjonsenhet over en fullstendig syklus. Dette er antageligvis grunnet mangel på kunnskap om ikke-strømmende eksergifunksjon for et gas/adsorbat/faststoff-system. Denne "svart boks" metoden gir mangelfull informasjon ettersom den samler alle ekserginedbrytningsleddene i hele syklusen sammen til et ledd. Dette gjør det umulig å vite hvor i syklusen ekserginedbrytning foregår og i hvilken størrelsesorden. Det gjør det dermed også vanskelig å foreta tiltak for å minimere ekserginedbrytningen i syklusen (Kearns og Webley 2004).

På bakgrunn av dette behovet utviklet Kearns og Webley (2004) en ikke-strømmende eksergifunksjon for et gas/adsorbat/faststoff-system i en tank. Dette er de to eneste eksergianalysene i litteraturen gjort på PSA-systemer i følge rapporten til Kearns og Webley (2004), og det er ikke utført eksergianalyse av hydrogen adsorpsjonssystemer tidligere i litteraturen. Utledning av eksergibalanse for adsorpsjonssystemer for hydrogen er derfor ønskelig, og er utført i denne masteroppgaven.

Den ikke-strømmende eksergianalysen utviklet av Kearns og Webley (2004) er benyttet som inspirasjon for utviklingen av en eksergifunksjon for et adsorpsjonssystem for hydrogen ettersom systemene har mange likhetstrekk.

Eksergifunksjonen utviklet i denne oppgaven vil bli brukt til å analysere fyller-, tappe- og lagreprosesser ved kryo-adsorpsjonslagringssystem, med målsetting å bidra til en økt forståelse for slike systemer.

1.5 Målsetning og organisering av oppgaven

I denne oppgaven vil teknologien for lagring av hydrogen ved kryo-adsorpsjon av hydrogen bli utforsket, med tilhørende termodynamiske likninger for masse-, energi- og eksergibalanser.

Adsorpsjonssystem ønskes brukt i kjøretøy, og U.S DoE har satt delmål for 2015 for hydrogenlagringsteknologier i kjøretøy, som systemet vil bli mål opp mot.

Fokuset i oppgaven er spesielt rettet mot å utvikle eksergilikninger for et hydrogenadsorpsjonssystem. Liknende analyser er ikke å finne i den åpne litteraturen, men det er gjort to tidligere eksergianalyser på PSA-systemer og disse vil bli brukt som inspirasjon. Det er i denne oppgaven også utledet eksergilikninger for et kryo-kompresjonssystem. Kryo-kompresjonssystemet kan operere ved tilsvarende trykk og temperatur som adsorpsjonssystemet og benyttes som sammenligningsgrunnlag. Kompresjonssystemer er kjent teknologi. Utledning av dens eksergilikninger vil derfor gjøres først, etterfulgt av utvikling av likningene til

adsorpsjonssystemet. Denne rekkefølgen er antatt å være mer bekvem for leser. Først å bli introdusert til et kjent system for å bli vant til blant annet notasjon benyttet i denne oppgaven, deretter å bli presentert for adsorpsjonssystemets likninger, som har slående likheter med kompresjonssystemet med sine unike ledd som vil være enklere å få med seg.

Det er ønsket at eksergianalysene skal basere seg på resultater fra eksperimenter utført på instituttet, hvor hovedbidraget er fra arbeidet til Aleksic (2010). Aleksic utførte eksperimenter ved tapping og fylling av adsorpsjonsbeholdere. Disse eksperimentelle dataene vil bli benyttet som inndata i eksergianalyse av prosessene. Det er imidlertid ikke utført eksperimenter på instituttet for hydrogenlagring over tid, i adsorpsjonsbeholdere. Data for dette er derfor hentet fra arbeidet til Paggiaro (2008). Prosessene ønskes analysert med eksergianalyse for å finne forbedringspotensial til oppsettet til Aleksic (2010), og fordeler og ulemper med adsorpsjonssystem generelt. I analysen er det sammenlignet med lagringssystemene med størst potensial til å oppfylle delmålene til U.S. DoE for 2015: lagring som flytende hydrogen og kryo-komprimert hydrogen. Mens det i to av analysene, kun er sammenlignet med kryo-komprimert hydrogen ettersom denne teknologien kan operere i tilsvarende beholder med tilsvarende trykk og temperatur som adsorpsjonssystemet for rettfærdig sammenligningsgrunnlag.

Denne masteroppgaven er oppdelt på følgende måte:

Kapittel 2 inneholder bakgrunnsinformasjon om de mest relevante hydrogenlagringsteknologiene. Kapittel 3 beskriver adsorpsjonslagringsarbeid utført ved institutt for energi og prosessteknikk på NTNU. Kapittel 4 presenterer adsorpsjonsteori og kapittel 5 beskriver termodynamikk for adsorpsjon- og desorpsjonsprosesser. Videre er Kapittel 6 dedikert til adsorpsjonstermodynamiske egenskaper for adsorbentene benyttet i eksperimentene til Aleksic (2010).

I de neste fire kapitlene blir det utviklet likninger for utregning av eksergi i et adsorpsjonssystem og kompresjonssystem. I kapittel 7 blir det utledet en generell eksergifunksjon for et kompresjonslagringssystem, deretter blir det i kapittel 8 utviklet en tilsvarende generell eksergifunksjon for et adsorpsjonslagringssystem. I kapittel 9 blir det utledet nødvendige masse-, energi- og eksergibalanser til analyse av tappe- og fyllprosesser til et kompresjonslagringssystem. Deretter blir det i kapittel 10 utledet tilsvarende likninger for et adsorpsjonslagringssystem.

Samtlige analyser med resultater og tilhørende diskusjon blir utført i kapittel 11.

Konklusjonene og ønskelig videre arbeid, på basis av denne masteroppgaven, er oppsummert i kapittel 12.

Kapittel 2. Hydrogenlagringsteknologier

Lagringen av hydrogen er et utfordrende problem som går på tvers av produksjon, leveranse og sluttbruk-applikasjoner for hydrogen som en energibærer. Lagring er en nøkkelteknologi for realiseringen av en hydrogendrevet økonomi. Hydrogen kan lagres i gassform som komprimert gass, som en væske ved 20 K eller også i faste medier. Av disse metodene er de to førstnevnte nokså etablerte teknologier med tilhørende etablerte begrensninger hvorav den viktigste er deres energikrevende karakter (Tzimas, et al. 2003). Lagring av hydrogen i faste stoffer er fortsatt i sin spede begynnelse, men det virker som et attraktivt alternativ. Dette er spesielt på grunn av dens økte sikkerhet og volumetriske energitetthet. Likevel, har denne metoden ulemper i form av økt vekt og varmestyring (Tzimas, et al. 2003).

Intensiv forskning pågår for å overvinne begrensningene i eksisterende hydrogenlagrings teknologier og for å utvikle gode løsninger med tanke på effektivitet og sikkerhet. Dette kapitlet gir en kortfattet oppsummering av dagens hydrogenlagrings teknologier.

2.1 Hydrogen lagret som komprimert gass

Dette er i dag en av de enkleste, mest vanlige og effektiv lagrings teknologier i bruk. Høytrykks hydrogen er lagret i tykkveggede gassbeholdere som er laget av materialer med høy styrke for å sikre holdbarhet. Designet av beholderen er basert på klassiske ingeniør tilnærminger, og er ennå ikke optimalisert: tankene er faktisk overdimensjonert, det er ineffektiv bruk av materialet og en heller dårlig vurdering av beholderens levetid (Tzimas, et al. 2003). Vekten til en slike hydrogenlagrings tanker veier typisk mellom 20 til 30 kg/kg lagret hydrogen (Klell, Kindermann og Jogl 2007).

European Integrated Hydrogen Project (EIHP) er ledende i utviklingen av globale regulerende standarder for testing og sertifisering av hydrogen infrastrukturkomponenter og systemer. I følge EIHP (2012) kan hydrogenlagringstanker klassifiseres i fire kategorier:

1. *Metall beholdere*
2. *Bærende metall liner innpakket i harpiksimprignert kontinuerlig filament*
3. *Ikke-bærende metall liner innpakket i harpiksimprignert kontinuerlig filament*
4. *Ikke-bærende ikke-metall liner innpakket i harpiksimprignert kontinuerlig filament*

Den mest avanserte lettvekt lagringssystemet for komprimert gass er type 3 eller type 4.

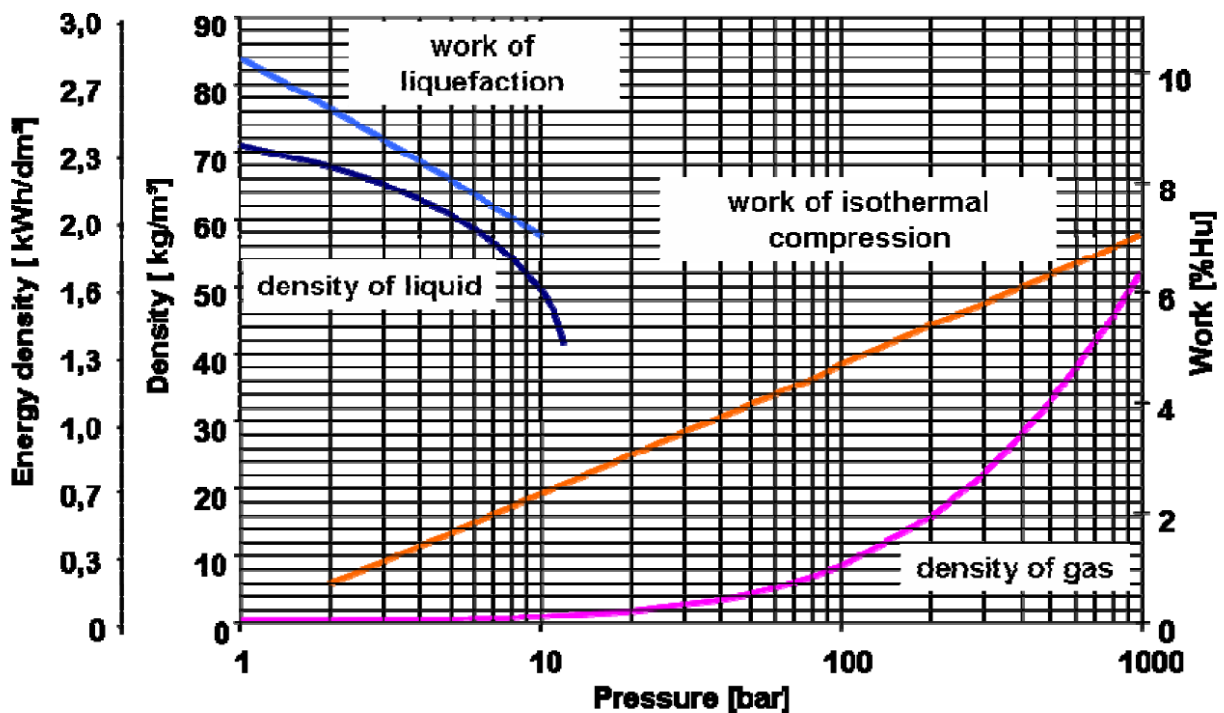
Det er disse trykkbeholdertypene som tiltrekker seg det meste av interessen fra det vitenskapelige samfunn. Deres struktur er basert på to grunnleggende komponenter: lineren, som i hovedsak er

en barriere for diffundering av hydrogen og komposittstrukturen som sikrer tankens mekaniske integritet. Videre forskning er rettet mot utvikling av nye metoder for pålitelighet design og sikkerhet av hydrogen høytrykkslagringsystemer. Spesielt er innsatsen konsentrert rundt en evolusjon av disse teknikkene. Det vil si mot tanker med komplekse former, optimal bruk av materialer og med et høyt sikkerhetsnivå (Tzimas, et al. 2003).

For å gi noen eksempler på utviklede beholdere på markedet og deres kapasitet så benytter blant annet Toyota, Honda, Nissan og Suzuki gassbeholdere som klarer 350 bar utviklet av Dynetek Industries Ltd. og Quantum Technologies. Dynetek Industries har også utviklet høytrykks sylindere som er testet med opp til 825 bar. Dette er sylindere for stasjonære applikasjoner (Tzimas, et al. 2003).

Som diskutert i innledningen er det av stor viktighet å øke den volumetriske energitettheten til hydrogen i form av en lagringsmetode. Figur 2.1 viser tettheten og ideelt arbeid for kompresjon og flytendegjøring av hydrogen mot trykk i beholderen. Hvor det ideelle arbeidet er vist som prosent av nedre brennverdi. Fra denne grafen ser vi at den tettheten for flytende hydrogen er høyere enn for komprimert hydrogen gass, og at tettheten til komprimert gass øker betraktelig når trykket nærmer seg 1000 bar.

Det reelle arbeidet for å komprimere gassen er naturligvis større enn ved en teoretisk isothermisk kompresjon, og er ofte dobbelt så stort. Ved 700 bar er den gravimetrisk tettheten på 40 kg/m³ og kompresjonsarbeidet på rundt 15 % av nedre brennverdi (Klell, Kindermann og Jögl 2007).

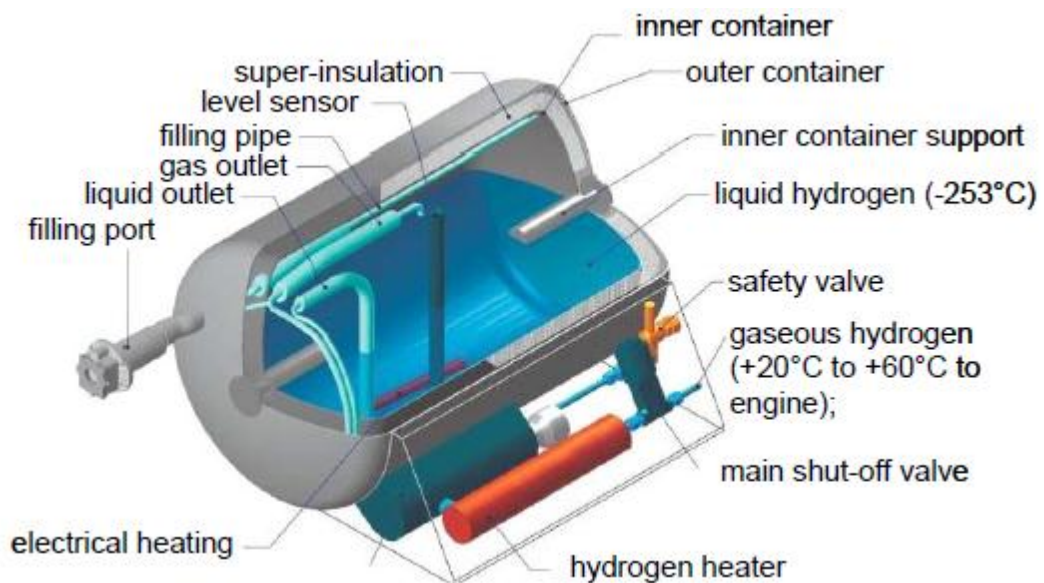


Figur 2.1: Massetetthet og ideelt arbeid ved komprimering og flytendegjøring av hydrogen ved varierende trykk (Klell, Kindermann og Jögl 2007)

2.2 Hydrogen lagret som væskeform

Relativt høy volumetrisk lagringskapasitet kan oppnås med flytende hydrogen ($50\text{--}70\text{ kg/m}^3$). Men dens veldig lave kokepunkt på -253 °C gjør flytendegjørings prosessen kompleks og energikrevende (mellom 20 % til 30 % av nedre brennverdi) (Klell, Kindermann og Jøgl 2007).

Lagring av flytende hydrogen er teknisk utfordrende. Ekstremt godt isolerte tanker blir brukt, som består av en indre tank og en ytre beholder med isolerende vakuum mellom. Figur 2.2 viser et eksempel på en slik beholder. Det evakuerte rommet mellom tankene er fylt med flerlags superisolasjon, bestående av aluminiumsfolie med glassfiber matter mellom hvert lag. Til tross for god isolering vil varmeoverføring fra omgivelsen være uunngåelig, og hydrogen vil fordampe i tanken som vil føre til høyere trykk og temperatur. Flytende hydrogen beholdere må derfor alltid være utstyrt med et egnet trykkavlastningssystem og sikkerhetsventil. Denne fordampede hydrogengassen representerer i tillegg en sikkerhetsrisiko grunnet dens ekstremt brennbare natur. katalytisk forbrenning, utvanning av gassen eller alternative forbruk er vanlige måter å behandle dette problemet på. Fordampnings tap på dagens tankinstallasjoner er et sted mellom 0,3 % og 3 % per dag, der større tankanlegg har fordelene av et lavere flate/volumforhold. Dagens flytende hydrogen lagrings systemer har en vekt på omtrent 20 kg/kg lagret hydrogen (Klell, Kindermann og Jøgl 2007).



Figur 2.2: System for å oppbevare flytende hydrogen ved -253 °C (Klell, Kindermann og Jøgl 2007)

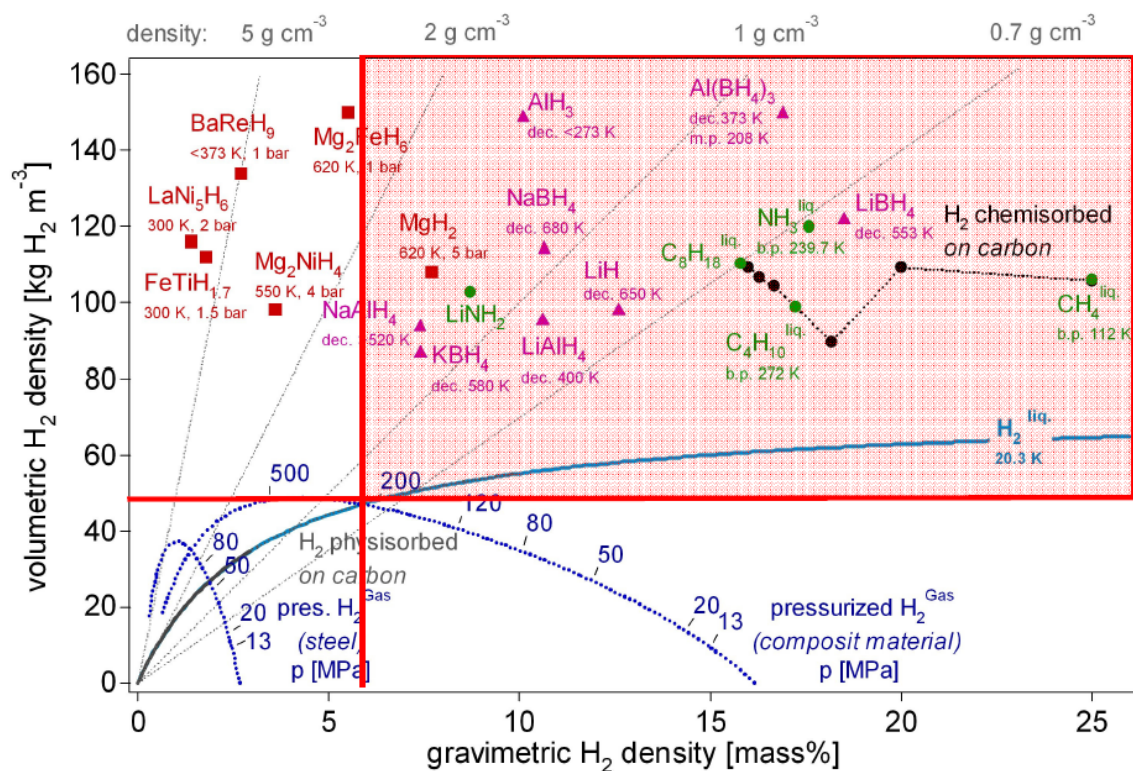
2.3 Hydrogen lagret i metall hydrider

Metallhydrider er basert på metalliske legeringer og de fungerer som en svamp som absorberer hydrogen gass. Gjennom en kjemisk reaksjon blir metallhydrogen forbindelser dannet. Prosessen skjer ved høyere trykk og varme frigjøres. Prosessen kan reverseres og hydrogen slippes ut når materialet blir varmet opp og trykket i tanken reduseres. De valgte metallegeringene er optimalisert med tanke på både system vekt og temperaturen der hydrogen kan gjenopprettes. Når hydrogen skal brukes, frigjøres det fra hydridet ved en viss temperatur og trykk. Denne prosessen kan gjentas mange ganger uten tap av lagringskapasitet (Tzimas, et al. 2003).

Siden det er store energitap i forbindelse med komprimering og flytendegjøing av hydrogen er lagring av hydrogen i faste materialer, i prinsippet et godt alternativ, også med tanke på at den er en trygg og effektiv lagringsmetode. Det er imidlertid behov for mer forståelse for mekanismene og termodynamikken rundt hydrid dannelsen fra hydrogen gass. Videre har det vist seg å være utfordrende å få god ytelse i hydridene, særlig med tanke på å vise høy kapasitet og reversibilitet ved temperaturer og trykk relativt nært omgivelsestrykk som 270-360 K og 1-10 bar) (Tzimas, et al. 2003).

Ved dannelse av hydrider frigjøres store mengder med energi, og tilsvarende energimengde er nødvendig for å frigjøre hydrogen lagret. Lavtemperatur og høytemperatur hydrider har absorpsjonsvarme på forholdsvis 12-15 MJ/kg H₂ og 25-35 MJ/Kg H₂, og en typisk hydrogenlagringstank bør ha en kapasitet på 5 kg. Dette gjør fylling av hydrogen ekstremt vanskelig grunnet krav om store mengder varmetransport. Ved tapping av tanken må varme tilføres, dette er derimot over et større tidsrom slik at overskuddsvarme fra motoren kan samles opp og benyttes (Paggiaro 2008).

Figur 2.3 viser volumetrisk og gravimetrisk tetthet av noen utvalgte hydrider. Hvor Mg₂FeH₆ er hydridet med den høyeste kjente volumetriske tettheten av hydrogen med 150 kg/m³, som er mer en dobbelt av flytende hydrogen. BaReH₉ har det største hydrogenatom/metallatom forholdet på 4,5. LiBH₄ har den høyeste gravimetriske hydrogentettheten på 18 vekt%. Videre er høytrykklagret hydrogen vist for en stålsylinder ($\sigma_v = 460$ MPa, tetthet = 6500 kg/m³) og en hypotetisk komposittmateriasylinder ($\sigma_v = 1500$ MPa, tetthet = 3000 kg/m³). Lagring i hydrider bør gi bedre volumetrisk og gravimetrisk tetthet enn lagring som komprimert gass og væske. Det interessante området for hydrider er derfor øverst til høyre i Figur 2.3, vist i rødt (Westerwaal og Haije 2008).



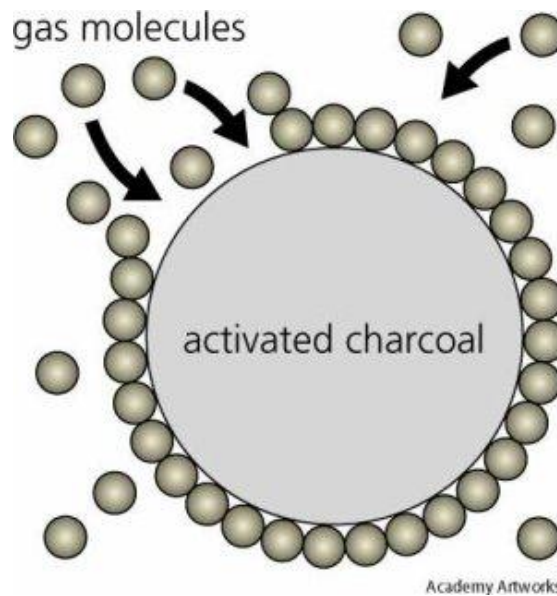
Figur 2.3: hydrogen lagringskapasitet i metal hydrider, karbon nanorør og diverse hydrokarboner (Westerwaal og Haije 2008)

Metallhydrider er foreslått for bruk i kjøretøy men størrelsen på absorpsjonsvarmen vil antageligvis hindre anvendelse av teknologien (Paggiaro 2008).

2.4 Adsorpsjonslagret hydrogen

Fysisk adsorpsjon kan best beskrives som en prosess med anrikning av molekyler i kontaktflaten mellom overflaten til et faststoff og en adsorbat (væske eller gass) (Hynek, Fuller og Bentley 1997).

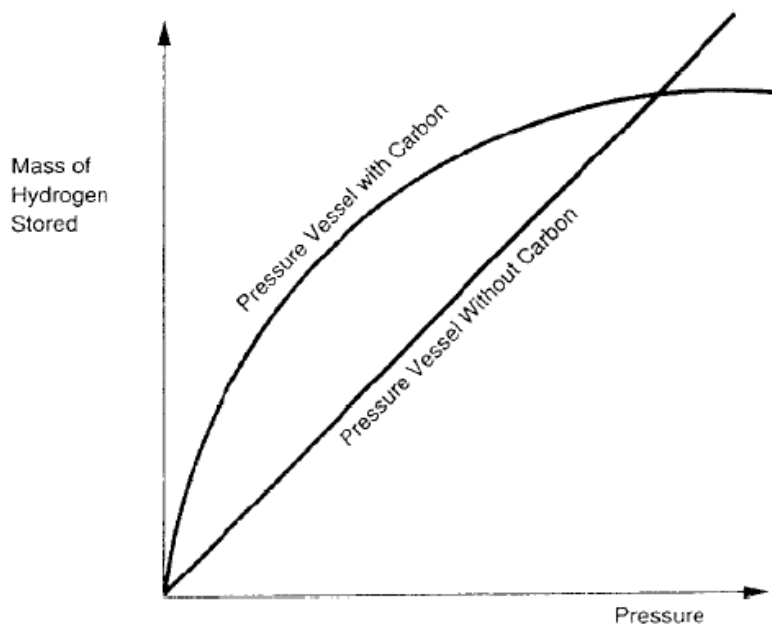
Adsorbenten er det faste materialet som adsorpsjonen oppstår på, mens adsorbatet er gassen eller væsken som blir adsorbent. Anrikningen skjer ved at adsorbat bindes til en overflate enten ved Van der Waals bindinger eller ved kovalente bindinger, vist i Figur 2.4. Med en gitt mengde adsorbent hydrogenatomer på overflaten kan den reverserte prosessen også ta plass, ved at temperaturen økes eller at trykke senkes



Figur 2.4: Illustrasjon av adsorpsjon av gassmolekyler på aktivert karbon (EoS 2012)

Ved adsorpsjon lagres hydrogen med tetthet nær flytende hydrogen i adsorbentes mikroporer og som komprimert gass i hulrom. Lagringskapasiteten er styrt av det spesifikke overflatearealet til adsorbenten og porestørrelse-distribusjonen. Normal kvalitet adsorbent har et spesifikt overflateareal på 700-1800 m²/g og høy porøsitet. Men kun adsorbenter med et spesifikt overflateareal på over 2000 m²/g kan gi lagrings tettheter på 5-6 vekt%. Høyere lagrings tettheter har blitt rapportert for karbon nanorør, men disse har ikke blitt reproduisert i senere eksperimenter (Aleksic 2010).

Figur 2.5 viser at adsorpsjonslagringssystemer er mer effektive ved lavere trykk enn kompresjonslagringssystemer. Mens mengden av komprimert hydrogen gass øker nesten lineært med trykk for det komprimerte systemet, viser adsorpsjonssystemene en parabolisk ytelse med trykkøkning. En annen fordel med kryogen-adsorpsjon er at lagringssystemet har en lavere fordampningsrate i forhold til flytende hydrogen. Varmelekkasje i begge systemene resulterer i fordampning av hydrogen etter en viss periode, men energien som kreves for å fordampe flytende hydrogen er mye lavere enn for adsorpsjons hydrogen (omtrentlig 6 ganger så lite). Dette er en av hovedfordelene til kryo-adsorpsjonslagringssystemer (Aleksic 2010).



Figur 2.5: Illustrerer hvordan hydrogengassmengden lagret i ett komprimert og adsorpsjons lagringssystem varierer med trykk (Aleksic 2010)

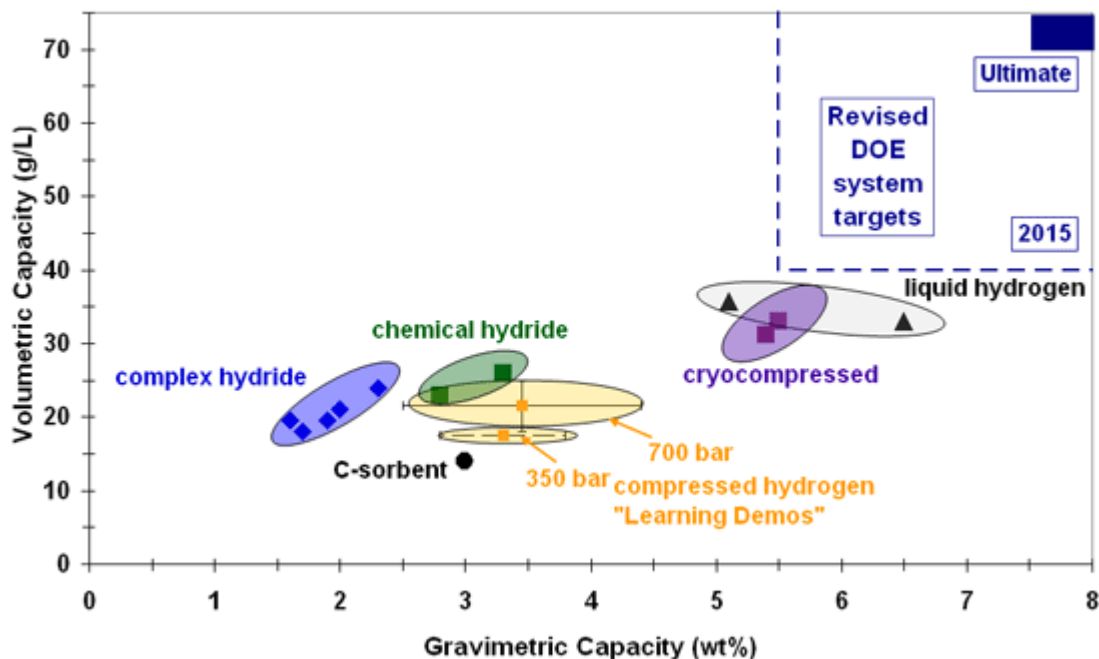
Adsorpsjonspotensialet rundt omgivelsestemperaturer er som tidligere nevnt lavt, derfor er adsorpsjons lagringssystemer operert ved kryogen temperatur. Et slikt lagringssystem består av adsorbent pakket i en kryogen beholder med tilleggsutstyr for å manipulere hydrogenstrømningen. Som kjølemedium er flytende nitrogen attraktivt grunnet sin lave pris og høye tilgjengelighet (Aleksic 2010). Videre er varmen for adsorpsjon sammenlignet med lagring i metallhydrider mye lavere (F.eks. 3 kJ/g), samt at energibehovet for lagringen er betydelig lavere sammenlignet med komprimert hydrogen (til 700 bar) og energien nødvendig for flytendegjøring av hydrogen (Aleksic 2010).

Mengden energi som kreves for å lagre hydrogen i en kryo-adsorpsjonstank er summen av komprimeringsenergien, energien som trengs for å kjøle ned gassen til 77 K og energien nødvendig for å fjerne adsorpsjonsvarmen. Gitt at nedkjølingen av hydrogen kun skjer ved bruk av flytende nitrogen og at det flytende nitrogenet er produsert ved første å bli komprimert til 10 MPa og deretter strupt ned til 0,1 MPa og 77 K. Vil den totale energimengden for å fylle hydrogen være 15,5 kJ/kg. Dette er omtrentlig 7,8 % av nedre brennverdi (Aleksic 2010). Siden disse antagelsene har vært optimistiske er det naturlig å forvente høyere energikrav, men det vil allikevel være betydelig lavere enn for lagring av flytende hydrogen (mellom 20 % til 30 % av nedre brennverdi) (Klell, Kindermann og Jøgl 2007).

2.5 Sammendrag av teknologiene

De generelle egenskapene til de fire viktigste hydrogenlagringsteknologiene er analysert i dette kapitlet. Sammenligningen av teknologiene er i hovedsak utført med parameterne: lagringstettheter i volum og masse, energien som kreves for fylling av hydrogen i en lagertank, avkok osv.

Det amerikanske departementet for Energi (U.S. DoE) har presentert flere delmål for utvikling av hydrogenlagringssystemer. Hvor Figur 2.6 viser oppdatert status for hydrogenlagringsteknologier i forhold til 2015-mål for gravimetrisk og volumetrisk lagringskapasitet.



Figur 2.6: Status til hydrogenlagringsteknologier (U.S Department of Energy 2012)

Bare lagringssystemer for flytende hydrogen og kryo-komprimert hydrogen ser ut til å ha potensiale til å nå delmålene for 2015. Hydrogenlagring ved adsorpsjon er ikke vist i figuren men har liknende og høyere volumetrisk og gravimetrisk lagringskapasitet som komprimert hydrogensystemer ved bruk av visse adsorbenttyper (Aleksic 2010) (Paggiaro 2008), med høyeste gravimetrisk tetthet på 6 % (Aleksic 2010) og volumetrisk tetthet på 25 g/L (Paggiaro 2008). Adsorpsjonssystem har ulempen av behovet for operasjon ved kryogen temperatur. På den andre siden er behovet for kompresjon mye mindre. Det er ikke sannsynlig at komprimert hydrogen eller adsorbent hydrogensystemer noen gang vil kunne nå det volumetriske tetthetskravet (Paggiaro 2008). Det kan likevel vise seg at parametere som temperaturer og trykk på systemet er like viktig som lagringskapasitet noe som kan gi adsorpsjonslagring en fordel (Aleksic 2010), samt at adsorpsjonsteknologien ennå for tidlig i utviklingsfasen til å avskrives (Paggiaro 2008).

Hydrogen lagret i metallhydrider viser god volumetrisk kapasitet, men metallets vekt hindrer systemet fra å oppnå det gravimetrisk kravet for 2015. I tillegg er fyll- og tappeprosessen ekstremt energikrevende.

Lagring av flytende og kryo-komprimert hydrogen har bedre volumetrisk og gravimetrisk lagringskapasitet enn både hydrogen lagret i adsorpsjons- og kompresjonssystem ved omgivelsestemperatur. På den andre siden så er væskedannelse av hydrogen veldig energikrevende, og problemer med varmelekkasje kan føre til totalt tap av lagret flytende hydrogen innen 10-15 dager (Paggiaro 2008). Basert på disse faktorene virker kryo-komprimert hydrogen som den mest attraktive løsningen, mens kryo-adsorpsjonslagringsystemer kan benyttes til nisjeformål. Oppfatningen deles også av Aleksic (2010) og Paggiaro (2008). Gitt at nye adsorbenttyper utvikles med større lagringskapasitet kan adsorpsjonslagring vise seg konkurransedyktig.

Tabell 2.1 gir en oppsummering av dagens hydrogenlagringssystemegenskaper utført av Aleksic (2010).

Tabell 2.1: Sammenligning av hydrogenlagringsteknologier basert på forskjellige kriterier (Aleksic 2010)

Approach	CHG 35MPa	CHG 70MPa	LH ₂	Low Temp. MH	High Temp MH	AC
Chemical interaction	No interaction	No interaction	No interaction	Chemisorption	Chemisorption	Physisorption
Temp. of H ₂	Ambient	Ambient	20 K	300-373 K	373-573 K	77K
Pressure	35 MPa	70 MPa	0.1 MPa	0.1-10 MPa	0.1-10 MPa	3-10 MPa
Material wt%	No interaction	No interaction	No interaction	2	7	5.2-9
System wt%	5.7	4.5-5.7	5.3-6	1.6	5.5	6
Efficiency % <i>LLH</i>	5.9	6.7	33-40	5.5	6	7.8-13
Filling rate	1 kg/min	1 kg/min	1 kg/min	0.4 kg/min	0.9 kg/min	N/A
Safety constraints	High pressure	High pressure	Cryogenic temperatures (20K) boil-off	Low hazard	Low hazard	Cryogenic temperatures (77K)
System Cost	Moderate	High	Moderate	High	High	Low
Conformability	Moderate	Low	Moderate	High	Moderate	Moderate

Kapittel 3. Adsorpsjonslagringsarbeid ved Institutt for energi- og prosessteknikk på NTNU

Dette kapitlet beskriver arbeidet som er utført og som er under utarbeidelse ved instituttet omhandlende adsorpsjonslagring av hydrogen. Doktoravhandlingene til Aleksic (2010) og han eksperimentelle oppsett er deretter diskutert i nærmere detalj ettersom denne oppgaven er basert på resultater fra det arbeidet.

3.1 Adsorpsjonslagringsarbeid ved Institutt for energi- og prosessteknikk på NTNU

Arbeid omhandlende hydrogen adsorpsjonslagring utført ved instituttet skal benyttes som grunnlag for eksergiansysene av i denne oppgaven, og består i hovedsak av doktorgradsoppgaven til Petar Aleksic (2010). Videre er to doktoravhandlingene under arbeid, henholdsvis av Stian Jensen og Christian Schlemminger. Ettersom Jensen og Schlemminger ikke er ferdig med oppgavene sine kan ikke disse benyttes som grunnlag. Jensen har imidlertid utgitt en artikkel som benyttes. Videre utføres det arbeid omhandlende adsorpsjonslagring av hydrogen denne våren i form av masteroppgaver. Hvor Thea Mohn (2012) utfører eksperimenter for å bedre spesifisere spesifikk varmekapasitet til utvalgte adsorbenter benyttet på instituttet. Camilla Eithun utfører arbeid for å utvikle et testapparat for måling av termisk konduktivitet i porøse materialer med svært dårlig varmeledningsevne, og Inger Anne Rasmussen (2012) implementerer transiente masse- og energibalanser inn i et numerisk analyseverktøy, for analyse av adsorpsjonsprosessen ved forskjellige grense- og initialbetingelser. Oppsummert så er det arbeidet til Aleksic som egner seg best som grunnlag for oppgaven og som i hovedsak vil bli benyttet.

3.2 Doktoravhandlingen til Aleksic (2010)

Doktorgraden til Petar Aleksic (2010) utforsker termiske effekter ved et kryogent adsorpsjonslagringssystem for hydrogen.

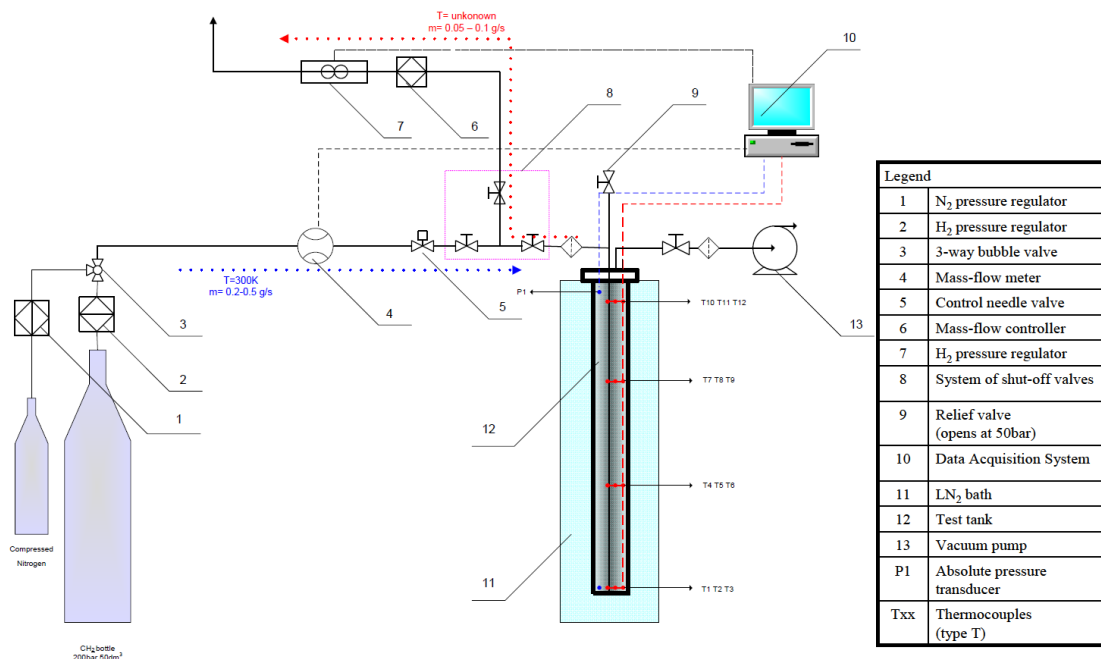
Fylling og tapping av dagens hydrogenlagringssystemer involverer henholdsvis eksoterme og endoterme prosesser. Temperaturøkning fra den eksoterme adsorpsjonsprosessen, kompresjonsarbeidet og varme medfølgende innløpsgassen fører til en reduksjon av lagringskapasiteten. Ved tapping fører den endoterme desorpsjonsprosessen til en reduksjon i tappekapasitet. Aleksic (2010) studerer i hovedsak virkningen av disse termiske effektene ved fylling og tapping, hvordan disse påvirker lagringskapasiteten og hvordan disse effektene kan minimeres.

Opgaven inneholder fire fagartikler, som alle inneholder eksperimentelle undersøkelser av termiske effekter ved kryogen adsorpsjonslagring av hydrogen. I disse artiklene er det utført en rekke eksperimenter hvor temperatur og trykk er målt på bestemte posisjoner i systemet under fylling og tapping. Driftsforholdene er i samsvar med dagens hydrogenlagringsystemer og de valgte adsorbentene for forsøkene er kommersielt tilgjengelig granulert aktivert karbon (NORIT R0.8) og et metall-organisk rammeverk (Cu-BTC) (Aleksic 2010).

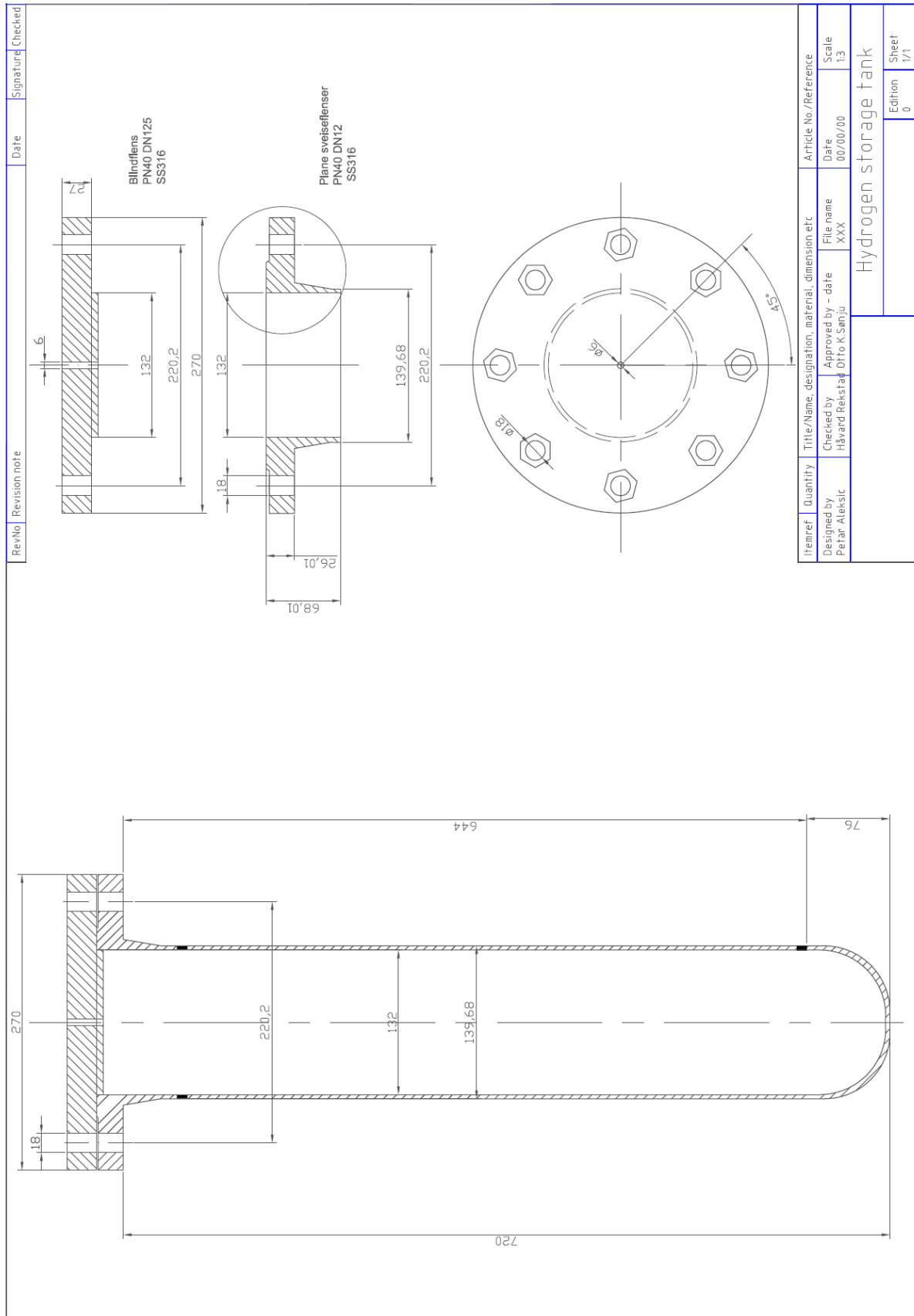
3.2.1 Eksperimentelt oppsett

En forenklet oversikt over det eksperimentelle oppsettet som benyttet i de fleste forsøkene til Aleksic (2010) er vist i Figur 3.1, og teknisk tegning av selve tanken er vist i Figur 3.2. Det eksperimentelle oppsettet inneholder tre deler: gashåndteringsdel, testseksjon og datainnsamlingsseksjon. Gashåndteringsseksjonen begynner med en hydrogenmatetank. En trykkregulator (2) er montert på hydrogenmatetanken for å regulere fylletrykket. Nedstrøms for regulatoren er det en massestrømmåler (4). Videre nedstrøms er det plassert en mikroventil (5) for styring av maksimal massestrøm. Etter at strømmen har passert mikroventilen havner den i testtanken. Denne tanken er nedsenket i et flytende nitrogenbad (11) som tilhører testseksjonen. Tanken inneholder tettpakket adsorbent, flere termurmålere og en trykkmåler. Variasjoner i temperatur og trykk og gass-strøm under fylling og tapping ble logget på en datamaskin med 0,5 sekunders tidsintervall (Aleksic 2010)

Ved tapping av tanken åpnes systemventiler (8) slik at hydrogengass strømmer ut av adsorpsjonsbeholderen og inn i en varmeveksler (ikke vist i Figur 3.1) for oppvarming av gassen. Dette for å unngå skade på kuldesensitivt utstyr. Deretter strømmer hydrogen videre inn i en ventil som kontrollerer massestrøm (6) og en trykkregulator (7).



Figur 3.1: En forenklet oversikt over det eksperimentelle oppsettet (Aleksic 2010)



Figur 3.2: Teknisk tegning av lagringstank (Aleksic 2010)

Kapittel 4. Adsorpsjonsteori

I dette kapittelet introduseres fundamental informasjon om adsorpsjon. Først beskrives fenomenet adsorpsjon og de interaktive kreftene som får adsorpsjon av gass på en overflate til å forekomme. Deretter introduseres Gibbs modell for adsorpsjonssystemet, som er benyttet som modell i denne oppgaven. Videre diskuteres viktige og hyppige brukte former for adsorpsjonsisotemer, henholdsvis overskudds-, absolutt- og total adsorpsjon. Kapittelet avsluttes med en kort beskrivelse av adsorbenttypene aktivert karbon og MOF, som er benyttet i arbeidet til Aleksic og i denne oppgaven.

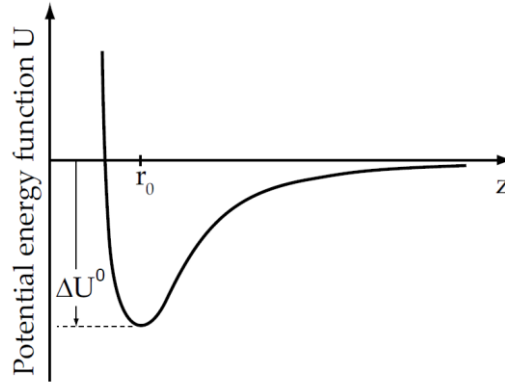
4.1 Fenomenet adsorpsjon

Fysisk adsorpsjon kan best beskrives som en prosess med anrikning av molekyler i kontaktflaten mellom overflaten til et faststoff og en adsorbat (væske eller gass) (Hynek, Fuller og Bentley 1997).

Anrikningen av molekyler på adsorbenten bindes til overflaten enten fysikalsk eller ved kjemisk adsorpsjon. Denne oppgaven fokuserer på fysikalsk adsorpsjon, også kalt fysisorpsjon. Kreftene involvert i fysikalsk adsorpsjon omfatter både Van der Waals krefter, som er intermolekylære tiltrekningskrefter som virker frastøtende når atomer kommer nær nok til å tillate gjennomtrenging av elektronskyer, og elektrostatiske interaksjoner bestående av polarisering, dipole og kvadrupole interaksjoner (Paggiaro 2008). Van der Waals krefter er alltid tilstede, mens det andre bidraget er bare betydelig for visse gass og faststoffpar. I begge tilfeller er tiltrekningskreftene mellom et isolert gassmolekyl og et faststoff gitt som summen av alle interaksjonene for hvert atom til gassen med hvert atom til faststoffet (Paggiaro 2008). Den andre typen adsorpsjon hvor det adsorberte stoffet bindes til adsorbenten ved en kjemisk binding kalles kjemisorpsjon. Ved kjemisorpsjon bindes stoffet 5-10 ganger sterkere enn ved fysikalsk adsorpsjon (Pedersen u.d.)

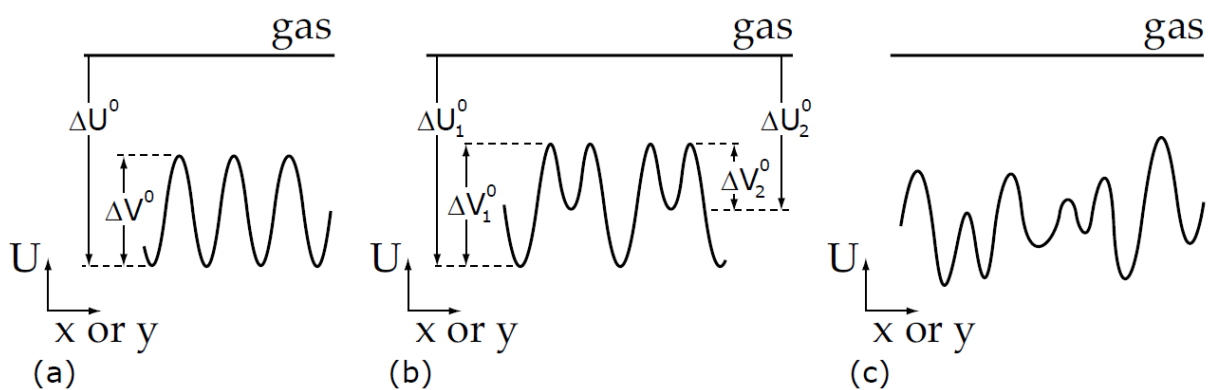
Interaksjonsenergien kan beskrives med en potensialfunksjon $U(x, y, z)$, hvor x , y og z er de kartesiske koordinatene til molekylet. x og y er koordinaten i overflateplanet mens z -aksen står normalt på overflaten. Kraften i z -retning er $\frac{dU(z)}{dz}$, hvor de positive verdiene gir en tiltrekkende kraft og de negative en frastøtende kraft. Når gassmolekylet befinner seg på en avstand r_0 fra faststoff adsorbenten er tiltrekningskraften lik 0. Hvis gassmolekylets avstand til faststoffet er mindre enn r_0 så virker det en frastøtende kraft og hvis avstanden er større enn r_0 så virker en tiltrekkende kraft. Generelt tilsvarer r_0 omtrentlig diameteren til molekylet (Paggiaro 2008).

ΔU_0 fra Figur 4.1 er forskjellen i energi fra adsorbert gass (i likevektposisjon) til bulkgassens gjennomsnittsenergi. Denne energidifferansen er adsorpsjonsenergien og viser minimum mengde energi som blir frigjort som varme under adsorpsjonsprosessen, eller minimum mengde energi som må tilføres for å fjerne gassmolekylet fra adsorbenten under desorpsjonsprosessen.



Figur 4.1: Potensiell energi for et isolert gasmolekyl i forhold til adsorbentoverflaten som en funksjon av normaldistansen z mellom molekylet og overflaten (Paggiaro 2008).

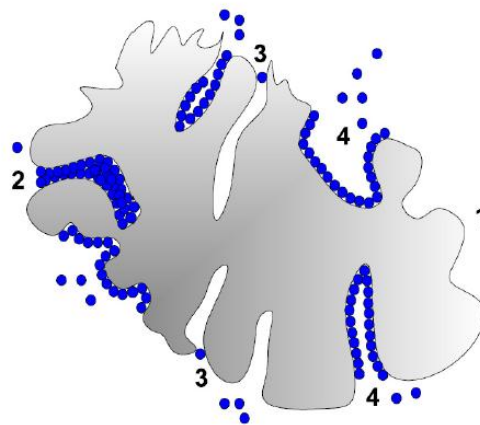
Differansen ΔU_0 varierer med posisjonen på adsorbenten. Det adsorberte molekylet har mulighet til å flytte seg mellom forskjellige adsorpsjonsområder. Disse områdene kan ha forskjellig adsorpsjonsenergi som vist i Figur 4.2. For at det adsorberte molekylet skal kunne flytte seg mellom to adsorpsjonsområder må molekylet oscillere med en høyere energi enn ΔV_0 . Hvor ΔV_0 beskriver barrierepotensialet mellom forskjellige adsorpsjonsområder. Gitt at det adsorberte molekylet har mer energi enn ΔV_0 kalles adsorpsjonen for mobil adsorpsjon. Hvis det motsatte er tilfelle og det adsorberte molekylet har mindre energi enn ΔV_0 , kalles det for lokalisert adsorpsjon (Paggiaro 2008).



