

LUND UNIVERSITY

Elektrobränslen - en kunskapsöversikt

Nikoleris, Alexandra; Nilsson, Lars J

2013

Link to publication

Citation for published version (APA):
Nikoleris, A., & Nilsson, L. J. (2013). *Elektrobränslen - en kunskapsöversikt*. (IMES rapportserie; Vol. 85). Institutionen för Teknik och samhälle, LTH.

Total number of authors:
2

General rights
Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.
• Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
• You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
• You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: https://creativecommons.org/licenses/

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00



LUNDS UNIVERSITET
Lunds Tekniska Högskola

Elektrobränslen
- en kunskapsöversikt

Alexandra Nikoleris
Lars J. Nilsson

Rapport nr 85

April 2013

ISSN 1102-3651
ISRN LUTFD2/TFEM--13/3076–SE + (1-34)
ISBN 978-91-86961-11-4

Dokumentutgivare, Dokumentet kan erhållas från

LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA
vid Lunds universitet
Institutionen för teknik och samhälle
Miljö- och energisystem
Box 118
221 00 Lund
Telefon: 046-222 00 00
Telefax: 046-222 86 44

Dokumentnamn

Rapport

Utgivningsdatum

April 2013

Författare

Alexandra Nikoleris
Lars J. Nilsson

Dokumenttitel och undertitel

Elektrobränslen – en kunskapsöversikt

Sammandrag

De vanligtvis beaktade fossilfria alternativen till dagens olje- och fossilgasbaserade drivmedel i transportsektorn är förnybar el, vätgas och biodrivmedel. De begränsningar, osäkerheter och problem som finns med batterier, vätgas och biodrivmedel gör det intressant att beakta möjligheterna att från el producera kolhaltiga drivmedel – flytande och gasformiga kolväten. Dessa så kallade elektrobränslen har en rad viktiga fördelar. De kan produceras från förnybar primärel och ses ibland som ett sätt att lagra billig ”överskottsel” från variabel elproduktion (detta gäller dock även batterier och vätgas). Elektrobränslen kan relativt enkelt integreras i befintlig infrastruktur och fordon.

Elektrobränslen har också flera viktiga nackdelar. Verkningsgraden i kilometer per kWh el för en bil med elektrobränslen kan hamna på en tiondel av batteribilens (0,5-1 km/kWh jämfört med 5 km/kWh för en batteribil). Elektrobränslen i förbränningsmotorer har dessutom liknande problem som dagens fordon med utsläpp av luftföroreningar och buller. Av dessa skäl är alltså batteri- och bränsleceller att föredra i de fordonstillämpningar där de fungerar. Men framtida behov av fossilfria kolväten i andra tillämpningar såsom flyg, tunga transporter och arbetsmaskiner kan motivera även en utveckling av elektrobränslen.

Det finns många möjliga processvägar och slutprodukter. Elektrolys av vatten och koldioxid kan producera en syntesgas liknande den från termisk förgasning, och som på samma sätt därefter kan processas till kolväten. Vätgas kan integreras med biobaserad produktion som har ett överskott på koldioxid i syntesgasen för att höja utbytet av kolväten. Vätgas kan också reageras med koldioxid (exempelvis från uppgradering av biogas) för produktion av metan eller metanol. Viktiga frågor att utreda vidare är bland annat vilka källor till biogen koldioxid som finns och vilka möjligheter som finns till integration med biobaserad drivmedelsproduktion. Ett förslag är därför att öka forskningen generellt inom området och samtidigt utreda vilken roll Sverige och svensk industri kan ha i en framtida utveckling.

Nyckelord

Elektrobränslen, koldioxidanvändning, klimatneutrala bränslen

Sidomfång	Språk	ISRN
34	Svenska	LUTFD2/TFEM--13/3076–SE + (1-34)

ISSN	ISBN
ISSN 1102-3651	ISBN 978-91-86961-11-4

Intern institutionsbeteckning

Rapport nr 85

Organisation, The document can be obtained through

LUND UNIVERSITY
Department of Technology and Society
Environmental and Energy Systems Studies
Box 118
SE - 221 00 Lund, Sweden
Telephone: int+46 46-222 00 00
Telefax: int+46 46-222 86 44

Type of document

Report

Date of issue

April 2013

Authors

Alexandra Nikoleris
Lars J. Nilsson

Title and subtitle

Electrofuels – a systematic review

Abstract

The most often considered fossil-free alternatives to today's oil and fossil-based fuels in the transport sector are renewable electricity, hydrogen and biofuels. The limitations of, and problems with, the use of batteries, hydrogen as an energy carrier and production of biofuels makes it interesting to scrutinize the possibilities of producing carbon based fuels, gaseous or liquid, from renewable electricity. These so-called electrofuels have some important advantages. Since they can be produced from renewable electricity they can be seen as a way of storing cheap "surplus" electricity (a characteristic shared with batteries and hydrogen). At the same time electrofuels are relatively easy integrated in existing infrastructure and vehicles.

Electrofuels also have some serious drawbacks. The energy efficiency (km driven/kWh electricity) can be ten times lower than with battery vehicles (0.5-1 km/kWh compared to 5 km/kWh for a battery car). Electrofuels in internal combustion engines also share the problems with today's vehicles of air pollution and noise. For these reasons battery and fuel cells cars should be preferred in the kind of applications were they work. But future needs of fossil free hydrocarbons in other applications such as air planes, heavy transports and heavy machinery can motivate a development also of electrofuels.

Many possible process routes and final products exist. Electrolysis of water and carbon dioxide may produce a synthesis gas, similar as that from thermal gasification, which may be processed into hydrocarbons. Hydrogen can be integrated with bio-based production that have an excess of carbon dioxide in the synthesis gas to increase the yield of hydrocarbons. Hydrogen can also be reacted with carbon dioxide for the production of methane or methanol. Key issues to investigate further includes sources of available biogenic carbon dioxide and the possibilities for integration with bio-fuel production. One suggestion is to increase research in general in the area while investigating the role of Sweden and Swedish industry in a future development.

Keywords

Electrofuels, carbon dioxide usage, climate neutral fuels

Number of pages	Language	ISRN
34	Swedish	LUTFD2/TFEM--13/3076–SE + (1-34)

ISSN	ISBN
ISSN 1102-3651	ISBN 978-91-86961-11-4

Department classification

Report no 85

Förord

Denna rapport är skriven på uppdrag av och som underlag till Utredningen om fossilfri fordonstrafik (FFF-Utredningen, N 2012:5). Rapporten är en litteraturbaserad kunskapsöversikt inom området elektrobränslen, d v s kolhaltiga bränslen som produceras med el som främsta energikälla. Den bygger delvis på arbete som gjorts inom ramen för det Nordiska forskningsprogrammet Top-Nest (www.topnest.no).

Vi vill tacka Per Svenningsson och Thomas B. Johansson för kommentarer på tidigare utkast av rapporten.

Lund, April 2013

Alexandra Nikoleris Lars J. Nilsson

Sammanfattning

De vanligtvis beaktade fossilfria alternativen till dagens olje- och fossilgasbaserade drivmedel i transportsektorn är förnybar el, vätgas och biodrivmedel. Relativt höga verkningsgrader och låga utsläpp av luftföroreningar kan nås med elektrifiering och batteridrift, liksom med vätgas och bränsleceller under vissa antaganden. Men det är osäkert vilka kostnader och tekniska prestanda som är möjliga att nå i fordonstillämpningar. För tunga lastbilar och flygplan är kolhaltiga drivmedel med hög energidensitet sannolikt nödvändiga under överskådlig tid. Det är fordonstekniskt betydligt enklare att ersätta fossila drivmedel med biodrivmedel än med el och vätgas. Potentialen för biomassaråvara från skogs- och jordbruksmark är dock begränsad. Dessutom kan dåligt utformade produktionssystem leda till stora nettoutsläpp av koldioxid och en rad andra problem.

De begränsningar, osäkerheter och problem som finns med batterier, vätgas och biodrivmedel gör det intressant att beakta möjligheterna att från el producera kolhaltiga drivmedel – flytande och gasformiga kolväten. Dessa så kallade elektrobränslen har en rad viktiga fördelar. De kan produceras från förnybar primärel och ses ibland som ett sätt att lagra billig ”överskottsel” från variabel elproduktion (detta gäller dock även batterier och vätgas). Elektrobränslen kan relativt enkelt integreras i befintlig infrastruktur och fordon. De kräver inga stora teknikgenombrott i produktion eller slutanvändning. Om det kvarstår stora behov av kolhaltiga drivmedel i framtiden så kan elektrobränslen minska behovet av biodrivmedel och därmed de problem som finns med dessa. Vi ser heller inga uppenbara naturresursbegränsningar för elektrobränslen (exempelvis genom behov av sällsynta metaller eller mineraler).

Elektrobränslen har också flera viktiga nackdelar. Verkningsgraden well-to-wheel i kilometer per kWh för en bil med elektrobränslen kan hamna på en tiondel av batteribilens (0,5-1 km/kWh jämfört med 5 km/kWh för en batteribil). Produktionskostnaden som består i huvudsak av inköpt el och kapitalkostnader blir hög om man inte har konstant tillgång till billig el (för en kWh elektrobränsle behövs cirka två kWh el). Elektrobränslen i förbränningsmotorer har dessutom liknande problem som dagens fordon med utsläpp av luftföroreningar och buller. Av dessa skäl är alltså batteri- och bränsleceller att föredra i de fordonstillämpningar där de fungerar, men framtida behov av fossilfria kolväten i andra tillämpningar kan motivera även en utveckling av elektrobränslen.

Vissa av processerna för produktion av elektrobränslen finns redan medan andra kräver fortsatt utveckling. Det finns många möjliga processvägar och slutprodukter. Elektrolys av vatten och koldioxid kan producera en syntesgas liknande den från termisk förgasning, och som på samma sätt därefter kan processas till kolväten. Vätgas kan integreras med biobaserad produktion som har ett överskott på koldioxid i syntesgasen för att höja utbytet av kolväten. Vätgas kan också reageras med koldioxid (exempelvis från uppgradering av biogas) för produktion av metan eller metanol.

