



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Nestemäisiä polttoaineita hiilidioksidista sähkökemiallisesti pelkistämällä

Riku Kovanen

Kemia
LuK-tutkielma
Laajuus: 180 op

15.04.2024

Turku

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

LuK-tutkielma

Pääaine: Kemia

Tekijä: Riku Kovanen

Otsikko: Nestemäisiä polttoaineita hiilidioksidista sähkökemiallisesti pelkistämällä

Ohjaaja: Mikko Salomäki

Sivumäärä: 18 sivua

Päivämäärä: 15.04.2024

Moderni maailma on erittäin riippuvainen fossiilisista polttoaineista energia-, teollisuus- ja logistiikkasektorilla. Varsinkin rahti- sekä henkilöliikenteen hiilijalanjälkeä on pyritty viime aikoina pienentämään mm. sähköistämällä ja biopolttoaineilla, mutta ne eivät ole vielä osoittautuneet olevan pysyviä ratkaisuja. Biopolttoaineita tuotetaan liian vähän ja sähköautojen akut kuluttavat arvokkaita ja harvinaisia mineraaleja. Sekä esimerkiksi laivojen ja lentokoneiden sähköistäminen on hyvin haastavaa.

Hiilidioksidin pelkistäminen polttoaineiksi soveltuviksi aineiksi, kuten metanoliksi ja etanoliksi on hyvin mielenkiintoinen vaihtoehto kohti hiilineutraalia tulevaisuutta. Kun reaktiossa käytetään uusiutuvaa sähköä sekä ilmakehästä talteen otettua hiilidioksidia, saadaan täysin hiilineutraalisti tuotettua monia erilaisia tuotteita. Sähkökemiallisessa pelkistyksessä käytetty elektrolyytti on myös kierrätettävää ja reaktio-olosuhteet ovat helpot.

Metanoli ja etanoli ovat molemmat huoneenlämmössä nesteitä, ja niitä voidaan käyttää polttomoottoreissa jo hyvin pienillä moottorin muutoksilla. Joissakin laivoissa käytetään jo nyt moottoreita, jotka voivat käydä myös metanolilla. Etanolia on myös käytetty bensiinin seassa vuosien ajan enenevässä määrin alentamaan päästöjä.

Hiilidioksidin sähkökemiallisella pelkistämällä on suuri potentiaali edistää ihmiskuntaa kohti hiilineutraalia tulevaisuutta, mutta haasteita löytyy edelleen paljon. Katalyyttimateriaalien optimointi on yksi tärkeimmistä ongelmista ratkoa reaktion tuottavuuden ja selektiivisyyden kannalta. Niiden on oltava myös hyvin pitkäikäisiä soveltuakseen teolliseen käyttöön.

Avainsanat: hiilidioksidi, metanoli, etanoli, sähkökemiallinen pelkistys

Sisällysluettelo

Lyhenneluettelo	1
1 Johdanto	2
2 Sähkökemiallinen pelkistys	3
2.1 Sähkökatalyyttinen hiilidioksidin pelkistysreaktio	3
2.1.1 Reaktion eteneminen	3
2.2 Katalyyttimateriaalit	5
3 Metanolin tuotanto ja käyttö polttoaineena	7
3.1 Metanolin tuotanto	7
3.2 Metanolitalous	8
3.3 Metanoli polttoaineena	8
3.3.1 Metanoli kipinäsytytysmoottoreissa	9
3.3.2 Metanoli puristusytytysmoottoreissa	10
4 Etanolin tuotanto ja käyttö polttoaineena	12
4.1 Etanolin tuotanto	12
4.2 Etanoli polttoaineena	13
4.2.1 Etanoli kipinäsytytysmoottoreissa	13
4.2.2 Etanoli puristusytytysmoottoreissa	14
5 Haasteet	15
5.1 Pelkistysreaktion haasteet	15
5.2 Taloudelliset haasteet	15
6 Yhteenveto	17
Viiteluettelo	19

Lyhenneluettelo

CO ₂ RR	Carbondioxide Reduction Reaction eli hiilidioksidin pelkistysreaktio
HER	Hydrogen Evolution Reaction eli vedyn kehitysreaktio
C ₁	Yhden hiiliatomin sisältävät yhdisteet
C ₂	Kaksi hiiliatomia sisältävät yhdisteet
MOF	Metal-Organic Framework eli metalliorgaaniset runkorakenteet
NO _x	Typpioksidi
LNG	Nesteytetty maakaasu
M85	Bensiiniä jossa 85 % metanolia
M100	100 % metanolia
95E10	Bensiiniä jossa 10 % etanolia, ja oktaaniluku 95
98E5	Bensiiniä jossa 5 % etanolia, ja oktaaniluku 98
E85	Bensiiniä jossa 85 % etanolia

1 Johdanto

Maaailman suuri riippuvuus perinteisistä öljypohjaisista fossiilisista polttoaineista aiheuttaa yhä pahenevaa ilmasto- ja energiakriisiä. Fossiilisten polttoaineiden käyttö erityisesti polttamalla on kasvattanut ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden hyvin suureksi. Tämä vuorostaan aiheuttaa ilmastonmuutosta, joka vuorostaan näkyy luontokaton, maapallon keskilämpötilan nousuna ja merien happamoitumisena. [1] Globaalin energiajärjestelmän kehityksellä on mittavat vaikutukset ilmastonmuutoksen haittojen minimoimiseen tulevaisuudessa.[2]

Hiilidioksidi on merkittävin kasvihuonekaasuista. Jotta ylimääräisen hiilidioksidin vaikutuksia ilmakehässä saataisiin lievitettyä, on kehitetty lukuisia lähestymistapoja. Nämä lähestymistavat voidaan tiivistää kolmeen osa-alueeseen: hiilidioksidin talteenottoon, käyttöön ja varastointiin. Sähkökemiallinen pelkistys olisi mahdollinen tapa hyötyä käyttää talteen otettu hiilidioksidi. [3] Hiilidioksidin käyttö polttoaineiden raaka-aineena voisi olla merkittävä askel kohti hiilineutraalia tulevaisuutta. Tällä hetkellä lupaavimmat yhdisteet polttoainekäyttöön, joita on onnistuttu valmistamaan hiilidioksidista sähkökemiallisesti pelkistämällä ovat metanoli ja etanoli. [3], [4]

Hiilidioksidi on hyvin yksinkertainen molekyyli, sisältäen vain kaksi happi- ja yhden hiiliatomin. Tämä tekee siitä vaikean yhdisteen työstää sen inerttiyden ja korkean termodynaamisen pysyvyytensä vuoksi. Sen happi-hiili-sidoksilla on korkea dissosiaatioenergia, joten sidoksen katkaiseminen vaatii paljon energiaa. [1]

Sähkökemiallinen pelkistys on osoittautunut yhdeksi lupaavimmista teknologioista muuttaa hiilidioksidia hyödyllisemmiksi yhdisteiksi sen helppojen reaktio-olosuhteiden vuoksi. Sähkökemiallisella pelkistyksellä on monia muitakin selkeitä etuja muihin menetelmiin verrattuna. Reaktio on muunneltavissa ja helposti hallittavissa. Tarvittava energia voidaan tuottaa fossiilivapaasti uusiutuvista lähteistä eikä prosessi tarvitse ulkoista vedynlähdettä. Nämä ominaisuudet mahdollistavat menetelmän helpon kasvattamisen teolliseen mittakaavaan teoriassa. [4]

Tutkielmani tarkoituksena on käydä läpi hiilidioksidin sähkökemiallisen pelkistyksen toimintaperiaatetta, teknologian haasteita ja mahdollisuuksia tulevaisuutta ajatellen. Tutkin myös metanolin ja etanolin valmistusta kyseisellä menetelmällä, sekä niiden ominaisuuksia ja soveltuvuutta polttoaineiksi. Jos hiilidioksidista voidaan valmistaa tulevaisuuden polttoaineita, olisi se valtava harppaus kohti tulevaisuutta ilman fossiilista energiaa.