Figur 4.2: Variasjon av potensiell energi U på overflaten til et adsorbent: (a) homogen overflate, (b) homogen periodisk varierende overflate og (c) Uregelmessig overflate. Gjennomsnittsenegien til gasmolekylene er vist som en rett linje. ΔU_0 er adsorpsjonsenergien og ΔU_0 er barrierepotensialet mellom de forskjellige adsorpsjonsområdene (Paggiaro 2008).

Figur 4.3 illustrerer hvordan ΔU_0 varierer med posisjonen på et faststoffadsorbent, og dermed kompleksiteten ved en adsorpsjonsprosess på en porøs overflate. Et porøst faststoff inneholder uregelmessigheter på overflaten som ruhet, hulrom og kanaler.

Området 1 i Figur 4.3 har et lavt adsorpsjonspotensial, og kan bare huse noen få adsorbatmolekyler. Området 2 derimot er en region med høy adsorpsjonspotensial. Regionen merket 3 beskriver et annet fenomen som kan oppstå i en adsorpsjons prosess, hvor inngangen til en pore er mindre enn størrelsen til adsorbatmolekylet. I område 4 er en hydrogen adsorbent som et enkelt lag. Overflate adsorpsjonspotensialet her er derfor høyere enn i region 1, men lavere enn i region 2. Denne mekanismen er karakteristisk for superkritisk gassadsorpsjon på karbon og MOF materialer (Aleksic 2010).

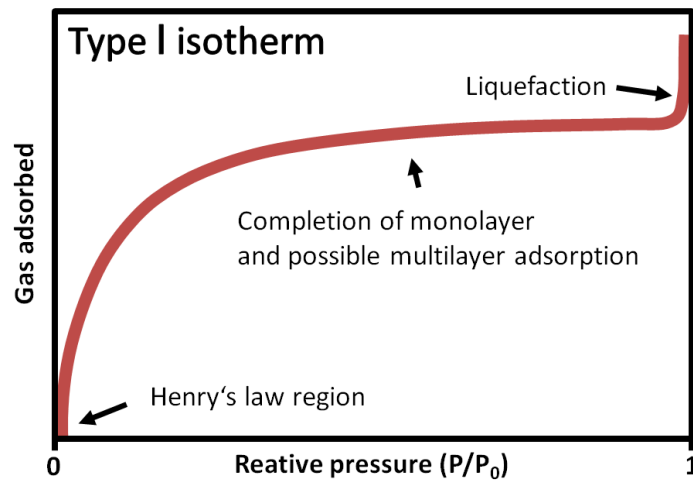


Figur 4.3 Adsorpsjon på en porøs overflate (Aleksic 2010)

I fysisorpsjonsprosessen dannes ingen kjemiske bindinger og derfor er den involverte adsorpsjonsvarmen lav. I tilfellet for hydrogen er den vanligvis rundt 1-10 kJ/mol. Ved temperaturer høyere enn den kritiske temperaturen, blir gassen adsorbent som et enkelt lag på overflaten. Adsorpsjonsvarmen for det neste og de høyere lagene er mindre enn for det første laget. Derfor begynner første dannelsen av de neste sjiktene når temperaturen avtar og nærmer seg den kritiske temperaturen for adsorbatet. For hydrogen er kokepunktet (20.37 K, 1 atm) og den kritiske temperaturen (33.15 K) svært lav (verdiene er hentet fra NIST (2012)). Derav er hydrogen selv ved 77 K, kun adsorbent som et enkelt lag. Senkes temperaturen derimot ned til 20 K vil flerlags adsorpsjon oppstå (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011).

Mengden gass adsorbent på en overflate avhenger av trykket. Et eksempel på en isoterm for fysisorpsjon er vist i Figur 4.4. Denne figuren viser hydrogenopptaket som absolutt mengde adsorpsjon, som vil bli forklart i avsnitt 4.3. Ved lavt trykk øker den adsorbente mengde lineært med trykket som er i den såkalte Henrys lov regionen. Med økende trykk blir det første laget mettet og i dette området vises et sterkt avvik fra det lineære gassopptaket som er observert før metning var oppnådd. Gitt at temperaturen til systemet er nær eller under adsorbatets kritiske temperatur, følger flerlagsadsorpsjon etter metning av det første laget. Materialer med svært små porer gir nesten ingen muligheter for flerlagsadsorpsjon. Isotermen i dette området vil derfor være tilnærmet horisontal. Ved et trykk nært kondensasjonstrykket vil gassen i porene og området rundt kondensere og en sterk økning av adsorbent mengde vil oppstå (Schütz, Wrachtrup og

Roduner 2011). Grafen i Figur 4.4 illustrerer dette fenomenet når det relative trykket (P/P_0) går mot 1. Hvor P_0 er kritisk trykk.



Figur 4.4: Eksempel på isotherm for fysisorpsjon på porøse materialer (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011)

4.2 Gibbs modell

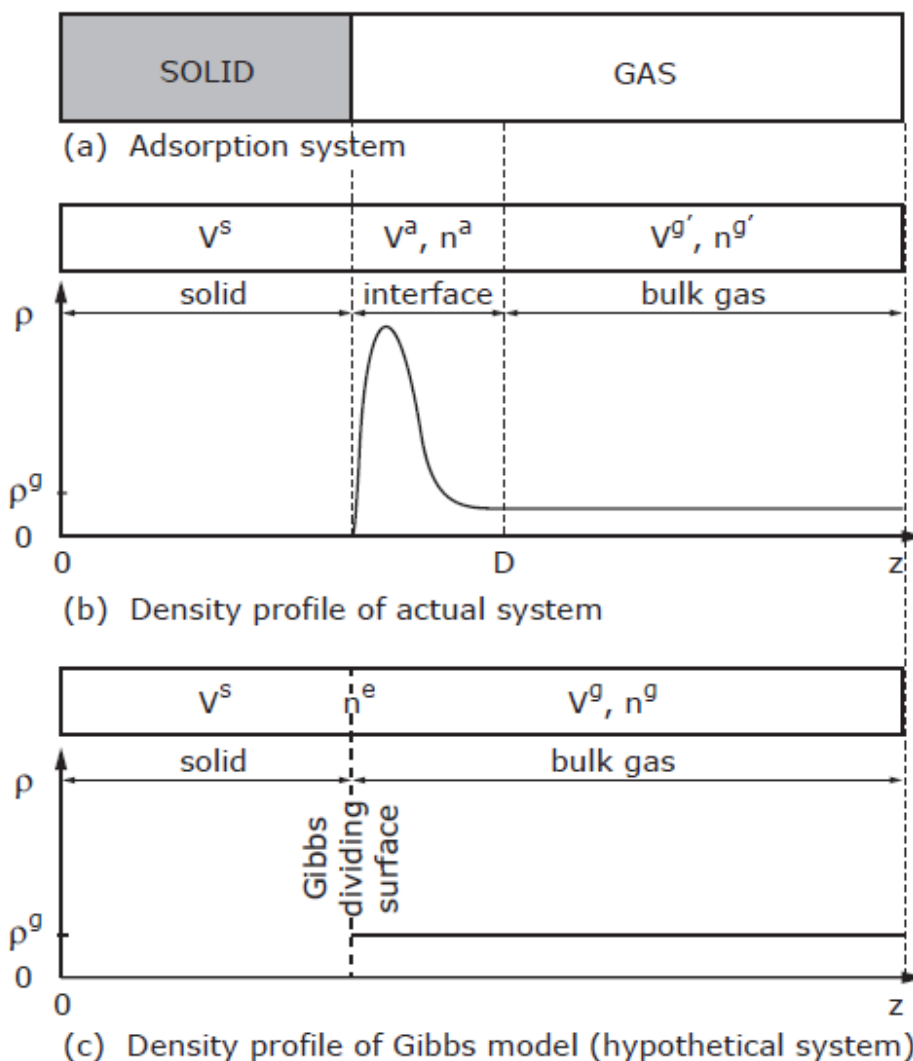
Gitt at man fordeler faststoff og gass i en tank som vist i Figur 4.5a, så vil tettheten til gassen være tilnærmet uniform i bulk-gass området. Nære adsorbenten derimot vil gassens tetthet variere med distansen (z) fra adsorbenten. Tettheten er null helt inntil adsorbenten, ved økende distanse (z) øker tetthetene før den synker igjen og jevner seg ut til å bli lik tettheten til bulk-gassen ved z lik D .

En naturlig beregningsmetode for den adsorberte mengden (n^a) ville vært å integrert den molare tettheten fra z lik 0 til z lik D som vist i likning (4.1).

$$n^a = \int_0^D \hat{\rho}(z) A dz \quad (4.1)$$

Hvor A er arealet til Gibbs' delingsoverflate. Denne framgangsmåten er uheldig ettersom både D og $\hat{\rho}$ er ukjente funksjoner, og er umulig å kalkulere med dagens teknologi (Paggiaro 2008).

I 1928 introduserte Gibbs en modell for adsorpsjonssystemer som løser problemet med å finne mengde adsorbert gass på en elegant måte. Modellen av adsorpsjonssystemet baseres på et tenkt system, slik som i Figur 4.5a, hvor faststoff og gass er skarpt separert med Gibbs delingsoverflate. Tettheten til faststoffet er antatt å være konstant i faststoffets tildelte volum (V^s). Likeså er gassens tetthet (ρ^g) satt til å være homogen helt frem til adsorbenten, som vist i Figur 4.5c.



Figur 4.5 (a) Viser fordelingen mellom faststoff og gass i Gibbs modell. (b) Illustrerer en realistisk tetthetsprofil til en gass som funksjon av z i tofasesystemet a, og (c) viser gassens tetthetsprofil etter Gibbs modell. (Paggiaro 2008)

Ved denne framstillingen vil det være en del gasmolekyler som ikke er tildelt noe volum. Denne mengden kaldt Gibbs overskuddsmengde (n^e), og kan regnes ut fra likningen under:

$$n^e = n - \hat{\rho}^g V^g \quad (4.2)$$

Denne overskuddsmengden uten volum er tenkt plassert på Gibbs' delingsoverflate mellom faststoffet og gassen. Det er verdt å merke seg at overskuddsmengde (n^e) ikke tilsvarer adsorbent mengde (n^a), men isteden beskriver mengden gass som befinner seg i beholderen i tillegg til en tenkt gass med homogen tetthet som hadde fylt opp hele hulromvolumet (V^g).

Overskuddsmengde (n^e) kan derfor ses på som bidraget til den totale mengden gass grunnet adsorpsjon (Paggiaro 2008).

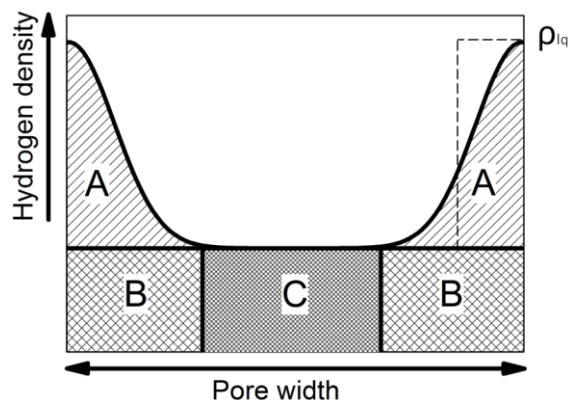
I de fleste tilfeller er adsorbenten et porøst materiale, grunnet økt adsorpsjonskapasiteten til systemet. Adsorpsjonen foregår da også inni faststoffet. Dette hindrer ikke bruken av Gibbs' modell, men gjør plasseringen av Gibbs' delingsoverflate mer komplisert. Gassens volum (V^g) rommer nå ikke bare området utenfor adsorbenten men inkluderer også mikroporene i faststoffet. Hulromvolumet (V^g) kunne blitt beregnet enkelt etter likning (4.3), gitt at en ikke-adsorberende gass hadde eksistert.

$$V^g = \frac{n}{\rho^g} \quad (4.3)$$

En slik gass eksisterer ikke, men helium ved romtemperatur og lavt trykk er vanligvis ansett å være en god tilnærming (Myers 2004) (Paggiaro 2008). Heliummolekylet er noe større enn hydrogen og vil derfor ikke kunne fylle alle de samme hulrommene i adsorbenten. Det ble derfor utført studier for karakterisering av porevolumet og overflatevolumet til hydrogenadsorbenter ved adsorpsjon av hydrogengass av Schütz, Wrachtrup og Roduner (2011).

4.3 Overskudds, absolutt og total adsorpsjon

Tre viktige definisjoner for adsorpsjonsmengde er overskudds, absolutt og total mengde adsorbent gass. Disse vil bli forklart her med utgangspunkt i Figur 4.6. Denne figuren viser en skjematisk fremstilling av gassens tetthetsprofil i en pore. Nærme poreveggene er tettheten høy og omtrentlig lik væsketettheten (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011). Med økende avstand fra poreveggen synker adsorbentets tetthet inntil den når den frie bulk-gassens tetthet.



Figur 4.6: Hydrogens tetthetsprofil i en pore. (A) Viser overskudds mengde, (A+B) viser absolutt mengde og (A+B+C) viser total mengde (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011).

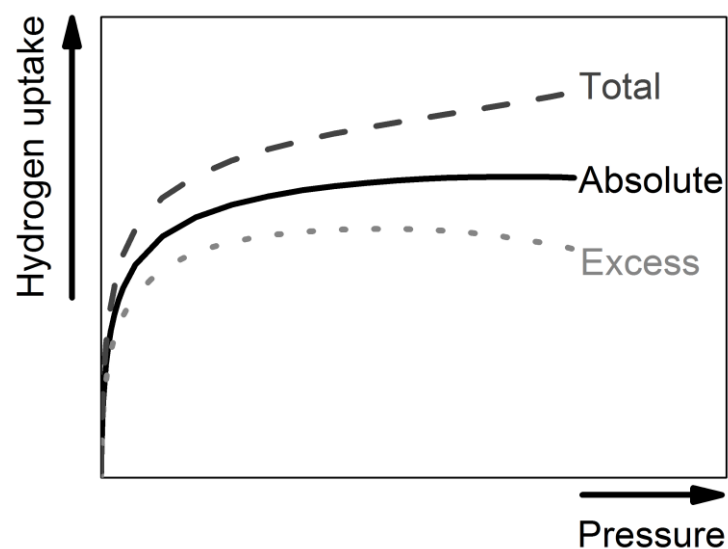
Overskudds adsorpsjonsmengde (n^e) er hyppigst rapportert i den åpne litteraturen (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011). Figur 4.6 illustrerer overskuddsadsorpsjonsmengden som området A, mens den frie bulk-gassen (gitt ingen adsorpsjon) er vist som området B pluss C. Hvis trykket i tanken øker vil området til B og C øke, mens overskuddsadsorpsjonsmengden (A) vill synke.

Absolutt adsorpsjon tilsvareer mengden A og B. Dette er mengden adsorbent gass, men denne kan ikke måles eksperimentelt. Den må isteden utregnes via overskuddsmengden og antagelser om gjennomsnittstettheten og volumet til det adsorberte laget (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011).

Den totale adsorpsjonsmengden beskriver total mengde gass i systemet (A, B og C), og er derfor en viktig mengde hvis systemet benyttes for lagring.

Overskudds, absolutt og total adsorpsjonsisotermer er sammenlignet i Figur 4.7. Overskuddsadsorpsjonsvarmen (eng.: excess) er verdien som er hyppigst er rapportert i litteraturen, og det er samtidig den laveste verdien. Absolutt adsorpsjon vil nå et horisontalt platå når metning av enlagsadsorpsjonen er oppnådd. Ved ytterligere økning i trykk slik at det relative trykket (P/P_0) nærmer seg 1, vil gassen i porene og området rundt begynne å kondensere og en sterk økning i absolutt og total mengde oppstå som vist i Figur 4.4, mens overskuddsmengden vil gå mot null illustrert i Figur 4.6. Ved at den horisontale linjen i Figur 4.6 som representerer tettheten til gassen som er upåvirket av adsorbenten vil øke mot tettheten til flytende hydrogen ved økende trykk og overskuddsmengden (området A) vil dermed reduseres.

Total adsorpsjon gir de høyeste verdiene og viser en lineær økning av hydrogenmengden ved økende trykk etter at mettet enlagsadsorpsjon er oppnådd. Dette ettersom økende trykk i tanken er resultatet av økende mengde hydrogengass i tanken.



Figur 4.7: Typiske isotermer for overskudds, absolutt og total adsorpsjon (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011)

4.4 Microporøse materialer benyttet for hydrogenlagring

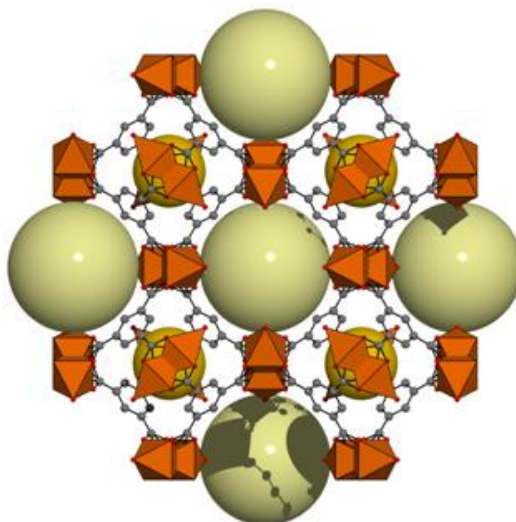
Et adsorbent er strukturert med et indre nettverk av porer med varierende størrelser som gir faststoffet et ekstremt stort overflateareal, som adsorbat kan adsorberes i. Prosessen er reversibel og gassen kan returneres ved å senke trykket eller varme opp adsorbentet. De beste adsorbentkandidatene kan klassifiseres i to grupper: Karbon materialer og metall-organisk rammeverk (MOF) (Aleksic 2010).

4.4.1 Aktivert Karbon

Aktivert karbon er et adsorbent som inneholder betydelig mengde mikroporer som gir et ekstremt stort overflateareal for adsorpsjon. Det er normalt produsert ved termisk nedbrytning av karbonholdige materialer, etterfulgt av aktivering med damp eller karbondioksid ved høyere temperaturer (Paggiaro 2008). Aktiveringen foregår ved at dampen drar med seg karbonpartikler fra porene og dermed øker overflatearealet til adsorbentet.

4.4.2 MOF

Metall-organisk rammeverk er betegnelsen for en ny klasse med svært porøse materialer og høy SSA (specific surface area). Disse metall-organiske rammeverkene består av organiske ledd som forbinder metallioner eller koordinerte metallgrupper til et krystallint rammeverk med høy porøsitet, overflateareal og lav spesifikk tetthet (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011). Cu-BTC er et slikt materiale, og består av oktaedriske kobberkomplekser koblet sammen med benzen-1,3,5-tricarboxylate, illustrert i Figur 4.8. Adsorbenttypen er benyttet i eksperimentene til Aleksic (2010) og i analysene i denne oppgaven. Figuren viser metallgrupper (orange) som består av to kobber atom sammen med ti oksygenatom (rød), som er koblet sammen med BTC ligandgrupper (grå). De store mørkegule og de lysegule sfærene viser porene i MOF-materialet på henholdsvis 5 og 9 Å.



Figur 4.8: Strukturen til adsorbenten Cu-BTC (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011)

Kapittel 5. Termodynamikk for adsorpsjon og desorpsjon

Dette kapitlet inneholder første en kort historisk fremstilling av utviklingen til adsorpsjonstermodynamikk. Deretter oppsummeres viktige termodynamikkfunksjoner for et adsorpsjonssystem, utledet i publikasjonen til Myers (2004). Likningene er basert på Gibbs modell sammen med konsept fra termodynamikk for løsninger, med unntaket av at løsemiddelet er et adsorbent. Dette fordi løsningstermodynamikk gir en del fordeler med tanke på adsorpsjon i porøse materialer. Overflate termodynamikk (eng.: surface thermodynamics) benytter variabler som overflateareal og spredningstrykk (eng.: spreading pressure) som er praktisk umulig å kalkulere i porøse materialer (Myers 2004). Termodynamikk for løsninger gir i motsetning mulighet til å unngå slike vanskelige variabler, samt beskrive viktige termodynamiske funksjoner på en forholdsvis lett måte (Paggiaro 2008).

Dette kapitelet gir grunnlaget for utviklingen av eksergifunksjon for adsorpsjons- og desorpsjonsprosesser.

5.1 Kort historisk fremstilling av adsorpsjonstermodynamikk

Konseptet med overskudds overflatemengde (surface excess amount) ble introdusert av J. Willard Gibbs i 1928, men tolkningen og anvendelsen av Gibbs' termodynamiske modell ble inntil nylig hindret av hans difuse skrivestil (Myers 2004).

Ifølge Myers rapport (2004) ble det gjort lite arbeid innenfor adsorpsjon, i første halvdel av det 20ende århundre. Boken til Lewis og Randall (1923) hadde enorm innflytelse på termodynamikken på denne tiden, men med tanke på overflate termodynamikk inneholdt boken lite materiale. Innenfor dette temaet inneholdt boken kun stoff omhandlende overflatespenninger i kontaktflaten mellom væske og damp. Revisjonen av Lewis og Randall gjort av Pitzer og Brewer (1961) inneholder en seksjon med adsorpsjon av gass. De definerte blant annet isosterisk varme (q_{st}):

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_n \quad (5.1)$$

Hvor ordet isosterisk referer til konstant mengde adsorbent fase (n), og isosterisk varme gir temperaturforandring i adsorpsjonsbeholderen ved adsorpsjon eller desorpsjon (Sircar, Ristic og Rao 1999). Denne definisjonen av isosterisk varme som er oppnådd ved å partiellderivere adsorpsjons isotermer ved konstant belastning (n), er hyppig brukt i dag og blir også benyttet på NTNU i blant annet arbeidet til forfatters veileder Schlemminger, Rasmussen (2012) og Jensen

(2009). Likning (5.1) gjelder kun for rene ideelle gasser. Noe som har skapt forvirring når denne ligningen er forsøkt overført til systemer med flere gasser. På bakgrunn av denne likningen er flere definisjoner for adsorpsjonsvarme utviklet noe som har skapt forvirring i adsorpsjonsmiljøet (Myers 2004).

Myers skriver videre at det var ekstremt lite fokus på adsorpsjonstermodynamikk helt frem til 1996. Grunnen til dette var at hovedfokuset innenfor termodynamisk faselikevekt var rettet mot destillasjonsfagområdet, og dermed væske og damplikevekter. Termodynamikken utviklet innenfor dette området kunne ikke direkte overføres til bruk for adsorberte faser.

Et viktig bidrag til termodynamikk for fysisorpsjon ble gitt av D. H. Everett, T. L. Hill og L. E. Drain og oppsummert av Young og Crowell (1962). Metoden baserte seg på en 2-D framstilling og to nye variabler ble introdusert: overflateareal (A) og spredningstrykk (Π). Dessverre er denne framgangsmåten basert på en rekke antagelser av uvisst gyldighet som: inert adsorbent, ren ideal gass, neglisjering av det adsorberte fases volum med mer. Enda mer problematisk for denne framgangsmåten er at det er umulig å beregne spredningstrykket inni mikroporer i adsorbenten (Myers 2004).

Innovasjon innenfor adsorpsjonsteknologi da spesielt adsorpsjon ved varierende trykk (PSA, eng.: pressure swing adsorption) ga et behov for masse- og energibalanser i adsorpsjonssystemer. Ønsket var å kunne benytte termodynamikken for væske- og dampfaselikevekter og samtidig unngå bruken av 2-D framstillingen. Dette ble gjort ved å benytte konseptet om overskuddsoverflatemengde som ble introdusert av Gibbs i 1928. Denne metoden deler adsorpsjonssystemet opp i 3 deler. En gassfase, en adsorbent fase og en del med faststoff. Systemets volum er kun tildelt gassfasen og det faste stoffet, mens den adsorberte fasen er plassert på overflaten mellom gassen og faststoffet uten volum. Denne modellen er beskrevet i detalj under avsnitt 4.2 og er også godt beskrevet av blant annet Meyers (2002) og Paggiaro (2008). Meyers (2002) beskriver flere fordeler denne modellen har ovenfor den konvensjonell 2-D modellen:

- Forvirringen rundt flere definisjoner for adsorpsjonsvarme er unngått.
- Eksperimentelle målinger av adsorpsjon krever en nøyaktig plassering av Gibbs deleoverflate mellom gassfasen og faststoff-adsorbenten. I motsetning kan ikke 2-D metoden benyttes for porøse materialer.
- Isosterisk varme definert ved 2-D framgangsmåten har singulariteter (går mot uendelig), mens integralentalpien utviklet på bakgrunn av Gibbs modell er jevn og veldefinert under alle forhold.
- Metoden leder naturlig til immersjonsuttrykkene for fri energi, entalpi og entropi. Altså endringen til fri energi, entalpi og entropi ved isotherm og isobar adsorpsjon av komprimert gass i rent adsorbent.

Som nevnt kan immersjonsfunksjonene for fri energi, entalpi og entropi utledes fra Gibbs modell, noe som er gjort av blant annet i Callen (1985), Meyers (2002) og Paggiaro (2008).

I Meyers rapport (2002) er volumet til gassen (V^g) som er definert med konstant tetthet (ρ^g) funnet eksperimentelt ved å benytte heliumgass. Heliumgass er valgt ettersom det er en liten, inert gass (uten evne til å danne forbindelser). Definisjonen av dette volumet er av viktighet ettersom det direkte påvirker mengden beregnet adsorbent gass. Utreget volum til gassen (V^g) vil variere ut ifra hvilken gass som benyttes for utregning av dette volumet, noe som medfører at utregnet adsorbent mengde også varierer ved valg av denne gassen. Schütz Wrachtrup og Roduner (2011) utførte derfor studier for karakterisering av porevolumet og overflatevolumet til hydrogenadsorbenter ved adsorpsjon av hydrogengass. Dette ble gjort for første gang i 2011 (Schütz, Wrachtrup og Roduner 2011).

5.2 Termodynamiske egenskaper for adsorpsjonssystem

I følge Gibbs modell er den termodynamiske tilstanden til den adsorberte stoffet gitt av avviket mellom den termodynamiske tilstanden til systemet som en helhet og til de to teoretiske systemene med homogene faser (hydrogengass og adsorbent). Med andre ord kan en hver termodynamisk ekstensiv egenskap til systemet beskrives som en sum av tre bidrag: bidraget fra adsorbenten, hydrogengassen og den adsorberte gassen (Paggiaro 2008). Matematisk kan dette vises ved at Z representerer enhver ekstensiv egenskap, vist i likning (5.2):

$$Z = Z^s + Z^g + Z^e \quad (5.2)$$

Bidraget fra adsorbenten blir bestemt fra frittstående målinger av faststoffet ved standard tilstand, (helt rent for adsorbat). Gassfasebidraget Z^g blir beregnet fra:

$$Z^g = V^g \rho^g z^g \quad (5.3)$$

Hvor z^g er en passende intensiv egenskap. z^g er fastslått av frittstående målinger, hvor gassen er ren og upåvirket av adsorbenten. Relevante egenskaper gitt av likning (5.3) er blant annet:

$$n_i^g = V^g \rho^g y_i \quad (5.4)$$

$$U^g = V^g \rho^g u^g \quad (5.5)$$

$$S^g = V^g \rho^g s^g \quad (5.6)$$

$$V^g = V^g \rho^g v^g \quad (5.7)$$

5.3 Entalpi og entropi balanser

To av de viktigste termodynamiske egenskapene for bruk i effektivitetsanalyser er entalpi og entropi. Fra likning (5.2) får vi entropi og entalpibalansene for hele systemet:

$$\tilde{H} = \tilde{H}^g + \tilde{H}^s + \tilde{H}^e \quad (5.8)$$

$$\tilde{S} = \tilde{S}^g + \tilde{S}^s + \tilde{S}^e \quad (5.9)$$

Notasjonen $\tilde{\quad}$ betyr at egenskapen er delt på adsorbentens masse. Dette er gjort for å forenkle utledningen av og selve uttrykket for overflatepotensialet og dermed indirekte å forenkle uttrykket for immersjonsentalpi og – entropi. Den fullstendige utviklingen av disse uttrykkene kan finnes i arbeidet til Paggiaro (2008) (side 27 – 38), mens vesentlige resultater er presentert i de følgende avsnittene her.

5.3.1 Termodynamiske egenskaper for gassfasen

Entalpi og entropi egenskapene kan regnes ut som ideell gass med residualfunksjon:

$$\tilde{H}^g = \sum_i \tilde{n}_i^g \left[\hat{h}_{i,ref}^g + \int_{T_{ref}}^T (\hat{c}_p^g)_i dT + \hat{h}_i^R \right] \quad (5.10)$$

$$\tilde{S}^g = \sum_i \tilde{n}_i^g \left[\hat{s}_{i,ref} + \int_{T_{ref}}^T (\hat{c}_p)_i \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_{ref}} + \hat{s}_i^R \right] \quad (5.11)$$

Residualfunksjonene (med notasjon R) bidrar med endringen fra ideell gass til reell gass og blir derfor null hvis ideell gass blir benyttet.

$\hat{h}_{i,ref}$ og $\hat{s}_{i,ref}$ er henholdsvis molar referanse entalpi og entropi ved temperaturen (T_{ref}) og referanse trykk (P_{ref}). Hvor notasjonen *ref* og $\hat{\quad}$ står henholdsvis for referanseverdi og molarintensiv egenskap. c_p er varmekapasitet ved konstant trykk og \tilde{n}^g er gassmengde i kmol pr kg adsorbent.

5.3.2 Termodynamiske egenskaper for faststoffadsorbent

Entalpi- og entropiegenskapene for faststoff adsorbenten ved likevekts temperatur og trykk er gitt av Myers (2004) til å være:

$$\tilde{H}^s = \tilde{H}^{s*} + \int_{T_{ref}}^T (\tilde{c}_p^s)^* dT + P\tilde{V}^s \quad (5.12)$$

$$\tilde{S}^s = \tilde{S}^{s*} + \int_{T_{ref}}^T (\tilde{c}_p^s)^* \frac{dT}{T} \quad (5.13)$$

Asteriskene referer til egenskapene til adsorbenten i vakuum. Likning (5.12) og (5.13) er basert på at adsorbenten er inert. Entalpi og entropiendringer til faststoffet grunnet adsorpsjonsprosessen er derfor innlemmet i integralfunksjonene (ΔH^e og ΔS^e) til den adsorberte fasen (Myers 2004).

5.3.3 Termodynamiske egenskaper for adsorbert fase

De termodynamiske egenskapene for den adsorberte fasen, gitt ved ideell gass varmekapasitet og integralfunksjon er gitt av Myers (2004) til å være:

$$\tilde{H}^e = \sum_i \tilde{n}_i^e \left[\hat{h}_{i,ref}^e + \int_{T^\circ}^T (\hat{c}_p^e)_i dT \right] + \Delta \tilde{H}^e \quad (5.14)$$

$$\tilde{S}^e = \sum_i \tilde{n}_i^e \left[\hat{s}_{i,ref}^e + \int_{T^\circ}^T (\hat{c}_p^e)_i \frac{dT}{T} \right] + \Delta \tilde{S}^e \quad (5.15)$$

Hvor integralfunksjonene er:

$$\Delta \tilde{H}^e = \tilde{n}_i^e \overbrace{\left(\hat{h}_i^g - \hat{h}_{i,ref}^g \right)}^{\tilde{n}_i^R} - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\tilde{\Phi}}{T} \right) \right]_{P,y_i} \quad (5.16)$$

$$\Delta \tilde{S}^e = \tilde{n}_i^e \overbrace{\left(\hat{s}_i^g - \hat{s}_{i,ref}^g \right)}^{\hat{s}_i^R - R \ln \frac{P y_i}{P_{ref}}} - \left[\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial T} \right]_{P,y_i} \quad (5.17)$$

Integralfunksjonene er definert relativt til ideell gass referansetilstand ved samme temperatur (Myers 2004). Integralfunksjonene viser at adsorpsjonsprosessen kan dekomponeres til to steg: Et komprimeringssteg og et immersjonssteg (Paggiaro 2008).

Komprimeringssteget består av en isoterm kompresjon av \tilde{n}_i^e mol av hver gass fra ideell gass referansetilstand og referansetrykk (P_{ref}) til likevekts trykket P. Derav er Kompresjonsleddet null for en ideell gass.

$$\Delta\tilde{H}^{comp} = \tilde{n}_i^e (\hat{h}_i^g - \hat{h}_{i,ref}^g) \quad (5.18)$$

$$\Delta\tilde{S}^{comp} = \tilde{n}_i^e \left(\hat{s}_i^R - R \ln \frac{Py_i}{P_{ref}} \right) \quad (5.19)$$

Steg 2 er immersjon av rent adsorbent som er relatert til overflatepotensialet slik:

$$\Delta\tilde{H}^{imm} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\tilde{\Phi}}{T} \right) \right]_{P,y_i} \quad (5.20)$$

$$\Delta\tilde{S}^{imm} = -T^2 \left[\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial T} \right]_{P,y_i} \quad (5.21)$$

Immersjonsfunksjonene er normalt negative ettersom adsorpsjon er en spontan eksoterm reaksjon (Paggiaro 2008).

5.4 Overflatepotensial

Overflate potensialet er definert som faststoffadsorbentens kjemiske potensiale (μ^s) relativt til dens potensiale ved ren standardtilstand (μ_{st}^s)(helt ren for adsorbat) (Paggiaro 2008).

$$\Phi = (\mu^s - \mu_{st}^s) m^{sa} \quad (5.22)$$

Hvor m^{sa} er massen til adsorbentet, og sa står for faststoffadsorbent fra engelsk solid adsorbent.

I utgivelsen til Myers (2004) er det utledet en likning til kalkulering av overflatepotensialet:

$$\tilde{\Phi} = -RT \int_{P=0}^P \frac{\tilde{n}^e}{f} df \quad (\text{konstant } T) \quad (5.23)$$

Hvor f står for gassens fugasitet. Derfor for en perfekt gass blir likningen:

$$\tilde{\Phi} = -RT \int_{P=0}^P \frac{\tilde{n}^e}{P} dP \quad (\text{konstant } T) \quad (5.24)$$

Modellering av \tilde{n}^e er nødvendig for kalkulasjon av overflatepotensialet, som blir gjort i Kapittel 6.

Kapittel 6. Adsorpsjonstermodynamiske egenskaper for adsorbentene Cu-BTC og NORIT R0.8

Dette kapitlet er dedikert til adsorpsjonstermodynamiske egenskaper for adsorbentene benyttet i eksperimentene til Aleksic (2010). Disse egenskapene er sterkt påvirket av adsorpsjonsisotermene som vil bli nærmere forklart i kapitlets første avsnitt. Deretter vil det bli presentert to modeller for modellering av isotermer og resultatene fra modellering. Overflatepotensial og immersjonsentalpi og -entropi er viktige egenskaper i et adsorpsjonssystem som er direkte avhengige av adsorpsjonsisotermene. Kapitlet avsluttes med å presentere modeller for disse egenskapene tilhørende adsorbentene Cu-BTC og NORIT R0.8, samt en validering av funksjonene modellert.

6.1 Modellering av isotermer for Cu-BTC og NORIT R0.8

Fundamental informasjon om adsorpsjonssystemene er representert av adsorpsjonsisotermer. Disse viser lagringskapasitet til et adsorbent ved konstant temperatur som funksjon av trykk. I dette arbeidet er adsorpsjonsisotermer for adsorbentene Cu-BTC og NORIT R0.8 modellert og tilhørende parametere tilpasset etter eksperimentell data gitt av Aleksic (2010) og Paggiaro (2008) for adsorpsjonslikevekt ved utvalgte temperaturer og trykk. Modellering av isotermene ble også utført i den doktoravhandlingen til Aleksic (2010). Dessverre viste deg seg at det er noen feil med de utarbeidete konstantene som gir behov for å gjenta modelleringsprosessen av isotermene (Schlemminger 2012). Modelleringen er utført med Langmuirs adsorpsjonsmodell og Sips likning.

Det er også utført modellering av isotermer for et aktivert karbonadsorbent AX-21 for bruk i senere analyser. Resultatene er ikke illustrert i dette kapitlet siden adsorbenttypen ikke blir benyttet ved Instituttet, men er derimot å finne i excelarket «Adsorpsjonsisotermer for Cu-BTC NORIT R0.8 og AX-21» vedlagt oppgaven på DAIM.

6.1.1 Langmuirs adsorpsjonsmodell

Langmuir (1918) var den første til å legge frem en adsorpsjonsteori for flate overflater fra et kinetisk ståsted. Teorien baseres på at det er en kontinuerlig bombardering av molekyler mot en overflate, hvor noen molekyler setter seg fast og blir adsorbent. Samtidig foregår det en tilsvarende stor desorpsjonsprosess av molekyler fra overflaten som tilsammen gir en likevektstilstand for mengde adsorbent adsorbat (Do 1998).

Antagelsene som ligger til grunn for Langmuirs modell er følgende:

1. Homogen overflate, det vil indirekte si at adsorpsjonsenergien er lik ved alle adsorpsjonsplasser.

2. Adsorpsjonen er stedsbestemt, som vil si at adsorberte molekyler ikke kan forflytte seg i adsorbent tilstand.
3. Hver adsorpsjonsplass kan romme kun et molekyl eller atom.

Begrepet isoterm innenfor adsorpsjonsfagfeltet henviser som regel til isotermer plottet i et diagram med adsorbent mengde som y-akse og trykk langs x-aksen.

Langmuirs likning for isotermer er gitt av Do (1998) som:

$$q = \frac{k(T)P}{1 + k(T)P} q_{sat} \quad (6.1)$$

Hvor q er adsorbent mengde. q_{sat} er maksimum adsorbent konsentrasjon som samsvarer med et komplett dekket enkeltlag med adsorbent fase (Do 1998).

$k(T)$ varierer med T etter likning:

$$k(T) = K_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (6.2)$$

Hvor K_0 er en tiltrekningskonstant utviklet av Langmuir, og E_a er adsorpsjonsvarmen som tilsvarer aktiveringsenergien ved desorpsjon (Do 1998). K_0 og E_a kan bli benyttet som tilpasningsparametere slik at isotermen tilpasses og formes etter forsøksresultater. Gibbs og Langmuir definerer adsorbent mengde forskjellig. Gibbs definerer det som en mengde uten volum, mens Langmuir definerer det som et enkelt lag med adsorbent stoff. Ved å bruke K_0 og E_a som tilpasningsparametere kan likevel Gibbs definisjon for overskuddsmengde (\tilde{n}^e) (se likning (4.2)) benyttes for q i Langmuirs likning (6.1) (Schlemminger 2012).

Siden Langmuirs likning er definert for kun enkeltlags adsorpsjon vil den ikke være gyldig nære eller lavere enn adsorbentets kritiske temperatur. Ved temperaturer lavere enn 32,5 K, som er veldig nærme hydrogens kritiske temperatur (33,15 K), så feiler Langmuirs likning og flerlagsadsorpsjon forekommer (Bénard og Chahine 2001).

6.1.2 Sips Likning (Langmuir-Freundlich)

Sips likning er i motsetning til Langmuirs likning, empirisk og designet for å tilpasses eksperimentell data. Den ligner mye på Langmuirs likning, men skiller seg ut ved parameteren n , temperaturavhengig q_{sat} og et mer avansert uttrykk for $K(T)$. Sips likning er i likhet med Langmuirs likning, kun gyldig for enkeltlags adsorpsjon, og vil derfor feile nærme hydrogens kritiske temperatur (33,15 K).

Sips likning er gitt av Do (1998) som:

$$q = \frac{(k(T)P)^{1/n}}{1 + (k(T)P)^{1/n}} q_{sat} \quad (6.3)$$

Hvor q er adsorbent mengde. Adsorpsjonskapasiteten (q_{sat}) kan enten velges som en konstant eller være temperaturavhengig etter likning (6.4) (Do 1998), som valgt i denne oppgaven.

$$q_{sat} = q_0 \cdot \exp \left[\Delta T_0 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (6.4)$$

Her er q_0 adsorpsjonskapasiteten ved T_0 , og ΔT_0 er en dimensjonsløs konstant. $k(T)$ varierer med T etter likning:

$$k(T) = K_0 \cdot \exp \left(\frac{E_a}{R_g T} - \frac{E_a}{R_g T_0} \right) \quad (6.5)$$

Hvor E_a er adsorpsjonsvarmen, R_g er den universelle gasskonstanten og T_0 er referansetemperaturen. Eksponenten n varierer med T etter følgende likning:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (6.6)$$

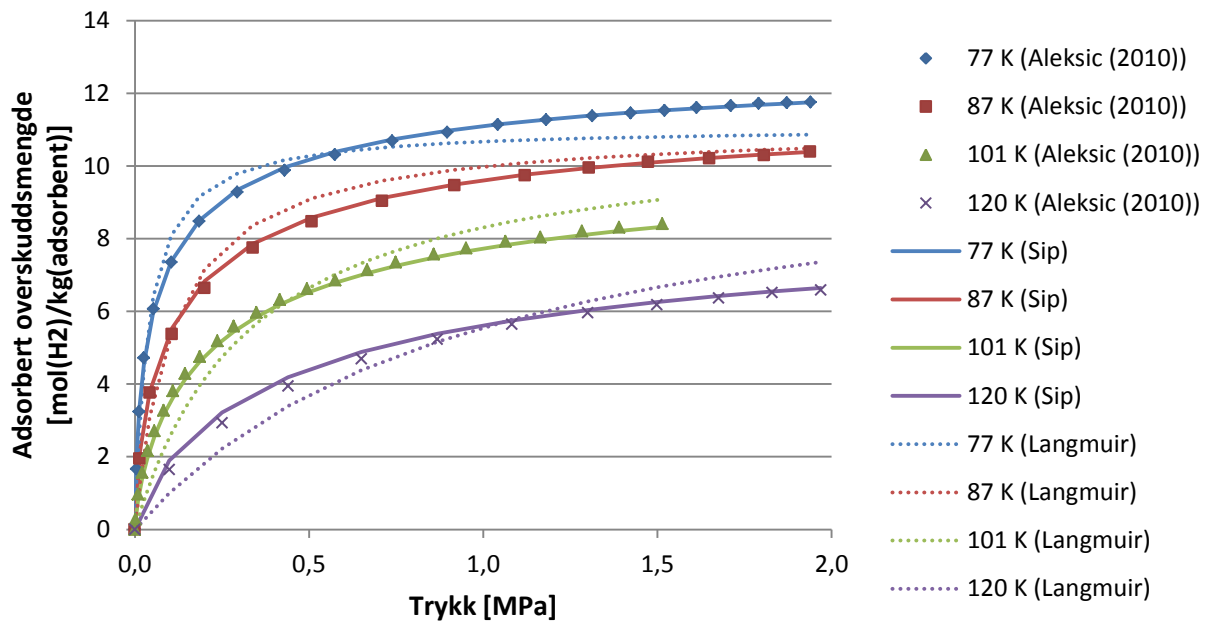
Hvor n_0 er parameteren n ved referansetemperatur T_0 , og α er en konstant.

6.1.3 Modellering av isotermer

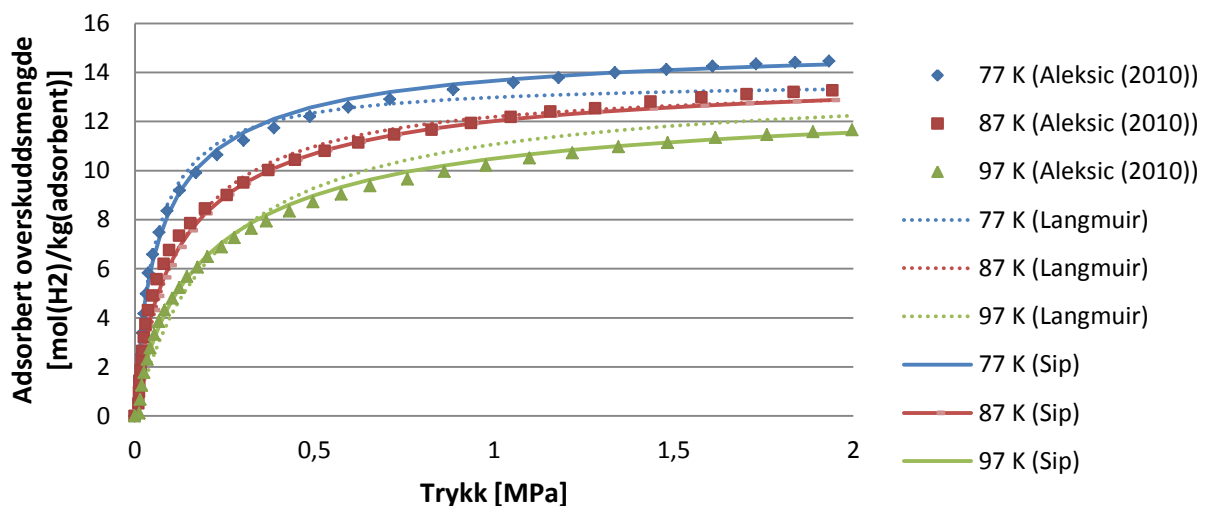
Isotermene er modellert i Excel med Langmuir og Sips likning etter måledata hentet fra Aleksic (2010) via datapunktskanning (se Figur 6.1 og Figur 6.2). Excelfilen⁴ med utregningene er vedlagt oppgaven på DAIM. De modellerte isotermene er gyldig i temperaturområdet 77-101 K og 77-120 K for henholdsvis Cu-BTC og NORIT R0.8, ettersom de er basert på måledata i tilsvarende temperaturområde. Isotermfunksjonene vil også være en god tilnærming noe utenfor dette temperaturområdet.

⁴ Excelfilen heter «Adsorpsjonsisotermer for cu-BTC NORIT R0.8 og AX-21»

Figurene viser at Langmuirs modell avviker noe fra måledataene, og at Sips likning gir en bedre og mer tilfredsstillende tilpasning til måledataene.



Figur 6.1: Adsorpsjonsisotermer av hydrogen på Cu-BTC, basert på Langmuirs og Sips likning sammenlignet med måledata fra arbeidet til Aleksic (2010)



Figur 6.2: Adsorpsjonsisotermer av hydrogen på NORIT R0.8, basert på Langmuir og Sips likning sammenlignet med måledata fra doktorgradsavhandlingen til Aleksic (2010)

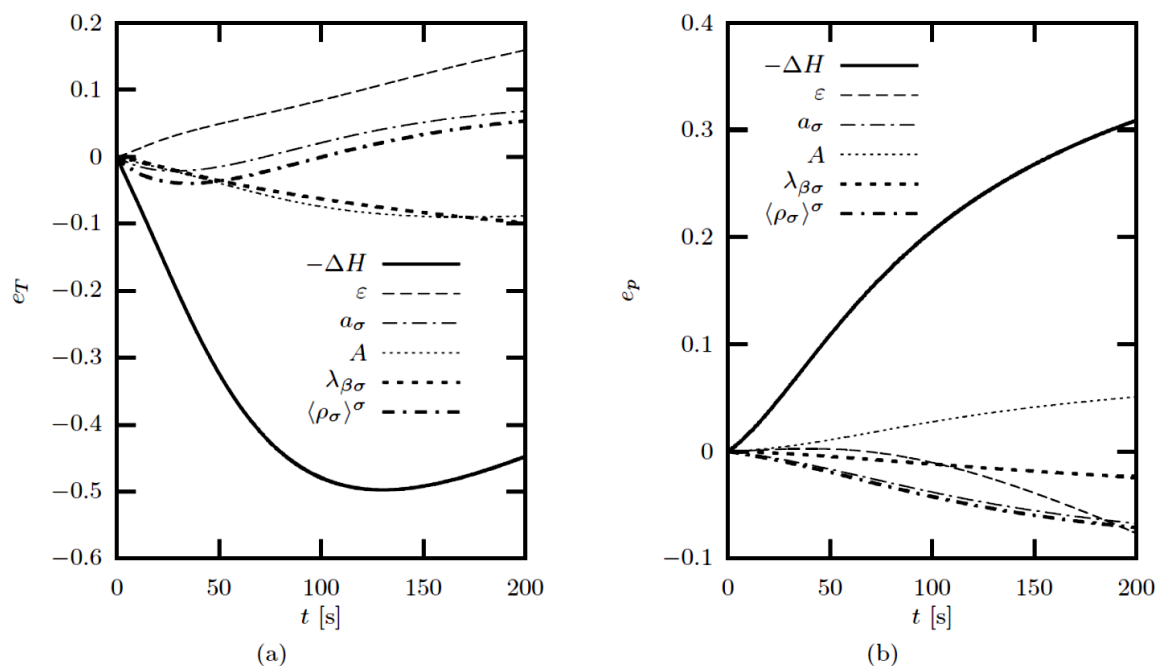
De best tilpassede parameterne funnet for Langmuir og Sips likning er gitt i Tabell 6.1. Basert på Sips likning er det laget brukervennlige Matlabkoder for utregning av adsorbent mengde på

adsorbentene NORIT R0.8, Cu-BTC og AX-21 som funksjon av trykk og temperatur. Kodene er lagt ved i Vedlegg A og ved oppgaven i DAIM, og er benyttet i senere utregninger.

Tabell 6.1: Tilpassede konstanter til Langmuir og Sips likning for NORIT R0.8 og Cu-BTC i temperaturområdet 77 - 120 K

Konstanter	NORIT R0.8 (Langmuir)	NORIT R0.8 (Sip)	Cu-BTC (Langmuir)	Cu-BTC (Sip)	Benevning
q_0	13,675658	15,359420	11,077976	13,286611	mol(H ₂)/ kg(adsorbent)
K_0	0,013694	12,890744	0,002997	13,666715	1/MPa
E_a	4626,731363	3024,137772	5801,817021	3485,291712	kJ/kmol
ΔT_0	-	0,584992	-	0,710774	-
T_0	77	77	77	77	K
n_0	-	1,223917	-	1,612824	-
α	-	0,197053	-	0,486050	-

Ved NTNU er det utført en sensitivitetsanalyse av parameterne benyttet i energibalansen til en hydrogenadsorpsjonslagringstank av Jensen og Næss (2007). Arbeidet består av en numerisk analyse for fylling og tapping av en hydrogenadsorpsjonstank. Arbeidet viser blant annet variasjon i temperatur (e_T) og trykk (e_P) under prosessene grunnet variasjon i forskjellige inndataparametere. variasjon i temperatur (e_T) og trykk (e_P) er funnet ved å identifisere endring i modellert temperatur og trykk grunnet variasjon på 20 % av bestemte parametere (se Figur 6.3).



Figur 6.3: variasjon i temperatur (e_T) og trykk (e_p), ved fylling av tank, når forskjellige parameterer er variert med + 20 % (Jensen og Næss 2009)

Her ser vi at variasjonen i adsorpsjonsvarmen (ΔH eng.: heat of adsorption) påvirker sterkt temperatur- og trykkutvikling ved fylling av tanken. Situasjonen er tilsvarende for tappeprosessen, men figuren er ikke tatt med i denne oppgaven. På bakgrunn av dette ønskes en nøyaktig beskrivelse av adsorpsjonsentalpien. I denne masteroppgaven benyttes en annen definisjon for adsorpsjonsentalpi en hva som er benyttet i Jensen og Næss (2007), disse entalpiene er likevel antatt å ha store likheter.

Immersjonsentalpien som blir benyttet i denne oppgaven er sterkt påvirket av isothermene for adsorbent mengde hydrogen. Noe man kan se fra likning (5.20) og (5.24). For å øke nøyaktigheten i senere analyser vil Sips likning bli benyttet videre i denne oppgaven, istedenfor Langmuirs likning som ble benyttet i doktoravhandlingen til Aleksic (2010).