Möjligheterna till olika processvägar, integration och andra aspekter är ännu väldigt lite undersökta vilket motiverar systemstudier på området. Viktiga frågor att utreda vidare är bland annat vilka källor till biogen koldioxid som finns, kostnader för olika tekniska lösningar och systemkonfigurationer, samt analys av strategier för genom-

förande. I synnerhet hur integration med biobaserad bränsleproduktion kan ske bör utredas eftersom sådana lösningar också kan förbättra de biobränslesystem som finns redan idag. Ett förslag är därför att öka forskningen generellt inom området och samtidigt utreda vilken roll Sverige och svensk industri kan ha i en framtida utveckling.

Innehåll

1 Inledning **14**
1.1 Översiktlig teknikbeskrivning 15

2 Elektrobränslen med koldioxid från luft eller vatten **17**
2.1 Steg 1 - Koldioxidinfångning 17
2.1.1 Koldioxidinfångning från luft 17
2.1.2 Vattenanvändningen är möjligtvis väldigt hög 19
2.1.3 Koldioxidinfånging från havet 20
2.2 Steg 2 - Vätgasproduktion och koldioxidkonvertering 20
2.2.1 Vätgasproduktion 20
2.2.2 Hydrogenering 21
2.2.3 Termiska metoder 22
2.2.4 Elektrolys av koldioxid 22
2.3 Steg 3 - Bränsleproduktion 23
2.3.1 Metan 23
2.3.2 Metanol och etanol 23
2.3.3 DME 24
2.3.4 Syntetisk diesel och bensin 24

3 Elektrobränsleproduktion med mikroalger **25**

4 Samproduktion av elektrobränslen och biobränslen **25**
4.1 Ökad biogaspotential med elektrobränslen 25
4.2 Elektrobränslen med förgasad biomassa 27

5 Systemstudier saknas **28**
5.1 Energieffektivitet 29

6 Pågående forskning, projekt och utveckling **30**
6.1 Aktiviteter i Sverige 30
6.2 Större demonstrationsprojekt 30
6.3 Forskning 31

Frågeställningarna

Uppdraget från FFF-utredningen formulerades ursprungligen kring en rad frågeställningar. Vi har nedan tagit dessa som utgångspunkt för att summera resultaten.

Vad är elektrobränslen?

Elektrobränslen är ett samlingsnamn för kolhaltiga bränslen som producerats med el som främsta energikälla. Kolatomerna i bränslet kommer från koldioxid som infångats från luften, havet eller rökgaser från exempelvis kraftvärmeverk. Även koldioxid i syntesgas som bildats vid förgasning av biomassa eller koldioxid i biogas kan användas och elektrobränslen kan på så sätt produceras tillsammans med biobränslen i ett bioraffinaderi. Elektrobränslen kan ses som ett sätt att lagra el från förnybara energikällor men även idéer om att skapa koldioxidneutrala energibärare i flytande form från kärnkraftsel förekommer.

Hur utvecklad är tekniken för att producera elektrobränslen?

Det finns en mängd olika produktionsvägar för elektrobränslen med varierande mognadsgrad för teknikerna - vissa av teknikerna är idag på väg att kommersialiseras (de används på nischmarknader och i demonstrationsprojekt) medan andra fortfarande testas i labbskala. Det finns tre alternativ om bränslena ska vara oberoende av fossila bränslen; koldioxiden kan separeras från luft, från havet eller tas från biomassa på något sätt. Av dessa tre är det endast koldioxid från biomassa som idag kan användas med fullt utvecklad teknik. Koldioxidinfångning från luften pågår i ett fåtal demonstrationsprojekt och koldioxidinfångning från havet har endast testats i labbskala.

Vilka typer av bränslen är elektrobränslen?

I princip vilka bränslen som helst kan produceras med varierande verkningsgrad beroende på process. Produktion av enklare alkoholer har lägst omvandlingsförluster, uppskattningar av verkningsgraden för produktion av metanol varierar mellan 44 % och 65 %. Potential för förbättringar av många av produktionsalternativen finns främst i utveckling av celler för elektrolys (framför allt fastoxidceller) och att utveckla katalysatorer för snabbare och mer fullständig omvandling från till exempel syntesgas till bensin.

Var pågår det forskning och kommersiell verksamhet?

Det pågår forskning i princip över hela världen. Intresset är stort i länder med stor andel förnybar elproduktion från vind och/eller sol som Danmark och Tyskland samt på Island där koldioxid från geologiska källor också kan användas i processen. Medan fokus i Tyskland och Danmark ligger på att använda koldioxid från biomassa använder sig många forsknings- och demonstrationsprojekt i USA av koldioxid från fossila bränslen.

Vilka aktörer är inblandade?

De aktörer som är inblandade är framför allt universitet och forskningsinstitut, ett fåtal helt nyetablerade företag (Carbon Recycling International och Air Fuel Synthesis) och energiföretag som exempelvis E.ON. Audi har som första biltillverkare också investerat i produktion av metan med el från vindkraft och deras anläggning förväntas tas i drift under 2013. *Carbon Recycling International*, etablerade på Island, har sedan 2011 producerat ca 5 miljoner liter metanol per år för export till oljeraffinaderier i Europa och USA. Koldioxid från industriell verksamhet har hittills använts i deras anläggningar. *Air Fuel Synthesis* i Storbritannien producerar elektrobränslen till motorsportsmarknaden i en pilotanläggning (5-10 liter kolväten/dag) och planerar en snar utbyggnad. De använder sig i dagsläget av koldioxid från luft men planerar att vid uppskalning använda koldioxid från rökgaser.

Hur stor är potentialen?

Potentialen för att producera elektrobränslen är beroende av tillgång på billig el och infångad koldioxid till rimlig kostnad. Optimistiska bedömningar av koldioxidinfångning från luft (air capture) gör gällande att denna delprocess kan stå för en liten andel av kostnaden och energianvändningen medan mer pessimistiska bedömningar gör gällande att energin vid koldioxidinfångning kan utgöra hälften av den totalt använda energin.

Air capture utnyttjar troligtvis stora mängder vatten, vilket därför kan begränsa potentialen för nyttjandet av denna teknologi (se nedan om show-stoppers).

Skulle de koldioxidutsläpp genererat av biobaserad energianvändning i pappers- och massabruk i Sverige kunna nyttjas till 90% skulle ca 80 TWh elektrobränslen produceras. Uppskattningsvis skulle 130-200 TWh el behövas för denna produktion. Med tillgångar på biomassa och tillhörande koldioxidutsläpp från värmekraftverk och industri är potentialen alltså stor i Sverige utan att air capture behöver användas.

Hur ser energiutbytet ut?

Elanvändningen per fordonskilometer blir mer än fem gånger så hög[1] för exempelvis elektro-bensin jämfört med en batteribil även för de mest optimistiska uppskattningarna. Energiförlusterna för produktion av elektrobränslen är i storleksordningen 40-60 % beroende på teknik och slutprodukt.

Finns eventuella show-stoppers?

Eftersom det finns många olika tekniker och produktionsalternativ har vi inte kunnat identifiera några uppenbara show-stoppers. Ska elektrobränslen produceras i stor skala och utnyttja air capture för att fånga in koldioxid kan vattenanvändning komma att bli en begränsande faktor. Air capture kräver stora mängder vatten av hög kvalitet.

[1] De optimistiska beräkningarna ger WTT = 65 % för elektrobränslen, vilket ger uppskattningsvis WTW = 16 %. WTW för elbilar är ca 65 % med förluster vid laddning inräknat.

Den mest optimistiska uppskattningen är 2 liter vatten per liter bensin medan den mest pessimistiska är 20 liter vatten per liter bensin[2].

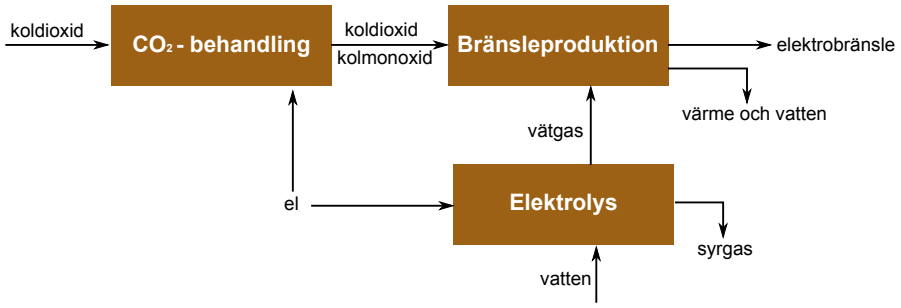
Kan elektrobränslen användas som lagring av el från variabel förnybar kraftproduktion?

I dagsläget är kapitalkostnaden hög för elektrolysörer, vilka krävs för produktion av vätgas. Låg nyttjandegrad är därför inte ekonomiskt försvarbart och att använda elektrobränslen som lagring av el från variabel förnybar kraftproduktion skulle bli en dyr lösning. För att avgöra ifall den här typen av lagring är nödvändig eller ett önskvärt alternativ i framtiden behövs mer övergripande systemstudier av det framtida energi- och transportsystemet.

[2]För att producera en liter bensin från råolja krävs mellan 2,8 och 6,6 liter vatten (Wu et al. 2009).

1 Inledning

Elektrobränslen (engelska electrofuels) är ett samlingsnamn för kolhaltiga bränslen som tjänar som lagring av elenergi (figur 1 ger en bild av principen). Själva bränslet kan vara bensin, diesel eller olika alkoholer samt gaser och det finns många olika produktionsvägar. Gemensamt för dem alla är att koldioxid används som kolkälla. Eftersom solen är vår största energikälla bygger de flesta långsiktiga visioner på att det är solenergi som ska utnyttjas för att producera bränslen (ofta kallade solar fuels), antingen indirekt via el eller direkt genom antingen fotoelektrokemiska celler (fotolys) eller termokemisk delning av vatten och koldioxid (Arvizu et al. 2011). Fotoelektrokemiska celler ställer höga krav på de material som används eftersom bandgapet i halvledaren måste vara lämpligt både för solljusets våglängder och möjliggöra tillräckligt högt spänningsfall för elektrolys. De flesta konventionella material för solceller är därför inte lämpliga och tekniken befinner sig i nuläget endast på forskningsstadiet (Graves et al. 2011b, Centi & Perathoner 2009).