2 Sähkökemiallinen pelkistys

Menetelmiä hiilidioksidin muuntamiseen hyödyllisiksi kemikaaleiksi on useita, kuten mineralisaatio, erilaiset kemialliset ja biologiset tekniikat sekä sähkö- että fotokatalyyttinen pelkistys. Sähkökatalyyttistä hiilidioksidin pelkistysreaktiota kutsutaan lyhenteellä CO₂RR ja se on osoittautunut kyseisistä tekniikoista lupaavimmaksi menetelmäksi. Menetelmällä saadaan valmistettua muun muassa muurahaishappoa, hiilimonoksidia, metanolia, etanolia ja etyleeniä. Näitä kemikaaleja ja polttoaineita voitaisiin myydä tai kierrättää hiilen lähteinä teollisuuteen ja vähentää hiilidioksidipäästöjä. [5]

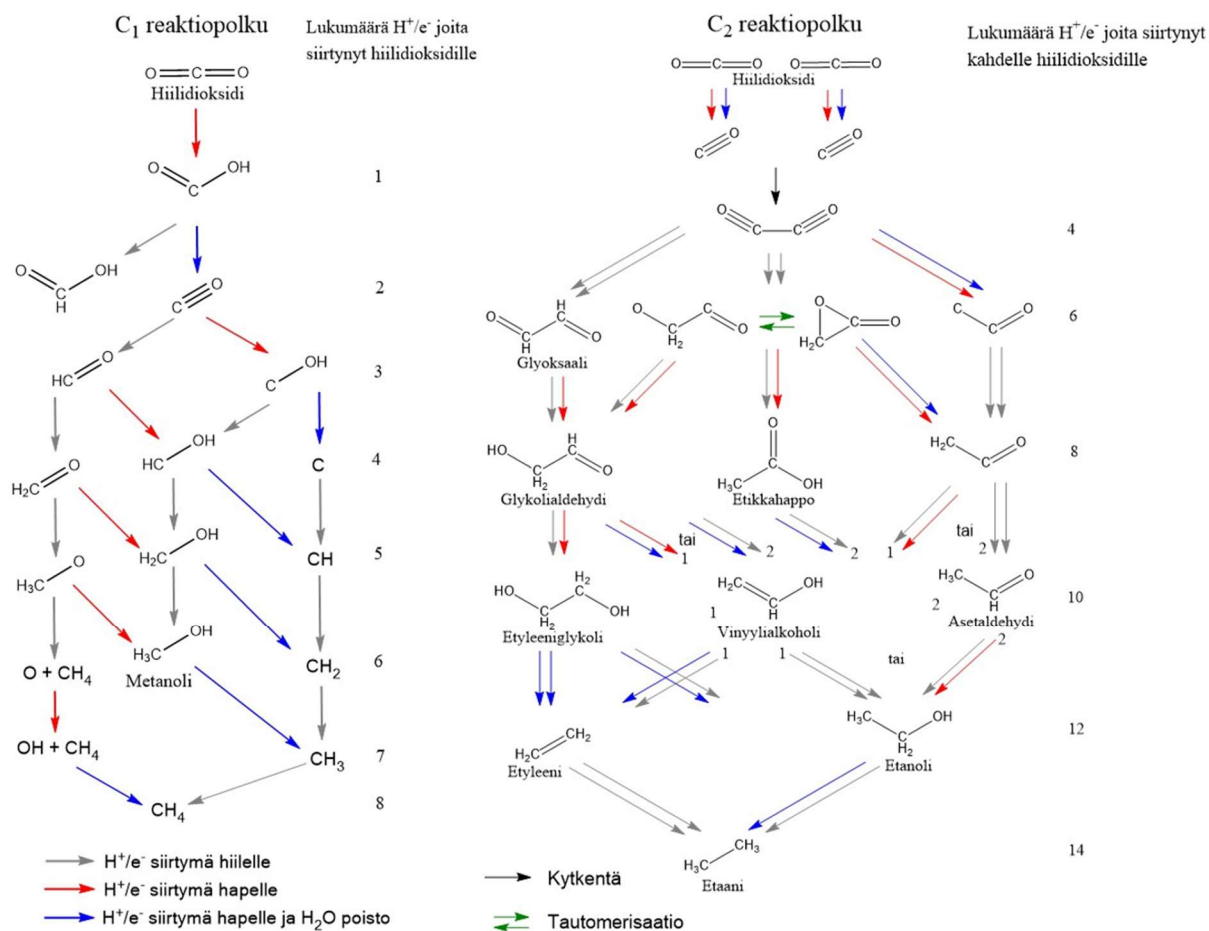
2.1 Sähkökatalyyttinen hiilidioksidin pelkistysreaktio

CO₂RR on itsessään hyvin monimutkainen, sillä siihen sisältyy hyvin monta protonin ja elektronin siirtoa. Reaktiossa on monta välituotetta ja mahdollista lopputuotetta [6]. Reaktiossa käytetään useimmiten kaksiosaista reaktiokennoa, jossa kennon kaksi puolta on erotettu toisistaan puoliläpäisevällä kalvolla, joka antaa vain protonien virrata läpi. Reaktiokennon katodisella puolella on työelektrodina elektrokatalyytti, jonka pinnalla hiilidioksidi pelkistyy. Katalyytti on kennon tärkein osa, sillä se määrittää mitä tuotetta saadaan ja miten suurella tehokkuudella. Anodisella puolella vuorostaan tapahtuu hapen kehitysreaktio. Elektrodit ovat yhteisessä elektrolyytissä. Elektrolyytinä voidaan käyttää orgaanisia liuottimia, kuten asetonitriiliä, epäorgaanisten suolojen liuoksia kuten kaliumvetykarbonaatti-vesi liuosta (KHCO₃) tai ionisia nesteitä, kuten 1-etyyli-3-metyyli-imidatsolium tetrafluoroboraattia. [5] Myös kiinteitä elektrolyyttejä on tutkittu kiinteäelektrolyttikenoissa.[7]

2.1.1 Reaktion eteneminen

Hiilidioksidi on hyvin stabiili ja inertti molekyyli, jonka vahvat kaksoissidokset hiilen ja happien välillä (dissosiaatioenergia noin 750 kJ mol⁻¹) johtavat reaktion korkeaan aktivointienergiaan, jonka ylittäminen vaatii huomattavaa ylipotentiaalia [8]. Kuvassa 1 on eritelty reaktioiden todennäköinen eteneminen. Yhden π-sidoksen katkeamisen jälkeen happeen voi liittyä vety (H), jolloin muodostuu oksaalihappo (COOH), josta pystyy lohkeamaan alkoholi (OH). Vaihtoehtoisesti hiileen liittyy toinen vety ja muodostuu muurahaishappoa (HCOOH). Kun oksaalihaposta lohkeaa alkoholiryhmä, jää jäljelle hiilimonoksidia (CO), ja tästä lähtee reaktion monimutkainen jatkumo, jossa elektroni- ja protonisiirtoja voi tapahtua usealla tavalla mistä muodostuu monta tuotetta ja välituotetta. [6]

Yhden hiilen C_1 tuotteita tulee suorana jatkumona hiilimonoksidista, esimerkiksi kahden vedyn lisäyksellä saadaan formaldehydiä (CH_2O), ja taas kahden vedyn lisäyksellä metanolia (CH_3OH). Lopulta voi syntyä myös metaania (CH_4). Kahden hiilen C_2 -tuotteiden reaktiot ovat vielä monimutkaisempia, ja ne lähtevät CO-dimerisaatiosta, jossa kaksi hiilimonoksidimolekyyliä liittyvät toisiinsa. Tällöin elektroni- ja protonisiirtymiä tapahtuu kaksi kerrallaan ja toivottujen tuotteiden saannin hallinta vaikeutuu. Tämä on kuitenkin mielenkiintoista ja tärkeää tutkia, sillä C_2 -tuotteisiin lukeutuu myös etanoli (CH_3CH_2OH). [6]



Kuva 1: Mahdollisia yhden ja kahden hiilen yhdisteiden CO₂RR-reaktiopolkua.