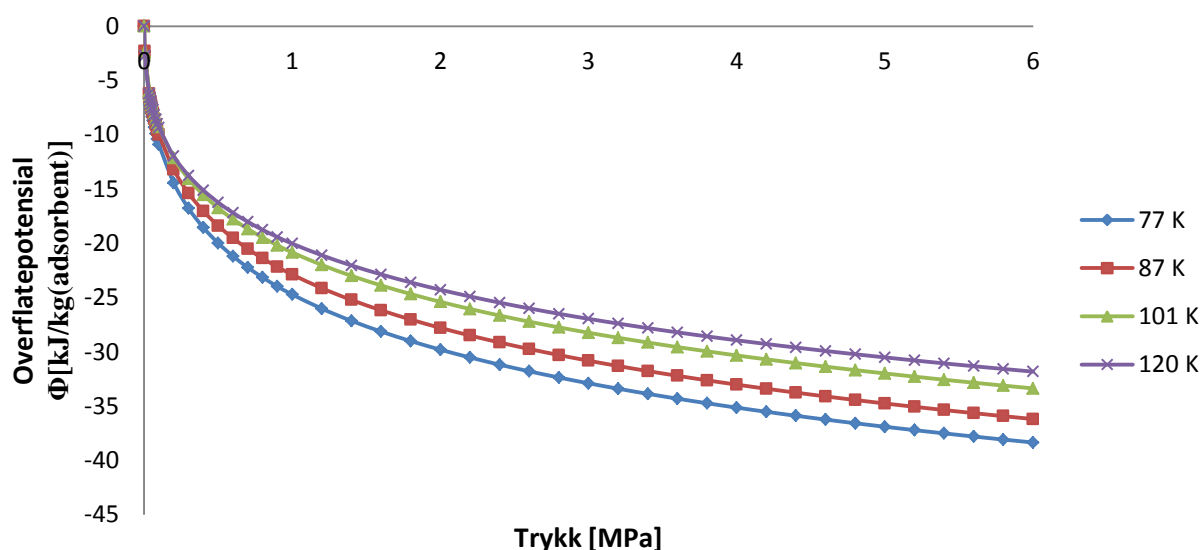
Andre brukte modeller er blant annet Ono-Kondos likninger og Henrys lov. Paggiaro (2008) benyttet Ono-Kondos modell som er en mer avansert og gir bedre tilpassede kurver i hele temperaturspekteret fra 35 - 300 K. Ettersom analysen som skal gjøres i denne oppgaven foregår for temperaturer i mellom 77 -120 K er Sips likning valgt ettersom den gir en god tilnærming i dette temperaturområdet og er av enklere form enn Ono-Kondos modell. I analysen gjort av Kearns og Webley (2004) av et PSA system ble Henrys lov benyttet som modell for adsorbent mengde hydrogen. Denne loven gir lineære isothermer og er gyldig kun ved lave trykk. Den er derfor ikke et godt alternativ for denne analysen.

6.2 Overflatepotensial

Overflatepotensialet for adsorbentene Cu-BTC og NORIT R0.8 er modellert i Excel etter likning (6.7) og illustrert i forholdsvis Figur 6.4 og Figur 6.5. Funksjonen benyttet for adsorbent mengde (\tilde{n}^e) i likning (6.7), er Sips likning med konstantene gitt i Tabell 6.1. Excelfilen⁵ med utregningene av overflatepotensialene er vedlagt oppgaven på DAIM.

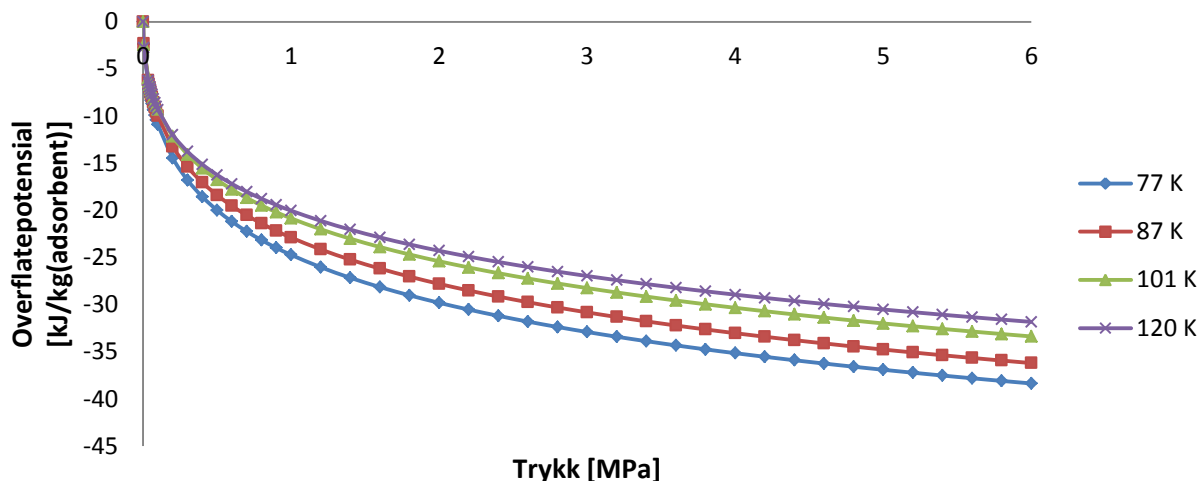
$$\tilde{\Phi} = -\hat{R}T \int_{P=0}^P \frac{\tilde{n}^e}{P} dP \quad (\text{konstant } T) \quad \stackrel{\text{Sips likning}}{\cong} \quad -\frac{\hat{R}T q_{sat} n \ln \left((k(T)P)^{\frac{1}{n}} + 1 \right)}{1000} \quad (\text{konstant } T) \quad (6.7)$$

Ettersom overflatepotensialene er en funksjon av adsorbentmengde-isotermene beskrevet i avsnitt 6.1.3, så gir også overflatepotensialet i Figur 6.4 og Figur 6.5 best tilnærming i temperaturområdet 77-120 K og 77-101 K for Cu-BTC og NORIT R0.8 respektivt. Men det er antatt at funksjonen vil gi en god tilnærming også noe utenfor dette temperaturområdet.



Figur 6.4: Overflatepotensial for adsorpsjon av hydrogen på Cu-BTC ved forskjellige temperaturer.

⁵Excelfilen heter «Adsorpsjonsisoterner for cu-BTC NORIT R0.8 og AX-21»

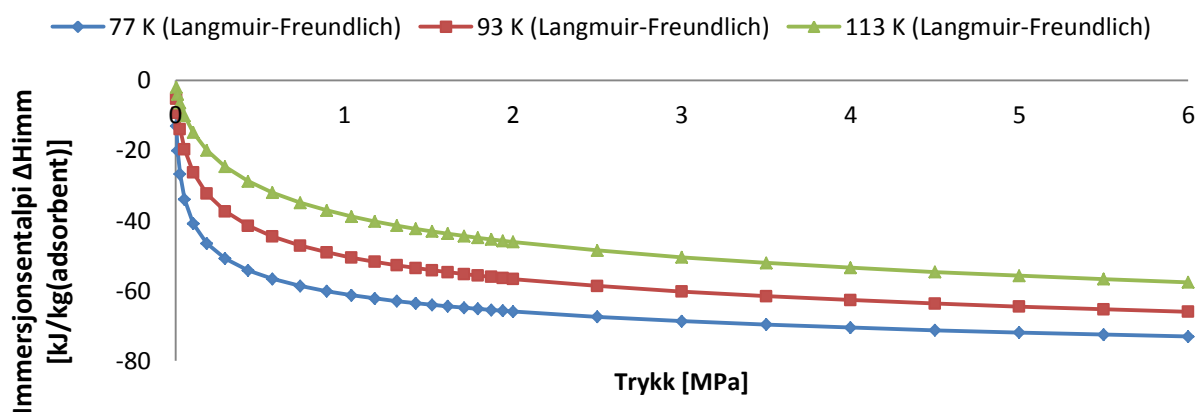


Figur 6.5: Overflatepotensial for adsorpsjon av hydrogen på NORIT R0.8 ved forskjellige temperaturer.

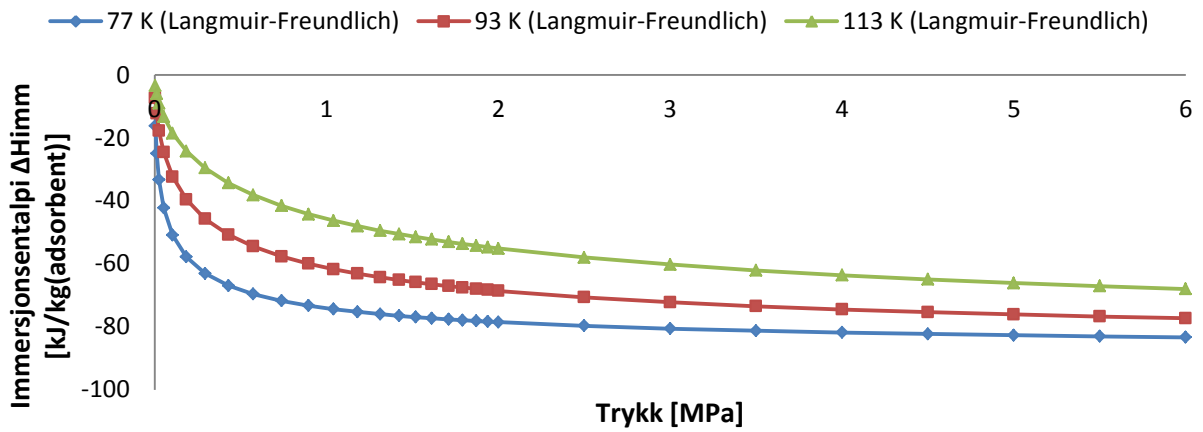
6.3 Immersjons entalpi og entropi

Immersjonsentalpi- og immersjonsentropifunksjonene for adsorbentene Cu-BTC og NORIT R0.8 er regnet ut for utvalgte temperaturer i Matlab etter likning (5.20) og (5.21) respektivt. Immersjonsfunksjonene blir såpass kompliserte og lange etter integrering at de ikke er vedlagt her. Det henvises istedenfor til likning (5.20) og (5.21) sammen med Sips likning og konstantene gitt i Tabell 6.1. Matlabkoden for immersjonsfunksjonene er brukervennlig og oppgir immersjonsverdi ved valgt trykk og temperatur. Kodene for immersjonsentalpi og -entropi for adsorbentene NORIT R0.8, Cu-BTC og AX-21 er vedlagt i Vedlegg B og med oppgaven i DAIM.

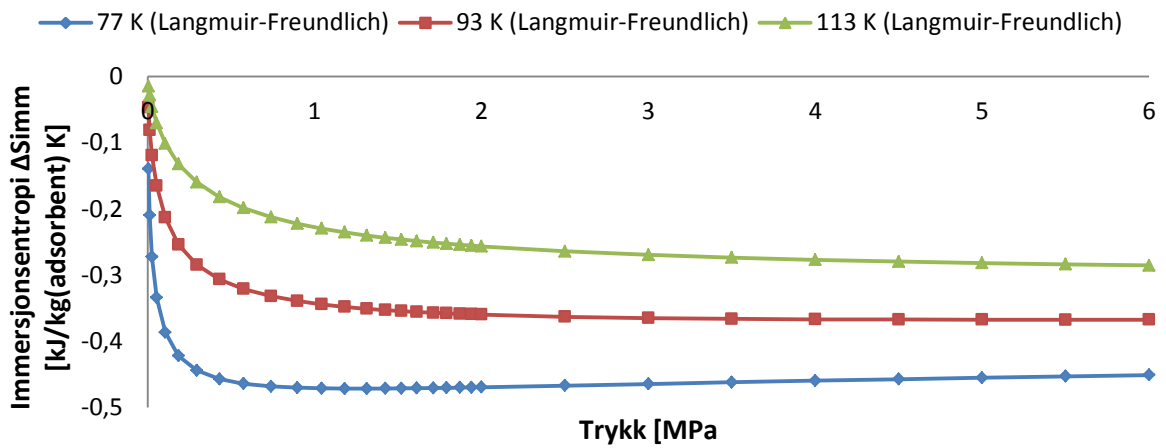
Immersjonsentalpien for Cu-BTC og NORIT R0.8 er illustrert i forholdsvis Figur 6.4 og Figur 6.5, og immersjonsentropien for de samme adsorbentene er illustrert i Figur 6.6 og Figur 6.7.



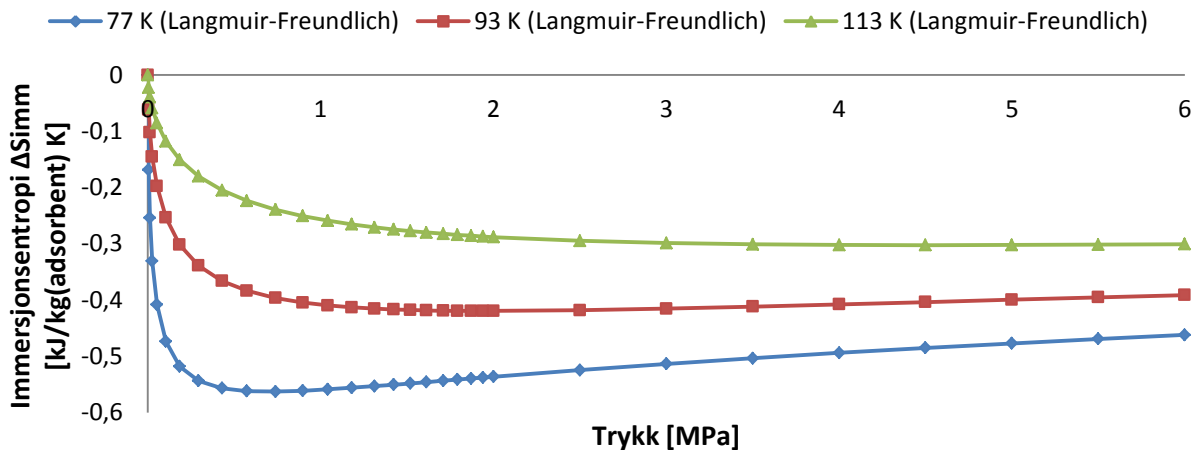
Figur 6.6: Immersjonsentalpi for adsorpsjon av hydrogen på Cu-BTC ved forskjellige temperaturer



Figur 6.7: Immersjonsentalpi for adsorpsjon av hydrogen på NORIT R0.8 ved forskjellige temperaturer.



Figur 6.8: Immersjonsentropi for adsorpsjon av hydrogen på Cu-BTC ved forskjellige temperaturer.



Figur 6.9: Immersjonsentropi for adsorpsjon av hydrogen på NORIT R0.8 ved forskjellige temperaturer.

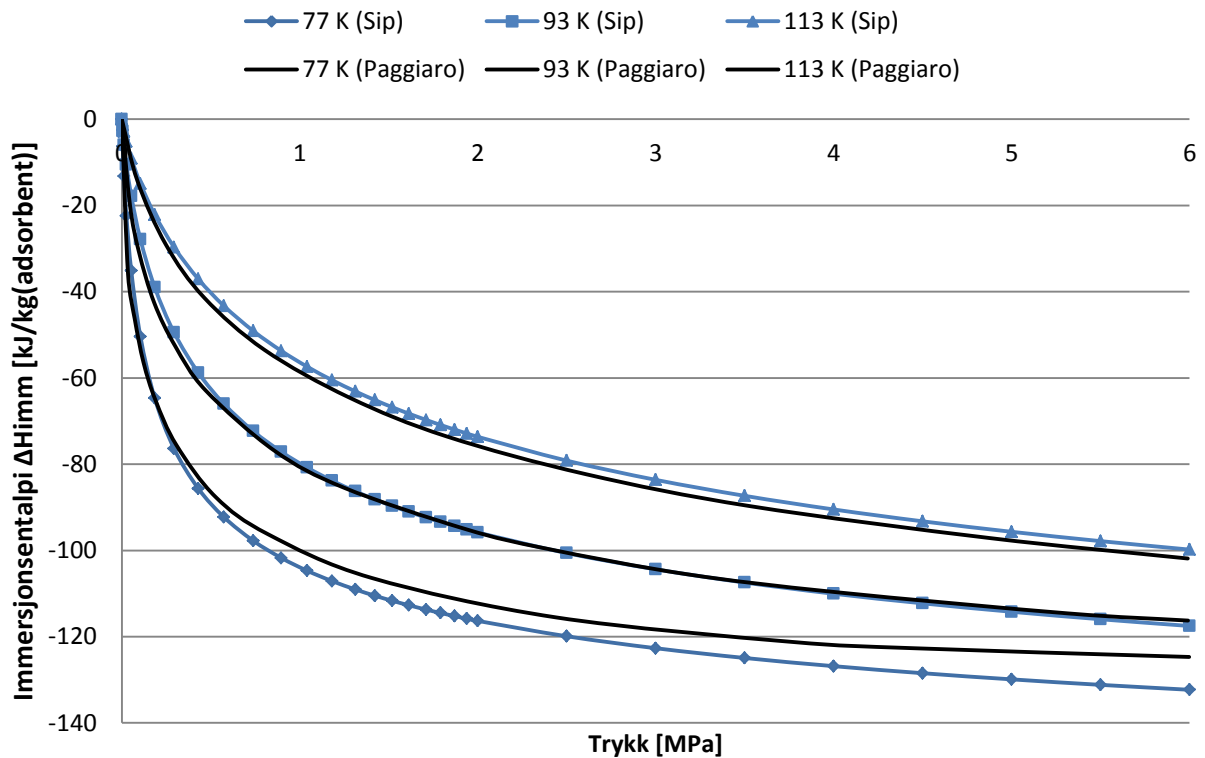
Grafene for immersjonsentalpi for begge adsorbentene viser minkende verdier ved økende trykk fra 0 til 6 MPa. Dette er forventet siden immersjonsentalpien representerer adsorpsjonsvarmen som er direkte avhengig av adsorbent mengde som øker ved økende trykk.

Grafene for begge adsorbentenes immersjonsentropi viser et bunnpunkt rundt 0,5 MPa, som var uforventet av forfatter. Forfatteren hadde antatt en minkende verdi i hele dette trykkområdet, grunnet at adsorpsjonsisotermene i dette trykkområdet er økende. Det er ekstremt lite informasjon i den åpne litteraturen som beskriver oppførselen til immersjonsentropi og ingen sammenligningsgrunnlag er funnet i dette studiet. En mulig forklaring til fenomenet er følgende: Adsorpsjonsisotermene for overskuddsmengde har topp-punkt ved økende trykk, hvor lavere temperatur gir tidligere topp-punkt i forhold til trykket. Dermed er det naturlig at immersjonsentropien vil ha bunnpunkt grunnet negativt fortegn i likning (5.21), og at lavere temperaturer vil gi bunnpunkt tidligere. Bunnpunktene viser seg likevel ved uventet lavt trykk, og forfatteren kan ikke forklare fenomenet. Derfor er validering av koden utført i neste avsnitt.

6.3.1 Validering av immersjonsfunksjonene

Ved koding i Matlab er det en viss sannsynlighet at koden inneholder tastefeil, og en validering av immersjonsfunksjonskodene er derfor nødvendig. Arbeidet til Paggiaro (2008) inneholder plottede isotermer for adsorbent mengde og tilhørende immersjonsentalpigraver. Datapunktskanning av disse grafene gir mulighet til å validere Matlabkoden for immersjonsentalpi utviklet i denne oppgaven.

Figur 6.10 viser immersjonsentalpien fra Matlabkoden mot verdiene til Paggiaro for aktivert karbon AX-21TM. Matlabkoden regner ut immersjonsentalpien med utgangspunkt i adsorbent hydrogen isotermer for AX-21TM gitt i Paggiaro (2008).



Figur 6.10: Immersjonsentalpi for hydrogen på karbon AX-21TM. De svarte grafene representerer data fra Paggiaro (2008), og de blå grafene viser immersjonsentalpien utregnet fra Matlabkode utviklet i denne oppgaven.

Figur 6.10 viser at Matlabkoden utviklet her fungerer og gir et tilfredsstillende resultat. Immersjonsentalpien basert på Sips likning varierer noe fra Paggiaro sine isotermer. Dette er antatt å være fordi Paggiaro benytter Ono-Kondos likning som adsorpsjonsmodell, istedenfor Sips likning. Ono-Kondos likning er en mer avansert modell som blant annet inneholder antagelsen om flerlagsadsorpsjon. Flerlagsadsorpsjon foregår ved lavere temperaturer og vil påvirke immersjonsentalpien i dette området. Fra figuren ser vi at dette gir mening ettersom grafene stort sett ligger tett, men at isotermene ved lavest temperatur (77 K) avviker noe fra hverandre. Ono-Kondos modell ble som tidligere nevnt ikke valgt, siden Sips likning har en mye enklere form og viste tilfredsstillende resultater.

Ettersom koden for immersjonsentalpi er tilfredsstillende er også koden for immersjonsentropi antatt tilfredsstillende, siden kodene er tilnærmet like (se likning (5.10) og (5.11)). Forklaring av immersjonsentropiens bunnpunkt ved lavt trykk står imidlertid ubesvart grunnet tidsmangel, og ønskes videre utforsket.

Kapittel 7. Utvikling av eksergifunksjon for et komprimert hydrogengass-system

Dette kapitlet utvikler likninger for eksergi til et ideelt komprimert hydrogengass-system. Den teoretiske utviklingen av eksergifunksjonen er basert på samme framgangsmåte som utviklingen av eksergifunksjonen i Kapittel 8, og ideell gass er antatt. Notasjonene benyttet er hentet fra Kearns et al. (2004) for å unngå opprettelsen av nye notasjoner samt å unngå å forvirre lesere som er kjent med stoffet. Notasjon på en del variabler stammer derfor fra engelske ord og uttrykk.

7.1 Systembeskrivelse

Figur 8.1 illustrer initial og slutt-tilstanden til et komprimert hydrogengass-system som er inndelt i fire delsystemer: beholder, reaksjonscelle, nære omgivelser og omgivelser. I tillegg er det fire semipermeable ventiler i systemet. En som frakter omgivelsesgasser inn i gassbeholderen, men hindrer hydrogengass i å sige ut. Den neste ventilen frakter kun hydrogengass fra gassbeholderen til reaksjonscellen. Den tredje ventilen frakter kun oksyngengass fra de nære omgivelsene til reaksjonscellen. Mens den siste ventilen frakter kun H_2O ut fra forbrenningscellen og til de nære omgivelsene.

Ved initialtilstand så inneholder gassbeholderen en gitt mengde hydrogengass i gassform (\tilde{n}^g). Beholderen og hydrogengassen har initialt temperatur T og trykk P . Mens reaksjonscelle, de nære omgivelsene og omgivelsene har temperatur T_{env} og trykk P_{env} . De nære omgivelsene er definert veldig stort i forhold til beholderen, men er bestående av en endelig mengde \tilde{n}_i^{surr} . Volumet til omgivelsene vil forandres fra V^{surr} til V_{fin}^{surr} grunnet massetransport mellom omgivelsene og beholderen. Siden de nære omgivelsene inneholder store mengder gass vill ikke denne utvekslingen av masse, påvirke temperaturen T , trykket P eller massefraksjonene y_i til de nære omgivelsene. Dermed forblir de nære omgivelsene i likevekt med omgivelsene.

For å oppnå likevekt med omgivelsene åpnes de semipermeable ventilene. Hydrogen og oksyngengass siver inn i reaksjonskammeret hvor de reagerer fullstendig til H_2O . Omgivelsesgasser siver samtidig inn i gassbeholderen og senker partialtrykket til hydrogengassen. Teoretisk sett når tiden går mot uendelig vil gassbeholderen være fritt for hydrogenmolekyler. Hele systemet er nå i likevekt med omgivelsene som vist i slutt-tilstanden i Figur 8.1.

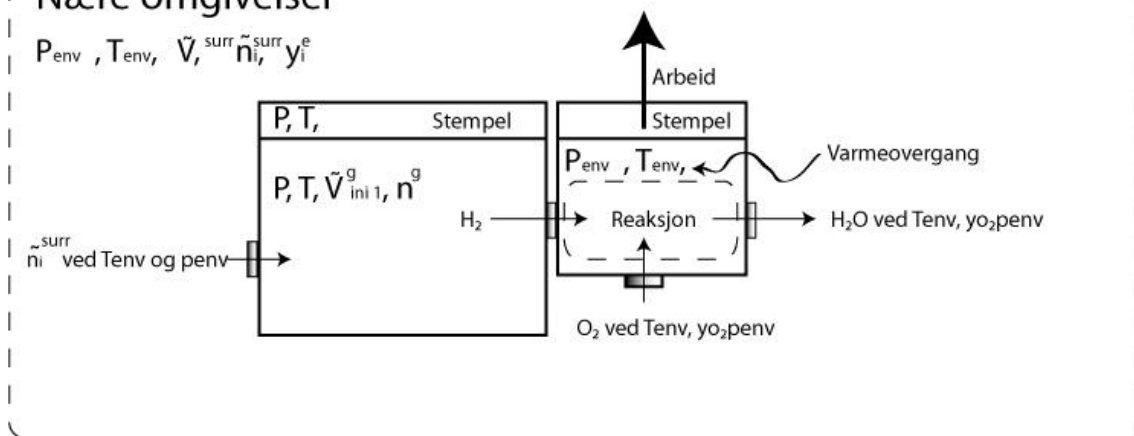
Initialtilstand

Omgivelser

$$P_{\text{env}}, T_{\text{env}}, y_i^e$$

Nære omgivelser

$$P_{\text{env}}, T_{\text{env}}, \tilde{V}, \tilde{n}_i^{\text{surr}}, y_i^e$$



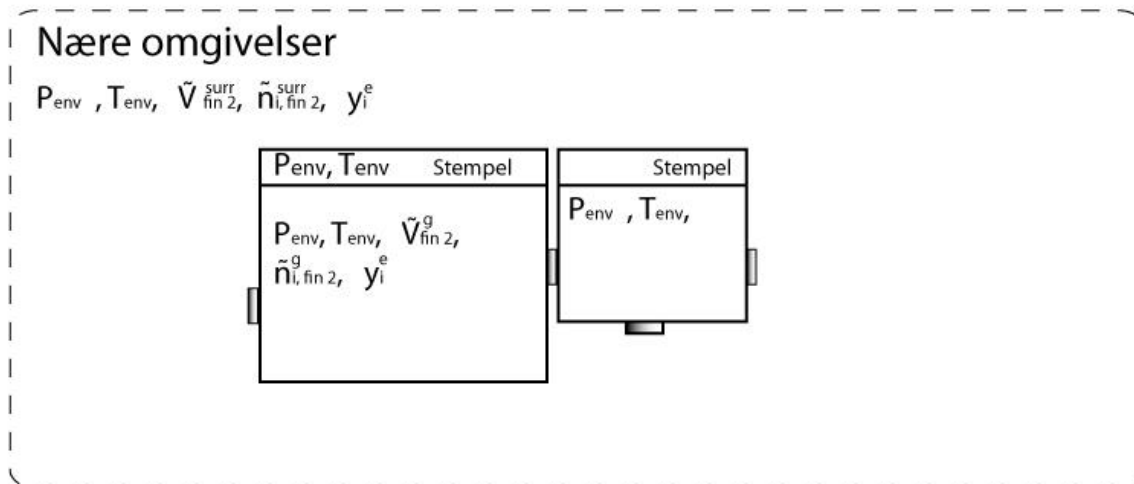
Slutt-tilstand

Omgivelser

$$P_{\text{env}}, T_{\text{env}}, y_i^e$$

Nære omgivelser

$$P_{\text{env}}, T_{\text{env}}, \tilde{V}_{\text{fin} 2}, \tilde{n}_{i, \text{fin} 2}^{\text{surr}}, y_i^e$$



Figur 7.1: Viser initial og slutt-tilstand til et komprimert hydrogen-gass-system.

Forkortelsene i Figur 7.1 står for følgende: "env" for omgivelser (eng.: environment), "surr" for nære omgivelser (eng.: surroundings), "g" for gass, "e" for overskuddsmengde (eng.: excess amount), "fin" for slutttilstand (eng.: final state).

For å gjøre eksergilikningene mer oversiktlig er prosessen fra initialtilstand til likevekt med omgivelsene delt opp i følgende to teoretiske steg (se Figur 8.2):

Steg 1:

- Gassbeholderen varmes opp til omgivelsestemperatur (T_{env}). Tanken tenkes på som en sylinder med frittgående stempel slik at trykket inni beholderen er tilsvarende P_{env} ved slutten av steg 1.

Steg 2:

- En semipermeabel ventil for hydrogengass åpnes mellom gassbeholderen og en reaksjonscelle. Samtidig åpnes en semipermeabel ventil inn til gassbeholderen som slipper inn omgivelsesgasser, men ingenting ut. Reaksjonscellen slipper inn hydrogengass med T_{env} og P_{env} , oksyngengass med T_{env} og $P_{env}y_{O_2}^e$ og slipper ut H₂O med T_{env} og $P_{env}y_{H_2O}^e$. Reaksjonen er fullstendig. Ved avslutning av steg 2 er gassbeholderen fylt med omgivelsesgasser og hele systemet (beholder, reaksjonskammer og nære omgivelser) har temperatur T_{env} og trykk P_{env} .

Reaksjonscellen er ikke illustrert i steg 1 og steg 2_{slutt} fordi reaksjonscellen i disse stegene er inaktiv og i likevekt med omgivelsene.

Disse to teoretisk stegene gir samme start og slutt-tilstander som om man skulle regnet på prosessen parallelt, altså start tilstand lik steg 1_{start} og slutt-tilstand lik steg 2_{slutt}. Ved å dele opp prosessen i disse to teoretiske stegene vil veien være annerledes men sluttresultatet likt. Hovedgrunnen for oppdeling av prosessen er som tidligere nevnt å gjøre utviklingen av eksergifunksjonen mer oversiktlig.

Ved slutt-tilstand steg 2_{slutt} er hele systemet i likevekt med omgivelsene, og det er ikke noe mer kapasitet til å utvinne arbeid ved interaksjon mellom systemet (beholder, reaksjonskammer og nære omgivelser) og omgivelsene. Eksergien til de nære omgivelsene er null både ved initialtilstand og slutttilstand. Derfor er eksergien til beholderen pluss omgivelsene lik eksergien til beholderen alene (Kearns og Webley 2004). Eksergifunksjonen er gitt av likning (8.1) hentet fra læreboken til Moran og Shapiro (2006).

$$\tilde{E}_x = (\tilde{U}_{ini} - \tilde{U}_{fin}) + P_{env}(\tilde{V}_{ini} - \tilde{V}_{fin}) - T_{env}(\tilde{S}_{ini} - \tilde{S}_{fin}) \quad (7.1)$$

For å finne den ikke strømmende eksergien til systemet så må differansen mellom initial og sluttverdi for \tilde{U} , \tilde{V} og \tilde{S} bestemmes for alle tre stegene, samt en modell for \tilde{n}^g .

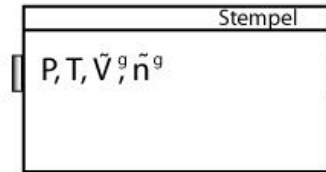
Omgivelser

$$P_{env}, T_{env}, y_i^e$$

Steg 1 _{start}

Nære omgivelser

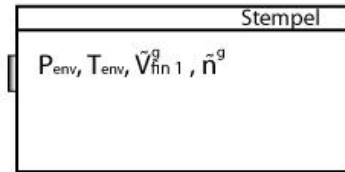
$$P_{env}, T_{env}, \tilde{V}, \tilde{n}_i^{surr}, y_i^e$$



Steg 1 _{slutt} = Steg 2 _{start}

Nære omgivelser

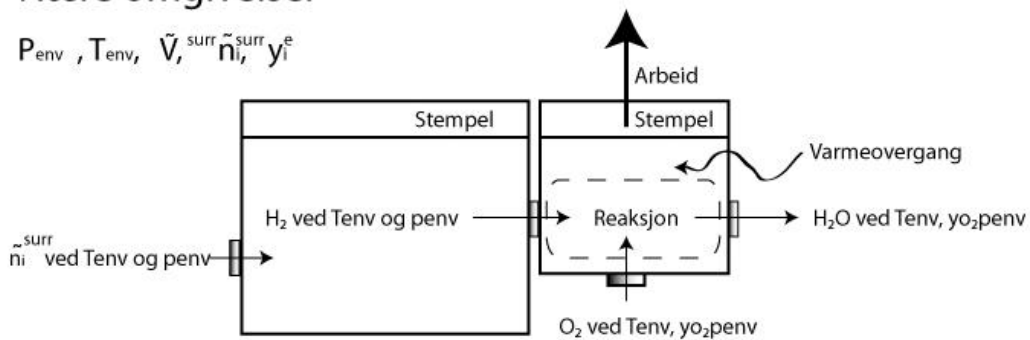
$$P_{env}, T_{env}, \tilde{V}, \tilde{n}_i^{surr}, y_i^e$$



Steg 2

Nære omgivelser

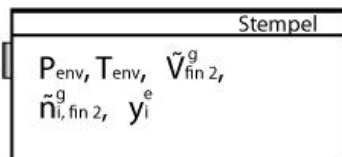
$$P_{env}, T_{env}, \tilde{V}, \tilde{n}_i^{surr}, y_i^e$$



Steg 2 _{slutt}

Nære omgivelser

$$P_{env}, T_{env}, \tilde{V}_{fin 2}^{surr}, \tilde{n}_{i, fin 2}^{surr}, y_i^e$$



Figur 7.2: Viser et komprimert hydrogengass-system som reagerer med omgivelsene til likevektstilstand er oppnådd via to steg.

7.2 Termodynamiske funksjoner

Mengden hydrogengass i tanken gitt av den ideelle gasslov:

$$\tilde{n}^g = \frac{P\tilde{V}^g}{\hat{R}T} \quad (7.2)$$

7.2.1 Endring i stoffmengde

Systemets stoffmengde består initialt av hydrogengassmengden i beholderen og summen av omgivelsesgasser i de nære omgivelsene:

$$\tilde{n}_{ini\ 1} = \tilde{n}^g + \tilde{n}_i^{surr} \quad (7.3)$$

Ved slutt-tilstand etter steg 2 har systemet stoffmengden:

$$\tilde{n}_{fin\ 2} = \tilde{n}_{i,fin\ 2}^g + \tilde{n}_{i,fin\ 2}^{surr} \quad (7.4)$$

Hvor gassene i beholderen (\tilde{n}_i^g) nå består av omgivelsesgasser.

I steg 1 varmes tanken opp til omgivelsestrykk ved konstant trykk uten forandring i systemets stoffmengde.

I steg 2 reagerer hydrogengass fullstendig med oksygen til vann. Samtidig fylles beholderen opp med omgivelsesgasser slik at trykket i beholderen holdes konstant lik omgivelsestrykket. Endring i stoffmengde innenfor systemets kontrollvolum blir da: $n^{H_2O} - (n^{O_2} + n^{H_2})$. Endringen i systemets stoffmengde fra steg 1 til avsluttet steg 2 er derfor:

$$\tilde{n}_{ini\ 1} - \tilde{n}_{ini\ 2} = (\tilde{n}^{O_2} + \tilde{n}^{H_2}) - \tilde{n}^{H_2O} \quad (7.5)$$

7.2.2 Endring i volum

Systemets volum består initialt av volumet til hydrogengass i beholderen, beholderens volum og volumet til de nære omgivelsesgassene:

$$\tilde{V}_{ini\ 1} = \tilde{V}_{ini\ 1}^g + \tilde{V}_{ini\ 1}^s + \tilde{V}^{surr} \quad (7.6)$$

Ved slutt-tilstand etter steg 2 har systemet volumet:

$$\tilde{V}_{fin 2} = \tilde{V}_{fin 2}^g + \tilde{V}_{fin 2}^s + \tilde{V}_{fin 2}^{surr} \quad (7.7)$$

Endring i volumet til beholderens materiale er neglisjert i samtlige steg. Volumendringen til de nære omgivelsesgassene er også tilnærmet null ettersom temperaturen og trykket forholder seg tilnærmet konstant i steg 1. Det eneste som bidrar til volumøkning i steg 1 er nedgangen i hydrogengassens tetthet grunnet temperatur og trykkendring, som tilsvarer:

$$\tilde{V}_{ini 1} - \tilde{V}_{fin 1} = \tilde{n}^g \hat{R} \left(\frac{T}{P} - \frac{T_{env}}{P_{env}} \right) \quad (7.8)$$

Reaksjonen i steg 2 fører til en volumendring tilsvarende:

$$\tilde{V}_{ini 2} - \tilde{V}_{fin 2} = (\tilde{n}^{H_2} + \tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O}) \frac{\hat{R}T_{env}}{P_{env}} \quad (7.9)$$

Volumendringen fra steg 1 til steg 2 finnes ved å summere likningene (8.7) og (8.8):

$$\tilde{V}_{ini 1} - \tilde{V}_{fin 2} = \frac{\tilde{n}^g \hat{R}T}{P} + (\tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O}) \frac{\hat{R}T_{env}}{P_{env}} \quad (7.10)$$

7.2.3 Endring i indre energi

For gassen er ideell gass antatt og sammenhengen $u(T) = h(T) - RT$ er benyttet.

I steg 1 er endringene i indre energi for hydrogengassen og hydrogengassbeholderens materialer i gitt av henholdsvis likning (8.14) og (8.16).

$$\tilde{U}_{ini 1}^g - \tilde{U}_{fin 1}^g = \tilde{n}^g \int_{T_{env}}^T (\hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R}) dT \quad (7.11)$$

$$\tilde{U}_{ini\ 1}^{sc} - \tilde{U}_{fin\ 1}^{sc} = \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T c_{sc\ i}(T) dT \quad (7.12)$$

Hvor benevningen $sc\ i$ står for material i til hydrogenbeholderen (eng.: solid cylinder). Endringen i indre energi til de nære omgivelserne er gitt som en summering av alle indre energi endringen til gassene som befinner seg i de nære omgivelserne. Ettersom endringen i temperatur er neglisjerbar så er også endringen i indre energi til de nære omgivelserne neglisjerbar, som vist i likningen under.

$$\tilde{U}_{ini\ 1}^{surr} - \tilde{U}_{fin\ 1}^{surr} = \sum_i \tilde{n}_i \int_{T_{env}}^{T_{env}} (\hat{c}_{p,i}(T) - \hat{R}) dT = 0 \quad (7.13)$$

Endring i indre energi i steg 2 er gitt av likning (8.18):

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ini\ 2}^{surr} - \tilde{U}_{fin\ 2}^{surr} &= \tilde{U}_{H_2}(T_{env}) + \tilde{U}_{O_2}(T_{env}) - \tilde{U}_{H_2O}(T_{env}) \\ &= \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{h}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{H_2O} \right) - (\tilde{n}^{H_2} + \tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O}) \hat{R} T_{env} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Hvor n^i er mengde av molekyl i i kmol. Ettersom hydrogengassene reagerer fullstendig med oksygen så er $\tilde{n}^{H_2} = \tilde{n}^g + \tilde{n}^e$.

Endringen i indre energi fra steg 1 til steg 2 finnes ved å summere likning (8.14), (8.16), (8.17) og (8.18):

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ini\ 1} - \tilde{U}_{fin\ 2} &= \tilde{n}^g \int_{T_{env}}^T [\hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R}] dT \\ &+ \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T c_{sc\ i}(T) dT \\ &+ \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{h}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{H_2O} \right) \\ &- (\tilde{n}^{H_2} + \tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O}) \hat{R} T_{env} \end{aligned} \quad (7.15)$$

7.2.4 Endring i entropi

I steg 1 er entropiendring til hydrogengassen og beholderens materialer *i* gitt henholdsvis av likning (8.26) og (8.28).

$$\tilde{S}_{ini\ 1}^g - \tilde{S}_{fin\ 1}^g = \tilde{n}^g \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^e(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right] \quad (7.16)$$

$$\tilde{S}_{ini}^{sc} - \tilde{S}_{fin}^{sc} = \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T \frac{c_{sc\ i}(T)}{T} dT \quad (7.17)$$

Likningen for entropiendring i steg 2 er gitt som:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{ini\ 2}^{surr} - \tilde{S}_{fin\ 2}^{surr} &= \tilde{S}_{H_2}(T_{env}, P_{env}) + \tilde{S}_{O_2}(T_{env}, P_{env} y_{O_2}^e) - \tilde{S}_{H_2O}(T_{env}, P_{env} y_{H_2O}^e) \\ &= \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{s}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{H_2O} - \hat{R} \ln \left[\frac{(y_{O_2}^e)^{\frac{n^{O_2}}{n^{H_2}}}}{(y_{H_2O}^e)^{\frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}}}} \right] \right) \end{aligned} \quad (7.18)$$

Hvor \hat{s}_{ref}^i er absolutt entropi ved referansetilstanden T_{ref} og P_{ref} . n^i er mengde av molekyl *i* i kmol, og y_i^e representerer molfraksjonen til komponent *i* i omgivelsene.

Summering av likningene (8.26), (8.28) og (8.29) gir den totale entropiendringen fra steg 1 til steg 2:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{ini\ 1} - \tilde{S}_{fin\ 2} &= \tilde{n}^g \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^{H_2}(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right] + \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T \frac{c_{sc\ i}(T)}{T} dT \\ &+ \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{s}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{H_2O} - \hat{R} \ln \left[\frac{(y_{O_2}^e)^{\frac{n^{O_2}}{n^{H_2}}}}{(y_{H_2O}^e)^{\frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}}}} \right] \right) \end{aligned} \quad (7.19)$$

7.2.5 Eksergifunksjon

Innsetting av uttrykkene for endringen i indre energi (8.22), entropi (8.31) og volum (8.10) i likning (8.1) gir eksergifunksjonen til kompresjonssystemet:

$$\tilde{E}_x =$$

Eksergibidrag fra endring i indre energi grunnet oppvarming i steg 1

$$\begin{aligned} & \overbrace{\tilde{n}^g \int_{T_{env}}^T (\hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R}) dT + \sum_i \tilde{m}_{sc i} \int_{T_{env}}^T c_{sc i}(T) dT}^{\text{Eksergibidrag fra volumendring i steg 1}} \\ & + \overbrace{\tilde{n}^g \hat{R} \left(\frac{TP_{env}}{P} - T_{env} \right)}^{\text{Eksergibidrag fra endring i entropi grunnet oppvarming i steg 1}} \\ & - T_{env} \left[\overbrace{\tilde{n}^g \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^{H_2}(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right]}^{\text{Eksergibidrag fra kjemisk eksergi}} + \sum_i \tilde{m}_{sc i} \int_{T_{env}}^T \frac{c_{sc i}(T)}{T} dT \right] \\ & + \overbrace{\tilde{n}^g e_{H_2}^{ch}}^{\text{Eksergibidrag fra kjemisk eksergi}} \end{aligned} \quad (7.20)$$

Hvor $e_{H_2}^{ch}$ er kjemisk eksergi til Hydrogengass ved T_{ref} og P_{ref} etter definisjonen til Moran og Shapiro (2006):

$$\begin{aligned} e_{H_2}^{ch} = & \left(\hat{h}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{H_2O} \right) \\ & - T_{env} \left(\hat{s}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{H_2O} \right) \\ & + \hat{R} T_{env} \ln \left[\frac{(y_{O_2}^e)^{\frac{n^{O_2}}{n^{H_2}}}}{(y_{H_2O}^e)^{\frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}}}} \right] \end{aligned} \quad (7.21)$$

Den kjemiske eksergien stammer fra steg 2 alene og er fått ved innsetting av indre energiendringen (8.18), volumendringen (8.8) og entropiendringen (8.29) tilhørende steg 2 inn i likning (8.1).

Kapittel 8. Utvikling av eksergifunksjon for et hydrogen adsorpsjonssystem

Dette kapittelet utvikler likninger for eksergi til et ideelt adsorpsjonssystem. Likningene er basert på Gibbs modell som er introdusert tidligere og ideell gass er antatt.

Den teoretiske utviklingen av eksergifunksjonen er i hovedsak basert på publikasjonene til Kearns et al. (2004), Paggiaro (2008) og termodynamiske likninger fra læreboken til Moran og Shapiro (2006).

I publikasjonen til Kearns et al. (2004) ble det utviklet en ikke-strømmende eksergifunksjon for "Pressure Swing Adsorption" teknologien (PSA). Eksergifunksjonen fra denne publikasjonen er benyttet som inspirasjon for utvikling av denne ikke-strømmende eksergifunksjonen for et hydrogen adsorpsjons system.

Notasjonene benyttet er hentet fra Kearns et al. (2004) for å unngå opprettelsen av nye notasjoner samt å unngå å forvirre lesere som er kjent med stoffet. Notasjon på en del variabler stammer derfor fra engelske ord og uttrykk.

8.1 Systembeskrivelse

Figur 8.1 illustrer initial og slutt-tilstanden til et hydrogen adsorpsjons system som er inndelt i fire delsystemer: beholder, reaksjonscelle, nære omgivelser og omgivelser. I tillegg er det fire semipermeable ventiler i systemet. En som frakter omgivelsesgasser inn i adsorpsjonsbeholderen, men hindrer hydrogengass i å sige ut. Den neste ventilen frakter kun hydrogengass fra adsorpsjonsbeholderen til reaksjonscellen. Den tredje ventilen frakter kun oksyngengass fra de nære omgivelsene til reaksjonscellen. Mens den siste ventilen frakter kun H₂O ut fra reaksjonscellen og til de nære omgivelsene. Beholderen inneholder en gitt mengde adsorbent og har et konstant hulromvolum (\tilde{V}^g). Hulromvolum er definert etter Gibbs modell, og forklart tidligere i avsnitt 4.2.

Ved initialtilstand så inneholder adsorpsjonsbeholderen en gitt mengde hydrogengass i gassform (\tilde{n}^g) og i adsorbent form (\tilde{n}^e). Beholderen, hydrogengassen og adsorbenten har initialt temperatur T og trykk P . Mens reaksjonscellen, de nære omgivelsene og omgivelsene har temperatur T_{env} og trykk P_{env} . De nære omgivelsene er definert veldig stort i forhold til beholderen, men er bestående av en endelig mengde \tilde{n}_i^{surr} . Volumet til omgivelsene vil forandres fra V^{surr} til V_{fin}^{surr} grunnet massetransport mellom omgivelsene og beholderen. Siden de nære omgivelsene inneholder store mengder gass vil ikke denne utvekslingen av masse, påvirke temperaturen, trykket eller massefraksjonene y_i til de nære omgivelsene. Dermed forblir de nære omgivelsene i likevekt med omgivelsene.

For å oppnå likevekt med omgivelsene åpnes de semipermeable ventilene. Hydrogen og oksyngengass siver inn i reaksjonskammeret hvor de reagerer fullstendig til H₂O. Omgivelsesgasser

siver samtidig inn i adsorpsjonsbeholderen og senker partialtrykket til hydrogengassen. Dette fører til at mer hydrogen desorberes. Det foregår en konstant utskiftning av hydrogenmolekylene ved en kontinuerlig bombardering av molekyler på overflaten til adsorbenten, hvor noen molekyler setter seg fast og blir adsorbent. Samtidig foregår det en tilsvarende stor desorpsjonsprosess av molekyler fra overflaten som tilsammen gir en likevektstilstand for mengde adsorbent adsorbat (Do 1998). Ettersom det tilnærmet ikke eksisterer hydrogen i omgivelsene⁶ vil denne utskiftningen av molekyler føre til en total desorpsjon av hydrogengassen. Teoretisk sett når tiden går mot uendelig vil adsorbenten være fritt for hydrogenmolekyler og ha adsorbent diverse atmosfæriske gasser. Hele systemet er nå i likevekt med omgivelsene som vist i slutt-tilstanden i Figur 8.1.

⁶ I atmosfæren er det mindre enn 1 ppm H₂ (Renie K. Birkedal Nielsen u.d.)

Steg 1:

- Adsorpsjonsbeholderen varmes opp til omgivelsestemperatur samtidig som all adsorbent hydrogen desorberes. Tanken tenkes på som en sylinder med frittgående stempel slik at trykket inni beholderen er tilsvarende P_{env} ved slutten av steg 1.

Steg 2:

- En semipermeabel ventil for hydrogengass åpnes mellom adsorpsjonsbeholderen og en reaksjonscelle. Samtidig åpnes en semipermeabel ventil inn til adsorpsjonsbeholderen som slipper inn omgivelsesgasser, men ingenting ut. Reaksjonscellen slipper inn hydrogengass med T_{env} og P_{env} , oksyngengass med T_{env} og $P_{env}y_{O_2}^e$ og slipper ut H₂O med T_{env} og $P_{env}y_{H_2O}^e$. Reaksjonen er fullstendig. Ved avslutning av steg 2 er adsorpsjonsbeholderen fylt med omgivelsesgasser og hele systemet (beholder, reaksjonskammer og nære omgivelser) har temperatur T_{env} og trykk P_{env} .

Steg 3:

- Omgivelses gasser adsorberes inn i adsorbenten ved omgivelses trykk og temperatur.

Reaksjonscellen er ikke illustrert i steg 1 og steg 3 fordi reaksjonscellen i disse stegene er inaktiv og i likevekt med omgivelsene.

Disse tre teoretisk stegene gir samme start og slutt-tilstander som om man skulle regnet på prosessen parallelt, altså start tilstand lik steg 1_{start} og slutt-tilstand lik steg 3_{slutt}. Ved å dele opp prosessen i disse tre teoretiske stegene vil veien være annerledes men sluttresultatet likt. Hovedgrunnen for oppdeling av prosessen er som tidligere nevnt å gjøre utviklingen av eksergifunksjonen mer oversiktlig.

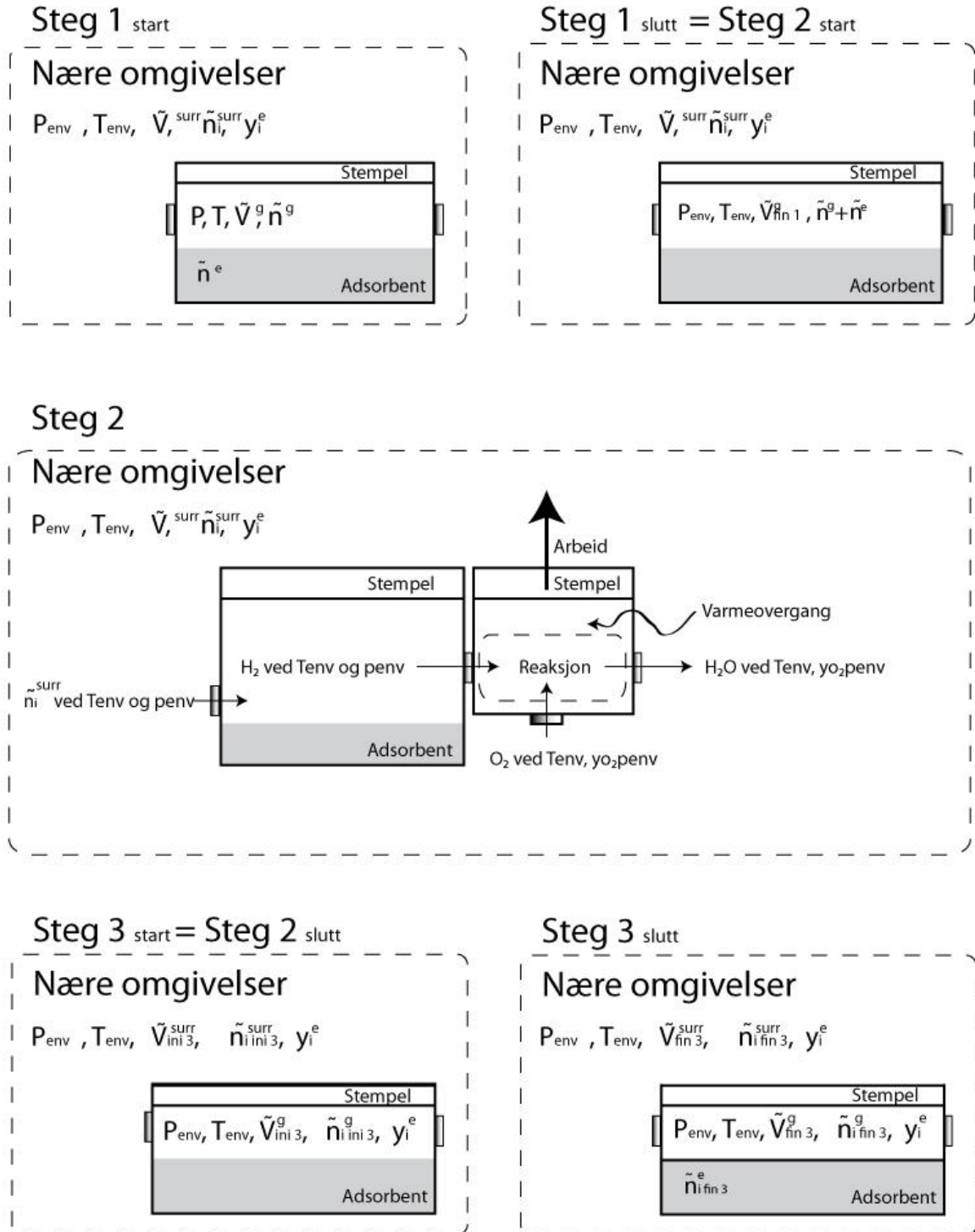
Ved slutt-tilstand steg 3_{slutt} er hele systemet i likevekt med omgivelsene, og det er ikke noe mer kapasitet til å utvinne arbeid ved interaksjon mellom systemet (beholder, reaksjonskammer og nære omgivelser) og omgivelsene. Eksergien til de nære omgivelsene er null både ved initialtilstand og slutttilstand. Derfor er eksergien til beholderen pluss omgivelsene lik eksergien til beholderen alene (Kearns og Webley 2004). Eksergifunksjonen er gitt av likning (8.1) hentet fra læreboken til Moran og Shapiro (2006).

$$\tilde{E}_x = (\tilde{U}_{ini} - \tilde{U}_{fin}) + P_{env}(\tilde{V}_{ini} - \tilde{V}_{fin}) - T_{env}(\tilde{S}_{ini} - \tilde{S}_{fin}) \quad (8.1)$$

For å finne den ikke strømmende eksergien til systemet så må differansen mellom initial og sluttverdi for \tilde{U} , \tilde{V} og \tilde{S} bestemmes for alle tre stegene, samt modeller for \tilde{n}^e og \tilde{n}^g .

Omgivelser

$P_{env}, T_{env}, y_{i,env}$



Figur 8.2: Viser et hydrogenadsorpsjonssystem som reagerer med omgivelsene til likevektstilstand er oppnådd via tre steg

8.2 Termodynamiske funksjoner

Adsorpsjonsisotermene og dermed modell for \tilde{n}^e er valgt basert på Langmuir-Freundlichs likning (6.3).

