

Vihreän vedyn tuotanto: Raaka-aineet ja tuotanto- menetelmät

“Vetytalouden mahdollisuudet ruokaketjussa”
-hanke
Osaraportti T1.1a

16.01.2024



Euroopan unionin
osarahoittama




ETELÄ-POHJANMAAN LIITTO
Regional Council of South Ostrobothnia



Tämä raportti on laadittu osana Vetytalouden mahdollisuudet ruokaketjussa –hanketta (VEP). Hanketta ovat rahoittaneet Euroopan aluekehitysrahasto (EAKR), Etelä-Pohjanmaan liitto, Etelä-Pohjanmaan korkeakoulusäätiö, Seinäjoen ammattikorkeakoulu, Vaasan yliopisto ja Tampereen korkeakoulusäätiö sr.

Raportin laati:

Kirsi Spoof-Tuomi  <https://orcid.org/0000-0002-6212-9630>
kirsi.spoof-tuomi@uwasa.fi



Sisältö

1 Johdanto	4
2 Vedyn tuotantoreitit	5
3 Perinteiset vedyn tuotantoteknologiat	7
3.1 Metaanin höyryreformointi.....	7
3.2 Metaanin osittaishapetus	8
3.3 Autoterminen reformointi	9
3.4 Metaanipyrolyysi.....	10
4 Vedyn tuotanto biomassoista	13
4.1 Termokemialliset prosessit.....	13
4.1.1 Biomassan pyrolyysi.....	13
4.1.2 Biomassan kaasutus.....	14
4.1.3 Ylikriittinen vesikaasutus	16
4.2 Biologiset prosessit	17
4.2.1 Pimeäfermentaatio.....	17
4.2.2 Valofermentaatio	18
4.2.3 Kaksivaiheinen fermentaatio	19
4.3 Anaerobisen mädätys + biokaasun CO ₂ -reformointi	20
5 Vedyn tuotanto vedestä	22
5.1 Veden elektrolyysi.....	22
5.1.1 Alkalielektrolyysi	23
5.1.2 PEM-elektrolyysi	26
5.1.3 Kiinteäoksidi-elektrolyysi.....	28
5.1.4 AEM-elektrolyysi	29
5.1.4 Elektrolyysilaitteiden valmistajia	30
5.2 Termokemiallinen veden pilkkominen	31
5.3 Valosähkökemiallinen veden pilkkominen	33
5.4 Fotobiologinen veden pilkkominen.....	34
6 Yhteenveto	36
Lyhenteet	39
Lähteet	40

1 Johdanto

Vedyn tuotanto ja teollinen käyttö itsessään ei ole uusi asia; kemian- ja petrokemianteollisuus on käyttänyt vetyä jo vuosikymmenten ajan. Esimerkiksi Suomessa teollisuus käyttää vuosittain noin 150 000 tonnia vetyä, pääasiassa öljynjalostuksessa ja biopolttoaineiden tuotannossa. Muita vedyn käyttäjiä ovat kemianteollisuus, kaivosteollisuus ja malminjalostus (Laurikko ja muut, 2020). Maailmanlaajuisesti suurin vedyn kuluttaja on urean ja muiden lannoitteiden valmistuksessa tarvittavan ammoniakkin tuotanto. Ammoniakin tuotannon osuus globaalista vedyn kokonaiskysynnästä on noin 50 % (Dincer & Acar, 2017).

Energiasiirtymän edetessä vedyllä nähdään yhä tärkeämpi rooli osana kestäviä energiaratkaisuja ja vähähiilistä tulevaisuutta. Lisäksi kestävästi tuotettu vety voi korvata fossiilipohjaisen vedyn monissa teollisissa prosesseissa ja käynnistää uusia puhtaampia tapoja tuottaa teollisuustuotteita (EC, 2023). Mahdollisia käyttökohteita löytyy etenkin lannoite- ja kemianteollisuudesta, teräs- ja sementtiteollisuudesta, elintarviketeollisuudesta ja elektroniikkateollisuudesta. Lisäksi vety mahdollistaa hiilettömän tulevaisuuden vaikeasti sähköistettävässä liikenteessä (laivaliikenne, raskas tieliikenne ja lentoliikenne). Vety on myös yksi lupaavimmista vaihtoehdoista uusiutuvan energian varastointiin. Vedyn varastoinnilla voidaan tasapainottaa energiantuotannon ja -kulutuksen vaihteluja, jotka lisääntyvät, kun energiatuotannossa hyödynnetään yhä enemmän sääriippuvaista uusiutuvaa energiaa. Lisäksi vedyllä on tärkeä rooli kehitettäessä uusia strategioita teollisuuden hiilidioksidipäästöjen muuttamisessa arvokkaiksi kemikaaleiksi, kuten synteettisiksi polttoaineiksi (Sánchez-Bastardo ja muut, 2021).

Tänä päivänä vedyn rooli on tärkeä paitsi hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä myös energiaomavaraisuuden kannalta. Vetyä voidaan tuottaa erilaisista raaka-aineista monenlaisia teknologioita käyttäen. Tällä hetkellä suurin osa vedystä tuotetaan fossiilisista polttoaineista, tyypillisesti maakaasusta. Suomessa käytettävästä vedystä 99 % tuotetaan joko fossiilisten polttoaineiden höyryreformoinnilla tai osittaishapetuksella ja alle 1 % vesielektrolyysillä (Laurikko ja muut, 2020). Jotta vedystä saadaan suurin hyöty puhtaana energianlähteenä, on se tuotettava nykyisiä fossiilisia polttoaineita hyödyntäviä menetelmiä vähäpäästöisemmin. Uusiutuvat energialähteet ja uusiutuvat raaka-aineet tarjoavat parhaan mahdollisuuden pienentää vedyntuotannon hiilijalanjälkeä. Samalla ne vähentävät riippuvuutta fossiilisista polttoaineista. (Dincer & Acar 2017; Karaca ja muut, 2023)

Tämän raportin tavoitteena on tarjota kattava yhteenveto kestävästä vedyntuotantomenetelmistä. Kohderyhmänä ovat Etelä-Pohjanmaan energiayhtiöt, elintarvike- ja muun teollisuuden toimijat, startup-yritykset sekä aluekehittämisen asiantuntijat. Raportti on koostettu seuraavasti: Luvussa 2 kartoitetaan tärkeimmät vedyn tuotantomenetelmät käytetyn raaka-aineen mukaan luokiteltuna. Tarkemmat kuvaukset erilaisista vedyntuotantomenetelmistä ja niiden teknologiavalmiustasoista esitetään luvuissa 3, 4 ja 5. Luku 3 keskittyy perinteisiin metaanipohjaisiin vedyn tuotantoprosesseihin, biomassapohjaiset teknologiat kuvataan luvussa 4 ja vedyn erottaminen vedestä luvussa 5. Luku 6 kokoaa yhteenvedon tärkeimmistä havainnoista.

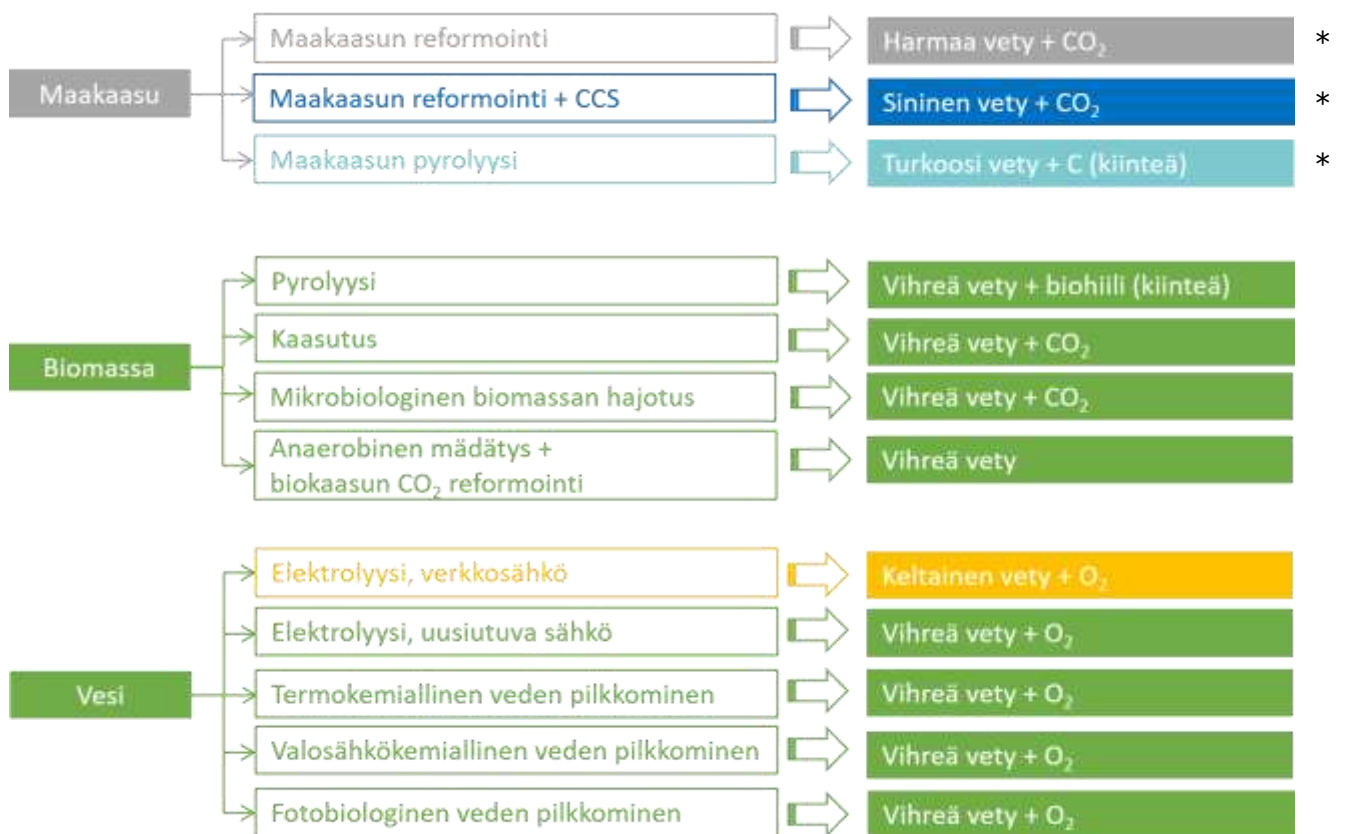
2 Vedyn tuotantoreitit

Kuva 1 esittää pääasialliset vedyntuotantomenetelmät käytetyn raaka-aineen mukaan luokiteltuna. Värikoodit kuvaavat vedyn hiilijalanjälkeä. Fossiilisten polttoaineiden osalta hallitsevin teknologia maailmanlaajuisesti on hiilivetyjen, pääasiassa maakaasusta saatavan metaanin, höyryreformointi ja osittaishapetus. Kivihiilen kaasutusta käytetään maissa, joissa on runsaasti tätä luonnonvaraa (Ursua ja muut, 2012). Maakaasun vety on koodattu "harmaaksi", "siniseksi" tai "turkoosiksi". Harmaan vedyn tuotannossa prosessista peräisin olevia kasvihuonekaasuja ei sidota; ilmakehään vapautuu lähes 10 kg hiilidioksidia tuotettua vetykiloa kohden (Giovannini, 2021). Harmaa vety luokitellaan siniseksi, kun yli 90 % hiilidioksidipäästöistä otetaan talteen ja eristetään hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin (CCS) avulla (AuroraHydrogen, 2021). Turkoosilla vedyllä tarkoitetaan vetyä, joka on tuotettu maakaasun pyrolyysillä. Pyrolyysimenetelmän merkittävin hyöty on, että kaikki hiili otetaan talteen kiinteässä muodossa. Kiinteä hiilisivutuote on helpompi sitoa kuin kaasumainen CO₂ ja kiinteää hiiltä voidaan hyötykäyttää edelleen muihin sovelluksiin, kuten maanparannusaineena tai tuotteiden valmistuksessa.

Vaikka fossiiliset polttoaineet ovat tällä hetkellä vedyntuotannon ensisijainen raaka-aine, kiinnostus uusiutuvista luonnonvaroista peräisin olevaan "vihreän" vedyn tuotantoon kasvaa. Yllä olevia perinteisiä, kypsiä, maakaasupohjaisia tekniikoita voidaan soveltaa myös vedyn tuotantoon biometaanista, jolloin saadaan uusiutuvaa vihreää vetyä. Biometaanin käyttäminen raaka-aineena maakaasun sijaan ja prosessin yhdistäminen CCS:ään johtaisi jopa hiilidioksidin nettopoistoon ilmakehästä, jolloin puhutaan ns. negatiivisista päästöistä (Antonini ja muut, 2020). Vihreää vetyä voidaan saada myös monenlaisista biomassalähteistä erilaisilla termokemiallisilla ja biokemiallisilla prosesseilla. Tärkeimmät termokemialliset prosessit ovat pyrolyysi ja kaasutus. Biokemiallisessa vedyn tuotannossa hyödynnetään lämmön sijaan mikrobeja biomassan muuntamiseksi vedyksi. Biokemialliset prosessit ovat termokemiallisiin menetelmiin verrattuna vähemmän kypsiä, mutta niillä voi olla pitkän aikavälin potentiaalia kestävään vedyntuotantoon. Vedyn tuotanto biomassasta vakiintuneen anaerobisen mädätysprosessin kautta yhdistettynä raakabiokaasun CO₂-reformointiin on myös noussut houkuttelevaksi teknologiseksi ratkaisuksi vihreän vedyn tuotantoon. Integroidulla anaerobisella mädätyksellä ja CO₂-reformoinnilla voidaan hyödyntää biokaasussa olevaa metaania ja hiilidioksidia täysimääräisesti, eikä erillistä biokaasun jalostusvaihetta biometaaniksi tarvita. Kaikkien biomassapohjaisten menetelmien sivuhyöty on jätteiden tehokas hävittäminen.

Vettä pidetään yleisesti lupaavimpana vihreän vedyn lähteenä tulevaisuudessa. Elektrolyysi eli prosessi, joka käyttää sähköä veden jakamiseen vedyksi ja hapeksi, on tällä hetkellä kypsä menetelmä vedyn erottamiseen vedestä. Kun prosessissa käytetään uusiutuvia energianlähteitä, saadaan vihreää vetyä. "Keltainen" värikoodi viittaa vetyyn, jossa elektrolyysin energialähteenä käytetään verkkosähköä, ts. verkon läpi virtaavan uusiutuvan ja fossiilisen energian sekoitusta. Elektrolyysin lisäksi kiinnostusta ovat herättäneet auringon säteilyä hyödyntävät prosessit kuten termokemiallinen, valosähkökemiallinen ja fotobiologinen veden pilkkominen (Ursua ja muut, 2012). Termokemiallisessa veden pilkkomisessa käytetään korkeita lämpötiloja, esim. keskittävästä aurinkovoimasta, vedyn erottamiseen vedestä. Valosähkökemiallisessa prosessissa vedyn tuotannossa hyödynnetään auringonvaloa ja erikoistuneita puolijohteita ja fotobiologisessa vedyn tuotantoprosessissa mikrobeja ja auringonvaloa vedyn erottamiseen vedestä. Valoenergiaan perustuvat prosessit ovat vielä tutkimuksen alkuvaiheessa, mutta ne voivat tarjota mahdollisuuksia kestävään vedyn tuotantoon pitkällä aikavälillä. (EERE, 2023).

Hiilen tai ruskohiilen kaasutuksella tuotettua "mustaa" ja "ruskeaa" vetyä ei tässä tutkimuksessa käsitelty, koska fossiiliseen kivihiileen perustuvaa vedyntuotantoa ei pidetä vaihtoehtona Etelä-Pohjanmaalla. Fossiiliseen kivihiileen perustuvat prosessit ovat myös kaikkein saastuttavimpia.



* Huomaa! Jos maakaasun sijasta käytetään biometaania, saadaan uusiutuvaa vihreää vetyä.