Eriväriset nuolet osoittavat protoni- ja elektronisiirtymiä joko hiilelle tai hapelle selosteen mukaan. Tunnetut yhdisteet on myös nimetty. Tässä näytetyt reaktiopolut ovat vain mahdollisia polkuja, eikä tässä ole kuvattu kaikkia mahdollisuuksia tuotteiden syntymiselle. [6]

2.2 Katalyyttimateriaalit

Metanolin ja etanolin tehokkaan sähkökemiallisen tuotannon edellytyksenä on hyvin aktiiviset ja selektiiviset katalyyttimateriaalit. Vaikka metanoli on C₁-tuote, sitä on silti haastava valmistaa hiilidioksidista pelkistämällä riittävän korkealla tehokkuudella. Kuten kuvassa 1 on esitetty, kuusi elektronisiirtoa on tapahduttava, jotta hiilidioksidi pelkistyisi metanoliksi.[7] Etanoli on huomattavasti haastavampi, sillä se vaatii C-C sidoksen muodostumisen. Etanolin muodostuminen hiilidioksidista vaatii kaksitoista elektronisiirtoa. [3] Tämän vuoksi reaktiot ovat kineettisesti hitaita. [7]

Katalyyttien tehokkuutta mitataan Faradayn tehokkuutena ja energiatehokkuutena. Faradayn tehokkuus kuvaa prosentuaalisesti tarvittavien elektronien määrää tuottaa haluttua tuotetta. Energiategokkuus kuvaa reaktiossa tarvittavan energian määrää. Faradayn tehokkuus lasketaan kaavalla 1 ja energiatehokkuus kaavalla 2: [5], [9]

$$\mathcal{E}_{\text{faradayn tehokkuus}} = \frac{\alpha n F}{Q}$$

Kaava 1: Faradayn tehokkuuden laskemiseen käytettävä kaava. α kuvaa siirtyvien elektronien määrää, n kuvaa tuotteen moolimäärää, F on Faradayn vakio ja Q kuvaa varauksen kokonaismäärää.[5]

$$\mathcal{E}_{\text{energiategok}} = \frac{E_{eq}}{E_{eq} + \eta} * \mathcal{E}_{\text{faradayn tehokkuus}}$$

Kaava 2: Energiategokkuuden laskemiseen käytettävä kaava. E_{eq} on potentiaali tasapainotilassa ja η on yli potentiaali.

Monia katalyyttimateriaaleja on tutkittu käytettäväksi hiilidioksidin sähkökemiallisessa pelkistyksessä. Katalyyttimateriaaleina voidaan käyttää esimerkiksi metalleja ja metalliseoksia, epäorgaanisia metalliyhdisteitä, orgaanisia metallikomplekseja, hiiliperusteisia nanomateriaaleja ja MOF-rakenteita. Myös mikro-organismeja ja ei-metallisia komposiitteja on viime aikoina alettu käyttämään katalyytteinä. [9], [10]

Kupari on yksi yksinkertaisimmista katalyyttimateriaaleista, jota käytetään hiilidioksidin kemiallisessa pelkistämisessä. Se on ainoa metalli, jolla voidaan saada ilman muokkauksia pelkistystuotteeksi C₁ – C₃ hiilivetyjä ja alkoholeja[11]. Metallin tyhjä d-orbitaali voi koordinoitua hiilidioksidin kanssa alentaen C=O sidoksen energiaa ja näin katalysoida

pelkistysreaktiota. Muokkaamattoman kuparin heikkous on sen pieni ominaispinta-ala.[9] Pieni ominaispinta-ala altistaa katalyytin helpommin deaktivoinnille tai myrkytykselle. Katalyytin pinta menee helpommin tukkoon reaktiossa syntyvistä välituotteista. Tämä vaikuttaa katalyytin käyttökäyttöön, joka on tärkeä parametri teknologian kaupallistamiselle. [12]

Ominaispinta-alaa saadaan suuremmaksi esimerkiksi nanorakenteiden avulla. Chang ja kumppanit[9] totesivat tutkimuksessaan, että kupari nanohiukkas-katalyyteillä saadaan alempi aktivaatioenergia, ja nanohiukkasten kokoa ja muotoa muuttamalla saadaan selektiivisemmin tuotettua eri reaktiotuotteita.

Metallioksidit ovat toinen keino parantaa metallien katalyyttiominaisuuksia. Pander ja kumppanit [11] havaitsivat, että oksidipinta metallielektrodin päällä parantaa dramaattisesti metallin kykyä katalysoida hiilidioksidin pelkistymisreaktiota. Mutta esimerkiksi kuparin kohdalla ei olla varmoja onko parannus kiinni itse hapesta, joka muodostaa metallioksidin, sillä kaikki kuparioksidi oli pelkistynyt takaisin metalliksi pelkistysreaktion aikana. Tällöin kuparin pinta jää epätasaiseksi nanorakenteiseksi pinnaksi, joka vuorostaan parantaa kuparin katalyyttiominaisuuksia. Hapettaminen voi olla siis helppo keino saada muutettua kuparin pintaa paremmaksi pelkistysreaktion kannalta.

Erilaiset metalliseokset ja -yhdisteet ovat myös herättäneet mielenkiintoa katalyyttimateriaalien tutkimuksissa. Esimerkiksi kupariin seostettu kulta, platina, hopea, sinkki, indium tai tina on näyttänyt Tomboc ja kumppanien [13] tutkimuksessa parantavan katalyytin selektiivisyyttä ja pysyvyyttä. Heidän mukaansa myös epämetallit kuten rikki, typpi ja boori saivat vastaavia parannuksia aikaan. Kuparin tehostus katalyyttinä on riippuvainen seostetun aineen ominaisuuksista. Jotkin metallit kuten kulta, hopea ja sinkki muokkasivat kuparin elektronirakennetta tai mahdollistivat samanaikaisen pelkistysreaktioväylän. Tämä saattaa mahdollistaa C-C sidoksien muodostumista, kun seosmetallin tuottama CO siirtyy kuparille, jossa se saattaisi liittyä toiseen CO-molekyyliin.

Metalliorganiset runkorakenteet ovat vasta lähivuosina ilmenneet tutkimuksen kohteeksi myös katalyyttimateriaaleina. MOF:eista tekee kiinnostavan niiden suuri ominaispinta-ala ja helppo muokattavuus. Cu-MOF on runkorakenne, joka muodostuu orgaanisista ligandeista, joiden keskellä tyhjissä tiloissa on Cu^{2+} ioneja. Cu-MOF:ien on todettu kykenevän tuottamaan metanolia ja etanolia 71,2 % Faradayn tehokkuudella. MOF:ien sovelluksiin liittyy myös haasteita, kuten huono sähkönjohtavuus sekä niiden ominaispinta-ala pienenee ja adsorptiokyky heikkenee huomattavasti kosteuden läsnäolossa. [9]

3 Metanolin tuotanto ja käyttö polttoaineena

Metanoli on yksinkertainen alkoholi, joka sisältää vain yhden hiiliatomin, yhden happiatomin ja neljä vetyatomia (CH₃OH). Se on erittäin laajasti teollisuudessa käytetty kemikaali, ja sitä on pitkään pidetty mahdollisena fossiilisten polttoaineiden korvaajana. Mahdollisuus tuottaa metanolia puhtaasti ja hiilineutraalisti hiilidioksidista sähkökemiallisesti pelkistämällä on lisännyt mielenkiintoa entisestään metanolin ympärille. [14], [15]