Videre er mengden hydrogengass i tanken gitt av den ideelle gasslov:

$$\tilde{n}^g = \frac{P\tilde{V}^g}{\hat{R}T} \quad (8.2)$$

8.2.1 Endring i stoffmengde

Systemets stoffmengde består initialt av hydrogengassmengden i beholderen, den adsorberte hydrogengassen og summen av omgivelsesgasser i de nære omgivelsene:

$$\tilde{n}_{ini\ 1} = \tilde{n}^g + \tilde{n}^e + \tilde{n}_i^{surr} \quad (8.3)$$

Ved slutt-tilstand etter steg 3 har systemet stoffmengden:

$$\tilde{n}_{fin\ 3} = \tilde{n}_{i,fin\ 3}^g + \tilde{n}_{i,fin\ 3}^e + \tilde{n}_{i,fin\ 3}^{surr} \quad (8.4)$$

Hvor gassene i beholderen i gassfase ($\tilde{n}_{i,fin\ 3}^g$) og adsorbert fase ($\tilde{n}_{i,fin\ 3}^e$) nå består av omgivelsesgasser.

I steg 1 er det initialt en adsorbert mengde hydrogengass (\tilde{n}^e) og en mengde hydrogengass (\tilde{n}^g) i beholderen. I dette teoretiske steget varmes beholderen opp til omgivelsestemperatur slik at all hydrogengass adsorberes. Ved slutt-tilstand av steg 1 er det derfor kun hydrogengass i beholderen, betegnet med \tilde{n}^{H_2} slik at $\tilde{n}^{H_2} = \tilde{n}^g + \tilde{n}^e$.

I steg 2 reagerer hydrogengass med oksygen fullstendig til vann. Samtidig fylles beholderen opp med omgivelsesgasser slik at trykket i beholderen holdes konstant lik omgivelsestrykket. Endring i stoffmengde innenfor systemets kontrollvolum blir da: $n^{H_2O} - (n^{O_2} + n^{H_2})$.

I steg 3 adsorberes en gitt mengde omgivelsesgasser inn i adsorbenten tilsvarende $\sum_i \tilde{n}_{i,fin\ 3}^e$.

8.2.2 Endring i volum

Systemets volum består initialt av volumet til hydrogengass i beholderen, beholderens volum og volumet til de nære omgivelsesgassene:

$$\tilde{V}_{ini\ 1} = \tilde{V}_{ini\ 1}^g + \tilde{V}_{ini\ 1}^s + \tilde{V}^{surr} \quad (8.5)$$

Ved slutt-tilstand etter steg 3 har systemet volumet:

$$\tilde{V}_{fin\ 3} = \tilde{V}_{fin\ 3}^g + \tilde{V}_{fin\ 3}^s + \tilde{V}_{fin\ 3}^{surr} \quad (8.6)$$

Endring i volumet til faststoffadsorbenten og beholderens materiale er neglisjert i samtlige steg. Volumendringen til de nære omgivelsesgassene er også tilnærmet null ettersom temperaturen og trykket forholder seg tilnærmet konstant i steg 1. Det eneste som bidrar til volumøkning i steg 1 er desorpsjon av H₂ samt endringen i hydrogengassens tetthet grunnet forandring i temperatur og trykk som gir en endring lik:

$$\tilde{V}_{ini\ 1} - \tilde{V}_{fin\ 1} = \frac{\tilde{n}^g \hat{R}T}{P} - (\tilde{n}^g + \tilde{n}^e) \frac{\hat{R}T_{env}}{P_{env}} \quad (8.7)$$

Reaksjonen i steg 2 fører til en volumendring tilsvarende:

$$\tilde{V}_{ini\ 2} - \tilde{V}_{fin\ 2} = (\tilde{n}^{H_2} + \tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O}) \frac{\hat{R}T_{env}}{P_{env}} \quad (8.8)$$

I steg 3 adsorberes noe omgivelsesgasser inn i adsorbenten som gir en volumendring lik:

$$\tilde{V}_{ini\ 3} - \tilde{V}_{fin\ 3} = \sum_i \tilde{n}_{i,fin\ 3}^e \cdot \frac{\hat{R}T_{env}}{P_{env}} \quad (8.9)$$

Volumendringen fra steg 1 til steg 3 finnes ved å summere likningene (8.7), (8.8) og (8.9):

$$\tilde{V}_{ini\ 1} - \tilde{V}_{fin\ 3} = \frac{\tilde{n}^g \hat{R}T}{P} + (\tilde{n}^{H_2} + \tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O} - \tilde{n}^g - \tilde{n}^e + \tilde{n}_{fin\ 3}^e) \frac{\hat{R}T_{env}}{P_{env}} \quad (8.10)$$

8.2.3 Endring i indre energi

For gassen er ideell gass antatt og sammenhengen $u(T) = h(T) - RT$ er benyttet. Videre er adsorbent mengde definert uten volum og dens indre energi tilsvarer derfor dens entalpi.

I steg 1 er initial indre energi for adsorbent hydrogengass er gitt av likning (8.11), slutt-tilstanden er gitt ved likning (8.12) og differansen er gitt av likning (8.13). Endringene i indre energi for hydrogengassen er gitt av likning (8.14). Endringene i indre energi til adsorbenten er gitt i likning (8.15) og endringen i indre energi til hydrogenbeholderens materialer er summert opp i likning (8.16).

$$\begin{aligned}\tilde{U}_{ini\ 1}^e &= \tilde{H}_{ini\ 1}^e = \tilde{n}^e \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} + \int_{T_{ref}}^T \hat{c}_p^{H_2}(T) dT \right] \overbrace{-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\tilde{\Phi}}{T} \right]_{P, y_i}}^{\Delta \tilde{H}_{ini}^{imm}} \\ &= \tilde{n}^e \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^T (\hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R}) dT \right] + \tilde{n}^e \hat{R}T + \Delta \tilde{H}_{ini}^{imm}\end{aligned}\quad (8.11)$$

$$\tilde{U}_{fin\ 1}^e = \tilde{n}^e \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_{env}} (\hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R}) dT \right] \quad (8.12)$$

$$\tilde{U}_{ini\ 1}^e - \tilde{U}_{fin\ 1}^e = \tilde{n}^e \left[\int_{T_{env}}^T (\hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R}) dT \right] + \tilde{n}^e \hat{R}T + \Delta \tilde{H}_{ini}^{imm} \quad (8.13)$$

$$\tilde{U}_{ini\ 1}^g - \tilde{U}_{fin\ 1}^g = \tilde{n}^g \int_{T_{env}}^T (\hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R}) dT \quad (8.14)$$

$$\tilde{U}_{ini\ 1}^{sa} - \tilde{U}_{fin\ 1}^{sa} = \int_{T_{env}}^T \tilde{c}_{sa}(T) dT \quad (8.15)$$

$$\tilde{U}_{ini\ 1}^{sc} - \tilde{U}_{fin\ 1}^{sc} = \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T c_{sc\ i}(T) dT \quad (8.16)$$

Hvor benevningen *sa* står for faststoff adsorbent (eng.: solid adsorbent), og *sc i* står for material *i* til hydrogenbeholderen (eng.: solid cylinder). Modellering av immersjonsentalpien ($\Delta \tilde{H}^{imm}$) er gjort i avsnitt 6.3.

I likning (8.11) er hydrogengassen adsorbent og derfor definert uten volum. Ettersom den adsorberte gassen ikke har volum er dens indre energi lik dens entalpi. Mens i likning (8.12) er gassen fri og endring i indre energi blir behandlet på vanlig måte. Hydrogengassen har i dette leddet notasjonen \tilde{n}^e ettersom mengden tilsvarer \tilde{n}^e ved initialtilstand i steg 1, og ikke fordi

hydrogengassen er i adsorbent fase. Tilsvarende har det indre energiledet i likning (8.12) også notasjonen for adsorbent tilstand ($\tilde{U}_{fin 1}^e$) ettersom dette er slutt-tilstanden for den adsorbente fasen, til tross for at hydrogengassen nå er fullstendig desorbent.

Endringen i indre energi til de nære omgivelsene er gitt som en summering av alle indre energiendringene til gassene som befinner seg i de nære omgivelsene. Ettersom endringen i temperatur er neglisjerbar så er også endringen i indre energi til de nære omgivelsene neglisjerbar, som vist i likningen under.

$$\tilde{U}_{ini 1}^{surr} - \tilde{U}_{fin 1}^{surr} = \sum_i \tilde{n}_i \int_{T_{env}}^{T_{env}} (\hat{c}_{p,i}(T) - \hat{R}) dT = 0 \quad (8.17)$$

Endring i indre energi i steg 2 er gitt av likning (8.18):

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ini 2}^{surr} - \tilde{U}_{fin 2}^{surr} &= \tilde{U}_{H_2}(T_{env}) + \tilde{U}_{O_2}(T_{env}) - \tilde{U}_{H_2O}(T_{env}) \\ &= \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{h}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{H_2O} \right) \\ &\quad - (\tilde{n}^{H_2} + \tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O}) \hat{R} T_{env} \end{aligned} \quad (8.18)$$

Hvor n^i er mengde av molekyl i i kmol. Ettersom hydrogengassene reagerer fullstendig med oksygen så er $\tilde{n}^{H_2} = \tilde{n}^g + \tilde{n}^e$.

I steg 3 eksisterer ikke hydrogengass i systemet lenger, men kun omgivelsesgasser. Gassene som ikke blir adsorbent i steg 3 endrer ikke tilstand og er ikke tatt med i likningene under. Adsorbenten og beholderen har omgivelses temperatur og trykk og får derfor heller ingen endring i dette steget. Det eneste som for en endring i indre energi er omgivelsesgassene som blir adsorbent.

Initial indre energi for gassene er gitt av likning (8.19), som summerer opp de indre energibidragene fra omgivelsesgassene. Her er mengden $\tilde{n}_{i,fin}^e$ i gassform. Slutt-tilstanden er gitt ved likning (8.20) og her er gassmengden $\tilde{n}_{i,fin}^e$ adsorbent. Den adsorbente gassmengden har derfor ikke volum og dens indre energi tilsvarer dens entalpi. Differansen mellom disse tilstandene er gitt av likning (8.21).

$$\tilde{U}_{ini 3}^{surr} = \sum_i \tilde{n}_{i,fin}^e \left[\hat{h}_{i,ref} - \hat{R} T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_{env}} \hat{c}_{p,i}(T) - \hat{R} dT \right] \quad (8.19)$$

$$\tilde{U}_{fin 3}^{surr} = \tilde{H}_{fin 3}^{surr} = \sum_i \tilde{n}_{i,fin}^e \left[\hat{h}_{i,ref} + \int_{T_{ref}}^{T_{env}} \hat{c}_{p,i}(T) dT \right] + \Delta \tilde{H}_{fin 3}^{imm} \quad (8.20)$$

$$\tilde{U}_{ini 3}^{surr} - \tilde{U}_{fin 3}^{surr} = \sum_i \tilde{n}_{i,fin}^e (-\hat{R}T_{env}) - \Delta \tilde{H}_{fin 3}^{imm} \quad (8.21)$$

Endringen i indre energi fra steg 1 til steg 3 finnes ved å summere likning (8.13), (8.14), (8.15), (8.16), (8.17), (8.18) og (8.21):

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ini 1} - \tilde{U}_{fin 3} &= (\tilde{n}^e + \tilde{n}^g) \int_{T_{env}}^T \hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R} dT + \int_{T_{env}}^T \tilde{c}_{sa}(T) dT \\ &+ \sum_i \tilde{m}_{sc i} \int_{T_{env}}^T c_{sc i}(T) dT + (\Delta \tilde{H}_{ini}^{imm} + \tilde{n}^e \hat{R}T) \\ &- \left(\Delta \tilde{H}_{fin 3}^{imm} + \sum_i \tilde{n}_{i,fin}^e \hat{R}T_{env} \right) \\ &+ \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{h}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{H_2O} \right) \\ &+ (\tilde{n}^{H_2} + \tilde{n}^{O_2} - \tilde{n}^{H_2O} - \tilde{n}_{i,fin}^e) \hat{R}T_{env} \end{aligned} \quad (8.22)$$

8.2.4 Endring i entropi

I steg 1 er initial entropi for adsorbent hydrogengass er gitt av likning (5.20), slutt-tilstanden er gitt ved likning (8.24) og differansen er gitt av likning (8.25). Entropiendring til hydrogengassen, adsorbenten og beholderens materialer er gitt henholdsvis av likning (8.26), (8.27) og (8.28).

$$\tilde{S}_{ini 1}^e = \tilde{n}^e \left[\hat{S}_{ref}^{H_2} + \int_{T_{ref}}^T \frac{\hat{c}_p^{H_2}(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) \right] - \overbrace{\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial T} \right)_{P, \mathcal{Y}_i}}^{+\Delta \tilde{S}_{ini 1}^{imm}} \quad (8.23)$$

$$\tilde{S}_{fin 1}^e = \tilde{n}^e \left[\hat{S}_{ref}^{H_2} + \int_{T_{ref}}^{T_{env}} \frac{\hat{c}_p^{H_2}(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P_{env}}{P_{ref}} \right) \right] \quad (8.24)$$

$$\tilde{S}_{ini 1}^e - \tilde{S}_{fin 1}^e = \tilde{n}^e \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^{H_2}(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right] + \Delta \tilde{S}_{ini 1}^{imm} \quad (8.25)$$

$$\tilde{S}_{ini\ 1}^g - \tilde{S}_{fin\ 1}^g = \tilde{n}^g \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^{H_2}(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right] \quad (8.26)$$

$$\tilde{S}_{ini}^{sa} - \tilde{S}_{fin}^{sa} = \int_{T_{env}}^T \frac{\tilde{c}_{sa}(T)}{T} dT \quad (8.27)$$

$$\tilde{S}_{ini}^{sc} - \tilde{S}_{fin}^{sc} = \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T \frac{c_{sc\ i}(T)}{T} dT \quad (8.28)$$

Modellering av immersjonsentropien ($\Delta\tilde{S}^{imm}$) er gjort i avsnitt 6.3.

Likningen for entropiendring i steg 2 er gitt som:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{ini\ 2}^{surr} - \tilde{S}_{fin\ 2}^{surr} &= \tilde{S}_{H_2}(T_{env}, P_{env}) + \tilde{S}_{O_2}(T_{env}, P_{env} y_{O_2}^e) - \tilde{S}_{H_2O}(T_{env}, P_{env} y_{H_2O}^e) \\ &= \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{s}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{H_2O} - \hat{R} \ln \left[\frac{(y_{O_2}^e)^{\frac{n^{O_2}}{n^{H_2}}}}{(y_{H_2O}^e)^{\frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}}}} \right] \right) \end{aligned} \quad (8.29)$$

Hvor \hat{s}_{ref}^i er absolutt entropi ved referansetilstanden T_{ref} og P_{ref} . n^i er mengde av molekyl i i kmol, og y_i^e representerer molfraksjonen til komponent i i omgivelsene.

I steg tre foregår kun en adsorpsjon av omgivelsesgasser inn i adsorbenten. Entropidifferansen for dette er gitt av Paggiaro (2008):

$$\tilde{S}_{ini\ 3}^{surr} - \tilde{S}_{fin\ 3}^{surr} = -\Delta S_{fin\ 3}^{imm} \quad (8.30)$$

Summering av likningene (8.25), (8.26), (8.27), (8.28), (8.29) og (8.30) gir den totale entropiendringen fra steg 1 til steg 3:

$$\begin{aligned}
\tilde{S}_{ini\ 1} - \tilde{S}_{fin\ 3} = & \tilde{n}^e \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^e(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right] \\
& + \tilde{n}^g \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^g(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right] + \int_{T_{env}}^T \frac{\tilde{c}_{sa}(T)}{T} dT \\
& + \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T \frac{c_{sc\ i}(T)}{T} dT + \Delta \tilde{S}_{ini\ 1}^{imm} - \Delta S_{fin\ 3}^{imm} \\
& + \tilde{n}^{H_2} \left(\hat{S}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{S}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{S}_{ref}^{H_2O} - \hat{R} \ln \left[\frac{(y_{O_2}^e)^{\frac{n^{O_2}}{n^{H_2}}}}{(y_{H_2O}^e)^{\frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}}}} \right] \right)
\end{aligned} \tag{8.31}$$

8.2.5 Eksergifunksjon

Innsetting av uttrykkene for endringen i indre energi (8.22), entropi (8.31) og volum (8.10) i likning (8.1) gir eksergifunksjonen til adsorpsjonssystemet:

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_x = & \\
& \overbrace{(\tilde{n}^e + \tilde{n}^g) \int_{T_{env}}^T \hat{c}_p^{H_2}(T) - \hat{R} dT + \int_{T_{env}}^T \tilde{c}_{sa}(T) dT + \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \int_{T_{env}}^T c_{sc\ i}(T) dT}^{\text{Eksergibidrag fra endring i indre energi grunnet oppvarming i steg 1}} \\
& \overbrace{+(\Delta \tilde{H}_{ini}^{imm} + \tilde{n}^e \hat{R} T) - \left(\Delta \tilde{H}_{fin\ 3}^{imm} + \sum_i \tilde{n}_{i,fin}^e \hat{R} T_{env} \right) - T_{env} (\Delta \tilde{S}_{ini\ 1}^{imm} - \Delta S_{fin\ 3}^{imm})}^{\text{Eksergibidrag fra endring i immersjonsentalpi og entropi}} \\
& \overbrace{+ \tilde{n}^g \hat{R} \left(\frac{T P_{env}}{P} - T_{env} \right) + (\tilde{n}_{fin\ 3}^e - \tilde{n}^e) \hat{R} T_{env}}^{\text{Eksergibidrag fra volumendring i steg 1 og 3}} \\
& \overbrace{- T_{env} \left[(\tilde{n}^e + \tilde{n}^g) \left[\int_{T_{env}}^T \frac{\hat{c}_p^{H_2}(T)}{T} dT - \hat{R} \ln \left(\frac{P}{P_{env}} \right) \right] + \int_{T_{env}}^T \frac{\tilde{c}_{sa}(T)}{T} + \sum_i \tilde{m}_{sc\ i} \frac{c_{sc\ i}(T)}{T} dT \right]}^{\text{Eksergibidrag fra endring i entropi grunnet oppvarming i steg 1}} \\
& \overbrace{+ (\tilde{n}^e + \tilde{n}^g) e_{H_2}^{ch}}^{\text{Eksergibidrag fra kjemisk eksergi}}
\end{aligned} \tag{8.32}$$

Hvor $e_{H_2}^{ch}$ er kjemisk eksergi til Hydrogengass ved T_{ref} og P_{ref} etter definisjonen til Moran og Shapiro (2006):

$$\begin{aligned}
e_{H_2}^{ch} = & \left(\hat{h}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{h}_{ref}^{H_2O} \right) \\
& - T_{env} \left(\hat{s}_{ref}^{H_2} + \frac{n^{O_2}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{O_2} - \frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}} \hat{s}_{ref}^{H_2O} \right) \\
& + \hat{R} T_{env} \ln \left[\frac{(y_{O_2}^e)^{\frac{n^{O_2}}{n^{H_2}}}}{(y_{H_2O}^e)^{\frac{n^{H_2O}}{n^{H_2}}}} \right]
\end{aligned} \tag{8.33}$$

Den kjemiske eksergien stammer fra steg 2 alene og er fått ved innsetting av indre energiendringen (8.18), volumendringen (8.8) og entropiendringen (8.29) tilhørende steg 2 inn i likning (8.1).

Brukervennlig matlabfunksjon er kodet for utregning av eksergi i adsorpsjonsbeholder med adsorbent NORIT R0.8, Cu-BTC og AX-21. Kodene er benyttet i senere utregninger og er vedlagt i Vedlegg C samt med oppgaven i DAIM.

Kapittel 9. Utvikling av likninger for transient eksergianalyse av et kryo-kompresjonslagringssystem for hydrogen

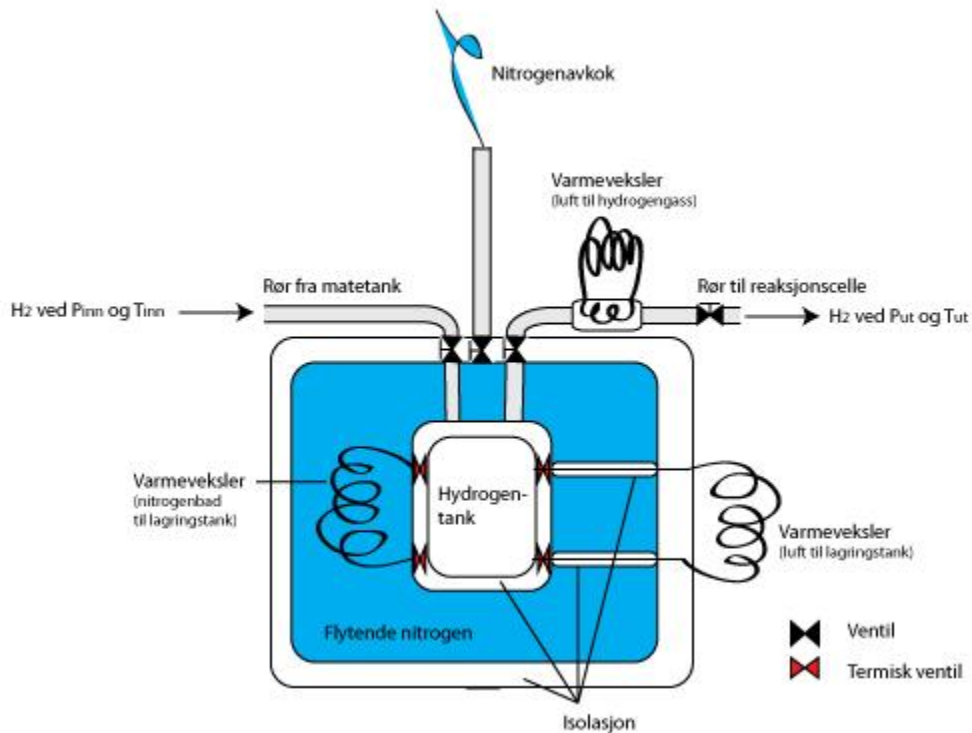
Dette kapittelet utvikler likninger for en transient eksergianalyse av fyller-, lagre- og tappeprosesser til et kryo-kompresjonssystem.

Analysen støtter seg i hovedsak på eksergifunksjonen utviklet i Kapittel 7, og termodynamiske likninger fra læreboken til Moran og Shapiro (2006).

9.1 Systembeskrivelse

Systemet definert i denne analysen er basert på oppsettet i doktoravhandlingen til Aleksic (2010), og er vist i Figur 9.1. Det er i hovedsak likt med følgende forandringer for å forenkle utviklingen av de termodynamiske funksjonene og energi- og eksergibalansene:

- Isolasjonen benyttet rundt hydrogentanken og rundt nitrogenbadet er antatt perfekt isolert. Det eneste som slipper ut og inn varme til hydrogentanken er et varmevekslerinstrument som er vist i Figur 9.1. Dette instrumentet overfører varme enten inn eller ut av hydrogentanken etter behov. Ved varmeoverføring ut av hydrogentanken overføres varme til nitrogenbadet ved 77 K. En mengde nitrogen vil da fordampe som vil føre til et eksergitap. Ved oppvarming av adsorpsjonstanken varmeveksles varme med de nære omgivelsene. Varmevekslerinstrument kontrollerer varmflyten med termiske ventiler. På denne måten kan resultatene fra arbeidet til Aleksic (2010) analyseres ved å la varmeoverføringsinstrumentet kontrollere varmflyten slik at temperaturutviklingen tilpasses de målte temperaturene til Aleksic.
- Matetanken er antatt veldig stor slik at dens trykk og temperatur er holdt konstant i tappeprosessen.
- Hydrogentankens materiale er antatt tynnvegget slik at massen kan neglisjeres. Dette fordi resultatene fra Kapittel 7 viste at beholdermaterialet inneholder unødvendig mye eksergi. Mengde beholdermaterialet bør derfor minimeres for å minimere eksergitap. Dette er gjort i denne analysen for å fokusere på eksergitap andre steder i lagringssystemet.



Figur 9.1: Kryo-kompresjonslagringssystem for hydrogen

Systemet vil gjennomgå prosessene: fylling og tapping. Disse prosessene med tilhørende termodynamiske likninger vil bli definert og forklart i de følgende avsnittene.

9.2 Antagelser

Følgende antagelser er gjort ved utledningen av likningene:

- Ideell gasslov er antatt. Studie til Zhou et al. (2001) viser at kompressibilitetskonstanten for hydrogen i adsorpsjonssystemer er tilnærmet 1 med en maksimal variasjon på $\pm 0,02$ i denne analysens trykk- og temperatur-operasjonsområde. Antagelsen om ideell gasslov ansees derfor som god
- Spesifikke varmekapasiteter er antatt å være konstante, som også er gjort i arbeidet til Kearns og Webley (2004)
- Kinetisk og potensiell energi er neglisjert
- Ved tapping og fylling vil det ikke foregå omforming av hydrogen mellom orto- og para-tilstand. Den naturlige omformingen er på flere dager (Paggiaro 2008) og derfor kan denne effekten neglisjeres ved fylling og tapping. Ved lagring derimot vil hydrogen omformes fra

orto- til para-tilstand. Dette er en eksoterm prosess (Paggiaro 2008), og vil derfor føre til trykkøkning i tanken og dermed mulig tap av hydrogengass ved utslipp via overtrykksventilen.

9.3 Fylling av hydrogenlagringstank

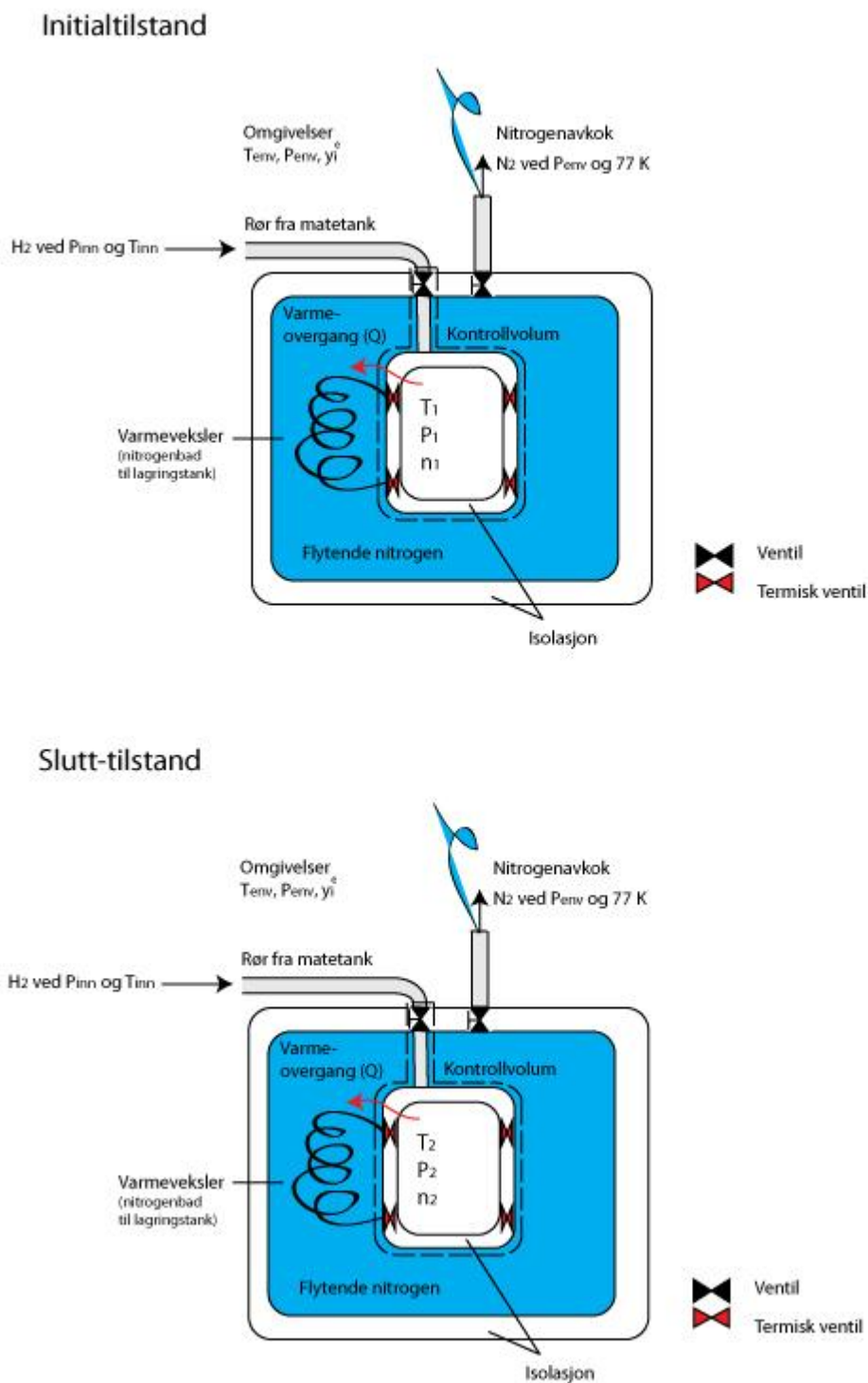
9.3.1 Systembeskrivelse

Ved fyllingprosessen er ikke hele systemet i bruk. Figur 9.2 viser delene av systemet som er i bruk under fyllingprosessen. Figuren viser også at systemet har et definert kontrollvolum. Hvor kontrollgrensen er lagt mellom lagringstanken og nitrogenbadet og opp på grensen mellom inngangsrøret og nitrogenbadet slik at det omslutter inngangsventilen.

9.3.2 Prosessbeskrivelse

Fyllingprosessen foregår ved at ventilen fra matetanken åpnes og hydrogengass siver inn i lagringstanken. Etersom matetanken er definert stor i forhold til lagringstanken, inneholder den hydrogen med temperatur T_{inn} og trykk P_{inn} både ved starttilstand og slutt-tilstand. Lagringstanken har initialt temperatur T_1 , trykk P_1 og inneholder hydrogengassmengde $n_1^{H_2}$. Ved fylling utvikles varme i lagringstanken grunnet trykkøkningen i tanken. Denne varmen fraktes fullstendig eller delvis ut av beholderen ved varmevekslerinstrumentet til nitrogenbadet. Noe som fører til at en viss mengde nitrogen fordampes og slippes ut igjennom en ventil for nitrogenavkok vist i Figur 9.2.

Omgivelsene har temperatur T_{env} , trykk P_{env} og molfraksjoner y_i^e . Ved slutt-tilstand har lagringstanken temperatur T_2 , trykk P_2 og inneholder hydrogengassmengde $n_2^{H_2}$.



Figur 9.2: Initial og slutt-tilstand for en fyllerprosess i et kryo-kompresjonslagringsystem

9.3.3 Termodynamiske funksjoner

9.3.3.1 Energibalanse

Det vil være en viss varmeoverføring enten til eller fra lagringstanken over kontrollvolumgrensen i Figur 9.2. Denne varmeovergangen finnes ved manipulasjon av energibalansen for kontrollvolumet gitt av likning:

$$\Delta U = Q + n_{inn}^{H_2} \hat{h}_{inn}^{H_2} \quad (9.1)$$

Venstre side av likning (9.1) er endring i indre energi i lagringstanken, og er følgende:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (\hat{u}_2^{H_2} n_2^{H_2} - \hat{u}_1^{H_2} n_1^{H_2}) \quad (9.2)$$

$n_{inn}^{H_2}$ tilsvarer differansen av hydrogenmengde fra start til slutt-tilstand i lagringstanken:

$$n_{inn}^{H_2} = n_2^{H_2} - n_1^{H_2} \quad (9.3)$$

Videre er hydrogengassen antatt å være ideell og sammenhengen $u = h - RT$ er benyttet. De spesifikke varmekapasitetene er også antatt å være konstante.

Ved å benytte disse antagelsene, slå sammen likning (9.1), (9.2) og (9.3) og løse for Q får man:

$$Q = n_2^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} (T_2 - T_{inn}) - \hat{R}T_2) - n_1^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} (T_1 - T_{inn}) - \hat{R}T_1) \quad (9.4)$$

Denne varmen fører til at en mengde nitrogen fordampes tilsvarende:

$$n_{avkok}^{N_2} = \frac{Q}{\hat{h}_{fg}^{N_2}} \quad (9.5)$$

Hvor $\hat{h}_{fg}^{N_2}$ er den molarintensive fordampningsentalpien til nitrogen.

9.3.3.2 Eksergibalanse

Eksergibalansen er tatt av kontrollvolumet i Figur 9.2 og er gitt av likningen under:

$$\Delta E_x^{cv} = E_{x2}^{cv} - E_{x1}^{cv} = Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b} \right) + n_{inn}^{H_2} \left(\hat{e}_{xf}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right) - E_{xd}^{cv} \quad (9.6)$$

Endringen i eksergi kontrollvolum kommer fra eksergioverføringen i forbindelse med varmeoverføringen, strømningseksergi ført inn med hydrogengassen minus eksergidestruksjon i kontrollvolumet.

Likningen for eksergi (E_x) og strømningseksergi (e_{xf}) er gitt av likning (9.7) og (9.8) hentet fra læreboken til Moran og Shapiro (2006). Likningen for strømningseksergi inneholder normalt kinetisk og potensiell energi, men dette er neglisjert i denne analysen.

$$E_x = (U - U_{env}) + P_{env}(V - V_{env}) - T_{env}(S - S_{env}) \quad (9.7)$$

$$e_{xf} = h - h_{env} - T_{env}(s - s_{env}) \quad (9.8)$$

Ekserginedbrytningen i kontrollvolumet fås ved å løse likning (9.6) for ekserginedbrytning:

$$E_{xd}^{cv} = (E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv}) + Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b} \right) + n_{inn}^{H_2} \left(\hat{e}_{xf}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right) \quad (9.9)$$

Det første leddet på høyre side i likning (9.9) er eksergi forandringen i kontrollvolumet. Likning (7.20) for eksergi i kompresjonssystem ble utledet i Kapittel 7. Denne er benyttet her med en forenkling at beholderens masse er neglisjert. Dette fordi beholderens masse er overdimensjonert i Aleksics eksperimenter, noe som fører til unødvendige eksergitap i løpet av fyll-, lagre- og tappesyklusen. Dette er diskutert i Kapittel 11. Ved å neglisjere beholderens masse kan man fokusere på andre eksergitap.

Likning (7.20) er utledet med et annet oppsett rundt beholderen. Likevel kan likningen benyttes i denne sammenhengen ettersom det er snakk om en differanse i beholderens eksergi ved to tilstander. Bakgrunnen for å benytte likning (7.20) er at det i den er utledet at kjemisk eksergi er med, som gir et utslagsgivende bidrag til eksergibalansen. Differansen i beholderens eksergi er dermed gitt som:

$$\begin{aligned}
E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv} = n_1^{H_2} & \left[(\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_1 - T_{env}) + \hat{R} \left(\frac{T_1 P_{env}}{P_1} - T_{env} \right) \right. \\
& \left. - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_1}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_1}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] \\
& - n_2^{H_2} \left[(\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_2 - T_{env}) + \hat{R} \left(\frac{T_2 P_{env}}{P_2} - T_{env} \right) \right. \\
& \left. - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_2}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_2}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right]
\end{aligned} \tag{9.10}$$

Det andre leddet på høyre side i likning (9.9) er eksergioverføring i forbindelse med varmeoverføring. Her er varmeoverføringen gitt i likning (9.4) og T_b er temperaturen på kontrollgrensen hvor b står for border. I dette tilfellet er det væske på utsiden av beholderen og gass inni, da er det rimelig å sette temperaturen på grensen lik væskens temperatur (Ertesvåg 2012).

Det siste leddet på høyre side i likning (9.9) er eksergi ført inn med hydrogengassen og er følgende:

$$\begin{aligned}
& n_{inn}^{H_2} \left(\hat{e}_{xf}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right) = \\
& n_{inn}^{H_2} \left[\hat{c}_p^{H_2} (T_{inn} - T_{env}) - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_{inn}}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_{inn}}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right]
\end{aligned} \tag{9.11}$$

Nå er alle likningene gitt for utregning av ekserginedbrytningen i hydrogenbeholderen.

Ekserginedbrytningen i systemet gitt av likning (9.9) skyldes nedbrytning i ventilen inn til lagringsbeholder og nedbrytning grunnet temperaturgradienter i lagringsbeholderen under fyllprosessen. Det vil være interessant å finne størrelsesforholdet mellom disse ekserginedbrytningene.

En likning for ekserginedbrytningen i ventilen er derfor utledet med følgende forenklinger. For det første er entalpien antatt konstant igjennom ventilen. Videre er temperaturforandringen gjennom ventilen neglisjert grunnet ideell gasslov, og prosessen er antatt stasjonær med utgangstrykk gitt som gjennomsnittet av trykket i lagringstanken i fyllprosessen. Likningen for ekserginedbrytning i ventilen blir da:

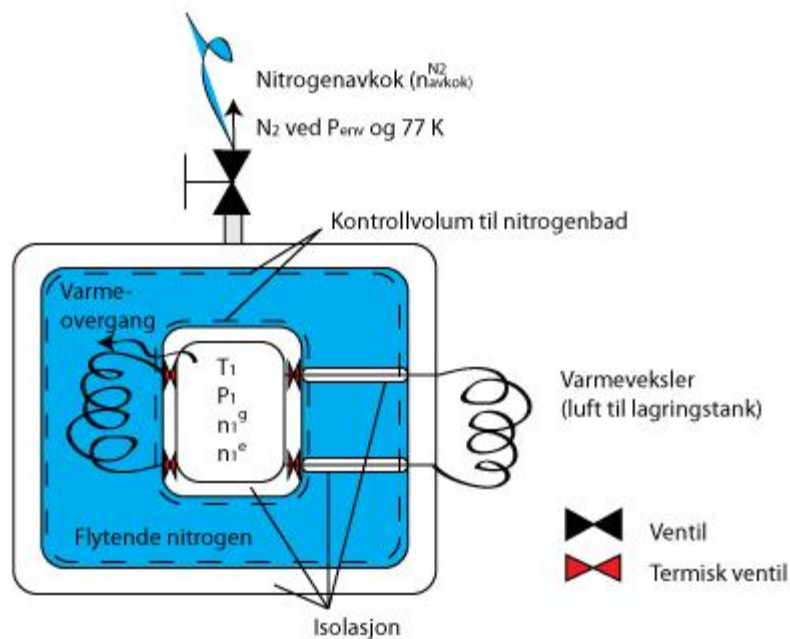
$$E_{xd \text{ ventil}} = n_{inn}^{H_2} T_{env} R \ln \left(\frac{P_{inn}}{\frac{P_1 + P_2}{2}} \right) \tag{9.12}$$

Likningen for eksergitap i ventil er basert på til dels kraftige forenklinger, og gir et estimat på ekserginedbrytningen i ventilen nærere enn en nøyaktig utregning.

Siden eksergitapene ved fyllprosessen har to årsaker, så kan ekserginedbrytning grunnet varmeoverføring ved temperaturdifferanser gis av sammenhengen:

$$E_{xd \text{ varme}} = E_{xd} - E_{xd \text{ ventil}} \quad (9.13)$$

Videre er det eksergitap i nitrogenbadet. Eksergibalansen i nitrogenbadet påvirkes av varmen inn i badet og massestrømmen ut av badet. Massestrømmen til nitrogenavkoket ut av badet ganget med dens kjemiske eksergi er et direkte tap av eksergi. Det kan utledes ved å legge et kontrollvolum rundt nitrogenbadet som vist i Figur 9.3.



Figur 9.3: Kontrollvolum rundt nitrogenbadet i kompresjonslagringssystemet

Eksergibalansen for nitrogenbadet er følgende:

$$E_{x2}^{N_2 \text{ bad}} - E_{x1}^{N_2 \text{ bad}} = Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_{N_2}} \right) - n_{avkok}^{N_2} e_{xf \text{ ut}}^{N_2} - E_{xd}^{N_2 \text{ bad}} \quad (9.14)$$

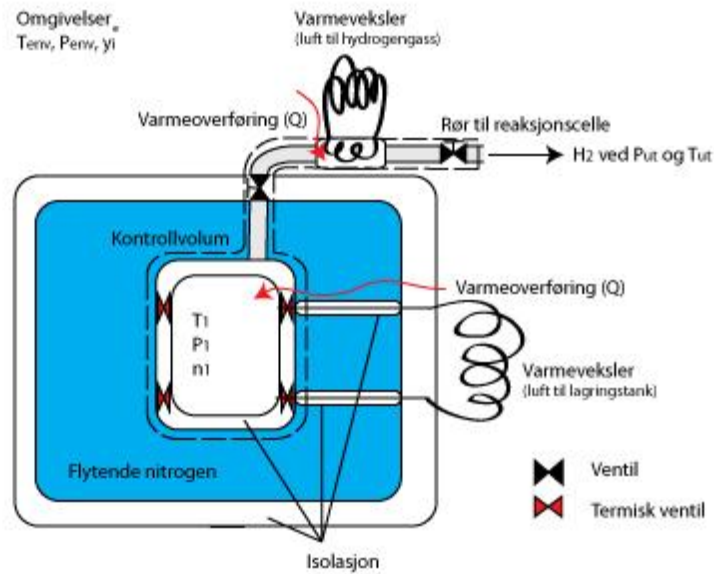
Ekserginedbrytningen i nitrogenbadet neglisjeres. Eksergien tilhørende varmen som overføres fra nitrogenbadet og til lagringstanken kan regnes ut fra det første leddet på høyre side i likning (9.14). Eksergien tilhørende den mettede nitrogendampen som forlater kontrollgrensen er et eksergitap og kan regnes ut fra det andre leddet på høyre side i likning (9.14).

9.4 Tapping av hydrogen fra lagringstank

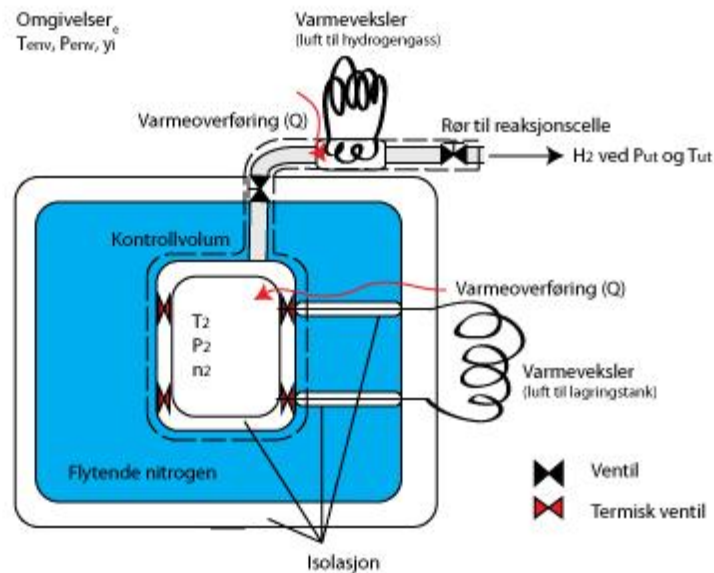
9.4.1 Systembeskrivelse

I tappeprosessen som i fylleprosessen er ikke hele systemet i bruk. Figur 9.4 viser delene av systemet som er i bruk under fylleprosessen. Kontrollvolumet er lagt på grensen mellom lagringstanken og nitrogenbadet og videre på grensen mellom røret som går til reaksjonskammeret og omgivelsene slik at den omslutter ventilen ut til reaksjonskammeret.

Starttilstand



Slutt-tilstand



Figur 9.4: Initial og slutt-tilstand for en tapeprosess til et kryo-kompresjonslagringssystem

9.4.2 Prosessbeskrivelse

Tappeprosessen foregår ved at ventilen fra lagringstanken åpnes og hydrogengass siver ut via en varmeveksler og inn til et reaksjonskammer. Ved å kontrollere trykkventilene og varmeveksleren kommer hydrogengassen ut med konstant temperatur og trykk lik T_{ut} og P_{ut} .

I lagringstanken er det initialt temperatur T_1 , trykk P_1 og hydrogengassmengde $n_1^{H_2}$. Tapping av tanken senker tankens temperatur og krever varmetilførsel for å holde konstant temperatur. Videre bør mer varme føres inn i tanken for å maksimere mengde tappet hydrogengass. Denne varmen fraktes inn til beholderen ved to varmevekslerinstrumenter koblet mot de nære omgivelsene, som vist i Figur 9.4. Hvor den siste varmevekslerens funksjon er å sørge for å holde en forsvarlig høy temperatur inn i reaksjonskammeret for å unngå ødeleggelse av utstyr.

Omgivelsene har temperatur T_{env} , trykk P_{env} og molfraksjoner y_i^e . Ved slutt-tilstand har lagringstanken temperatur T_2 , trykk P_2 og inneholder hydrogengassmengde $n_2^{H_2}$.

9.4.3 Termodynamiske funksjoner

9.4.3.1 Energibalanse

I tappeprosessen vil det være en viss varmeoverføring til lagringstanken over kontrollvolumet vist i Figur 9.4. Denne varmeovergangen finnes ved manipulasjon av energibalansen for kontrollvolumet gitt av likning:

$$\Delta U = Q + n_{ut}^{H_2} \hat{h}_{ut}^{H_2} \quad (9.15)$$

Endring i indre energi i adsorpsjonstanken er følgende:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (\hat{u}_2^{H_2} n_2^{H_2} - \hat{u}_1^{H_2} n_1^{H_2}) \quad (9.16)$$

$n_{ut}^{H_2}$ tilsvarer differansen av hydrogenmengde fra start til slutt-tilstand i lagringstanken:

$$n_{ut}^{H_2} = n_1^{H_2} - n_2^{H_2} \quad (9.17)$$

Videre er hydrogengassen antatt å være ideell og sammenhengen $u = h - RT$ er benyttet. De spesifikke varmekapasitetene er også antatt å være konstante.

Ved å benytte disse antagelsene, slå sammen likning (9.15), (9.16) og (9.17) og løse for Q får man:

$$Q = n_2^{H_2}(\hat{c}_p^{H_2}(T_2 - T_{ut}) - \hat{R}T_2) - n_1^{H_2}(\hat{c}_p^{H_2}(T_1 - T_{ut}) - \hat{R}T_1) \quad (9.18)$$

9.4.3.2 Eksergibalanse

Eksergibalansen er tatt for kontrollvolumet i Figur 9.4. Endringen i eksergi svarer til summen av eksergioverføring ved varmeoverføring, tap av eksergi ført ut med tappet hydrogengass og ekserginedbrytning i kontrollvolumet:

$$\Delta E_{x2}^{cv} = E_{x2}^{cv} - E_{x1}^{cv} = Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b}\right) - n_{ut}^{H_2} (\hat{e}_{xf_{ut}}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2}) - E_{xd}^{cv} \quad (9.19)$$

Ekserginedbrytningen i kontrollvolumet fås ved å løse likning (9.19) for ekserginedbrytning:

$$E_{xd}^{cv} = E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv} + Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b}\right) - n_{ut}^{H_2} (\hat{e}_{xf_{ut}}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2}) \quad (9.20)$$

Det første leddet på høyre side i likning (9.20) er eksergi forandringen i kontrollvolumet. Igjen er likning (7.20) benyttet som gir en eksergidifferanse i beholderen lik:

$$\begin{aligned} E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv} = & n_1^{H_2} \left[(\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_1 - T_{env}) + \hat{R} \left(\frac{T_1 P_{env}}{P_1} - T_{env} \right) \right. \\ & \left. - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_1}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_1}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] \\ & - n_2^{H_2} \left[(\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_2 - T_{env}) + \hat{R} \left(\frac{T_2 P_{env}}{P_2} - T_{env} \right) \right. \\ & \left. - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_2}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_2}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] \end{aligned} \quad (9.21)$$

Det andre leddet på høyre side i likning (9.20) er eksergioverføring i forbindelse med varmeoverføring. Her er varmeoverføringen gitt i likning (9.18) og T_b er temperaturen på kontrollgrensen hvor b står for border.

Det siste leddet på høyre side i likning (9.20) er eksergi ført ut med hydrogen gassen og er følgende:

$$n_{ut}^{H_2} (\hat{e}_{xf_{ut}}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2}) = n_{ut}^{H_2} \left[\hat{c}_p^{H_2} (T_{ut} - T_{env}) - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_{ut}}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_{ut}}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] \quad (9.22)$$

Nå er alle likningene gitt for utregning av ekserginedbrytningen i hydrogenbeholderen.

Ekserginedbrytningen i systemet gitt av likning (9.20) skyldes nedbrytning i ventilen ut fra lagringsbeholder og nedbrytning grunnet temperaturgradienter i lagringsbeholderen under tappeprosessen. Det vil være interessant å finne størrelsesforholdet mellom disse ekserginedbrytningene.

I avsnitt 9.3.3 ble det gitt en likning for ekserginedbrytningen i ventilen og en sammenheng for å finne ekserginedbrytningen grunnet varmeoverføring ved temperaure gradienter. Disse er benyttet her også og gitt av henholdsvis likning (9.23) og (9.24).

$$E_{xd \text{ ventil}} = n_{ut}^{H_2} T_{env} R \ln \left(\frac{\frac{P_1 + P_2}{2}}{P_{ut}} \right) \quad (9.23)$$

$$E_{xd \text{ varme}} = E_{xd} - E_{xd \text{ ventil}} \quad (9.24)$$

Kapittel 10. Utvikling av likninger for transient eksergialyse av et kryo-adsorpsjonslagringsystem for hydrogen

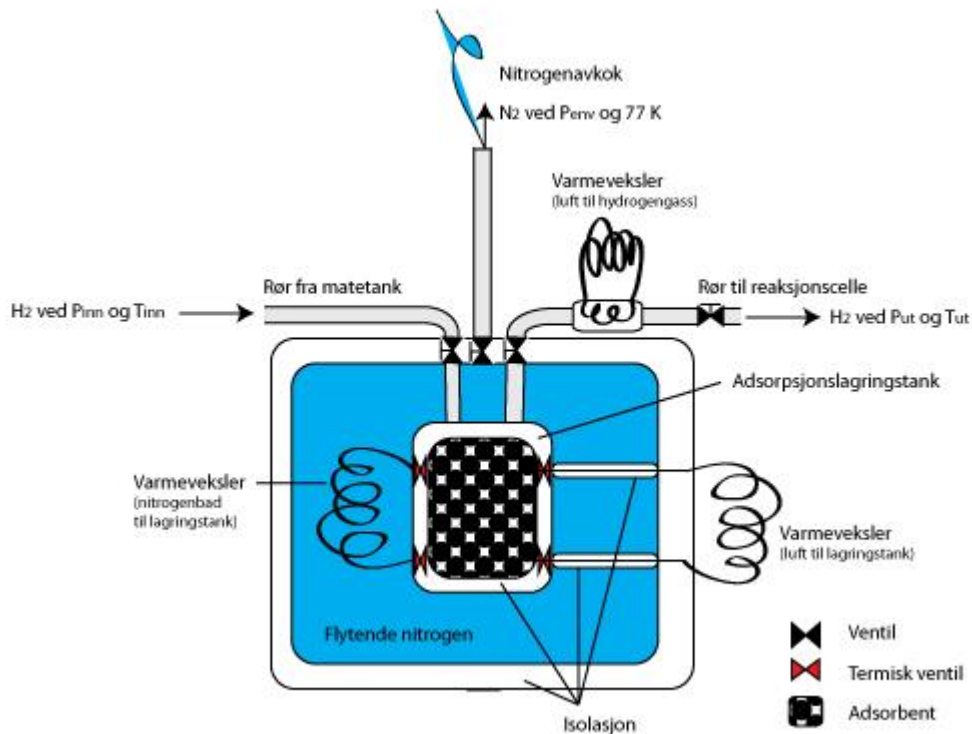
Dette kapittelet utvikler likninger for en transient eksergialyse av fyller-, lagre- og tappeprosesser i et kryo-adsorpsjonssystem.

Analysen støtter seg i hovedsak på eksergifunksjonen utviklet i Kapittel 8, og termodynamiske likninger fra læreboken til Moran og Shapiro (2006).

10.1 Systembeskrivelse

Systemet definert i denne analysen er basert på oppsettet i doktoravhandlingen til Aleksic (2010), og er vist i Figur 10.1. Det er i hovedsak likt med følgende forandringer for å forenkle utviklingen av de termodynamiske funksjonene og energi- og eksergibalansene:

- Isolasjonen benyttet rundt hydrogentanken og rundt nitrogenbadet er antatt perfekt isolert. Det eneste som slipper ut og inn varme til hydrogentanken er et varmevekslerinstrument som er vist i Figur 10.1. Dette instrumentet overfører varme enten inn eller ut av hydrogentanken etter behov. Ved varmeoverføring ut av hydrogentanken overføres varme til nitrogenbadet ved 77 K. En mengde nitrogen vil da fordampe som vil føre til et eksergitap. Ved oppvarming av adsorpsjonstanken varmeveksles varme med de nære omgivelsene. Varmevekslerinstrument kontrollerer varmflyten med termiske ventiler. På denne måten kan resultatene fra arbeidet til Aleksic (2010) analyseres ved å la varmeoverføringsinstrumentet kontrollere varmflyten slik at temperaturutviklingen tilpasses de målte temperaturene til Aleksic.
- Matetanken er antatt veldig stor slik at dens trykk og temperatur er holdt konstant i tappeprosessen.
- Hydrogentankens materiale er antatt tynnvegget slik at massen kan neglisjeres. Dette fordi resultatene fra Kapittel 11 viste at beholdermaterialet inneholder unødvendig mye eksergi. Mengde beholdermaterialet bør derfor minimeres for å minimere eksergitap. Dette er gjort i denne analysen for å fokusere på eksergitap andre steder i lagringsystemet.