Figur 1: Principskiss över produktion av elektrobränslen. Tekniken för koldioxidbehandling och bränsleproduktion varierar beroende på koldioxidkälla och önskad slutprodukt.

Eftersom de tekniker som utnyttjar solljuset direkt kräver stora mängder solinstrålning är det tveksamt om de ens på sikt kommer att vara lämpliga för bränsleproduktion i Sverige. De tekniker som kommer att behandlas i den här rapporten bygger alltså på omvandling av el till olika former av kolväten, gaser och alkoholer för vilka vilken primärkälla som helst kan användas. I en europeisk kontext föreslås elektrobränslen vara lösningen på två problem; att försörja transportsektorn med klimatneutrala bränslen och att balansera det växande överskottet av elproduktion från vindkraft som finns eller förutspås finnas i flera länder (Duthie & Whittington 2002, Gattrell et al. 2007, Graves et al. 2011b, Lindefeldt et al. 2010). Det kan alltså vara ett sätt att integrera mer vind- och solenergi i elproduktionen, i princip genom att skapa ett produktionsöverskott och lagra energi vid överskott för att använda vid senare tillfälle för elgenerering eller direkt i transportsektorn, utan att behöva ändra på den senares infrastruktur.

Att producera syntetiska bränslen från koldioxid och vatten är inte någon ny idé, utan föreslogs redan på 1970-talet. Då skulle kärnkraft användas för att förse processen med både el och värme (Graves et al. 2011b). Både kolatomer och vätgas har föreslagits och föreslås komma från fossila bränslen, i syften att producera inhemska bränslen i bland annat USA och Japan. Om målet är att producera hållbara bränslen är detta på sikt inte

framkomligt, kolatomerna måste istället ingå i slutna system och tas antingen från luften, havet eller biomassa. Om det senare alternativet utnyttjas kan elektrobränslen vara ett sätt att utöka potentialen för biomassa-baserade bränslen, genom att t ex använda koldioxiden vid uppgradering av biogas (Sterner 2009, Gattrell et al. 2007).

Den här rapporten ger en översiktlig bild av de olika tekniker som kan användas för att producera elektrobränslen, hur välutvecklade dessa är och vilka potentialer som finns för produktion. Trots att idén i sig inte är ny finns inte många studier kring integration av och användbarhet för elektrobränslen i ett framtida energisystem och de flesta uppgifter som finns nämnda i rapporten ska användas med försiktighet eftersom de bygger på uppskattningar och är behäftade med stora osäkerheter.

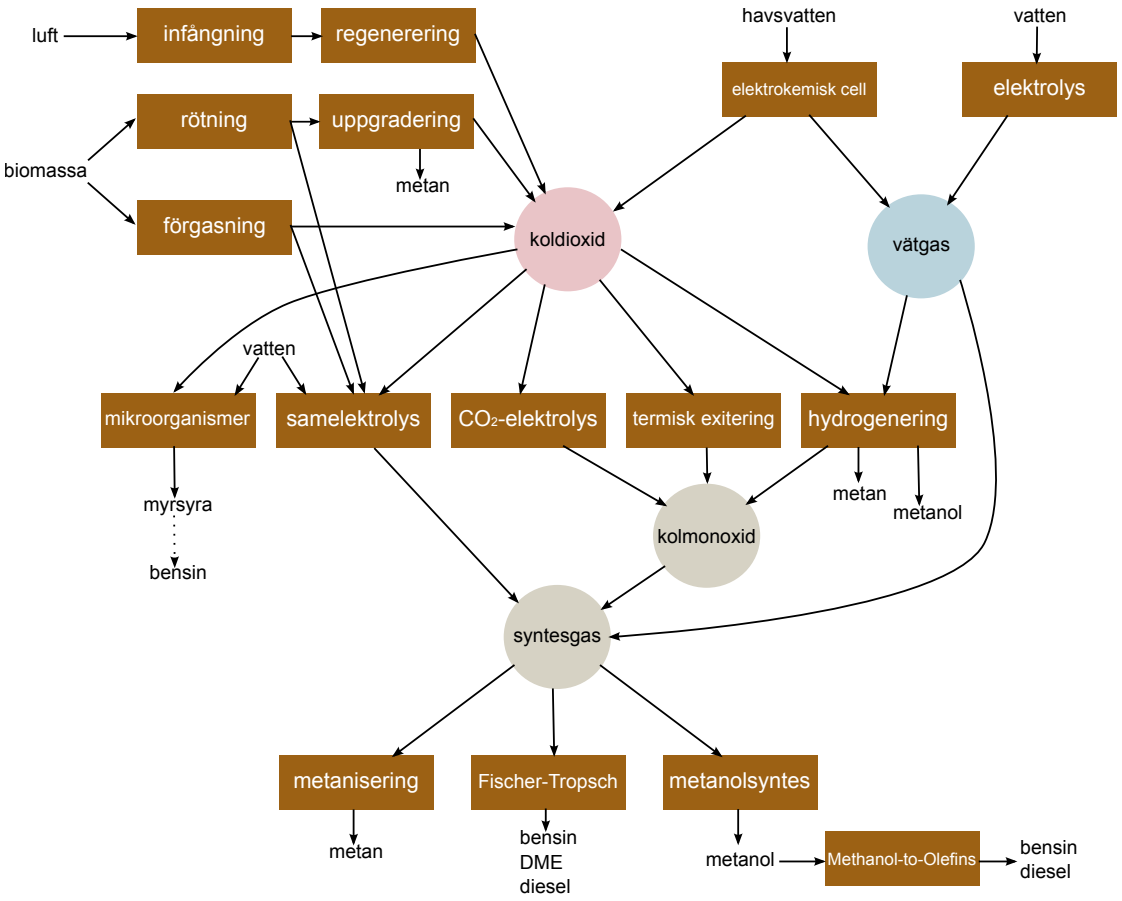
1.1 Översiktlig teknikbeskrivning

Produktion av elektrobränslen kan ske genom ett flertal processvägar (se figur 2). Dessa omfattar teknik med varierande mognadsgrad, en del processteg är kommersiellt utvecklade medan andra endast finns på forskningsstadie. I huvudsak omfattar produktionen av elektrobränslen fyra processteg;

1. produktion av el och värme
2. infångning av koldioxid från luft, hav eller biomassa och rena vatten för vätgasproduktion
3. omvandla koldioxid och vatten till syntesgas (detta steg hoppas i vissa fall över)
4. omvandling av gaserna till önskade bränslen.

Ifall biomassa används som kolkälla kan kostnaden för koldioxid förmodligen bli väldigt låg (särskilt då koldioxid från uppgraderad biogas kan utnyttjas) medan koldioxid från luft kräver helt ny teknik med (åtminstone) initialt höga kostnader. Koldioxidinfångning från havet har än så länge endast undersökts av USAs flotta (Willauer et al. 2011).

Vilka slutprodukter som är möjliga och hur stora energiförlusterna blir beror på processväg men de flesta alternativ innebär användande av tekniker som redan är etablerade för produktion av syntetiska bränslen, såsom Fischer-Tropsch och Sabatier-reaktionen. Det är endast processer som utnyttjar mikroalger som innebär en mer direkt bränsleproduktion från koldioxid och el. Eftersom i princip alla processer omfattar elektrolys av vatten för produktion av vätgas är utveckling av detta steg viktigt för att sänka kostnader och minska energiförluster. Processdesign med integrering av flera olika steg för att utnyttja spillvärme kan också vara viktigt för att öka verkningsgraden i hela processen. Nedan följer en genomgång av de mest lovande teknikerna för processtegen från koldioxidinfångning till bränsleproduktion. Produktion av el och värme behandlas inte.



Figur 2: Elektrobränslen har många olika alternativ och produktionsvägar, flera av dem kan kombineras för att förbättra verkningsgrad och sänka kostnader. El och värme krävs för alla processer (bruna boxar) men är energibehovet är enskilt störst för produktion av vätgas genom elektrolys, antingen separat eller genom samelektrolys med koldioxid. Bilden är utvecklad och anpassad fritt efter Graves et al. (2011b).

2 Elektrobränslen med koldioxid från luft eller vatten

2.1 Steg 1 - Koldioxidinfångning

2.1.1 Koldioxidinfångning från luft

Koldioxid kan hämtas från luften för att säkerställa att lika mycket koldioxid som släpps ut vid förbränning av kolhaltiga bränslen fångas in igen för senare användning och det är denna metod (air capture) som dominerar i de artiklar och långsiktiga idéer som rör elektrobränslen. När biomassa omnämns som kolkälla är det istället i kombination med förgasning eller vid uppgradering av biogas. Båda dessa vägar behandlas i senare kapitel.

Tekniker som används för koldioxidseparation från koncentrerade källor såsom avgaser från fossilt eldade kraftverk är inte lämpliga för koldioxidinfångning från luft eftersom koldioxidkoncentrationen i denna är mycket lägre (Goeppert et al. 2012). Teoretiskt krävs 1,8 till 3,4 gånger mer energi för att fånga in koldioxid från luft jämfört med separering från avgaser (Goeppert et al. 2012). En viktig skillnad mellan air capture och koldioxidinfångning från fossila källor är att systemet inte behöver optimeras för att fånga all koldioxid från gasen (luft) utan istället för att fånga koldioxid så energieffektivt som möjligt. Mängden luft som passerar koldioxidfångarna blir därför större men energiåtgången mindre (Lackner 2009).

Koldioxidinfångning omfattar två steg, själva infångningen och regenerering av koldioxiden för senare användning. Infångning sker framför allt genom absorption eller adsorption på basiska material. Tekniken för regenerering beror på vilket material som använts för infångning. För att få ett effektivt system bör adsorbenten/absorbenten ha hög upptagningsförmåga men låg bindningsenergi, vilket ställer höga krav på materialet som ska användas. En sammanfattning av energiåtgång och kostnader för att fånga in koldioxid med några olika tekniker finns i tabell 1.