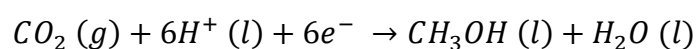
	Tyypillinen bensiini	Metanoli
Molekyylipaino (g/mol)	107.00	32.04
Energiatiheys (MJ/m ³)	31746	15871
Spesifinen CO ₂ -päästö (g/MJ)	73.95	68.44
Itsesyttymislämpötila (K)	465–743	738
Höyrystymislämpö (kJ/kg)	180–350	1100

Taulukko 1: Metanolin ja bensiinin olennaiset ominaisuudet polttoaineena taulukoituna. [16]

3.1 Metanolin tuotanto

Metanolin kysyntä kasvaa vuosi vuodelta. Erityisesti Aasiassa kysyntä on suurta. Pelkästään Kiinan osuus kysynnän kasvusta vuosien 2011–2016 aikana on ollut 80 %. Metanolia käytetään lukuisten kemikaalien kuten formaldehydin, etikkahapon ja dimetyylieetterin valmistukseen. Metanolilla on myös mahdollisuus toimia energian varastoinnissa, ja Kiinassa ollaan jo 2010-luvun alussa alettu käyttämään metanolia polttoaineena. Vuoteen 2016 mennessä metanoli oli korvannut lähes 8 % maan bensiinitarpeesta.[17]

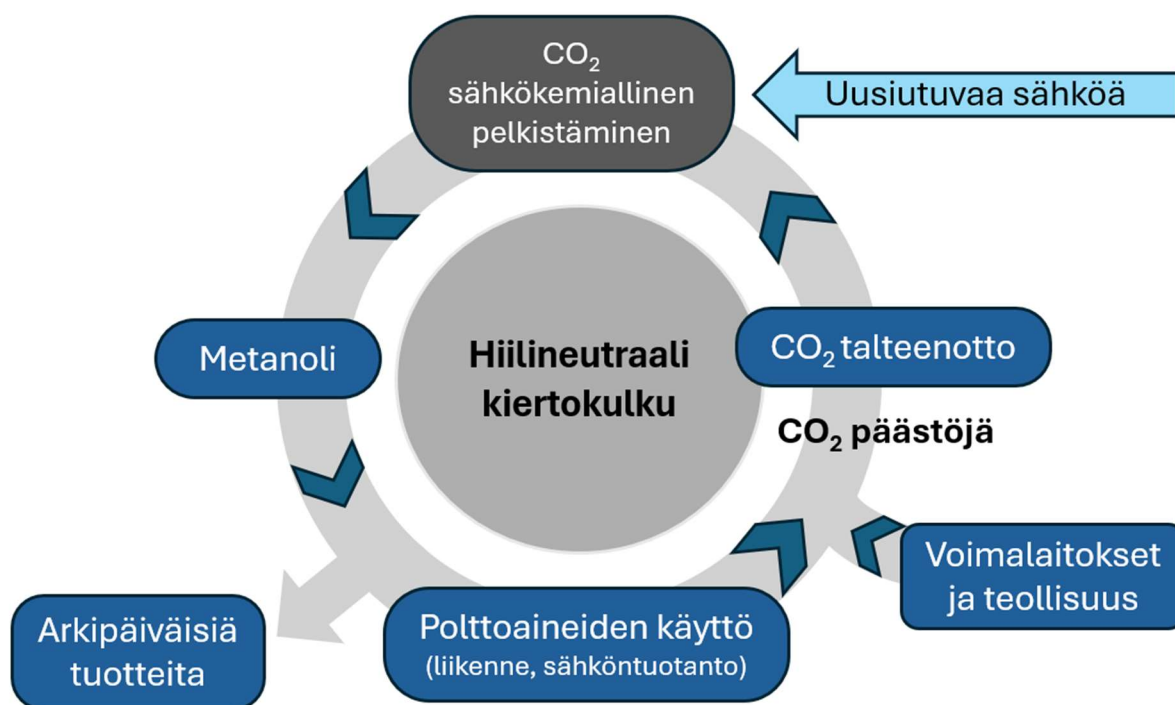
On olemassa lukuisia eri tuotantomenetelmiä metanolille. Menetelmiä on kehitetty yli vuosisadan verran ja kehitys jatkuu, jotta tuotanto pysyy kysynnän perässä. Metanolia voidaan tuottaa hiilestä, maakaasusta, koksasuunikaasusta ja biomassasta. Kyseiset menetelmät poissulkien biomassasta tuotettu metanoli, vaatii fossiilisia polttoaineita kuten hiiltä ja maakaasua. Siksi olisi hyvin tärkeää saada metanolia tuotettua puhtaasti, kuten sähkökemiallisen pelkistämisen avulla. Biomassa yksin ei riitä tuottamaan tarpeeksi metanolia maailman tarpeisiin. [17], [15]



Kaava 3: Reaktioyhtälö hiilidioksidin pelkistyksestä metanoliksi. [10]

3.2 Metanolitalous

Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen metanoliksi voisi olla avain niin kutsuttuun ”metanolitalouteen” (engl. methanol economy), joka on mallinnettu kuvassa 2. Metanolitalous on nobelisti George Andrew Olahin ehdottama malli, jossa metanoli korvaisi fossiiliset polttoaineet energiavektorina, liikenteen polttoaineena ja raaka-aineena synteettisten hiilivetyjen valmistamiseen. Energia varastoitaisiin metanoliin ja esimerkiksi polttoaineen käytöstä tulleet hiilidioksidipäästöt kierrätettäisiin uudelleen metanolin valmistamiseksi. Kun hiilidioksidin sähkökemialliseen pelkistämiseen vaadittava sähköenergia tuotettaisiin uusiutuvista lähteistä, ei pääsisi syntymään lisää hiilidioksidipäästöjä, ja olisi mahdollista jopa vähentää hiilidioksidin määrää ilmakehässä. [18]



Kuva 2: Metanolipohjaisen talouden hiilen kiertokulun malli [18]

3.3 Metanoli polttoaineena

Metanolilla on monta hyvää ominaisuutta, jotta se voisi toimia korvaavana polttoaineena. Tutkimus metanolin mahdollisesta polttoainekäytöstä alkoi 1970-luvulla öljykriisin aikana, ja esimerkiksi Ruotsissa suunniteltiin silloin jo siirtymää M20 polttoaineisiin (20 % metanolia, 80 % bensiiniä tai dieseliä). Tarkoitus oli varautua puhtaan metanolin käyttöön

poikkeustilanteissa. [14] Kiinassa erityisesti hiilirikkailla alueilla on alettu käyttää metanolia polttoaineena henkilöautoissa. Syynä tähän nähdään metanolin halpa hinta hiiliperäisen massatuotannon seurauksena, eikä siksi ole muualla maailmassa yleistynyt. Tärkeä huomio kuitenkin on, että metanolilla toimivia ajoneuvoja varten ei tarvitse keksiä uutta teknologiaa.[16]

Metanoli on nestettä huoneenlämmössä, mikä tekee siitä kätevän varastoida ja kuljettaa muiden nestemäisten polttoaineiden tavoin [19]. Metanolin sulamispiste on jopa $-97,8\text{ °C}$, mikä on erittäin hyvä verrattuna tavalliseen dieselöljyyn, joka voi ilman lisäaineita hyytyä jo -15 °C :n lämpötilassa [20].