Kuva 1. Vedyn tuotantoreitit. Muokattu lähteestä (Ringsgwandl ja muut, 2022).

Seuraavissa luvuissa (luvut 3–5) kuvataan tarkemmin eri tuotantoprosesseja ja kartoitetaan niiden etuja ja kehityskohteita sekä teknisiä valmiusasteita.

3 Perinteiset vedyn tuotantoteknologiat

Globaalisti lähes kaikki vety, 96 %, tuotetaan fossiilisista polttoaineista. Eniten käytetty prosessi on maakaasun (48 %) ja öljyn (30 %) reformointi. Kivihiilen kaasutuksella valmistetun vedyn osuus on 18 %. (Arregi ja muut, 2018) Tämä raportti keskittyy kestävään vedyn tuotantoon. Tämän vuoksi perinteisistä vedyn tuotantoteknologioista käsitellään vain maakaasupohjaiset teknologiat, koska samoja tekniikoita voidaan soveltaa myös vedyn tuottamiseen uusiutuvasta biometaanista.

Vetyä voidaan tuottaa metaanista joko erilaisilla reformointiprosesseilla tai metaanipyrolyysillä. Reformointi on tärkein teollisen vedyn bulkkituotannon prosessi (Baeyens ja muut, 2020). Metaanin reformointiprosessit voidaan luokitella käytetyn reagenssin mukaan höyryreformointiin, osittaisha-
petukseen ja näiden yhdistelmään autotermiseen reformointiin (Abdin et al., 2020).

3.1 Metaanin höyryreformointi

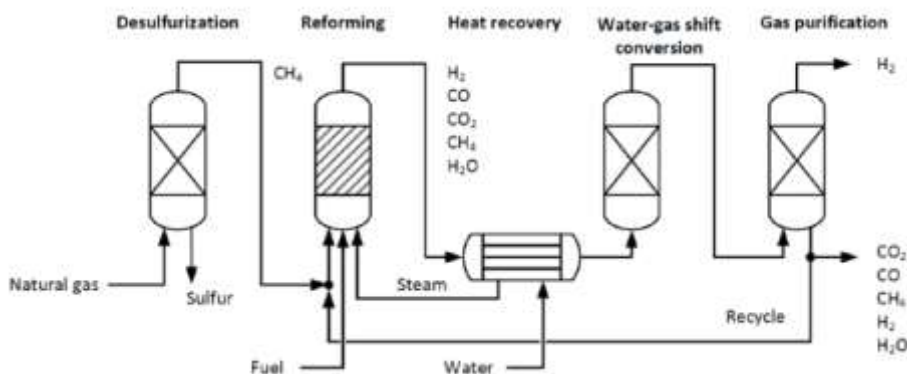
Metaanin höyryreformointi (steam methane reforming, SMR) on nykypäivän standardi laajamittaisessa vedyn tuotannossa. Tämän teknologian valmiusaste yhdeksänportaisella TRL (technology readiness level) asteikolla on 9. (Ringsgwandl ja muut, 2022). SMR-prosessin päävaiheet on esitetty kuvassa 2. Aluksi maakaasu puhdistetaan epäpuhtauksista ja rikkiyhdisteistä, jotka voisivat vahingoittaa reformointikatalyyttiä. Jäljelle jäävä puhdas metaanivirta johdetaan reformeriin. Reformointivaiheessa (kaava 1) metaani reagoi hapettimena käytettävän vesihöyryn kanssa, josta tuotteena syntyy hiilimonoksidia ja vetyä. Metaanin höyryreformointi tapahtuu tyypillisesti 800–950 °C lämpötilassa. Katalyyttinä käytetään tavallisimmin nikkeliä.



Reformerin jälkeen hiilimonoksidin ja vedyn seos, jota kutsutaan synteetikaasuksi, kulkee lämmön talteenottovaiheen läpi ja syötetään vesikaasun siirtoreaktoriin (water-gas shift reactor, WGSR). WGSR:ssä hiilimonoksidi reagoi höyryn kanssa, jälleen katalyytin avustuksella, tuottaen lisää vetyä (kaava 2):



Vesikaasun siirtoreaktorin jälkeen vedyn ja hiilidioksidin seos (sekä pieni määrä muuntumatonta metaania ja hiilimonoksidia) kulkee paineenvaihteluadsorptioprosessin (pressure swing adsorption, PSA) läpi, jolloin jäljelle jää lähes 100 % puhdasta vetyä (Nikolaidis & Poullikas, 2017).



Kuva 2. Vedyn tuotanto SMR-prosessilla (Binder ja muut, 2018)

Maakaasun höyryreformointiin liittyvä suuri huolenaihe on korkeat CO₂-päästöt. Jopa osittaisen hiilineutraaliuden saavuttamiseksi prosessiin tulisi lisätä tehokas hiilidioksidin talteenotto, käyttö ja varastointi (carbon capture, utilisation and storage, CCUS). Tällä hetkellä käytettävissä olevat hiilidioksidin talteenotto-, kuljetus- ja varastointivaihtoehdot ovat hyvin kalliita, mikä vaikeuttaa CCUS:n toteuttamista. Lisäksi laajamittaiselle käyttöönotolle on edelleen olemassa teknisiä esteitä samoin kuin infrastruktuurin muna-kana-ongelma (CCUS SET-Plan, 2020). Hiilidioksidin talteenoton lisääminen SMR-prosessiin johtaa myös merkittävään, noin 15 %:n energiatehokkuuden laskuun (Sánchez-Bastardo ja muut, 2021).

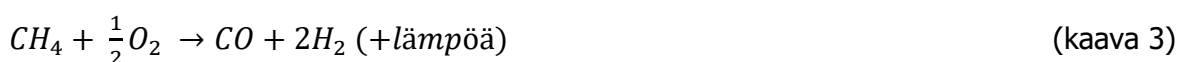
Metaanin höyryreformoinnissa vedyn tuotannon tehokkuus teollisessa mittakaavassa (150–300 MW) on 70–85 % (IEA, 2015; Abdin ja muut, 2020). Pienissä sovelluksissa (<15 MW) energiatehokkuuden on kuitenkin mainittu olevan huomattavasti pienempi kuin suurissa sovelluksissa, noin 51–63 % (IEA, 2015; Schreiber ja muut, 2020).

SMR:n etuja on tekniikan kypsyys, laaja kaupallistaminen ja korkeat H₂-CO-suhteet verrattuna muihin reformointimenetelmiin (Pinsky ja muut, 2020). Prosessin suurin ongelma on, että höyryreformointi on erittäin endoterminen prosessi ja vaatii valtavasti ulkopuolelta tulevaa lämpöenergiaa (63,3 kJ/mol H₂), jotta reaktio etenee. SMR-reaktioon tarvittava lämpö saadaan yleensä polttamalla maakaasua ja vedyn puhdistuksen jätekaasua. Jopa 30 % laitoksen maakaasun kokonaiskulutuksesta kuluu prosessipolttoaineeksi (Nikolaidis & Poullikas, 2017).

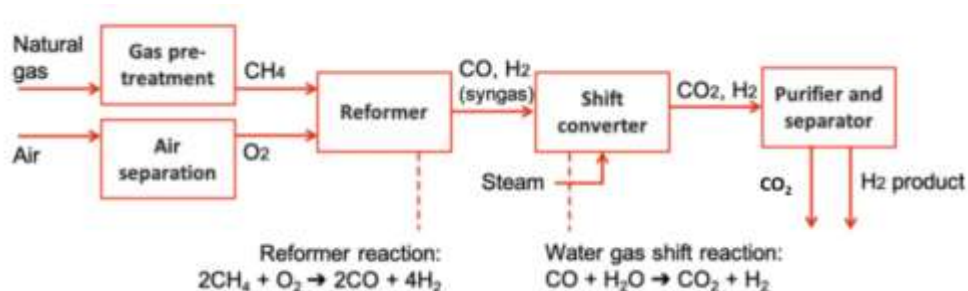
IEA:n (2019) raportissa laajamittaisen vedyntuotannon kustannukset maakaasun höyryreformoinnilla ilman CCUS:ää olivat 1,73 USD vetykiloa kohden. CCUS nostaa kustannuksen 2,32 dollariin/kg H₂. CCUS:n lisääminen SMR-laitoksiin nosti pääomaomakustannuksia keskimäärin 50 % (arvosta 500–900 USD/kW_{H2} arvoon 900–1600 USD/kW_{H2}), lisäksi OPEX kaksinkertaistui hiilidioksidin kuljetus- ja varastointikustannusten vuoksi. Kustannuksia arvioitaessa on huomioitava, että näiden monimutkaisten laitosten kustannukset eivät skaalaudu kovin hyvin: ominaisinvestointikustannus (€/kW_{H2}) pienimuotoisissa, alle 15 MW, sovelluksissa voi olla jopa kymmenen kertaa suurempi kuin suurissa laitoksissa (IEA, 2015). Tämän vuoksi SMR-prosessin pääomakustannukset voivat muodostua kohtuuttomiksi pienimuotoisessa tuotannossa.

3.2 Metaanin osittaishapetus

Vaihtoehtoinen tekniikka metaanin höyryreformoinnille on metaanin osittaishapetus (partial oxidation, POX), joka on myös kaupallisesti saatavilla oleva tekniikka (Pinsky ja muut, 2020). Osittaishapetuksessa metaani reagoi höyryn sijaan rajoitetun määrän happea kanssa. Happi saadaan tyypillisesti ilmasta kryogeenisen ilmanerotusyksikön kautta. Rajoitettu happimäärä ei riitä hapettamaan metaania kokonaan hiilidioksidiksi ja vedeksi: kun käytettävissä on vähemmän kuin stökiometrinen määrä happea, reaktiotuotteet sisältävät pääasiassa hiilimonoksidia ja vetyä (kaava 3):



Vedyn saannon lisäämiseksi tuotettu hiilimonoksidin ja vedyn seos käsitellään edelleen WGSR:ssä samaan tapaan kuin SMR-prosessissa. Prosessin päävaiheet on esitetty kuvassa 3. Toisin kuin höyryreformointi, osittaishapetus on eksoterminen reaktio – se luovuttaa lämpöä. Tästä eksotermisestä reaktiosta vapautuvaa lämpöä voidaan käyttää höyryn tuottamiseen myöhempään vesikaasun siirtoprosessiin ja muiden prosessien esilämmitykseen (Walden, 2022). Osittaishapetus on siksi tehokas keino vähentää reformointiprosessin energiavaatimusta.



Kuva 3. Vedyn tuotanto metaanin osittaishapetuksella. Muokattu lähteestä (Broadleaf, 2021)

Osittaishapetusreaktorit voidaan suunnitella joko termisiksi tai katalyyttisiksi osittaishapetusreaktoiksi. Suurin ero näiden kahden välillä on käyttölämpötila. Termisessä osittaishapetusprosessissa metaani muunnetaan synteetikaasuksi 1300–1500 °C:ssa, kun katalyyttinen osittaishapetusprosessi toimii 700–1000 °C:ssa (Abdin et al., 2020).

Katalyyttiset osittaishapetusreaktiot (CPOX) toteutetaan yleensä käyttämällä nikkeli- tai rodiumkatalyyttejä. Höyryreformointiin verrattuna CPOX on nopeampi ja vaatii pienemmän reaktoritilavuuden. Tämä ja suhteellisen miedot olosuhteet (<1000 °C, 2,5–3,5 MPa) mahdollistavat CPOX:n toteuttamisen myös pienen mittakaavan sovelluksiin (Makaryan ja muut, 2023). CPOX:illa on kuitenkin edelleen tiettyjä teknisiä ongelmakohtia. Metaanin katalyyttinen osittaishapetus synteetikaasuksi on haastavaa, koska reaktion selektiivisyyttä kokonaispalamiseen on vaikea hallita (Alvarez-Galvan ja muut, 2019); katalyytin on voitettava metaanin C–H-sidoksen stabiilisuuden lisäksi myös metaanin ylihappettuminen hiilidioksidiksi ja vedeksi. Lisäksi eksotermisen reaktion kasvattaa riskiä paikallisesta ylikuumenemisesta ja intensiivisestä noen muodostumisesta reaktorissa, jotka johtavat katalyytin sintrautumiseen ja deaktivoitumiseen (Pinsky ja muut, 2020).

Katalyyttisessä prosessissa vedyn saanto vaihtelee merkittävästi katalyyttivalinnan mukaan (Abdin ja muut, 2020). Yleisesti ottaen osittaishapetuksella on SMR:ään verrattuna hieman alhaisempi hyötysuhde; kirjallisuudessa POXin hyötysuhteeksi (ilman hiilidioksidin talteenottoa) raportoidaan 60–75 % (mm. Makaryan ja muut, 2023).

Osittaishapetusteknologian etuna on, että vältetään tarve suuriin määriin kallista tulistettua höyryä. Toisaalta se vaatii kalliin hapen käyttöä, joka voi olla jopa 50 % synteetikaasun kokonaiskustannuksista (Makaryan ja muut, 2023). Lisäksi ilmanerotusyksikön korkea hinta tekee POX-laitoksista hyvin pääomavaltaisia (Abdin ja muut, 2020).

3.3 Autotermisen reformointi

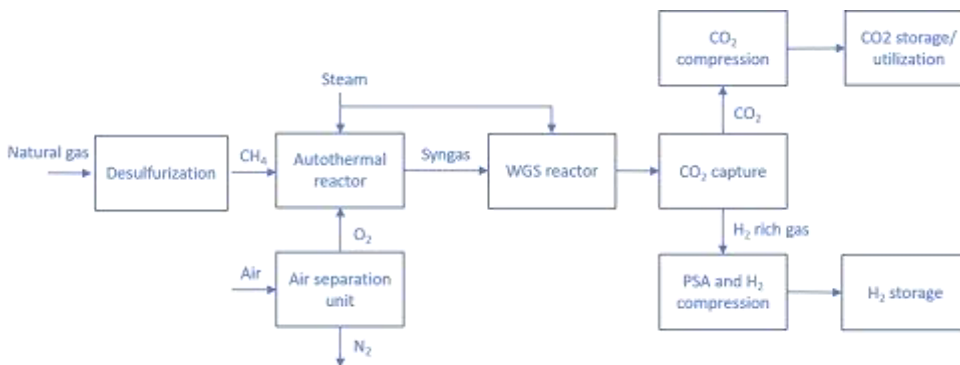
Autotermisen reformointi (ATR) yhdistää eksotermisen osittaishapetus- ja endotermisen höyryreformointireaktion yhdessä ja samassa reaktorissa. Autotermisessä reformoinnissa reaktoriin syötetään sekä höyryä että happea. Hapettumis- ja reformointireaktiot tapahtuvat samanaikaisesti kaavan 4 mukaisesti.



ATR tapahtuu kahdessa vyöhykkeessä: osittaishapetusvyöhykkeessä ja katalyyttisessä höyryreformointivyöhykkeessä, jossa lopullinen synteetikaasukoostumus saavutetaan (Makaryan ja muut,

2023). Prosessin käyttölämpötilat vaihtelevat 850–1500 °C välillä. Lämpötila nousee jyrkästi hapeusvyöhykkeellä ja laskee tasaisesti reformointivyöhykkeen alueella (Makaryan ja muut, 2023).

Kuva 4 esittää yksinkertaistetun kaavion maakaasun autotermisestä reformoinnista yhdistettynä hiilidioksidin talteenottoon. Ilmanerotusyksikössä syntyvä happi, tulistettu höyry ja metaani reagoivat ATR-reaktorissa. ATR:ssa muodostunut synteetikaasu jäädytetään ja johdetaan vesikaasun siirto-reaktoriin, jossa CO reagoi höyryn kanssa tuottaen lisää vetyä (ja CO₂:ta). WGSR:stä kaasu lähetetään hiilidioksidin talteenottoyksikköön CO₂:n erottamiseksi. Talteen otettu CO₂ puristetaan ja varastoidaan, kun taas vetyä sisältävä kaasu lähetetään edelleen puhdistettavaksi PSA-yksikköön. PSA:n jälkeen jäljelle jää erittäin puhdasta "sinistä" vetyä. Jos hiilidioksidia ei kerätä ("harmaa" vety), vetyä ja hiilidioksidia sisältävä kaasu lähetetään WGSR:stä suoraan PSA-yksikköön ja erotettu CO₂ vapautetaan ilmakehään.