Figur 10.1: Kryo-adsorpsjonslagringssystem for hydrogen

Systemet vil gjennomgå to prosesser: fylling og tapping. Disse prosessene med tilhørende termodynamiske likninger vil bli definert og forklart i de følgende avsnittene.

10.2 Antagelser

Følgende antagelser er gjort ved utledningen av likningene:

- Gibbs modell er benyttet for adsorpsjonssystemet
- Ideell gasslov er antatt. Studie til Zhou et al. (2001) viser at kompressibilitetskonstanten for hydrogen i adsorpsjonssystemer er tilnærmet 1 med en maksimal variasjon på $\pm 0,02$ i denne analysens trykk- og temperatur-operasjonsområde. Antagelsen om ideell gasslov ansees derfor som god
- Spesifikke varmekapasiteter er antatt å være konstante, som også er gjort i arbeidet til Kearns og Webley (2004)
- Kinetisk og potensiell energi er neglisjert

- Ved tapping og fylling vil det ikke foregå omforming av hydrogen mellom orto- og para-tilstand. Den naturlige omformingen er på flere dager (Paggiaro 2008) og derfor kan denne effekten neglisjeres ved fylling og tapping. Ved lagring derimot vil hydrogen omformes fra orto- til para-tilstand. Dette er en eksoterm prosess (Paggiaro 2008), og vil derfor føre til trykkøkning i tanken og dermed mulig tap av hydrogengass ved utslipp via overtrykksventilen.

10.3 Fylling av adsorpsjonsadsorpsjonstank

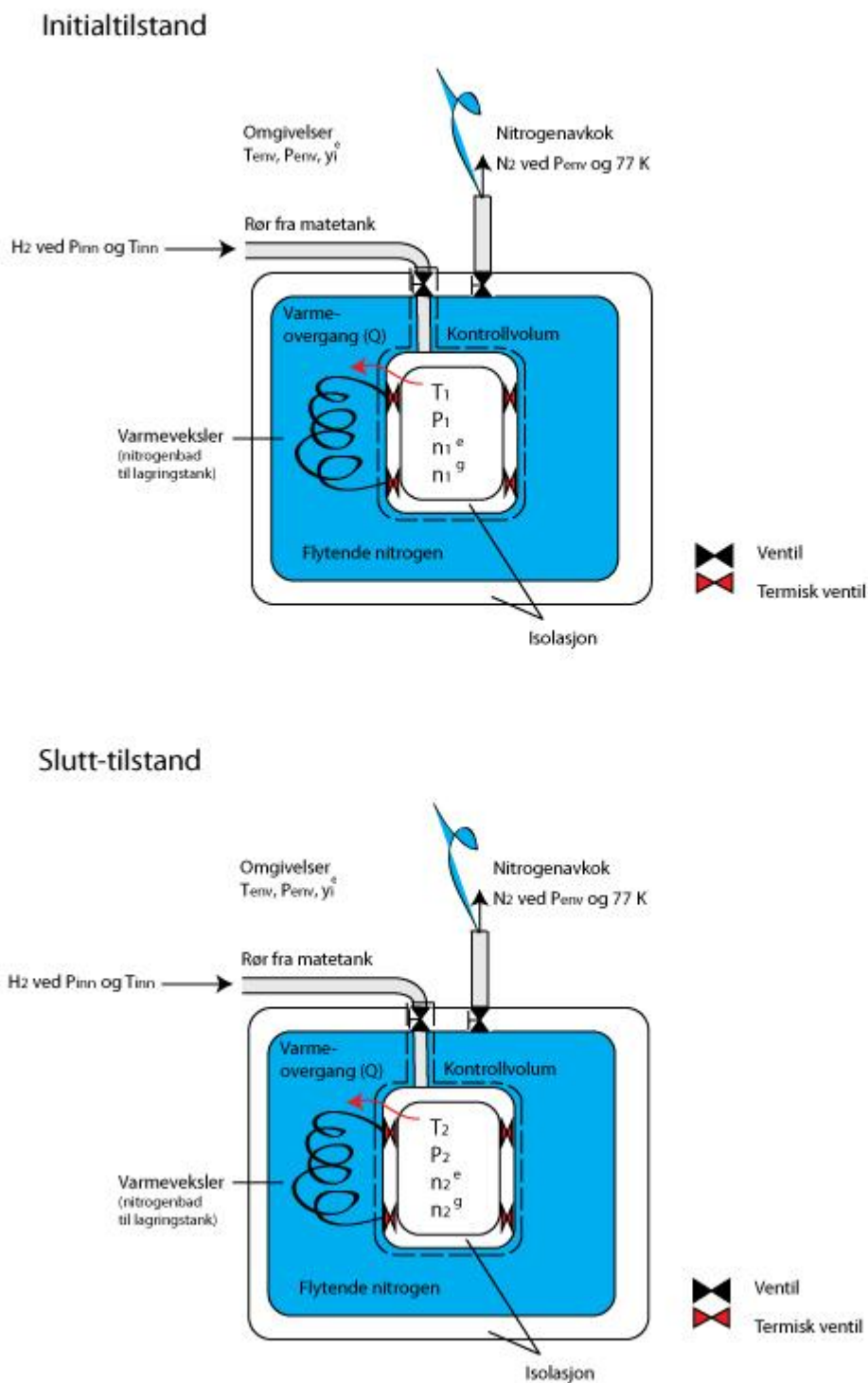
10.3.1 Systembeskrivelse

Ved fyllprosessen er ikke hele systemet i bruk. Figur 10.2 viser delene av systemet som er i bruk under fyllprosessen. Figuren viser også at systemet har et definert kontrollvolum. Hvor kontrollgrensen er lagt mellom lagringstanken og nitrogenbadet og opp på grensen mellom inngangsrøret og nitrogenbadet slik at det omslutter inngangsventilen.

10.3.2 Prosessbeskrivelse

Fylleprosessen foregår ved at ventilen fra matetanken åpnes og hydrogengass siver inn i adsorpsjonstanken. Ettersom matetanken er definert stor i forhold til adsorpsjonstanken, inneholder den hydrogen med temperatur T_{inn} og trykk P_{inn} både ved starttilstand og slutttilstand av fyllprosessen. Adsorpsjonstanken har initialt temperatur T_1 , trykk P_1 , hydrogengassmengde n_1^g og adsorbent hydrogengassmengde n_1^e . Ved fylling utvikles varme i adsorpsjonsbeholderen grunnet adsorpsjonsvarme og trykkøkningen i tanken. Denne varmen fraktes fullstendig eller delvis ut av beholderen ved varmevekslerinstrumentet til nitrogenbadet. Dette fører til at en viss mengde nitrogen fordampes og slippes ut igjennom en overtrykksventil for nitrogenavkok vist i Figur 10.2.

De nære omgivelsene og omgivelsene har temperatur T_{env} , trykk P_{env} og massefraksjoner y_i^e . Ved slutttilstand har adsorpsjonsbeholderen temperatur T_2 , trykk P_2 , hydrogengassmengde n_2^g og adsorbent hydrogengassmengde n_2^e .



Figur 10.2: Initial og slutt-tilstand for en fylling til et kryo-adsorpsjonslagringsystem

10.3.3 Termodynamiske funksjoner

10.3.3.1 Energibalanse

Det vil være en viss varmeoverføring enten til eller fra lagringstanken over kontrollvolumgrensen i Figur 10.2. Denne varmeovergangen finnes ved manipulasjon av energibalansen for kontrollvolumet gitt av likning:

$$\Delta U = Q + n_{inn}^{H_2} \hat{h}_{inn}^{H_2} \quad (10.1)$$

Hydrogengassmengden som strømmer inn i systemet er differansen mellom hydrogengass i systemet fra tilstand 1 til tilstand 2. Entalpien medfølgende denne hydrogengassen inn kan derfor skrives slik:

$$n_{inn}^{H_2} \hat{h}_{inn}^{H_2} = (\tilde{n}_2^{H_2} - \tilde{n}_1^{H_2}) \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_m} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] + (\tilde{n}_2^{H_2} - \tilde{n}_1^{H_2}) \hat{R}T_m \quad (10.2)$$

Entalpien er skrevet på denne måten slik at uttrykket ligner mest mulig på uttrykket for indre energi. Dette for å forenkle sammenslåing av likningene senere.

Venstre side av likning (10.1) er endring i indre energi i adsorpsjonstanken, og er følgende:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = m^{sa}(\tilde{n}_2^e \hat{u}_2 + \tilde{n}_2^g \hat{u}_2 - \tilde{n}_1^e \hat{u}_1 - \tilde{n}_1^g \hat{u}_1) + m^{sa} C_{sa}(T_2 - T_1) \quad (10.3)$$

Som tidligere nevnt tilsvarer indre energi entalpien for adsorbent hydrogenmengde siden det er definert uten volum. Likningene for indre energi ved de forskjellige tilstandene er gitt i likningene under og er hentet fra avsnitt 8.2.1.

$$\tilde{n}_1^e \hat{u}_1 = \tilde{n}_1^e \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_1} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] + \tilde{n}_1^e \hat{R}T_1 + \Delta \tilde{H}_1^{imm} \quad (10.4)$$

$$\tilde{n}_2^e \hat{u}_2 = \tilde{n}_2^e \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] + \tilde{n}_2^e \hat{R}T_2 + \Delta \tilde{H}_2^{imm} \quad (10.5)$$

$$\tilde{n}_1^g \hat{u}_1 = \tilde{n}_1^g \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_1} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] \quad (10.6)$$

$$\tilde{n}_2^g \hat{u}_2 = \tilde{n}_2^g \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] \quad (10.7)$$

Videre er hydrogengassen antatt å være ideell og sammenhengen $u = h - RT$ er benyttet. De spesifikke varmekapasitetene er også antatt å være konstante.

Ved å benytte disse antagelsene og sette inn likning (10.2), (10.3), (10.4), (10.5), (10.6) og (10.7) inn i likning (10.1) og løse for Q får man:

$$Q = m^{sa} \left[\begin{array}{l} \tilde{n}_2^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} (T_2 - T_m) - \hat{R}T_2) + (\tilde{n}_2^e \hat{R}T_2 + \Delta \tilde{H}_2^{imm}) \\ - \tilde{n}_1^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} (T_1 - T_m) - \hat{R}T_1) - (\tilde{n}_1^e \hat{R}T_1 + \Delta \tilde{H}_1^{imm}) \\ + c^{sa} (T_2 - T_1) \end{array} \right] \quad (10.8)$$

Denne varmen fører til at en mengde nitrogen fordampes tilsvarende:

$$n_{avkok}^{N_2} = \frac{Q}{\hat{h}_{fg}^{N_2}} \quad (10.9)$$

Hvor $\hat{h}_{fg}^{N_2}$ er den molarintensive fordampningsentalpien til nitrogen.

10.3.3.2 Eksergibalanse

Eksergibalansen er tatt av kontrollvolumet i Figur 10.2 og er gitt av likningen under:

$$\Delta E_x^{cv} = E_{x2}^{cv} - E_{x1}^{cv} = Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b} \right) + n_{inn}^{H_2} (\hat{e}_{xf}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2}) - E_{xd}^{cv} \quad (10.10)$$

Endringen i eksergi kontrollvolum kommer fra eksergioverføringen i forbindelse med varmeoverføringen, strømningseksergi ført inn med hydrogengassen minus eksergidestruksjon i kontrollvolumet.

Likningen for eksergi (E_x) og strømningsseksergi (e_{xf}) er gitt av likning (9.7) og (9.8) hentet fra læreboken til Moran og Shapiro (2006). Likningen for strømningsseksergi inneholder normalt kinetisk og potensiell energi, men dette er neglisjert i denne analysen.

$$\Delta E_x = (U - U_{env}) + P_{env}(V - V_{env}) - T_{env}(S - S_{env}) \quad (10.11)$$

$$e_{xf} = h - h_{env} - T_{env}(s - s_{env}) \quad (10.12)$$

Ekserginedbrytningen i kontrollvolumet fås ved å løse likning (10.10) for ekserginedbrytning:

$$E_{xd}^{cv} = (E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv}) + Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b} \right) + n_{inn}^{H_2} \left(\hat{e}_{xf_{inn}}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right) \quad (10.13)$$

Det første leddet på høyre side i likning (10.13) er eksergi forandringen i kontrollvolumet. Likning (8.32) for eksergi i kompresjonssystem ble utledet i Kapittel 8. Denne er benyttet her med en forenkling at beholderens masse er neglisjert. Dette fordi beholderens masse er overdimensjonert i Aleksics eksperimenter, noe som fører til et unødvendige eksergitap i løpet av fyll-, lagre- og tappesyklusen. Dette er diskutert i Kapittel 11. Ved å neglisjere beholderens masse kan man fokusere på andre eksergitap.

Likning (8.32) er utledet med et annet oppsett rundt beholderen. Likevel kan likningen benyttes i denne sammenhengen ettersom det er snakk om en differanse i beholderens eksergi ved to tilstander hvor beholderen er i lukket tilstand. Bakgrunnen for å benytte likning (8.32) er at det ikke er utledet eksergifunksjon for hydrogen adsorpsjonssystemer tidligere i litteraturen. Differansen i beholderens eksergi er dermed gitt som:

$$\begin{aligned}
& (E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv}) = \\
& m^{sa} \left[\tilde{n}_1^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_1 - T_{env}) + (\Delta \tilde{H}_1^{imm} + \tilde{n}_1^e \hat{R} T_1) + \frac{\tilde{n}_1^g \hat{R} T_1 P_{env}}{P_1} - \tilde{n}_1^{H_2} \hat{R} T_{env} \right. \\
& \quad \left. - T_{env} \Delta \tilde{S}_1^{imm} - \tilde{n}_1^{H_2} T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_1}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_1}{P_{env}} \right) \right) + \tilde{n}_1^{H_2} \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] \\
& - m^{sa} \left[\tilde{n}_2^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_2 - T_{env}) + (\Delta \tilde{H}_2^{imm} + \tilde{n}_2^e \hat{R} T_2) + \frac{\tilde{n}_2^g \hat{R} T_2 P_{env}}{P_2} - \tilde{n}_2^{H_2} \hat{R} T_{env} \right. \\
& \quad \left. - T_{env} \Delta \tilde{S}_2^{imm} - \tilde{n}_2^{H_2} T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_2}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_2}{P_{env}} \right) \right) + \tilde{n}_2^{H_2} \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] \\
& + m^{sa} \left[c^{sa} (T_1 - T_2) - T_{env} c^{sa} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \right]
\end{aligned} \tag{10.14}$$

Det andre leddet på høyre side i likning (10.13) er eksergioverføring i forbindelse med varmeoverføring. Her er varmeoverføringen gitt i likning (10.8) og T_b er temperaturen på kontrollgrensen hvor b står for border. I dette tilfellet er det væske på utsiden av beholderen og gass inni, da er det rimelig å sette temperaturen på grensen lik væskens temperatur (Ertesvåg 2012).

Det siste leddet på høyre side i likning (10.13) er eksergi ført inn med hydrogengassen og er følgende:

$$\begin{aligned}
& n_{inn}^{H_2} \left(\hat{e}_{xf}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right) = \\
& n_{inn}^{H_2} \left[\hat{c}_p^{H_2} (T_{inn} - T_{env}) - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_{inn}}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_{inn}}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right]
\end{aligned} \tag{10.15}$$

Nå er alle likningene gitt for utregning av ekserginedbrytningen i hydrogenbeholderen.

Ekserginedbrytningen i systemet gitt av likning (10.13) skyldes nedbrytning i ventilen inn til lagringsbeholder og nedbrytning grunnet temperaturgradienter i lagringsbeholderen under fyllprosessen. Likningene for disse ekserginedbrytningene er likt for kompresjonssystemet i Kapittel 9 og adsorpsjonssystemet beskrevet her og er derfor gitt av likning (9.12) og (9.13).

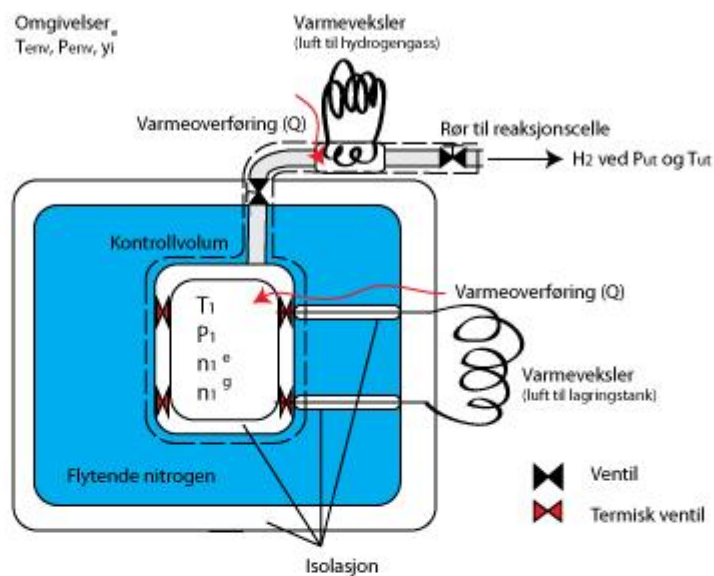
Videre er det eksergitap i nitrogenbadet. Eksergibalansen i nitrogenbadet for adsorpsjonssystemet og kompresjonssystemet er likt og dens tilhørende likninger er beskrevet i avsnitt 9.3.3.2.

10.4 Tapping av hydrogen i adsorpsjonsadsorpsjonstank

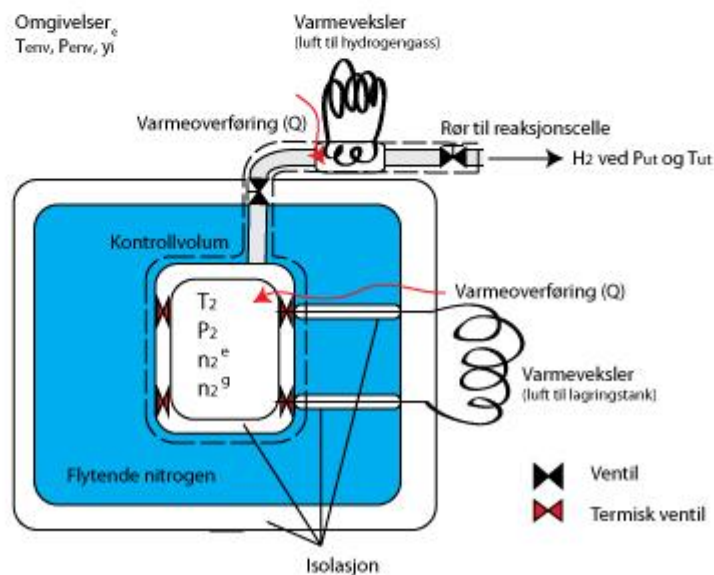
10.4.1 Systembeskrivelse

I tappeprosessen som i fylleprosessen er ikke hele systemet i bruk. Figur 10.3 viser delene av systemet som er i bruk under fylleprosessen. Kontrollvolumet er lagt på grensen mellom lagringstanken og nitrogenbadet og videre på grensen mellom røret som går til reaksjonskammeret og omgivelsene slik at den omslutter ventilen ut til reaksjonskammeret.

Starttilstand



Slutt-tilstand



Figur 10.3: Initial og slutt-tilstand for en tapeprosess til et kryo-adsorpsjonslagringsystem

10.4.2 Prosessbeskrivelse

Tappeprosessen foregår ved at ventilen fra adsorpsjonstanken åpnes og hydrogengass siver ut via en varmeveksler og inn til et reaksjonskammer. Ved å kontrollere trykkventilene og varmeveksleren kommer hydrogengassen ut med konstant temperatur og trykk lik T_{ut} og P_{ut} .

I adsorpsjonstanken er det initialt temperatur T_1 , trykk P_1 , hydrogengassmengde n_1^g og adsorbent hydrogengassmengde n_1^e . Tapping av tank og desorpsjon er to endoterme prosesser som krever varmetilførsel for å holde konstant temperatur. Videre bør mer varme føres inn i tanken for å maksimere mengde tappet hydrogengass. Denne varmen fraktes inn til beholderen ved to varmevekslerinstrumenter koblet mot omgivelsene, som vist i Figur 10.3. Hvor den siste varmevekslerens funksjon er å sørge for å holde en forsvarlig temperatur inn i reaksjonskammeret for å unngå ødeleggelse av utstyr.

Omgivelsene har temperatur T_{env} , trykk P_{env} og massefraksjonene y_i^e . Ved slutt-tilstand har adsorpsjonsbeholderen temperatur T_2 , trykk P_2 , hydrogengassmengde n_2^g og adsorbent hydrogengassmengde n_2^e .

10.4.3 Termodynamiske funksjoner

10.4.3.1 Energibalanse

I tappeprosessen vil det være en viss varmeoverføring til lagringstanken over kontrollvolumet vist i Figur 10.3. Denne varmeovergangen finnes ved manipulasjon av energibalansen for kontrollvolumet gitt av likning:

$$\Delta U = Q + n_{inn}^{H_2} \hat{h}_{inn}^{H_2} \quad (10.16)$$

Hydrogengassmengden som strømmer ut av systemet er differansen mellom hydrogengass i systemet fra tilstand 1 til tilstand 2. Entalpien medfølgende denne hydrogengassen inn kan derfor skrives slik:

$$n_{ut}^{H_2} \hat{h}_{ut}^{H_2} = (\tilde{n}_1^{H_2} - \tilde{n}_2^{H_2}) \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_{ut}} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R}) dT \right] + (\tilde{n}_1^e - \tilde{n}_2^e) \hat{R}T_{ut} \quad (10.17)$$

Entalpien er skrevet på denne måten slik at uttrykket ligner mest mulig på uttrykket for indre energi. Dette for å forenkle sammenslåing av likningene senere.

Venstre side av likning (10.16) er endring i indre energi i adsorpsjonstanken, og er følgende:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = m^{sa}(\tilde{n}_2^e \hat{u}_2 + \tilde{n}_2^g \hat{u}_2 - \tilde{n}_1^e \hat{u}_1 - \tilde{n}_1^g \hat{u}_1) + m^{sa} C_{sa}(T_2 - T_1) \quad (10.18)$$

Som tidligere nevnt tilsvarer indre energi entalpien for adsorbert hydrogenmengde siden det er definert uten volum. Likningene for indre energi ved de forskjellige tilstandene er gitt i likningene under og er hentet fra avsnitt 8.2.1.

$$\tilde{n}_1^e \hat{u}_1 = \tilde{n}_1^e \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_1} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] + \tilde{n}_1^e \hat{R}T_1 + \Delta \tilde{H}_1^{imm} \quad (10.19)$$

$$\tilde{n}_2^e \hat{u}_2 = \tilde{n}_2^e \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] + \tilde{n}_2^e \hat{R}T_2 + \Delta \tilde{H}_2^{imm} \quad (10.20)$$

$$\tilde{n}_1^g \hat{u}_1 = \tilde{n}_1^g \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_1} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] \quad (10.21)$$

$$\tilde{n}_2^g \hat{u}_2 = \tilde{n}_2^g \left[\hat{h}_{ref}^{H_2} - \hat{R}T_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})dT \right] \quad (10.22)$$

Videre er hydrogengassen antatt å være ideell og sammenhengen $u = h - RT$ er benyttet. De spesifikke varmekapasitetene er også antatt å være konstante.

Ved å benytte disse antagelsene og sette inn likningene (10.18), (10.19), (10.20), (10.21) og (10.22) inn i likning (10.17) og løse for Q får man:

$$Q = m^{sa} \left[\begin{array}{l} \tilde{n}_2^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} (T_2 - T_{ut}) - \hat{R}T_2) + (\tilde{n}_2^e \hat{R}T_2 + \Delta \tilde{H}_2^{imm}) \\ - \tilde{n}_1^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} (T_1 - T_{ut}) - \hat{R}T_1) - (\tilde{n}_1^e \hat{R}T_1 + \Delta \tilde{H}_1^{imm}) \\ + c^{sa} (T_2 - T_1) \end{array} \right] \quad (10.23)$$

10.4.3.2 Eksergibalanse

Eksergibalansen er tatt for kontrollvolumet i Figur 10.3. Endringen i eksergi svarer til summen av eksergioverføring ved varmeoverføring, tap av eksergi ført ut med tappet hydrogengass og ekserginedbrytning i kontrollvolumet:

$$\Delta E_{x2}^{cv} = E_{x2}^{cv} - E_{x1}^{cv} = Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b} \right) - n_{ut}^{H_2} (\hat{e}_{xf}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2}) - E_{xd}^{cv} \quad (10.24)$$

Ekserginedbrytningen i kontrollvolumet fås ved å løse likning (10.24) for ekserginedbrytning:

$$E_{xd}^{cv} = (E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv}) + Q \left(1 - \frac{T_{env}}{T_b} \right) - n_{ut}^{H_2} \left(\hat{e}_{xf_{ut}}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right) \quad (10.25)$$

Det første leddet på høyre side i likning (10.25) er eksergi forandringen i kontrollvolumet. Igjen er likning (8.32) benyttet som gir en eksergidifferanse i beholderen lik:

$$\begin{aligned} (E_{x1}^{cv} - E_{x2}^{cv}) = & \\ m^{sa} \left[\tilde{n}_1^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_1 - T_{env}) + (\Delta \tilde{H}_1^{imm} + \tilde{n}_1^e \hat{R} T_1) + \frac{\tilde{n}_1^g \hat{R} T_1 P_{env}}{P_1} - \tilde{n}_1^{H_2} \hat{R} T_{env} \right. & \\ & - T_{env} \Delta \tilde{S}_1^{imm} - \tilde{n}_1^{H_2} T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_1}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_1}{P_{env}} \right) \right) \\ & \left. + \tilde{n}_1^{H_2} \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] & \\ -m^{sa} \left[\tilde{n}_2^{H_2} (\hat{c}_p^{H_2} - \hat{R})(T_2 - T_{env}) + (\Delta \tilde{H}_2^{imm} + \tilde{n}_2^e \hat{R} T_2) + \frac{\tilde{n}_2^g \hat{R} T_2 P_{env}}{P_2} \right. & \\ & - \tilde{n}_2^{H_2} \hat{R} T_{env} - T_{env} \Delta \tilde{S}_2^{imm} \\ & - \tilde{n}_2^{H_2} T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_2}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_2}{P_{env}} \right) \right) + \tilde{n}_2^{H_2} \hat{e}_{ch}^{H_2} \left. \right] & (10.26) \\ +m^{sa} \left[c^{sa} (T_1 - T_2) - T_{env} c^{sa} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \right] & \end{aligned}$$

Det andre leddet på høyre side i likning (10.25) er eksergioverføring i forbindelse med varmeoverføring. Her er varmeoverføringen gitt i likning (10.23) og T_b er temperaturen på kontrollgrensen hvor b står for border.

Det siste leddet på høyre side i likning (10.25) er eksergi ført ut med hydrogengassen og er følgende:

$$n_{ut}^{H_2} (\hat{e}_{xf_{ut}}^{H_2} + \hat{e}_{ch}^{H_2}) = n_{ut}^{H_2} \left[\hat{c}_p^{H_2} (T_{ut} - T_{env}) - T_{env} \left(\hat{c}_p^{H_2} \ln \left(\frac{T_{ut}}{T_{env}} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_{ut}}{P_{env}} \right) \right) + \hat{e}_{ch}^{H_2} \right] \quad (10.27)$$

Nå er alle likningene gitt for utregning av ekserginedbrytningen i hydrogenbeholderen.

Ekserginedbrytningen i systemet gitt av likning (10.25) skyldes nedbrytning i ventilen ut fra lagringsbeholder og nedbrytning grunnet temperaturgradienter i lagringsbeholderen under tappeprosessen. I avsnitt 9.4.3.2 ble det gitt en likning for ekserginedbrytningen i ventilen og en sammenheng for å finne ekserginedbrytningen grunnet varmeoverføring ved temperaturgradienter. Disse er benyttet her også og gitt av henholdsvis likning (9.23) og (9.24).

Kapittel 11. Eksergianalyser av adsorpsjonslagringsystem og konkurrerende teknologier

Dette kapittelet inneholder analysene utført med eksergilikningene utledet i Kapittel 7, Kapittel 8, Kapittel 9 og Kapittel 10. Egenskapene til beholderne benyttet i analysen er først introdusert, deretter antagelsene som er benyttet, etterfulgt av fire eksergianalyser.

Den første analysen sammenligner og diskuterer eksergiinnholdet i de utvalgte beholderne. I den neste analysen blir lagringstanken som er benyttet i arbeidet til Aleksic (2010) analysert for eksergiinnhold og eksergibidrag ved forskjellige temperaturer og trykk. En tilsvarende lagringstank fylt med komprimert gass ved tilsvarende trykk og temperatur er analysert som sammenligningsgrunnlag. I den tredje analysen studeres eksergiutvikling i tanken til Aleksic (2010) ved tappe- og fyllprosess basert på eksperimentell data. I den siste analysen studeres eksergiutvikling i et kryo-adsorpsjonssystem ved lagring over tid basert på data fra Paggiaro (2008) ettersom det ikke er utført tilsvarende eksperimenter ved instituttet.

11.1 Beholderdata

Analyse er utført på en bensintank og fire hydrogenlagringsbeholdere med seks forskjellige konfigurasjoner, siden to beholdere er utrustet med to forskjellige isolasjoner. Konfigurasjonene er følgende:

- 1) En adsorpsjonsbeholder (AH₂-beholder) for hydrogen med flerlags vakuumsuperisolasjon (MLVSI) og maksimum operasjonstrykk på 35 bar
- 2) En AH₂-beholder for hydrogen med mikrosfærisolasjon (eng.: Microsphere) og maksimum operasjonstrykk på 35 bar
- 3) En isolert høytrykksbeholder med MLVSI og maksimum operasjonstrykk på 248 bar
- 4) En isolert høytrykksbeholder med mikrosfærisolasjon og maksimum operasjonstrykk på 248 bar
- 5) En lavtrykksbeholder for flytende hydrogen (FH₂) med MLSVI og maksimum operasjonstrykk på 5 bar
- 6) En 50 liters plastbensintank på 6 kg

- 7) En AH₂-beholder for hydrogen uten isolasjon og maksimum trykk på 20 bar (Oppsettet til Aleksic (2010))

Informasjon om samtlige beholdere er listet opp i Tabell 11.1.

Tabell 11.1: Egenskaper til beholdere benyttet i analyse

Egenskap	AH ₂ -beholder (Aleksic (2010))	AH ₂ -beholder (Aceves (1998))	Høytrykks-beholder	Lavtrykks FH ₂ -beholder	Bensin-tank
Lagrings-kapasitet [kg]	0,07	5	5	5	34,9
Total vekt [kg]	-	140	30	21	40,9
Innvendig volum [liter]	9,853	158	95	85	50
Utvendig volum [liter]	13,6	112	144	144	55
Masse innenfor isolasjonen [kg]	15,9 eller 16,6	130	20	9	6
Aluminium innenfor isolasjon [kg]	-	14	10	9	-
Karbonfiber innenfor isolasjon [kg]	-	6	10	0	-
Rustfritt stål ASI 316 innenfor isolasjon [kg]	31,7	-	-	-	-
Adsorbent innenfor isolasjon [kg]	NORIT R0.8: 2,3 eller Cu-BTC: 3,0	110	-	-	-
Adsorpsjons-isotermfaktor	-	0,68	-	-	-
Designtrykk [bar]	20	35	248	5	-

I tabellen over er adsorpsjonsisotermfaktor oppgitt. Adsorbent i pelletform får en noe redusert kapasitet grunnet prosessering fra pulver til pellet (Schlemminger 2012), som tilsvarer adsorpsjonsisotermfaktoren oppgitt Tabell 11.1 for aktivert karbon AX-21.

Beholdere (1)-(5) er konstruert for lagring av 5 kg hydrogen og for bruk i transportsektoren. Beholderne kan enten fylles med flytende hydrogen eller komprimert hydrogengass. Egenskapene til beholder (1) og (2) er hentet fra arbeidet til Paggiaro (2008), og egenskapene til beholderne (3) - (5) er hentet fra publikasjonen til Aceves et al. (1998) som er beregnet ut fra data gitt av James et al. (1996). Adsorbenten for AH₂-beholder (1) og (2) er aktivert karbon AX-21 i pelletform med tetthet på 700 kg/m³ og hulromvolum på 0,93 liter/kg. Den spesifikke varmekapasiteten satt til 0,39 kJ/kg·K som er gjennomsnittsverdien mellom 80 og 300 K for karbon (Touloukian og Buyco 1970). Isolasjonsegenskapene benyttet i utregningene til Paggiaro (2008) er hentet fra Aceves et al. (1998), der de høyeste konduktivitetsverdiene er valgt og antatt konstante. Utregningene tilsvarer dermed et verst tenkt tilfelle. Vekten til isolasjon, beskyttelsesdeksel og tilhørende utstyr er utregnet av Aceves et al. (1998) fra data gitt av James et al. (1996). For beholdere (1)-(5) er den spesifikke varmekapasitet for aluminium og karbonfiber satt til henholdsvis 0,815 kJ/kg·K. og 0,39 kJ/kg·K som er gjennomsnittsverdien mellom 80 og 300 K, hentet fra henholdsvis NIST (2012) og Touloukian og Buyco (1970).

Beholder (6) er en bensintank på 50 liter og er valgt siden dette er en vanlig størrelse på biltanker. Tankens masse er utregnet og avrundet til 6 kg etter data fra rapporten til Keoleian, Spatari og Beal (1998). I utregningen av bensintankens masse er systemkomponenter som festeremmer og varmeskjold inkludert. Bensintankens ytre volum er antatt til 55 liter.

Adsorpsjonsbeholder (7) er tanken benyttet i eksperimentene til Aleksic (2010). Beholderens ytre volum er utregnet fra målene i Figur 3.2. Volumet til metallet i lagringstanken, inklusive hoveddel, blindflens og plane blindflenser er utregnet til å være 3,85·10⁻³ m³. Tettheten til rustfritt stål AISI 316 er 8238 kg/m³ ved 300 K (Incropera, et al. 2007), som gir lagringstanken en masse på 31,7 kg, hvorav to tredjedeler tilhører flensene. Beholderen er ikke isolert men holdes kald av et nitrogenbad. Aleksics (2010) eksperimentelle oppsett er ikke minimalisert i forhold til vekt eller volum, og har et stort ytre volum og er svært tungt. Det er derfor ikke gjort noe forsøk i finne utstyres totalvekt eller ytre volum ettersom systemet ikke er designet for å konkurrere på disse punktene. Ved sammenligning av de forskjellige teknologiene benyttes beholderens vekt og ytre volum, uten nitrogenbad som sammenligningsgrunnlag.

Adsorbentene benyttet for beholder (7) er NORIT R.08 og Cu-BTC med relevante egenskaper gitt i Tabell 11.2, hvor det meste av informasjonen er hentet fra doktoravhandlingen til Aleksic (2010). Hulromvolumet og adsorbentens volum er utregnet etter henholdsvis likning (11.1) og (11.2), der mikroporøsiteten (ε_μ) til adsorbentene ikke er oppgitt i doktoravhandlingen til Aleksic (2010), men antatt av Schlemminger (2012) til å være 0,4.

$$V_{adsorbent} = (1 - \varepsilon) \cdot V_{beholder} \quad (11.1)$$

$$V_{hulrom} = \varepsilon \cdot V_{beholder} + \varepsilon_\mu(1 - \varepsilon) \cdot V_{beholder} \quad (11.2)$$

Hulromvolumet består av hulrommet mellom pelletene og porer i pelletene. Hulrommet mellom pelletene er utregnet med porøsiteten til pelletene multiplisert med beholderens indre volum ($\varepsilon \cdot V_{\text{beholder}}$). Hulrommet i pelletene selv er pelletenes mikroporøsitet multiplisert med pelletenes volum ($\varepsilon_{\mu}(1 - \varepsilon) \cdot V_{\text{beholder}}$).

Tabell 11.2: Adsorbentegenskaper. *hentet fra arbeidet til Aleksic (2010), **antatt verdi av Schlemminger (2012), *gjennomsnittlig spesifikk varmekapasitet i temperaturområdet 80-300 K, hentet fra arbeidet til Mohn (2012)**

Adsorbent	Tetthet [kg/m ³]	Porøsitet ε [-]	Mikroporøsitet ε_{μ} [-]	Hulromvolum [m ³]	Adsorbentens volum [m ³]	Spesifikk varmekapasitet C_p [kJ/kg K]
NORIT R0.8	400*	0,41*	0,4**	$4,0397 \cdot 10^{-3}$	$5,8132 \cdot 10^{-3}$	0,475***
Cu-BTC	485*	0,37*	0,4**	$3,6456 \cdot 10^{-3}$	$6,2073 \cdot 10^{-3}$	0,55*

Tabell 11.1 viser at for beholderne med 5 kg lagringskapasitet så er lavtrykksbeholderen for flytende hydrogen det letteste systemet etterfulgt av den isolerte høytrykksbeholderen. Adsorpsjonslagringstanken er i denne analysen den tyngste løsningen, som i hovedsak er grunnet adsorbentens masse. Den er derimot den minste av 5 kg-kapasitetsbeholderne, og sammenlignet med kompresjonstanker som opereres ved romtemperatur er adsorpsjonslagringstanker både lettere og mindre, skriver Paggiaro (2008) ved å sitere Gardiner og Bradley (2003).

Bensintankens totalvekt (inkludert massen til bensin) er tyngre enn både høytrykksbeholderen og lavtrykksbeholderen, grunnet at den har mye større lagringskapasitet. Dette hadde ikke vært tilfellet hvis tanken var konstruert i samme størrelse som 5 kg-kapasitetsbeholderne.

Beholderegenskapene for beholdere (1)-(5) er hentet fra doktoravhandlingen til Paggiaro (2008) og utgivelsen til Aceves, Berry og Rambach (1998). Verdiene for beholderens totale masse og ytre volum viser seg lave i forhold til sammenligning med informasjon fra Klell, Kindermann og Jogl (2007), U.S DoE (2012) og Schlemminger (2012). Egenskapene er likevel benyttet i analysen grunnet tilgjengelig data for trykk-, temperatur- og masse-utvikling ved lagring av hydrogen i beholderne utregnet av Paggiaro (2008). Utregnet volumetrisk og gravimetrisk lagerkapasitet for beholdere (1)-(5) i denne oppgaven vil derfor være optimistisk, men kan sammenlignes mot hverandre.

11.2 Antagelser

Antagelser gjort i utregning av eksergianalysene er følgende:

- Gibbs modell er benyttet for adsorpsjonssystemene, beskrevet i avsnitt 4.2
- Ideell gasslov er antatt for trykk mellom 1 til 35 bar og temperaturer over 77 K. Studie til Zhou et al. (2001) viser at kompressibilitetskonstanten for hydrogen i adsorpsjonssystemer er tilnærmet 1 med en maksimal variasjon på $\pm 0,04$ i dette trykk- og temperatur-operasjonsområde. Antagelsen om ideell gasslov ansees derfor som god. Ved høyere trykk enn 20 bar er tabellverket til Reynolds (1979) benyttet.
- Spesifikke varmekapasiteter er antatt å være konstante, som også er benyttet i blant annet arbeidet til Kearns og Webley (2004)
- Kinetisk og potensiell energi er neglisjert
- I analysene med lagring over tid er hydrogenegenskaper for para-hydrogen fra tabellverket til Reynolds (1979) benyttet, og det antas at beholderne initialt er fylt med nedkjølt hydrogen i paratilstand. Ingen omforming av hydrogen fra para- til orto-tilstand er antatt. Dette er en konservativ antagelse som er poengtert av Aceves (1998) siden hydrogen ved kryogene temperaturer hovedsakelig er bestående av para-hydrogen. Omformingen fra para- til orto-hydrogen er en endotermprosess og vil dermed holde beholderen kjølig og redusere temperaturøkningen i beholderen ved lagring. I analysene for tapping og fylling er det også antatt at det ikke forekommer omforming av hydrogen mellom orto- og paratilstand. Dette fordi den naturlige omformingen er på flere dager (Paggiaro 2008) og derfor kan denne effekten neglisjeres ved fylling og tapping.
- Omgivelsestemperaturen er satt til 298 K, og omgivelsestrykket til 1,0 atm
- Hydrogengassens kjemiske eksergi er satt til 236 100 kJ/kmol ved 298 K og 1,0 atm, utregnet av Szargut et al. (1988)
- Hydrogengassens spesifikke varmekapasitet varierer fra 11,23 til 14,31 kJ/kg·K i temperaturområdet 100 - 300 K (Incropera, et al. 2007), og er satt til en konstant verdi lik gjennomsnittet på 13,8 kJ/kg·K
- Den spesifikke varmekapasiteten til rustfritt stål AISI 316 er 0,468 kJ/kg K ved 300 K (Incropera, et al. 2007).

- Eksergien til flytende nitrogen og mettet nitrogengass ved 77 K og 1 atm er utregnet til å være henholdsvis 21919 kJ/kmol og 5890 kJ/kmol. Beregningene er utført i medfølgende Exceldokument «Eksergi til nitrogen» med tabelldata fra NIST
- I denne analysen er oktan benyttet som tilnærming for bensin noe som også blir gjort hyppig i den åpne litteraturen. Eksergien til bensin (flytende C_8H_{18}) er gitt av Reistad (1975) til å være 47 394 kJ/kg⁷ ved 25 °C og 1 atm, og tettheten ved 25 °C og 1 atm er 698 kg/m³ (NIST 2012).
- På systemet til Aleksic (2010) er Sips likning benyttet som modell for adsorbent mengde hydrogengass (\tilde{n}^e). Sips likning er gitt i likning (6.3) og konstantene benyttet er gitt i Tabell 6.1. Disse konstantene er tilpasset Aleksics målinger for adsorpsjonsisotermer for nevnte adsorbenter. For utregning av hydrogengassmengde er ideell gasslov benyttet

11.3 Sammenligning av eksergiinnhold i adsorpsjonslagringstank for hydrogen med konkurrerende teknologier

11.3.1 Bakgrunn og formål

I jakten på et alternativ til dagens petroleumsdrevne kjøretøyer er effektive hydrogendrevne kjøretøyer med bruk av avansert elbilteknologi for å oppnå gode miljømessige fordeler, en attraktiv løsning. Hvor det sannsynligvis største hinderet er lagring av tilstrekkelig hydrogenmengde ombord (Aceves, Berry og Rambach 1998). Lagring av hydrogen ved kryogene temperaturer enten som komprimert gass, væske eller adsorbent er teknologier som øker tettheten til hydrogen ved lagring. Ved disse lagringsforholdene er det mer potensial for å utvinne arbeid fra tankene enn hydrogens brennverdi alene. Dette potensialet er gitt av eksergiinnholdet i tankene som er utregnet i denne analysen for utvalgte kryo-hydrogenlagringsbeholdere beskrevet i avsnitt 11.1. Et ønske om hydrogen som alternativ til fossilt brennstoff og et økende fokus på miljøproblemer og CO₂-utslipp gjør det naturlig å sammenligne resultatene med bruk av fossilt brensel. Her benyttes bensin som sammenligningsgrunnlag og oktan som tilnærming for bensin ved T_{env} og P_{env} .

Utregningen av eksergien er utført i excelfilen «Hydrogenlagring», som er vedlagt oppgaven i DAIM. For utregningene av eksergien i adsorpsjonssystemene er matlabkodene i Vedlegg C benyttet, og for utregning av eksergien til resterende systemer er tabelldata fra Reynolds (1979) benyttet.

Lagringsbeholderen, i oppsettet til Aleksic ligger nedsenket i et nitrogenbad. Dette nitrogenbadet er ikke inkludert i denne analysen. Denne eksergianalysen viser altså eksergien til tanken alene, som om tanken er løftet opp av nitrogenbadet til omgivelsestrykk og omgivelsestemperatur.

⁷ Slutt-tilstand: $T_0=25$ °C, $P_0=1$ atm, molfraksjoner som følgende: $N_2 = 0,79$, $O_2=0,21$, $CO_2=0,0004$, $SO_2=10^{-8}$

Tankens innhold og materiale er derfor initialt ved 77 K, men uten et nitrogenbad vil tanken sakte varmes opp. Utreignet eksergi til samtlige tanker deles på tankenes ytre volum og systemenes masse som gir to størrelser som ønskes maksimert, spesielt dersom løsningen skal være konkurransedyktig i transportindustrien.

11.3.2 Resultat og diskusjon

Tabell 11.3 viser den volumetriske og gravimetrisk eksergitettheten til de utvalgte lagringsteknologiene for hydrogen og bensin. Tabellen viser også vekt% uten tankens masse, som er forholdet mellom massen til lagret hydrogen i adsorbenten delt på den samlede massen til adsorbent og lagret hydrogen.

I avsnitt 11.1 ble to AH_2 -beholdere og to KH_2 -beholdere beskrevet, hvor forskjellen er type isolasjon. Isolasjon benyttet vil ikke påvirke utregning av eksergiinnhold ved optimal tilstand. Derfor er kun en høytrykksbeholder og en AH_2 -beholder benyttet i utregningen. Valg av isolasjon vil derimot påvirke ventileringsraten av hydrogen ved lagring. Dette er analysert i avsnitt 11.6.

Tabell 11.3: Eksergiinnhold i utvalgte kryo-lagringstanker for hydrogen sammenlignet med oktan i bensintank

	Eksergi [MJ/dm ³]	Kjemisk eksergi [MJ/dm ³]	Eksergi [MJ/kg]	kjemisk eksergi [MJ/kg]	Vekt% til systemet uten tankens masse
AH ₂ -beholder (80 K, 30 bar)	5,8	5,2	4,6	4,2	4,5
Adsorbent hydrogen i Cu-BTC (77K, 2 MPa)	1,2	0,9	0,47	0,4	2,4
Adsorbent hydrogen i NORIT R0.8 (77K, 2 MPa)	1,2	0,9	0,48	0,4	2,9
Høytrykksbeholder med KH ₂ (80 K, 235 bar)	4,4	4,1	21,2	19,5	Ingen interaksjon
Lavtrykks FH ₂ -beholder (20 K, 1 atm)	4,5	4,1	31,0	27,9	Ingen interaksjon
Høytrykksbeholder med FH ₂ (20 K, 1 atm)	4,5	4,1	21,8	19,5	Ingen interaksjon
Bensintank (298 K, 1 atm)	30,1	30,1	40,4	40,4	Ingen interaksjon

Resultatene viser at for bensintanken er hele delen kjemisk eksergi ettersom den er i termomekanisk likevekt med omgivelsene. For hydrogenlagringssystemene derimot består den totale eksergimengde i hovedsak av kjemiske eksergi og omtrent 7–10 % av termomekanisk eksergi. Andel termomekanisk eksergi pleier å være mye mindre for eksempel for naturgass i høytrykksrør er andelen omtrent 1:100 og lavtrykksrør mye mindre (Ertesvåg 2012). Den termomekaniske eksergien kan teoretisk sett delvis utvinnes ved installasjon av turbin for utnyttelse av overtrykket i beholderen, og eksergibidraget fra temperatur i beholderen kan teoretisk utvinnes ved implementasjon av en varmekraftmaskin som opererer mellom beholderes kuldereservoar og benytter omgivelsene som varmereservoar. Eksempler på et slikt system kan være en organisk rankine syklus med passende organisk væske, implementering av Seebeck elementer eller en reversert sterling motor for kryogene temperaturer.

De fleste av disse systemene er komplekse med unntak av Seebeck elementer⁸ som er plater på eksempelvis 30x30x3,3 mm (Tellurex 2012), som eksempelvis kan installeres rundt røret ut fra adsorpsjonsbeholderen og til reaksjonskammeret for generering av elektrisitet ved oppvarming av hydrogengassen. Adsorpsjonslagringssystemet er et allerede komplekst system, og det er uønsket å øke kompleksiteten. Samtidig er 10 % termomekanisk eksergi en betydelig andel og bør utvinnes hvis mulig, men med en minimal økning av kompleksitet til systemet som en helhet. I denne masteroppgaven er det ikke videre utforsket muligheter for gjenvinning av den termomekaniske eksergien, men det er isteden foreslått som mulig videre arbeid.

I de studerte lagringssystemene blir ikke den termomekanisk eksergi utvunnet og kan ses på som et fremtidige eksergitap. Det er derfor ønskelig å minimere termomekanisk eksergi i systemet. Samtidig som det er et unngåelig produkt fra prosessering av hydrogen, ved økning av gravimetrisk og volumetrisk energitetthet, ved for eksempel flytendegjøring. Tiltak kan likevel utføres som for eksempel å minimere mengde beholdermateriale og dens spesifikke varmekapasitet, for å minimere eksergitap ved oppvarming av tanken.

Resultatene viser at adsorpsjonsbeholderen har et fortrinn når det kommer til volumetrisk eksergitetthet med 5,2 MJ/liter kjemisk eksergi og enda mer hvis man medregner den termomekaniske eksergien, som dessverre er vanskelig å utnytte. Dette er høyere enn for beholderne med flytende og komprimert hydrogen, men over fem ganger lavere enn for bensintanken. Den gravimetriske eksergitettheten til adsorpsjonsbeholderen er over fire ganger lavere enn for høytrykksbeholderen med FH_2 og KH_2 og nesten syv ganger lavere enn for lavtrykksbeholderen med FH_2 . Adsorpsjonsteknologien viser seg å være tung i forhold til de andre lagringsmetodene, som er grunnet adsorbentens betydelige masse på 110 kg av systemets totalvekt på 140 kg. Til sammenligning er totalvekten til høytrykksbeholderen 30 kg og lavtrykksbeholderen 21 kg, inkludert 5 kg hydrogengass i begge systemene. Adsorpsjonsteknologien har større lagringskapasiteten ved lavere trykk enn tilsvarende kompresjonssystem. Dette gir gevinst i lavere krav og vekt til selve beholderen, men adsorbentens vekt er betydelig og øker systemets totalvekt betraktelig. Dette kommer til syne i Tabell 11.3 ved sammenligning av gravimetrisk eksergitetthet.

⁸ Det er usikkert om seebeck elementer for kryogene temperaturer er kommersielt tilgjengelig.

Adsorpsjonseksperimentene til Aleksic (2010) gir lave verdier for samtlige kategorier ettersom oppsettet ikke er designet for lav vekt er lite ytre volum. Det er også verdt å merke seg at vekt% til systemet uten beholderens masse er lav i forhold til adsorbenten AX-21. Dette er et mål på adsorbentens lagringskapasitet og kan forbedres i Aleksics tilfelle ved å benytte adsorbenttype med bedre lagringskapasitet.

Høytrykstanken med komprimert hydrogen viser et ekserginivå på 4,4 MJ/kg og 21,2 MJ/m³. Den gravimetrisk eksergimengden er noe lavere enn for AH₂-systemet og omtrent 7 ganger så lav som for fossilt brensel, mens den volumetriske eksergitettheten er høyere enn for AH₂-beholderen og rundt halvparten av verdien til fossilt brensel.

Lagringstanken for flytende hydrogen er den letteste av hydrogenlagringssystemene noe som gjenspeiles i den høye gravimetrisk eksergitetthet på 31,0 MJ/kg, som er $\frac{3}{4}$ av tilsvarende verdi for bensintanken. Den volumetriske eksergitettheten er tilsvarende som for høytrykksbeholderen. Lagringsformen flytende hydrogen har ulempen med en energikrevende flytendegjøringsprosess på 30-40 % av LHV.

Bensintanken viste høyest verdier, forholdsvis 5 og 2 ganger høyere enn høyeste verdi for hydrogenlagringssystemene til volumetrisk eksergitetthet og gravimetrisk eksergitetthet. I tillegg opereres tanken ved omgivelses-temperatur og -trykk, og fossilt brennstoff er ikke en energibærer men en energikilde og trenger derfor ikke å lades før bruk. Alt dette gjør fossilt brennstoff svært attraktiv, som en ser i praksis i dagens samfunn.

Spørsmål en stiller seg er om det kan benyttes eller utvikles adsorbenter med bedre lagringsevne. Som nevnt i innledningen er dagens maksimale hydrogenopptak i disse materialene er rapportert til å være 5,8 vekt% på karbon og 7,5 vekt% på MOF ved 77 K. Det er også ventet utvikling av adsorbenter med høyere hydrogenopptak (Aleksic 2010). Adsorbentene benyttet i denne analysen har maksimalt hydrogenopptak på 4,5 vekt%, 2,4 vekt% og 2,9 vekt% for AX-21-pellet, Cu-BTC og NORIT R0.8. Eksergien i ALS studert her kan derfor potensielt økes ved bruk av bedre adsorbenttyper.

11.4 Analyse av eksergibidrag i adsorpsjonstank og tilsvarende kompresjonslagringstank basert på oppsettet til Aleksic (2010)

11.4.1 Bakgrunn og formål

I denne analysen sammenlignes tilgjengelig eksergi og eksergibidrag i en adsorpsjonstank for hydrogen i forhold til en tilsvarende beholder, uten adsorbent og fylt med hydrogengass ved samme temperatur og trykk. Eksergianalysen for adsorpsjonssystemet og det komprimerte hydrogengass-systemet er gjort med utgangspunkt i tanken benyttet i eksperimentene til Aleksic (2010), der egenskapene er beskrevet i avsnitt 11.1 (beholder nr. 7). Oppsettet er beskrevet i avsnitt 3.2.1, og de tekniske tegningene til tanken er vist i Figur 3.2. Videre er de samme adsorbentene Cu-BTC og NORIT R0.8 benyttet.