Toinen tärkeä ominaisuus on metanolin erittäin puhdas palaminen. Koska metanoli sisältää vain yhden hiilen per molekyyli, palaessaan metanoli ei kykene helposti muodostamaan hiilipitoisia partikkeleita kuten tavallinen bensiini, joka sisältää pitkiä hiilivetyketjuja. [16]

Metanolilla on myös kohtalainen energiatiheys (15871 MJ/m^3) verrattuna tyypilliseen bensiiniin (31746 MJ/m^3). Tämä tietenkin tarkoittaa, että yhtä suurella hyötysuhteella ja polttoainesäiliöllä varustetulla autolla pääsee vain noin puolet niin pitkälle yhdellä tankillisella kuin bensiinillä. Mutta metanolilla on mahdollisuus päästä parempiin hyötysuhteisiin bensiiniin nähden ja isommalla polttoainesäiliöllä ongelma mitätöityy. [16]

3.3.1 Metanoli kipinäsytytysmoottoreissa

Metanolin on hyvä vaihtoehto bensiinin korvaajaksi kipinäsytytysmoottoreihin. Nykyiset bensiinillä toimivat moottorit eivät vaatisi kovin suuria muutoksia toimiakseen täysin metanolilla. Metanolin korkea itsesytytymis- ja höyrystymislämpötila tekevät siitä turvallisemman polttoaineen kuin bensiini. [16]

Sekä bensiinillä että alkoholilla toimivia (nk. flex-fuel) autoja on ollut jo markkinoilla, joskin ne ovat käyttäneet bioetanolin ja bensiinin sekoitusta[21]. Metanoli on aggressiivisempi yhdiste etanoliin verrattuna, mikä tuottaa materiaalihaasteita ajoneuvon suunnittelussa. Metanolin poolisuus tekee siitä hyvin syövyttävän aineen monille metalleille ja erityisesti elastomeereille, kuten tiivisteille ja polttoaineletkuille. Mutta samat materiaalit, jotka kestävät puhdasta etanolia autoissa, käyvät myös metanolille, varsinkin jos käytetään metanoliseosta puhtaan metanolin sijaan. [16]

Verhelstin ja kumppaneiden [16] suorittamassa kirjallisuuskatsauksessa löysivät he kaksi tutkimusta, joissa oli nykyaikaisen suorasuikketun bensiinimoottorin hyötysuhdetta vertailtu bensiinin ja metanolin kanssa. Tutkimuksessa jossa oli käytetty 2,4 litraista nelisylinteristä Hyundain moottoria, oli metanoli saavuttanut parhaimmillaan 5,6 % paremman hyötysuhteen bensiiniin verrattuna, joka johti 20,7 % pienempiin hiilidioksidipäästöihin. Toisessa tutkimuksessa oli käytetty Volvon T3-moottoria, joka on turboahdettu nelisylinterinen suorasuikutus bensiinimoottori. Kyseisellä moottorilla hyötysuhteen mitattiin olevan bensiinillä 30,1 %, ja metanolilla 37,9 %. Metanoli kestää bensiiniä paremmin korkeaa sylinteripainetta ilman detonaatiota, joka nostaa hyötysuhdetta.

Vaikka metanoli on osoittanut parannuksia moottorien tehoon ja hyötysuhteeseen, on tulokset päästöihin liittyen ristiriitaisia. Verhelst ja kumppanit [16] totesivat että riippuen käytetystä polttoainesekoituksesta, moottorista ja käyntiolosuhteista, päästöarvot vaihtelivat liikaa eri tutkimuksien välillä voidakseen tehdä selkeää johtopäätöstä siitä parantaako metanoli päästöarvoja bensiiniin verrattuna.

Metanolipolttoaineista M85 ja M100 on kokeiluja kiinassa ja Kaliforniassa. Kiinassa saa jopa muutossarjoja, jolla voi bensiinikäyttöisen auton muuttaa kokonaan metanolilla käyväksi, tai flex-fuel mallina jolloin polttoaineena voi käyttää bensiiniä ja M85 metanoli-bensiinisekoitusta. [16]

3.3.2 Metanoli puristus- ja sytytysmoottoreissa

Metanolin alhainen setaaniluku tekee siitä huonon korvaajan dieselille puristus- ja sytytysmoottoreissa. Tämän vuoksi metanoli soveltuu paremmin lisäaineeksi dieselin rinnalle. Tapoja miten moottori voi käyttää sekä dieseliä että metanolia on monia. Metanolia ei voi suoraan sekoittaa dieseliin, sillä alkoholit ja diesel ei sekoitu. Siksi parhain tapa saada metanolia käytettyä dieselmootoreissa on luoda oma polttoainejärjestelmä pelkästään metanolille dieselin rinnalle. Siten voidaan myös säätää metanolin ja dieselin suhdetta optimaaliseksi olosuhteisiin ja rasitukseen nähden. [16]

Metanolin käyttäminen polttoaineena dieselin lisäksi on näyttänyt vähentävän savutusta sekä NO_x- ja hiukkaspäästöjä huomattavasti. Päästöjen väheneminen riippuu hyvin paljon metanolin suhteesta dieseliin, sekä tavasta miten metanoli saadaan palotilaan. Yao ja kumppanit[22] olivat kokeissaan havainneet 50 % vähennyksen savutuksessa pelkällä metanolin lisäyksellä. Luku

kasvoi 80 %:iin katalysaattorin kanssa. NO_x päästöt vähenivät parhaimmillaan yli 50 % moottorin rasituksen mukaan.

Metanolin kyky vähentää NO_x päästöjä on yksi suurimmista eduista mitä metanoli tuo dieselmootoreille verrattuna esimerkiksi biodieseliin. Nykyään NO_x päästöjen vähentämiseen käytetään nestemäistä ureapohjaista ainetta, jota suihkutetaan dieselmootorin pakosarjaan, jossa typpioksidit muuttuvat typpikaasuksi (N₂) ja vedeksi. Kyseinen teknologia toimii parhaiten pienemmissä dieselmootoreissa, kuten henkilöautoissa ja kuorma-autoissa.[23]

Meriliikenteeseen metanoli on NO_x päästöjen vähentämiseen tällä hetkellä houkuttelevin vaihtoehto. Metanolia on reilusti saatavilla, ja sen käyttö on hyvin turvallista. LNG on nähty aiemmin parhaana vaihtoehtona ja se on myös otettu käyttöön monissa aluksissa. Mutta metanolin vahvuudet tulevat sen helppossa varastoinnissa ja turvallisuudesta niin aluksella kuin onnettomuuden sattuessa ympäristössä. On hyvin todennäköistä, että laivoissa tullaan näkemään ensimmäisenä metanolia laajassa käytössä polttoaineena. [16]

4 Etanolin tuotanto ja käyttö polttoaineena

Etanoli on metanolin tapaan yksinkertainen alkoholi. Metanoliin verrattuna etanolissa on yksi hiiliatomi ja kaksi vetyatomia enemmän (C_2H_5OH). Etanolin kiinnostavuutta polttoaineena kasvattavat hyvin pitkälti samat asiat kuin metanolillakin. Etanolia on helpompi ja turvallisempi käsitellä kuin metanolia, ja sen energiatiheys on suurempi. [3] Etanolia käytetään nyt jo polttoaineissa vähentämässä päästöjä, ja yleisin maailmalla käytetty biopolttoaine on bioetanoli, joka on 85 % etanolia [24].