Kuva 4. Maakaasun autotermisen reformointi yhdistettynä hiilidioksidin talteenottoon. Muokattu lähteistä (Oni ja muut, 2022; Nikolaidis & Poullikas, 2017)

Metaanin autotermisen reformoinnin hyötysuhde on 60–75 % (ilman hiilidioksidin talteenottoa) (Nikolaidis & Poullikas, 2017). Kuten SMR:ssä tai CPOX:ssa, katalyytin valinnalla on ratkaiseva rooli prosessin suorituskyvyssä. Yleisimmin käytetään nikkelipohjaisia katalyyttejä niiden tehokkuuden ja alhaisten kustannusten vuoksi (Megía ja muut, 2021).

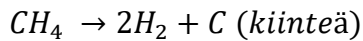
Tämän järjestelmän ydinetu on, että kun happi/hiili-suhde valitaan oikein, reaktio on termisesti neutraali eli osittaishapetusreaktion tuottama lämpö vastaa höyryreformointiprosessin lämmön tarvetta, eikä ulkoista lämpöä tarvita (Martino ja muut, 2021). Vapautuvan lämmön hyödyntämisen vuoksi prosessin operointikustannukset ovat höyryreformointia pienemmät. ATR:n muita etuja ovat nopea käynnistysaika ja nopea vasteaika muuttuvissa käyttötilanteissa. Haittapuolena mainitaan hapen tuotantolaitoksen vaatima suuri investointi (Assabumrungrat & Laosiripojana, 2009).

3.4 Metaanipyrolyysi

Vaikka reformointiprosessit ovat teknisesti kypsien tuotantotapa maakaasusta tuotetulle vedylle, on niiden varjopuolena reformointiprosessien massiivinen hiilijalanjälki. Kaikkea hiilidioksidia ei voida ottaa talteen edes CCS:llä. Esimerkiksi SMR-prosessissa maksimitalteenotto on 85–90 % (van Cappellen ja muut, 2018). On selvää, että tulevaisuudessa tarvitaan puhtaampien teknologioiden käyttöönottoa. Maakaasun pyrolyysi on viime aikoina saanut erityistä huomiota, koska sillä pystytään tuottamaan vetyä ilman CO₂-päästöjä.

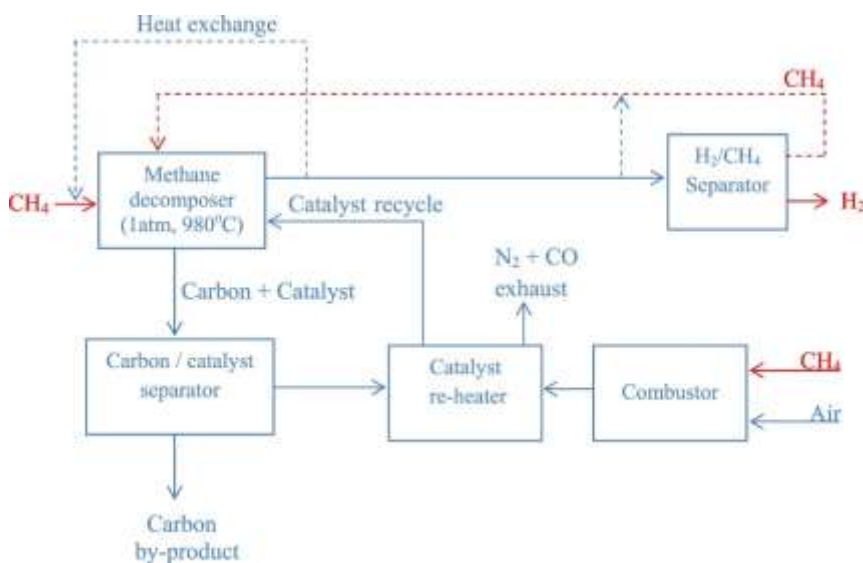
Metaanipyrolyysi tarkoittaa metaanin hajottamista korkeassa lämpötilassa, yleensä katalyytin läsnä ollessa, ilmasta ja vedestä vapaassa ympäristössä. Näin ollen ainoa vedyn lähde on metaani itse,

joka pyrolyysissä hajoaa vedyksi ja hiileksi (kaava 5). Pyrolyysin merkittävin hyöty on, että hiilidioksidia ei synny; kaikki hiili otetaan talteen kiinteässä muodossa.



(kaava 5)

Metaanipyrolyysitekniikat jaetaan kolmeen kategoriaan energia-altistustavan ja reaktio-olosuhteiden mukaan: 1) lämpöhajoaminen, 2) termokatalyyttinen hajoaminen ja 3) plasmahajoaminen. Koska prosessi on endoterminen, prosessiin on tuotava lämpöä. Lämpötilavaatimus katalyyttisissä prosesseissa on noin 800 °C, lämpöprosesseissa yli 1000 °C ja plasmapolttimia käytettäessä jopa 2000 °C (Schneider ja muut, 2020). Plasmatekniikat ovat luultavasti kauimpana teollisesta toteutuksesta (Ringsgwandl ja muut, 2022). Kuvassa 5 nähdään katalyyttisen metaanipyrolyysiprosessin vaiheet.



Kuva 5. Vuokaavio metaanipyrolyysiprosessista (Nikolaidis & Poullikas, 2017)

Energiantarve tuotettua vetyä kohden on 37,6 kJ/mol, eli huomattavasti pienempi kuin SMR-menetelmässä (63,3 kJ/mol). Lämpöenergian tarve voidaan kattaa polttamalla noin 15–20 % prosessissa syntyvästä vedystä (Nikolaidis & Poullikas, 2017). Lisäksi metaanipyrolyysi ei sisällä vesikaasun siirtovaihetta eikä hiilidioksidin poistovaihetta; energiantensiivinen CCUS korvataan kiinteän hiilen hallinnalla. Tämän seurauksena suurten laitosten investointien odotetaan jäävän SMR- tai POX-prosesseja pienemmiksi, mikä mahdollistaa 25–30 % alhaisemmat vedyn tuotantokustannukset (Nikolaidis & Poullikas, 2017). Toinen pyrolyysin etu on, että sivutuotteena syntyvällä kiinteällä hiilellä voi olla taloudellista arvoa; syntyvää hiiltä voidaan käyttää teollisuuden raaka-aineena alumiini- ja terästeollisuudessa, rakennusteollisuudessa, grafiitin korvikkeena akkumateriaaleille, puolijohde- ja aurinkokennoteollisuudessa tai maaperän ja ympäristön kunnostamiseen (Mauthner & Malkamäki, 2022; Sánchez-Bastardo ja muut, 2021).

Kaupallisessa mittakaavassa saavutettavissa oleva energiatehokkuus metaanipyrolyysille on 58 % (Sánchez-Bastardo et al., 2022), joten vetyä syntyy metaanimoolia kohden vähemmän kuin SMR-prosessissa. Kuitenkin, kun huomioidaan CCS-järjestelmän käyttöönotto SMR:ssä, prosessien nettoenergiatehokkuudesta tulee melko samanlainen.

Ympäristön kannalta maakaasun pyrolyysi on lähes päästötön vedyn tuotantomenetelmä, jos prosessin vaatima ulkoinen energia on uusiutuvista lähteistä. Jonkin verran kasvihuonekaasupäästöjä kuitenkin vapautuu maakaasun louhinnan, käsittelyn ja kuljetuksen aikana. Erikoistapaus on

biometaanin pyrolyysillä tuotettu "supervihreä" vety. Biometaanin pyrolyysissä ilmakehästä aiemmin biomassan kasvun kautta poistunut CO₂ ei vapaudu uudelleen, vaan sitoutuu kiinteään hiileen (Mauthner & Malkamäki, 2022). Syntyy hiilinielu; hiilidioksidia sidotaan pois ilmakehästä enemmän kuin sitä pääsee ilmakehään.

Vaikka metaanipyrolyysi on hyvin tunnettu prosessi, jota käytetään muun muassa nokimustan tuottamiseen kumiteollisuudelle (Schneider ja muut, 2020), on teknologian käyttö laajamittaisessa vedyn tuotannossa vielä alkuvaiheessa. Esimerkiksi BASF kehittää metaanipyrolyysiin perustuvaa laajamittaista vedyntuotantoa Saksassa. Pilottireaktori on rakennettu Ludwigshafeniin ja laajentamista valmistellaan meneillään olevassa tutkimusprojektissa (Schneider ja muut, 2020). Suomessa Hycamite TCD Technologies Oy:llä on jo toiminnassa koelaitos ja yhtiö valmistautuu aloittamaan teollisen mittakaavan demonstraatiolaitoksen rakentamisen Kokkolaan. Teollisen mittakaavan demonstraatiolaitoksella on kaksi tehtävää: Ensinnäkin tuottaa ja demonstroida teknologiaa puhtaan vedyn tuottamiseksi, ja toiseksi, tuottaa puhdasta, kiinteää hiiltä vaativiin sovelluksiin, kuten Li-ion-akkuihin ja komposiittimateriaaleihin. Laitoksen vuotuinen nimelliskapasiteetti on 2 000 tonnia (67 GWh) puhdasta vetyä (verrattavissa 20 MW:n elektrolyysiin, jonka vuosikäyttö on 5 500 tuntia). Vedyn lisäksi laitos pystyy tuottamaan 6 000 tonnia kiinteää hiiltä. Laitoksen raaka-aineeksi on kaavailtu biometaanina, jolloin lähes 22 000 tonnia hiilidioksidia poistuu ilmakehän kierrosta. Lisäksi prosessista saatava kiinteä hiili voi edelleen pienentää muiden tuotteiden hiilijalanjälkeä. (Mauthner & Malkamäki, 2022; Hycamite, 2021)

4 Vedyn tuotanto biomassoista

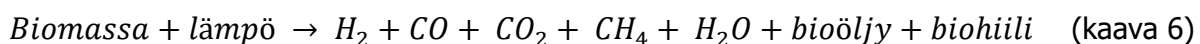
Biomassa on uusiutuva, runsas primäärienergiälähde, joka on peräisin kasvi- ja eläinmateriaaleista, kuten maatalous- ja metsäjätteistä, kiinteästä yhdyskuntajätteestä, puhdistamolietteistä, elintarviketaloustuksen sivuvirroista ja jätteistä, vesikasveista ja levistä sekä eläinperäisistä sivutuotteista. Vedyn tuotanto biomassoista on mahdollista joko termokemiallisia tai biologisia reittejä pitkin. Termokemiallisten reittien etuna biologisiin reitteihin verrattuna on niiden korkeampi vedyn tuotant nopeus (Aziz ja muut, 2021). Termokemialliset reitit myös mahdollistavat laajan valikoiman raaka-aineita. Biokemialliset menetelmät ovat valikoivampia raaka-aineiden suhteen. Ne edellyttävät runsaasti tärkkelystä ja sokeria sisältäviä raaka-aineita, eivätkä ne pysty käsittelemään lignoselluloosaa (Parthasarathy & Narayanan, 2014). Nämä syyt ovat johtaneet tutkimuksen keskittymään enemmän vedyn tuotantoon termokemiallisia reittejä pitkin. Lisäksi kiinnostus vedyn tuotantoon vakiintuneen anaerobisen mädätysprosessin ja raakabiokaasun CO₂-reformoinnin kautta on kasvanut. Vaikka menetelmää ei vielä ole vielä kaupallistettu, on CO₂-reformointi ehdottomasti lupaava prosessi vedyn tuottamiseksi biokaasusta. Menetelmän etuna on, että prosessissa voidaan hyödyntää biometaanin lisäksi raakakaasussa oleva hiilidioksidi.

4.1 Termokemialliset prosessit

Kehittyneimmät termokemialliset reitit vedyn tuottamiseksi biomassasta ovat pyrolyysi ja kaasutus. Näitä tekniikoita pidetään kypsinä ja käyttövalmiina (Aziz ja muut, 2021). Myös muita tekniikoita kehitetään ja viime vuosina on tehty tutkimusta mm. ylikriittisestä vesikaasutuksesta ratkaisuna vedyn tuotantoon määritettyä biomassoista. Kyseinen teknologia on kuitenkin edennyt vasta pilottivaiheeseen (Lepage ja muut, 2021).

4.1.1 Biomassan pyrolyysi

Biomassan pyrolyysi on orgaanisen materiaalin kuumentamista hapettomissa olosuhteissa biomassan muuntamiseksi nestemäiseksi polttoaineeksi (bioöljyksi), kiinteäksi hiileksi (biohiili) ja kaasumaiseksi yhdisteeksi. Kaasumainen osuus koostuu mm. vedystä, hiilimonoksidista, hiilidioksidista, metaanista ja vedestä (kaava 6). Nestemäisten, kiinteiden ja kaasumaisten tuotteiden osuus riippuu useista tekijöistä, kuten käytetystä raaka-aineesta, käytetystä katalyytistä, lämpötilasta ja viipymäajasta (Nikolaidis & Poullikas, 2017).



Pyrolyysi luokitellaan prosessiolosuhteiden mukaan hitaaseen ja nopeaan pyrolyysiin. Hitaassa pyrolyysiprosessissa lämpötila on matala (<450 °C) ja viipymäaika pitkä. Hidas pyrolyysi tuottaa pääasiassa biohiiltä (Megia ja muut, 2021) ja soveltuu siksi huonosti vedyn tuotantoon. Nopeassa pyrolyysissä biomassa kuumennetaan nopeasti 500–800 °C:n huippulämpötilaan (Megia ja muut, 2021) ennen biomassan hajoamista. Nopea pyrolyysiprosessi tuottaa enimmäkseen höyryjä eli bioöljyä ja kaasuja, joita voidaan jatkojalostaa vedyn tuotantoa varten.

Lupaava vaihtoehto suoralle vedyntuotannolle biomassasta on pyrolyysistä ja höyryreformoinnista koostuva kaksivaiheinen prosessi (kuva 6). Ensimmäisen reaktorin pyrolyysikaasut ja bioöljyhöyryt syötetään suoraan toiseen reaktoriin, jossa reformointireaktiot tapahtuvat (Lopez ja muut, 2022).



Kuva 6. Vedyn tuotanto biomassasta pyrolyysillä + in-line-höyryreformoinnilla

Prosessi alkaa biomassan esikäsittelyllä, jolla varmistetaan tehokas lämmönsiirto pyrolyysivaiheessa. Esikäsittelyvaihe sisältää biomassan jauhamisen ja kuivauksen hiukkaskoon ja kosteuspitoisuuden pienentämiseksi. Toinen vaihe, biomassapyrolyysi, tuottaa kolmea jaetta: bioöljyä (60–75 m-%), ei-kondensoituvia kaasuja (10–20 m-%) ja biohiiltä (15–25 m-%) (Santamaria ja muut, 2021; Lopez ja muut, 2022). Reformointivaiheessa pyrolyysistä peräisin oleva haihtuva osuus (bioöljy + kaasut) reagoi höyryn kanssa, jolloin saadaan vetyrikas kaasumainen tuote. Vedyn saantoa voidaan edelleen nostaa vesikaasun siirtoreaktiolla. WGSR:n jälkeen kaasuvirta jäädytetään ja kuivattu kaasu syötetään PSA-moduuliin vedyn ja hiilidioksidin erottamiseksi. Kiinteää biohiilifraktiota voidaan käyttää lämmön tuottamiseen prosessissa tai käyttää muihin sovelluksiin, kuten maaperän kunnostukseen ja jätevesien käsittelyyn.

Vedyn saannoksi pyrolyysi + in-line reformointi -teknologialla on raportoitu jopa 10 % (0,1 kg vetyä per 1 kg kuivaa ja tuhkapapaata biomassaa) (Santamaria ja muut, 2021).