I det eksperimentelle oppsettet er adsorpsjonstanken nedsenket i et nitrogenbad. Dette nitrogenbadet er ikke inkludert i denne analysen. Denne eksergianalysen viser altså eksergien til tanken alene, som om den er nedkjølt ved 77 K og løftet opp fra nitrogenbadet og implementert i omgivelser - som har et trykk lik P_{env} og temperatur lik T_{env} . Det maksimale potensielle arbeidet som kan utføres ved å la tanken bringes til likevekt med omgivelsene blir analysert her.

Hensikten med analysen er følgende:

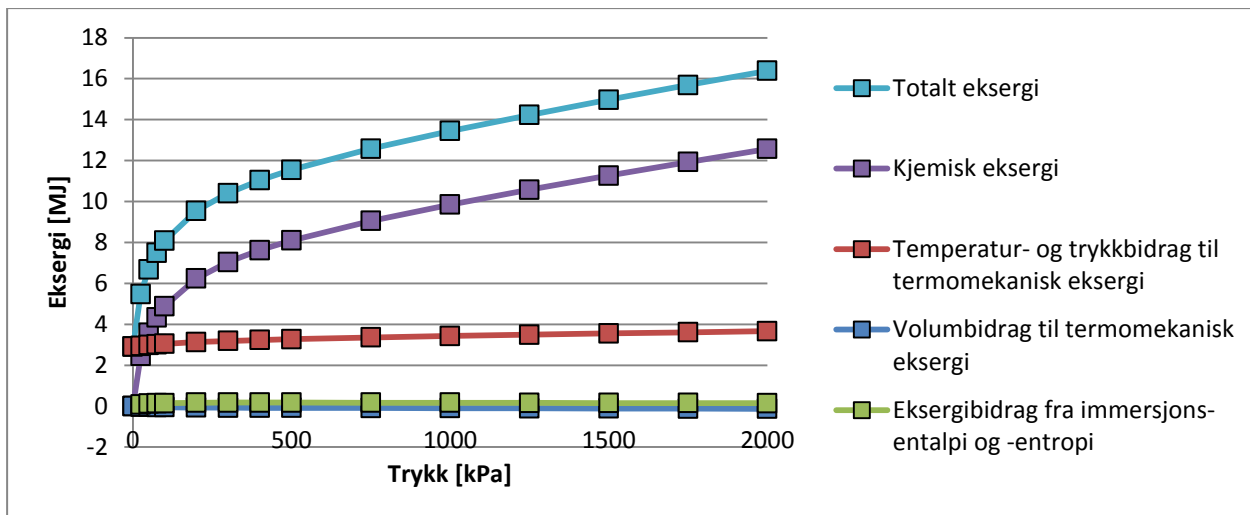
- Sammenligne eksergi til et adsorpsjonssystem med et tilsvarende kompresjonssystem ved lik temperatur og trykk for å finne forskjeller, fordeler og ulemper
- Utforske de forskjellige eksergibidragene. Da spesielt adsorpsjonsprosessens eksergibidrag ettersom det er utført minimalt med eksergianalyse av adsorpsjonsprosesser i den åpne litteraturen, og ingen av hydrogenadsorpsjon
- Finne forbedringspotensial til oppsettet til Aleksic (2010)

Analysen er utført ved bruk av likningene utledet i Kapittel 7 og Kapittel 8. Utrekningene er utført i Matlab med kode vedlagt i Vedlegg D for ALS med NORIT R0.8 og Cu-BTC og for KLS. Koden kan klippes ut og limes inn i Matlab for bruk av andre hvis ønskelig. Resultatene er behandlet i excelarket «ideell analyse» som også er lagt ved oppgaven i DAIM. Ved bruk av kodene vedlagt så er kodene for eksergi i adsorpsjonssystemer, er de i Vedlegg C mer brukervennlige.

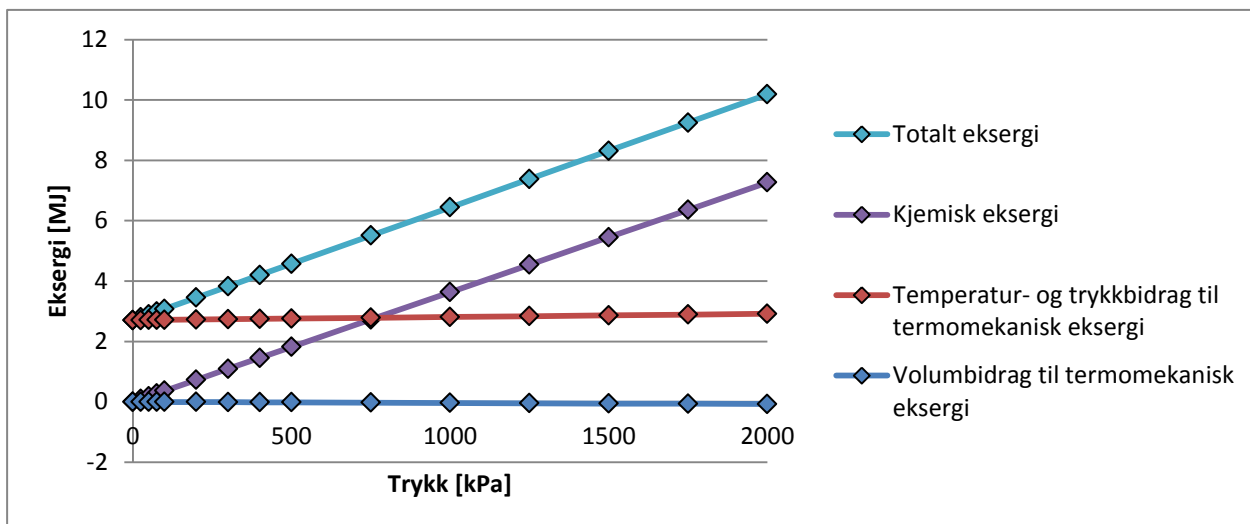
Eksergianalyse på hydrogenadsorpsjonssystemer er ikke utført i den åpne litteraturen. Resultatene her kan derfor ikke sammenlignes med resultater i litteraturen. Isteden har forfatter studert likningene grundig for å forstå termodynamikken. Som forsikring mot regnefeil og likningenes gyldighet har forfatter sammenlignet likningene med kjente enklere systemer. Disse sammenligningene er ikke inkludert i masteroppgaven.

11.4.2 Resultat og diskusjon

Eksergiene til ALS og et KLS med tilsvarende tank benyttet av Aleksic (2010) ved 77 K og trykk varierende mellom 0-2000 kPa er vist i henholdsvis Figur 11.1 og Figur 11.2. Figurene illustrerer at ALS med NORIT R0.8 har et høyere eksergiinnhold enn KLS ved tilsvarende trykk og temperatur. Dette skyldes i hovedsak høyere lagringskapasitet for ALS enn KLS, illustrert ved at det kjemiske ekserginivået er på forholdsvis 12,6 MJ mot 7,3 MJ ved 2 MPa. Det andre bidraget, som gir et høyere ekserginivå til ALS en KLS, viser at tilstedeværelse av adsorbenten fører til en økning i temperaturbidraget til termomekanisk eksergi. Denne økningen er på 0,8 MJ, fra 2,9 MJ for KLS til 3,7 MJ for ALS.



Figur 11.1: Eksergi bidrag og totalt eksergi til en hydrogenadsorpsjonsbeholder med adsorbent NORIT R0.8 ved 77 K og trykk varierende mellom 0-2000 kPa



Figur 11.2: Eksergi bidrag og totalt eksergi til en hydrogenkompresjonsbeholder ved 77 K og trykk varierende mellom 0-2000 kPa

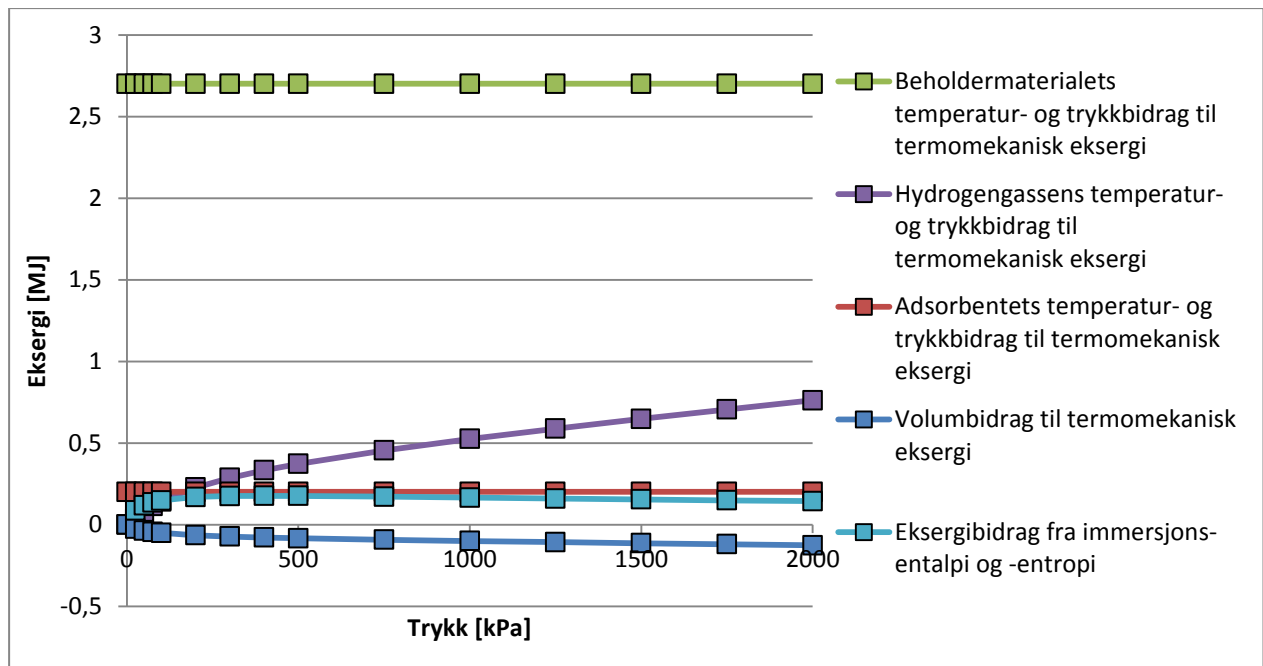
Figurene viser at hovedbidraget til eksergien i begge systemene er hydrogenets kjemisk eksergi. Det nest største bidraget i begge systemene er temperatur- og trykkbidraget til termomekanisk eksergi. Denne eksergien tilhører i all hovedsak metallet til lagringstanken, som illustreres i Figur 11.3. Denne eksergien vil være vanskelig å overføre til arbeid, spesielt med tanke på at varme bør tilføres tanken i desorpsjonsprosessen. Eksergien tilhørende lagringstankmaterialet bør derfor minimeres for å redusere eksergitap. I doktorarbeidet til Christian Schlemminger er dette forbedret ved bruk av en lagringstank uten flenser. Disse flesene står for tilnærmet 2/3 av lagringstankens masse og vil dermed direkte minimere eksergien tilhørende lagringstankens masse som igjen vil hindre et tilsvarende eksergitap i desorpsjonsprosessen.

Figur 11.3 viser eksergibidragene for adsorpsjonsbeholderen med NORIT R0.8 ved 77 K og varierende trykk mellom 0 og 2000 kPa. Her er bidraget fra kjemisk eksergi utelatt og temperatur- og trykklidrag til termomekanisk eksergi delt opp i bidragene fra beholder, hydrogengass og adsorbent. Figuren sammen med Figur 11.1 viser at eksergibidrag fra volumendring, immersjon og temperatur og trykk i hydrogengass og adsorbent er minimalt i forhold til kjemisk eksergi og det termomekaniske bidraget, grunnet temperatur i beholdermaterialet. Det var spesielt interessant å legge merke til størrelsen på immersjonseksergien. Immersjonsleddene utgjør en avgjørende rolle ved transient analyse av adsorpsjonssystem ved utregning av temperaturutvikling ved fylling og tapping vist i analysen til Jensen og Næss (2009). Det var derfor forventet av forfatter at immersjonsleddene også her ville utgjøre et viktig bidrag til den totale eksergien. Dette er ikke tilfellet og grunnen er at temperaturøkningen ved fylling ofte er på rundt 10 °C istedenfor over 200 °C som er tilfellet når systemet bringes til likevekt med omgivelsene i en eksergianalyse. Leddene tilhørende temperatur blir dermed betydelig større her, mens immersjonsleddet forholdes forholdsvis konstant. Leddene for termomekaniske bidrag grunnet temperatur og trykk i både beholderens materiale, hydrogengass og adsorbent har her større verdi enn immersjonsleddet.

Eksergibidraget fra immersjon kan sammenlignes med eksergibidraget fra system med temperatur lavere enn omgivelsestemperaturen. Eksergibidraget fra det indre energileddet ($u - u_{env}$) er negativt siden tilstanden har lavere energimengde enn ved omgivelsestilstand. Entropiledet derimot ($-T_{env}(s - s_{env})$) er positivt og større enn det indre energileddet. Mens leddet for volumendring ($P_{env}(v - v_{env})$) ved lavere trykk ofte er neglisjerbart i forhold til disse andre to bidragene. Sammenlagt gir dette et positivt eksergibidrag.

Tilsvarende gir eksergibidraget for immersjonsprosessen et negativ bidrag fra entalpiledet ($(\Delta\tilde{H}_{ini}^{imm} + \tilde{n}^e \hat{R}T) - (\Delta\tilde{H}_{fin 3}^{imm} + \sum_i \tilde{n}_{i,fin}^e \hat{R}T_{env})$) men et større positivt bidrag fra entropiledet ($-T_{env}(\Delta\tilde{S}_{ini 1}^{imm} - \Delta\tilde{S}_{fin 3}^{imm})$). Bidraget fra volumendring kommer fra endring i adsorbent mengde fra initialtilstand til slutt-tilstand multiplisert med omgivelsestrykket lik $(\tilde{n}_{fin 3}^e - \tilde{n}^e) \hat{R}T_{env}$, og er også her omtrent neglisjerbart i forhold til de to andre leddene. Likningene for immersjon er hentet fra likning (8.32) og beskrevet og utledet i nærmere detalj i Kapittel 8.

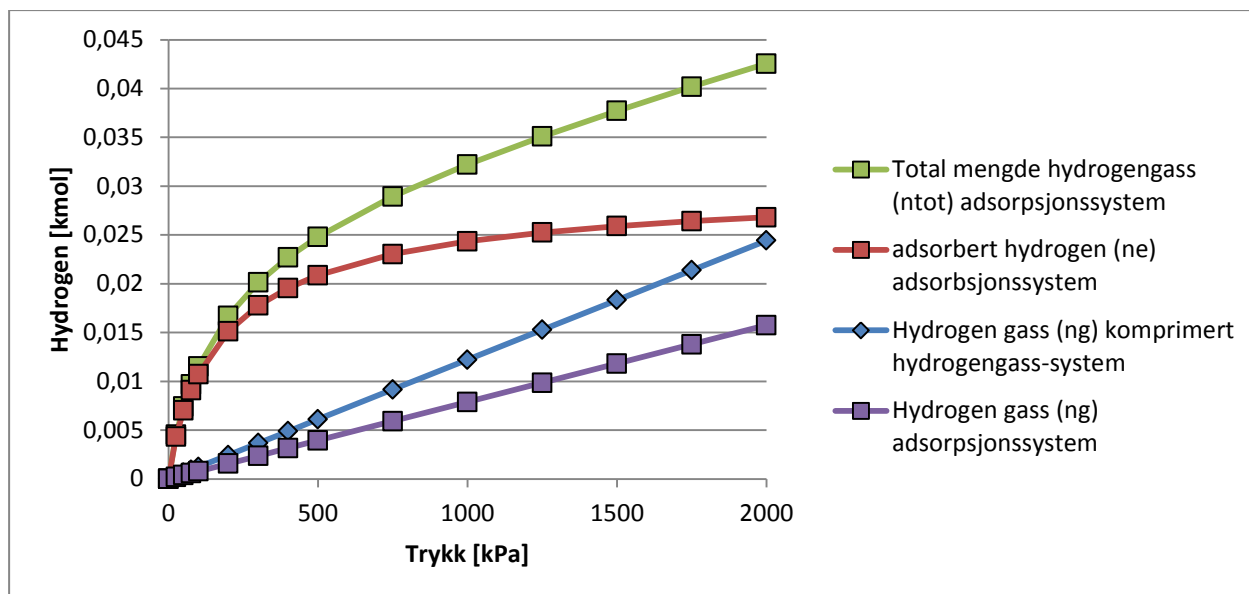
Denne sammenligningen er forholdsvis intuitiv ettersom immersjonsprosessen er endoterm og dermed motarbeider oppvarming som kan tenkes på som om systemet isteden hadde hatt en opprinnelig lavere temperatur.



Figur 11.3: Termomekaniske eksergi bidrag i adsorpsjonsbeholder med adsorbent NORIT R0.8 ved 77 K og trykk varierende mellom 0-2000 kPa

Den kjemiske eksergien gir hovedbidraget til den totale eksergimengden, og den kjemiske eksergien er direkte avhengig av mengde hydrogengass etter likningen: $Ex = n \cdot e^{ch}$. Det er derfor interessant å se på mengden hydrogengass som oppbevares i de forskjellige systemene. Figur 11.4 viser mengde hydrogengass oppbevart i adsorpsjonslagringstank med adsorbent NORIT R0.8 mot en kompresjonstank på tilsvarende størrelse ($9,853 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) ved 77 K og varierende trykk. Grafen med total mengde hydrogengass (n_{tot}) tilsvarer mengde adsorbent hydrogen (n_e) pluss mengde hydrogengass (n_g) for adsorpsjonssystemet. Figuren viser at adsorpsjonslagringssystemet har større lagringskapasitet ved tilsvarende temperatur og trykk enn det komprimerte hydrogengasslagringssystemet ved tilsvarende trykk og temperatur. Dette er en nøkkelegenskap til adsorpsjonssystemet som vist tidligere i Figur 2.5.

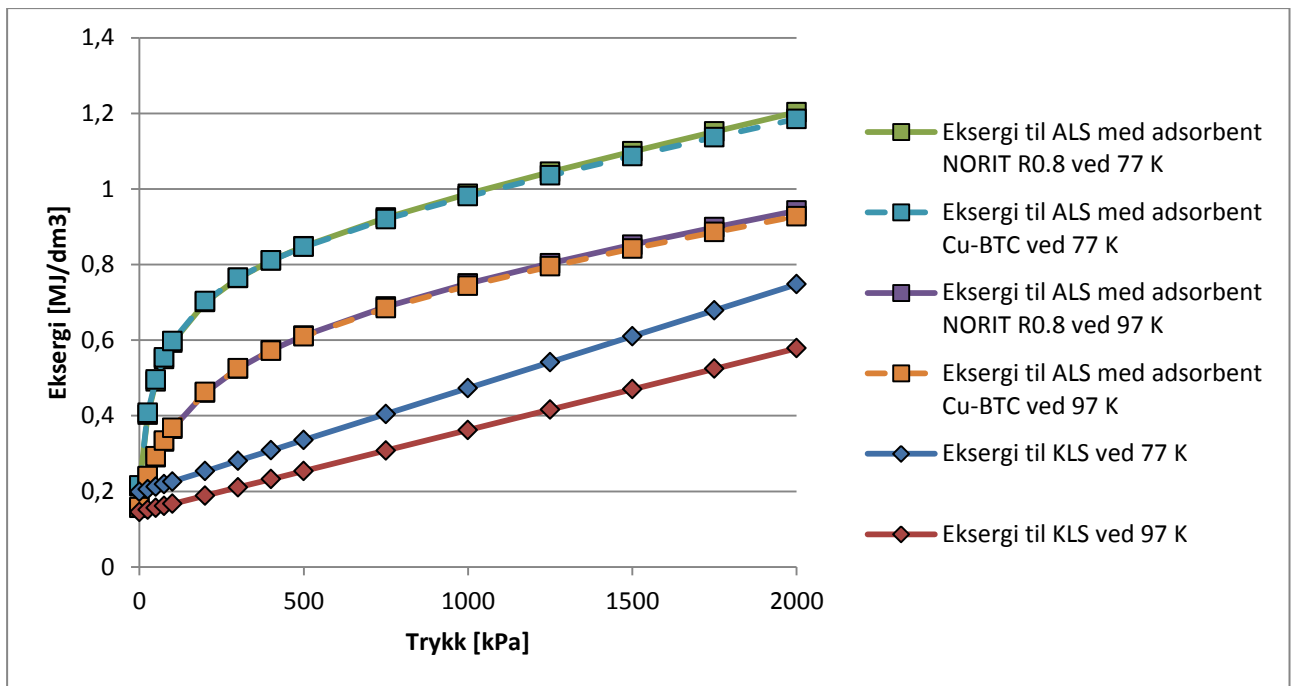
Lagringsevnen til begge systemene øker ved økende trykk, men lagringsevnen til KLS vil ved økende trykk etter hvert overstige lagringsevnen til ALS ettersom adsorbenten da vil oppta plass som kunne vært brukt til å oppbevare hydrogengass (Schlemminger 2012).



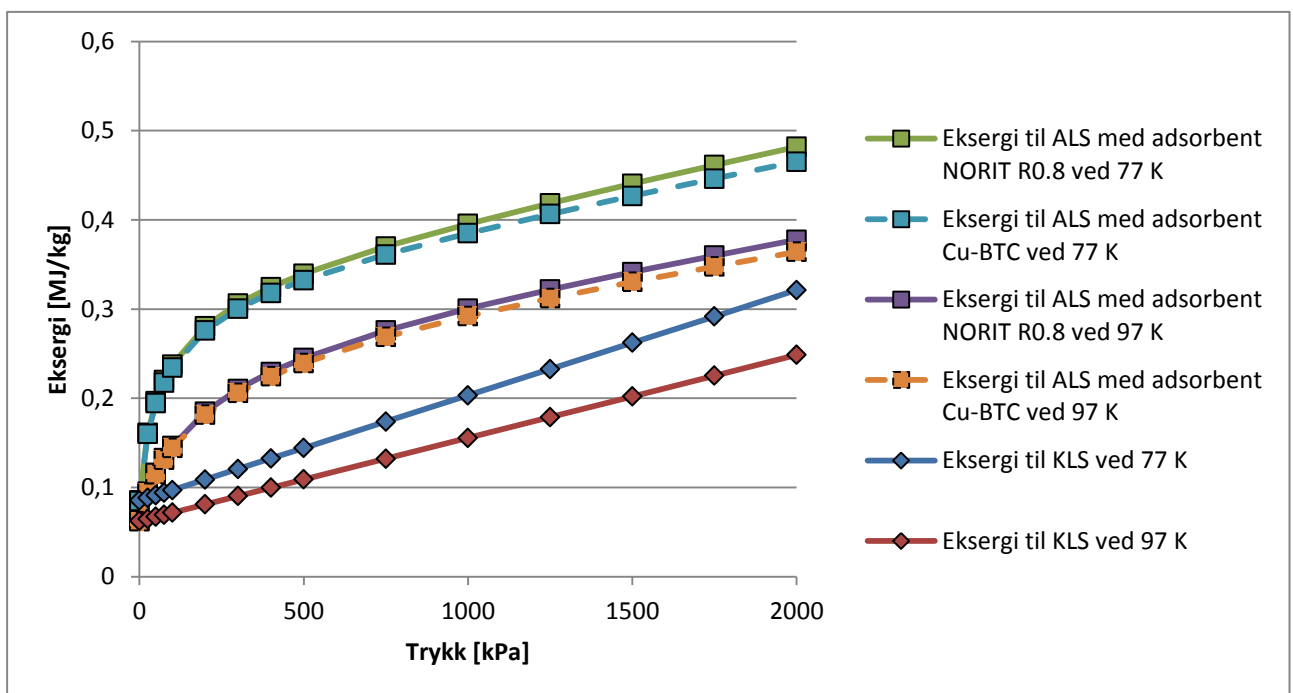
Figur 11.4: Figuren viser total mengde, adsorbent mengde og gassmengde til en adsorpsjonsbeholder med adsorbent NORIT R0.8 og mengde hydrogengass og kompresjonslagringsbeholder ved 77 K og trykk varierende mellom 0-2000 kPa

Figur 11.5 viser eksergien delt på beholderens ytre volum til ALS med adsorbent Cu-BTC og NORIT R0.8 ved 77 og 97 K og varierende trykk mellom 0 og 2 MPa, mot et KLS med tilsvarende trykk og temperatur. Figuren illustrer igjen at ALS har mer eksergi enn KLS ved tilsvarende trykk og temperatur. NORIT R0.8 adsorbenten viser en noe høyere lagringskapasitet per volum enn MOF-adsorbenten Cu-BTC. Videre er det interessant å se hva som skjer når temperaturen øker. Ved en temperaturøkning på 20 grader faller lagringsevnen til begge, ALS og KLS, med omtrent 21 % ved 2 MPa. Dette viser viktigheten av lav temperatur for disse lagringssystemene. Det blir da spesielt viktig med hurtig varmetransport ut av beholderen under fylling ettersom adsorpsjonsprosessen er eksoterm og fyllingen skal foregå raskt. Dette er også hovedkonklusjonen til Aleksic et al. (2010) i vedlegg III hvor termiske effekters innflytelse på adsorpsjonskapasiteten til en kryo-adsorpsjonstank ved rask fylling blir undersøkt. Problemer relatert til lav og lite effektiv termisk konduktivitet er også tidligere rapportert innenfor PSA prosesser og naturgass lagringssystemer (Barbosa, Rodrigues og Saadjan 1997).

Figur 11.6 viser eksergien delt på systemets totale masse til ALS med adsorbent Cu-BTC og NORIT R0.8 ved 77 og 97 K ved varierende trykk mellom 0 og 2 MPa, mot et KLS ved tilsvarende trykk og temperaturer. Tendensene vist i Figur 11.5 om at ALS har høyere eksergiverdier enn KLS ved tilsvarende trykk og temperatur går igjen her, samt at NORIT R0.8 adsorbenten viser en noe høyere lagringskapasitet per masse enn MOF-adsorbenten Cu-BTC. Det er verdt å merke seg at i oppsettet til Aleksic står massen til beholdermaterialet for over 90 % av systemets totale masse. Dermed er det å minimere massen til beholdermaterialet attraktivt for både å øke den gravimetrisk lagringskapasiteten til systemet og minimere ekserginedbrytning i desorpsjonsprosessen.



Figur 11.5: Total eksergi delt på systemets ytre volum til adsorpsjonsbeholder med adsorbent NORIT R0.8, Cu-BTC og kompresjonslagringsbeholder ved 77 K, 97 K og trykk varierende mellom 0-2000 kPa



Figur 11.6: Total eksergi delt på systemets masse til adsorpsjonsbeholder med adsorbent NORIT R0.8, Cu-BTC og og kompresjonslagringsbeholder ved 77 K, 97 K og trykk varierende mellom 0-2000 kPa

11.5 Transient eksergianalyse av fyll- og tappeprosesser til kryoadsorpsjonslagringsystem basert på eksperimentell data

11.5.1 Bakgrunn og formål

I dette kapitlet blir det utført en eksergianalyse av et adsorpsjonslagringsystem ved fyll- og tappeprosesser basert på eksperimentell data og oppsett fra doktoravhandlingen til Aleksic (2010). Eksperimentoppsettet er beskrevet i nærmere detalj tidligere i Kapittel 3, og de tekniske tegningene til tanken er vist i Figur 3.2. Eksergianalysen er utført med resultater for forsøkene med karbonadsorbent NORIT R0.8. Aleksic (2010) benyttet to adsorbenttyper, Cu-BTC og NORIT R0.8, i sine eksperimenter. Resultatene for begge adsorbenttypene var relativt like og tendensene samsvarende, det er derfor kun utført analyse på en adsorbenttype her. I tillegg er det utført analyse av et adsorpsjonssystem operert ved mer optimale driftsforhold for å belyse forbedringspotensialet. For sammenligning er det utført analyse på et kompresjonssystem ved tilsvarende temperaturer og trykk.

Hensikten med analysene er følgende:

- Verifisere eksergi-strømmer, -tap og -nedbrytning i et reelt adsorpsjonslagringsystem ved fyll- og tappeprosesser
- Verifisere eksergi-strømmer, -tap og -nedbrytning i et adsorpsjonslagringsystem og kompresjonssystem ved fyll- og tappeprosesser ved optimale driftsforhold
- Analysere eksergiresultatene for å finne forbedringspotensialer

Eksergianalysen benytter likningene utviklet i Kapittel 9 og Kapittel 10 for KLS og ALS med medfølgende antagelser. Utregningene er gjort i Matlab med brukervennlige koder vedlagt i Vedlegg D samt ved oppgaven i DAIM. Kodene kan klippes ut og limes inn i Matlab for bruk av andre hvis ønskelig. Matlabkodene er skrevet slik at resultatene automatisk skrives ut ved kjøring av kodene.

11.5.2 Oppsett og operasjonsprosedyre

Det eksperimentelle oppsettet til Aleksic ble designet for å utforske transiente termiske effekter ved fylling og tømning av en kryoadsorpsjonslagringsstank for hydrogen. Trykket i eksperimentene varierer fra 0,25 til 2 MPa. Ved fylling av tanken føres hydrogen gass inn i adsorpsjonstanken fra matetanken med romtemperatur. Fyllprosessen foregår i løpet av 300 sekunder der hydrogen gassen blir ført inn i adsorpsjonstanken, adsorbent i adsorbenten og kjølt ned av nitrogenbadet. Ved tapping åpnes en ventil fra adsorpsjonstanken og hydrogen gass strømmer igjennom en varmeveksler hvor den varmes opp og deretter føres videre via en massestrømkontrollerende ventil og en trykkregulator. Tapping av tanken foregår på mellom 1000 og 1250 sekunder og avsluttes når tanktrykket når 0,25 MPa. Oppsettet er illustrert i Figur 3.1.

11.5.3 Rammebetingelser

Det er en initial hydrogenmengde i tanken ved både fylling og tapping, hvorav noe hydrogen er adsorbent og noe er i gassfase. Initial hydrogenmengde i gassform er utregnet ved begge tilfeller fra den ideelle gasslov ved spesifisert trykk og temperatur, mens Sips likning er benyttet som modell for adsorbent hydrogengassmengde (\tilde{n}^e). Sips likning er gitt i likning (6.3) og konstantene benyttet er gitt i Tabell 6.1. Disse konstantene er tilpasset Aleksics målinger for adsorpsjonsisotermer for Cu-BTC og NORIT R0.8.

Sluttmengde i tanken tilsvarer initial mengde pluss endring i gassmengden ved fyller- eller tappeprosessen målt av Aleksic (2010). Grafene gitt av Aleksic (2010) for fyllerprosessen er forvirrende ettersom de er navngitt med lagret hydrogenmengde. Med dette menes mengde hydrogen lagret i beholder siden fyllerstart, og ikke total hydrogenmengde lagret i beholder. Hydrogenmengde lagret i løpet av 300 sekunders fylling for adsorpsjonsbeholderen med karbonadsorbent er 5 g adsorbent hydrogen og 31 g hydrogengass. Tappeprosessen for samme adsorbent foregår over 1036 sekunder før tankens trykk når 0,25 MPa og tappingen avsluttes. Etter denne tiden er endringen i adsorbent hydrogen og hydrogengass henholdsvis -4 g og -48 g.

Start- og slutt-trykk ved fylling av tanken er gitt av Aleksic til å være 0,250 og 2 MPa. Ved tapping senkes tanktrykket fra 2 MPa til 0,250 MPa er nådd.

Aleksic (2010) fant ut at temperaturprofilen i toppen av tanken ved hydrogeninnløpet er varmest, mens den i midten og nederst i beholderen har tilnærmet like radielle temperaturprofiler. Videre grunnet lav termisk konduktivitet er temperaturvariasjonene i radiell retning små og bare i nærheten av veggen er en skarp minking i temperaturen notert (Aleksic 2010). Derfor er temperaturen i midten av tanken en god tilnærming for gjennomsnittstemperaturen i tanken. Den er spesifisert som T1 i vedlegg III i doktoravhandlingen til Aleksic (2010). Ved fyllerprosessen har adsorpsjonsbeholderen initialt 80 K og T1 er 101 K etter 300 sekunders fylling i karbonadsorbenten. Ved tappeprosessen er temperaturen initialt 82,5 K og T1 er 68 K ved tappeslutt. Temperaturen ut fra varmeveksleren i tappeprosessen er ikke angitt av Aleksic (2010), og er satt til 250 K i denne analysen. Variasjon i denne temperaturen påvirker resultatet svært lite og antagelsen er derfor ansett som god.

Nitrogenbadet inneholder omtrent 70-100 liter nitrogen (Schlemminger 2012), men forbruk av nitrogen i fyllerprosessen er ukjent.

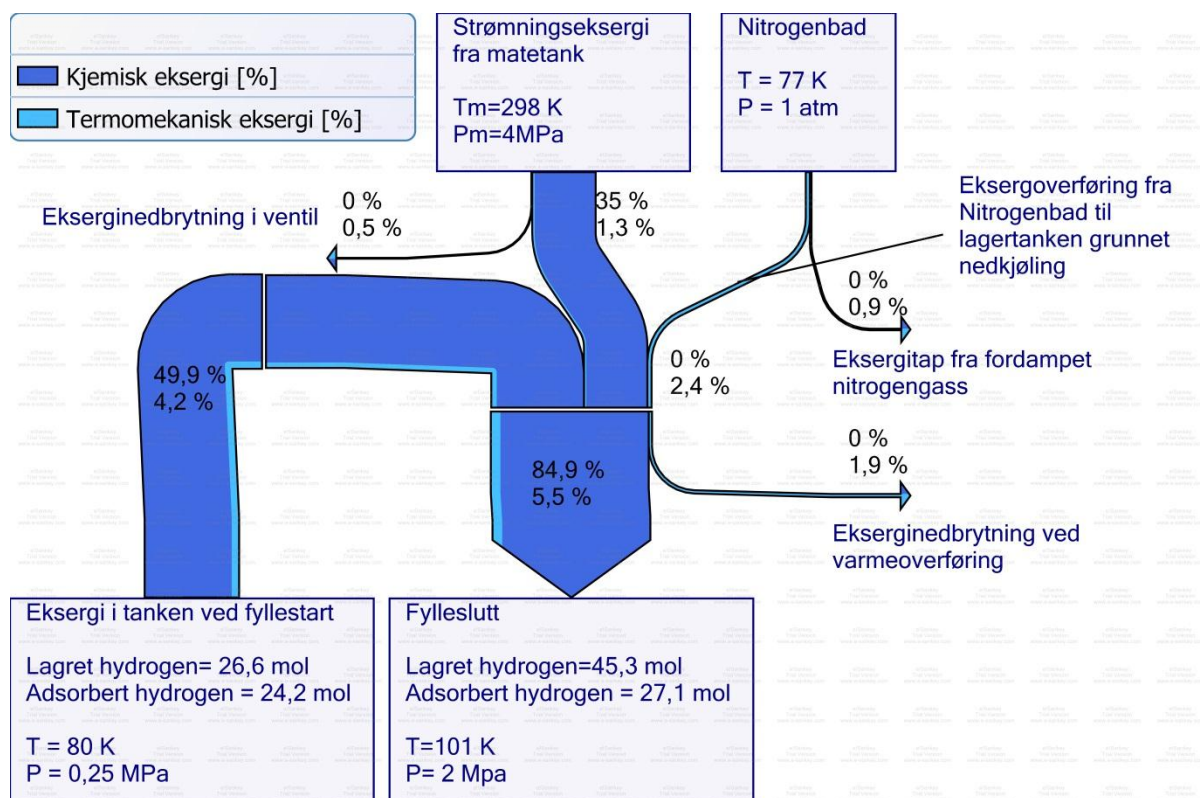
11.5.4 Resultat og diskusjon

11.5.4.1 Fyllerprosessen

Eksergistrømmer, -nedbrytning og -tap i fyllerprosessen til en hydrogen kryo-adsorpsjonsbeholder basert på eksperimentelle data fra Aleksic (2010) er illustrert i Figur 11.7. Hver strøm er merket med 2 prosentsatser, hvor den øvre er kjemisk eksergi og den nedre termomekanisk eksergi. Prosentsatsene viser forholdet mellom faktisk eksergi og maksimal mengde kjemisk eksergi tilhørende hydrogen i beholderen ved 77 K og 2 MPa. For eksempel, gitt at adsorpsjonsbeholderen til Aleksic hadde nådd 77 K og adsorpsjons-likevektstilstand, ville den kjemiske

eksergiprosentsatsen ved slutt-tilstand vært 100 %. I tillegg vil det være et termomekanisk bidrag til eksergien slik at den totale eksergien ved avsluttet fyllerprosess ville ha vært over 100 % av maksimal kjemisk eksergimengde.

Prosentsatsen er definert på bakgrunn av at kjemisk eksergimengde utgjør det vesentligste bidraget til total eksergimengde i beholderen, og det er derfor viktig å illustrere tap i potensiell lagringskapasitet. I eksperimentet til Aleksic (2010), som er analysert her, er adsorpsjonsbeholderen ved fylleslutt lastet med 84,9 % av maksimal hydrogenmengde. Dette gir et tap 15,1 % og kan lett avleses i Figur 11.7.



Figur 11.7: Eksergistrømmer, -nedbrytning og -tap i fyllerprosessen til et hydrogen kryo-adsorpsjonslagringsystem basert på eksperimentelle data fra Aleksic (2010), hvor NORIT R0.8 er benyttet som adsorbent. Varme overført fra adsorpsjonsbeholderen i prosessen er

Det er verdt å merke seg er det er mye eksergi i adsorpsjonsbeholderen ved fyllestart. Som omtalt tidligere er kjemisk eksergi hovedbidraget til denne eksergien. Det vil si at tanken ved fyllestart er omtrent halvfull med hydrogen. Dette vises litt uklart i doktoravhandlingen til Aleksic ettersom det der blir målt mengde hydrogen som blir fylt på i fyllerprosessen uten å vise til hvor mye som er i tanken ved initial tilstand. Det er innlysende at det er ønskelig å kunne bruke mer enn halve tanken før den må fylle igjen. Aleksics oppsett er konstruert uten et instrument for oppvarming av adsorpsjonsbeholderen under tapping. Tanken tappes til slutt-trykket 0,25 MPa er nådd og en stengeventil avslutter tappeprosessen. Ettersom temperaturen da er lav vil det fortsatt være mye hydrogen igjen i beholderen ved tappeslutt, som igjen vil føre til at det er mye hydrogen i tanken

ved fyllestart. Utrechnet her til å være 49,9 % av kjemisk eksergi som illustrert i Figur 11.7. Ved å la initialtemperaturen til systemet være nærmere omgivelsestemperatur, selv om trykket er på 0,25 MPa, kan initial mengde med hydrogen i systemet senkes betydelig. Dette vil bli diskutert ytterligere under avsnitt 11.5.4.2 som omhandler tapping av adsorpsjonsbeholderen. En slik fylleprosess kan for eksempel foregå ved at tanken initialt er ved romtemperatur men at hydrogengassen initialt har 77 K. Hvis tanken er konstruert med en ventil på hver side kan kald hydrogengass strømme igjennom beholderen til den er nedkjølt og adsorbenten mettet med hydrogen. Deretter vil begge ventilene stenges og fylleprosessen avsluttes. En slik metode kan teoretisk redusere initialhydrogenmengde til noen få prosent av maksimal lagerkapasitet, som vist i avsnitt 11.5.5. Denne metoden er blant annet studert i arbeidet til Rasmussen (2012).

Nitrogenbadet med 100 liter flytende nitrogen har en termomekanisk eksergi på omtrent 500 % av maksimal mengde kjemisk eksergi tilhørende hydrogen i beholderen ved 77 K og 2 MPa. Fordampningsmengden av nitrogen grunnet varmelekkasje fra omgivelsene er ukjent, og ikke regnet på. Ved bruk av adsorpsjonslagringstank i transportsektoren ønskes lav vekt og lite ytre volum. Det vil derfor være hensiktsmessig å erstatte nitrogenbadet rundt beholderen med isolasjon, og heller fylle beholderen med hydrogen ved 80 K, som blant annet i metoden studert i arbeidet til Rasmussen (2012). Dette krever et alternativt nedkjølingsapparat ved fylling men sparer systemet for vekten, volumet og kompleksiteten til et nitrogenbad, samt for et potensielt eksergitap tilsvarende eksergien til flytende nitrogen i badet, som i dette tilfellet er betydelig.

Analysen viser videre at relativt lite varme (103 kJ) blir fraktet ut av adsorpsjonsbeholderen under fylleprosessen i forsøket til Aleksic. Dette er ikke fordi kjølebehovet er lite, men skyldes lav varmeledningsevne i adsorbenten. Det er av stor viktighet å holde temperaturen lav i fylleprosessen for å øke lagerkapasiteten. Som beskrevet tidligere er adsorpsjonsisotermene følsomme for økning i temperatur, ved høyere trykk. I avsnitt 11.4.2 ble det vist at hvis temperaturen øker med 20 grader synker lagringskapasiteten med 21 %. Dette fører i dette tilfellet til at minimalt med hydrogen ble adsorbent i fylleprosessen, som igjen fører til neglisjerbart med utviklet adsorpsjonsvarme i systemet. I denne analysen er det initialt 24,2 mol adsorbent hydrogen og ved slutttilstanden er det 27,1 mol. Økningen er minimal og bør forbedres. Dette kan gjøres på tre måter: øke sluttmengden, minke startmengden eller begge deler. Som tidligere nevnt bør det være mulig å tappe beholderen ytterligere før den må påfylles. Dette vil bli diskutert mer i avsnitt 11.5.4.2. Alternativ to er å øke hydrogenmengden ved avsluttet fylling, som kan gjøres ved å øke varmetransporten ut av beholderen som igjen vil øke adsorpsjonshastigheten.

Det er en spesiell egenskap ved adsorpsjonssystemer at behovet for kjøling øker med økt kjøling. Dette fordi adsorpsjonsmengden øker ved lavere temperatur som direkte motsetter seg kjølingen ved en eksoterm adsorpsjonsprosess. Aleksic (2010) påpekte gjentatte ganger at varmeutvikling under fylling kan gi en signifikant minking i lagerkapasiteten. Forbedring av lagringsmengden kan mest effektivt utbedres ved å styrke varmeledningsevnen i adsorpsjonsbeholderen, som for eksempel kan oppnås ved å sette inn en finfordelt metallstruktur med høy varmeledningsevne (for eks. aluminium eller kobber) i adsorbent-pulveret eller pelletene. Alternativt kan adsorbentpulver komprimeres til disk med en radius som tillater direkte kontakt med de indre veggene i tanken. På denne måten vil varmeledningsevne fra adsorbent til veggene øke. Videre, når kryo-

adsorpsjonstanker utformes bør overflate til volumforholdet være så stort som mulig. Adsorpsjonsbeholderen kan for eksempel være utformet som en stabel med langstrakte rør (Aleksic 2010).

Ved nedkjøling av adsorpsjonstanken blir det overført en viss mengde eksergi i motsatt retning av varmestrømmen. Analysen viser at en betydelig andel av eksergien overført nedbrytes grunnet temperaturgradienter i beholderen. Temperaturgradientene er store ettersom hydrogengassen kommer inn med omgivelsestemperatur (298 K) og skal kjøles ned mot 77 K. Ekserginedbrytningen kan minimeres ved å kjøle ned innkommende gass ved glidende og synkende temperatur slik at temperaturforskjellen mellom gassen og kjølemediet til en hver tid er liten. Kjøleinstrumentet for nedkjøling av hydrogengassen bør plasseres før inngangen til adsorpsjonskammeret. Alternative kjøleteknologier kan for eksempel være Brayton kjølesyklus eller diverse teknologier benyttet i LNG-industrien som singelblandingprosess (Prico) eller kaskadeprosess. Med kaskadeprosess menes at kjøleprosessen foregår over flere kjølesykluser som hver foregår ved forskjellige temperaturområder. Ekserginedbrytningen grunnet temperaturgradienter i beholderen er i dette forsøket relativt lav, men ved andre konfigureringer av et adsorpsjonssystem kan denne nedbrytningen være mer betydelig. Ved en eventuell installering av en kjøleteknologi må det vurderes om teknologiens størrelse, kompleksitet, pris og eksergitap andre steder i kjøleprosessen som kompressorer og pumper veier opp for den reduserte eksergidestruksjonen ved varmeovergang.

Eksergitapet i ventilen er relativt lite og dermed er også forbedringspotensialet lite for å minimere ekserginedbrytningen der.

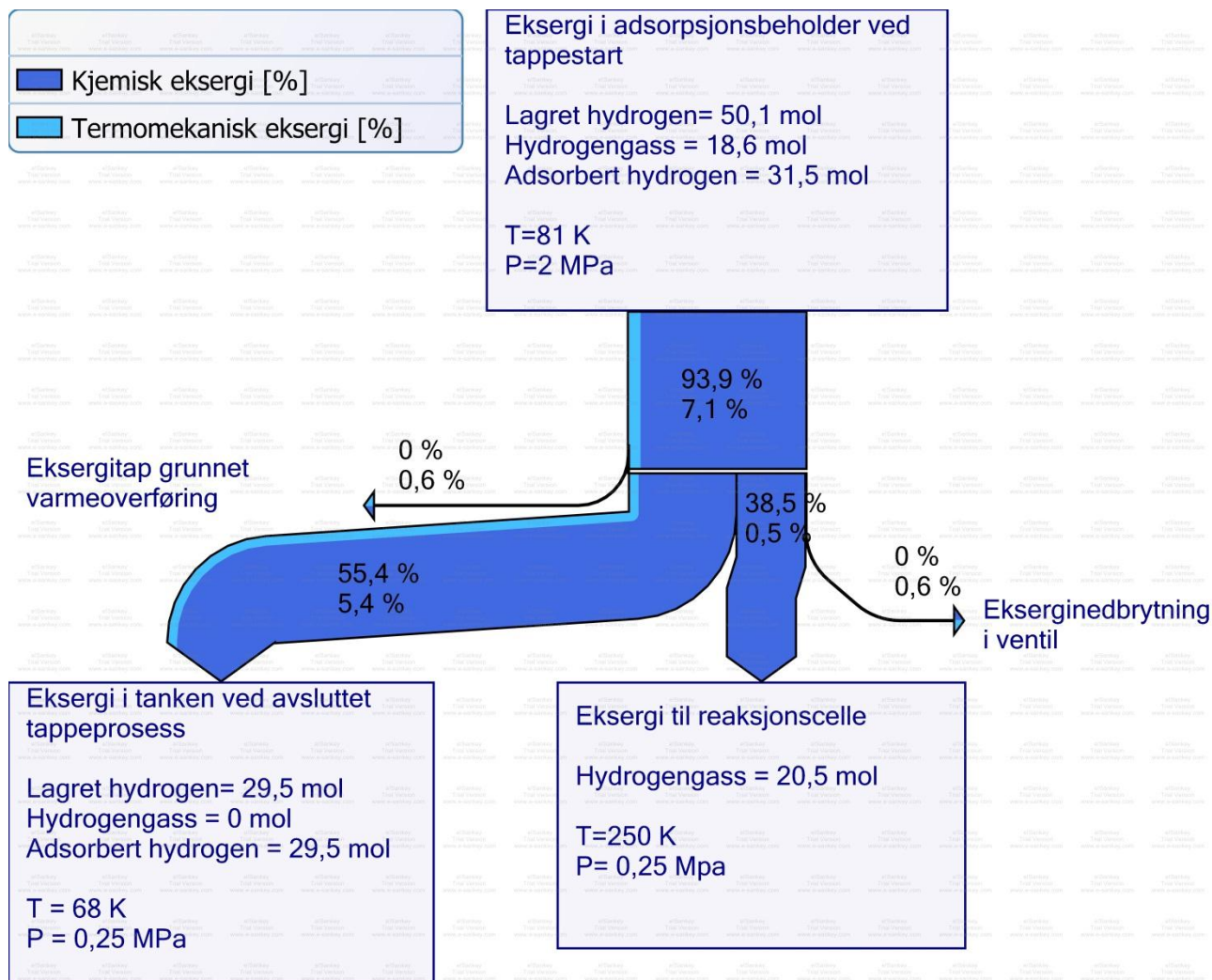
I denne analysen er tapet i hydrogenlagerkapasitet utregnet til å være 15,1 %, mens det ble utregnet til å være 21 % av Aleksic (2010). Hydrogen blir lagret enten som adsorbent hydrogen eller som hydrogengass i hulrom mellom og i porene til adsorbentpelletene. I denne oppgaven er adsorbent hydrogenmengde utregnet via adsorpsjonsisotermer oppgitt av Aleksic (2010), og mengde hydrogengass utregnet via ideell gasslov med hulromvolum som volum. Adsorpsjonsisotermene oppgitt av Aleksic (2010) er antatt å være riktige; derfor er feilen antatt å ligge i utregningen av hydrogengassmengden som er utregnet med ideell gasslov. Studie til Zhou et al. (2001) viser at kompressibilitetskonstanten for hydrogen i adsorpsjonssystemer er tilnærmet 1 med en maksimal variasjon på $\pm 0,02$ i denne analysens trykk- og temperaturoperasjonsområde. Grunnen til differansen i lagringskapasitet er derfor antatt å være usikkerhet i porøsiteten og mikroporøsiteten benyttet. Porøsitetverdien oppgitt av Aleksic (2010) er den samme som leverandøren til adsorbenten har oppgitt, men når adsorbenten pakkes i beholderen er det forventet at det oppnås en annen porøsitet, altså tetthet i blandingen (Schlemminger 2012). Hulromvolumet er beregnet på bakgrunnen av porøsitetene, som igjen direkte påvirker mengde hydrogengass i beholderen fra den ideelle gasslov. Dette fører til at utregnet maksimalkapasitet blir forskjellig. Ved å endre porøsiteten til 0,6 og mikroporøsiteten til 0,5 i eksergialysen her blir tapet i lagerkapasitet 21 % som i resultatet til Aleksic. Dette er en sannsynlig grunn til variasjonen i resultatene. Dette ble oppdaget såpass sent i skriveprosessen at det å endre porøsitetverdiene ikke var aktuelt. Verdiene for porøsitet oppgitt av Aleksic er derfor benyttet i denne oppgaven. Resultatene vil derfor ha en viss feilmargen, men tendensene vil være de samme, som er at

ekserginivået ved slutt-tilstand er for lavt. Dette nivået kan forbedres ved å øke mengde hydrogen i beholder ved endt fylling, som krever økt varmetransport ut av beholderen eller økt tillatt påfyllingstid.

11.5.4.2 Tappeprosessen

Eksergistrømmene, -nedbrytningen og -tapene i tappeprosessen av en hydrogen kryo-adsorpsjonsbeholder basert på eksperimentell data fra Aleksic (2010) er illustrert i Figur 11.8. Hver strøm er merket med 2 prosentsatser, hvor den øvre er kjemisk eksergi og den nedre termomekanisk eksergi. Prosentsatsene viser forholdet mellom faktisk eksergi og maksimal mengde kjemisk eksergi tilhørende hydrogen i beholderen ved 77 K og 2 MPa.

Før tappestart er systemet fylt opp med hydrogen, likevel er den kjemiske eksergien ved initialtilstand noe under 100 % ettersom temperaturen er på 81 K og lagerkapasiteten da er noe svekket.



Figur 11.8: Eksergi-strømmer, -nedbrytning og -tap i tappeprosess til et hydrogen kryoadsorpsjonslagringsystem basert på eksperimentelle data fra Aleksic (2010), hvor NORIT R0.8 er benyttet som adsorbent. Varme overført til adsorpsjonsbeholderen i prosessen er 74 kJ

I tappeprosessen synker tanktrykket som medfører at tanktemperaturen synker. Samtidig fører redueringen i trykket til desorpsjon av hydrogen som også er en endoterm prosess. Ved tappeslutt målte Aleksic (2010) at tanktemperaturen var 68 K i T1, og tanktemperaturen har sunket med 12 K fra 80 K. Derfor er det en positiv varmemestrøm inn i tanken, som er utregnet til å være 107 kJ, totalt. Dette fører til oppvarming av hydrogen og adsorbent, og en eksergistrøm i motsatt retning, altså ut av tanken, tilsvarende 0,6 % av maksimal kjemisk eksergi.

Eksergitapet i ventilen er relativt lite og dermed også forbedringspotensialet lite for å minimere ekserginedbrytningen. Eksergitapet kan minimeres ved å installere en turbin, men kostnader og økning i systemets kompleksitet ved installasjon av en turbin må vurderes mot gevinst i redusert ekserginedbrytning.

Ved endt tappeprosess er det 59,0 %⁹ av hydrogenmengden igjen i tanken til tross for at tanken er tappet til 0,25 MPa. Mengden igjen i tanken er i tillegg kun bestående av adsorbent hydrogen, et funn som Aleksic (2010) også gjorde. Han kommenterer at ved tapping stammer hovedandelen av utstrømmende gass fra hulrom i adsorbenten. Ved høyere trykk er adsorpsjonsisotermene mer sensitive til temperaturvariasjon enn variasjoner i trykk. Dette fører til at adsorbent mengde øker grunnet synkende temperaturer i begynnelsen av tappingen. Bare mot slutten av tappeprosessen, ved lavere trykk, er en minking i adsorbent mengde observert (Aleksic 2010). Dette viser at det er stort behov for varmetilførsel i adsorpsjonstanken for å øke tappet mengde i avlastningssyklusen.