Adsorbenter är ofta porösa, fasta material som zeoliter. Dessa har hög absorptionsförmåga (för koldioxid) vid låga temperaturer (men den avtar med högre temperaturer). Vattenlösta absorbenter är mer energikrävande jämfört med fasta ämnen (adsorbenter) men många av de senare har låg upptagningsförmåga vid låga koncentrationer. De adsorbenter och absorbenter som är effektiva åldras snabbt, livslängden kan därmed vara begränsad för ett koldioxidinfångningssystem.

Aminer och andra basiska material som metallhydroxider är de absorbenter som dominerar (Centi & Perathoner 2009, Graves et al. 2011b). Dessa hydroxider (KOH, CaOH, NaOH) löses vanligast i vatten och bildar karbonater med hög bindningsenergi till koldioxid (Pearson et al. 2012). De kräver därför mycket energi vid regenerering av koldioxiden. Yang et al. (2012) presenterar ett nytt material för koldioxidinfångning, en typ av metall-organiska material. Detta har potential att vara mer effektivt (lägre bindningsenergi men hög upptagningsförmåga) än kommersiella material men är ännu inte testad i någon större skala.

Teoretiskt krävs minst 20 kJ/mol för att fånga i koldioxid. I småskaliga försök och i modellberäkningar varierar den totala mängden energi som krävs för infångning och

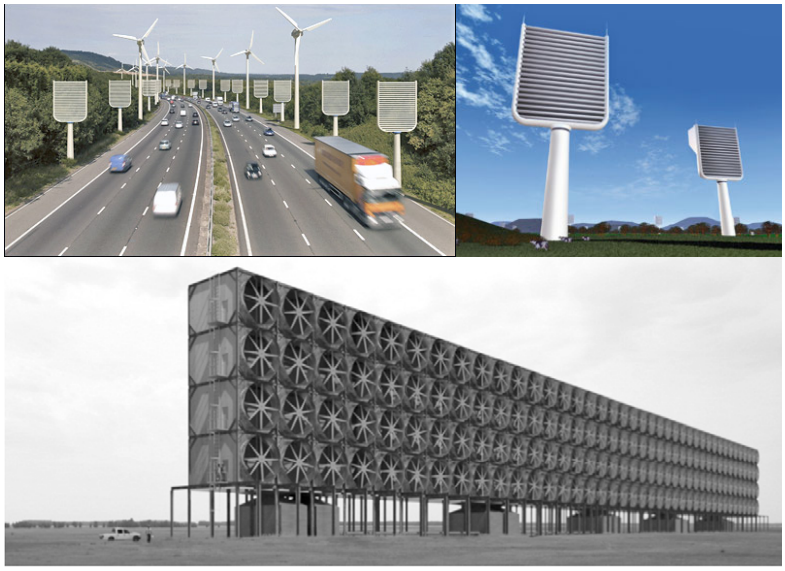
regenerering mellan 50 kJ/ mol och 700 kJ/mol[3] (Lackner 2009, Heidel et al. 2011, Pearson et al. 2012, Ranjan & Herzog 2011, Zeman 2007). Lackner (2009) presenterar den lösning som förväntas använda minst energi. Lackner använder sig av en basisk polymer, som fungerar som absorbent genom jonutbyte. Små partiklar av materialet fästs på ett tunt segel av polypropylen. Både vattenånga och koldioxid passerar absorbenten, som tar upp koldioxid i hög hastighet. För att frigöra koldioxiden torkas materialet, vilket gör att mycket mindre mängd energi krävs i detta steg jämfört med ifall metallhydroxider används som absorbenter. Denna adsorbent har också fördelen att den inte riskerar att läcka eftersom den är i fast fas till skillnad från de tekniker som använder lösningar av metallhydroxider av vilka det då och då kommer att släppas ut små partiklar i omgivande luft (Lackner 2009).

Energianvändningen är störst för regenerering och energitillförsel kan ske i form av värme eller elektricitet. Värme är vanligast då kalciumhydroxid används men är den metod som kräver mest energi. Elektrodialys kan användas för kalium- och natriumkarbonat och kräver mellan 150 och 325 kJ/mol koldioxid. Om metoden tillämpas i kommersiell skala förväntas energianvändning minska med ca 30 % per mol på grund av skalfördelar (Pearson et al. 2012). Elektrolys av absorbenten är också möjlig men koldioxid kommer att bildas tillsammans med syrgas vid anoden, vilket kräver ett extra steg för att separera gaserna. En trekammarcell kan användas för att undvika detta problem men är förmodligen onödigt komplicerad (Graves et al. 2011b).

Koldioxidfångarna behöver inte vara placerade på ställen med bra vindförhållanden och kommer därför inte att konkurrera med vindkraft. Lackner (2009) anger att ca 50 kvadratmeter (riktad mot vinden) kan fånga 1 ton per dag. Andra författare har inte angett hur stor yta deras anläggningar kräver men landanvändningen kan inte anses vara en begränsande faktor (Goeppert et al. 2012).

Kostnaden för koldioxidinfångning varierar stort mellan olika uppskattningar. De lägsta kostnadsuppskattningarna är 30-50 USD/ton koldioxid (Lackner 2009, Heidel et al. 2011). Den största driftskostnaden är kostnaden för inköpt el men den stora skillnaden i uppskattningar beror främst på olika materialval för absorbenter och adsorbenter. Heidel et al. (2011) använder sig av en metallhydroxid och har som mål att få ner kostnaden till 49 USD/ton koldioxid. Lackner (2009) antar att för de första prototyperna kommer priset bli ca 200 USD/ton koldioxid. Ranjan & Herzog (2011) gör istället bedömningen att enbart energikostnaden kommer att ligga på 250-1200 USD/ton koldioxid (med elpris 7 US cents/kWh). För den högre siffran antar Ranjan & Herzog (2011) att den termiska verkningsgraden för infångning är 1-2 %, vilket motsvarar 1000-2000 kJ/mol koldioxid, det vill säga långt över de uppskattningar som andra författare gjort.

[3]Energianvändningen för koldioxidinfångning kan därför stå för 5-50 % av den totala energiinsatsen för elektrobränsleproduktion.



Figur 3: Några idéer på hur koldioxidfångare kan tänkas se ut. (Carbon Engineering Ltd och Stonehaven production)

Tabell 1: Energibehov och kostnad för infångning av koldioxid

Absorbenttyp	Regenererings-teknik	Energianvändning GJ/ton	kJ/mol	Ytbehov m^2/ton/dag	Kostnad USD/ton
KOH	elektrodialys	3,4-7,4	20-325	-	-
$Ca(OH)_2$	kalcinering	>11	>500	-	49-80 (500)
NaOH	kaustisering	10-15	442-679	-	53-127
Basisk polymer	torkning	1,1	50	50	30 (200)

2.1.2 Vattenanvändningen är möjligtvis väldigt hög

Om storskalig infångning av koldioxid från luft införs kan en begränsande faktor komma att vara tillgången på rent vatten. I tidiga prototyper är vattenavdunstningen i processen uppåt 90 ton per infångad och regenererad ton koldioxid Zeman (2007). Detta motsvarar ungefär 20 liter vatten/liter bensin och för Sveriges del skulle drygt 7 miljarder m^3 vatten behöva användas för att ersätta nuvarande bensinanvändning i transportsektorn[4].

I andra tekniker är vattenförlusterna ca 10 ton vatten per ton koldioxid (vilket motsvarar ca 2 liter vatten per liter bensin) och på sikt kan vattenavdunstningen möjligtvis elimineras. Med dessa tekniker är vattenanvändningen (i detta steg) i samma storleksordning som för produktion av bensin från råolja (Wu et al. 2009).

Även för storskalig produktion av vätgas krävs en stor mängd vatten, både direkt för konversion men även för kringutrustning men om energikällor som sol och vind, vilka inte kräver aktiv kylning används kommer vattenanvändningen vid elektrolys förmodligen

[4]År 2010 använde Sverige ca 2,7 miljarder m^3 (www.scb.se)

inte vara någon begränsande faktor. Att använda koldioxid från biomassa innebär ingen stor vattenanvändning och verkar därför i det här avseendet vara en mer lovande lösning.

2.1.3 Koldioxidinfånging från havet

Koldioxid är löst i havsvatten i mycket högre koncentration än i luften (ca 140 gånger) och försurning av haven är redan idag ett stort problem. Att använda sig av koldioxid från haven för att producera syntetiska bränslen kan dock inte ses som någon lösning på försurningsproblemet eftersom endast 2-3 % av koldioxiden som är löst i havsvattnet effektivt kan separeras[5] (Willauer et al. 2011).

Olika polymera material (eng. resins) har använts för att separara koldioxid löst i vatten men har haft för dålig bindningsförmåga. Den amerikanska flottan undersöker nu istället om koldioxid kan separeras från havsvatten i en elektrokemisk cell (eng. electrochemical acidification cell) med klordioxid som elektrolyt. Principen bygger på att koldioxid frigörs ifall vattnets pH kan sänkas. Vattnets surhet måste nå pH 6,0 för koldioxid ska avges i någon större utsträckning (Willauer et al. 2011). I artificiellt havsvatten lyckades man frigöra nästan 100 % av koldioxiden vid pH under 5,0 men vid tester med riktigt havsvatten (från Kaliforniens kust) har man endast lyckats frigöra 30 % (Willauer et al. 2012).

Samtidigt som koldioxiden frigörs bildas vätgas i den elektrokemiska cellen men den mängd vätgas som bildas räcker inte till för produktion av bränslen (men är proportionell mot strömtätheten och kan därmed öka med ökad strömtillförsel). Inga siffror på energiåtgång eller kostnader har publicerats och det är därför svårt att i dagsläget jämföra den här tekniken med övriga produktionssätt.