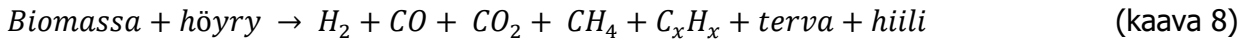
Biomassapyrolyysiä (TRL 7) on onnistuneesti demonstroitu pienessä mittakaavassa ja käynnissä on useita pilottilaitoksia ja demonstraatioprojekteja jopa 200 tonnia biomassaa/vrk kapasiteetilla (Motala ja muut, 2022). Kriittiset haasteet liittyvät mm. katalyytin regenerointitarpeeseen, korkeisiin reaktorikustannuksiin ja vaihtelevaan vedyntuotantoon, joka johtuu biomassojen monimutkaisuudesta ja koostumuksen vaihtelusta. Biomassapyrolyysin odotetaan kuitenkin kypsyvän ja saavuttavan TRL-tason 9 seuraavan parin vuosikymmenen aikana (Lepage ja muut, 2021). Vedyntuotannon kustannukset biomassapyrolyysillä ovat 1,25–2,20 USD/kg laitoksen koosta ja biomassatyypistä riippuen (Nikolaidis & Poulikas, 2017; Lepage ja muut, 2021).

4.1.2 Biomassan kaasutus

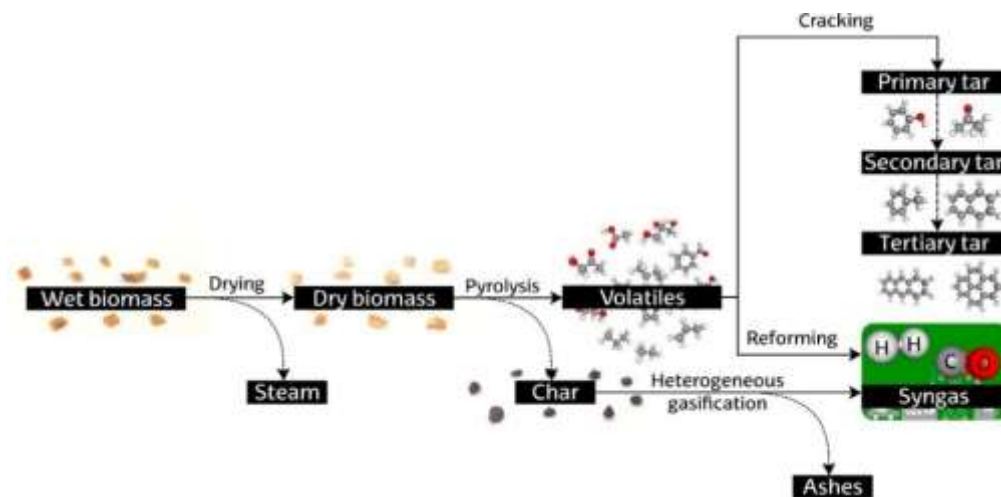
Biomassan kaasutus on lämpöprosessi, jossa orgaaniset hiilipitoiset materiaalit muunnetaan kaasumaiseksi tuotteeksi, ns. tuotekaasuksi, ja pieneksi määräksi hiiltä (Hosseini & Wahid, 2016). Olenainen ero kaasutuksen ja nopean pyrolyysin välillä on, että kaasutuksen tavoitteena on saada kaasumaisia tuotteita, kun pyrolyysin päätuote on bioöljy.

Käytännössä mikä tahansa hiilipitoinen raaka-aine voidaan kaasuttaa tuotekaasuksi, mukaan lukien lignoselluloosa-pitoiset biomassat, kuten maa- ja metsätalouden tähteet. Ennen kaasutusreaktoriin tuloa raaka-aine tyypillisesti esikäsitellään. Tähän voi sisältyä esimerkiksi jauhatus homogeenisen raaka-ainekoostumuksen saavuttamiseksi (ETIP, 2021). Kaasutus tapahtuu reaktorissa, niin kutsutussa kaasuttimessa, 700-1200 °C lämpötilassa hapettimen läsnä ollessa. Hapettimena voi toimia ilma, puhdas happi, höyry tai näiden yhdistelmät. Saatu tuotekaasu koostuu pääasiassa vedystä, hiilimonoksidista, hiilidioksidista ja metaanista sekä vähäisistä määristä muita hiilivetyjä. Biomassatyyppi ja prosessitekniikka vaikuttavat siihen, missä suhteessa näitä kaasuja muodostuu. Lisäksi

tuotekaasu sisältää vähäisiä määriä epäpuhtauksia, kuten tervaa ja tuhkaa (Couto ja muut, 2013). Kaavat 7 ja 8 kuvaavat biomassan muuttumista tuotekaasuksi, kun se reagoi ilman tai höyryn kanssa.

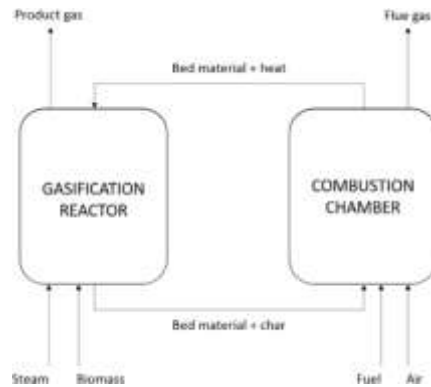


Höyryn käyttäminen hapettimena tehostaa vedyn muodostumista ja tuottaa korkean lämpöarvon omaavaa kaasua, jossa ei ole typpeä (Arregi ja muut, 2018). Tämän vuoksi sitä pidetään soveltuvimpana menetelmänä vedyn tuotantoon. Biomassan höyrykaasutuksen päävaiheet ovat 1) kuivaus, 2) lämpökemiallinen hajoaminen (pyrolyysi) ja 3) varsinainen kaasutus, jossa pyrolyysissä muodostunut hiili konvertoidaan höyryn avulla vedyksi, hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi ja metaaniksi. Pyrolyysivaihe voidaan edelleen jakaa kahteen vaiheeseen: ensimmäisessä vaiheessa biomassa hajotetaan termisesti kaasuiksi (H_2 , CO , CO_2 , CH_4), tervaksi ja hiileksi. Toisessa vaiheessa tapahtuu tervan krakkaus, jolloin syntyy CO , CO_2 , H_2 , raskaampia hiilivetyjä ja inerttiä tervaa (Karlbrink, 2015). Biomassan höyrykaasutusprosessi on havainnollistettu kuvassa 7.



Kuva 7. Biomassan höyrykaasutuksen vaiheet (Arregi ja muut, 2018)

Ns. kaksois-leijukerosprosessi (dual fluidized bed, DFB) on saanut viime aikoina suurta huomiota niin tutkimuksessa kuin teollisuudessa. DFB-kaasutusjärjestelmä koostuu kahdesta leijukerosreaktorista – kaasuttimesta ja polttokammioista – jotka on liitetty toisiinsa niiden välillä kiertävällä petimateriaalilla (kuva 8). Esikäsitelty biomassa syötetään kaasuttimeen, jossa se haihdutetaan ja kaasutetaan osittain höyryllä. Biomassan muuttumaton jae eli hiili kuljetetaan yhdessä petimateriaalin kanssa kaasuttimesta polttoreaktoriin, jossa se palaa tuottaen lämpöä. Halutuista olosuhteista riippuen tämä voi olla polttokammion ainoa polttoainelähde tai polttokammioon voidaan syöttää lisäpolttoainetta prosessin lämpötilatason nostamiseksi. Kuuma petimateriaali kuljetetaan sitten polttokammioista kaasuttimeen, jolloin saadaan lämpöä endotermisiin kaasutusreaktioihin. (Binder ja muut, 2018; Myöhänen ja muut, 2018)



Kuva 8. Kaksois-leijukerrosprosessin periaate (Karlbrink, 2015)

Puuperäisen biomassan kohdalla DFB-kaasutuksen tyypillinen tuotekaasukoostumus on 35–45 til-% vetyä, 22–25 til-% hiilimonoksidia, 20–25 til-% hiilidioksidia ja 10 til-% metaania. Tervaa muodostuu 20–30 g/m³. Vedyn saannon parantamiseksi ja hiilidioksidin ja epäpuhtauksien poistamiseksi tarvitaan lisäksi tuotekaasun jalostus- ja puhdistusvaiheet, kuten WGSR ja PSA. (Binder ja muut, 2018) Vedyn saannoksi on raportoitu jopa 0,14 kg vetyä biomassakiloa kohden (Corella ja muut, 2008).

DFB-kaasutustekniikkaan perustuvaa vedyn tuotannon täydellisiä prosessiketjuja ei vielä ole esitelty kaupallisessa mittakaavassa. Referenssinä löytyy kuitenkin useita kaasutuslaitoksia, jotka tuottavat synteetikaasua joko sähkön ja lämmön tuotantoon (esim. Vaasan Voima) tai biopolttoaineiden tuotantoon (esim. GoBiGas Göteborgissa). Nämä jo toiminnassa olevat laitokset voivat tarjota parhaita käytäntöjä ja opittuja kokemuksia myös vedyn tuotantoon. Lisäksi vedyn tuotannon prosessiketju perustuu kypsien, teknisesti hyväksi havaittujen käyttöyksiköiden hyödyntämiseen (TRL:t 8–9), joten prosessiketjun kehittäminen markkinakypsyyteen voidaan saavuttaa lähiaikoina (Binder ja muut, 2018).

Vedyn tuotantokustannukseksi kaasutustekniikalla arvioidaan 1,2-2,4 USD/kg (Parthasarathy & Narayanan, 2014) laitoksen koosta ja biomassatyyppistä riippuen.

4.1.3 Ylikriittinen vesikaasutus

Yksi edellä kuvattuihin perinteisiin termokemiallisiin prosesseihin liittyvä ongelma on korkean kosteuspitoisuuden omaavien biomassojen käytön vaikeus. Esimerkiksi höyrykaasutustekniikka soveltuu parhaiten biomassalle, jonka kosteuspitoisuus on alle 35 % (Parthasarathy & Narayanan, 2014). Ylikriittinen vesikaasutus (supercritical water gasification, SCWG) on lupaava teknologia korkean kosteuspitoisuuden omaavien biomassojen, kuten lannan, jätevesilietteen, ruokajätteen ja vesibiomassojen, esimerkiksi levien, käsittelyyn (Adams ja muut, 2018). Ylikriittisessä vesikaasutuksessa voidaan käyttää suoraan kostea biomassaa ilman energiaintensiivistä kuivausprosessia, koska reaktio tapahtuu vesifaasissa.

SCWG sisältää orgaanisten yhdisteiden hajotuksen käyttämällä vettä konversioväliaineena (Adams ja muut, 2018). Ylikriittisissä olosuhteissa ($T \geq 374 \text{ °C}$ ja $P \geq 22,1 \text{ MPa}$) veden ominaisuudet, kuten tiheys, dielektrisyysvakio, viskositeetti ja solvointikyky, ovat aivan erilaisia kuin nestemäisen veden tai höyryn. Ylikriittisellä alueella vesi käyttäytyy ei-polaarisen orgaanisen liuottimen tavoin. Orgaaniset yhdisteet, jotka liukenevat vain niukasti normaaliin nestemäiseen veteen, sekoittuvat täysin ylikriittiseen veteen. (GA, 1997) Lisäksi vesipitoisen ympäristön ansiosta SCWG voi tehostaa höyryreformointia ja vesi-kaasusiirtymäreaktioita, mikä mahdollistaa erittäin vetyrikkaan synteetikaasun saannon (Castello, 2013).

SCWG sisältää kolme pääreaktiota: höyryreformoinnin, vesikaasun siirtoreaktion ja metanointireaktion. Höyryreformoinnissa ylikriittinen vesi reagoi orgaanisen raaka-aineen kanssa ja tuottaa vedyn ja hiilimonoksidin seosta. Ensimmäisessä reaktiossa syntyvä CO reagoi sitten veden kanssa ja tuottaa vetyä ja hiilidioksidia vesikaasun siirtoreaktion kautta. Metanointireaktiossa höyryreformoinnista syntyvä CO ja vesikaasun siirtoreaktiossa muodostuva vety reagoivat tuottaen metaania ja vettä. (Hosseini & Wahid, 2016) Lopputuotteena saatava synteetikaasu sisältää runsaasti vetyä tai metaania reaktio-olosuhteista riippuen. Lämpötiloissa, jotka ovat lähellä veden kriittistä pistettä, metaani on päätuote (Correa & Kruse, 2018). Vedyn tuotanto lisääntyy yli 600 °C:n lämpötiloissa. Tämän vuoksi vedyn tuotanto tapahtuu tyypillisesti 600–700 °C:ssa (Motola ja muut, 2022).

SCWG:stä saadut kaasumaiset tuotteet ovat pääasiassa vetyä, hiilidioksidia ja pieniä määriä metaania ja muita hiilivetyjä. CO-pitoisuus on alhainen, koska suuri osa siitä kuluu vesikaasun siirtoreaktiossa. Kirjallisuudessa raportoidut vedyn saannot vaihtelevat laajasti, välillä 0,1–11 m-% riippuen biomassatyypistä, käyttöolosuhteista ja käytetyistä katalyyteistä (Arregi ja muut, 2018)

SCWG:n tärkein etu on korkea hyötysuhde määristä biomassoista sekä kyky tuottaa vetyrikasta kaasua yhdessä prosessivaiheessa (Motola ja muut, 2022). Laajamittaisen toteutettavuuden kannalta SCWG:llä on kuitenkin edelleen merkittäviä haasteita. Prosessin suuri energiankulutus on yksi kriittisimmistä tekijöistä, sillä vettä on pidettävä ylikriittisissä olosuhteissa (Arregi ja muut, 2018). Haasteena on myös syvällisen tiedon puuttuminen eri raaka-aineiden käytöstä ja optimaalisista prosessiparametreista. Myös lisää materiaalitutkimusta tarvitaan korroosio-ongelmien välttämiseksi (Motola ja muut, 2022) Toistaiseksi tekniikkaa on tutkittu vain pilottimittakaavassa, ja vaikka lupaavia tuloksia on saatu, on teknologian kypsyyden edelleen tasolla 4–5 (Lepage ja muut, 2021).

4.2 Biologiset prosessit

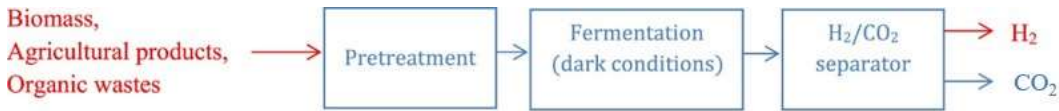
Biologisissa prosesseissa biomassan orgaaniset materiaalit muuntuvat vedyksi mikro-organismien vaikutuksesta. Biologiset prosessit sopivat esimerkiksi maatalous- ja elintarviketejätteiden sekä viemärietteiden käsittelyyn. Biologisten prosessien tärkein etu termokemiallisiin reitteihin verrattuna on alhaiset toimintalämpötilat (30–60 °C) ja paineet (1 atm) (Lepage ja muut, 2021), ja täten alhaiset energiakustannukset. Lisäksi käytetyt mikro-organismit voidaan helposti regeneroida replikoimalla, mikä vähentää vaihtotaajuutta verrattuna kemiallisiin katalyytteihin, jotka deaktivoituvat helposti lämpökemiallisten konversioiden aikana (Abdalla ja muut, 2018).

Biologisten prosessien kaksi pääreittiä ovat anaerobisia mikro-organismeja hyödyntävä pimeäfermentaatio ja fotosynteesittisiä mikro-organismeja hyödyntävä valofermentaatio. Pääasiallinen ero näiden kahden reitin välillä on biomassaa hajottavien bakteerien energialähde. Valofermentaatiossa bakteerit ottavat energiaa auringonvalosta, kun pimeäfermentaatiossa bakteerit ottavat energiaa biomassasta (EERE, 2023).

