



**TURUN
YLIOPISTO**

Power-to-X

Ympäristöystävällistä kemiaa uusiutuvalla energialla

Materiaalikemian tutkimusryhmä
LuK-tutkielma

Laatija(t):
Sofia Karivieri

29.5.2024
Turku

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Kandidutkielma

Oppiaine: Kemia

Tekijä(t): Sofia Karivieri

Otsikko: Power-to-X – ympäristöystävällistä kemiaa uusiutuvalla energialla

Ohjaaja(t): Mikko Salomäki

Sivumäärä: 24 sivua

Päivämäärä: 17.4.2024

Ympäristökriisit, kuten ilmastonmuutos sekä luontokato, huolestuttavat yhteiskuntaa. Monille sektoreille etsitään ympäristöystävällisempiä ratkaisuja ja tavoitteena on muun muassa puhdas energiantuotanto, energian tehokas varastointi sekä päästöttömät teollisuusprosessit. Power-to-X -konseptilla tarkoitetaan uusiutuvan energian hyödyntämistä kemiallisten yhdisteiden tuottamisessa.

Näillä vihreillä kemiallisilla yhdisteillä, kuten vedyllä, ammoniakilla ja synteettisillä polttoaineilla, onnistuttaisiin vähentämään useiden teollisuusalojen päästöjä. Uusiutuvan energian avulla toteutetaan sähkökemiallinen elektrolyysireaktio. Elektrolyysillä voidaan tuottaa esimerkiksi vedestä vetyä, hiilidioksidista metanolia tai synteesikaasua ja tyyppistä ammoniakkaa. Uusiutuvalla energialla toteutettu elektrolyysireaktio on päästötön, minkä vuoksi Power-to-X-konseptilla olisi mahdollista syrjäyttää fossiiliset polttoaineet.

Power-to-X -konseptin leviämistä kuitenkin rajoittaa sen alhainen kustannustehokkuus. Yksi hintaan nostavista tekijöistä on esimerkiksi suuri sähkön tarve. Lisäksi elektrolyysissä käytettyjen materiaalien kustannukset voivat olla hintavia menetelmästä riippuen. Osa menetelmistä vaatii myös korkean paineen tai lämpötilan reaktion toteutumiseksi. Katalyyttimateriaalien ja reaktio olosuhteiden kehittäminen turvallisemmiksi, kustannustehokkaammiksi ympäristöystävällisemmiksi ovat jatkuvan tutkimuksen kohteena.

Avainsanat: Power-to-X, Power-to-H₂, Power-to-CO₂, Power-to-NH₃, elektrolyysi, alkalielektrolyysi, PEM, SOEC

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Vedyn hyödyntäminen Power-to-X -konseptissa	2
2.1	Vihreän vedyn tuotanto	2
2.2	Vihreän vedyn tuotannon haasteet	3
3	Hiilidioksidin hyödyntäminen Power-to-X -konseptissa	5
3.1	Hiilidioksidin konversio	5
3.2	Hiilidioksidin talteenotto	8
4	Typen hyödyntäminen Power-to-X -konseptissa	9
4.1	Ammoniakin tuotanto	9
4.2	Typen pelkistysreaktio	10
5	Elektrolyysimenetelmät	12
5.1	Alkalielektrolyysi	12
5.2	PEM-menetelmä	13
5.3	SOEC-menetelmä	15
5.4	Elektrolyysimenetelmien yhteenveto	16
6	Yhteenveto	18
	Viitteet	20

1 Johdanto

Power-to-X -konsepti on kasvava vaihtoehto ilmastonmuutoksen torjunnassa ja sen ansiosta olisi mahdollista syrjäyttää fossiilisten polttoaineiden käyttöä. Konseptin pääasiallinen tarkoitus on tuottaa kemiallisia yhdisteitä uusiutuvan energian, kuten tuuli- tai vesivoiman, avulla ympäristöystävällisesti. Power-to-X -konseptin (P2X) strategiaan kuuluu uusiutuvan energian hyödyntäminen, mikä edesauttaisi uusiutuvien energialähteiden integroitumista yhteiskuntaan. [1] Power-to-X -konsepti on ensimmäisen kerran esitelty Saksassa vuonna 2009 Sternerin toimesta, jolloin Sterner kuvaili näkemystä nykyaikaisesta energiasektorista sekä 100-prosenttisesti uusiutuviin energialähteisiin perustuvan sähköjärjestelmän yhdistämistä vihreisiin kemikaaleihin [2].

Uusiutuvaa energiaa hyödynnetään P2X-konseptissa sähkökemiallisiin reaktioihin, jotka vaativat ulkoisen energialähteen reaktion tapahtumiseksi. Elektrolyysi on sähkökemiallinen reaktio, missä käytetään sähkökemiallista kennoa ja ulkoista energialähdettä lähtöaineen, kuten veden, hiilidioksidin tai typen, konversioon. Elektrolyysireaktioiden avulla voidaan tuottaa monipuolisesti erilaisia lopputuotteita, jotka tarjoavat joustavia mahdollisuuksia niiden käytölle. Uusiutuvaa energiaa pystyttäisiin varastoimaan energiarikkaisiin reaktiotuotteeseen, joita olisi myös mahdollista kuljettaa ja käyttää myöhemmin lähtöaineena. Power-to-X -tuotteille tavoitellaan päästötöntä tuotantoa ja siksi lopputuotteita kutsutaan vihreiksi kemikaaleiksi. Vihreät kemikaalit, esimerkiksi vety, ammoniakki ja synteettiset polttoaineet, vähentäisivät useiden teollisuusalojen päästöjä. [1]

Vaikka P2X-konsepti vaikuttaa ideaaliselta ilmastonmuutoksen ja energiankriisin keskellä, on konseptissa haasteita. Konseptin laajentumista hidastaa eniten hinta ja tekninen infrastruktuuri. Power-to-X -teknologian kustannustehokkuudessa on parannettavaa, sillä fossiilisten polttoaineiden käyttö on yhä edullisempaa. Lisäksi P2X-laitosten sijoittaminen maantieteellisesti on haastavaa, sillä sijoittaminen vaikuttaa laitoksen kustannuksiin ja päästöihin. Konsepti silti tarjoaa potentiaalisia ratkaisuja esimerkiksi ylimääräisen uusiutuvan energian pitkäaikaiseen varastointiin, johon tällä hetkellä ei löydy optimaalista ratkaisua. Uusiutuvaa energiaa jää ylimäärin usein kausittain vuodenaikojen mukaisesti. [1] Tässä tutkielmassa käsitellään sähkökemian näkökulmasta Power-to-X -teknologian yleisimpiä lähtöaineita, jotka ovat vety, hiilidioksidi ja typpi. Vetyperoksidi on myös jokseenkin P2X-konseptiin sovellettu lähtöaine, mutta sen käsittely rajautuu pois tästä tutkielmasta. Luvussa 5 käsitellään yleisimpiä elektrolyysimenetelmiä, joita käytetään vihreiden kemiallisten yhdisteiden tuottamisessa. Lopuksi tarkastellaan P2X-konseptin tulevaisuuden näkymiä. Tutkielmasta rajautuu pois myös vihreän vedyn hyödyntäminen sen jatkon käyttötarkoituksiin.

2 Vedyn hyödyntäminen Power-to-X -konseptissa

Vetykaasu on kaksiatominen molekyyli, jonka alkuaineen kemiallinen merkki on H. Vety on yksinkertaisin ja kevyin alkuaine maapallolla sekä yleisin alkuaine universumissa. [3] Vetykaasun kevyen massan vuoksi se esiintyy pääosin maapallolla eri yhdisteiden muodossa. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi vesi, hiilivedyt, orgaaniset yhdisteet ja hydridit. [4] Vetykaasu on hajuton, väritön sekä myrkytön mutta syttyvä kaasu. Vedyn hyödyntäminen energian tuotantoon ei ole uusi keksintö, mutta 90-luvulla nousseet innovaatiot polttokennoteknologiassa ovat jälleen herättäneet kiinnostuksen vetyä kohtaan. [3]

Vedyllä voi olla merkittävä asema useilla sektoreilla, kuten liikenteessä, sähköntuotannossa, valmistusteollisuudessa, jalostuksessa ja maataloudessa. Esimerkiksi tämänhetkinen energiasektori pohjautuu edelleen vahvasti fossiilisiin polttoaineisiin, mutta vihreällä vedyllä pystyttäisiin syrjäyttämään fossiilisten polttoaineiden käyttöä tuottamalla vedystä puhdasta energiaa. Tärkeimmät sovelluskohteet vedylle ovat polttoaineen tuotanto liikenteeseen, energian varastointi, teollisuusprosessit sekä lämmön ja energian tuotanto. Vedyn tuotantoon ja hyödyntämiseen on olemassa toimivia teknologioita, joten voidaan olettaa, että niin sanottu vetytalous on tulossa. [3]