2.2 Steg 2 - Vätgasproduktion och koldioxidkonvertering

2.2.1 Vätgasproduktion

De flesta processer för att producera elektrobränslen kräver ett separat steg för vätgasproduktion och de flesta bedömningar gör gällande att det är här de största driftskostnaderna kommer att ligga. Det är också för vätgasproduktion den största mängden el används. Utveckling av celler och cellstackar för elektrolys är därför viktig för att öka livslängd, stabilitet och verkningsgrad samt sänka kostnader för produktion av elektrobränslen.

Produktion av vätgas genom elektrolys är en kommersiell teknik som främst baserar sig på alkaliska elektrolysörer. Dessa utnyttjar en lösning av kaliumhydroxid och utför elektrolys vid låga temperaturer (70-140 °C). De största anläggningarna för produktion av vätgas med alkalina elektrolysörer har en produktionskapacitet på upp mot 30 000 Nm^3/h (Ursúa et al. 2012) men enskilda stackar[6] har som högst nått 3,4 MW (drygt 1000 Nm^3). Ytterligare två tekniker finns för elektrolys, polymer electrolyte membrane (PEM)

[5]Detta eftersom den här föreslagna tekniken endast kan hantera den koldioxid som är löst i havet i form av kolsyra.

[6]En samling celler i en elektrolysör kallas “stack”.

och fastoxidceller (SOEC). PEM-elektrolysörer finns tillgängliga på marknaden men lider av höga kostnader och begränsad produktionskapacitet och är därför lämpliga främst för produktion i liten skala. Fastoxidceller har däremot potential för att ha hög produktionskapacitet och låga kapitalkostnader (på längre sikt beräknas kostnaden sjunka till $ 170/kW men på kortare sikt är den så hög som $ 1000/kW) men tekniken är ännu på forsknings- och utvecklingsstadiet (Graves et al. 2011b, Ursúa et al. 2012). Högsta produktionskapacitet demonstrerat för stackar av fastoxidceller är 15 kW (Lebaek 2011). Att kapitalkostnaderna är lägre för alkalina elektrolysörer och fastoxidelektrolysörer beror främst på att inga dyra och ovanliga material krävs.

För icke-kontinuerlig drift av elektrolysör, vilket skulle vara det aktuella fallet för produktion av elektrobränslen för att få ner kostnaderna för inköpt el, är hög verkningsgrad och samtidigt hög produktionskapacitet av vikt. På lång sikt verkar fastoxidceller därför vara den mest lovande tekniken. Elektrolys med fastoxidceller görs vid hög temperatur (vattenånga istället för vatten) och därmed minskar den mängd el som krävs (ifall värme tillsätts utifrån). Maximala teoretiska verkningsgraden för en elektrolysör är 83 % beräknat på det effektiva värmevärdet för vätgas[7] och potentialen för fastoxidceller är hög, upp mot 75 % utan tillsatt värme och över 83 % ifall värme tillsätts, med bibehållet hög produktionskapacitet. För alkaliska elektrolysörer är potentialen att nå god verkningsgrad (> 70 %) också stor men ökningen sker på bekostnad av produktionskapacitet.

2.2.2 Hydrogenering

Direkt reaktion mellan vätgas och koldioxid kallas hydrogenering. Slutprodukten beror på vilka katalysatorer som används men första steget i hydrogenering är alltid den så kallade reverse water-gas shift reaktionen (RWGS):

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \tag{1}$$

Reaktionen är endotermisk och kräver 41,2 kJ/mol CO_2 men med lämplig katalysator kan energibehovet reduceras till ca 38 kJ/mol CO_2. Metanolsyntes och metanisering är också möjliga reaktioner ifall lämpliga katalysatorer används. Dessa reaktioner beskrivs närmare i kapitel 2.3.

Trots att hydrogenering är en utvecklad teknik behöver katalysatorerna förbättras för att få en effektiv reaktion. Problemet är att många av de katalysatorer som används är verksamma först vid höga temperaturer men att jämviktskonstanten då är låg vilket innebär att reaktionen närmar sig jämvikt så att den går lika mycket åt vänster som åt höger. Detta problem kan lösas genom att höja koncentrationen av koldioxid så att all vätgas reagerar (eller omvänt höja koncentrationen av vätgas) eller genom att avlägsna vattenånga.

Kopparbaserade katalysatorer (CuO/ZnO) är vanligast men nackdelen är att de är lätt självantänder och löser gifter lätt. Järnbaserade katalysatorer (Fe-Cr) används för den omvända reaktionen (WGS) men är inte lämpliga för RWGS. Ceriumbaserade

[7] Alla angivelser för verkningsgrad i rapporten är beräknat utifrån produktens effektiva värmevärde.

katalysatorer testas på labbskala, men vid de långtidsförsök som varit lyckade har ädelmetaller använts. Heterogena katalysatorer är mer komplexa men kan på sikt bli billigare än homogena katalysatorer eftersom de har högre stabilitet, separationsförmåga, går att återanvända och bidrar till en enklare reaktordesign, vilket leder till lägre kostnader vid storskalig produktion (Centi & Perathoner 2009).

2.2.3 Termiska metoder

Ett annat sätt att producera kolmonoxid som sedan kan reagera med vätgas är att termiskt eller termokemiskt bryta C-O-bindningen i koldioxid. Utan katalysatorer och för fullständig termolys krävs temperaturer kring 4000 °C men en praktisk övre gräns är 2500 ° eftersom keramiska ämnen såsom zirkoniumoxid sönderfaller vid högre temperaturer (Centi & Perathoner 2009). Vid denna temperatur måste överflödig mängd koldioxid tillsättas för att kolmonoxiden inte skall reagera med syrgasen igen vid nerkylning (quenching).

Höga temperaturer kan uppnås med koncentrerande solugnar eller elektriska ugnar (plasma). Verkningsgraden för el till kolmonoxid är potentiellt hög (80 % för icke-termisk plasmateknik) men vid försök har endast ca 20 % av koldioxiden dissocierats. Verkningsgraden faller vid högre dissociationsgrad och tekniken förväntas inte kunna tävla mot övriga alternativen inom de närmsta åren (Graves et al. 2011b). I de fall då solugnar använts har verkningsgraden från solenergi till syntesgas vid försök varit ca 5 %. Den teoretiska potentialen förväntas vara 20 % men inte heller här är utveckling av en ekonomiskt gångbar teknik inom en nära framtid trolig (Graves et al. 2011b).

2.2.4 Elektrolys av koldioxid

Elektrolys av koldioxid för att bilda kolmonoxid och syrgas är en möjlig teknik för produktion av elektrobränslen. Tekniken användes först vid NASA som ett sätt att producera syre ombord på rymdskeppen (Ebbesen et al. 2009). Elektrolys kan göras vid låg eller hög temperatur. Vid låg temperatur föreslås endast alkalisk elektrolys eftersom annan teknik såsom PEM-elektrolysörer har för höga kapitalkostnader (eftersom IrO_2 och Pt används för elektroderna). Vid alkalisk elektrolys blir koldioxid och vatten elektrokatalytiskt reducerade till myrsyra, kolmonoxid, metan, eten eller högre kolväten och alkoholer beroende på katalysator. Lösningsgraden för koldioxid i vatten är dock väldigt låg vid rumstemperatur och atmosfärstryck, varför sådan elektrolys sker vid högt tryck vilket reducerar verkningsgraden (Centi & Perathoner 2009).

Andra lösningsmedel kan också användas vid elektrolys. Lösningsmedel med hög lösningsförmåga för koldioxid (såsom dimethyl-formamide och propylene carbonate) kräver högre elektrisk strömtäthet, vilket ökar förlusterna i ett sådant system, den faradiska verkningsgraden är så låg som 60-70 % (jämför med nästan 100 % vid elektrolys av vatten är). Ingen kommersiell produkt för elektrolys av koldioxid existerar och hur hög energiverkningsgrad som kan uppnås för processen är osäkert.

Ett annat alternativ är att driva elektrolys vid hög temperatur. Elektrolys vid hög temperatur har högre reaktionshastighet och man kan därför uppnå högre verknings-

grad (man kan driva processen vid en mer optimal spänning men vid samma hastighet). Värme bildas automatiskt i cellen då högre spänning läggs över den för att öka reaktionshastigheten (men kan också tillsättas från externa källor) (Graves et al. 2011b). Två olika typer av celler kan användas, "molten carbonate" (titan och grafit till elektroderna) och fastoxidceller. Både koldioxid och vatten kan elektrolyseras med dessa celler men det finns inte många studier gjorda på samelektrolys (Ebbesen et al. 2009). För koldioxid är fastoxidceller att föredra eftersom molten carbonate-celler transporterar även odelade molekyler för varje delad molekyl. Därför pågår nästan ingen forskning för elektrolys av koldioxid med den här typen av celler (Graves et al. 2011b).

Vid *samelektrolys* av ånga och koldioxid med fastoxidceller blir produkten syntesgas. Katoderna består av Ni/YSZ (yttria-stabilised zirconia) och degradering av dessa är i paritet med degradering vid elektrolys av vatten (Graves et al. 2011a, Ebbesen et al. 2009). Med högre strömtäthet minskar livslängden vilket är ett problem som måste lösas för att tekniken ska få kommersiellt genombrott (Graves et al. 2011b).