4.2.1 Pimeäfermentaatio

Pimeäfermentaatio tuottaa biovetyä anaerobisten bakteerien avulla hiilihydraattipitoisista syötteistä hapettomissa ja valottomissa olosuhteissa. Prosessi muuntaa orgaanisen aineksen kahdessa vaiheessa: 1) hydrolyysi, jossa bakteerien entsyymit rikkovat orgaanisen aineksen sokereiksi, rasvahapoiksi ja aminohapoiksi, ja 2) asidogeneesi, jossa erilaiset käymisreaktiot muuntavat hydrolyysituotteet vedyksi, hiilidioksidiksi, alkoholeiksi ja orgaanisiksi hapoiksi (Bastidas-Oyanedel ja muut, 2015). Syötteen biohajoavuuden parantamiseen tarvittavia esikäsittelyprosesseja ovat erilaiset fysikaaliset (esim. lämpö), kemialliset (esim. hapot ja emäkset), fysikaalis-kemialliset (esim. höyryräjäytys) ja biologiset (esim. entsyymaattiset käsittelyt) tekniikat (Bundhoo ja muut, 2015). Prosessin

loppuvaiheessa tarvitaan lisäksi erotusvaihe vedyn ja hiilidioksidin erottamiseksi. Pimeäfermentaation prosessivaiheet on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Vedyn tuotanto pimeäfermentaatiolla (Nikolaidis & Poullikas, 2017)

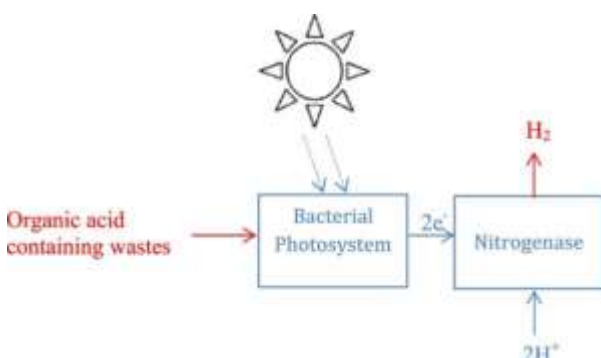
Prosessin vedyn saanto riippuu useista tekijöistä, kuten pH, lämpötila, paine, vedyn osapaine, syöteen koostumus ja käytetyt mikro-organismit (Łukajtis et al., 2018). Lisäksi käymisprosessi tuottaa orgaanisia happoja (haihtuvia rasvahappoja), jotka voivat alentaa vedyn saantoa ohjaamalla aineenvaihduntareittiä orgaanisten kemikaalien tuotantoon. Lisäksi nämä sivutuotteet vaativat myöhemässä vaiheessa jäteveden käsittelyä, mikä lisää järjestelmän monimutkaisuutta ja kustannuksia.

Menetelmää hyödyntäviä pilottilaitoksia on jo toiminnassa, mutta kaupallisen mittakaavan laitoksia ei toistaiseksi ole rakennettu (ETIP, 2021). Pääasiallinen teollista mittakaavaa rajoittava tekijä on alhainen vedyn saanto ja alhainen vedyn tuotantonopeus verrattuna termokemiallisiin prosesseihin. Vedyn saanto pimeäfermentaatiossa vaihtelee välillä 0,004 - 0,044 kg H₂/kg biomassaa (Lepage ja muut, 2021), mikä on hyvin alhainen verrattuna esimerkiksi biomassan kaasutukseen, jonka vedynsaanto on jopa 0,14 kg H₂/kg biomassaa.

Pimeäfermentaation TRL arvioidaan tasolle 5 (ETIP, 2021). Fermentoinnin sivutuotteiden arvostaminen voisi lisätä teknologian energiahyötyjä ja lisätä taloudellista kannattavuutta, mikä voisi johtaa tämän tekniikan parantuneeseen teolliseen potentiaaliin (Baeyens ja muut, 2020). Esimerkiksi fermentointiprosessista talteen otettuja orgaanisia happoja voitaisiin hyödyntää biopolttoaineiden ja biomuovien valmistuksessa.

4.2.2 Valofermentaatio

Toinen mikrobeja hyödyntävä biologinen biomassan konversioprosessi on valofermentointi. Kuten nimestä voi päätellä, valofermentaatio on valosta riippuvainen prosessi. Valofermentaatiossa orgaaninen aine muunnetaan biovedyksi käyttämällä fotosynteettisiä bakteereja, tyypillisesti purppuraisia ei-rikkibakteereja (PNSB). Avainasia prosessiin on valoenergia. Anaerobisissa olosuhteissa fotosynteettiset bakteerit käyttävät valoenergiaa hajottaakseen orgaaniset hapot vetyioneiksi, hiilidioksidiksi ja elektroneiksi. PNSB bakteerien syntetisoima typpiensyömi yhdistää sitten elektronit vetyioneihin ja syntyy molekyylivetyä. (Melitos ja muut, 2021) Kuva 10 esittää vedyn tuotantoa fotofermentaatiolla. Kuten pimeäfermentaatiossa, vedyn tuotannon parantamiseksi käytetään erilaisia esikäsittelyprosesseja.



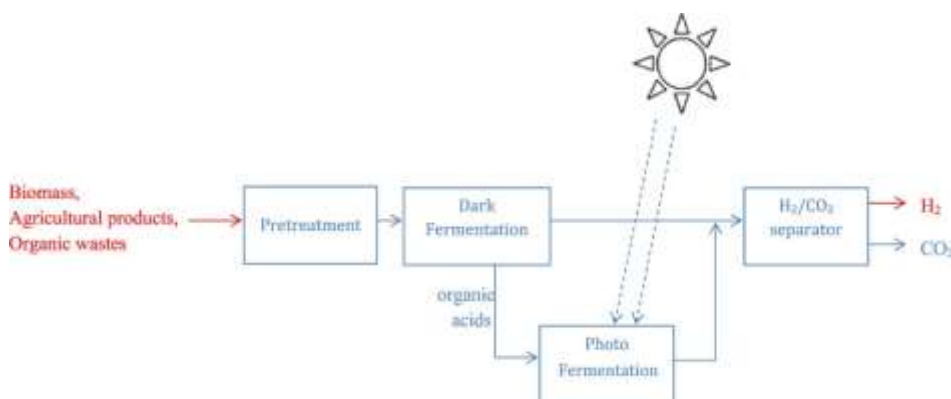
Kuva 10. Vedyn tuotanto valofermentaatiolla (Nikolaidis & Poullikas, 2017)

Valofermentaatio on houkutteleva lähestymistapa vihreän vedyn tuotantoon mietojen reaktio-olosuhteiden (toimii ympäristön lämpötilassa ja paineessa) ja aurinkoenergian käytön vuoksi. Menetelmän etuna on myös laaja kirjo soveltuvia substraatteja; valofermentaatiolla voidaan hyödyntää maaja metsätalouden tähteitä, teollisuus- ja kotitalousjätteitä, leviä ja eläinten lantaa (Hitam & Jalil, 2020). Prosessilla on kuitenkin vielä haasteita voitettavanaan. Ensinnäkin, fotosynteettisillä bakteereilla on rajoituksia auringon valoenergian sieppaamisessa, mikä voi johtaa alhaiseen muunnostehokkuuteen. Lisäksi varjostusvaikutukset ja esim. jäteveden väri vähentää valon tunkeutumista fotoreaktorin sisään, mikä heikentää valon intensiteettiä ja vedyn tuotantokapasiteettia. Tämän vuoksi tehokkaan fotobioreaktorin toteuttamiseksi laajamittaisissa sovelluksissa tarvitaan valtava valonlähteelle altistuva pinta-ala (Hitam & Jalil, 2020; Nikolaidis & Poullikas, 2017; Melitos ja muut, 2021), mikä nostaa kustannuksia. Lisäksi biovedyn epävakaata tuotantoa jatkuvassa käytössä (reaktio etenee vain valon läsnäolosta), hidas vedyn tuotantonopeus ja alhainen vedyn saanto verrattuna termokemiallisiin prosesseihin estävät fotofermentatiivisen biovedyn tuotannon kaupallistamista (Zhang et al., 2021). Haasteita on esiintynyt myös bioreaktoreissa vaadittavan vakio-olosuhteen ylläpitämisessä.

Biovedyn tuotanto valofermentaatiolla on vielä laboratoriotasolla ja teknologian TRL-tasoksi arvioidaan 4 (Zhang ja muut, 2021; ETIP, 2021). Valofermentaation suorituskyvyn ja sovellettavuuden parantamiseksi käytännön sovelluksissa tarvitaan edelleen intensiivistä tutkimus- ja kehitystyötä. Vedyn saannot valofermentaatiolla ovat samaa tasoa kuin pimeäfermentaatiolla. Korkeampien kustannusten vuoksi valofermentaatiota pidetään kuitenkin taloudellisesti vähemmän kilpailukyisenä kuin pimeäfermentaatiota (ETIP, 2021).

4.2.3 Kaksivaiheinen fermentaatio

Korkeampi vedyn saanto ja pienempi valoenergian tarve voidaan saavuttaa käyttämällä kaksivaiheista fermentaatioprosessia, joka koostuu peräkkäisistä pimeä- ja valofermentaatiojaksoista. Ensimmäisessä vaiheessa hiilihydraattirikas biomassa hajotetaan anaerobisten bakteerien toimesta pimeäfermentaatiolla vedyn ja orgaanisten happojen tuottamiseksi. Muodostuneet orgaaniset hapot hajotetaan sitten edelleen fotosynteettisten bakteerien toimesta tuottamaan lisää vetyä (kuva 11). (Nikolaidis & Poullikas, 2017; Lepage ja muut, 2021)



Kuva 11. Vedyn tuotanto kaksivaiheisella fermentaatiolla (Nikolaidis & Poullikas, 2017)

Integroitu pimeä- ja valofermentointijärjestelmä voi johtaa korkeampaan biovedyn tuotantoon kuin yksittäinen prosessi. Eri bakteerien ja parametrien hallitseminen eri vaiheiden välillä tuo kuitenkin merkittäviä haasteita (Lepage ja muut, 2021) ja teollisen biovedyn tuotannon kannattavuuden arvioimiseksi kaksivaiheisella fermentoinnilla tarvitaan yksityiskohtaisempia tutkimuksia.

Yhteenvetona voidaan todeta, että vaikka biologisia prosesseja pidetään ympäristöystävällisempinä ja vähemmän energiaintensiivisinä kuin termokemiallisia prosesseja, ne tarjoavat suhteellisen alhaiset vedyn saannot ja vaativat suuria reaktoritilavuuksia. Termokemialliset konversioprosessit ovat myös huomattavasti nopeampia kuin biologiset menetelmät (Nikolaidis & Poullikas, 2017; Abdin ja muut, 2020). Siksi biomassan mahdollisuudet vedyn suurtuotannossa nähdään pääasiassa termokemiallisia reittejä pitkin, kun biologisten prosessien potentiaali on enemmän vedyn pienimuotoisessa tuotannossa tai keskitetyssä jätteen kierrätyksessä ja käsittelyssä (Nikolaidis & Poullikas, 2017).

4.3 Anaerobisen mädätys + biokaasun CO₂-reformointi

Luvussa 3 esiteltiin teknologiat, jotka soveltuvat vedyn tuotantoon puhtaasta biometaanista. Vetyä voidaan kuitenkin tuottaa myös raakabiokaasusta. Raakabiokaasun korkeat CO₂-pitoisuudet (35–55 %) mahdollistavat biokaasun muuntamisen synteetikaasuksi CO₂-reformoinnilla, jolloin välttyään raakakaasun kalliilta hiilidioksidin erotusvaiheelta (Kalai ja muut, 2018).

Biokaasun CO₂-reformointi hyödyntää biokaasuvirrassa olevaa hiilidioksidia. Hiilidioksidia eli hiilen täysin hapettunutta muotoa käytetään hapettimena metaanin muuntamisessa synteetikaasuksi. Reaktio on esitetty kaavassa 9. Koska CO₂ on erittäin stabiili, sen saaminen vuorovaikutukseen hapettimena vaatii huomattavan määrän energiaa ja korkeita lämpötiloja, yleensä välillä 800–1000 °C (Kalai ja muut, 2018). Korkeita lämpötiloja tarvitaan myös minimoimaan koksen muodostuminen katalyytissä. Ennen reformointireaktoriin siirtämistä biokaasusta tulee puhdistaa epäpuhtaudet, mukaan lukien siloksaanit ja rikkiyhdisteet, koska ne voivat aiheuttaa katalyytin myrkyttymisen (Zhao ja muut, 2020). Biokaasussa luonnostaan esiintyvää vesihöyryä ei tarvitse poistaa, koska se edistää vesikaasun siirtoreaktion syntymistä, mikä parantaa synteetikaasun H₂/CO-suhdetta (Balaji ja muut, 2020). Vedyn saannon parantamiseksi synteetikaasua voidaan edelleen käsitellä vesikaasun siirto-reaktorissa. Synteetikaasu saavuttaa suurimman vetytitoisuuden, kun reformerin syötössä on sama moolimäärä metaania ja hiilidioksidia (Hajizadeh ja muut, 2022).



Hajizadeh ja muut (2022) osoittivat, että 20 °C:ssa toimivaan anaerobiseen reaktoriin syötetystä lehmänlantamäärästä 150 m³/vrk (6 % kokonaiskiintoainetta ja 80 % haihtuvaa kiintoainetta) voi tuottaa 553,5 m³/vrk biokaasua. Tuotetusta biokaasusta saatiin CO₂-reformoinnilla + WGS-reaktiolla vetyä 195 kg/vrk.

CO₂-reformointi on ehdottomasti lupaava prosessi vedyn tuottamiseksi biokaasusta, varsinkin kun otetaan huomioon, että prosessissa voidaan hyödyntää täysimääräisesti sekä biokaasussa olevaa metaania että hiilidioksidia. Menetelmään liittyy kuitenkin vielä tiettyjä haasteita, jotka haittaavat sen kaupallistamista. Esimerkiksi korkeat lämpötilat, joita tarvitaan endotermiseen CO₂-reformointireaktioon, voivat johtaa katalyytin kantoaineen vaurioitumiseen tai metallin sintrautumiseen. Lisäksi merkittävä metaanin CO₂-reformointireaktioon liittyvä ongelma on koksen muodostuminen, joka voi tuhota katalyytin tai tukkia reaktorin. Katalyytin luonne vaikuttaa koksen muodostumisnopeuteen, joten nykyinen tutkimustyö on pitkälti keskittynyt stabiilimpien katalyyttien kehittämiseen (Kalai ja muut, 2018).

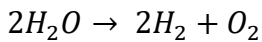
Katalyyttien kehityksen lisäksi hiilen kerääntymistä voidaan merkittävästi estää lisäämällä höyryä CO₂-reformointiprosessiin (Zhao ja muut, 2020). CO₂-reformoinnin ja höyryreformoinnin yhdistelmää kutsutaan bi-reformoinniksi. Metaanin kolmoisreformointia eli CO₂-reformoinnin, höyryreformoinnin ja osittaishapetuksen yhdistelmää on myös tutkittu. Teoreettisesti kolmoisreformointiprosessilla voitaisiin välttää tärkeimmät CO₂-reformoinnin ongelmat, koska veden ja hapen läsnäolo vähentää

mahdollista koksen muodostumista katalyytin pinnalla. Veden läsnäolo saa myös aikaan WGS-reaktion, mikä edistää vedyn saantoa. Lisäksi hapen lisääminen johtaa eksotermiseen osittaishapetusreaktioon, mikä vähentää merkittävästi energian tarvetta. (Izquierdo ja muut, 2013) Suurin osa kolmoisreformointireaktoreita koskevista tutkimuksista on kuitenkin edelleen teoreettisia.