EU:ssa on osoitettu kiinnostus puhtaaseen vetytalouteen siirtymisestä, ja se on suunniteltu tapahtuvan asteittain kolmessa vaiheessa. EU:n tavoitteena on ensimmäisessä vaiheessa muuttaa nykyinen vedyn tuotanto hiilineutraaliksi, muun muassa kemian teollisuudessa. Tämä vaatisi vähintään 6 GW:n kapasiteetin vedyn tuotantoon käytetyiltä elektrolyysilaitteistoilta. Toisessa vaiheessa (vuosina 2024–2030) tarkoitus on laajentaa tavoitetta useammille teollisuudenaloille, kuten junaliikenteeseen, metalliteollisuuteen ja osaan laivaliikenteestä. Toisen vaiheen kattamiseksi kapasiteetti pitäisi kasvattaa 40 GW:iin. Vuoden 2030 loppuun mennessä on tavoitteena tuottaa Euroopassa jopa kymmenen miljoonaa tonnia vihreää vetyä. Kolmannessa vaiheessa pyritään saamaan laajamittaisesti eri teollisuudenalat hiilineutralisoitua vedyn suhteen vuoteen 2050 mennessä. [3]

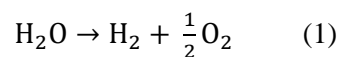
2.1 Vihreän vedyn tuotanto

Tuotettu vety määritellään tiettyjen värien mukaisesti riippuen sen tuotantoon käytetystä menetelmästä. Värien tarkoituksena on nopeasti havainnollistaa vedyn tuotantoprosessi selittämättä prosessia toistuvasti lukijalle. Tuotetun vedyn värikoodauksessa yleisimmin käytetyt värit ovat vihreä, harmaa, sininen ja vaaleanpunainen. Harmaa vety on tuotettu hyödyntäen fossiilisia polttoaineita ja täten harmaan vedyn tuotanto synnyttää hiilidioksidipäästöjä. Harmaan vety on tällä

hetkellä ”vetylaaduista” yleisin ja sen tuottamiseen käytetyt menetelmät kattavat suurimman osan vedyn tuotannosta. [4] Sininen vety on harmaasta vedystä ympäristöystävällisempi versio, sillä sinisen vedyn tuotantoprosessin hiilidioksidipäästöt kaapataan [5]. Ydinvoimalla tuotettua vetyä kutsutaan vaaleanpunaiseksi vedyksi [4].

Vihreä vety on tuotettu uusiutuvalla energialla veden elektrolyysireaktiossa päästöttömästi. Tässä tutkielmassa käsitellään vihreän vedyn tuottamista, sillä uusiutuvien energialähteiden käyttö on osa Power-to-X -konseptia. [6] Vedyllä on monipuolisia käyttömahdollisuuksia ja siksi sitä tuotetaan laajalla mittakaavalla, mutta on tärkeää tietää vedyn alkuperä. Vetyä voidaan käyttää yhtenä lähtöaineena esimerkiksi ammoniakille, metanolille, muurahaishapolle, formaldehydille ja muille hiiltä sisältäville tuotteille. [7]

Vetyä ei pysty talteen ottamaan suoraan ympäristöstä, mutta sitä voidaan tuottaa useista eri raaka-aineista, jotka voivat olla uusiutuvia tai uusiutumattomia. Vuonna 2020 lähes kaikki tuotettu vety oli harmaata vetyä eli vety oli tuotettu fossiililla polttoaineilla. Noin viisi prosenttia oli tuotettu kestävästi, kuten veden elektrolyysin kautta. Maailmanlaajuisen hiilidioksidipäästöjen vähentämisen toteutumista on tukemassa vihreän vedyn tuotanto ja sen hyödyntäminen. Vihreän vedyn tuottamiseen ensisijainen menetelmä on veden elektrolyysi. Veden elektrolyysissä vesimolekyylit hajoavat uusiutuvan energian avulla hapeksi ja vedyksi kaavion 1 mukaisesti. [6]



Kaavio 1. Veden elektrolyysi.

Elektrolyysireaktio vaatii ulkoisen jännitelähteen reaktion toteutumiseksi. Teoreettisesti veden hajoaminen NTP-olosuhteissa vaatii 1,23 V suuruisen jännitteen, mutta käytännössä tehokas veden elektrolyysi tarvitsee 1,48 V:n jännitteen. Reaktiokinetiikka ja elektrolyysilaitteiston komponenttien aiheuttama ohminen resistanssi lisäävät jännitteen tarvetta, jota teoreettinen määrä ei ota huomioon. [6] Elektrolyysimenetelmiä on useita erilaisia ja vedyn tuotantoon käytetyimpiä menetelmiä esitellään luvussa 5 Elektrolyysimenetelmät.

2.2 Vihreän vedyn tuotannon haasteet

Vetytalouden tulon varmistamiseksi teknologia tarvitsee lisää kehitystä takaamaan vihreän vedyn saatavuuden ja turvallisuuden kuluttajille. Onnistunut siirtyminen vetytalouteen vaatii tehokkaan ja

edullisen vedyntuotannon, jolla on mahdollisimman vähäinen haittavaikutus ympäristöön. Nykyiset ratkaisut vedyn hyödyntämiselle ja sen teknologian käytölle ovat toimivia, mutta kyse on konseptin skaalautuvuudesta, soveltuvuudesta sekä kustannustehokkuudesta. Teknologian nopea kehitys lupaa vihreän vedyn laajamittaista käyttöönottoa lähitulevaisuudessa. Kehitystä nähdään etenkin teknologian joustavuudessa ja tehokkuudessa sekä vedyn energian varastointiominaisuuden hyödyntämisessä. [3]

Teknologian kehittymisestä huolimatta vedyn elektrolyysin laajenemista rajoittaa teknologiset ja infrastruktuurilliset seikat. Siksi yli 95 % tuotetusta vedystä on edelleen tuotettu fossiilisilla polttoaineilla. [3] Vedyn tuottaminen fossiilisten polttoaineiden avulla on yhä halvempaa kuin uusiutuvan energian avulla tuotettu vety. Vedyn varastointia ja kuljetusta hankaloittaa sen kaasumainen olomuoto, mikä lisää myös turvallisuusriskejä. Lisäksi uusiutuvaa energiaa hyödyntävät sähkökemialliset synteesimenetelmät vaativat lisää tutkimusta, jotta niiden käyttäminen olisi kannattavampaa. Elektrolyysin kennokomponentit ovatkin jatkuvan tutkimuksen kohteena, jotta löydettäisiin paremmin katalysoivia ja kestäviä materiaaleja. Optimaalisten reaktio-olosuhteiden muokkaaminen on myös tutkimuskohteena. [7]

Yksi vihreän vedyn tuotannon haasteita on myös vedyn tuotantoon käytetyn veden alkuperä. Veden alkuperän merkitys kasvaa tuotannon laajuuden mukaisesti. Useimmat tutkimukset veden elektrolyysistä on toteutettu käyttämällä puhdasta vettä lähtöaineena. Ottaen huomioon puhtaan veden resurssit, olisi erityisen tärkeää tutkia jäteveden ja meriveden hyödyntämistä elektrolyysireaktiossa. Puhdistettua vettä voisi käyttää elektrolyysissä tai muissa toimenpiteissä. Meriveden suora hyödyntäminen elektrolyysissä on haastavaa, sillä epäpuhtaudet heikentävät elektrodin sekä membraanin vakautta ja anodireaktiossa muodostuu kloridikaasua hapen sijasta. Edullisen sekä tehokkaan keinon selvittäminen meriveden puhdistamiseen tai meriveden suoraan hyödyntämiseen on merkityksellistä Power-to-X -konseptille ja vihreän vedyn tuotannolle. Sen sijaan on useita kaupallisesti saatavilla olevia teknologioita, jotka pystyvät muuntamaan harmaasta jätevedestä vetyä. Harmaa jätevesi kattaa kaikki kotitalouksissa pesemisestä jääneet jätevedet. On kuitenkin odotettavissa, että veden käytön ongelmaan löytyy tulevaisuudessa ratkaisuja. [1]

3 Hiilidioksidin hyödyntäminen Power-to-X -konseptissa

Hiilidioksidi (CO_2) on lineaarinen molekyyli, jossa keskusatomi hiili on kaksoissidoksin sitoutunut happiatomeihin. Hiilidioksidin molekyylipaino on 44,0 g/mol. Hiilen ja hapen välinen sidosenergia on korkeampi kuin hiili-hiili -sidoksen tai happi-happi -sidoksen, joten hiilidioksidi on suhteellisen stabiili yhdiste. Hiilidioksidi on NTP-olosuhteissa hajuton ja väritön kaasu, joka tunnetaan myös pahamaineisena kasvihuonekaasuna. [8] Maaliskuussa 2024 Mauna Loassa suoritetussa mittauksessa hiilidioksidin pitoisuus ilmakehässä oli 425 ppm, kun taas kymmenen vuotta sitten pitoisuus oli alle 400 ppm. Pitoisuuden kasvun oletetaan jatkavan samaa kehityskulkua, mutta tavoitteena olisi vähentää päästöjen määrää ja hidastaa maapallon keskilämpötilan nousua. [9]

Hiilidioksidia vapautuu niin luonnosta kuin ihmisten toimesta. Luonnossa hiilidioksidia vapautuu esimerkiksi maaperästä ja vesistöistä, mutta samalla meret sitovat paljon hiilidioksidia. Ihmisten aiheuttamat hiilidioksidipäästöt ovat kuitenkin merkittävin syy ilmastonmuutokselle. Ihmisten toimesta hiilidioksidia vapautuu fossiilisten polttoaineiden käyttämisestä mm. teollisuudessa ja liikenteessä. Tästä syystä ilmakehän hiilidioksidipitoisuus kasvaa vähitellen. Suurentuneen pitoisuuden vuoksi hiiltä kertyy ylimäärin maaperään ja meriin. Kasvit kierrättävät hiilidioksidia fotosynteesin kautta ja siksi niitä voidaan käyttää biomassana. [10]