	Tyypillinen bensiini	Etanoli
Molekyylipaino (g/mol)	107.00	46.07
Energiatiheys (MJ/m ³)	31746	121291
Spesifinen CO ₂ -päästö (g/MJ)	73.95	70.99
Itsesyttymislämpötila (K)	465–743	698
Höyrystymislämpö (kJ/kg)	180–350	838

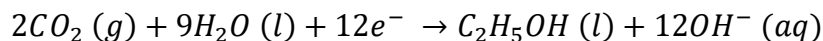
Taulukko 2: Etanolin ja bensiinin olennaiset ominaisuudet polttoaineena taulukoituna. [16]

4.1 Etanolin tuotanto

Petrokemiallisessa teollisuudessa etanolia on pitkään valmistettu etyleenin hydrataatiolla. Kyseessä on reversiibeli eksoterminen reaktio, joka otettiin kaupalliseen käyttöön vuonna 1947. Reaktio tapahtuu 250–300 °C lämpötiloissa ja 70–80 baarin paineessa. Reaktiolla saadaan 98.5 mol.% selektiivisyys etanolille. Reaktio tarvitsee suuria määriä energiaa korkeiden lämpötilojen ja paineiden saavuttamiseksi. Reaktio tarvitsee myös raakaöljyä. Nämä tekijät johtavat mielenkiintoon kehittää kestävämpiä menetelmiä etanolin tuottamiseksi. [25]

Etanolia voidaan myös tuottaa kaikesta monosakkarideja sisältävästä biomassasta. Se on huomattavasti kestävämpää kuin etyleenin hydrataatio. Suurin osa etanolista valmistetaan maissista, josta valmistettiin vuonna 2008 USA:ssa 97 % etanolista. Kyseinen tuotantoprosessi oli jo vuonna 2008 saavuttamassa teoreettisen tuotantorajansa. Suurena ongelmana on myös viljelysmaan käyttö muuhun kuin ruuan tuotantoon. Siksi kehitettiin menetelmiä etanolin valmistamiseen lignoselluloosamateriaalista. Lignoselluloosamateriaalia on monet metsä- ja maatalouden tuottamat jätteet kuten jätepaperi, sahanpuru ja olkia. Menetelmän ongelmat keskittyvät kalliisiin laitoksiin sekä huonoon tuottoon etyleenin hydrataatioon verrattuna. Menetelmä tuottaa myös suuria määriä hiilidioksidia. [25], [26]

Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen etanoliksi olisi edellä mainittuja menetelmiä ympäristöystävällisempi. Laajamittainen etanolituotanto CO₂RR kautta voisi vapauttaa viljelysmaata ruuantuotantoon ja vähentää myös etanolituotannon riippuvuutta raakaöljystä. [25]



Kaava 4: Reaktioyhtälö hiilidioksidin pelkistyksestä etanoliksi. [10]

4.2 Etanoli polttoaineena

Etanoli on jo vakiinnuttanut paikkansa lisäaineena bensiinissä, tai bensiinin korvikkeena ympäri maailman. Euroopassa normiksi tullut 95E10 ja 98E5 bensiinilaadut sisältävät 10 % ja vastaavasti 5 % etanolia. Yhdysvalloissa alettiin käyttää etanolia polttoaineen seassa jo 1970-luvulla ensimmäisen öljykriisin innoittamana. Nykyään USA on maailman suurin etanolipolttoaineiden valmistaja, tuottaen 60 % maailman etanolista vuonna 2014. Eurooppa tuotti samana vuonna vain 6 %. [27] Vuonna 2015 USA:ssa käytettiin bensiinin seassa 13,7 miljardia gallonia (51,9 miljardia litraa) etanolia[28]. Etanolilla on metanolia suurempi energiatiheys (Etanoli 21291 MJ/m³, metanoli 15871 MJ/m³) mikä lisää sen kiinnostavuutta polttoaineena metanoliin verrattuna [16]

4.2.1 Etanoli kipinäsytytysmoottoreissa

Yleisimmät etanolia sisältävät polttoaineet ovat bensiinilaadut 95E10 ja 98E5. Etanoli sopii alkoholina kipinäsytytysmoottoreihin erittäin hyvin sen korkean oktaaniluvun, bensiiniä matalamman palamislämmön ja korkean itsesytytyslämpötilan ansiosta. [27] Korkea oktaaniluku auttaa estämään polttoaineen detonaatiota moottorissa, joka vaurioittaa vakavasti moottoria. Detonaatio on polttoaineen hallitsematonta räjähdystä sylinterissä, sen sijaan että polttoaine palaisi yhtenäisesti sytytystulpan sytyttämänä. [29]

Matalampi palamislämpö ja höyrystymislämpö tarkoittaa, että etanolin palamisprosessi tuottaa vähemmän lämpöä bensiiniin verrattuna. Etanoli tuottaa siis vähemmän hukkalämpöä mitä joutuu siirtämään moottorin jäähdytinjärjestelmän kautta pois moottorista. Korkea itsesytytyslämpötila tekee etanolista metanolin tapaan turvallisemman käyttää, varastoida ja kuljettaa. [27]

Etanolin korkeampi energiatiheys metanoliin verrattuna, ja bioetanolin suuri tuotanto on mahdollistanut E85-polttoaineen laajan käytön ympäri maailmaa. Kyseisessä polttoaineessa on 85 % etanolia ja 15 % bensiiniä. Nykyaikaiset bensiinimoottorit toimivat E85:llä hyvin pienillä muutoksilla. Jotkin autovalmistajat ovat myös tehneet flex-fuel-autoja, joita voi vapaasti käyttää normaalilla bensiinillä, tai E85:llä, tai millä vain niiden sekoituksella. Autoissa on etanolia kestävien tiivisteiden ja polttoaineletkujen lisäksi anturi, joka mittaa polttoaineen etanolipitoisuutta, ja säättää polttoainesyöttöä sen mukaan. Etanolia on syötettävä bensiiniä enemmän moottoriin sen pienemmän energiatiheyden vuoksi, jotta saadaan sama teho moottorista. [21]

4.2.2 Etanoli puristussytytysmoottoreissa

Etanolin seostaminen dieseliin on ollut tutkimuksen kohteena jo vuosikymmenten ajan. Tutkimustulokset etanolin päästövaikutuksista dieselmoottoreissa ovat hieman ristiriitaisia. Yilmazin[30] suorittamassa kirjallisuuskatsauksessa käy ilmi, että päästöjen määrä riippuu hyvin vahvasti käytetystä moottorista, polttoaineseoksesta ja testiolosuhteista. Yleinen käsitys on, että etanoli auttaa dieselmoottorin hiukkaspäästöihin, ja uudemmissa moottoreissa NO_x-päästöihin. Hän suoritti lisäksi tutkimuksen päästöistä käyttäen polttoaineina biodiesel(40%)/etanoli(20%)/diesel(40%) ja biodiesel(45%)/etanoli(10%)/diesel(45%) seoksia kaksisyylinterisessä Kubotan dieselmoottorissa. Hänen tutkimuksensa osoitti, että kyseiset polttoaineseokset nostivat CO- ja HC-päästöjä matalalla rasituksella. Ero perinteiseen dieseliin katosi, kun moottori oli suuren rasituksen alla. NO_x-päästöt vuorostaan pienenevät kauttaaltaan koko rasitusalueen alla.

Etanoli alkoholina ei liukene dieseliin, sillä diesel on hyvin öljymäistä. Siksi suurien etanolimäärien pitäminen tasaisesti sekoittuneena dieselin kanssa varastoinnin aikana on vaikeaa. Tämän vuoksi pitäisi pitää etanolipitoisuudet dieselissä hyvin pieninä (< 25 %), tai käyttää kahden polttoaineen menetelmää, kuten metanolin kanssa on tehty laivojen moottoreissa. [31]

5 Haasteet

Hiilidioksidin sähkökemiallisen pelkistämisen saaminen tehokkaaksi, teollisen mittakaavan prosessiksi, vaatii vielä erinäisten ongelmakohtien ratkaisua. Haasteet keskittyvät reaktiossa käytettäviin materiaaleihin sekä uudentyylisiin reaktiokennoihin, jotta prosessi saataisiin kannattavasti laajennettua teolliseen mittakaavaan.