CO₂-reformoinnin rooli vedyn laajamittaisessa tuotannossa on edelleen kiistanalainen. Monia kysymyksiä koskien katalyytin suorituskykyä ja selektiivisyyttä vedylle on vielä ratkaisematta (de Medeiros ja muut, 2022). Muutamia esimerkkejä teknologian käytöstä kuitenkin löytyi. Yksi esimerkki kaupallisista CO₂-reformointiprosesseista on CALCOR™ (Caloric, 2023). CALCOR™-prosessin ensisijaisena tavoitteena on tuottaa korkean CO-pitoisuuden omaavaa synteetisikaasua. Toinen esimerkki on Haldor-Topsoen suunnittelema ja Sterling Chemical Inc:n kaupallistama SPARG™ bi-reformointiprosessi, jonka tuottaman synteetisikaasun H₂/CO-suhde on jopa 3 (Mortensen & Dybkjær, 2015). Myös Linden ja BASF:n kehittämä DRYREF™-tekniikka soveltaa bi-reformointitekniikkaa (Linde, 2023). Tämä prosessi tuottaa synteetisikaasua, jonka H₂/CO-suhde on 1,0–3,0 ja soveltuu näin useisiin jatkoprosesseihin, kuten metanolin ja happojen synteesiin (de Medeiros ja muut, 2022). DRYREF™-tekniikka on parhaillaan kaupallisessa esittelyssä. Sellaisenaan mikään edellä mainituista ei kohdistu vedyn tuotantoon lopullisena tuotteena. Ne voivat kuitenkin tarjota hyödyllistä tietoa CO₂-reformointitekniikan eduista ja rajoituksista myös vedyn tuotantoa ajatellen.

5 Vedyn tuotanto vedestä

Suurin osa maapallolla esiintyvistä vedystä on sitoutuneena veteen (H₂O) ja vettä pidetäänkin tärkeimpänä resurssina vihreän vedyn tuotantoon tulevaisuudessa. Vesi voidaan jakaa vedyksi ja hapeksi (kaava 10), jos energiaa on riittävästi. Veden jakaminen yksinkertaisimmassa muodossaan käyttää sähkövirtaa veden jakamiseksi vedyksi ja hapeksi. Prosessia kutsutaan elektrolyysiksi. Vettä voidaan kuitenkin jakaa myös muilla energialähteillä, kuten lämpöenergialla ja fotonien energialla, tai mikro-organismeja hyödyntävillä fotobiologisilla menetelmillä (Megia ja muut, 2021).



(kaava 10)

5.1 Veden elektrolyysi

Elektrolyysi on vakiintunut tekniikka, jota on käytetty lähes sata vuotta erilaisissa teollisuuden soveluksissa, esimerkiksi metallurgiassa. Nykyään sitä pidetään myös keskeisenä teknologiana vedyn tuottamiseen vedestä (Ursua ja muut, 2012). Veden elektrolyysissä vesi jakautuu vedyksi ja hapeksi sähkövirran avulla. Konversio on suhteellisen nopeaa ja elektrolyytisesti tuotetulla vedellä on korkea puhtausaste, jopa 99,999 til-%, jolloin se soveltuu monenlaisiin sovelluksiin mukaan lukien polttokennot ja kemikaalien tuotanto. Vihreän vedyn tuotannossa huomioitava on, että elektrolyysiin käytettävän sähköön on myös oltava hiilineutraalisti tuotettua.

Elektrolyysilaitteiston ytimen muodostavat elektrolyysikennot. Elektrolyysikennon koostuu kahdesta elektrodista – positiivisesti varautuneesta anodista ja negatiivisesti varautuneesta katodista – sekä elektrolyytistä. Kun kennoon johdetaan jännite, reaktiot katodilla ja anodilla muodostavat kennoreaktion, jossa vettä hajoaa vedyksi ja hapeksi. Elektrolyyttiä tarvitaan varmistamaan veden tehokas sähkönsiirto. Käytetty elektrolyytti voi olla joko nestemäinen tai kiinteä. Lisäksi elektrodien väliin tarvitaan kalvo, joka erottaa katodilla ja anodilla tapahtuvat reaktiot ja estää tuotekaasujen sekoittumisen. Katalyyttejä käytetään lisäämään virrantiheyttä ja elektrolyysireaktioiden nopeutta (Dincer & Acar, 2015).

Käytännössä elektrolyysit koostuvat useista toisiinsa yhdistetyistä elektrolyysikennoista (eng. *stacks*). Järjestelmätasolla elektrolyysin perusrakenteita kennostojen lisäksi ovat jännitelähde, vedenhankinta ja veden puhdistus, kaasujen talteenottojärjestelmät, lämmön hallinta, vedyn käsittely (esim. kuivaus, paineistus ja mahdollinen varastointi), erinäiset turvallisuusrakenteet jne. (Irena, 2020).

Elektrolyysit jaetaan tyypillisesti kolmeen pääteknologiaan: alkalielektrolyysi (AEL), protoninvaihtomembraanielektrolyysi (PEM) ja kiinteäoksidgelektrolyysi (SOEL). Teknologiat eroavat toisistaan pääasiassa käytetyn elektrolyytin ja toimintalämpötilan osalta. Mainituista pääteknologioista matalan lämpötilan tekniikat, AEL ja PEM, tarjoavat korkeimman teknologian valmiustason ja ovat jo laajalti kaupallisesti saatavilla. Sen sijaan korkean lämpötilan SOEL-tekniikka on varhaisemmassa kehitysvaiheessa (Tenhumberg & Büker, 2020). Taulukko 1 kokoaa yhteenvedon AEL-, PEM- ja SOEL-elektrolyysin parametreista. Näiden teknologioiden ominaisuuksia, periaatteita ja reaktiota käsitellään lisää alaluvuissa 5.1.1.-5.1.3. Lisäksi luvussa 5.1.4 kuvataan lyhyesti uusinta elektrolyysitekniikkaa, anioninvaihtomembraanielektrolyysiä (AEM). Lopuksi luvussa 5.1.5 esitetään yleiskatsaus johtavista elektrolyysilaitteiden valmistajista.

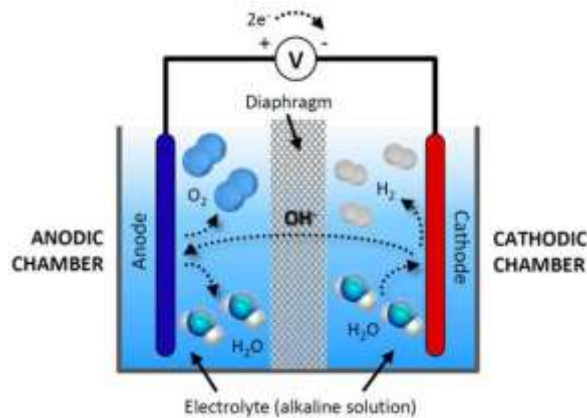
Taulukko 1. Yhteenveto AEL-, PEM- ja SOEL-elektrolyysin parametreista (Tenhumberg & Bükler, 2020; Irena, 2020; Buttler & Spliethoff, 2018)

Teknologia	AEL	PEM	SOEL
Elektrolyytti	20–40 m-% KOH	PFSA membraani	Kiinteä oksidi (YSZ)
Toimintalämpötila (°C)	60–90	50–80	700–900
Tyypillinen toimintapaine (bar)	10–30	20–50	1–15
Sähkövirran tiheys (A/cm ²)	0.2–0.8	0.6–2.0	0.3–2.0
Ominaisenergiankulutus, kennosto (kWh _{el} /Nm ³ H ₂)	4.2–4.8	4.4–5.0	>3.0
Ominaisenergiankulutus, järjestelmä (kWh _{el} /Nm ³ H ₂)	5.0–5.9	5.0–6.5	3.7–4.7
Vedyn puhtausaste (%)	> 99.95	99.99	99.90
Kuorman joustavuus (% nimelliskuormasta)	15–100	0–100	–100/+100
Käynnistysaika kylmänä (min)	60	<20	>600
Käynnistysaika lämpimänä (s)	60–300	< 10	900
Järjestelmän vasteaika	sekunteja	millisekunteja	sekunteja
Kennoston elinikä (h)	60 000–90 000	20 000–60 000	<20 000
Kennostoyksikön koko	≤ 6 MW	≤ 2 MW	5 kW
Teknologian kypsyys	kaupallinen	kaupallinen	demonstraatio
Pääomakustannukset, kennosto (1 MW) (USD/kW)	270	400	<2000
Pääomakustannukset, järjestelmä (>10 MW) (USD/kW)	500–1000	700–1400	ei tiedossa

5.1.1 Alkalielektrolyysi

Elektrolyysitekniikoista alkalielektrolyysi on perinteisin tekniikka. Teknologia on hyvin tunnettua ja testattua (TRL 9) ja jopa 160 MW:n AEL-laitoksia on jo toiminnassa (Tenhumberg & Bükler, 2020).

Kuvassa 12 nähdään alkalielektrolyysikennon peruseriaate. Anodi ja katodi upotetaan nestemäiseen alkaliseen liuokseen, tyypillisesti kaliumhydroksidiin (KOH), jonka pitoisuus on 20–40 m-% (Tenhumberg & Bükler, 2020). Elektrodit on erotettu toisistaan huokoisella välikalvolla, joka sallii ionien kuljetuksen sen läpi, mutta on kaasuja läpäisemätön. Tällä vältetään tuotteiden eli vedyn ja hapen keskinäinen reagointi. Kun käytetään riittävää jännitettä, alkalisen liuoksen molekyylit reagoivat katodilla tuottaen vedestä vety- (H⁺) ja hydroksidi-ioneja (OH⁻). Vetyionit vastaanottavat elektroneja ja pelkistyvät kaasumaiseksi vedyksi katodilla. Hydroksidi-ionit liikkuvat kalvon läpi positiivisesti varatulle anodille, jossa hydroksidi-ionit hapettuvat muodostaen happea ja vettä. Anodilla tapahtuva elektronien luovutus ulkoiseen piiriin mahdollistaa katodilla tapahtuvan vedyn valmistumisen.

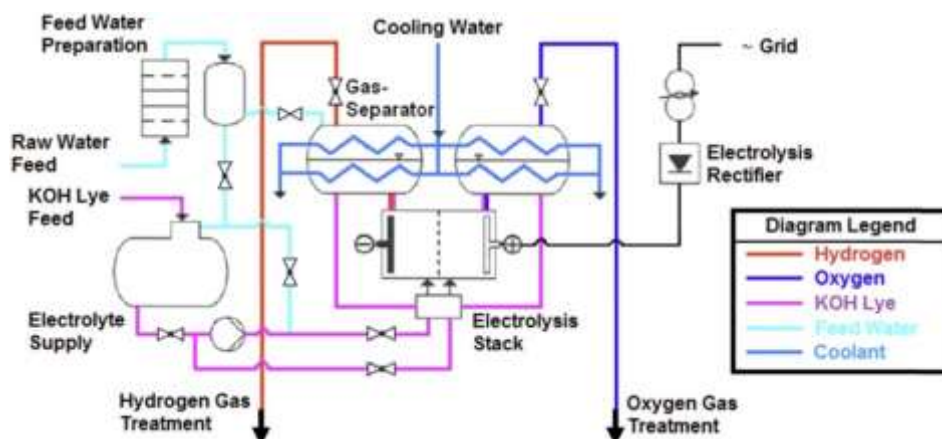


Kuva 12. Alkalielektrolyysikennon rakenne ja toiminta (Rodriguez & Amores, 2020).

Kaksifaasinen nestemäisen elektrolyytin ja tuotekaasun seos poistuu elektrolyysikennosta ja johdetaan kaasunerottimeen (kuva 13). Tuotekaasusta poistetaan elektrolyyttijäämät ja kosteus, jonka jälkeen se voidaan valmistella käyttöön. Vetykaasun puhtaus kuivauksen jälkeen on tyypillisesti 99,5–99,9 % (Buttler & Spliethoff, 2018). Kaasunerottimesta poistuva nestemäinen elektrolyytti pumpataan takaisin kennoon (Brauns & Turek, 2020). Nestemäistä elektrolyyttiä ei siis kuluteta vaan sitä kierrätetään prosessissa. Sen sijaan vettä kuluu prosessissa ja sitä on syötettävä jatkuvasti.

AEL-prosessin käyttölämpötila on tavallisesti 60–90 °C (Tenhumberg & Büker, 2020). Tehokkaan toiminnan ylläpitämiseksi lämpötilan on pysyttävä optimaalisella alueella. Yli 90 °C lämpötiloissa riski elektrolyysikennojen hajoamiseen kasvaa, minkä vuoksi lämpötilan liiallinen nousu tulee estää käyttämällä sopivaa jäähdytysjärjestelmää (Buttler & Spliethoff, 2018). Tyypillinen käyttöpainne on 10–30 bar (Tenhumberg & Büker, 2020).

AEL-elektrolyysikennojen hyötysuhde on 63–71 % (LHV) ja ominaisenergiankulutus 4,2–4,8 kWh/Nm³ vetyä (Buttler & Spliethoff, 2018). Järjestelmä ei kuitenkaan muodostu pelkästään elektrolyysikennoista, vaan tarvitaan apulaitteita mm. syöttöveden valmisteluun, lämmönhallintaan, paineensäätöön ja tuotekaasujen käsittelyyn. Apulaitteiden lisäkulutus on tyypillisesti 0,4–0,8 kWh/Nm³ vetyä, jolloin koko AEL-järjestelmän ominaisenergiankulutukseksi saadaan 5,0–5,9 kWh/Nm³ vetyä ja hyötysuhteeksi 51–60 % (Buttler & Spliethoff, 2018).



Kuva 13. Alkalielektrolyysijärjestelmän layout (Buttler & Spliethoff, 2018).

Yksi alkalielektrolyysin merkittävimmistä eduista on sen skaalautuvuus. Koska AEL-kennot ovat joustavasti pinottavissa (Anwar ja muut, 2021), voidaan järjestelmä helposti skaalata ylös tai alas riippuen tarvittavan vedyntuotantolaitoksen koosta. Tämä tekee AEL:sta sopivan monenlaisiin sovelluksiin alkaen pienen mittakaavan vedyntuotannosta aina megawattimittakaavaiseen teolliseen vedyntuotantoon. Kestävät alkalielektrolyysijärjestelmät tarjoavat myös olemassa olevista elektrolyysitekniikoista pisimmän kennojen käyttöään. Toinen AEL-järjestelmien etu muihin elektrolyysitekniikoihin verrattuna on niiden alhaisemmat kustannukset, koska ne eivät vaadi kalliita jalometalleja (vrt. PEM) ja niitä voidaan käyttää suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, jolloin ne eivät vaadi korkeita lämpötiloja kestäviä rakennusmateriaaleja (vrt. SOEL) (de Groot ja muut, 2022).

Perinteisesti alkalielektrolyysin merkittävin heikkous on ollut sen alhaiset virrantiheydet ($0,2\text{--}0,4\text{ A/cm}^2$), mikä on johtanut suhteellisen alhaiseen suorituskykyyn (Anwar ja muut, 2021) ja on tehnyt alkalielektrolyysereistä suuria ja raskaita muihin teknologioihin verrattuna (de Groot ja muut, 2022). Alhainen virrantiheys johtuu huonosta virta-jännitekäyrästä, joka johtuu ensisijaisesti korkeasta ohmisesta resistanssista. Tämä korkea ohminen vastus oli lähes väistämätön vanhoissa alkalielektrolyysereissä, kun vain paksut asbestivälikalvot olivat riittävän kestäviä voimakkaasti emäksisessä ympäristössä (de Groot ja muut, 2022). Uusilla ja ohuemmillä kalvomateriaaleilla on kuitenkin pystytty kehittämään AEL-järjestelmiä, jotka voivat toimia huomattavasti suuremmalla virrantiheydellä. Merkittävästi tutkimusta on omistettu myös tehokkaampien kennokonseptien etsimiseen. Esimerkki uudemmissa kennokonsepteista on ns. zero-gap -konsepti, jossa elektrodit painetaan suoraan niiden väliseen kalvoon elektrolyytin aiheuttamien ohmisten häviöiden minimoimiseksi (Brauns & Turek, 2020). Edistynyttä zero-gap AEL:ää voidaan käyttää huomattavasti suuremmalla virrantiheydellä, mikä tekee niistä perinteisiä alkalielektrolyysereitä tehokkaampia (de Groot ja muut, 2022).