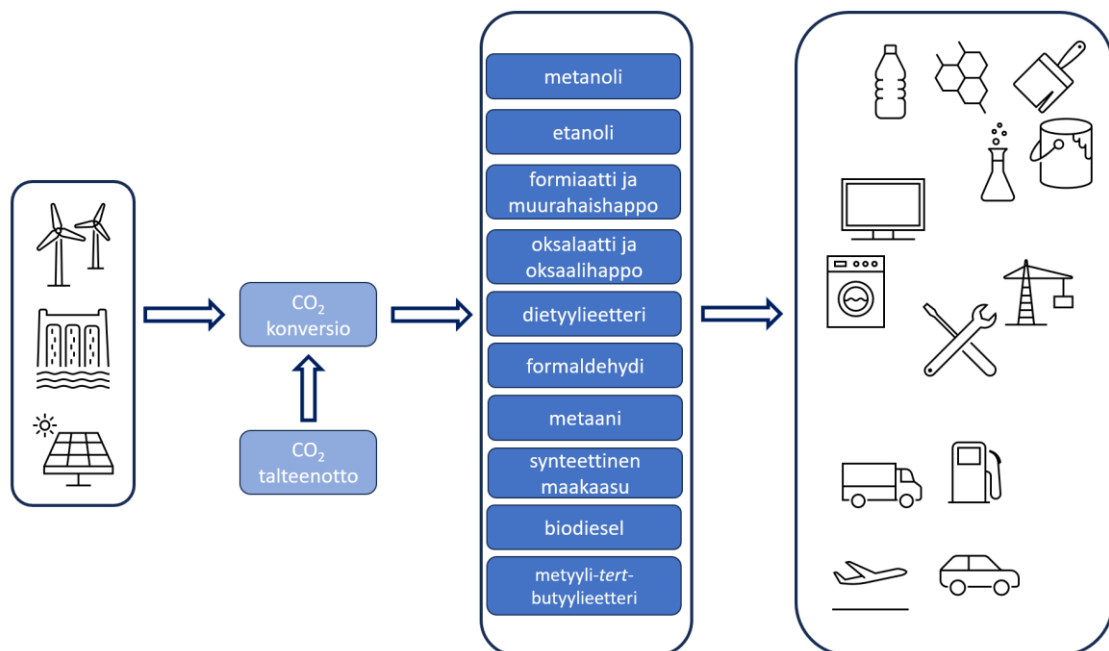
Hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi ja ilmastonmuutoksen hidastamiseksi voidaan soveltaa Power-to-X -konseptia, joka on jo siihen käytössä oleva ratkaisu. Uusiutuvalla energialla toteutettu elektrolyysireaktio on mahdollista suorittaa niin, että hiilidioksidi on yksi elektrolyysin lähtöaineista. Muita lähtöaineita hiilidioksidin konversioon ovat pääosin vesi tai vety. Power-to- CO_2 -konseptin mittakaava ei ole vielä saavuttanut toivottua laajuutta, sillä konseptin teknologiassa on parannettavaa. Moni asia vaikuttaa Power-to- CO_2 -teknologian parannettavuuteen ja tärkein tavoite on prosessin pitäminen päästöttömänä sekä kustannustehokkaana. Hiilidioksidin konversio useiksi eri yhdisteiksi on lyhyesti esitelty seuraavassa luvussa 3.1.

3.1 Hiilidioksidin konversio

Hiilidioksidi on stabiili yhdiste, joten reaktio vaatii energiaa pysyvyyden häiritsemiseksi. Hiilidioksidia voi käsitellä kemiallisesti, elektrokatalyyttisesti, ja fotokatalyyttisesti. Käsittelemällä hiilidioksidia voidaan konvertoida siitä arvokkaita tuotteita, kuten erilaisia alkoholeja ja hiilivetyjä. Kuvassa 1 on listattuna erilaisia tuotteita hiilidioksidin konversiolle sekä havainnollistettu tuotteiden käyttökohteita. Reaktiotuotteen selektiivisyyteen vaikuttaa useat tekijät reaktiomekanismeissa sekä

reaktio-olosuhteissa. [8] Tässä tutkielmassa käsitellään hiilidioksidin hyödyntämistä sähkökemiallisesta näkökulmasta, joten tarkastelussa ovat hiilidioksidin elektrolyysireaktiot. Seuraavissa kappaleissa syvennytään hiilidioksidin elektrolyysiin sekä reaktio-olosuhteisiin.

Hiilidioksidin pelkistämisen yksi turvallisuuseduista on nestemäinen lopputuote. Nestemäistä lopputuotetta on helpompi varastoida ja kuljettaa, kuin kaasumaista tuotetta. Nestemäisyys lisää tuotteen sijoittamisen ja hyödyntämisen turvallisuutta. Lisäksi mm. metanolin ja etanolin energiatiheys on kolminkertaisesti tai jopa nelinkertaisesti suurempi kuin kompressoitua vetykaasua. Teoreettiset energiatiheydet eivät silti korreloi todellisen energiahäviön kanssa, sillä polttokennot ja muut laitteet rajoittavat yhdisteen tarjoamaa hyötyä. Syöttöaineen laimentaminen ja sen osittainen hapettuminen prosessin aikana ovat esimerkkejä rajoittavista tekijöistä. [11]

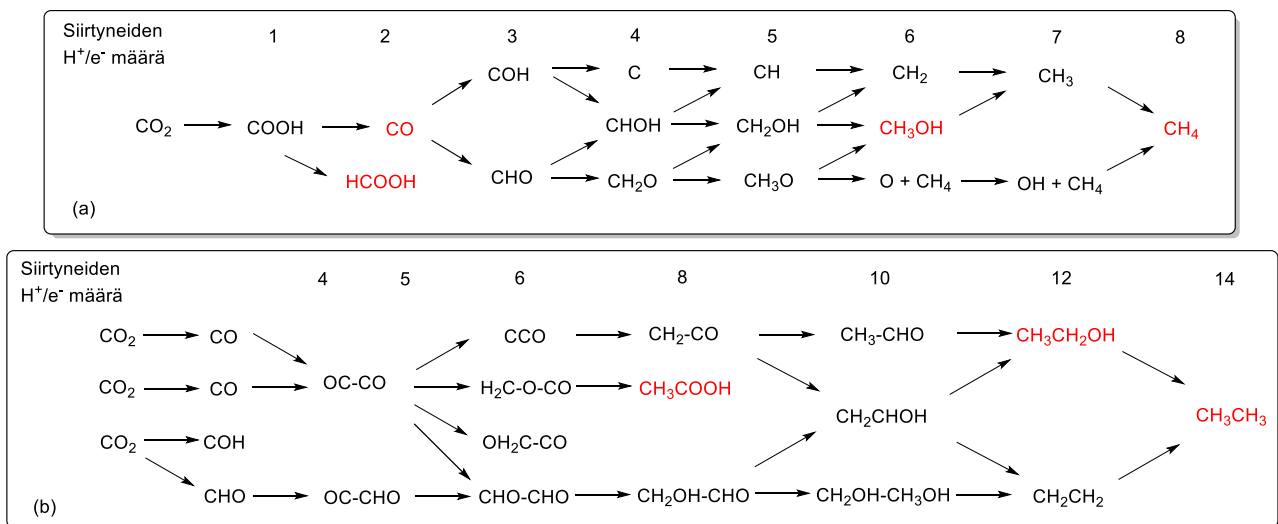


Kuva 1. Vihreän hiilidioksidin konversio ja sen tuotteiden hyödyntäminen eri teollisuuden aloilla. Mukailtu lähteistä [8],[10].

Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen voi tapahtua vaihtelevien elektronimäärien pelkistysreaktion kautta eri faaseissa sekä alhaisissa että korkeissa lämpötiloissa. Kaaviossa 2 on yksinkertaistettu mahdolliset reaktiopolut hiilidioksidin konversiosta. Kaavioon 2 on merkitty myös reaktioon osallistuvien elektronien ja protonien lukumäärä. Reaktio-olosuhteilla, kuten lämpötilalla, paineella ja pH:lla, on suuri merkitys esimerkiksi reaktion kinetiikan ja reaktiotuotteiden selektiivisyyden kannalta. Edellä mainittujen olosuhteiden lisäksi elektrolyysireaktiossa tärkeä muuttuja on kennon potentiaali eli ulkopuolisella laitteella asetettu jännite. Menetelmän etuna on prosessin kontrolloitavuus olosuhteita muuttamalla [8]. Suosituimmat elektrolyysimenetelmät

hiilidioksidin konversioon ovat alkalielektrolyysi-, PEM- ja SOEC-menetelmä [12]. Näitä elektrolyysimenetelmiä käsitellään tarkemmin luvussa 5 Elektrolyysimenetelmät.