2.3 Steg 3 - Bränsleproduktion

2.3.1 Metan

Metanisering från syntesgas är en väl beprövad teknik för metanproduktion från kol och flera demonstrationsanläggningar för biometanproduktion är i drift (Sterner 2009). Verkningsgraden för omvandling från syntesgas till metan är 75-85 % (Sterner 2009). Även direkt konversion från koldioxid är möjlig men tekniken för detta är inte fullt utvecklad. Metanisering från koldioxid och vätgas är sker idag genom en kombination av RWGS (beskriven ovan) och metanisering av den resulterande syntesgasen. Denna process kallas Sabatierreaktionen (Sterner 2009):

$$4H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{2}$$

Denna reaktion är uppdelad i följande två:

$$H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O \tag{3}$$

$$3H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{4}$$

2.3.2 Metanol och etanol

Metanolproduktion från koldioxid har blivit demonstrerad på pilotskalenivå, både i processer med två steg (RWGS först, sedan metanolsyntes) och processer med ett steg (där båda stegen är integrerade i en reaktor (Centi & Perathoner 2009). Metanolsyntes är en exotermisk reaktion men initialt krävs energi för att reaktionen ska ske:

$$3H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \tag{5}$$

Metanolsyntes har lägre värmeförluster än metanisering eftersom endast en vattenmolekyl per slutprodukt (metanol) bildas. Detta beror på den mindre mängden vätgas som krävs för reaktionen. En verkningsgrad på 82-97 % från syntesgas till metanol är möjlig (Sterner 2009, Mohseni 2012). Nackdelen med metanolsyntes jämfört med

Sabatierreaktionen är att reaktionen har en lägre jämviktskonstant. Högt tryck och högre temperatur (200-300 °C) krävs därför tillsammans med recirkulation av koldioxiden, vilket resulterar in en mer komplicerad process (Mohseni 2012).

Enstegsprocessen från koldioxid och vätgas använder komplexa katalysatorer (till exempel CuO/ZnO/ZrO2/Ga2O3/Al2O3) medan två-stegsprocesser kan använda enklare katalysatorer varför tvåstegsprocesser kan vara att föredra trots något lägre verkningsgrad (Centi & Perathoner 2009).

Etanol kan också produceras, antingen direkt från syntesgas eller indirekt via metanol.

$$2CO_2 + 6H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O \tag{6}$$

Kostnadsmässigt är den indirekta vägen sämre än jämförbar produktion från biomassa. En direktväg kräver dock katalysatorer som är aktiva för både etanolformering och RWGS och det finns inte mycket kunskap om vilka reaktioner som sker och vilka katalysatorer som skulle krävas (Centi & Perathoner 2009).

2.3.3 DME

DME bildas idag framför allt genom dehydrering av metanol men om en syra tillsätts tillsätts katalysatorn i metanolproduktion kan DME bildas direkt från syntesgas. Dehydreringsprocessen är exotermisk och denna överskottsenergi kan användas till att producera metanol från syntesgas. Även produktion direkt från koldioxid är möjlig men att producera DME från koldioxid och vätgas har ca 5 % högre verkningsgrad än att producera metanol. Eftersom processen kräver mer komplicerade katalysatorer och vinsterna är så små är det enligt Centi & Perathoner (2009) och Bandi & Specht (2006) inte troligt att denna process kommer att utvecklas inom en snar framtid .

2.3.4 Syntetisk diesel och bensin

Syntetisk diesel och bensin kan produceras genom tre möjliga processer; från syntesgas, via metanol eller genom direkt hydrogenering av koldioxid. Bränsleproduktion från syntesgas är väl etablerad teknik men för små produktionsvolymer kan kapitalkostnaden bli hög. Tekniken för att producera bränslen från syntetisk gas är samma som för att producera syntetiska bränslen från naturgas (Faaij 2006). Fischer-Tropsch-reaktionen är en exoterm reaktion, 162 kJ värme per mol metylen frigörs:

$$n(CO + 2H_2) \rightarrow n(-CH_2-) + nH_2O \tag{7}$$

Energiförlusterna för produktion av bensin och diesel från syntesgas är högre än ifall metanol och metan produceras eftersom de förra bränslena kräver flera steg på grund av sin komplexa sammansättning av långa kolkedjor (Mohseni 2012). Metanolsyntes och direkt hydrogenering till högre kolkedjor är också mindre exoterma reaktioner än Fischer-Tropsch-reaktionen varför dessa är potentiellt mer intressanta. Utveckling av katalysatorer och teknik krävs för att detta ska vara möjligt (Graves et al. 2011b).

Endast en del av produkterna i Fischer-Tropsch-reaktionen kan användas för diesel eller bensin. Resten måste uppgraderas, ofta genom ytterligare hydrogenering, vilket leder till än större förluster av energi (Bandi & Specht 2006).

Bensin- och dieselliknande bränslen kan också produceras via metanol:

$$2CH_3 \rightarrow CH_3OCH_3 \rightarrow \text{lätta alkener} \rightarrow \text{alkaner, tunga alkener, aromater} \quad (8)$$

Att producera syntetiska bränslen genom metanol kan vara fördelaktigt jämfört med Fischer-Tropsch eftersom denna process är ekonomiskt möjlig även i mindre skala (Pearson et al. 2012).

3 Elektrobränsleproduktion med mikroalger

Alger kan producera bränslen på samma sätt som annan biomassa och använder sig då direkt av solenergi. Genom att använda sig av infångad koldioxid kan bränsleproduktionen öka och detta skulle kunna vara ett effektivt sätt att producera klimatneutrala bränslen (Kreutz 2011). Forskning på detta område är omfattande men eftersom denna bränsleproduktion använder sig direkt av solenergi och inte av el kan de inte klassas som elektrobränslen och deras potential kommer inte att behandlas här.

Också elektrobränslen kan produceras med alger och inom det amerikanska programmet APRA-E finansieras forskning kring mikroorganismer som kan använda el och koldioxid för att producera bränslen. Idén är att koldioxid löst i vatten elektrolyseras så att det vid katoden bildas formiat (joniserad myrsyra) som sedan omvandlas till isobutanol och 3-metyl-1-butanol av mikroorganismer. Tekniken kräver genetisk modifiering av kemoautotrofa organismer[8] för att gynna produktion av användbara kolväten (Li et al. 2012).

Lyckade försök att producera myrsyra har genomförts men inte mycket information kring energiutbyte och potentialer för produktion av elektrobränslen finns presenterat. Två olika bakterier har använts, Ralstonia eutropha och Escherichia coli. Ralstonia eutropha har störst produktionskapacitet men tillväxten hämmas av den elektriska ström som krävs för att driva processen. Detta problem kan kräva ytterligare genetisk modifiering men verkar också kunna avhjälpas genom att avskärma anoden. Försöken bygger idag på att luftströmmar vars koldioxidkoncentration är ca 15 % används.

Elektroderna som används för att producera formiat består av platina och indium. Om inte mindre sällsynta material kan användas för elektroderna kan detta komma att bli en begränsande faktor för potentialen för elektrobränsleproduktion med mikroalger.

4 Samproduktion av elektrobränslen och biobränslen

4.1 Ökad biogaspotential med elektrobränslen

Biogas är en gasblandning som består av ca 60 % metan och 40 % koldioxid. När biogasen ska användas som fordonsbränsle måste koldioxiden i gasen skrubbas bort för att

[8] Organismer som använder icke-organiska material som föda.

få en renare gas. Idag används denna koldioxid i vissa fall för industriella processer eller i växthus men den skulle också kunna användas för att producera elektrobränslen. Detta kan möjliggöras på två sätt, antingen skrubbas koldioxiden bort som idag för att sedan reageras med vätgas i Sabatierreaktionen (beskriven ovan) eller så bildas extra metan genom elektrolys av biogasen blandad med vattenånga. Att producera extra metan från biogas istället för att skrubba bort koldioxiden har två fördelar. Vid skrubbning följer alltid en del metan med den borttvättade koldioxiden (motsvarande ca 1 % av gasens energiinnehåll), detta läckage skulle undvikas vid elektrobränsleproduktion eftersom gasen används. Dessutom ökar utnyttjandet av de kolatomer som finns i biomassan, metanproduktionen från samma mängd biomassa förväntas öka med 74 % (Mohseni et al. 2012). En annan fördel med att använda koldioxid från biomassa för produktion av elektrobränslen är att koldioxid separeras från biogas redan idag för att gasen ska kunna användas som fordonsbränsle. Tekniken är alltså redan kommersialiserad, till skillnad från air capture eller CCS.

Vid samelektrolys av biogasen och vattenånga i en fastoxidcell bildas syntesgas som sedan metaniseras. Det är bara koldioxiden i biogasen som elektrolyseras, metanet förblir orört. Ifall värmen som bildas i Sabatierreaktionen används för att värma upp vattnet till elektrolysen kan verkningsgrader upp mot 80 % uppnås för omvandling av el till metan (Lebaek 2011). Ett problem är att nickel används i fastoxidcellerna. Nickel är en katalysator för ångbildning för metan (RWGS) vilket motverkar metanbildning, så detta återstår att lösa tekniskt. Uppgradering med elektrolys i fastoxidceller har inte testats i någon större utsträckning experimentellt (Lebaek 2011). Elektrolys med fastoxidceller skulle på sikt vara den teknik som är att föredra eftersom elåtgången skulle bli 60 % respektive 40 % högre med kommersiella elektrolysörer, alkalina eller PEM (Lebaek 2011).

Oavsett teknik för metanisering kan överskottsvärme från elektrolysen (av vatten eller biogas) användas till rötningsprocessen. Värmen som produceras i Sabatierreaktionen är av högre temperatur (250-400 °C) och är därför mer lämplig för att bilda vattenånga till högtemperaturelektrolys eller säljas på fjärrvärmenätet. För en sådan optimering av systemet krävs dock analys av tillgången på billig el ("överskottsel") för att avgöra ifall elektrolys är ekonomiskt försvarbart vid kontinuerlig drift.

Metanol och DME kan också produceras från biogas, via syntesgasproduktion genom elektrolys:

$$CO_2 + CH_4 + H_2O(g) = 2CO + 2H_2 \tag{9}$$

Ifall biogas reformeras till syntesgas kommer sammansättningen av syntesgasen vara speciellt lämplig för produktion av DME. Det här konceptet har dock aldrig testats med biogas och potentialen är därför svår att bedömma (Lebaek 2011).