Toinen AEL:n heikkous on se, että sen minimikuorma on tyypillisesti rajoitettu 15–25 %:iin nimellistuotannosta. Tämä johtuu alhaisen tuotannon aikana ilmenevästä vedyn diffuusiosta välikalvon läpi happipuolelle, mikä johtaa palavan seoksen muodostumiseen. Käytännössä turvapäähdykset tapahtuvat 1–2 %:n vetykontaminaatiolla happivirrassa (Buttler ja muut, 2018). Tämän ongelman ratkaisemiseksi tutkittavana on AEL:n modifioiminen siten, että perinteisen huokoisen välikalvon sijasta käytetään ei-huokoista ns. anioninvaihtomembraania, joka eliminoi kaasujen sekoittumisen anodisen ja katodisen puolen välillä (Anwar ja muut, 2021). Anioninvaihtomembraanielektrolyysiä käsitellään tarkemmin myöhemmin luvussa 5.1.4.

Alkalielektrolyysitekniikka kärsii myös järjestelmän hitaasta vasteesta dynaamisessa toiminnassa. Tämä hidaste johtuu käytetystä elektrolyytistä; nestemäinen elektrolyytti hidastaa hydroksidionien liikettä katodilta anodille (Yodwong ja muut, 2020). Viimeaikaiset AEL-teknologian parannukset ovatkin keskittyneet jaksoittaiseen uusiutuvaan energiaan liittyvään dynaamiseen toimintaan (Tenhumberg & Büker, 2020). Tässä yhteydessä tärkeimpiä kehityskohteita ovat mm. alhaisemman minimikatkaisutason saavuttaminen ja nopeammat käynnistysajat seisokkien jälkeen (Lüke & Zschocke, 2020).

Lisäksi tutkimusta on tehty uusien entistä aktiivisempien katalyyttimateriaalien löytämiseksi. Nikkeli on nykyisin yleisimmin käytetty katalyyttimateriaali sen edullisuuden vuoksi (Anwar ja muut, 2021). Hyvän elektrokatalyyttisen aktiivisuuden lisäksi nikkelillä on hyvä korroosionkestävyys alkalisisissä olosuhteissa. Kuitenkin, koska nikkelin elektrokatalyyttinen aktiivisuus on huonompi kuin jalometalleilla, sen yhdistäminen muiden metallien kuten molybdeenin, raudan tai alumiinin kanssa on usein välttämätöntä. Esimerkiksi $\text{MoO}_2\text{-Ni}$ -ryhmien on äskettäin raportoitu osoittavan platinan kaltaista aktiivisuutta alhaisissa lämpötiloissa (Martino ja muut, 2021). Toinen yleinen lähestymistapa on lisätä katalyytin sähkökemiallisille lähtöaineille alttiiksi jäävää pinta-alaa.

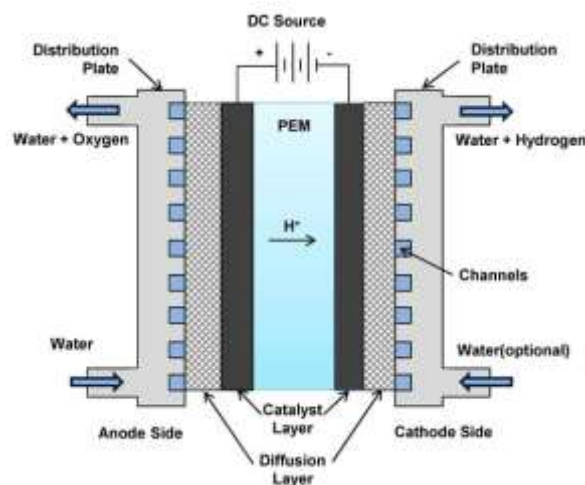
Suomessa alkalielektrolyysin perustuvaa vedyntuotantoa löytyy Kokkolasta. Woikosken 9 MW:n elektrolyysilaitoksen tuotantomäärä on tällä hetkellä noin 14 miljoonaa normikuutiota vetyä (42 GWh) vuodessa (Woikoski, 2021).

Esimerkkejä käynnissä olevista AEL-hankkeista Pohjoismaissa ovat HySynergy (Tanska) ja HYBRIT (Ruotsi/Suomi). Vetypolttoaineyhtiö Everfuelin ja Shell Denmarkin yhteistyöprojektin HySynergyn tarkoituksena on perustaa laajamittainen vihreän vedyn tuotanto- ja varastointilaitos. HySynergyn ensimmäinen vaihe sisältää 20 MW alkalielektrolyysilaitoksen asentamisen vuosina 2022–2023 Fredericiaan, Tanskaan. Hankekumppanit kuitenkin tähtäävät laitoksen laajentamiseen 1 GW:iin vuoteen 2030 mennessä (Everfuel, 2023). HYBRIT (Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology) on teräksentuottaja SSAB:n, kaivosyhtiö LKAB:n ja Vattenfallin välinen aloite, jonka tavoitteena on kehittää maailman ensimmäinen fossiilivapaa malmipohjainen teräksenvalmistusteknologia, jossa kiivihiili korvataan fossiilivapaalla vedyllä. Luulajan pilottilaitos otettiin käyttöön elokuussa 2020. Kapasiteetiltaan 4,5 MW:n alkalielektrolyyserin koelaitokselle toimitti Nel ASA. Seuraava askel on suunniteltu vuodelle 2026, jolloin Jällivaaraan rakennetaan teollisen mittakaavan fossiilisen teräksen tuotannon demonstraatiolaitos. Laitoksen 500 MW:n elektrolyysikapasiteettia käytetään fossiilivapaalla sähköllä (Hybrit, 2023).

5.1.2 PEM-elektrolyysi

Toinen kaupallisesti saatavilla oleva elektrolyysitekniikka on protoninvaihtomembraanielektrolyysi. PEM-elektrolyysi on saavuttanut kiinnostusta viime vuosina erityisesti siitä syystä, että se kykenee toimimaan hyvin vaihtelevissa tehonsyöttöjärjestelmissä (Sood ja muut, 2020). Lyhyet käynnistys- ja nopeat vasteajat tekevät PEM-elektrolyysistä hyvin soveltuvan tekniikan jaksoittaiseen uusiutuvaan energiaan liittyvään dynaamiseen toimintaan.

Kuvassa 14 nähdään PEM-elektrolyysikennon rakenne ja toimintaperiaate. Suurin ero alkalielektrolyysiin on, että nestemäisen elektrolyyttiliuoksen sijaan elektrolyytinä toimii vetyprotonia johtava kiinteä kalvo. Protonien kuljetuksen lisäksi kiinteän kalvon tehtävänä on erottaa tuotetut kaasut fyysisesti toisistaan. Kalvon molemmilla puolilla on katalyytit, joihin elektrodit ovat painettuina kiinni. Katalyyttiset kerrokset ovat yhdistettynä tasavirtalähteeseen. Vesi syötetään kennon anodipuolelle, jossa se hajoaa hapeksi, vetyprotoniksi (H^+) ja elektroneiksi (e^-). Anodilla muodostunut happi poistetaan kuluttamattoman veden mukana ja vetyprotonit kulkevat protonia johtavan kalvon läpi kohti katodia. Elektronit poistuvat anodista ulkoisen virtapiirin kautta. Katodin puolella vetyprotonit yhdistyvät ulkoisen piirin elektronien kanssa muodostaen vetykaasua. (Sood ja muut, 2020).



Kuva 14. PEM-elektrolyysikennon rakenne ja toimintaperiaate (Sood ja muut, 2020)

Kiinteä välikalvo estää tehokkaasti tuotekaasujen sekoittumisen, minkä vuoksi PEM-elektrolyysi tuottaa AEL:ään verrattuna puhtaampaa vetyä; PEM-elektrolyysin tuottaman vedyn puhtausaste kuitauksen jälkeen on tyypillisesti yli 99,99 % (Buttler & Spliethoff, 2018). Polymeerikalvon alhainen kaasunläpäisevyys alentaa tehokkaasti myös syttyvien seosten muodostumisen riskiä, mikä mahdollistaa elektrolyyserin käytön täydellä kuormitusalueella (0–100 %) (Ursua ja muut, 2012). Toinen PEM:n merkittävä etu AEL:ään verrattuna on sen erittäin nopea vasteaika (millisekunteja) kuormituksen vaihteluihin. Muita PEM-elektrolyysin etuja ovat korkea virrantiheys polymeerikalvojen alhaisen resistanssin vuoksi, kiinteään elektrolyytin mahdollistama kompakti moduulirakenne ja AEL:ää pienempi tilantarve, nopea käynnistys ja alhaiset käyttölämpötilat (Buttler & Spliethoff, 2018; Kumar & Himabindu, 2019).

Kaupallisten PEM-elektrolyysikennojen hyötysuhde on 60–68 % (LHV) ja ominaisenergiankulutus 4,4–5,0 kWh/Nm³ vetyä. Koko PEM-elektrolyysijärjestelmän ominaisenergiankulutus, mukaan lukien apulaitteiden tehonkulutus, on välillä 5,0–6,5 kWh/Nm³ vetyä, mikä vastaa järjestelmän hyötysuhdetta 46–60 %. (Buttler & Spliethoff, 2018)

PEM-elektrolyysereiden merkittävin ongelma on korkeat investointikustannukset. PEM-järjestelmät ovat yleensä 50–60 % kalliimpia kuin alkalielektrolyysijärjestelmät. PEM:n korkeat kustannukset liittyvät pääasiassa kennoissa käytettäviin materiaaleihin ja katalyytteihin. Protoninvaihtokalvon tarjoama hapen ympäristö, korkeat jännitteet ja hapen kehittyminen anodissa luovat ankaran hapettavan ympäristön, mikä vaatii tällaisia olosuhteita kestävien materiaalien käyttöä. Titaanipohjaiset materiaalit, jalometallikatalyytit ja suojaavat pinnoitteet ovat välttämättömiä paitsi pitkän aikavälin stabiiliuden takaamiseksi kennon komponenteille, myös optimaalisen elektroninjohtavuuden ja kennon tehokkuuden takaamiseksi. (Irena, 2020)

PEM:n syövyttävä hapen ympäristö edellyttää jalometallikatalyyttien käyttöä. Elektrokatalyyttien merkitys korostuu kennon anodipuolella, koska hapetusreaktio määrittää kennon kokonaisreaktion nopeuden. Anodipuolta voidaan katalysoida iridiumilla, kun taas katodipuolella vedyn pelkistämistä katalysoidaan yleisimmin platinalla (Buttler & Spliethoff, 2018; Anwar ja muut, 2021). Nämä jalometallit ovat kalliita ja rajoitetusti saatavilla. Esimerkiksi iridium on yksi maailman harvinaisimmista alkuaineista ja sen hinta tämän päivän markkinahinnoilla on 4 200 euroa unssilta eli lähes 150 000 euroa/kg. Kun tavallisiin 1 MW PEM-kennostoihin tarvitaan 1–2 kg iridiumia, tulisi pelkäksi katalyytin hinnaksi esim. 10 MW elektrolyyserissä 3 miljoonaa euroa (Hydrogen Insight, 2022). Siksi T&K-toiminnan yksi tärkeimmistä tavoitteista on vaihtoehtoisten, edullisempien katalyyttien kehittäminen jalometallikatalyyttien tilalle.

Muita PEM-elektrolyysin keskeisiä materiaaleja ovat itse membraani, kennojen rakennetta tukevat ja sähkön, lämmön ja tuotekaasujen virtausta ohjaavat bipolaarilevyt sekä bipolaarilevyjen ja katalyyttikerroksen välistä sähköistä kontaktia tukevat ja tuotekaasujen kiertoa tehostavat virrankerääjät. Membraanilta vaaditaan korkeaa mekaanista lujuutta ja korkeaa protoninjohtavuutta sekä hyvää hapettumis- ja lämpöstabiiliutta. Tällä hetkellä kalvoina käytetään pääasiassa perfluorosulfonihaposta (PFSA) valmistettuja, brändinimellä Nafion tunnetuiksi tulleita polymeerikalvoja. Nafionin etuna on sen hyvä protoninjohtavuus ja kestävyys. Kääntöpuolena on kuitenkin Nafionin korkea hinta ja monimutkainen hävittäminen käytön päätyttyä. Myös bipolaariset levyt ja virrankerääjät ovat merkittävä kustannustekijä PEM-elektrolyysissä. Bipolaariset levyt valmistetaan titaanista, jolloin ne saavat kestävänsä rakenteen lisäksi sähköä ja lämpöä johtavia ominaisuuksia. Korroosion estämiseksi levyt päällystetään kulta- tai platinakerroksella. Myös virrankerääjissä titaani on käytetyin materiaali hyvän johtavuuden, erinomaisen mekaanisen stabiiliuden ja korroosionkestävyyden takia. (Wang ja muut, 2022) Tutkimustyötä polymeerikalvojen kustannusten alentamiseksi ja titaanin korvaamiseksi edullisemmilla materiaaleilla kuitenkin tehdään parhaillaan (Wang ja muut, 2022; Irena, 2020).

Esimerkkeinä teollisen kokoluokan PEM-projekteista Euroopassa mainittakoon vuonna 2015 Saksassa käyttöön otettu Energiepark Mainz sekä tanskalainen HyBalance-hanke. Tutkimuslaitos Energiepark Mainz rakennettiin tarjoamaan liitännäispalveluita paikalliselle sähköverkolle ja tutkimaan PEM-elektrolyysiteknologian mahdollisuuksia laajassa mittakaavassa. Laitos on kytketty 8 MW:n tuulipuistoon ja laitoksen huipputeho on 6 MW_{el}. Laitoksen tuotto huipputeholla on 1000 Nm³ vetyä tunnissa. Elektrolyyserilinjat suunnitteli Siemens. (Kopp ja muut, 2017) Toinen esimerkki Euroopan ensimmäisistä teollisen mittakaavan PEM-elektrolyysilaitoksista on HyBalancen tehdas Hobrossa, Tanskassa. Se on tuottanut ja toimittanut vetyä menestyksekkäästi vuodesta 2018 lähtien. Tehdas on myös osoittanut kykynsä mukautua uusiutuvan energian tuotannon katkonaisuuteen. (Air Liquide, 2020) 1,2 MW elektrolyyserin laitokselle toimitti Hydrogenics.