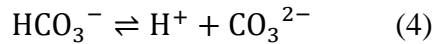
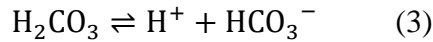
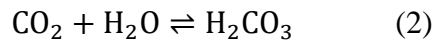
Yleisimmät reaktiotuotteet hiilidioksidin pelkistykselle ovat hiilimonoksidi, formiaatti, oksalaatti, formaldehydi, metanoli, metaani, etyleeni ja etanoli. Kuvasta 1 ja kaaviosta 2 nähdään tuotteiden monipuolisuus. Formiaatti on muurahaishapon ioni, ja oksalaatti on oksaalihapon. [8] Usein unohdetaan, että hiilidioksidin pelkistyksestä ei suoraan muodostu muurahaishappoa tai oksaalihappoa, vaan kyseiset lopputuotteet saadaan lisähapotusvaiheen kautta. Hiilidioksidin pelkistysreaktion pH on yleensä neutraalista emäksiseen, joten happamat tuotteet vaativat jatkokäsittelyä. [11] Haluttu tuote saadaan muuttamalla reaktio-olosuhteita, materiaaleja ja konsentraatioita. Tavallisesti reaktion tuoteselektiivisyys liitetään reaktiomekanismiin, johon vaikutetaan muokkaamalla reaktiopolkuja tai yhdistelemällä polkuja toisiinsa. Hiilidioksidin pelkistysreaktiossa selektiivisyyteen vaikuttaa reaktio-olosuhteet, katalyytti, elektrolyytti, hiilidioksidin konsentraatio ja puskurin vahvuus. [8]



Kaavio 2. Yksinkertaistettu kaavio hiilidioksidin sähkökemiallisen pelkistämisen mahdollisista reaktiopoluista protonien ja elektronien siirtymisen huomioiden. Reaktioiden päätuotteet ovat korostettu punaisella. [13]

Hiilidioksidi voi dissosioitua vedessä vetykarbonaatiksi eli bikarbonaatiksi etenkin alkalisisissa olosuhteissa. Alkaliset olosuhteet pyrkivät vähentämään kilpailevaa reaktiota eli vedyn muodostumista, mutta karbonaatio on yksi suurimmista ongelmista CO₂-elektrolyysin skaalautuvuudessa. [14] Bikarbonaatti luovuttaessaan protonin muuttuu bikarbonaatti-ioniksi, joka voi edelleen deprotonoitua karbonaatti-ioniksi [8]. Karbonaatioreaktiot on esitetty kaaviossa 3. Karbonaattien muodostuminen ja osittainen saostuminen aiheuttavat ongelmia reaktiolle sekä kennon komponenteille. Saostunut karbonaatti voi tukkia huokoisten elektrodien huokosia, ja näin hidastaa

tai jopa estää reaktion etenemistä. Paikallinen saostuminen lyhentää elektrodin käyttöikää nostamalla menetelmien kustannuksia. [11]



Kaavio 3. Hiilidioksidin karbonaatio.

3.2 Hiilidioksidin talteenotto

Kaasumaisen hiilidioksidin talteenotto (engl. carbon capture, CC) on ensimmäinen vaihe hiilidioksidin hyödyntämisprosessissa. Useimmiten talteenotto prosessi lasketaan mukaan, kun halutaan selvittää Power-to-CO₂ -teknologian kokonaispäästöt. Talteenottoon on olemassa sekä fysikaalisia että kemiallisia menetelmiä. [8] Useissa teollisuusprosesseissa syntyy puhdasta ja suuren pitoisuuden hiilidioksidipäästöjä, jota voidaan eristää päästövirran epäpuhtauksista. Tällaisia prosesseja ovat mm. alkoholien tuotanto, ammoniakki-synteesi, synteettisten polttoaineiden ja useiden orgaanisten kemikaalien tuotanto. Muita lähteitä ovat esim. metalli- sekä sementtiteollisuus. [15] Jotta hiilidioksidin konversion elinkaari olisi mahdollisimman kestävä, CC-prosessin olisi suotuisaa olla vähäpäästöinen.

Hiilidioksidi voidaan ottaa talteen suoraan ympäröivästä ilmasta (engl. direct air capture, DAC). Vaikka ilmakehän hiilidioksidi pitoisuus on alhaisempi kuin teollisuusprosessin virrassa, on etuna se, ettei DAC ole riippuvainen teollisuuslaitosten sijainnista. Suorassa talteenotossa käytetään usein hiilidioksidia sitovaa materiaalia. Materiaali muodostaa kovalenttisia sidoksia osittaisen happoluonteen omaavan hiiliatomin kanssa. Yleisin materiaali on amiineja sisältävä kiinteä sorbentti eli sitova aine. Sorbentit sitovat hiilidioksidia kemisorption kautta muodostaen karbamaatti-ionin tai karbamiinihapon. Hiilidioksidi eristetään sorbtiomateriaalista lämmön ja vakuumin avulla. [16]

Biomassa eli biologinen materiaali on myös vaihtoehto hiilidioksidin lähteelle. Biologinen materiaali sisältää hiiltä, jota se vapauttaa palaessaan tai hajotessaan. Biomassaksi luokitellaan pääasiassa metsä- ja maataloustuotteet, mutta myös orgaaninen teollisuus- ja kunnallisyhteisön jätteet on biomassaa. Biomassan hiilidioksidi pitoisuus vaihtelee runsaasti, ja siksi puhdistusprosessi on merkittävä. Puhdistuksessa voidaan käyttää esimerkiksi rikkivetyä hiilidioksidin kemialliseen ja fysikaaliseen absorptioon. Huolimatta hiilidioksidin talteenoton korkeasta energiantarpeesta, on raportoitu sen olevan fossiilisiin polttoaineisiin perustuvien laitosten elinkaaren päästöjen vähentämisen kannalta suositeltavaa. [10]

4 Typen hyödyntäminen Power-to-X -konseptissa

Typpi on yleinen alkuaine maapallolla sekä universumissa ja se on elintärkeä ravintoaine kaikille eliöille. Typpi esiintyy NTP-olosuhteissa kaksiatomisena molekyylinä ja ilman koostumus on 78,1 % typpikaasua. Ihmisen toiminta on häirinnyt luonnollista typen kiertokulkua biosfäärissä. Tämä voidaan havaita esimerkiksi vesistöjen rehevöitymisenä. Elintarviketuotantoon käytetyt typpipitoiset lannoitteet, kuten ammoniakki, ovat merkittävä syy typen aiheuttamaan ympäristönkuormitukseen. Suurin osa luonnossa esiintyvistä tyypeistä on reagoimattomassa olomuodossa eli typpikaasuna ilmassa. Typpi voi esiintyä myös typen oksideina (NO_x), typpihappona (HNO_3) ja muina orgaanisina tai epäorgaanisina yhdisteinä. [17]

Typen sähkökemiallisten reaktioiden tutkiminen on haastavaa, sillä typpeä on kaikkialla. Typpeä on ilmassa korkealla konsentraatiolla ja typpi hakeutuu herkästi pinnoille sekä vesiliuoksiin. Tutkimustulosten todistaminen vaatii useita toimenpiteitä, ennen kuin tuloksiin voidaan luottaa. Lisäksi haastetta lisää typen stabiilius, jolloin reaktion aloittaminen vaatii enemmän energiaa. Typenoksidien osallistuminen typen pelkistysreaktioon lisää virhettä tuloksissa. Luotettavampia tutkimustuloksia varten on määrätty protokolla, mikä vaaditaan typen pelkistysreaktioiden tutkimisessa. Protokollaan kuuluu mm. kaasun puhtauden varmistaminen, taustan huomioiminen mittauksissa ja erilaiset detektointimenetelmät. Kontaminaatoriski voidaan ottaa huomioon myös kennokomponenttien materiaalien valitsemisessa. [18]

4.1 Ammoniakin tuotanto

Ammoniakki on maailmanlaajuisesti käytetty lannoite, ja siksi lannoitemarkkinoiden bisnes on valtava. Ammoniakista käydyn kaupan arvo on 80 miljardin dollaria. Lannoitetta tarvitaan viljelyksen tehostamiseen, jotta ravinto riittää ihmisille ja karjatalous eläimille. Tämänhetkinen ratkaisu ammoniakin tuottamiseen on Haber-Bosch prosessi, joka vaatii korkeaa painetta ja lämpötilaa. Lisäksi ammoniakin synteesiin tarvitaan todella puhdasta vetyä ja typpeä. Menetelmällä on mittavat päästöt ja niiden vähentämiseen etsitään jatkuvasti ratkaisuja. Ruoantuotannon tehostaminen on ihmiskunnalle elintärkeä asia. [1]

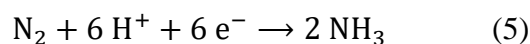
Power-to-Ammonia on konsepti, minkä toivotaan ratkaisevan kestävämmän ammoniakin tuotannon. Siksi tätä teknologiaa kehitetään aktiivisesti ja on esitetty jo useita eri reittejä vihreämmän ammoniakin tuottamiseen. Vihreä vety voisi korvata fossiilisilla polttoaineilla tuotetun vedyn ja täten vähentää lähtöaineiden tuottamaa hiilijalanjälkeä. Puhtaan typen pystyy konvertoimaan elektrolyysin

avulla ammoniakiksi (engl. electrochemical nitrogen reduction reaction, eNRR), mutta tämä prosessi on selitetty tarkemmin luvussa 4.2 Typen pelkistysreaktio. Ilman pystyisi konvertoimaan ammoniakiksi plasma-avusteisesti tai hapettamaan ensin nitraatiksi sekä nitriitiksi ja sitten pelkistämällä nämä ammoniakiksi. Typen oksidien talteen ottaminen suoraan voimalaitoksista on myös vaihtoehto hapetusprosessin väistämiseksi (engl. nitrogen oxide reduction reaction, NORR). [1]