Mohseni et al. (2013) utgår från kostnaden för redan kommersiella komponenter (alkalisk elektrolysör, Sabatierreaktor) för att producera elektro-metan. Den största driftskostnaden är elkostnaden för att driva elektrolys av vatten (ca 70 %). Med en annuitet på 10 % och en livslängd på 15 år finner de att anläggningen måste köras minst 3500 timmar om året för att inte kapitalkostnaden ska överstiga besparingar i driftskostnader

som kan göras ifall elektrolys endast görs när elpriset är lågt. Gasen måste säljas till ett pris av 0,124 €/kWh (ca 1 kr/kWh) för att en sådan anläggning ska vara lönsam. Vid denna bedömning har hänsyn tagits till nuvarande svensk skatt och regler kring koldioxid samt energianvändning (el till elektrolys är skattebefriad).

Alkaliska elektrolysörer har hög kapitalkostnad och uppskattningarna av Mohseni et al. (2013) kan vara pessimistiska i relation till en process där fastoxidceller används för elektrolys istället. I en sådan anläggning skulle dessutom värmeöverskottet från Sabatier-reaktionen användas för att bilda vattenånga till elektrolysen och därmed minska förlusterna i systemet. Eftersom alkaliska elektrolysörer har visat sig klara av icke-kontinuerlig drift utan att åldras fortare och fastoxidcellerna fortfarande måste utvecklas för att vara kommersiellt gångbara kan en uppskattning baserad på ett system med alkalisk elektrolysör i dagsläget vara mest realistisk.

4.2 Elektrobränslen med förgasad biomassa

Förgasad biomassa producerar en gas som består av en blandning av vätgas, kolmonoxid och koldioxid. Ifall extra vätgas tillsätts kan koldioxiden i denna gas också användas för bränsleproduktion på samma sätt som vid uppgradering av biogas. Beroende på vilken slutprodukt som önskas kan olika mängd vätgas tillsättas, optimalt för metanolproduktion är till exempel att

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2 \tag{10}$$

och att koldioxidhalten är låg. Produktionsökningen vid elektrobränsleproduktion av koldioxiden vid förgasning av biomassa kan vara så stor som 110 % (Mohseni et al. 2012). Ifall elektrolys för vätgasproduktion kan köras kontinuerligt kan systemet optimeras så att syrgasen som också bildas vid elektrolys användas till förgasningen, vilket höjer systemets totalverkningsgrad.

I det danska projektet GreenSynFuels undersöktes möjligheterna för utökad produktionsvolym av metanol vid förgasning (ca 100 % ökning) genom att använda vätgas som producerats med el från vindkraft. Syrgasen som bildas vid elektrolysen skulle användas till förgasningen, så att syntesgasen därigenom kan vara fri från kväveoxider och mängden aska minskas. Tre möjliga scenarion presenterades för att undersöka kostnaderna för ett sådant system:

1. Elektrolysören är bara igång då elpriset är lågt. Om elpriset är högre sker inte heller någon förgasning, så ingen metanol produceras.

2. Elektrolysören är bara igång då elpriset är lågt men förgasning sker ändå, så vid högt elpris produceras metanol "konventionellt", bara från biomassa.

3. Elektrolysören är igång även då elpriset är högt men inte till full kapacitet (maximal vätgasproduktion). Istället för att styrs elektrolysören av behovet av syrgas till förgasningen (ca 1/3 av total kapacitet).

För ett tänkt bioraffinaderi skulle 1000 ton trä förgasas varje dag, vilket kräver 141 MW fastoxidceller. Produktionskapaciteten skulle vara 1 050 ton metanol per dag. I det presenterade scenariot är anläggningen lokaliserad i närheten av ett biomassa-eldat kraftvärmeverk så att värmen från detta kan användas för att producera vattenånga till elektrolysen.

Kostnadsmässigt är alternativ 3 ovan att föredra på grund av kapitalkostnaderna för både förgasningsanläggningen och elektrolysören. Att se bränsleproduktion som lagring av överskottsel blir därför i det här fallet aningen felaktigt. Vid oljepriser på 0,05 €/kWh[9] (ca 50 öre/kWh) beräknas metanolproduktion på det här sättet vara billigare än konventionell produktion från olja med de elpriser och den vindkraftsproduktion som finns i Danmark idag. Utveckling av fastoxidcellerna som antas kunna användas krävs dock för att den här anläggningen skulle vara praktiskt genomförbar.

Elektrobränslepotential i Sverige med koldioxid från biomassa

Biogasproduktionen Praktisk potential för biogas från avfall (crop residues, hushålls- och industriavfall, manure och sludge): 30 PJ (Lantz 2013), skulle alltså kunna bli 52,2 PJ = 14,5 TWh biogas[10]. Av detta är 6,17 TWh elektrometan, vilket kräver 9,79 TWh el (beräknat på medelvärde av ovan angiven verkningsgrad).

Pappers- och massaindustrin släpper årligen ut uppskattningsvis 23 miljoner ton biogen koldioxid[11] av vilka ca 90% skulle kunna användas effektivt, vilket ger ca 80 TWh bränsle.

5 Systemstudier saknas

Potentialen för (och nyttan med att) producera elektrobränslen beror på kostnaderna för att fånga in koldioxid och hur det framtida eldistributionssystemet kommer att se ut. Byggs elproduktionen ut så att vi har ett kapacitetsöverskott kan volymerna bli stora. Inga systemstudier har gjorts över Sveriges framtida elförsörjning där elektrobränslen ingår som ett alternativ till byggande av nya transmissionsledningar eller annan typ av lagring, vilket krävs för att kunna bedöma nyttan av att satsa på elektrobränslen, samt vilka av de möjliga teknikerna som är mest lovande. Trots stora energiförluster jämfört med att använda eldrivna fordon (se nedan) kan nischmarknader för elektrobränslen också finnas för till exempel tunga transporter och som flygbränslen.

Det finns ett fåtal förslag på hur produktion i mindre skala kan ske men osäkerheter kring ifall elektrobränslen är en ekonomiskt och resursmässigt försvarbar strategi för lagring/utjämning av förnybar elproduktion är stora. Även kostnaden för produktion av olika elektrobränslen är osäker eftersom de i dagsläget bygger på antaganden

[9] I rapporten anges 120 USD/fat med växelkurs gällande för februari 2010.

om tekniker som inte är fullt utvecklade. Det mest optimistiska antagandet gör Graves et al. (2011b) då de anger att kostnaden för att producera bensin skulle vara ca 0,37 €/liter (ca 3,7 kr/liter) ifall elpriset är lägre än 0,02 €/kWh (ca 20 öre/kWh). Man har då antagit att kostnaden domineras totalt av elåtgången för att driva elektrolys. Kostnaden för koldioxidinfångning och Fischer-Tropsch antas vara maximalt 4 €/GJ bränsle (de antar 70 €/ton koldioxid för air capture), oavsett om driften är kontinuerlig eller systemet bara drivs då elpriset är lågt. Kapitalkostnaden för elektrolysören ökar kraftigt (med 250 %) vid icke-kontinuerlig drift. Ett alternativ är då att öka strömtätheten i elektrolysören, vilket medför ökade värmeförluster och således minskad verkningsgrad men sänkt kapitalkostnad. Den totala kostnaden står i korrelation till elpriset. Eftersom air capture är den teknik som är minst utvecklad i ett föreslaget system för elektrobränsleproduktion bör integration med biobränsleproduktion vara av större intresse i Sverige (framför allt integration med uppgradering av biogas) eftersom koldioxiden då är så gott som gratis och tekniken för att avskilja denna redan är utvecklad. Som exemplet ovan illustrerar finns ingen begränsning i mängden biogen koldioxid som kan utnyttjas för elektrobränsleproduktion i Sverige men skulle elektrobränslen användas för att fylla hela transportsektorns energibehov idag krävs 143-221 TWh el.

Den största fördelen med elektrobränslen är att slutprodukterna går att integrera direkt i det system för transporter vi har nu. Integrerat med, eller som ett tillskott till, bioraffinaderier kan dessutom volymerna bränslen producerade av biobränslen öka utan ökad markanvändning. Det krävs mycket mindre land för att producera elektrobränslen än för motsvarande bränsle från biomassa. Dessutom kan land som inte är lämplig för matproduktion användas för elproduktion[12] (Graves et al. 2011b). Fördelarna med detta måste ställas mot energiförlusterna i elektrobränsleproduktionen och det ökade behovet av elproduktion samt miljöpåverkan och resursåtgång för övriga alternativ (super grids, elektrifierade transporter, etc.).

5.1 Energieffektivitet

Även i de mest optimistiska bedömningarna av verkningsgraden för produktion av elektrobränslen kommer den slutliga energianvändningen per fordonskilometer bli mer än 5 gånger högre än ifall en batteribil använts. I tabell 2 återfinns de uppskattade verkningsgraderna som angetts i literaturen. Jämförelsen bör ses som behäftad med stora osäkerheter men ändå ge en fingervisning i hur stora förlusterna blir. En elektrisk drivlina antas ha en verkningsgrad på ca 90% (i enlighet med Stefano Campanari (2009)) medan en förbränningsmotor har en verkningsgrad på ca 20 %.

De stora skillnaderna i uppskattad verkningsgrad beror mycket på vilket teknik för elektrolys som antagits. Verkningsgraden som anges av Graves et al. (2011b) (för bensinproduktion via syntesgas) måste anses vara väldigt optimistiskt eftersom de antar att koldioxidinfångning står för en väldigt liten del, ca 5 %, av energianvändningen och att Fischer-Tropsch är i princip "gratis", eftersom de kan använda sig av värmeförlusterna i

[12]Vid produktion av etanol från sockerrör kan man få en sol-etanol-verkningsgrad runt 0,16-0,24 %. Om istället solceller används för att producera el blir verkningsgraden betydligt högre, ca 7-14 %.

Tabell 2: Jämförelse av elåtgång per fordonskilometer mellan olika elektrobränslen

Typ av bränsle	Verkningsgrad el till tank (LHV)	kWh el per 100 km
Metan		
uppgradering biogas	46-75 %	81-176
Metanol		
via syntesgas	50-82 %	74-121
Bensin/diesel		
via metanol	42 %	144-193
via syntesgas	65 %	93,5-125
elbil m. batteri (som referens)	90 %[13]	15-20
elbil m. bränslecell (vätgas)	55 %[14]	25-33
bränslecell (metanol)	35 %	43-74

detta steg till att förvärma gaserna till elektrolysen. Energianvändningen per fordonskilometer för alternativet som utnyttjar metanol i bränsleceller kan vara för hög eftersom energiförluster vid laddning i princip är inkluderad.