5.1 Pelkistysreaktion haasteet

Katalyyttimateriaalien kehittäminen on yksi suurimmista haasteista koskien hiilidioksidin sähkökemiallista pelkistystä. Vielä ei ole myöskään varmuutta pelkistysreaktion tarkasta reaktiopolusta. Se aiheuttaa merkittävää haastetta katalyyttimateriaalien kehitykselle. Sen lisäksi että katalyyttimateriaalin on selektiivinen halutulle tuotteelle, on otettava huomioon vedyn kehitysreaktio. Vedyn kehitysreaktioon vaadittava potentiaali on vain noin 20 mV negatiivisempi kuin hiilidioksidin pelkistämiseen vaadittava. [5], [11]

Koska hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistysreaktio perinteisessä reaktiokennossa tapahtuu nestemäisen elektrolyytin läsnä ollessa, kaikki nestemäiset tuotteet sekoittuvat elektrolyyttiin. Menetelmällä ei siis saada puhdasta tuotetta suoraan ilman erotusmenetelmiä. Lisäksi muodostuvilla epäpuhtauksilla, väli- ja sivutuotteilla voi olla deaktivoiva vaikutus katalyyttiin. [5]

Erotusmenetelmät lisäävät valmistuskustannuksia, varsinkin kun tuotteen pitoisuus elektrolyytissä on usein hyvin pieni (alle 1 mol l^{-1}). [7] Toinen vaihtoehto on kehittää kiinteän elektrolyytin reaktiokennoja (SOEC, Solid-Oxide Electrolysis Cell), mutta niissä on vaativammat reaktio-olosuhteet kuten yli 873 K lämpötila. Ne eivät pysty myös tuottamaan yhtä montaa erilaista tuotetta kuin perinteisempi H-kenno. [32]

5.2 Taloudelliset haasteet

Kibria ja kumppanit [33] ovat tehneet kattavan analyysin hiilidioksidin sähkökemiallisesta pelkistämisestä taloudellisesta näkökulmasta. Heidän mukaansa sekä metanoli ja etanoli ovat hyviä yhdisteitä tavoitella sähkökemiallisella pelkistämällä, sillä molemmille on olemassa suuret markkinat. Etanolin korkeampi arvo (n. 600 \$/1000 kg) metanoliin verrattuna (n. 400 \$/1000 kg), sekä korkeampi energiatiheys tekevät etanolista tuotteen näkökulmasta kiinnostavamman.

Sähkökemiallinen pelkistys vaatii kuitenkin sähköenergiaa, jota kuluu etanolin valmistamiseen enemmän kuin metanolin. Kibria ja kumppanien [33] mukaan 2 sentin hinnannousu per kilowattitunti voisi nostaa etanolin valmistamisen sähkökustannuksia jopa 33 %. Vastaava hinnannousu vaikuttaisi C₁-tuotteisiin noin 25 %. Mutta uusiutuvan sähkön tuotantokapasiteetin jatkuva nousu tulee laskemaan sähkön hintaa, joka alentaa sähkökemiallisen pelkistämisen hintaa.

Elektrokatalyyttien pysyvyys on myös suuri ongelma teknologian teollistamiselle. Teolliset veden elektrolyysin elektrodit kestävät 80 000 käyttötuntia. [33] Useimmat katalyyttimateriaalit CO₂RRlle eivät pysy edes 100 tuntia tehokkaana [5]. Kibirin ja kumppaneiden [33] mukaan seuraavat tavoiteparametrit tulee täyttyä, että hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistys on taloudellisesti kannattavaa: yli 300 mA cm⁻² virrantiheys, 80-90 % Faradayn tehokkuus, alle 1,8 V kennopotentiali ja 80 000 tunnin pysyvyys.

6 Yhteenveto

Fossiilisten polttoaineiden käytön vähentäminen on ensiarvoisen tärkeää ilmastonmuutoksen ja maailman energiakriisin hillitsemiseksi. Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen voisi olla avainratkaisu kysymykseen, miten talteen otettua hiilidioksidia voitaisiin käyttää hyödyllisesti. Kuten luvussa 2.1 mainittiin, sähkökemiallinen pelkistys voi mahdollistaa monen eri yhdisteen tuottamisen hiilidioksidista. Mahdollisista tuotteista metanoli ja etanoli, joita käytiin tarkemmin läpi luvuissa 3 ja 4, voisivat olla parhaimmat vaihtoehdot joko vähentämään fossiilisten polttoaineiden päästöjä, tai jopa korvaamaan fossiiliset polttoaineet kokonaan.

Kuten luvuissa 3.3.1 ja 4.2.1 tarkasteltiin, toimivat alkoholit hyvin kipinäsytytysmoottoreissa, jossa ne mahdollistavat pienemmät päästöt puhtaamman palamisen ja korkeamman hyötysuhteen muodossa. Testit nykyaikaisien kipinäsytytysmoottorien käytöstä metanolilla olivat lupaavia, ja erityisesti turboahdettu moottori hyötyi metanolin käyttämisestä. Varsinkin hiilidioksidipäästöt pienenevät huomattavasti.

Etanolia on jo saatavilla monissa maissa laajasti E85-polttoaineena, jonka on todettu vähentävän hiilidioksidipäästöjä ja parantamaan suorituskykyä varsinkin turboahdetuissa moottoreissa. Jos etanolia saadaan tuotettua suurina määrinä teollisesti, voisi se korvata bioetanolin polttoaineissa, jota tuotetaan lähinnä maissista. Kuten luvussa 4.1 käsiteltiin, voisi se vapauttaa paljon maanviljelykseen käytettyä maata erityisesti Yhdysvalloissa.

Luvussa 3.3.2 käsiteltiin kuinka meriliikenteeseen ollaan ottamassa metanolia laajemmin käyttöön nesteytetyn maakaasun korvaajaksi dieselin rinnalle. Koska alkoholit eivät sekoitu dieseliin tai polttoöljyyn, on hyödynnettävä kahden polttoaineen järjestelmää, kuten maakaasun kanssa käytetään. Metanoli on maakaasua helpompi ja turvallisempi varastoida, joka tekee siitä hyvin houkuttelevan vaihtoehdon.

Lopuksi kuten luvussa 5 mainittiin, on olemassa vielä paljon haasteita ylitettävänä erityisesti hyvien katalyyttimateriaalien löytämiseksi. Katalyyttimateriaaleja käsiteltiin luvussa 2.2. Kupari on metalleista tällä hetkellä ainoa, joka todistetusti yksin pystyy tuottamaan C₂₊ - tuotteita. Se antaa hyvän lähtökohdan lisätutkimukselle, miten saada kuparista tehokkaampi ja selektiivisempi elektrokatalyytti. Myös uudenlaiset kennotyypit voivat olla osa ratkaisua, jolla teknologia saadaan teollisesti kannattavaksi. Se vaatii myös suurempaa investointia uusiutuvaan ja puhtaaseen energiaan jota pelkistysreaktiossa on käytettävä osana hiilineutraalia prosessia.

Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistysreaktio on herättänyt yhä kasvavaa kiinnostusta sen suurien mahdollisuuksien vuoksi mullistaa maailmamme energiasektori. Sen avulla voisimme korvata ainakin suuren osan fossiilisista energiamuodoista ilman valtavia muutoksia infrastruktuuriin, joka nopeuttaa muutosta ja tekee siitä taloudellisesti houkuttelevampaa. Tutkimus aiheeseen ei näytä hiljentymisen merkkejä, ja lähitulevaisuudessa saatamme oppia uudesta erityisen selektiivisestä katalyytistä tai tehokkaasta kennon tyypistä.