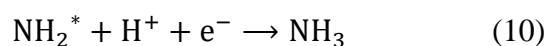
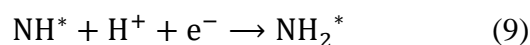
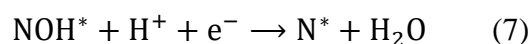
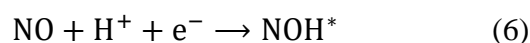
Vihreän vedyn hyödyntäminen ammoniakkin tuotannossa on herättänyt kiinnostusta ympäri maailmaa. Silti Haber-Bosch menetelmän olosuhdevaatimukset vähentävät sen energiatehokkuutta. Typenoksidien suora pelkistäminen ammoniakiksi on näyttäytynyt kiinnostavammaksi menetelmäksi kuin typen elektrolyysi. NORR-menetelmän etuja on voimalaitosten päästöjen hyötykäyttö, kehittyneet talteenotto teknologiat ja suuri ammoniakkin tuotto. Silti tutkittavaa riittää vielä esimerkiksi katalyyttimateriaaleista, NORRin reaktiomekanismissa ja ammoniakkin eristämisessä. [1]

4.2 Typen pelkistysreaktio

Typen sähkökemiallinen pelkistäminen (eNRR) jaetaan usein kahteen mekanismiin: assosiativiseen ja dissosiativiseen. Tärkein ero näillä mekanismeilla on vaihe, jossa typen kolmoissidos katkeaa. Assosiativisessa mekanismissa sidos pysyy ehjänä useamman pelkistysreaktion vaiheen ajan, kun taas dissosiativisessa mekanismissa kolmoissidos katkeaa ennen protonoitumisvaihetta. Assosiativisessa mekanismissa sidos typpiatomien välillä voi säilyä jopa siihen asti, kunnes toinen atomeista on protonoitunut täysin ja vapautuu ammoniakina. [18] Typen pelkistäminen on yksinkertaistettu kaavioon 4. Lisäksi kaaviossa 5 on esimerkki typpioksidin mahdollisesta reaktiopolutta ammoniakiksi, mikä havainnollistaa typen oksidien pelkistymistä.



Kaavio 4. Typen pelkistysreaktio ammoniakiksi (eNRR).



Kaavio 5. Typpioksidin pelkistysreaktio ammoniakiksi (NORR)

Typen pelkistuksen kanssa kilpailee vedyn muodostumisreaktio (engl. hydrogen evolution reaction, HER). Katalyytin selektiivisyyttä typen pelkistysreaktiota kohtaan voidaan tukea manipuloimalla protonien konsentraatiota ja aktiivisuutta. Typen pelkistysreaktion korkein Faradayn tehokkuus saavutetaan, kun protonien syöttöä hidastetaan, kunnes syöttö ei enää vastaa typen pelkistuksen reaktionopeuteen. Protonin konsentraatiota voidaan säädellä esimerkiksi käyttämällä aproottisia elektrolyyttiliuoksia, joihin lisätään kontrolloidusti vettä, happoa tai emästä. [18]

Vedyn muodostumisreaktion hillitsemiseksi on löydetty myös vaihtoehtoinen menetelmä. Menetelmän nimi on Mars-van Krevelenin menetelmä, jota voidaan hyödyntää nitridikatalyyttien kanssa. Tässä menetelmässä ammoniakki tuotetaan nitridin verkkorakenteessa olevien ionien ja protonien avulla. Hilaan muodostuneeseen vakanssiin eli aukkoon liittyy pelkistävä typpimolekyylä. Nitridi ei katalysoi HERiä, joten vedyn muodostumisreaktio hidastuu huomattavasti. Tämän menetelmän tulosten tulkitseminen on kuitenkin haastavaa, sillä katalyyttimateriaali on tyyppiä. Protokollan perusteella ammoniakkin muodostumista ja typen liittymistä kuuluisi osoittaa kvantitatiivisesti, jotta menetelmä voidaan todeta toimivaksi. Lisäksi pitäisi määrittää katalyytin käyttöikä tulosten luotettavuuden arvioimiseksi. [18]

5 Elektrolyysimenetelmät

Sähkökemialliset elektrolyysimenetelmät voidaan jakaa niiden käyttöympäristön, elektrolyytin ja membraanin mukaan. Tässä tutkielmassa käsiteltävät elektrolyysimenetelmät ovat alkalielektrolyysi (eng. alkaline electrolysis, ALK), protoninvaihtomembraanielektrolyysi (engl. proton exchange membrane, PEM) ja kiinteäoksidielektrolyysikello -menetelmä (engl. solid oxide electrolysis cell, SOEC). Näistä useimmiten käytettyjä menetelmiä ovat alkalielektrolyysi sekä PEM-menetelmä. [5]

Alkalielektrolyysi ja PEM-menetelmä ovat olleet kehityksen kohteena muita menetelmiä kauemmin ja siksi ne ovat kehittyneempiä kuin muut menetelmät. Sekä alkalielektrolyysi että PEM-menetelmä ovat täten laajasti käytettyjä teollisuudessa ja liiketoiminnassa. [5] Alkali- ja PEM-elektrolyysilaitteistojen käytetty kapasiteetti on ollut vuosien saatossa samankaltainen (80–100 MW), mutta alkalilaitteistojen kumulatiivinen kapasiteetti on ollut jatkuvasti hieman suurempi. Alkalielektrolyysin suosio perustuu menetelmän pitkäaikaiseen kehitykseen. [4] SOEC-menetelmä on edelleen laboratoriotasolla, joten menetelmä ei ole vielä laajasti sovellettu. [5]

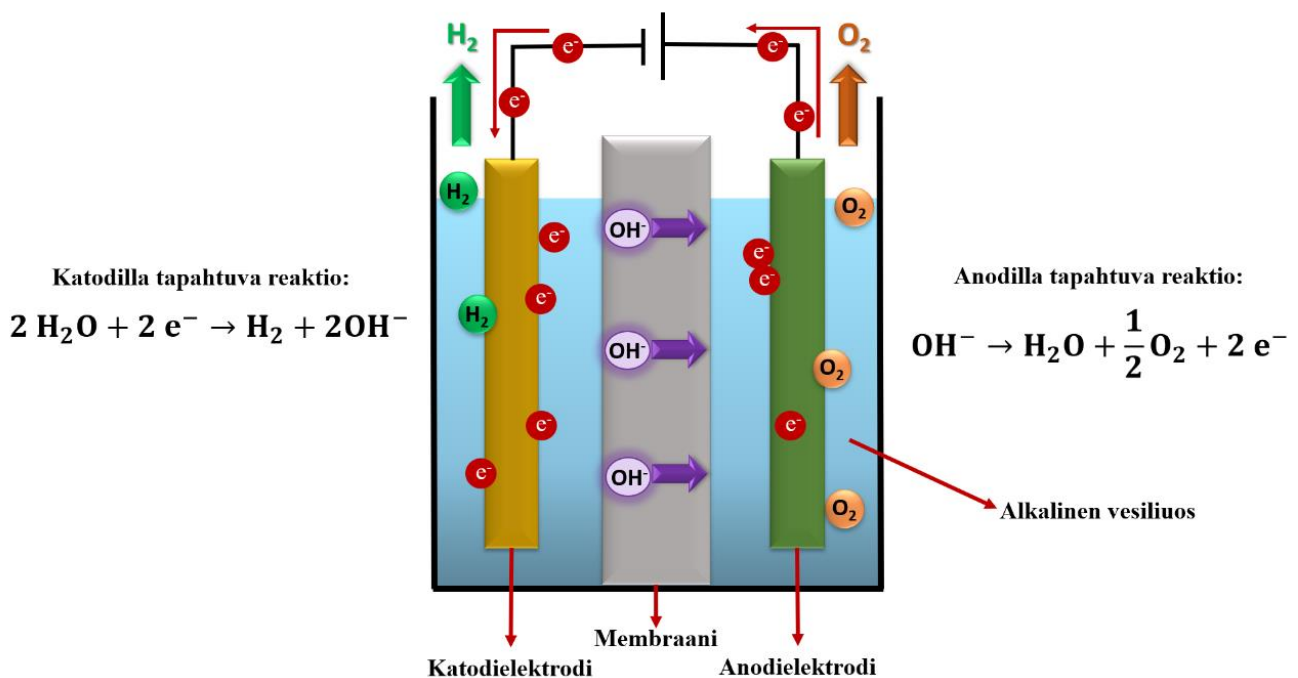
5.1 Alkalielektrolyysi

Alkalielektrolyysin periaatteen esittivät ensimmäistä kertaa jo vuonna 1789 Troostwijkin ja Diemannin. Alkalielektrolyysistä on tullut maailman käytetyin sekä kehitetyin elektrolyysimenetelmä, jota sovelletaan laajasti teollisuudessa. Lisäksi alkalielektrolyysitekniikka on ensimmäiseksi esitelty veden elektrolyysimenetelmä. Alkalielektrolyysin merkittävä ominaisuus on nimensä mukaisesti alkalinen elektrolyytti. Menetelmällä tuotettu vety on hyvin puhdasta, jopa yli 99 %, mutta tuotetun vedyn puhtaus on hieman huonompi kuin PEM- tai SOEC-menetelmällä tuotetun vedyn. [5] Menetelmien eroavaisuuksia vertaillaan lisää luvussa 5.4 Elektrolyysimenetelmien yhteenveto.