6 Pågående forskning, projekt och utveckling

6.1 Aktiviteter i Sverige

I Sverige pågår idag inga projekt eller någon kommersiell verksamhet för att producera elektrobränslen. Nätverket *Power to gas* har nyligen bildats för att utreda möjligheterna att producera syntetisk metan och på så sätt lagra el i gasnätet. Intressenterna består av olika energiföretag samt intresseorganisationer kring biogas och vätgas. En kartläggning av den tekniska och kommersiella genomförbarheten för att producera elektro-metan genomförs just nu av nätverket. En liknande kartläggning håller på att göras av företaget Gasefuels AB i ett projekt som finansieras av Haldor Topsøe, NSR, DGC, SGC, Borås Energi och Miljö, Avfall Sverige och Lunds Energi. Denna kartläggning har som mål att utreda möjligheterna att använda koldioxid och vätgas för utökad biogasproduktion genom både katalytisk och biologisk metanisering.

6.2 Större demonstrationsprojekt

Internationellt finns flera projekt, vilka omfattar allt från utveckling av enskilda tekniker till att utveckla hela produktionskedjan. I bland annat USA och Japan finns projekt som omfattar delar av processen (termokemisk behandling av koldioxid, metanolproduktion, etc) och i Japan finns också en del projekt för att producera bränslen, bland annat ett

[13] Inkluderar förluster vid laddning av batterierna.
[14] Inkluderar förluster vid lagring av vätgasen ombord på bilen.

pilotskaleprojekt för att producera metanol från koldioxid och vätgas, med en kapacitet på 50 kg metanol/dag.

AirFuelSynthesis är ett företag lokaliserat i Darlington, Storbritannien som utvecklar och testar teknik för hela produktionskedjan. En demonstrationsenhet med en produktionskapacitet på 5-10 liter kolväten/dag är i bruk. Koldioxidinfångning från luft används men demonstrationsanläggningen använder för närvarande el från nätet och bränslena kan därför inte sägas vara koldioxidneutrala. En större anläggning (1 ton/dag) är under utredning. För denna anläggningen ska koldioxid tas både från luften och från punktkällor som utnyttjar biomassa, till exempel biogasanläggningar, soptippar eller bryggerier. Slutprodukterna omfattar metanol, bensin, diesel och smörjmedel och företagets strategi är att inrikta sig bland annat på kunder inom motorsport för att kunna producera högkvalitativa bränslen till något högre pris. Deras bränslen marknadsförs också som inblandning i bensin.

På Island producerar Carbon Recycling International, ett isländskt-amerikanskt bolag, metanol för export till bland annat oljeraffinaderier utomlands. En pilotanläggning har varit i drift sedan 2007 och sedan 2011 också en kommersiell anläggning (the George Olah Renewable Methanol Plant). Den kommersiella anläggningen har en produktionskapacitet på 5 miljoner liter per år. Koldioxiden tas i dagsläget från industriella utsläpp.

I Wertle, Tyskland har Audi påbörjat bygget av en anläggning för att producera vad de kallar e-gas (metan och vätgas). Koldioxiden planeras tas från en biogasanläggning (EWE) och elen ska produceras med vindkraft. Anläggningen kommer att ha kapacitet för att använda 6 MW el, producera ca 1000 kubikmeter gas/år och byggs tillsammans med SolarFuel GmbH.

6.3 Forskning

Förutom dessa större projekt pågår aktiviteter på flertalet universitet och institut i bland annat Danmark och Tyskland. Haldor Topsøe är inblandade i en del förstudier och demonstrationsprojekt, bland annat tillsammans med Dong Energy och driver dessutom utveckling av fastoxidceller för elektrolys samt katalysatorer för bränsleproduktion och hydrogenering.

I USA bedrivs forskning vid ett flertal universitet kring genetisk modifiering av bakterier för generering av bland annat myrsyra (Li et al. 2012). Denna teknik är dock långt ifrån kommersialisering.

Referenser

Arvizu, D., Balaya, P., Cabeza, L. F., Hollands, K. T., Jäger-Waldau, A., Kondo, M., Konseibo, C., Meleshko, V., Stein, W., Tamaura, Y., Xu, H. & Zilles, R. (2011), *Direct Solar Energy*, Vol. IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, chapter 3.

Bandi, A. & Specht, M. (2006), *6 New liquid hydrocarbon fuels*, Vol. 3C: Renewable Energy, SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database.

Centi, G. & Perathoner, S. (2009), 'Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels', *Catalysis Today* **148**, 191–205.

Duthie, J. & Whittington, H. (2002), 'Securing renewable energy supplies through carbon dioxide storage in methanol', *IEEE Proceedings* .

Ebbesen, S. D., Graves, C. & Mogensen, M. (2009), 'Production of synthetic fuels by co-electrolysis of steam and carbon dioxide', *International Journal of Green Energy* **6**, 646–660.

Faaij, A. (2006), 'Modern biomass conversion technologies', *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **11**, 343–375.

Gattrell, M., Gupta, N. & Co, A. (2007), 'Electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas', *Energy Conversion & Management* **48**, 1255–1265.

Goeppert, A., Czaun, M., Prakash, G. K. S. & Olah, G. A. (2012), 'Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO_2 capture from the atmosphere', *Energy & Environmental Science* **5**, 7833–7853.

Graves, C., Ebbesen, S. D. & Mogensen, M. (2011a), 'Co-electrolysis of CO_2 and H_2O in solid oxide cells: Performance and durability', *Solid State Ionics* **192**, 398–403.

Graves, C., Ebbesen, S. D., Mogensen, M. & Lackner, K. S. (2011b), 'Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO_2 and H_2O with renewable or nuclear energy', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**, 1–23.

Heidel, K., Keith, D., Singh, A. & Holmes, G. (2011), 'Process design and costing of an air-contactor for air-capture', *Energy Procedia* **4**, 2861–2868.

Kreutz, T. (2011), 'Prospects for producing low carbon transportation fuels from captured CO_2 in a climate constrained world', *Energy Procedia* (4), 2121–2128.

Lackner, K. (2009), 'Capture of carbon dioxide from ambient air', *The European Physical Journal Special Topics* **176**, 93–106.

Lantz, M. (2013), Biogas in Sweden - Opportunities and challenges from a systems perspective, PhD thesis, Lunds Universitet, LTH.

Lebaek, J. (2011), Greensynfuels, Technical Report 64010-0011, EUDP project journal.

Li, H., Opgenorth, P. H., Wernick, D. G., Rogers, S., Wu, T.-Y., Higashide, W., Malati, P., Huo, Y.-X., Myung, K. & Liao, J. C. (2012), 'Integrated electromicrobial conversion of CO_2 to higher alcohols', *Sciene* **335**, 1596.

Lindefeldt, E. G., Saxe, M., Magnusson, M. & Mohseni, F. (2010), 'Strategies for a road transport system based on renewable resources - the case of an import-independent sweden in 2025', *Applied Energy* **87**, 1836–1845.

Mohseni, F. (2012), Power to gas - bridging renewable electricity to the transportation sector, PhD thesis, Licenciatavhandling, KTH, Skolan för kemivetenskap (CHE), Kemiteknik, Energiprocesser.

Mohseni, F., Görling, M. & Alvfors, P. (2013), 'The competitiveness of synthetic natural gas as a propellant in the swedish fuel market', *Energy Policy* **52**, 810–818.

Mohseni, F., Magnusson, M., Görling, M. & Alvfors, P. (2012), 'Biogas from renewable electricity - increasing a climate neutral fuel supply', *Applied Energy* **90**, 11–16.

Pearson, R. J., Eisaman, M. D., Turner, J. W. G., Edwards, P. P., Jiang, X., Kuznetsov, V. L., Littau, K. A., di Marco, L. & Taylor, S. R. G. (2012), Energy storage via carbon-neutral fuels made from CO_2, water, and renewable energy, *in* 'Proceedings of the IEEE', Vol. 100.

Ranjan, M. & Herzog, H. J. (2011), 'Feasibility of air capture', *Energy Procedia* **4**, 2869–2876.

Stefano Campanari, Giampaolo Manzolini, F. G. d. l. I. (2009), 'Energy analysis of electric vehicles using batteries or fuel cells through well-to-wheel driving cycle simulations', *Journal of Power Sources* **15**, 464–477.

Sterner, M. (2009), Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems. Limiting global warming by transforming energy systems, PhD thesis, Kassel University.

Ursúa, A., Gandía, L. M. & Sanchis, P. (2012), Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends, *in* 'Proceedings of the IEEE', Vol. 100.

Wiberg, R. & Forslund, M. (2011), Energiförbrukning i massa- och pappersindustrin 2011.

Willauer, H. D., DiMascio, F., Hardy, D. R., Lewis, M. K. & Williams, F. W. (2011), 'Development of an electrochemical acidification cell for the recovery of CO_2 and H_2O from seawater', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**, 9876–9882.

Willauer, H. D., DiMascio, F., Hardy, D. R., Lewis, M. K. & Williams, F. W. (2012), 'Development of an electrochemical acidification cell for the recovery of CO_2 and H_2O from seawater ii. evaluation of the cell by natural seawater', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 11254–11260.

Wu, M., Mintz, M. & Wang, M. (2009), 'Water consumption in the production of ethanol and petroleum gasoline', *Environmental Management* **44**, 981–997.

Yang, S., Lin, X., Lewis, W., Suyetin, M., Bichoutskaia, E., Parker, J. E., Tang, C. C., Allan, D. R., Rizkallah, P. J., Hubberstey, P., Champness, N. R., Thomas, K. M., Blake, A. J. & Schröder, M. (2012), 'A partially interpenetrated metal-organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide', *Nature materials* **11**, 710–716.

Zeman, F. (2007), 'Energy and material balance of CO_2 capture from ambient air', *Environmental Science & Technology* **41**, 7558–7563.