Varmen til adsorpsjonsbeholderen kan tilføres fra overskuddsvarme i reaksjonscellen, varmeveksles med omgivelsene eller genereres i beholderen via en varmekilde. Ved oppvarming er det problematisk at adsorpsjonsbeholderen befinner seg i et nitrogenbad ved 77 K. For at oppvarming under tappeprosessen skal fungere bør derfor adsorpsjonsbeholderen være isolert fra nitrogenbadet. Videre bør et instrument for kontrollering av varmetransporten inn og ut av adsorpsjonsbeholderen installeres. Dette kan utføres ved isolering av tanken og bruk av termiske ventiler. Ved oppvarming som med nedkjøling er den lave termiske konduktiviteten til adsorbenten problematisk. Forslagene nevnt tidligere for økning av varmeledningsevnen i adsorpsjonsbeholderen er derfor også nyttige i tappeprosessen.

11.5.5 Teoretisk forbedring av et kry-adsorpsjonssystem

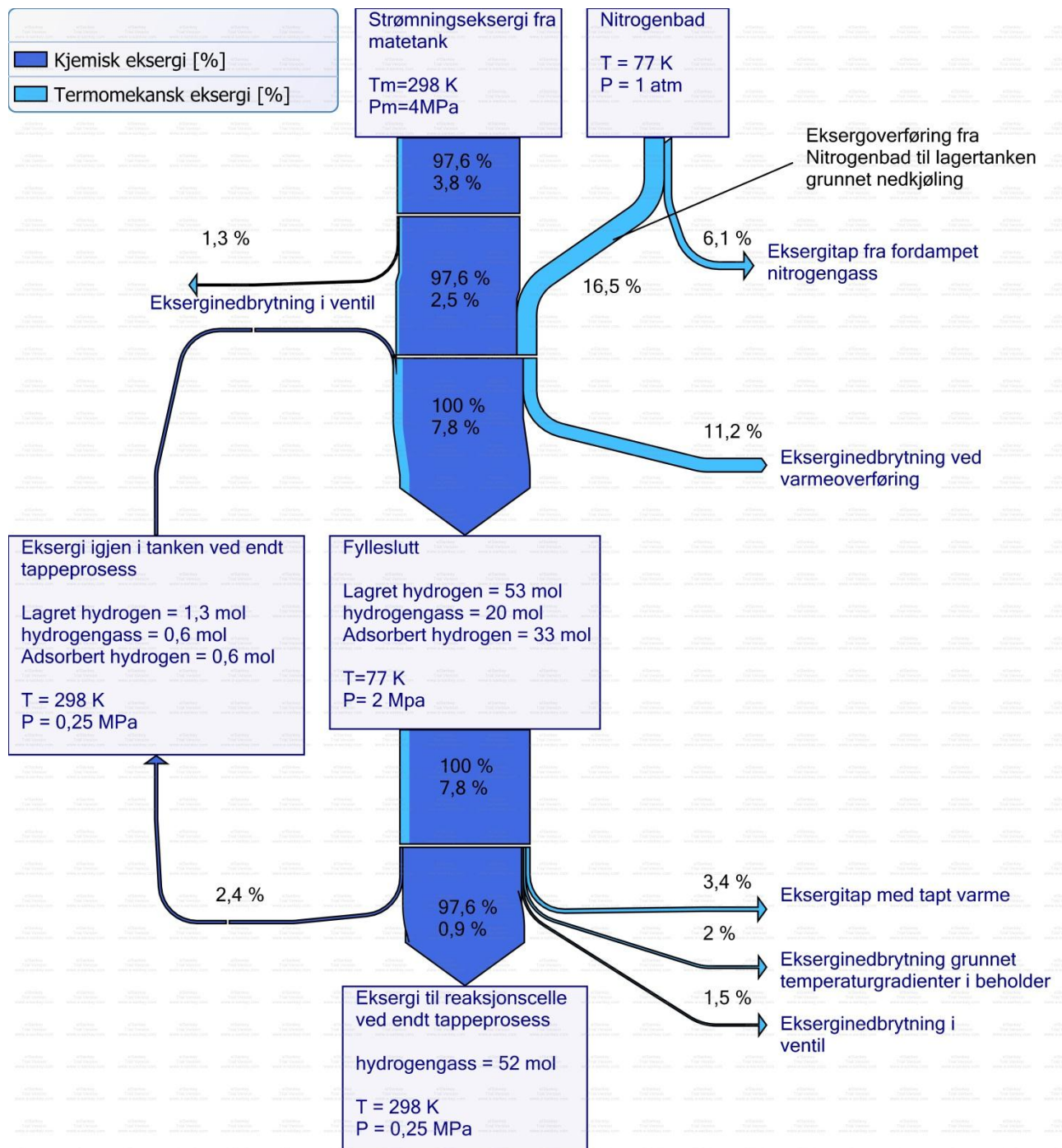
Eksergianalysen i denne oppgaven av Oppsettet til Aleksic belyser viktigheten av temperaturkontroll i et adsorpsjonssystem. Disse analysene viser at mangel på ideell temperaturkontroll i systemet reduserer lagerkapasiteten med 15,1 % i fyllprosessen og mengde ved uttømming med 41,0 %¹⁰. Forbedringspotensialet er størst ved avlastningsprosessen grunnet fravær av oppvarmingsmekanisme i lagringstanken. På bakgrunn av dette er det utført eksergianalyse av et adsorpsjonssystem med ideell temperaturkontroll for utforskning av forbedringspotensialet. Det er også utført eksergianalyse av et kompresjonslagringssystem ved tilsvarende temperatur og trykk som for sammenligningsgrunnlag.

Lagringstanken har i disse analysene romtemperatur ved fyllstart for å minimere initial hydrogenmengde i tanken. Trykket i tanken i eksperimentene varierer fra 0,25 til 2 MPa. Ved fylling av tanken føres hydrogengass inn i lagringstank fra matetank med romtemperatur. Hydrogengassen og lagringstanken blir kjølt ned til 77 K og fyllingen avsluttes når tanktrykket når 2 MPa. Ved tapping åpnes en ventil i lagringstanken og hydrogengass strømmer ut igjennom en varmeveksler hvor den varmes opp og deretter føres videre via en massestrømkontrollerende ventil og en trykkregulator. Lagringstanken blir også oppvarmet til omgivelsestemperatur i tappeprosessen for å maksimere tømming av lagringsbeholderen. Avlastningsprosessen avsluttes når tanktrykket når 0,25 MPa.

⁹ Mengden i prosent er utregnet fra kjemisk eksergimengde igjen i tanken delt på initial kjemisk eksergimengde: $55,4/93,9 = 59,0 \%$

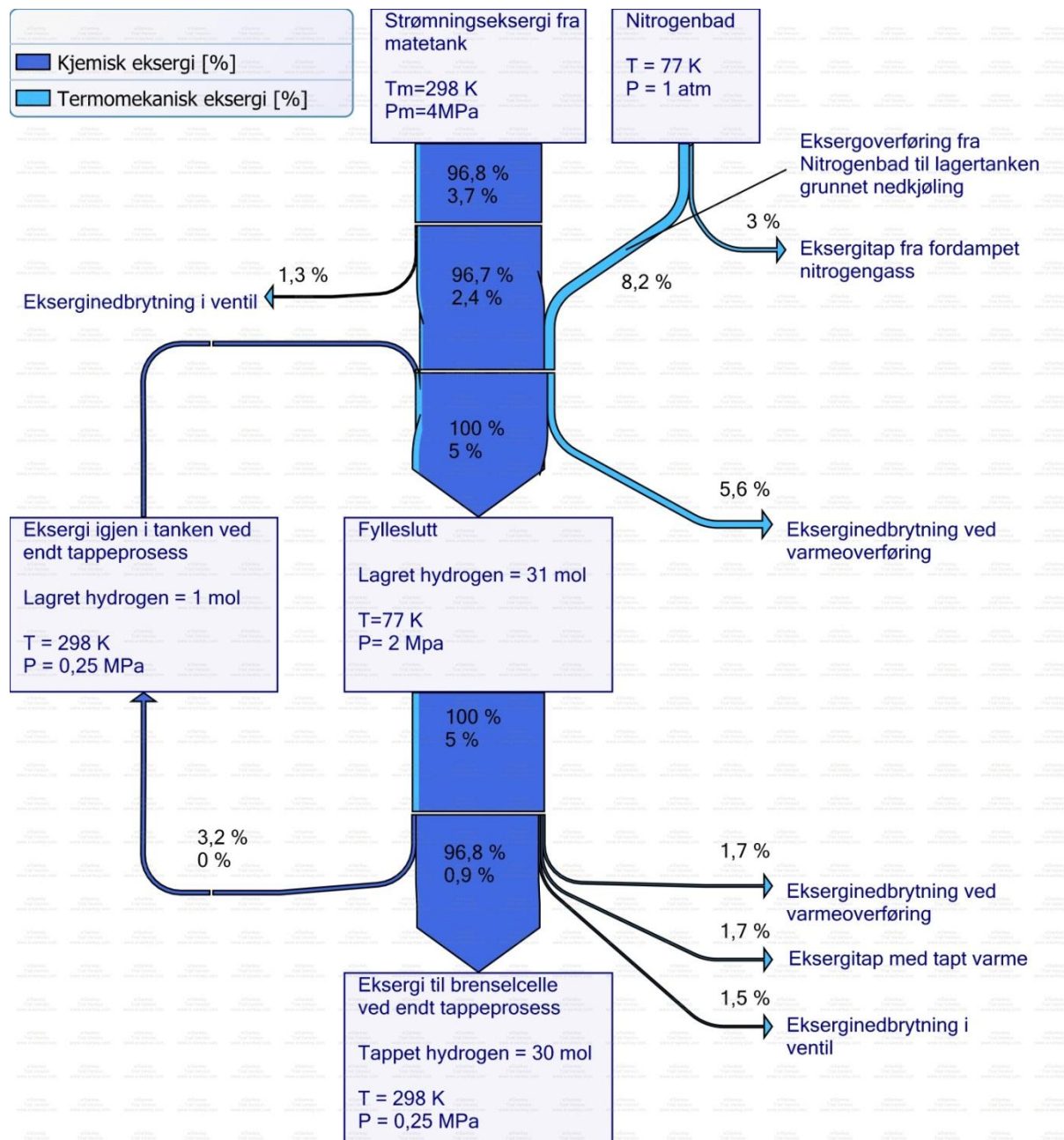
¹⁰ Tappet mengde i prosent er utregnet fra tappet kjemisk eksergimengde delt på initial kjemisk eksergimengde: $38,5/93,9=41,0$

Eksergianalyseresultatene av adsorpsjonslagringssystemet og kompresjonslagringssystemet med ideell temperaturkontroll er illustrert i Figur 11.10 og Figur 11.10. Hver strøm er merket med 2 prosentsatser, hvor den øvre er kjemisk eksergi og den nedre termomekanisk eksergi. Prosentsatsene viser forholdet mellom faktisk eksergi og maksimal mengde kjemisk eksergi tilhørende hydrogen i beholderen ved 77 K og 2 MPa.



Figur 11.9: Eksergistrømmer i et kry-adsorpsjonslagringssystem ved fyll- og tappesyklus

Figur 11.8 holdt opp mot Figur 11.9 viser at forbedring av tappet mengde øker fra 41,0 %¹¹ i forsøket til Aleksic til 97,6 % ved oppvarming av beholderen under avlastningsprosessen. Beholderen er dermed som ønsket tilnærmet tom ved fyllestart. Figur 11.10 viser at kompresjonssystemet har tilsvarende men noe lavere verdier. Både adsorpsjonssystemet og kompresjonssystemet når maksimal lagret hydrogenmengde i fylleprosessen. Lagerkapasiteten til adsorpsjonssystemet er imidlertid noe større enn til kompresjonssystemet, forholdsvis 53 mol mot 31 mol.



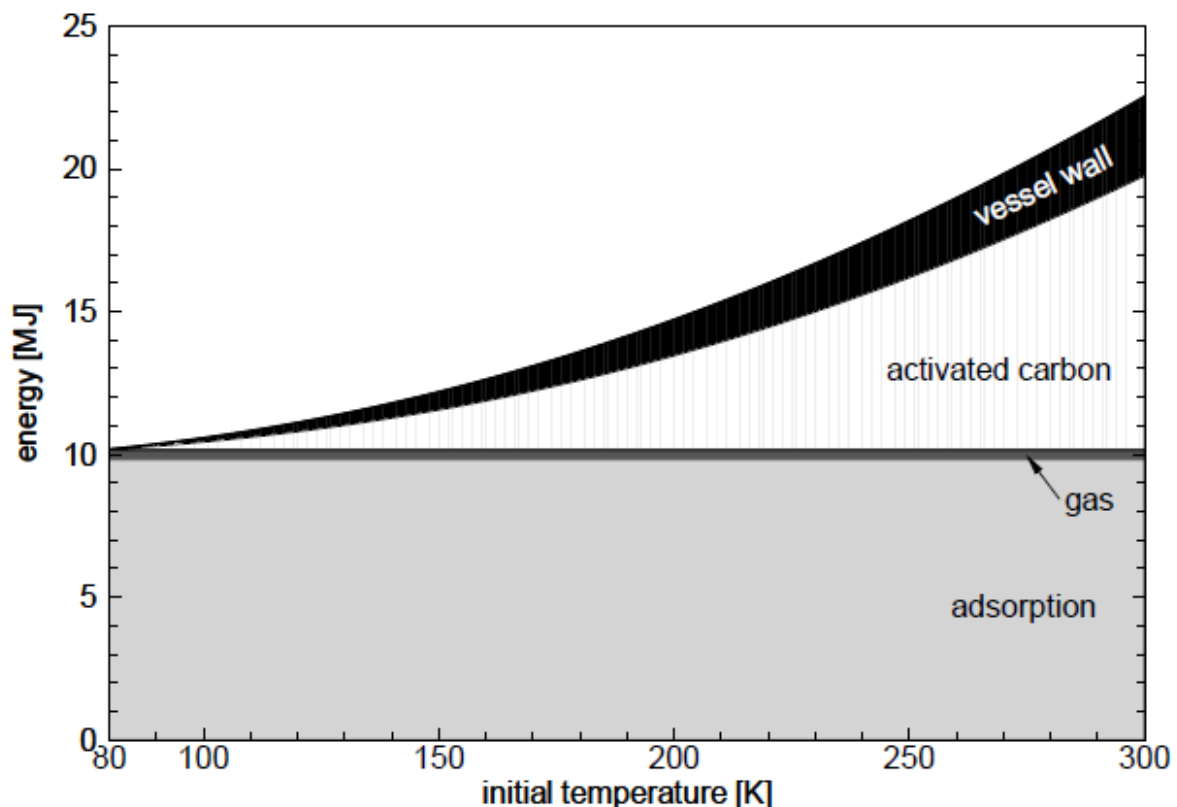
Figur 11.10: Eksergistrømmer i et kry-kompresjonslagringsystem ved fylle- og tappesyklus

¹¹ Tappet mengde i prosent er utregnet fra tappet kjemisk eksergimengde delt på initial kjemisk eksergimengde: $38,5/93,9=41,0$

Den forbedrede fyll- og tømmesyklusen fører med seg et økt kjølebehov siden beholderen blir fylt mer, mer adsorpsjon foregår samt at adsorbenten har omgivelsestemperatur ved fyllstart. For adsorpsjonssystemet øker kjølebehovet fra til 103 kJ til 724 kJ.

Av de 724 kJ benyttet til nedkjøling benyttes 21 % til adsorpsjonsvarmen, 34 % til adsorbenten og 45 % til hydrogengassen. Som sammenligning regnet Paggiaro (2008) ut varmemengden som må fjernes for et lignende adsorpsjonssystem med aktivert karbon som adsorbent vist i Figur 11.11. Systemet blir fylt til 30 bar med varierende initialtemperatur på systemet. Slutt-temperaturen er 80 K og inngangstemperturen til hydrogengassen er også 80 K. I Paggiaros regneeksempel krever ikke hydrogengassen nedkjøling siden den kommer inn ved 80 K. Adsorpsjonsprosessen derimot krever en større andel av kjølingen enn ALS med NORIT R0.8 utregnet av forfatter. Dette er rimelig ettersom Paggiaro (2008) benytter et aktivert karbon med høyere lagringskapasitet enn NORIT R0.8, som dermed har lavere immersjonsentalpiverdier og derfor gir et større kjølebehov i adsorpsjonsprosessen.

For KLS med ideell temperaturregulering er kjølebehovet utregnet til å være 207 kJ, som er lavere enn for ALS med ideell temperaturregulering ettersom det ikke foregår adsorpsjon.



Figur 11.11: Bidrag fra hver del til den totale energien som skal fjernes fra adsorpsjonsbeholderen under fylling til 3 MPa som en funksjon av beholderens opprinnelige temperatur. Den endelige temperaturen er alltid 80 K og beholderen blir fylt med hydrogen ved 80 K (Paggiaro 2008)

Større kjølebehov fører til større tap av eksergi grunnet nitrogenavkok og større eksergioverføring fra nitrogenbadet til lagringsbeholderen. Ved ideell temperaturkontroll av adsorpsjonssystemet har ekserginedbrytningen ved varmeoverføringen fra nitrogenbadet det største forbedringspotensialet. Dette kan minimeres ved å minimere temperaturgradientene i kjøleprosessen. For å få til dette må man se på alternativer for nedkjøling av adsorpsjonsbeholderen ved glidende og synkende temperatur slik at temperaturforskjellen mellom gassen og kjølemediet til en hver tid er liten. Dette forbedringspotensialet blir først gjeldende for et adsorpsjonssystem med forbedret temperaturkontroll, oppvarming i avlastningsfasen, samt økt varmeledningsevne i adsorpsjonsbeholderen. Forbedring av disse egenskapene bør derfor være hovedfokuset for videre arbeid. Mer detaljert analyse av hvordan eksergitap under nedkjøling og oppvarming kan reduseres er ikke utført.

I tappeprosessen har adsorpsjonslagringssystemet med oppvarming større eksergitap enn adsorpsjonslagringstanken til Aleksic (2010), siden oppvarming av systemet er innført. Ekserginedbrytningen ved varmeoverføring er også noe større for forbedret ALS enn tilsvarende KLS. Dette er fordi desorpsjon er en endoterm prosess slik at å varme opp hydrogengassen til omgivelsestemperatur nå krever mer varme enn for KLS. ALS og KLS har et oppvarmingsbehov på henholdsvis 724 kJ mot 207 kJ. Dette er nøyaktig det samme behovet som for nedkjølingen og er logisk ettersom tanken nå bringes tilbake til start-tilstand ved å tilføre varmen som ble fjernet tidligere.

11.6 Hydrogen lagret i adsorpsjonssystem over tid

11.6.1 Bakgrunn og formål

I dette avsnittet blir det utført en eksergianalyse av forskjellige hydrogenlagringsteknologier ved lagring over tid, basert på utregninger gjort av Paggiaro (2008). Hans utregninger viser temperatur-, trykk- og massetaputvikling i utvalgte konfigurasjoner av adsorpsjonsbeholdere, komprimert gassbeholdere og beholdere med flytende hydrogen. Disse verdiene er hentet ut via datapunktskanning med programmet Plot Digitizer (2012), og benyttet som parametere i eksergianalysene. De utvalgte beholderne er beholder (1) til og med (5) beskrevet i avsnitt 11.1.

Hensikten med analysene er følgende:

- Analysere eksergiutviklingen ved lagring av hydrogen over tid i adsorpsjonslagringssystem og sammenligne med andre hydrogenlagringsteknologier for utforskning av fordeler og ulemper ved lagringsteknologien

Beregningene av eksergiutvikling i FH_2 - og KH_2 -beholderene er gjort ved bruk av tabelldata fra Reynolds (1979), utført i excelfilen «Hydrogenlagring» som er vedlagt oppgaven i DAIM. For beregningene av eksergiutvikling i AH_2 -beholderen er likning (8.32) benyttet, utregnet med

matlabkoder vedlagt i Vedlegg F. Matlabkodene benytter matlabfunksjonen for utregning av eksergi i adsorpsjonsbeholder med adsorbent AX-21 i Vedlegg C. Kodene kan klippes ut og limes inn i Matlab for bruk av andre hvis ønskelig, og de er vedlagt oppgaven i DAIM.

11.6.2 Resultat og diskusjon

Beholderne er initialt fylt med 5 kg hydrogen ved 21 K for FH_2 -beholderne og 80 K for resterende beholdere. Videre er AH_2 -systemene lastet til 30 bar, FH_2 -systemene til 1 bar og KH_2 -systemene til 235 bar. Etter avsluttet fylling vil det forekomme trykkøkning i systemene grunnet varmelekasje inn i beholderne, og etter en stund må hydrogengass ventileres ut for å forhindre overtrykk.

Eksergien i systemene er summen av kjemisk og termomekanisk eksergi, og i denne analysen er eksergi tilhørende adsorpsjonsegenskaper implementert i resultatet for termomekanisk eksergi. Figur 11.12 og Figur 11.13 viser utvikling av forholdsvis kjemisk eksergi og termomekanisk eksergi i utvalgte hydrogenlagringsbeholdere. Her, som i de tidligere analysene, er den termomekaniske eksergien i størrelsesorden 1:10. Utregninger gjort i denne oppgaven viser at temperaturen er hovedbidraget til den termomekanisk eksergien. Som tidligere påpekt er det vanskelig å utnytte seg av dette potensialet og den termomekaniske eksergien ønskes derfor så liten som mulig.

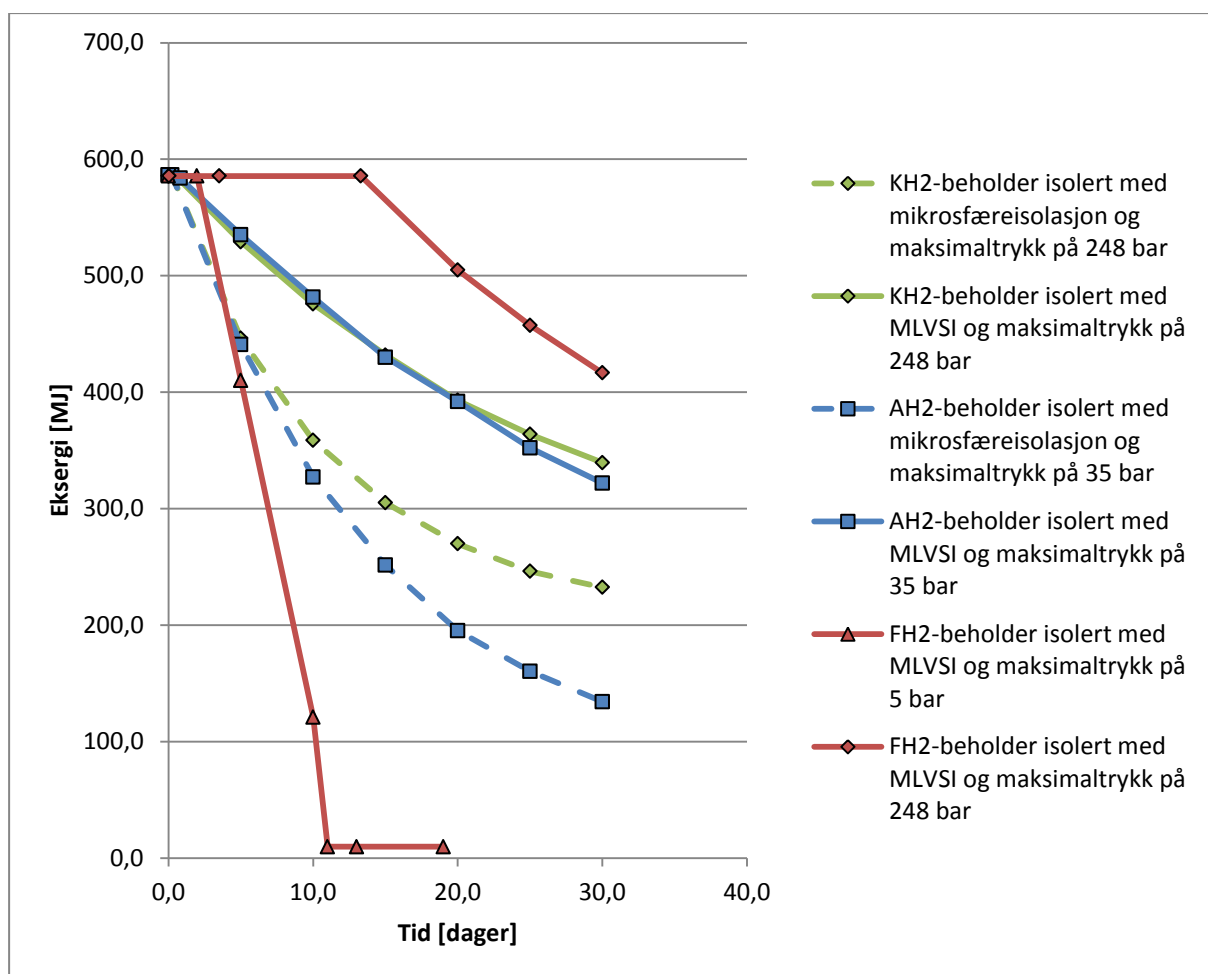
Reduksjon i kjemisk eksergi vil bli gjennomgått først etterfulgt av gjennomgang av resultatene for reduksjon i termomekanisk eksergi.

Tap av kjemisk eksergi i beholderne er skyldes ventilering av hydrogengass. Høytrykksbeholderen med flytende hydrogen og MLVSI isolasjon har den lengste tiden uten hydrogentap på 13 dager. Dette er fordi trykket må øke fra 1 til 248 bar før ventilering av hydrogen starter. I lavtrykks FH_2 -beholderen tar det to dager for trykket å øke fra 1 til 5 bar og systemet begynner å ventilere hydrogen. Når ventileringen først har begynt taper beholderen hydrogen raskt, og tilnærmet alt er ventilert ut etter 15 dager (Paggiaro 2008).

AH_2 -beholderen og KH_2 -beholderen som begge har MLVSI isolasjon, begynner å miste hydrogen etter henholdsvis 1 og $\frac{1}{2}$ dag. Dette skjer forholdsvis raskt fordi de er fylt til nesten maksimalt trykk ved initialtilstand, men til gjengjeld mister de hydrogen tregere enn lavtrykks LH_2 -beholderen. I løpet av de første 30 dagene er hydrogentapet i begge beholderen forholdsvis likt.

For tilfellet med mikrosfære isolasjon, begynner ventilering av både AH_2 - og KH_2 -beholderen omtrent umiddelbart etter fylling. Begge beholdernes tap er imidlertid lavere enn for FH_2 -beholderen etter 4 dager. Etter 10 dager øker tapene i adsorpsjonsbeholderen raskere enn i KH_2 -beholderen ettersom lagringskapasiteten i adsorbenten avtar betydelig som følge av temperaturøkningen (Paggiaro 2008).

Det er ikke funnet noen tydelige fordeler for adsorpsjonsbeholderne ved lagring over tid, siden en liten temperaturøkning gir desorpsjon av betydelige hydrogenmengde som fører til overtrykk og ventilering av hydrogengass (Paggiaro 2008).

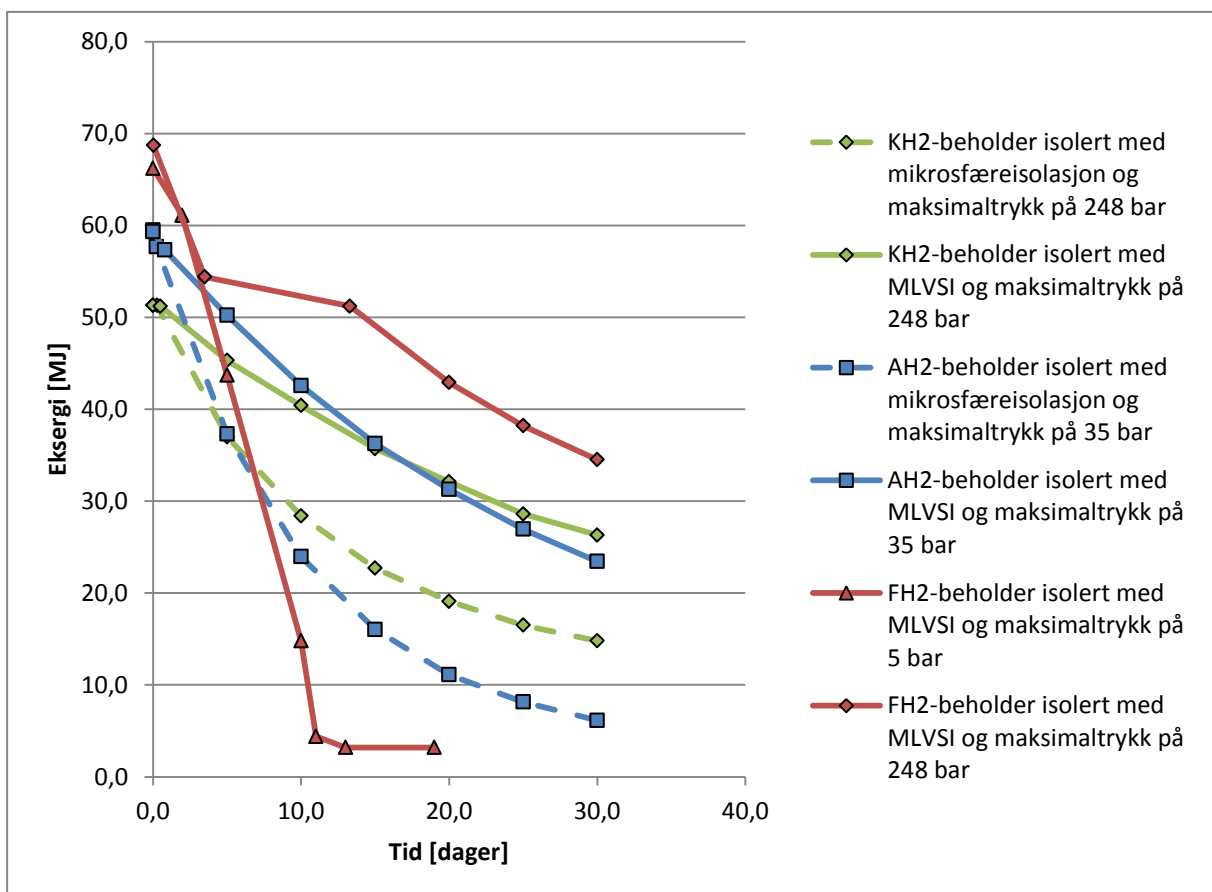


Figur 11.12: Utvikling av kjemisk ekserginivå i forskjellige hydrogenlagringsbeholdere over tid

Den termomekaniske eksergien står for omtrent 10 % av den totale eksergien ved initialtilstand og dens utviklingen over tid er vist i Figur 11.13. Som tidligere diskutert er det ønskelig, men sett på som svært vanskelig å benytte seg av denne eksergien til å genere arbeid, uten å øke kompleksiteten til systemet betydelig.

Beholderne med flytende hydrogen har høyest initial termomekanisk eksergi. Høytrykksbeholderen har et noe høyere initialt nivå grunnet mer beholdermateriale enn 5 bars beholderen. For høytrykksbeholderen med flytende hydrogen sees en sterk reduksjon av eksergi de første 3 og ½ dagene når hydrogengassen fordamper. Deretter vises et platå som presenterer trykkøkning i hydrogengassen fra 12,8 til 250 bar. Når 250 bar er nådd ventileres hydrogengass ut grunnet overtrykk og en ny kraftig reduksjon i den termomekaniske eksergien vises. Den andre flytende hydrogenbeholderen bruker 2 dager på å nå 5 bar og 27,9 K. I denne tilstanden er hydrogen fortsatt i væskeform. Ettersom maksimaltrykket er nådd vil videre temperaturlekkasje inn i systemet føre til ventilerings av flytende hydrogen, som er svært uønsket og som fører med seg en sterk reduksjon i termomekanisk eksergi som vist Figur 11.13. Etter 11 dager tipper tanktemperaturen over 27 K som fører til at all hydrogen i tanken kommer i gassfase, og etter 15 dager er tanken tilnærmet tom.

AH₂-beholderene har initialt nest høyest ekserginivå i denne sammenhengen. Ekserginivået er en funksjon av temperatur og adsorpsjonsbeholderne får derfor et økt termomekanisk ekserginivå grunnet potensialet fra desorpsjonsprosessen. Dette kan forklares ved at desorpsjonsprosessen er en endoterm reaksjon og medfører at beholderen holdes kjølig lenger, som dermed gir et høyere initialt ekserginivå enn temperatur og trykk alene tilsier. Adsorpsjonsbeholderne er initialt fylt opp til 30 bar og når maksimaltrykk på 35 bar etter forholdsvis 0,2 og 0,8 dager for beholderen med mikrosfære og MLVSI-isolasjon. Ventilering av hydrogengass starter derfor tidlig i disse systemene samtidig som en liten temperaturøkning fører til at en betydelig hydrogenmengde desorberes og ventileres ut grunnet overtrykk. Det er naturlig å anta at adsorpsjonsbeholderne hadde fulgt trenden til FH₂-beholderne og vist et lavere hydrogentap enn KH₂-beholderne hvis de var designet med tilsvarende isolering og tilsvarende maksimaltrykk. Sammenligningen med flytende hydrogen er slående. Flytende hydrogen i lavtrykksbeholderen begynner umiddelbart å ventilere hydrogen mens hvis høytrykksbeholderen er benyttet øker lagringstiden til å bli den best av de analyserte tilfellene. Forfatteren antar at adsorpsjonssystemene vil oppføre seg på liknende måte og at hydrogentapsraten gitt et maksimaltrykk på 248 bar vil ligge et sted imellom tilsvarende beholdere med KH₂ og LH₂. Temperatur og trykkutvikling av en slik adsorpsjonsbeholder er ikke funnet av forfatter, og analyse av at slikt system er derfor ikke utført.



Figur 11.13: Utvikling av termomekanisk ekserginivå i forskjellige hydrogenlagringsbeholdere over tid

KH_2 -systemene har den laveste initiale eksergimengden på 51,3 MJ. Initialtrykket ved avsluttet fylling er tilnærmet maksimaltrykket slik at ventilering begynner forholdsvis raskt: umiddelbart for beholderen med mikrosfæreisolasjon og etter en halv dag for beholderen med MLVSI-isolasjon. Ettersom trykket er konstant for disse systemene stammer reduksjonen i termomekanisk eksergimengde fra oppvarming og hydrogentap. Beregningene viser at tap i hydrogenmengde er hovedgrunnen til reduksjonen. Dette kan også leses av i Figur 11.12 og Figur 11.13, ved at det er en sterk sammenheng mellom reduksjon i kjemisk eksergi og reduksjon av termomekanisk eksergi.

Kapittel 12. Konklusjon og videre arbeid

12.1 Konklusjon

Hydrogenlagring er en nøkkelteknologi for etablering av en hydrogenøkonomi. Adsorpsjon er en av hydrogenlagringsteknologiene som for tiden utforskes sammen med komprimert gass, hydrogen som væske og hydrogen lagret i metallhydrid. Omfanget av denne oppgaven har vært eksergianalyse og utvikling av eksergiligninger for hydrogenlagring ved adsorpsjon ved kryogene temperaturer. Analysen er beriket med sammenligning av andre lagringsmetoder ved samme operasjonsforhold.

Resultatene viser at for hydrogenlagringssystemene består den totale eksergimengde i hovedsak av kjemiske eksergi og omtrent 7–10 % termomekanisk eksergi. Den termomekaniske eksergien kan delvis utvinnes ved installasjon av turbin for utnyttelse av trykket i beholderen. Resterende termomekanisk eksergi kan teoretisk utvinnes ved en varmekraftmaskin som benytter beholderen som kuldereservoar og omgivelsene som varmereservoar. Ettersom en adsorpsjonsteknologiens ulemper er dens kompleksitet, så er det ved implementering av slike systemer av viktighet at økningen av systemets kompleksitet som helhet er minimal, og som kan vise seg vanskelig. Derfor mener forfatteren at det er ønskelig å minimere termomekanisk eksergi i lagringssystemet for å minimere eksergitap ved tapping. Dette kan blant annet gjøres ved å redusere beholdermaterialet og dens spesifikke varmekapasitet. Den kjemiske eksergien derimot ønskes maksimert og er direkte avhengig av mengde hydrogengass etter likningen: $Ex = n \cdot e^{ch}$. Lagringskapasiteten til teknologien blir derfor viktigste parameter for å maksimere det kjemiske eksergiinnholdet.

Kryo-adsorpsjon-, kryo-kompresjon og flytende hydrogen-lagringssystemer har sammenlignbar volumetrisk lagringskapasitet og eksergitetthet. Beholder med flytende hydrogen har høyere gravimetrisk lagringskapasitet og eksergitetthet enn både komprimert hydrogen (235 bar) og adsorbent hydrogen (30 bar), men har til gjengjeld en veldig energikrevende prosessering (30-40 % av LHV). Kryo-kompresjonssystemer krever imidlertid ikke varmekontroll ved fylling, tapping og drift slik som kryo-adsorpsjonssystemet. Dette gitt at hydrogen er tilgjengelig for fylling ved kryogen temperatur. Basert på disse faktorene virker kryo-komprimert hydrogen som den mest attraktive løsningen, mens kryo-adsorpsjonslagringssystemer kan benyttes til nisjeformål. Oppfatningen deles også av Aleksic (2010) og Paggiaro (2008). Gitt at nye adsorbent typer utvikles med bedre lagringskapasitet kan adsorpsjonslagring vise seg konkurransedyktig.

Lagringskapasitet i adsorpsjonstank med NORIT R0.8 og Cu-BTC og kompresjonslagringssystem ved tilsvarende temperatur og trykk viste seg å være sterkt temperaturavhengig. Ved en temperaturøkning på 20 grader faller lagringsevnen til samtlige lagringssystemer med omtrent 21 % ved 2 MPa. Dette viser viktigheten av lav temperatur i lagringssystemene, som også er påpekt av Aleksic (2010), Schlemminger (2012) og Paggiaro (2008).

Det ble utført eksergianalyser med utgangspunkt i temperatur-, trykk- og masse-utvikling i kryoadsorpsjonsoppsettet til Aleksic (2010) med adsorbent NORIT R0.8 fra eksperimentell data fra fylling og tapping av systemet. Dette ble sammenlignet med et tilsvarende adsorpsjons- og kompresjonslagringssystemer med ideell temperaturregulering. Resultatene viser to viktige forbedringspotensialer. Hvorav den mest vesentlige er systemets hydrogentappeevne etterfulgt av systemets lagringskapasitet i fyllingprosessen. Ved endt tappeprosess er 59,0 % av opprinnelig hydrogenmengde igjen i lagringstanken, og ved fylling viser utregningene et tap i lagringskapasitet på 15,1 %. Implementering av et instrument for temperaturkontroll i adsorpsjonsbeholderen samt en økning i den termiske konduktiviteten inne i beholderen kan minimere disse tapene. Apparatet må kjøle ned beholderen ved fylling og varme opp beholderen under tapping. Dette er en av hovedutfordringene for adsorpsjonssystemer og er diskutert og påpekt i arbeidet til Aleksic (2010) og Paggiaro (2008).

Analysene av et adsorpsjonslagringssystem med ideell temperaturkontroll bekreftet et teoretisk stort forbedringspotensial ved tapping og fylling. Videre viste analysen at adsorpsjonslagringssystemet har større teoretisk lagerkapasitet enn et kompresjonslagringssystem ved 77 K og 2 MPa, på forholdsvis 53 mot 31 mol. Adsorpsjonslagringssystemets økte lagerkapasiteten krever imidlertid mer nedkjøling og oppvarming i henholdsvis fylling- og tappefasen.

Eksergianalyse er utført av hydrogenlagring i kryoadsorpsjonslagringssystem over tid og sammenlignet med lagring i utvalgte alternative lagringsbeholdere. Resultatene viser at varmelekkasje inn i de undersøkte tankene fører til trykkøkning og ventilering av hydrogengass. Beholderen som viste best lagringsevne var høytrykksbeholderen med flytende hydrogen. Det er ikke funnet noen tydelige fordeler for adsorpsjonsbeholdere ved lagring over tid, siden en liten temperaturøkning gir desorpsjon av betydelig hydrogenmengde som fører til overtrykk og ventilering av hydrogengass. Adsorpsjonsbeholderens hydrogenventilasjonsrate kan senkes ved å øke beholderens maksimaltrykk, men forbedringspotensialet er ikke utforsket. Det er antatt av forfatteren fra tendensene i analysen at adsorpsjonssystem vil ha betydelig mindre ventilering av hydrogen ved lagring enn et kryo-kompresjonssystem med tilsvarende designtrykk.

12.2 Anbefalinger for videre arbeid

Med utgangspunkt i arbeidet som er gjort i denne oppgaven anbefales implementering av et apparat for temperaturkontroll i det eksperimentelle oppsettet til Aleksic (2010). Dette har potensial til å øke lagerkapasiteten med 15 % ved fylling, og tappet mengde med over 50 % i avlastningsprosessen.

At beholderen er nedsenket i et nitrogenbad vanskeliggjør oppvarmingsprosessen i tappefasen. Et alternativt oppsett foreslåes, hvor tanken initialt er ved romtemperatur og er isolert. Hvis tanken er konstruert med en ventil på hver side kan hydrogengass ved 77 K strømme igjennom beholderen til nedkjølt tilstand er nådd og adsorbenten mettet med hydrogen. Deretter vil begge ventilene stenges og fyllingprosessen avsluttes. Denne metoden er blant annet studert i arbeidet til

Rasmussen (2012). Ettersom tanken er isolert i dette tilfellet er nitrogenbad unødvendig, som gir fordeler av redusert vekt, volum, kompleksitet og eksergitap i systemet.

Videre krever økt varmetransport til og fra kryo-adsorpsjonstankene en forbedring av tankens lave totale varmeovergangstall. Følgende forbedringstiltak ble foreslått av Aleksic (2010) og er fremdeles gjeldene: Det kan for eksempel settes inn en finfordelt metallstruktur med høy varmeledningsevne (for eks. aluminium eller kobber) i adsorbent-pulveret eller pelletene. Alternativt kunne adsorbentpulver komprimeres til diskler med en radius som tillater direkte kontakt med de indre veggene i tanken. På denne måten vil varmeledningsevne fra adsorbent til veggene øke. Videre, når kryo-adsorpsjonstanker utformes bør overflate til volumforholdet være så stort som mulig. Adsorpsjonsbeholderen kan for eksempel være utformet som en stabel med langstrakte rør.

Rundt 10 % av adsorpsjonsbeholderens eksergi kan bestå av termomekanisk eksergi, noe som er en betydelig andel. Beregninger i denne oppgaven viser at temperaturen i lagringsbeholderen gir hovedbidraget til den termomekaniske eksergien. Utnyttelse av denne eksergien ved minimal økning av systemets kompleksitet er ønsket, men sett på som vanskelig. Utforskning av muligheter for utnyttelse av dette potensialet er foreslått som mulig videre arbeid. Det presesers at arbeid for økt temperaturkontroll i lagringstanken og arbeid med et alternativt oppsett av systemet bør prioriteres og ansees av forfatter som viktigere og med større forbedringspotensial.

Adsorbentenes immersjonsentropi viser bunnpunkt ved uventet lavt trykk, og forfatteren kan ikke forklare fenomenet. Hvis matlabkodene for immersjonsentropi vedlagt skal brukes i videre arbeid, så ønskes videre utforskning av fenomenet for validering av koden.

Adsorpsjonsentalpien har en betydelig innflytelse på resultatet i transiente analyser av adsorpsjonssystemer (Aleksic 2010) (Jensen og Næss 2009). En alternativ adsorpsjonsentalpifunksjon enn den som tradisjonelt blir benyttet ved Institutt for energi og prosessteknikk ved NTNU er presentert i denne oppgaven. Denne funksjonen kan bidra til en mer presis adsorpsjonsentalpifunksjon og dermed mer presise resultater ved transient analyse av et hydrogen kryo-adsorpsjonslagringssystem. Derfor foreslåes en sensitivitetsanalyse av parametere i modellering av kryo-adsorpsjonslagringssystem med bruk av løsnings-termodynamikk med immersjonsentalpi mot overflatetermodynamikk med isosterisk varme.

Vedlegg A Matlabfunksjoner for utregning av adsorbert mengde

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
% PROGRAM FOR A KALKULERE ADSORBERT HYDROGENMENGDE I NORIT R0.8      %
% SOM FUNKSJON AV TRYKK OG TEMPERATUR                                %
%-----%
% Indata                                                              %
% T1 [K]                                                              %
% P1 [kPa]                                                            %
% Utdata                                                              %
% Adsorbert mengde [kmol/kg adsorbent]                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```
function [sipnorit] = sipnorit(T,p)
```

```
p=p/1000; %MPa
```

```
% Diverse konstanter
```

```
cmus0= 15.35942037*10^-3; % [kmol/kg adsorbent]
```

```
b0= 12.89074434;
```

```
Q= 3024.137773;
```

```
n0= 1.223917594;
```

```
alfa= 0.197053678;
```

```
deltaT0=0.584992676;
```

```
R= 8.314;
```

```
T0= 77.000;
```

```
M= 2.016;
```

```
% Diverse variabler
```

```
n=1/(1/n0+alfa*(1-T0/T));
```

```
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1-T/T0));
```

```
b=b0*exp(Q/R*(1/T-1/T0));
```

```
% Løsning
```

```
sipnorit=cmus*(b*p)^(1/n)/(1+(b*p)^(1/n)); % [kmol/kg adsorbent]
```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
% PROGRAM FOR A KALKULERE ADSORBERT HYDROGENMENGDE I Cu-BTC        %
% SOM FUNKSJON AV TRYKK OG TEMPERATUR                                %
%-----%
% Indata                                                              %
% T1 [K]                                                              %
% P1 [kPa]                                                            %
% Utdata                                                              %
% Adsorbert mengde [kmol/kg adsorbent]                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```
function [sipcu] = sipcu(T,p)
```

```
p=p/1000; %MPa
```

```
% Diverse konstanter
```



```

cmus0= 13.28661107*10^-3; % [kmol/kg adsorbent]
b0= 13.66671544;
Q= 3485.291712;
n0= 1.612824008;
alfa= 0.486050748;
deltaT0=0.710774622;
R= 8.314;
T0= 77.000;
M= 2.016;
% Diverse variabler
n=1/(1/n0+alfa*(1-T0/T));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1-T/T0));
b=b0*exp(Q/R*(1/T-1/T0));
% Løsning
sipcu=cmus*(b*p)^(1/n)/(1+(b*p)^(1/n)); % [kmol/kg adsorbent]

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
% PROGRAM FOR A KALKULERE ADSORBERT HYDROGENMENGDE I SUPERAKTIVERT KARBON %
% AX-21, SOM FUNKSJON AV TRYKK OG TEMPERATUR %
%-----%
% Indata %
% T1 [K] %
% P1 [kPa] %
% Utdata %
% NE [kmol/kg adsorbent] %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```
function [A] = sipax21(T,p)
```

```
p=p/1000; %MPa
```

```

% Diverse konstanter
a(1)= 29.57682301;
a(2)= 5.291282845;
a(3)= 3093.69013;
a(4)= 1.429210833;
a(5)= 0.456753074;
a(6)= 0.694594136;
R= 8.314;
T0= 77.000;
M= 2.016;

```

```

% Diverse variabler
n=1/(1/a(4)+a(5)*(1-T0/T));
cmus=a(1)*exp(a(6)*(1-T/T0));
b=a(2)*exp(a(3)/R*(1/T-1/T0));

```

```

% Løsning
A=cmus*(b*p)^(1/n)/(1+(b*p)^(1/n))/1000; % [kmol/kg adsorbent]

```

Vedlegg B Matlabfunksjoner for immersjons-entalpi og -entropi

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
%           PROGRAM FOR A KALKULERE IMMERSJONSENTALPI TIL NORIT R0.8           %
%-----%
% Indata %
% T1 [K] %
% P1 [KPa] %
% Utdata %
% Himm [KJ/kg adsorbent] %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Himm] = Himm_NORIT(T1,p1)
p1=p1/1000; % [MPa]
syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k
q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1-T/T0));
n = 1/(1/n0 + alfa * (1 - T0/T));
phi = -(R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n) + 1))/(1000); % basert på utregningen over
Himm=-T^2*diff((phi/T),T);
a(1)=15.35942037;
a(2)=12.89074434;
a(3)=3024.137773;
a(4)=1.223917594;
a(5)=0.197053678;
a(6)=0.584992676;
Himm=subs(Himm,M,2.016);
Himm=subs(Himm,R,8.314);
Himm=subs(Himm,cmus0,a(1));
Himm=subs(Himm,k0,a(2));
Himm=subs(Himm,Ea,a(3));
Himm=subs(Himm,n0,a(4));
Himm=subs(Himm,alfa,a(5));
Himm=subs(Himm,deltaT0,a(6));
Himm=subs(Himm,T0,77);
Himm=subs(subs(Himm,T,T1),p,p1);
if p1==0
    Himm=0;
end
```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
%           PROGRAM FOR A KALKULERE IMMERSJONSENTALPI TIL Cu_BTC           %
%-----%
% Indata                                                                    %
% T1 [K]                                                                    %
% P1 [KPa]                                                                  %
% Utdata                                                                    %
% Himm [KJ/kg adsorbent]                                                  %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Himm] = Himm_CuBTC(T1,p1)
p1=p1/1000; % [MPa]
syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k
q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
phi=-R*T*int(ne/p,p);
k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1 - T/T0));
n = 1/(1/n0 + alfa * (1 - T0/T));
phi = -(R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n) + 1))/(1000); % basert på utregningen over
Himm=-T^2*diff((phi/T),T);
a(1)=13.28661107;
a(2)=13.66671544;
a(3)=3485.291712;
a(4)=1.612824008;
a(5)=0.486050748;
a(6)=0.710774622;
Himm=subs(Himm,M,2.016);
Himm=subs(Himm,R,8.314);
Himm=subs(Himm,cmus0,a(1));
Himm=subs(Himm,k0,a(2));
Himm=subs(Himm,Ea,a(3));
Himm=subs(Himm,n0,a(4));
Himm=subs(Himm,alfa,a(5));
Himm=subs(Himm,deltaT0,a(6));
Himm=subs(Himm,T0,77);
Himm=subs(subs(Himm,T,T1),p,p1);
if p1==0
    Himm=0;
end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
% PROGRAM FOR A KALKULERE IMMERSJONSENTALPI TIL SUPERAKTIVERT KARBON AX-21%
%-----%
% Indata %
% T1 [K] %
% P1 [KPa] %
% Utdata %
% Himm [KJ/kg adsorbent] %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Himm] = Himm_AX21(T1,p1)

p1=p1/1000; % [MPa]

syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k

q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
phi=-R*T*int(ne/p,p);

k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1 - T/T0));
n = 1/(1/n0 + alfa * (1 - T0/T));

phi = -(R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n) + 1))/(1000); % basert på utregningen over
Himm=-T^2*diff((phi/T),T);
a(1)=29.57682301;
a(2)=5.291282845;
a(3)=3093.69013;
a(4)=1.429210833;
a(5)=0.456753074;
a(6)=0.694594136;
Himm=subs(Himm,M,2.016);
Himm=subs(Himm,R,8.314);
Himm=subs(Himm,cmus0,a(1));
Himm=subs(Himm,k0,a(2));
Himm=subs(Himm,Ea,a(3));
Himm=subs(Himm,n0,a(4));
Himm=subs(Himm,alfa,a(5));
Himm=subs(Himm,deltaT0,a(6));
Himm=subs(Himm,T0,77);
Himm=subs(subs(Himm,T,T1),p,p1);
if p1==0
    Himm=0;
end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
%           PROGRAM FOR A KALKULERE IMMERSJONSENTROPI TIL NORIT R0.8           %
%-----%
% Indata                                                                    %
% T1 [K]                                                                    %
% P1 [KPa]                                                                  %
% Utdata                                                                    %
% Himm [KJ/kg adsorbent]                                                    %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Simm] = Simm_NORIT(T1,p1)
p1=p1/1000; % [MPa]
syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k
q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
phi=-R*T*int(ne/p,p);
k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1 - T/T0));
n = 1/(1/n0 + alfa * (1 - T0/T));
phi = -(R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n) + 1))/(1000); % basert på utregningen over
Simm=-diff(phi,T);
a(1)=15.35942037;
a(2)=12.89074434;
a(3)=3024.137773;
a(4)=1.223917594;
a(5)=0.197053678;
a(6)=0.584992676;
Simm=subs(Simm,M,2.016);
Simm=subs(Simm,R,8.314);
Simm=subs(Simm,cmus0,a(1));
Simm=subs(Simm,k0,a(2));
Simm=subs(Simm,Ea,a(3));
Simm=subs(Simm,n0,a(4));
Simm=subs(Simm,alfa,a(5));
Simm=subs(Simm,deltaT0,a(6));
Simm=subs(Simm,T0,77);
Simm=subs(subs(Simm,T,T1),p,p1);
if p1==0
    Simm=0;
end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
%          PROGRAM FOR A KALKULERE IMMERSJONSENTROPI TIL Cu-BTC          %
%-----%
% Indata                                                                    %
% T1 [K]                                                                    %
% P1 [KPa]                                                                    %
% Utdata                                                                    %
% Himm [KJ/kg adsorbent]                                                    %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Simm] = Simm_CuBTC(T1,p1)
p1=p1/1000; % [MPa]
syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k
q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
phi=-R*T*int(ne/p,p);
k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1 - T/T0));
n = 1/(1/n0 + alfa * (1 - T0/T));
phi = -(R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n) + 1))/(1000); % basert på utregningen over
Simm=-diff(phi,T);
a(1)=13.28661107;
a(2)=13.66671544;
a(3)=3485.291712;
a(4)=1.612824008;
a(5)=0.486050748;
a(6)=0.710774622;
Simm=subs(Simm,M,2.016);
Simm=subs(Simm,R,8.314);
Simm=subs(Simm,cmus0,a(1));
Simm=subs(Simm,k0,a(2));
Simm=subs(Simm,Ea,a(3));
Simm=subs(Simm,n0,a(4));
Simm=subs(Simm,alfa,a(5));
Simm=subs(Simm,deltaT0,a(6));
Simm=subs(Simm,T0,77);
Simm=subs(subs(Simm,T,T1),p,p1);
if p1==0
    Simm=0;
End

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
% PROGRAM FOR A KALKULERE IMMERSJONSENTROPI TIL SUPERAKTIVERT KARBON AX-21%
%-----%
% Indata %
% T1 [K] %
% P1 [KPa] %
% Utdata %
% Himm [KJ/kg adsorbent] %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Simm] = Simm_AX21(T1,p1)

p1=p1/1000; % [MPa]

syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k

q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
phi=-R*T*int(ne/p,p);

k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1 - T/T0));
n = 1/(1/n0 + alfa * (1 - T0/T));

phi = - (R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n) + 1))/(1000); % basert på utregningen over

Simm=-diff(phi,T);
a(1)=29.57682301;
a(2)=5.291282845;
a(3)=3093.69013;
a(4)=1.429210833;
a(5)=0.456753074;
a(6)=0.694594136;
Simm=subs(Simm,M,2.016);
Simm=subs(Simm,R,8.314);
Simm=subs(Simm,cmus0,a(1));
Simm=subs(Simm,k0,a(2));
Simm=subs(Simm,Ea,a(3));
Simm=subs(Simm,n0,a(4));
Simm=subs(Simm,alfa,a(5));
Simm=subs(Simm,deltaT0,a(6));
Simm=subs(Simm,T0,77);
Simm=subs(subs(Simm,T,T1),p,p1);
if p1==0
    Simm=0;
end