Viiteluettelo

- [1] X. Song, L. Xu, X. Sun, and B. Han, 'In situ/operando characterization techniques for electrochemical CO₂ reduction', *SCIENCE CHINA-CHEMISTRY*, vol. 66, no. 2, pp. 315–323, Feb. 2023, doi: 10.1007/s11426-021-1463-6.
- [2] M. Hook and X. Tang, 'Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review', *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2012.10.046.
- [3] J. Du, P. Zhang, and H. Liu, 'Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol: An Approach to Transforming Greenhouse Gas to Fuel Source', *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 16, no. 6. John Wiley and Sons Ltd, pp. 588–603, Mar. 15, 2021. doi: 10.1002/asia.202001189.
- [4] Y. Liu, F. Li, X. Zhang, and X. Ji, 'Recent progress on electrochemical reduction of CO₂ to methanol', *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 23, pp. 10–17, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.COAGSC.2020.03.009.
- [5] S. A. Farooqi, A. S. Farooqi, S. Sajjad, C. Yan, and A. B. Victor, 'Electrochemical reduction of carbon dioxide into valuable chemicals: a review', *Environ Chem Lett*, vol. 21, no. 3, pp. 1515–1553, Jun. 2023, doi: 10.1007/s10311-023-01565-7.
- [6] A. D. Handoko, F. Wei, Jenndy, B. S. Yeo, and Z. W. Seh, 'Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques', *Nat Catal*, vol. 1, no. 12, pp. 922–934, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41929-018-0182-6.
- [7] Peng Zhu and Haotian Wang, 'High-purity and high-concentration liquid fuels through CO₂ electroreduction', *Nat Catal*, vol. 4, pp. 943–951, Jan. 2021, doi: 10.1038/nmicrobiol.2016.270.
- [8] L. Fan, C. Xia, F. Yang, J. Wang, and Y. Wang Haotian and Lu, 'Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO₂ reduction toward C₂₊ products', *Sci Adv*, vol. 6, no. 8, Feb. 2020, doi: 10.1126/sciadv.aay3111.
- [9] F. Chang *et al.*, 'Copper-Based Catalysts for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction to Multicarbon Products', *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 5, no. 3. Springer, Sep. 01, 2022. doi: 10.1007/s41918-022-00139-5.
- [10] W. Zhang *et al.*, 'Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals', 2017, doi: 10.1002/adv.201700275.
- [11] J. E. Pander, D. Ren, Y. Huang, N. W. X. Loo, S. H. L. Hong, and B. S. Yeo, 'Understanding the Heterogeneous Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on Oxide-Derived Catalysts', *ChemElectroChem*, vol. 5, no. 2. Wiley-VCH Verlag, pp. 219–237, Jan. 01, 2018. doi: 10.1002/celec.201701100.

- [12] S. A. Akhade, W. Luo, X. Nie, N. J. Bernstein, A. Asthagiri, and M. J. Janik, 'Poisoning effect of adsorbed CO during CO₂ electroreduction on late transition metals', *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 38, pp. 20429–20435, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4cp03340j.
- [13] G. M. Tomboc, S. Choi, T. Kwon, Y. J. Hwang, and K. Lee, 'Potential Link between Cu Surface and Selective CO₂ Electroreduction: Perspective on Future Electrocatalyst Designs', *Advanced Materials*, vol. 32, no. 17, Apr. 2020, doi: 10.1002/adma.201908398.
- [14] E. Marald, 'Methanol as future fuel: efforts to develop alternative fuels in Sweden after the Oil Crisis', *Hist Technol*, vol. 26, no. 4, pp. 335–357, 2010, doi: 10.1080/07341512.2010.523175.
- [15] A. Sonthalia, N. Kumar, M. Tomar, V. E. Geo, S. Thiyagarajan, and A. Pugazhendhi, 'Moving ahead from hydrogen to methanol economy: scope and challenges', *Clean Technol Environ Policy*, vol. 25, no. 2, SI, pp. 551–575, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10098-021-02193-x.
- [16] S. Verhelst, J. W. G. Turner, L. Sileghem, and J. Vancoillie, 'Methanol as a fuel for internal combustion engines', *Prog Energy Combust Sci*, vol. 70, pp. 43–88, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.peccs.2018.10.001.
- [17] X. Zhen and Y. Wang, 'An overview of methanol as an internal combustion engine fuel', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 52. Elsevier Ltd, pp. 477–493, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2015.07.083.
- [18] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño, and A. Irabien, 'Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol', *Green Chemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 2304–2324, Apr. 2015, doi: 10.1039/c4gc02453b.
- [19] Z. Tian, Y. Wang, X. Zhen, and Z. Liu, 'The effect of methanol production and application in internal combustion engines on emissions in the context of carbon neutrality: A review', *Fuel*, vol. 320, p. 123902, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.123902.
- [20] R. L. McCormick, 'Biodiesel Handling and Use Guide Fourth Edition Innovation for Our Energy Future', 2009. [Online]. Available: www.ntis.gov/ordering.htm
- [21] U.S. Department of Energy, 'Do You Own a Flexible-Fuel Vehicle?', 2003. [Online]. Available: www.ott.doe.gov/biofuels
- [22] C. Yao, C. S. Cheung, C. Cheng, Y. Wang, T. L. Chan, and S. C. Lee, 'Effect of Diesel/methanol compound combustion on Diesel engine combustion and emissions', *Energy Convers Manag*, vol. 49, no. 6, pp. 1696–1704, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.enconman.2007.11.007.

- [23] G. Balaji, K. Suresh Kumar, and M. Cheralathan, 'Experimental mitigation of NO_x emission in exhaust gases of CI engine fuelled with methyl ester of cottonseed oil blend', *International Journal of Ambient Energy*, vol. 41, no. 12, pp. 1352–1356, Oct. 2020, doi: 10.1080/01430750.2018.1517666.
- [24] M. Zolty and Z. Stepień, 'Ethanol fuels for spark ignition engines', *NAFTA-GAZ*, vol. 72, no. 9, pp. 761–769, 2016, doi: 10.18668/NG.2016.09.12.
- [25] M. N. Latif, W. N. R. Wan Isahak, A. Samsuri, S. Z. Hasan, W. N. Manan, and Z. Yaakob, 'Recent Advances in the Technologies and Catalytic Processes of Ethanol Production', *Catalysts*, vol. 13, no. 7. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), Jul. 01, 2023. doi: 10.3390/catal13071093.
- [26] M. Woodson and C. J. Jablonowski, 'An economic assessment of traditional and cellulosic ethanol technologies', *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*, vol. 3, no. 4, pp. 372–383, Oct. 2008, doi: 10.1080/15567240701232527.
- [27] O. I. Awad *et al.*, 'Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82. Elsevier Ltd, pp. 2586–2605, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.09.074.
- [28] K. Morganti, M. Almansour, A. Khan, G. Kalghatgi, and S. Przesmitzki, 'Leveraging the benefits of ethanol in advanced engine-fuel systems', *Energy Convers Manag*, vol. 157, pp. 480–497, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2017.11.086.
- [29] Z. Wang, H. Liu, and R. D. Reitz, 'Knocking combustion in spark-ignition engines', *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 61. Elsevier Ltd, pp. 78–112, 2017. doi: 10.1016/j.peccs.2017.03.004.
- [30] N. Yilmaz, 'Comparative analysis of biodiesel-ethanol-diesel and biodiesel-methanol-diesel blends in a diesel engine', *Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 210–213, 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.01.079.
- [31] A. Bilgin, O. Durgun, and Z. Şahin, 'The effects of diesel-ethanol blends on diesel engine performance', *Energy Sources*, vol. 24, no. 5, pp. 431–440, May 2002, doi: 10.1080/00908310252889933.
- [32] S. Liang, N. Altaf, L. Huang, Y. Gao, and Q. Wang, 'Electrolytic cell design for electrochemical CO₂ reduction', *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 35. Elsevier Ltd, pp. 90–105, Jan. 01, 2020. doi: 10.1016/j.jcou.2019.09.007.
- [33] M. G. Kibria *et al.*, 'Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design', *Advanced Materials*, vol. 31, no. 31. Wiley-VCH Verlag, Aug. 01, 2019. doi: 10.1002/adma.201807166.