Alkalielektrolyysiin käytetty kenno on usein yksinkertainen ja sen tärkeimmät komponentit ovat membraani sekä katalysoivat elektrodit. Alkalielektrolyysimenetelmän erikoispiirre on sen alkalinen elektrolyyttiliuos, joka tarkoittaa liuosta, mihin kennon komponentit ovat upotettuina. Alkalielektrolyysissä sähkökemiallinen pelkistysreaktio tapahtuu katodilla. Elektrolyyttiliuoksesta peräisin oleva vesimolekyyli hajoaa vedyksi ja hydroksyyli-ioneiksi. Tuotettu hydroksyylianioni kulkeutuu sähkövirran seurauksena katodilta anodille huokoisen membraanin läpi. Ideaalisti ainoastaan hydroksyyli-ionit ja vesimolekyylit pääsevät kulkeutumaan membraanin lävitse. Hydroksyyli hapettuu anodilla hapeksi ja vedeksi. Katodilta vapautuu vetykaasua. [5]

Katodimateriaali on yleensä valantaterästä ja anodin materiaali nikkeliä [15]. Kuvassa 2 on esitetty kaavio alkalielektrolyysin toimintaperiaatteesta.

Alkalielektrolyysimenetelmässä käytetyt reaktio-olosuhteet ovat verrattain lähellä NTP-olosuhteita. Alkalimenetelmässä käytetty elektrolyyttiliuos on usein 20–30-prosenttinen kaliumhydroksidin tai natriumhydroksidin vesiliuos. Elektrolyysin tyypillinen lämpötila on noin 60–80 celsiusastetta [5] ja virrantiheys $0,2\text{--}0,4\text{ A cm}^{-2}$ [16]. Vetyä voidaan tuottaa 1–30 bar:n paineessa. Alkaliset olosuhteet aiheuttavat komponenteille korroosiota, mikä vähentää kennon käyttöikää. Alkalielektrolyysin toinen ongelma on alhainen virrantiheys, minkä vuoksi laitteiston energian tarve on suurempi. Menetelmän kehityskohteena ovatkin membraanimateriaalit ja elektrokatalyyttimateriaalit. [15]



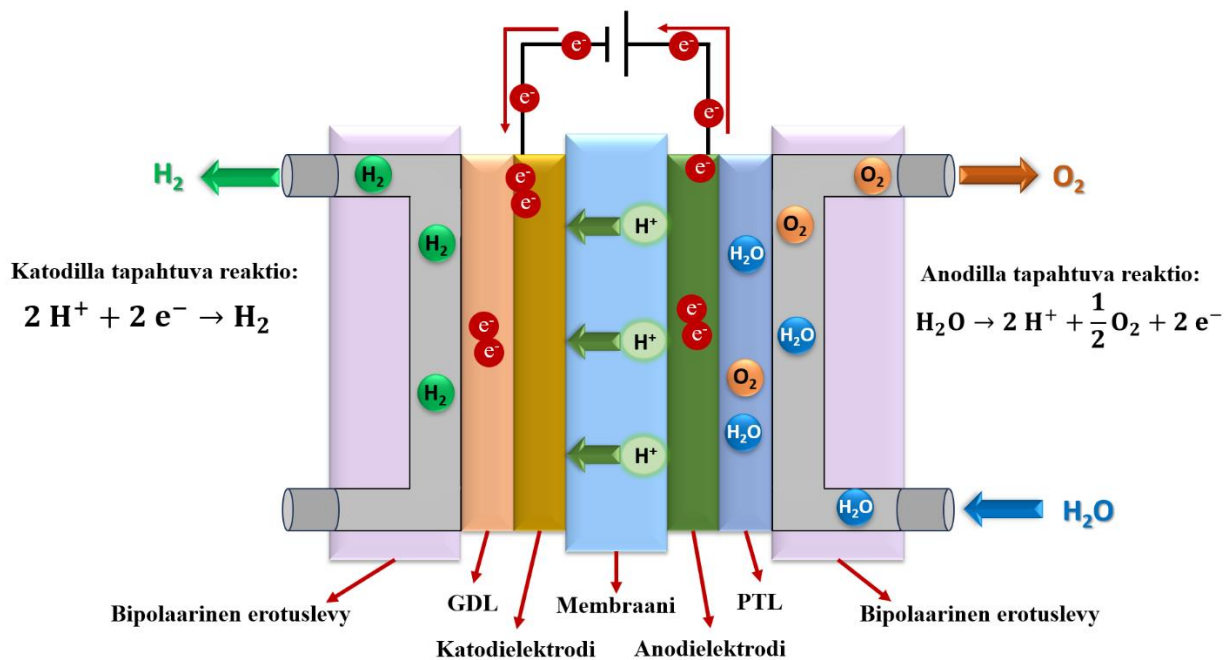
Kuva 2. Alkalielektrolyysin toimintaperiaate. Mukailtu lähteestä [6].

5.2 PEM-menetelmä

Protoninvaihtomembraanielektrolyysi on kaupallisesti saatavilla oleva elektrolyysimenetelmä, missä elektrolyytinä toimii polymeerinen protoninjohtin [12]. Protoninvaihtomembraanielektrolyysi esiteltiin 60-luvulla, mutta viime vuosikymmenten ajan menetelmän kehitys on ollut tehokkainta [19]. PEM-menetelmän tärkein komponentti on sen kiinteä protoneja johtava membraani. Menetelmän suosioon on johtanut PEM-laitteiston kompakti rakenne ja joustava toimintakyky [16].

Veden elektrolyysiin tarkoitettun PEM-kennon rakennetta kuvaa ns. voileipämalli. Keskellä sijaitsee membraani, jota ympäröi elektrodit. Elektrodien jälkeen anodin puolella on huokoinen kuljetuskerros (engl. porous transport layer, PTL) ja katodin puolella virtaa keräävä kaasudiffuusiokerros (engl. gas diffusion layer, GDL). [6] PTL:n ja GDL:n tarkoituksena on jakaa reagoivat yhdisteet homogeenisesti sekä poistaa tehokkaasti tuotettuja kaasuja reaktiiviselta alueelta erottelulevyille. Kennon reunoilla sijaitsee bipolaariset levyt. Bipolaaristen levyjen tehtävänä on kuljettaa yhdisteitä kennosta sisään ja ulos levyssä olevia virtauskanavia pitkin. Levyt johtavat myös elektroneja ja lämpöä sekä fyysisesti erottavat sarjaan kytketyt kennot toisistaan. [19]

Vesi syötetään kennoon anodin puolelle, missä vesimolekyylit hajoavat protoneiksi ja hapeksi [19]. Protonit siirtyvät anodilta kiinteän polymeerisen membraanin läpi katodille, jossa protonit muodostavat vetykaasua elektronien läsnä ollessa. Hapetta vapautuu kennon anodilta ja vetykaasua katodilta. Membraani pyrkii minimoimaan elektrolyysiin osallistuvien yhdisteiden sekoittumista. Elektrolyysistä saatu vetykaasua on hyvin puhdasta, joten se ei tarvitse erikseen puhdistusprosessia. [15] PEM-menetelmän toimintaperiaate on esitelty kuvassa 3.



Kuva 3. PEM-menetelmän toimintaperiaate. Mukailtu lähteestä [6].

PEM-menetelmää operoidaan myös samankaltaisissa olosuhteissa kuin alkalielektrolyysi. Kaupallisia PEM-elektrolyysilaitteita operoidaan yleensä $0,6\text{--}2,0 \text{ A cm}^{-2}$ virrantiheyksillä ja lämpötilassa $50\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$. [16] Sen sijaan kennonkomponenttien materiaaleissa on eroavaisuuksia.

Katalyyttimateriaaleina käytetään usein arvokkaita jalometalleja kuten iridiumia, ruteniumia, palladiumia tai platinaa. Jalometalli vähentää sähkökemiallisen kennon ylijännitettä ja tarvittaessa ylläpitää alhaista pH:ta happamassa elektrolyytissä. Hapan ympäristö elektrolyysille on harvinaisempi kuin emäksinen. [12] Membraanina toimii polymeerinen ohutkalvo, joka jakaa anodin ja katodin omille puolille kennoa. Membraanin tarkoituksena on teoriassa johtaa ainoastaan protoneja membraanin läpi, mutta käytännössä happi, vesi, hydroksyyli-ionit ja kationiset epäpuhtaudet pääsevät tunkeutumaan ohutkalvon lävitse. [19] Kiinteä polymeerimembraani ei ole huokoinen, toisin kuin alkalielektrolyysimenetelmässä käytetty membraani. Yleisesti käytetty kaupallisesti saatavilla oleva membraanimateriaali on DuPontin Nafion. [15]