```

Vedlegg C Matlabfunksjoner for utregning av eksergi i adsorpsjonsbeholder

```

%-----%
%      PROGRAM FOR A KALKULERE EKSERGI I ADSORPSJONSBEHOLDER      %
%      MED ADSORBENT NORIT R.08                                     %
%-----%
% Indata                                                           %
% T1 [K]                                                           %
% P1 [KPa]                                                         %
% ng [Kmol/kg adsorbent]                                          %
% nee [Kmol/kg adsorbent]                                         %
% Utdata                                                           %
% Eksergi [KJ]                                                    %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Exa] = Ex_NORIT(T1,p1,ng,nee)

% Beholder og adsorbent data
e=0.41;           % Porøsitet til Norit [-]
rhoa=400;        % Tetthet adsorbent Norit[kg/m3]
v=9.853*10^-3;   % Volum innvedig i beholder [m3]
va=(1-e)*v;     % Volum adsorbent [m3]
ma=va*rhoa;     % Masse adsorbent i beholder [kg]
Cph=13.8*2.016; % Varmekapasitet H2 [kJ/kmol K]
Csa=0.475;      % Varmekapasitet adsorbent[kJ/(kg*K)]
Tenv=298;       % Omgivelsestemperatur [K]
penv=101;       % Omgivelsestrykk [kPa]
ech=236100;     % Kjemisk eksergi H2 [kJ/kmol]
R=8.314;        % Gasskonstant [kJ/(kmol*K)]

% Adsorbat data
ntot=ng+nee;     % [Kmol/kg adsorbent]
nefin=1.2116e-004; % [Kmol/kg adsorbent]

% Eksergiutregning
h2a=zeros(10,1);
h2a(1)=ntot*(Cph-R)*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i H2 grunnet oppvarming
h2a(2)=Csa*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(4)=Himm_NORIT(T1,p1)+nee*R*T1-Himm_NORIT(Tenv,penv)-nefin*R*Tenv; % [kJ/kg adsorbent]
h2a(5)=ng*R*(penv*T1/p1-Tenv)+R*Tenv*(nefin-nee); % [kJ/kg adsorbent] Volumendring grunnet oppvarming
if p1==0
    h2a(5)=R*Tenv*(nefin-nee);
end
h2a(6)=-Tenv*ntot*(Cph*log(T1/Tenv)-R*log(p1/penv)); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for H2 grunnet oppvarming
h2a(7)=-Tenv*Csa*log(T1/Tenv); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(9)=-Tenv*(Simm_NORIT(T1,p1)-Simm_NORIT(Tenv,penv)); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring grunnet immersjon
h2a(10)=ntot*ech; % [kJ/kg adsorbent] Eksergiendring fra kjemisk eksergi til H2

h2a=h2a*ma; % [kJ]
Exa=sum(h2a,1); % [kJ]

```



```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
%      PROGRAM FOR A KALKULERE EKSERGI I ADSORPSJONSBEHOLDER      %
%      MED ADSORBENT Cu-BTC                                          %
%-----%
% Indata                                                            %
% T1 [K]                                                            %
% P1 [KPa]                                                          %
% ng [Kmol/kg adsorbent]                                           %
% nee [Kmol/kg adsorbent]                                          %
% Utdata                                                            %
% Eksergi [KJ]                                                      %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [Exa] = Ex_CuBTC(T1,p1,ng,nee)

% Beholder og adsorbent data
e=0.37;                    % Porøsitet til Norit [-]
rhoa=485;                  % Tetthet adsorbent Norit[kg/m3]
v=9.853*10^-3;            % Volum innvedig i beholder [m3]
va=(1-e)*v;               % Volum adsorbent [m3]
ma=va*rhoa;                % Masse adsorbent i beholder [kg]
Cph=13.8*2.016;           % Varmekapasitet H2 [kJ/kmol K]
Csa=0.55;                  % Varmekapasitet adsorbent[kJ/(kg*K)]
Tenv=298;                  % Omgivelsestemperatur [K]
penv=101;                  % Omgivelsestrykk [kPa]
ech=236100;                % Kjemisk eksergi H2 [kJ/kmol]
R=8.314;                   % Gasskonstant [kJ/(kmol*K)]

% Adsorbat data
ntot=ng+nee;               % [Kmol/kg adsorbent]
nefin=1.2116e-004;        % [Kmol/kg adsorbent]

% Eksergiutregning
h2a=zeros(10,1);
h2a(1)=ntot*(Cph-R)*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i H2 grunnet oppvarming
h2a(2)=Csa*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(4)=Himm_CuBTC(T1,p1)+nee*R*T1-Himm_CuBTC(Tenv,penv)-nefin*R*Tenv; % [kJ/kg adsorbent]
h2a(5)=ng*R*(penv*T1/p1-Tenv)+R*Tenv*(nefin-nee); % [kJ/kg adsorbent] Volumendring grunnet oppvarming
if p1==0
    h2a(5)=R*Tenv*(nefin-nee);
end
h2a(6)=-Tenv*ntot*(Cph*log(T1/Tenv)-R*log(p1/penv)); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for H2 grunnet oppvarming
h2a(7)=-Tenv*Csa*log(T1/Tenv); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(9)=-Tenv*(Simm_CuBTC(T1,p1)-Simm_CuBTC(Tenv,penv)); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring grunnet immersjon
h2a(10)=ntot*ech; % [kJ/kg adsorbent] Eksergiendring fra kjemisk eksergi til H2

h2a=h2a*ma; % [kJ]
Exa=sum(h2a,1); % [kJ]

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----%
%      PROGRAM FOR A KALKULERE EKSERGI I ADSORPSJONSBEHOLDER      %
%      MED ADSORBENT AX-21                                          %
%-----%
% Indata                                                            %
% T1      [K]                                                       %
% P1      [KPa]                                                     %
% ng      [Kmol/kg adsorbent]                                       %
% nee     [Kmol/kg adsorbent]                                       %
% Utdata                                                            %
% Eksergi [KJ]                                                       %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

function [Exa] = Ex_AX21(T1,p1,ng,nee)
% Beholder og adsorbent data
msa=110; % masse (solid) adsorbent i beholder [kg]
ma=14;   % masse aluminium i beholder [kg]
mk=6;   % masse karbonfiber i beholder [kg]
Csa=0.39; % Spesifik varmekapasitet til adsorbent [kJ/(kg*K)]
Ca=0.815; % Spesifik varmekapasitet til aluminium [kJ/(kg*K)]
Ck=0.39; % Spesifik varmekapasitet til karbonfiber [kJ/(kg*K)]
% Adsorbat data
Cph=27.8208; % Spesifik varmekapasitet til hydrogen [kJ/kmol*K]
ech=236100; % Kjemisk eksergi til hydrogen [kJ/kmol]
ntot=ng+nee; % [Kmol/kg adsorbent]
nefin=1.2116e-004; % [Kmol/kg adsorbent]
% Konstanter
Tenv=298; % Omgivelsestemperatur [K]
penv=101; % Omgivelsestrykk [kPa]
R=8.314; % [kJ/(kmol*K)]
% Eksergiutregning
h2a=zeros(10,1);
h2a(1)=ntot*(Cph-R)*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i H2
grunnet oppvarming
h2a(2)=Csa*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i
adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(3)=ma*Ca*(T1-Tenv)/msa; % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i
aluminium grunnet oppvarming
h2a(4)=mk*Ck*(T1-Tenv)/msa; % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i
karbonfiber grunnet oppvarming
h2a(5)=Himm_AX21(T1,p1)+nee*R*T1-Himm_AX21(Tenv,penv)-nefin*R*Tenv; % [kJ/kg adsorbent]
h2a(6)=ng*R*(penv*T1/p1-Tenv)+R*Tenv*(nefin-nee); % [kJ/kg adsorbent] Volumendring
grunnet oppvarming
if p1==0
    h2a(6)=R*Tenv*(nefin-nee);
end
h2a(7)=-Tenv*ntot*(Cph*log(T1/Tenv)-R*log(p1/penv)); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring
for H2 grunnet oppvarming
h2a(8)=-Tenv*Csa*log(T1/Tenv); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for
adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(9)=-Tenv*ma*Ca*log(T1/Tenv)/msa; % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for
adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(10)=-Tenv*mk*Ck*log(T1/Tenv)/msa; % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for
adsorbenten grunnet oppvarming
h2a(11)=-Tenv*(Simm_AX21(T1,p1)-Simm_AX21(Tenv,penv)); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring
grunnet immersjon
h2a(12)=ntot*ech; % [kJ/kg adsorbent] Eksergiendring fra kjemisk eksergi til H2

h2a=h2a*msa; % [kJ]
Exa=sum(h2a,1); % [kJ]

```

Vedlegg D Matlabkode for utregning av eksergi i ALS og KLS

```
%------%
% Eksergi i adsorpsjonsbeholder med adsorbent Cu-BTC                               %
%------%
% Finner formelen for Himm og Simm                                               %
%------%

syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k

q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
phi=-R*T*int(ne/p,p);

k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1 - T/T0));
n = 1/(1/n0 + alfa * (1 - T0/T));

phi = - (R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n) + 1))/(1000); % basert på utregningen over

Simm=-diff(phi,T);
Himm=-T^2*diff((phi/T),T);

a(1)=13.28661107;
a(2)=13.66671544;
a(3)=3485.291712;
a(4)=1.612824008;
a(5)=0.486050748;
a(6)=0.710774622;

Himm=subs(Himm,M,2.016);
Himm=subs(Himm,R,8.314);
Himm=subs(Himm,cmus0,a(1));
Himm=subs(Himm,k0,a(2));
Himm=subs(Himm,Ea,a(3));
Himm=subs(Himm,n0,a(4));
Himm=subs(Himm,alfa,a(5));
Himm=subs(Himm,deltaT0,a(6));
Himm=subs(Himm,T0,77);

Simm=subs(Simm,M,2.016);
```

```

Simm=subs(Simm,R,8.314);
Simm=subs(Simm,cmus0,a(1));
Simm=subs(Simm,k0,a(2));
Simm=subs(Simm,Ea,a(3));
Simm=subs(Simm,n0,a(4));
Simm=subs(Simm,alfa,a(5));
Simm=subs(Simm,deltaT0,a(6));
Simm=subs(Simm,T0,77);
%-----
% Beholder og adsorbent input

% Variabler
p1=[0, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750,
2000];
T1=77; % K
e=0.41; % Norit
e2=0.33;
rhoa=400; % tetthet adsorbent[kg/m3] - norit
rhom=8238; % tetthet rustfritt stål AISI 316 [kg/m3]

v=9.853*10^-3; % [m3]
vm=3.845*10^-3; % volum til metallet i beholder [m3]
va=(1-e)*v; % volum adsorbent [m3]
vvoid=e*v+va*e2; % volum void [m3]

% Konstanter
M=2.016; % [kg/kmol]
mb=vm*rhom; % Masse meltall i beholder [kg]
ma=va*rhoa; % masse adsorbent i beholder [kg]
Cph=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
Csa=0.55; % [kJ/(kg*K)] prøver med konstant Cs først!!
Csb=0.468*mb/ma; % [kJ/(kg*K)] pr kg adsorbent. prøver med konstant Cs først!! %
Tenv=298; % 15 C
penv=101; % [kPa]
ech=236100; % [kJ/kmol]
R=8.314; % [kJ/(kmol*K)]

h2a=zeros(10,15);
ne=zeros(1,15);
ng=zeros(1,15);
ntot=zeros(1,15);
nefin=zeros(1,15);

for i=1:15

ng(i)=p1(i)*vvoid/(R*T1)/ma; % [Kmol/kg adsorbent]
ne(i)=sipnorit(T1,p1(i));% [Kmol/kg adsorbent]
ntot(i)=ng(i)+ne(i); % [Kmol/kg adsorbent]
nefin(i)=0.18/(2000*100*M)*p1(i); % [Kmol/kg adsorbent]

h2a(1,i)=ntot(i)*(Cph-R)*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i H2 grunnet
oppvarming
h2a(2,i)=Csa*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i adsorbenten grunnet
oppvarming
h2a(3,i)=Csb*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i beholderens materiale
grunnet oppvarming
h2a(4,i)=subs(subs(Himm,T,T1),p,p1(i)/1000)+ne(i)*R*T1-
subs(subs(Himm,T,Tenv),p,penv/1000)-nefin(i)*R*Tenv; % [kJ/kg adsorbent]

```

```

h2a(5,i)=ng(i)*R*(penv*T1/p1(i)-Tenv)+R*Tenv*(nefin(i)-ne(i)); % [kJ/kg adsorbent]
Volumendring grunnet oppvarming
h2a(6,i)=-Tenv*ntot(i)*(Cph*log(T1/Tenv)-R*log(p1(i)/penv)); % [kJ/kg adsorbent]
entropiendring for H2 grunnet oppvarming
h2a(7,i)=-Tenv*Csa*log(T1/Tenv); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for adsorbenten
grunnet oppvarming
h2a(8,i)=-Tenv*Csb*log(T1/Tenv); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for beholderens
materiale grunnet oppvarming
h2a(9,i)=-Tenv*(subs(subs(Simm,T,T1),p,p1(i)/1000)-subs(subs(Simm,T,Tenv),p,penv/1000));
% [kJ/kg adsorbent] entropiendring grunnet immersjon
h2a(10,i)=ntot(i)*ech; % [kJ/kg adsorbent] Eksergiendring fra kjemisk eksergi til H2

end

h2a=h2a*ma/1000; % [MJ]

Exa=sum(h2a,1); % [MJ]
Exach=Exa./(ntot*ma*ech); % [-]
Exam=Exa./(ma+mb+ma*M*ntot); % [MJ/kg]

Exav=Exa./(v); % [MJ/m3]

%-----
% komprimert gass analyse

h2k=zeros(10,15);

for i=1:15

ng(i)=v*p1(i)/(R*T1); % [kmol]

h2k(1,i)=ng(i)*Cph*(T1-Tenv)-ng(i)*R*(T1-Tenv); % [kJ] indre energiendring i H2 grunnet
oppvarming
h2k(3,i)=Csb*ma*(T1-Tenv); % [kJ] indre energiendring i beholderens materiale grunnet
oppvarming
h2k(5,i)=ng(i)*R*(penv*T1/p1(i)-Tenv); % [kJ] Volumendring grunnet oppvarming
h2k(6,i)=-Tenv*ng(i)*Cph*log(T1/Tenv); % [kJ] entropiendring for H2 grunnet oppvarming
h2k(8,i)=-Tenv*Csb*ma*log(T1/Tenv); % [kJ] entropiendring for beholderens materiale
grunnet oppvarming
h2k(10,i)=ng(i)*ech; % [kJ] Eksergiendring fra kjemisk eksergi til H2

end

h2k=h2k/1000; % [MJ]

Exk=sum(h2k,1); % [MJ]
Exkch=Exk./(ng*ech); % [-]
Exkm=Exk./(mb+M*ng); % [MJ/kg]
Exkv=Exk./(v); % [MJ/m3]

```

```

%-----%
% Eksergi i adsorpsjonsbeholder med adsorbent NORIT R0.8 %
%-----%
% Finner formelen for Himm og Simm %
%-----%
syms T
syms T0
syms deltaT0
syms p
syms n
syms n0
syms alfa
syms e;
syms B;
syms Ea;
syms R;
syms k0;
syms M
syms cmus
syms cmus0
syms k

q=cmus*(k*p)^(1/n)/(1+(k*p)^(1/n));
ne=q/(1000*M);
phi=-R*T*int(ne/p,p);

k=k0*exp(Ea/(R*T)-Ea/(R*T0));
cmus=cmus0*exp(deltaT0*(1-T/T0));
n=1/(1/n0+alfa*(1-T0/T));

phi=-R*T*cmus*n*log((k*p)^(1/n)+1)/(1000); % basert på utregningen over

Simm=-diff(phi,T);
Himm=-T^2*diff((phi/T),T);
a(1)=15.35942037;
a(2)=12.89074434;
a(3)=3024.137773;
a(4)=1.223917594;
a(5)=0.197053678;
a(6)=0.584992676;

Himm=subs(Himm,M,2.016);
Himm=subs(Himm,R,8.314);
Himm=subs(Himm,cmus0,a(1));
Himm=subs(Himm,k0,a(2));
Himm=subs(Himm,Ea,a(3));
Himm=subs(Himm,n0,a(4));
Himm=subs(Himm,alfa,a(5));
Himm=subs(Himm,deltaT0,a(6));
Himm=subs(Himm,T0,77);

Simm=subs(Simm,M,2.016);
Simm=subs(Simm,R,8.314);
Simm=subs(Simm,cmus0,a(1));
Simm=subs(Simm,k0,a(2));
Simm=subs(Simm,Ea,a(3));
Simm=subs(Simm,n0,a(4));
Simm=subs(Simm,alfa,a(5));
Simm=subs(Simm,deltaT0,a(6));
Simm=subs(Simm,T0,77);
%-----%

```

```

% Beholder og adsorbent input

% Variabler
p1=[0, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750,
2000];
T1=97; % K
e=0.41; % Norit
e2=0.4; % Norit
rhoa=400; % tetthet adsorbent[kg/m3] - norit
rhom=8238; % tetthet rustfritt stål AISI 316 [kg/m3]

v=9.853*10^-3; % [m3]
vm=3.845*10^-3; % volum til metallet i beholder [m3]
va=(1-e)*v; % volum adsorbent [m3]
vvoid=e*v+va*e2; % volum void [m3]
% Konstanter
M=2.016; % [kg/kmol]
mb=vm*rhom; % Masse meltall i beholder [kg]
ma=va*rhoa; % masse adsorbent i beholder [kg]
Cph=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
Csa=0.475; % [kJ/(kg*K)] prøver med konstant Cs først!!
Csb=0.468*mb/ma; % [kJ/(kg*K)] pr kg adsorbent. prøver med konstant Cs først!! %
Tenv=298; % 15 C
penv=101; % [kPa]
ech=236100; % [kJ/kmol]
R=8.314; % [kJ/(kmol*K)]

h2a=zeros(10,15);
ne=zeros(1,15);
ng=zeros(1,15);
ngk=zeros(1,15);
ntot=zeros(1,15);
nefin=zeros(1,15);

for i=1:15

ng(i)=p1(i)*vvoid/(R*T1)/ma; % [Kmol/kg adsorbent]
ne(i)=sipnorit(T1,p1(i)); % [Kmol/kg adsorbent]
ntot(i)=ng(i)+ne(i); % [Kmol/kg adsorbent]
nefin(i)=0.18/(2000*100*M)*p1(i); % [Kmol/kg adsorbent]

h2a(1,i)=ntot(i)*(Cph-R)*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i H2 grunnet
oppvarming
h2a(2,i)=Csa*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i adsorbenten grunnet
oppvarming
h2a(3,i)=Csb*(T1-Tenv); % [kJ/kg adsorbent] indre energiendring i beholderens materiale
grunnet oppvarming
h2a(4,i)=subs(subs(Himm,T,T1),p,p1(i)/1000)+ne(i)*R*T1-
subs(subs(Himm,T,Tenv),p,penv/1000)-nefin(i)*R*Tenv; % [kJ/kg adsorbent]
h2a(5,i)=ng(i)*R*(penv*T1/p1(i)-Tenv)+R*Tenv*(nefin(i)-ne(i)); % [kJ/kg adsorbent]
Volumendring grunnet oppvarming
h2a(6,i)=-Tenv*ntot(i)*(Cph*log(T1/Tenv)-R*log(p1(i)/penv)); % [kJ/kg adsorbent]
entropiendring for H2 grunnet oppvarming
h2a(7,i)=-Tenv*Csa*log(T1/Tenv); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for adsorbenten
grunnet oppvarming
h2a(8,i)=-Tenv*Csb*log(T1/Tenv); % [kJ/kg adsorbent] entropiendring for beholderens
materiale grunnet oppvarming

```

```

h2a(9,i)=-Tenv*(subs(subs(Simm,T,T1),p,p1(i)/1000)-subs(subs(Simm,T,Tenv),p,penv/1000));
% [kJ/kg adsorbent] entropiendring grunnet immersjon
h2a(10,i)=ntot(i)*ech; % [kJ/kg adsorbent] Eksergiendring fra kjemisk eksergi til H2

end

h2a=h2a*ma/1000; % [MJ]

Exa=sum(h2a,1); % [MJ]
Exach=Exa./(ntot*ma*ech); % [-]
Exam=Exa./(ma+mb+ma*M*ntot); % [MJ/kg]

Exav=Exa./(v); % [MJ/m3]

%-----
% komprimert gass analyse

h2k=zeros(10,15);

for i=1:15

ngk(i)=v*p1(i)/(R*T1); % [kmol]

h2k(1,i)=ngk(i)*Cph*(T1-Tenv)-ngk(i)*R*(T1-Tenv); % [kJ] indre energiendring i H2 grunnet
oppvarming
h2k(3,i)=Csb*ma*(T1-Tenv); % [kJ] indre energiendring i beholderens materiale grunnet
oppvarming
h2k(5,i)=ngk(i)*R*(penv*T1/p1(i)-Tenv); % [kJ] Volumendring grunnet oppvarming
h2k(6,i)=-Tenv*ngk(i)*Cph*log(T1/Tenv); % [kJ] entropiendring for H2 grunnet oppvarming
h2k(8,i)=-Tenv*Csb*ma*log(T1/Tenv); % [kJ] entropiendring for beholderens materiale
grunnet oppvarming
h2k(10,i)=ngk(i)*ech; % [kJ] Eksergiendring fra kjemisk eksergi til H2

end

h2k=h2k/1000; % [MJ]

Exk=sum(h2k,1); % [MJ]
Exkch=Exk./(ngk*ech); % [-]
Exkm=Exk./(mb+M*ngk); % [MJ/kg]
Exkv=Exk./(v); % [MJ/m3]

```


Vedlegg E Matlabkoder for transient eksergialyse ved fylling og tapping av ALS og KLS

```
%-----%
% Transient eksergialyse ved fylling (komprimert h2) %
%-----%
% Inndata:
v=9.853*10^-3; % [m3]
cp=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
R=8.314; % [kJ/kmol K]

Tenv=298;
penv=101;

Tm=298;
pm=4000;

T1=298;
p1=250;

T2=77;
p2=2000;

ng1=(p1*v/(R*T1));
ng2=(p2*v/(R*T2));

ech=236100; % [kJ/kmol]
ExN2L=21919; % [kJ/kmol]
ExN2g=5890; % [kJ/kmol]
hfgN2=5588.8; % [kJ/kmol]

Ex1=ng1*((cp-R)*(T1-Tenv)+R*(penv*T1/p1-Tenv)-Tenv*(cp*log(T1/Tenv)-R*log(p1/penv))+ech);
Ex2=ng2*((cp-R)*(T2-Tenv)+R*(penv*T2/p2-Tenv)-Tenv*(cp*log(T2/Tenv)-R*log(p2/penv))+ech);
exf=cp*(Tm-Tenv)-Tenv*(cp*log(Tm/Tenv)-R*log(pm/penv));
Q=ng2*(cp*(T2-Tm)-R*T2)-ng1*(cp*(T1-Tm)-R*T1);

Tb=77;

nN2=-Q/hfgN2;
Exd=Ex1-Ex2+Q*(1-Tenv/Tb)+(ng2-ng1)*(exf+ech);
Eksergi_i_tanken_ved_fyllestart=Ex1/(ech*ng2)*100
Kjemisk_eksergi_ved_fyllestart=ng1/ng2*100
Stromningseksergi_inn_ventil=(ng2-ng1)*(exf+ech)/(ech*ng2)*100
Kjemiskeksergi_inn_ventil=(ng2-ng1)/(ng2)*100
ExN2tap=nN2*ExN2g;
Eksergitap_fra_nitrogengassavkok=ExN2tap/(ech*ng2)*100
Total_eksergidestruksjon=Exd/(ech*ng2)*100
Exdp=Exd/(ech*ng2);
Eksergioverforing_ved_varmeovergang=Q*(1-Tenv/Tb)/(ech*ng2)*100
put=(p1+p2)/2;
Exvd=(ng2-ng1)*Tenv*R*log(pm/put);
Exvdp=Exvd/(ech*ng2);
Ekserginedbrytning_i_ventil=Exvdp*100
Ekserginedbrytning_ved_varmeovergang=(Exdp-Exvdp)*100
Eksergi_i_tanken_ved_fylleslutt=Ex2/(ech*ng2)*100
Kjemisk_eksergi_ved_fylleslutt=ng2/ng2*100
```

```

%-----%
% Transient eksergialyse ved tapping av komprimert hydrogen beholder %
%-----%

% Indata:
Tenv=298;
penv=101;
Tut=298;
put=250;
T1=77;
p1=2000;
T2=298;
p2=250;
cp=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
R=8.314; % [kJ/kmol K]
e=0.41; % Norit
e2=0.4; % Norit
rhoa=400; % tetthet adsorbent[kg/m3] - norit
rhom=8238; % tetthet rustfritt stål AISI 316 [kg/m3]
v=9.853*10^-3; % [m3]
vm=3.845*10^-3; % volum til metallet i beholder [m3]
va=(1-e)*v; % volum adsorbent [m3]
vvoid=e*v+va*e2; % volum void [m3]
ma=2.325; % NORIT [kg]
ca=0.15; % [kJ/(kg*K)]
ng1=(p1*v/(R*T1));
hfgN2=5588.8; % [kJ/kmol]
ng2=p2*v/(R*T2); % [Kmol/kg adsorbent]
nut=ng1-ng2;
ech=236100; % [kJ/kmol]
ExN2=21113; % [kJ/kmol]
Tb=(T1+T2)/2;
Ex1=ng1*((cp-R)*(T1-Tenv)+R*(penv*T1/p1-T1)-Tenv*(cp*log(T1/Tenv)-R*log(p1/penv))+ech);
Ex2=ng2*((cp-R)*(T2-Tenv)+R*(penv*T2/p2-T2)-Tenv*(cp*log(T2/Tenv)-R*log(p2/penv))+ech);
exf=cp*(Tut-Tenv)-Tenv*(cp*log(Tut/Tenv)-R*log(put/penv));
Q=ng2*(cp*(T2-Tut)-R*T2)-ng1*(cp*(T1-Tut)-R*T1);
Exd=Ex1-Ex2+Q*(1-Tenv/Tb)-nut*(exf+ech);
Exdp=Exd/(ech*ng1);
pb=(p1+p2)/2;
Exvd=(ng1-ng2)*Tenv*R*log(pb/put);
Exvdp=Exvd/(ech*ng1);
Exqdp=Exdp-Exvdp;
Exut=nut*(exf+ech)/(ech*ng1);
Exigjen=Ex2/(ech*ng1);
Exlp=Ex1/(ech*ng1);
Exq=Q*(1-Tenv/Tb);
Total_eksergidestruksjon=Exdp*100
pinn=(p1+p2)/2;
Exvd=nut*Tenv*R*log(pinn/put);
Exvdp=Exvd/(ech*ng1);
Ekserginedbrytning_i_ventil=Exvdp*100
Ekserginedbrytning_ved_varmeovergang=(Exdp-Exvdp)*100
Eksegioverforing_ved_varmeovergang=Exq/(ech*ng1)*100
Eksergi_i_tanken_ved_tappestart=Ex1/(ech*ng1)*100
Kjemiskeksergi_i_tanken_ved_tappestart=ng1*ech/(ech*ng1)*100
Eksergi_til_reaksjonscelle=nut*(exf+ech)/(ech*ng1)*100
Kjemiskeksergi_til_reaksjonscelle=nut*(ech)/(ech*ng1)*100
Eksergi_i_tanken_ved_tappeslutt=Ex2/(ech*ng1)*100
Kjemiskeksergi_i_tanken_ved_tappeslutt=ng2*ech/(ech*ng1)*100

```

```

%-----%
% Transient eksergialyse ved fylling av NORIT adsorpsjonsbeholder %
%-----%
% Indata:

Tenv=298;
penv=101;
Tm=298;
pm=4000;
T1=298;
nel=2.7391e-004; %%% put in verdier fra tappeslutt
ng1=2.7624e-004; %%%
e=0.41; % Norit
e2=0.4; % Norit
rhoa=400; % tetthet adsorbent[kg/m3] - norit
rhom=8238; % tetthet rustfritt stål AISI 316 [kg/m3]
v=9.853*10^-3; % [m3]
vm=3.845*10^-3; % volum til metallet i beholder [m3]
va=(1-e)*v; % volum adsorbent [m3]
vvoid=e*v+va*e2; % volum void [m3]
ma=2.325; % NORIT [kg]
cp=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
csa=0.475; % Norit [kJ/kg K]
R=8.314; % [kJ/kmol K]
p1=ma*ng1*R*T1/vvoid;
ntot1=(nel+ng1);
T2=77;
p2=2000;
ne2=sipnorit(T2,p2); % [kmol/kg adsorbent]
ng2=(p2*vvoid/(R*T2))/ma; % [kmol/kg adsorbent]
ntot2=(ne2+ng2);
ech=236100; % [kJ/kmol]
ExN2L=21919; % [kJ/kmol]
ExN2g=5890; % [kJ/kmol]
hfgN2=5588.8; % [kJ/kmol]
Tb=77;
Ex1=Ex_NORIT(T1,p1,ng1,nel); % [KJ]
Ex2=Ex_NORIT(T2,p2,ng2,ne2); % [KJ]
exf=cp*(Tm-Tenv)-Tenv*(cp*log(Tm/Tenv)-R*log(pm/penv)); % [kJ/kmol]
Q=ma*(ntot2*(cp*(T2-Tm)-R*T2)+ne2*R*T2+Himm_NORIT(T2,p2)-ntot1*(cp*(T1-Tm)-R*T1)-
nel*R*T1-Himm_NORIT(T1,p1)+csa*(T2-T1)); % [kJ]
nN2=-Q/hfgN2;
Exd=Ex1-Ex2+Q*(1-Tenv/Tb)+ma*(ntot2-ntot1)*(exf+ech);
ExN2tap=nN2*ExN2g;
Exdp=Exd/(ech*ma*ntot2);
put=(p1+p2)/2;
Exvd=ma*(ntot2-ntot1)*Tenv*R*log(pm/put);
Exvdp=Exvd/(ech*ma*ntot2);

% Skriver ut resultatene
Eksergi_i_tanken_ved_fyllestart=Ex1/(ech*ma*ntot2)*100
Kjemisk_eksergi_ved_fyllestart=ntot1/ntot2*100
Stromningseksergi_inn_ventil=ma*(ntot2-ntot1)*(exf+ech)/(ech*ma*ntot2)*100
Kjemiskeksergi_inn_ventil=(ntot2-ntot1)/ntot2*100
Eksergitap_fra_nitrogengassavkok=ExN2tap/(ech*ma*ntot2)*100
Total_eksergidestruksjon=Exdp*100
Ekserginedbrytning_i_ventil=Exvdp*100
Ekserginedbrytning_ved_varmeovergang=(Exdp-Exvdp)*100
Eksergioverforing_ved_varmeovergang=Q*(1-Tenv/77)/(ech*ma*ntot2)*100
Eksergi_i_tanken_ved_fylleslutt=Ex2/(ech*ma*ntot2)*100
Kjemisk_eksergi_ved_fylleslutt=ntot2/ntot2*100

```

```

%-----%
% Transient eksergialyse ved tapping fra NORIT adsorpsjonsbeholder %
%-----%
% Indata:

Tenv=298;
penv=101;
Tut=298;
put=250;
T1=77;
p1=2000;
T2=298;
p2=250;
e=0.41; % Norit
e2=0.4; % Norit
rhoa=400; % tetthet adsorbent[kg/m3] - norit
rhom=8238; % tetthet rustfritt stål AISI 316 [kg/m3]
v=9.853*10^-3; % [m3]
vm=3.845*10^-3; % volum til metallet i beholder [m3]
va=(1-e)*v; % volum adsorbent [m3]
vvoid=e*v+va*e2; % volum void [m3]
ma=2.325; % NORIT [kg]
ca=0.475; % [kJ/(kg*K)]
ech=236100; % [kJ/kmol]
ExN2=21113; % [kJ/kmol]
cp=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
R=8.314; % [kJ/kmol K]
hfgN2=5588.8; % [kJ/kmol]
nel=sipnorit(T1,p1); % [kmol/kg adsorbent]
ng1=(p1*vvoid/(R*T1))/ma; % [Kmol/kg adsorbent]
ne2=sipnorit(T2,p2); % [kmol/kg adsorbent]
ng2=p2*vvoid/(R*T2)/ma; % [Kmol/kg adsorbent]
ntot2=(ne2+ng2); % [Kmol/kg adsorbent]
ntot1=(nel+ng1); % [Kmol/kg adsorbent]
nut=ntot1-ntot2; % [Kmol/kg adsorbent]
Ex1=Ex_NORIT(T1,p1,ng1,nel);
Ex2=Ex_NORIT(T2,p2,ng2,ne2);
exf=cp*(Tut-Tenv)-Tenv*(cp*log(Tut/Tenv)-R*log(put/penv));
Q=ma*(ntot2*(cp*(T2-Tut)-R*T2)+ne2*R*T2+Himm_NORIT(T2,p2)-ntot1*(cp*(T1-Tut)-R*T1)-
nel*R*T1-Himm_NORIT(T1,p1)+ca*(T2-T1)); % [kJ]
Tb=(T1+T2)/2;
Exq=Q*(1-Tenv/Tb);
Exd=Ex1-Ex2-nut*ma*(exf+ech)+Q*(1-Tenv/Tb);
Exdp=Exd/(ech*ma*ntot1);
pinn=(p1+p2)/2;
Exvd=ma*nut*Tenv*R*log(pinn/put);
Exvdp=Exvd/(ech*ma*ntot1);

% Skriver ut resultatene
Eksergi_i_tanken_ved_tappestart=Ex1/(ech*ma*ntot1)*100
Kjemiskeksergi_i_tanken_ved_tappestart=ntot1*ma*ech/(ech*ma*ntot1)*100
Total_eksergidestruksjon=Exdp*100
Ekserginedbrytning_i_ventil=Exvdp*100
Ekserginedbrytning_fra_temperaturgradienter=(Exdp-Exvdp)*100
Eksergioverforing_ved_varmeoverforing=Exq/(ech*ma*ntot1)*100
Eksergi_til_reaksjonscelle=ma*nut*(exf+ech)/(ech*ma*ntot1)*100
Kjemiskeksergi_til_reaksjonscelle=ma*nut*(ech)/(ech*ma*ntot1)*100
Eksergi_i_tanken_ved_tappeslutt=Ex2/(ech*ma*ntot1)*100
Kjemiskeksergi_i_tanken_ved_tappeslutt=ntot2*ma*ech/(ech*ma*ntot1)*100
ne2*ma
ng2*ma

```

```

%-----%
% Transient eksergialanalyse ved fylling av NORIT adsorpsjonsbeholder %
% Basert på eksperimentelle data fra Aleksic (2010) %
%-----%
% Inndata:
e=0.41; % Norit
e2=0.4; % Norit
rhoa=400; % tetthet adsorbent[kg/m3] - norit
rhom=8238; % tetthet rustfritt stål AISI 316 [kg/m3]
v=9.853*10^-3; % [m3]
vm=3.845*10^-3; % volum til metallet i beholder [m3]
va=(1-e)*v; % volum adsorbent [m3]
vvoid=e*v+va*e2; % volum void [m3]
ma=2.325; % NORIT [kg]
ca=0.475; % [kJ/(kg*K)]
cp=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
R=8.314; % [kJ/kmol K]
Tenv=298;
penv=101;
Tm=298;
pm=4000;
Tb=77;
T1=80;
p1=250;
nel=sipnorit(T1,p1); % [kmol/kg adsorbent]
ng1=(p1*vvoid/(R*T1))/ma; % [kmol/kg adsorbent]
ntot1=(nel+ng1);
T2=101;
p2=2000;
ne2=nel+5.7/(2016*ma); % [kmol/kg adsorbent]
ng2=ng1+31.9/(2016*ma); % [kmol/kg adsorbent]
ntot2=(ne2+ng2);
ech=236100; % [kJ/kmol]
ExN2L=21919; % [kJ/kmol]
ExN2g=5890; % [kJ/kmol]
hfgN2=5588.8; % [kJ/kmol]
Ex1=Ex_NORIT(T1,p1,ng1,nel); % [KJ]
Ex2=Ex_NORIT(T2,p2,ng2,ne2); % [KJ]
exf=cp*(Tm-Tenv)-Tenv*(cp*log(Tm/Tenv)-R*log(pm/penv)); % [kJ/kmol]
Q=ma*(ntot2*(cp*(T2-Tm)-R*T2)+ne2*R*T2+Himm_NORIT(T2,p2)-ntot1*(cp*(T1-Tm)-R*T1)-
nel*R*T1-Himm_NORIT(T1,p1)+ca*(T2-T1)); % [kJ]
nN2=-Q/hfgN2;
Exd=Ex1-Ex2+Q*(1-Tenv/Tb)+ma*(ntot2-ntot1)*(exf+ech);
ntotideell=0.0533/ma; % Dette er ntot ved ideelt tilfelle
ExN2tap=nN2*ExN2g;
Exdp=Exd/(ech*ma*ntotideell);
put=(p1+p2)/2;
Exvd=ma*(ntot2-ntot1)*Tenv*R*log(pm/put);
Exvdp=Exvd/(ech*ma*ntotideell);
% Skriver ut resultatene
Eksergi_i_tanken_ved_fyllestart=Ex1/(ech*ma*ntotideell)*100
Kjemisk_eksergi_ved_fyllestart=ntot1/ntotideell*100
Stromningseksergi_inn_ventil=ma*(ntot2-ntot1)*(exf+ech)/(ech*ma*ntotideell)*100
Kjemiskeksergi_inn_ventil=(ntot2-ntot1)/ntotideell*100
Total_eksergidestruksjon=Exdp*100
Ekserginedbrytning_i_ventil=Exvdp*100
Ekserginedbrytning_ved_varmeovergang=(Exdp-Exvdp)*100
Eksergioverforing_ved_varmeovergang=Q*(1-Tenv/Tb)/(ech*ma*ntotideell)*100
Eksergitap_fra_nitrogengassavkok=ExN2tap/(ech*ma*ntotideell)*100
Eksergi_i_tanken_ved_fylleslutt=Ex2/(ech*ma*ntotideell)*100
Kjemisk_eksergi_ved_fylleslutt=ntot2/ntotideell*100

```

```

%-----%
% Transient eksergialanalyse ved tapping av NORIT adsorpsjonsbeholder %
% Basert på eksperimentelle data fra Aleksic (2010) %
%-----%
% Indata:

Tenv=298;
penv=101;
Tut=298;
put=250;
T1=82.5;
p1=2000;
T2=68;
p2=250;

e=0.41; % Norit
e2=0.4; % Norit
rhoa=400; % tetthet adsorbent[kg/m3] - norit
rhom=8238; % tetthet rustfritt stål AISI 316 [kg/m3]
v=9.853*10^-3; % [m3]
vm=3.845*10^-3; % volum til metallet i beholder [m3]
va=(1-e)*v; % volum adsorbent [m3]
vvoid=e*v+va*e2; % volum void [m3]
ma=2.325; % NORIT [kg]
ca=0.15; % [kJ/(kg*K)]
ech=236100; % [kJ/kmol]
ExN2=21113; % [kJ/kmol]
cp=13.8*2.016; % h2 [kJ/kmol K]
R=8.314; % [kJ/kmol K]
hfgN2=5588.8; % [kJ/kmol]
ne1=sipnorit(T1,p1); % [kmol/kg adsorbent]
ng1=(p1*vvoid/(R*T1))/ma; % [Kmol/kg adsorbent]
ne2=sipnorit(T2,p2); % [kmol/kg adsorbent]
ng2=p2*vvoid/(R*T2)/ma; % [Kmol/kg adsorbent]
ntot2=(ne2+ng2); % [Kmol/kg adsorbent]
ntot1=(ne1+ng1); % [Kmol/kg adsorbent]
nut=ntot1-ntot2; % [Kmol/kg adsorbent]
Ex1=Ex_NORIT(T1,p1,ng1,ne1);
Ex2=Ex_NORIT(T2,p2,ng2,ne2);
exf=cp*(Tut-Tenv)-Tenv*(cp*log(Tut/Tenv)-R*log(put/penv));
Q=ma*(ntot2*(cp*(T2-Tut)-R*T2)+ne2*R*T2+Himm_NORIT(T2,p2)-ntot1*(cp*(T1-Tut)-R*T1)-
ne1*R*T1-Himm_NORIT(T1,p1)+ca*(T2-T1)); % [kJ]
Tb=(T1+T2)/2;
Exq=Q*(1-Tenv/Tb);
Exd=Ex1-Ex2-nut*ma*(exf+ech)+Q*(1-Tenv/Tb);
Exdp=Exd/(ech*ma*ntot1);
pinn=(p1+p2)/2;
Exvd=ma*nut*Tenv*R*log(pinn/put);
Exvdp=Exvd/(ech*ma*ntot1);
% Skriver ut resultatene
Eksergi_i_tanken_ved_tappestart=Ex1/(ech*ma*ntot1)*100
Kjemiskeksergi_i_tanken_ved_tappestart=ntot1*ma*ech/(ech*ma*ntot1)*100
Total_eksergidestruksjon=Exdp*100
Ekserginedbrytning_i_ventil=Exvdp*100
Ekserginedbrytning_fra_temperaturgradienter=(Exdp-Exvdp)*100
Eksergioverforing_ved_varmeoverforing=Exq/(ech*ma*ntot1)*100
Eksergi_til_reaksjonscelle=ma*nut*(exf+ech)/(ech*ma*ntot1)*100
Kjemiskeksergi_til_reaksjonscelle=ma*nut*(ech)/(ech*ma*ntot1)*100
Eksergi_i_tanken_ved_tappeslutt=Ex2/(ech*ma*ntot1)*100
Kjemiskeksergi_i_tanken_ved_tappeslutt=ntot2*ma*ech/(ech*ma*ntot1)*100
ne2*ma
ng2*ma

```

Vedlegg F Matlabkoder for eksergiutvikling i adsorpsjonsbeholder ved lagring over tid

```
%-----%
% Eksergiutvikling til adsorbent H2 i AX-21, 35 bar og microsphere isolasjon
%-----%

t=[0,          0.226629,  5,          10,          15,          20,
25,          30];
p=[3001.66,    3494.18,    3487.52,    3487.52,    3487.52,    3487.52,
3487.52,    3487.52];
T=[77,        80.3308,    103.281,    127.223,    149.832,    169.776,
187.389,    203.333];
ne=[1.9569295,  1.9116369,  1.4340426,    1.034771825,    0.763199405,
.561676587,    0.438416667,  0.348128472];
ng=[0.5438194,  0.5850446,  0.4329231,    0.350871528,    0.301782242,
0.265048611,  0.240666667,  0.220412698];

msa=110;          % [kg]
vvoid=0.98*10^-3*msa; % [m3]
R=8.314;          % [kJ/kmol*K]
ech=236100;      % Kjemisk eksergi til hydrogen [kJ/kmol]

Extm=zeros(1,length(t));
Exch=zeros(1,length(t));

for i=1:length(t)
    Exch(i)=(ne(i)+ng(i))*ech/1000; % [MJ]
    Extm(i)=(Ex_AX21(T(i),p(i),ng(i)/msa,ne(i)/msa)-Exch(i)*1000)/1000; % [MJ]
end
```

```

%-----%
% Eksergiutvikling til adsorbent H2 i AX-21, 35 bar og MLVSI %
%-----%

t=[ 0,          0.8,          5,          10,          15,          20,
25,          30]; % [dager]
p=[3009.96,          3488.54,          3495.01,          3495.01,          3495.01,          3495.01,
3495.01,          3495.01,          3495.01]; % [kPa]
T=[77,          80.3648,          87.33,          96.2852,          104.577,
112.869,          120.498,          128.458]; % [K]
ne=[1.961056548,          1.891016865,          1.742703373,          1.565550595,          1.392514881,
1.260679563,          1.124722222,          1.017609127]; % [kmol]
ng=[0.523224206,          0.580902778,          0.523224206,          0.473784722,          0.428465774,
0.399626984,          0.366668155,          0.346068452]; % [kmol]

msa=110; % [kg]
vvoid=0.98*10^-3*msa; % [m3]
R=8.314; % [kJ/kmol*K]
ech=236100; % Kjemisk eksergi til hydrogen [kJ/kmol]

Extm=zeros(1,length(t));
Exch=zeros(1,length(t));

for i=1:length(t)
    Exch(i)=(ne(i)+ng(i))*ech/1000; % [MJ]
    Extm(i)=(Ex_AX21(T(i),p(i),ng(i)/msa,ne(i)/msa)-Exch(i)*1000)/1000; % [MJ]
end

```


Referanser

- Aceves, S. M., G. D. Berry, og G. D. Rambach. «Insulated pressure vessels for hydrogen storage on vehicles.» *Hydrogen Energy*, Vol. 23 (7), 583-591, 1998.
- Aleksic, Petar. *Experimental investigation of thermal effects in a hydrogen cryo-adsorption storage system*. Doktoravhandling, Trondheim: Department of Energy and Process Engineering, Faculty of Science and Technology, NTNU, 2010.
- Banerjee, R., K. G. Narayankhedkar, og S. P. Sukhatme. «Exergy analysis of pressure swing adsorption processes for air separation.» *Chemical Engineering Science*, Vol. 45 (2), 467-475, 1990.
- . «Exergy analysis of kinetic pressure swing adsorption processes: comparison of different cycle configurations.» *Chemical Engineering Science*, Vol. 47 (5), 1307-1311, 1992.
- Barbosa, M., A. Rodrigues, og E. Saadjan. «Dynamic of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon.» *Carbon*, Vol. 35 (9), 1259-1270, 1997.
- Bénard, P., og R. Chahine. «Determination of the Adsorption Isotherms of Hydrogen on Activated Carbons above the Critical Temperature of the Adsorbate over Wide Temperature and Pressure Ranges.» *Langmuir*, Vol. 17 (6), 1950-1955, 2001.
- Callen, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed. New York: Wiley, 1985.
- Do, Duong D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Queensland: University of Queensland, 1998.
- EIHP. EIHP. 2012. <http://www.eihp.org/> (funnet februar 2012).
- EoS. *The Encyclopedia of Science*. 2012. <http://www.daviddarling.info/encyclopedia/A/adsorption.html> (funnet juni 2012).
- Ertesvåg, Ivar Ståle, intervjuet av Trond. Berntsen. *Professor ved Institutt for energi- og prosessteknikk* Personlig kommunikasjon [samtale], (2012).
- Gardiner, M. R., og K. Bradley. *A comparison of hydrogen storage technologies: Compressed hydrogen gas, liquid hydrogen and activated carbon*. 14th Annual U.S. Hydrogen Conference, 2003.
- Hynek, Scott, Ware Fuller, og Jeffrey Bentley. «Hydrogen storage by carbon sorption.» *ht. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22 (6), 601-610, 1997.
- Incropera, Frank P., David P. Dewitt, Theodore L. Bergman, og Adrienne S. Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & sons inc., Notre Dame, Indiana, 2007.
- James, Brian D., George N. Baum, Franklin D. Jr. Lomax, C. E. Thomas, og Ira F. Jr. Kuhn. *Comparison of Onboard Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles*. Directed Technologies Report DE-AC02-94CE50389, prepared for Ford Motor Company, 1996.
- Jensen, Stian, og Erling Næss. «Sensitivity analysis of parameters related to the modeling of adsorption-type hydrogen storage tanks.» *Heat Transfer Research*, Vol. 40, 143-164, 2009.

- Kearns, David T., og Paul A. Webley. «Application of an adsorption non-flow exergy function to an exergy analysis of a pressure swing adsorption cycle.» *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, 3537-3557, 2004.
- Keoleian,, Gregory A., Sabrina Spatari, og Robb Beal. *Life Cycle Design of a Fuel Tank System*. Warren, Michigan: General Motors Research and Development, 1998.
- Klell, Manfred, Harald Kindermann, og Christian Jögl. «Thermodynamics of gaseous and liquid hydrogen storage.» *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC*. Istanbul, Turkey: HyCentA Research GmbH,, 2007.
- Langmuir, Irving. «THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.» *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9), 1361–1403, 1918.
- Lewis, G. N., M. Randall, K. S. Pitzer, og L. Brewer. *Thermodynamics, second ed. Chap. 29*. McGraw-Hill, New York, USA, 1961.
- Lewis, G. N., og M. Randall. *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. McGraw-Hill, New York, USA, 1923.
- Mohn, Thea R. *Heat capacity measurements of porous materials at cryogenic temperatures*. Masteroppgave, Institutt for energi- og prosessteknikk på NTNU, Trondheim, Norge, 2012.
- Moran, Michael J., og Howard N. Shapiro. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 5th edition SI. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2006.
- Myers, A. L. «Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials.» *AIChE Journal*, Vol. 48 (1), 2004.
- NIST. *National Institute of Standards and Technology*. 2012. <http://webbook.nist.gov> (funnet mai 2012).
- Paggiaro, Ricardo Gaspar. *Investigation of cryogenic hydrogen storage on high surface area activated carbon: equilibrium and dynamics*. Doktoravhandling, München: Technische universität München, 2008.
- Pedersen, Bjørn. *Store norske leksikon*. u.d. <http://snl.no/kjemisorpsjon> (funnet februar 2012).
- Plot Digitizer. 2012. <http://plotdigitizer.sourceforge.net/> (funnet 06 06, 2012).
- Rasmussen, Inger Anne. *Numerical Study of Hydrogen Adsorption*. Masteroppgave, NTNU, Trondheim, Norge, 2012.
- Renie K. Birkedal Nielsen, Truls Norby og Ole Bjørn Karlsen. *Hydrogen: UiO*. u.d. <http://www.mn.uio.no/kjemi/tjenester/kunnskap/periodesystemet/vis.php?e=H&vis=alt> (funnet februar 2012).
- Reynolds, William C. *Thermodynamic properties in SI : graphs, tables, and computational equations for forty substances*. California: Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, USA, 1979.
- Schlemminger, Christian, intervjuet av Trond Berntsen. *Stipendiat ved institutt for energi- og prosessteknikk på NTNU*, Personlig kommunikasjon [samtale], (2012).
- Schütz, G., J. Wrachtrup, og E. Roduner. *Hydrogen adsorption on metal-organic frameworks*. Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Tyskland, 2011.
- Sircar, S., C. Ristic, og M. B. Rao. «Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment.» *J. Phys. Chem. B* 103, 6539-6546, 1999.

- Szargut, J., D. R. Morris, og F. R. Steward. *Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes*. Hemisphere, New York, USA, 1988.
- Tellurex. *Tellurex*. 2012. <http://www.tellurex.com> (funnet juni 2012).
- Thomas, George. «Overview of Storage Development DOE Hydrogen Program.» *Hydrogen Program Review*. Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA, 2000.
- Touloukian, Yeram Sarkis , og E. H. Buyco. *Specific heat: nonmetallic solids*. IFI/Plenum, 1970.
- Tzimas, E., C. Filiou, S.D. Peteves, og J.-B. Veyret. *Hydrogen storage: State-of-the-art and and future perspective*. European commission, Directorate General Joint Research Centre (DG JRC), Institute of Energy, Petten, Nederland, 2003.
- U.S Department of Energy. *U.S. DoE*. 2012. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/tech_status.html (funnet mai 2012).
- Westerwaal, R.J., og W.G. Haije. *Evaluation solid-state hydrogen storage systems*. Hydrogen Storage, project number 7.0310 within the unit Hydrogen and Clean Fossil Fuels., ECN Hydrogen and Clean Fossil Fuels, 2008.
- Young, D. M., og A. D. Crowell. *Physical Adsorption of Gases, Chap. 3*. Butterworths, London, England, 1962.
- Zhou, Li, og Yaping Zhou. «Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage.» *International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26 (1), 597–601*, 2001.