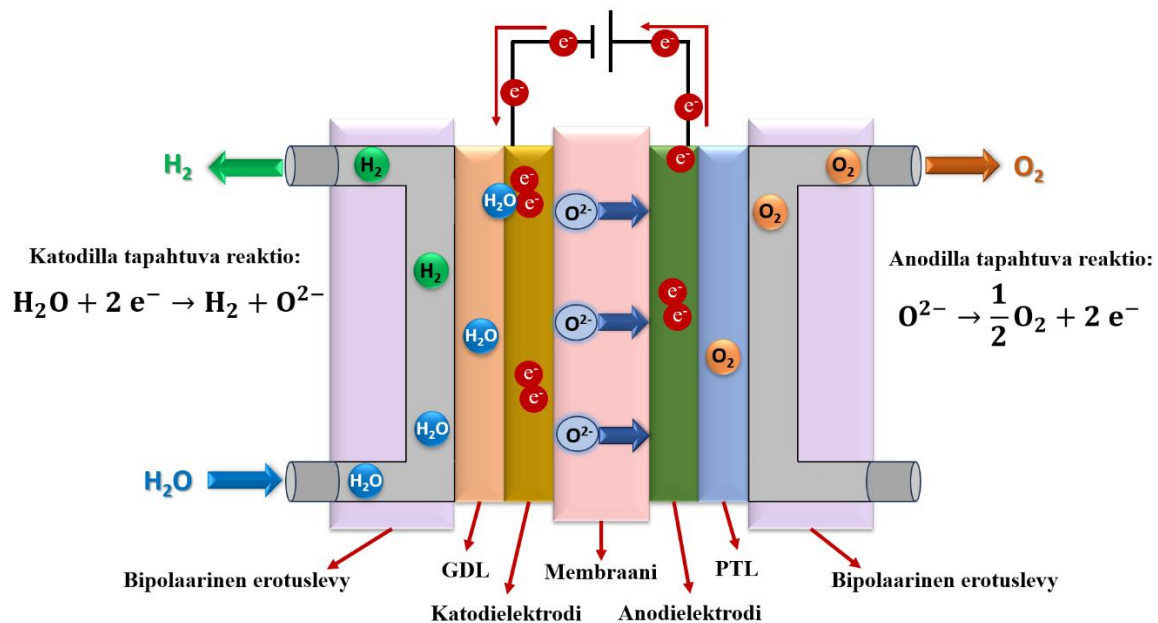
5.3 SOEC-menetelmä

Kiinteäoksidielektrolyysikemno (engl. solid oxide electrolysis cell, SOEC) on yksi veden elektrolyysiin käytettävistä kennoista, jonka avulla konvertoidaan sähköenergiaa kemialliseksi energiaksi. Power-to-X -konseptin periaatteen mukaisesti elektrolyysiin tarvittava energia on tuotettu uusiutuvan energianlähteen avulla. SOEC-menetelmä on peräisin 70-luvulta, mutta sen kehitys ei ole yhtä pitkällä kuin alkalielektrolyysin tai PEM-menetelmän. [6] SOEC-menetelmästä saattaa silti tulla laajasti käytetty menetelmä, koska sillä on ainutlaatuisia ominaisuuksia. SOEC-menetelmällä on mahdollista työskennellä reversiibelisti tai tuottaa rinnakkaisesti synteettistä maakaasua veden ja hiilidioksidin elektrolyysireaktiossa. [4] SOEC-menetelmälle tunnusomaisia piirteitä ovat kiinteäoksidimembraani ja korkeassa lämpötilassa (500–850 °C) operointi [6].

SOEC-menetelmään käytetty kemno muistuttaa PEM-menetelmän kennoa, sillä ne sisältävät samoja komponentteja. Korkean lämpötilan vuoksi elektrolyysilaitteeseen syötetty lähtöaine eli vesi on höyrynä kennossa. Elektrolyysiprosessissa vesimolekyylit hajoavat vetykaasuksi ja oksidi-ioneiksi katodilla elektronien läsnä ollessa. Vetykaasua vapautuu katodin puolelta, mutta oksidi-ionit kulkeutuvat ioninvaihtomembraanin läpi anodille. Oksidi-ionit hapettuvat anodilla muodostaen happea, joka vapautuu kennosta virtauskanavia pitkin. Hapettumisessa vapautuneet elektronit kiertävät ulkoisen piirin kautta katodille. [6] Kuvassa 4. on esitelty SOEC-menetelmän toimintaperiaate.

SOEC-menetelmän tärkeimmät kennokomponentit ovat huokoiset elektrodit sekä tiheä keraaminen elektrolyttimembraani, joka kykenee johtamaan oksidi-ioneja. Yleisin käytetty elektrolyytti on yttria-stabiloitu zirkonium (engl. yttria-stabilized zirconia, YSZ), koska tämä materiaali osoittaa

vakaata ja erinomaista suorituskykyä korkeissa lämpötiloissa. Ytria-stabiloidulla zirkonium elektrolyytillä on myös erinomainen ionin johtavuus ja kemiallinen sekä termienen vakaus. Katodilla tämänhetkinen innovaatio on YSZ:stä ja nikkelistä koostuva keraaminen metalli (Ni-YSZ). Anodilla puolestaan usein käytetty materiaali on perovksiittimateriaalit. [6]



Kuva 4. SOEC-menetelmän toimintaperiaate. Mukailtu lähteestä [6].

5.4 Elektrolyysimenetelmien yhteenveto

Tässä luvussa kootaan yhteen edellä esiteltyjen elektrolyysimenetelmien etuja ja haittoja. Luvun tarkoituksena on helpottaa lukijaa vertailemaan menetelmiä keskenään. Jokaisella menetelmällä on niille ominaiset piirteensä, mutta niihin piirteisiin liittyy myös haittoja. Edellä esitellyistä menetelmistä alkalielektrolyysi sekä PEM-menetelmä muistuttavat paljon toisiaan kehityksen ja reaktio-olosuhteiden puolesta. Erikoisin ja uusin menetelmä näistä on SOEC-menetelmä, vaikka sen kennon rakenne muistuttaa PEM-menetelmän kennorakennetta. Huolimatta samankaltaisesta kennorakenteesta menetelmiin soveltuvat materiaalit ovat erilaiset. [6]

PEM- ja SOEC-menetelmällä tuotetun vedyn puhtaus vastaa lähes sata prosentista puhtautta. Sen sijaan alkalielektrolyysillä tuotetun vedyn puhtaus ei ole yhtä korkea kuin PEM- ja SOEC-menetelmän vedyn puhtaus. Eroavaisuus puhtaudessa aiheutuu alkalielektrolyysissä käytettävästä alkalisesta elektrolyytistä, sillä PEM- ja SOEC-menetelmässä voidaan vaihtoehtoisesti käyttää

pelkästään puhdasta vettä elektrolyysireaktioon. Alkalisesta elektrolyytistä muodostuu epäpuhtauksia vedyn joukkoon. Puhtausero näiden menetelmien välillä on silti hyvin pieni. [5]

Vedyn joukossa olevien epäpuhtauksien lisäksi alkalisuus saa aikaan myös muita ongelmia alkali-elektrolyysimenetelmälle. Alkaliset olosuhteet aiheuttavat kennon komponenteille korroosiota, mikä vähentää kennon käyttöikää. [15] Kennon komponenttien kestävyys on haaste muissakin elektrolyysimenetelmissä. PEM-menetelmän kennokomponenttien haasteena on kennoon kohdistuva suurempi kuormitus. Kuormitusta lisää esimerkiksi suurempi virrantiheys, joka vaatii kestävämpiä materiaaleja käyttöön pidentämiseksi. PEM-elektrolyysilaitteella on alhaisempi tehokkuus ja lyhyempi käyttöiän odote kuin alkali-elektrolyysilaitteella, mutta PEM-laitteiston vaste on nopeampi ja sillä on laajempi toiminta-alue. Puolestaan SOEC-menetelmän kennokomponentit kärsivät korkeasta lämpötilasta, mikä rajaa voimakkaasti kennoon soveltuvia materiaaleja. [19]

SOEC-menetelmä vaatii erityisen vakaita ja korkeissa lämpötiloissa toimivia materiaaleja. Materiaaleilta vaaditaan stabiilisuutta myös alkali-elektrolyysi ja PEM-menetelmässä. Stabiilisuutta häiritsevät tekijät eroavat menetelmästä riippuen toisistaan, kuten edellä kuvailtiin. Kestävyyden sekä pysyvyyden lisäksi materiaalin on syytä olla haluttua reaktioita spesifisesti katalysoiva. Membraanin on oltava spesifinen ioninjohtavuuden suhteen johdettavasta ionista riippuen. Alkali-elektrolyysin materiaalit ovat verrattain edulliset, kun taas PEM-menetelmään soveltuvat elektrodimateriaalit ovat arvokkaita jalometalleja. PEM-menetelmä korkeammat kustannukset ovatkin seurausta pääosin kennomateriaaleista, mutta kustannuksia pyritään kompensoimaan suuremmalla virrantiheydellä. [19]

SOEC on tehokas menetelmä veden elektrolyysiin, sillä korkean lämpötilan ansiosta termodynamiikka sekä reaktiokinetiikka ovat suotuisia, eikä menetelmä ei vaadi arvokkaita jalometalleja materiaaleiksi. SOECin kaupallistumista on kuitenkin hidastanut menetelmän komponenttien kestävyys ja menetelmän stabiilisuus. [6] Elektrolyysimenetelmien kehityskohteena ovatkin pääosin membraanimateriaalit ja elektrokatalyyttimateriaalit [15]. Vaihtoehtoisten kennomateriaalien löytäminen sekä reaktio-olosuhteiden muokkaamisen vaikutus on aktiivisesti tutkimuskohteena. Tämänhetkisten PEM-menetelmässä käytettyjen jalometallien kierrättäminen ja niihin kohdistuvan kuormituksen vähentäminen on myös tutkimuksen kohteena. [19]

6 Yhteenveto

Power-to-X -konsepti on viime vuosien aikana saanut huomattavasti lisää kannatusta yrityksiltä ja valtioilta ajatuksena vähentää hiilidioksidipäästöjä tehokkaasti. Euroopassa toimi 220 kappaletta P2X-demonstraatioprojektia vuoden 2020 kesäkuussa. Ranska ja Saksa ovat johtavassa asemassa Power-to-X -hankkeiden suhteen Euroopassa. [20] Vuonna 2019 maailmanlaajuisesti toimi 190 kappaletta P2X-demonstraatiolaitosta, mikä kuvastaa konseptin nykyistä jatkuvaa laajentumista. [1] Teknologian sekä menetelmien kehitys tapahtuu nopeasti ja demonstraatiohankkeiden lisääntyvä määrä parantaa tutkimuksen tehokkuutta entisestään. Myös elektrolyysilaitteiden kapasiteetti suurenee jatkuvasti tutkimusten edetessä. SOEC-menetelmän teknologia saavuttaa yhä suurempia kapasiteetteja ja sen odotetaan olevan tulevaisuudessa kaupallistuvan alkalielektrolyysin ja PEM-menetelmän tasolle. [20]

Power-to-X -konseptin käyttöönotto laajenee jatkuvasti ja tutkimusprojekteista saatu hyödyllinen informaatio lisääntyy yhtäjaksoisesti. Vedyn tuotanto on selkeästi pidemmällä kuin muiden lähtöaineiden konvertointi, mutta silti kaikkia vaihtoehtoja tutkitaan tehokkaasti. Kiinnostus vetyä kohtaan on seurausta veden elektrolyysireaktion yksinkertaisuudesta ja myös vedyn soveltuvuudesta. Vetytalouden saavuttamista tuetaan monesta eri näkökulmasta, kuten kehittämällä elektrolyysilaitteistoja, uusiutuvien energialähteiden voimalaitoksia ja vedyn kuljettamista. Power-to-H₂ -konsepti olisi varmistava tekijä uusiutuvien energialähteiden integroitumisessa ja niiden hyötysuhteen parantamisessa. [4]

Myös hiilidioksidin konversiotuotteet omaavat korkean energiatiheuden, joten ne helpottaisivat suuren mittakaavan pitkäaikaista energian varastointia. Huolimatta hiilidioksidin talteenoton korkeasta energiantarpeesta, on sen raportoitu olevan fossiilisiin polttoaineisiin perustuvien laitosten koko elinkaaren päästöjen vähentämisen kannalta suositeltavaa. Talteenottomenetelmät vaativat silti yhä tutkimusta ja kehitystyötä, jotta hiilidioksidin talteenotto olisi taloudellisesti laitoksille houkuttelevaa. Hiilidioksidin hyödyntäminen elektrolyysimenetelmien avulla on vielä suhteellisen haastavaa monivaiheisten prosessien vuoksi, joten aihe vaatii lisää tutkimusta kehittyäkseen. [10]

Power-to-X -teknologian tutkimuksen edetessä voidaan olettaa teknologian hinnan laskua, jolloin fossiilisiin polttoaineisiin perustuvat menetelmät saavat tasokkaan kilpailijan. Ihannetilanteessa vihreiden kemiallisten yhdisteiden käyttäminen kustantaisi kuluttajalta yhtä paljon kuin perinteisin menetelmin tuotetut kemikaalit. Monipuolisilla lopputuotteilla onnistuttaisiin vähentämään useampien eri teollisuusalojen päästöjä. Power-to-X -konseptin voidaan olettaa myös edistävän

uusiutuvien energialähteiden tehokkaampaa käyttöä. Uusiutuvien energialähteiden voimalaitosten määrä lisääntyy jatkuvasti, mutta energian varastointiin etsitään ratkaisua. Power-to-X -konseptin mukaisesti tuotetut kemialliset yhdisteet ovat mahdollinen ratkaisu energian pitkäaikaiseen varastointiin. Power-to-X -hankkeiden määrän lisääntyminen lupaa tulevaisuudessa yhteiskunnalle enemmän hiilineutraaleita vaihtoehtoja jokapäiväisten toimintojen suorittamiseen.

Viitteet

- [1] R. Daiyan, I. Macgill, and R. Amal, “Opportunities and Challenges for Renewable Power-to-X,” *ACS Energy Lett*, vol. 5, no. 12, pp. 3843–3847, Dec. 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c02249.
- [2] C. Breyer *et al.*, “On the History and Future of 100% Renewable Energy Systems Research,” *IEEE Access*, vol. 10, pp. 78176–78218, 2022, doi: 10.1109/ACCESS.2022.3193402.
- [3] M. Genovese, A. Schlüter, E. Scionti, F. Piraino, O. Corigliano, and P. Fragiaco, “Power-to-hydrogen and hydrogen-to-X energy systems for the industry of the future in Europe,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 44. Elsevier Ltd, pp. 16545–16568, May 22, 2023. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.194.
- [4] Z. Chehade, C. Mansilla, P. Lucchese, S. Hilliard, and J. Proost, “Review and analysis of demonstration projects on power-to-X pathways in the world,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 51, pp. 27637–27655, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.260.
- [5] X. Guo, H. Zhu, and S. Zhang, “Overview of electrolyser and hydrogen production power supply from industrial perspective,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 49. Elsevier Ltd, pp. 1048–1059, Jan. 02, 2024. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.10.325.
- [6] S. Shiva Kumar and H. Lim, “An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production,” *Energy Reports*, vol. 8. Elsevier Ltd, pp. 13793–13813, Nov. 01, 2022. doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.127.
- [7] B. R. de Vasconcelos and J. M. Lavoie, “Recent advances in power-to-X technology for the production of fuels and chemicals,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, no. JUN. Frontiers Media S.A., 2019. doi: 10.3389/fchem.2019.00392.
- [8] Y. Liu and J. Qiao, “Introduction to CO₂ Electroreduction,” in *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide*, vol. 1, 2016, pp. 1–46. doi: 10.1201/b20177-2.
- [9] “Trends in Atmospheric Carbon Dioxide (CO₂),” NOAA Global Monitoring Laboratory.
- [10] S. S. Araya *et al.*, “A review of the methanol economy: The fuel cell route,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 3, 2020, doi: 10.3390/en13030596.
- [11] F. Bienen *et al.*, “Utilizing Formate as an Energy Carrier by Coupling CO₂ Electrolysis with Fuel Cell Devices,” *Chem Ing Tech*, vol. 91, no. 6, pp. 872–882, Jun. 2019, doi: 10.1002/cite.201800212.
- [12] S. R. Foit, I. C. Vinke, L. G. J. de Haart, and R. Eichel, “Power-to-Syngas – eine Schlüsseltechnologie für die Umstellung des Energiesystems?,” *Angewandte Chemie*, vol. 129, no. 20, pp. 5488–5498, May 2017, doi: 10.1002/ange.201607552.
- [13] S. A. Farooqi, A. S. Farooqi, S. Sajjad, C. Yan, and A. B. Victor, “Electrochemical reduction of carbon dioxide into valuable chemicals: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 21, no. 3. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 1515–1553, Jun. 01, 2023. doi: 10.1007/s10311-023-01565-7.
- [14] M. Ramdin, O. A. Moulto, L. J. P. van den Broeke, P. Gonugunta, P. Taheri, and T. J. H. Vlugt, “Carbonation in Low-Temperature CO₂ Electrolyzers: Causes, Consequences, and Solutions,”

- Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 62, no. 18. American Chemical Society, pp. 6843–6864, May 10, 2023. doi: 10.1021/acs.iecr.3c00118.
- [15] S. Biswas, A. P. Kulkarni, S. Giddey, and S. Bhattacharya, “A Review on Synthesis of Methane as a Pathway for Renewable Energy Storage With a Focus on Solid Oxide Electrolytic Cell-Based Processes,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 8. Frontiers Media S.A., Sep. 08, 2020. doi: 10.3389/fenrg.2020.570112.
- [16] F. V. Vázquez *et al.*, “Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from ambient air: SOLETAIR proof-of-concept and improved process concept,” *Journal of CO2 Utilization*, vol. 28, pp. 235–246, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.09.026.
- [17] C. J. Stevens, “Nitrogen in the environment,” *Science*, vol. 363, no. 6427. American Association for the Advancement of Science, pp. 578–580, Feb. 08, 2019. doi: 10.1126/science.aav8215.
- [18] B. H. R. Suryanto, H. L. Du, D. Wang, J. Chen, A. N. Simonov, and D. R. MacFarlane, “Challenges and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia,” *Nat Catal*, vol. 2, no. 4, pp. 290–296, Apr. 2019, doi: 10.1038/s41929-019-0252-4.
- [19] S. Mucci, A. Mitsos, and D. Bongartz, “Power-to-X processes based on PEM water electrolyzers: A review of process integration and flexible operation,” *Comput Chem Eng*, vol. 175, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.compchemeng.2023.108260.
- [20] C. Wulf, P. Zapp, and A. Schreiber, “Review of Power-to-X Demonstration Projects in Europe,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 8. Frontiers Media S.A., Sep. 25, 2020. doi: 10.3389/fenrg.2020.00191.