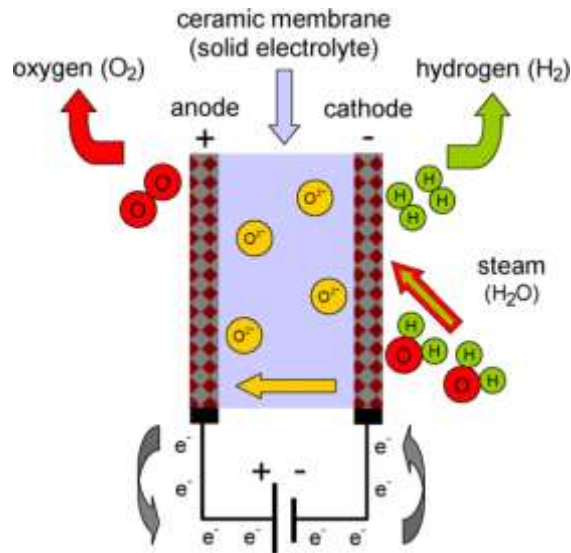
Toukokuussa 2023 yhdysvaltalainen Plug Power Inc. ilmoitti suunnitelmistaan rakentaa Suomeen kolme vihreän vedyn tuotantolaitosta, joiden kapasiteetti on yhteensä 2,2 GW. Tehtaiden odotetaan tuottavan vuosikymmenen loppuun mennessä 850 tonnia vihreää vetyä päivässä. Kokkolan 1 GW tehtaan odotetaan tuottavan 85 tonnia vihreää vetyä päivässä ja 700 kilotonnia vihreää ammoniakkaa vuodessa. Näitä on tarkoitus käyttää sekä paikallisesti että laivata Länsi-Euroopan markkinoille. Kristiinankaupunkiin suunnitellussa 1 GW laitoksessa tuotettu vihreä vety puolestaan korvamerkitään käytettäväksi raakateräksen tuotannossa. Lisäksi Porvooseen suunnitellun tehtaan odotetaan tuottavan 100 tonnia vihreää vetyä päivässä vuoteen 2030 mennessä. Tavoitteena on viedä Porvoossa tuotettua vetyä putkilinjoja pitkin Länsi-Eurooppaan sekä käyttää paikallisesti esimerkiksi liikennepolttoaineena. Kaikissa kolmessa laitoksessa on tarkoitus käyttää Plugin Powerin PEM-elektrolyysiteknologiaa. Lopullinen investointipäätös tehdään kaudella 2025/2026. (Hydrogen Insight, 2023)

5.1.3 Kiinteäoksidi-elektrolyysi

Alkali- ja PEM-elektrolyysin lisäksi kiinteäoksidi-elektrolyysin odotetaan kehittyvän kolmanneksi tärkeäksi elektrolyysiteknologiaksi lähitulevaisuudessa (OIES, 2022). SOEL on edistyksellinen konsepti, jossa vesi, tai pikemminkin höyry, elektrolysoidaan korkeassa lämpötilassa (700–900 °C), mikä mahdollistaa jopa 80–90 %:n konversiohyötysuhteen sähkön muuntamisessa vedyksi (OIES, 2022). Tämä ylittää selkeästi nykyisten alkali- ja PEM-elektrolyysereiden hyötysuhteen. Korkea hyötysuhde johtuu siitä, että osa energiasta, jota käytetään veden hajottamiseen, saadaan lämmöstä sähkön sijaan. Tämä tekee SOEL:ista erityisen kiinnostavan tilanteissa, joissa korkean lämpötilan lämmönlähde on saatavilla (Brynolf ja muut, 2018).

Kiinteäoksidi-elektrolyysissä elektrolyyttinä käytetään keraamisia materiaaleja, jotka toimivat myös kalvona erottamaan metallielektrodit ja tuotekaasut toisistaan. SOEL-kennon toimintaperiaate on esitetty kuvassa 15. Korkeista käyttölämpötiloista johtuen vesi on tässä prosessissa höyrynä. 700–900 °C asteinen höyry johdetaan katodille, jossa se yhdistyy ulkoista piiriä pitkin tulevien elektronien kanssa muodostaen vetykaasua ja negatiivisesti varautuneita happi-ioneja (O₂⁻). Happi-ionit kulkevat kiinteän keraamisen kalvon läpi ja reagoivat anodilla muodostaen happikaasua ja tuottaen elektroneja ulkoista piiriä varten.

Elektrolyyttinä käytetään tyypillisesti yttria-stabiloitua zirkoniumoksidia (YSZ), jolla on hyvä ioninjohdavuus vallitsevissa korkeissa käyttölämpötiloissa. Katodi on yleensä huokoinen YSZ-nikkelikermetti, kun taas anodi on tavallisesti YSZ:n ja perovskittien, kuten lantaanimanganiitin tai ferriittien, komposiitti, joka on substituoitu strontiumilla sähkökatalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi. (Ursua ja muut, 2012)



Kuva 15. Kiinteäoksidielektrolyysikennon toimintaperiaate (Ursua ja muut, 2012).

Kiinteä oksidielektrolyytti poistaa nestemäisen elektrolyytin tarpeen, mikä vähentää korroosiota ja muita nestemäisiin elektrolyytteihin liittyviä ongelmia. Lisäksi korkea käyttölämpötila mahdollistaa hukkalämmön tai uusiutuvien energialähteiden, kuten geotermisen energian, hyödyntämisen.

Näistä eduista huolimatta tietyt tekniset ongelmat ovat rajoittaneet teknologian kaupallistamista ja laajempaa käyttöä. Sen merkittävin ominaisuus – korkea käyttölämpötila – näyttää olevan myös yksi sen suurimmista haasteista. Korkea käyttölämpötila pidentää käynnistys- ja sisäänajoaikoja ja tämä voi haitata järjestelmän kytkemistä jaksoittaisesti sähköä tuottaviin uusiutuviin energialähteisiin (OIES, 2022). Käyttö korkeassa lämpötilassa aiheuttaa myös mekaanisia ongelmia, kuten haasteita hauraiden keraamisten materiaalien lämpöstabiilisuudessa (Ursua ja muut, 2012). Tästä syystä kiinteäoksidielektrolyysereiden käyttöikä on tällä hetkellä merkittävästi lyhyempi kuin alkali- ja PEM-elektrolyysereillä (OIES, 2022). Järjestelmän vaatima tila ja pieni käytettävissä oleva tuotantoskaala antavat myös aihetta lisäparannuksille.

Vaikka kiinteäoksidielektrolyysiä pidetään lupaavana teknologiana ja sitä on tutkittu laajasti, sitä ei ole vielä laajalti kaupallistettu. Joitain esimerkkejä kuitenkin löytyy. Huhtikuussa 2023 saksalainen yritys Sunfire asensi Rotterdamiin 2,6 MW:n elektrolyysilaitteen, joka koostuu kahdestatoista SOEL-moduulista. Sunfiren mukaan se on ensimmäinen megawattikokoluokan korkean lämpötilan elektrolyysilaitte, joka on asennettu tuottamaan vihreää vetyä. Sunfiren elektrolyysilaitte integroidaan Nesteen jalostamoprosesseihin ja lämmönlähteenä käytetään teollisuuden ylijäämälämpöä. Kun elektrolyysilaitte on käytössä, se tuottaa yli 60 kg vihreää vetyä tunnissa. (Sunfire, 2023) Lisäksi teknologiatoimittaja Topsoe rakentaa maailman ensimmäistä teollisen mittakaavan SOEL-kennojen tuotantolaitosta Herningiin, Tanskaan. Tehtaan tuotantokapasiteetti on aluksi 500 MW/vuosi. Tehtaan odotetaan olevan käytössä vuoteen 2025 mennessä. (Topsoe, 2023)

5.1.4 AEM-elektrolyysi

Uusin ja vasta kehittymässä oleva elektrolyysitekniikka on anioninvaihtomembraanielektrolyysi. AEM:n ideana on yhdistää alkalielektrolyysin vähemmän ankara ympäristö PEM-elektrolyysin yksinkertaisuuteen ja tehokkuuteen (Irena, 2020).

Suurin ero perinteisen alkali-elektrolyysin ja AEM:n välillä on alkali-elektrolyysin huokoisen kalvon korvaaminen ohuella, tiheällä, ei-huokoisella kalvolla kuten PEM:ssä. Varaukset kuitenkin siirtyvät kalvon yli hydroksidi-ionien avulla kuten alkali-elektrolyysissä. Perinteisen kalvon korvaaminen polymeerisellä anioninvaihtokalvolla mahdollistaa alhaisen ohmisen vastuksen ja korkean kaasun puhtauden kuten PEM:ssä. Lisäksi kiinteän kalvon käyttö voi suurelta osin eliminoida kaasujen sekoittumisen anodisen ja katodisen puolen välillä, mikä tekee siitä turvallisemman ja energiatehokkaamman ratkaisun kuin perinteinen alkali-elektrolyysi. Lisäksi AEM toimii perinteiseen alkali-elektrolyysiin verrattuna oleellisesti lievemässä emäksisessä ympäristössä; KOH-pitoisuudet AEM:ssä voivat olla jopa alle 1 m-% (vrt. alkali-elektrolyysissä 20–40 m-%), mikä tekee siitä perinteistä alkali-elektrolyysiä helpomman käsitellä. Verrattuna PEM-elektrolyysiin, jossa tarvitaan jalometallikatalyyttejä vahvasti happaman ympäristön vuoksi, AEM:n toiminta alkalisissa olosuhteissa mahdollistaa edullisten siirtymämetallikatalyyttien kuten nikkelin käytön elektrodeissa. Lisäksi järjestelmän korkea pH vähentää komponenttien korroosio-ongelmia, jolloin kalliit titaanimateriaalit voidaan korvata teräksellä. (Risbud et al., 2023) Lisäksi AEM-elektrolyysissä käytettävät kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä valmistetut kalvot ovat halvempia kuin Nafion-pohjaiset PEM-kalvot (Vincent & Bessarabov, 2018). Näin ollen AEM lupaa edullisia, kompakteja järjestelmiä nopealla vasteajalla.

AEM-tekniikka on kuitenkin suhteellisen uusi ja monia haasteita on vielä ratkaistava ennen kuin sen täysi potentiaali voidaan saavuttaa. OH⁻ ioni on luonnostaan kolme kertaa hitaampi (alempi johtavuus) kuin H⁺ protonit PEM:ssä, mikä pakottaa AEM-kehittäjät tekemään joko ohuempia kalvoja tai sellaisia, joiden varaustiheys on suurempi. Tämän seurauksena AEM-kalvoilla on kemiallisia ja mekaanisia stabiiliusongelmia, mikä alentaa niiden käyttöikä. Lisäksi suorituskyky on edelleen odotettua alempi, mikä johtuu pääasiassa alhaisesta AEM:n johtavuudesta, huonosta elektrodiarkkitehtuurista ja hitaasta katalyytin kinetiikasta. Suorituskykyä voidaan parantaa säätämällä kalvon johtavuusominaisuuksia tai lisäämällä KOH-tukielektrolyyttiä. Alkalipitoisuuden lisääminen voi kuitenkin aiheuttaa polymeerin hajoamista KOH-hyökkäyksenä seurauksena, mikä nopeasti vähentää kalvon johtavuutta. (Irena, 2020)

Esimerkkejä urauurtavista teollisen mittakaavan AEM-valmistajista ovat Alchemr ja Enapter. Yhdysvaltalainen Alchemr tarjoaa jo valmista kilowattimittakaavaista AEM-elektrolyyseriä (Alchemr, 2023). Enapterin AEM Multicore on maailman ensimmäinen megawattikokoluokan anioninvaihtomembraanielektrolyyseri. Tämän MW-mittakaavan elektrolyysilaitteen prototyyppi on käynnissä Saerbeckissä, Saksassa, ja toimintakonseptia optimoidaan vuoden 2023 aikana tapahtuvilla testauksilla. Samaan aikaan Enapter keskittyy ensimmäisten kaupallisten AEM Multicore -järjestelmien rakentamiseen (Enapter, 2023).

5.1.4 Elektrolyysilaitteiden valmistajia

Taulukossa 2 on lueteltu joitakin johtavia Euroopan ja Yhdysvaltojen elektrolyyserivalmistajia (lista ei ole tyhjentävä). Lisää tietoa laitteistojen kapasiteeteista ja teknisistä tiedoista löytyy yritysten verkkosivuilta.

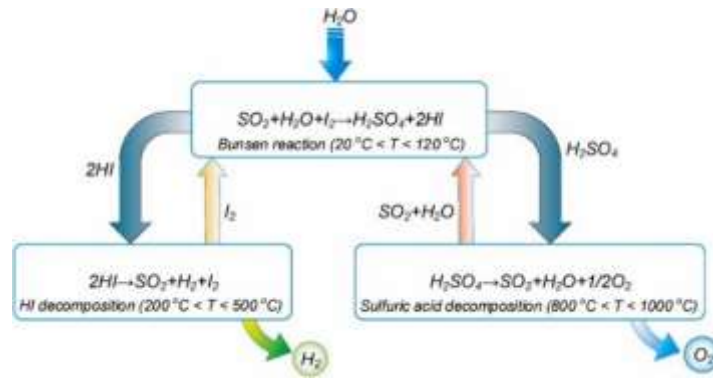
Taulukko 2. Elektrolyysilaitteiden valmistajia

Valmistaja (maa)	Teknologia
Green Hydrogen Systems (Tanska)	alkali
HydrogenPro ASA (Norja)	alkali
John Cockerill Hydrogen (Belgia)	alkali
McPhy (Ranska)	alkali
thyssenkrupp nucera (Saksa)	alkali
Cummins (Yhdysvallat)	alkali, PEM
Nel ASA (Norja)	alkali, PEM
Sunfire GmbH (Saksa)	alkali, kiinteäoksidi
Elogen (Ranska)	PEM
H-Tec Systems (Saksa)	PEM
ITM Power PLC (Iso-Britannia)	PEM
Plug Power Inc. (Yhdysvallat)	PEM
Siemens Energy AG (Saksa)	PEM
Topsoe (Tanska)	kiinteäoksidi
Enapter (Saksa)	AEM

5.2 Termokemiallinen veden pilkkominen

Terminen hajoaminen on lämmön aiheuttamaa kemiallista hajoamista. Teoreettisesti, jos vain lämmitämme tarpeeksi, voimme pilkkoa veden sen komponenteiksi vedyksi ja hapeksi (Torre, 2022). Veden terminen hajoaminen vaatii kuitenkin erittäin korkeita lämpötiloja, yleensä yli 2500 °C (Nikolaidis & Poullikas, 2017), minkä vuoksi se ei sovellu tosielämän sovelluksiin. Tämä ongelma voidaan ratkaista käyttämällä kemiallisia reagensseja ja jakamalla veden hajoaminen useampiin vaiheisiin (Torre, 2022), jolloin prosessi etenee huomattavasti alhaisemmissa käyttölämpötiloissa (Megia ja muut, 2021).

Termokemiallinen veden pilkkominen voi sisältää 2–5 vaihetta käyttölämpötiloissa 500–2000 °C (Torre, 2022). Vaiheiden määrän lisääminen yleensä alentaa veden pilkkomiseen tarvittavaa lämpötilaa. Kehittyneimpänä teknologiana termokemialliseen veden pilkkomiseen pidetään kolmivaiheista rikki–jodi (S–I) kiertoa. Teknologian TRL arvioidaan tasolle 4–5 (Pinsky ja muut, 2020; Fraile ja muut, 2016). S–I-kierron ensimmäinen vaihe on ns. Bunsen-reaktio, jossa vesi, rikkidioksidi ja jodi reagoivat muodostaen rikkihappoa (H₂SO₄) ja vetyjodidia (HI). Rikkihappo toimii kierrossa hapen ja vetyjodidi vedyn kantajana. Kierron muissa vaiheissa tapahtuu rikkihapon ja vetyjodidin hajoaminen (kuva 16). Hajoamisprosesseissa syntyvä vety ja happi otetaan talteen ja hajoamisessa syntyvät kemikaalit kierrätetään uuteen kiertoon.



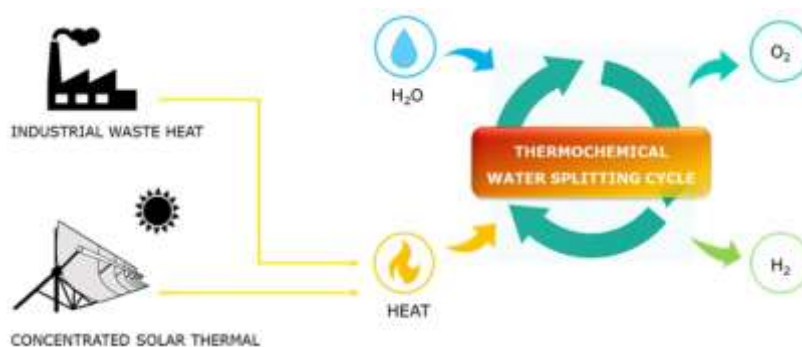
Kuva 16. Kolmivaiheinen termokemiallinen rikki–jodi sykli (Karaca ja muut, 2023)

S–I-kierron tehokkuudeksi on raportoitu 30–45 % (Nikolaidis & Poullikas, 2017; Pinsky ja muut, 2020, Li ja muut, 2022). Yli 880 °C huippulämpötiloissa yli 50 % hyötysuhteetkin ovat kuitenkin mahdollisia (Boretti, 2022). Tämä tarkoittaa, että 1 kg vetymäärän tuottamiseen tarvitaan 240–400 MJ lämpöä (+ noin 9 kg vettä).

Vaikka rikki–jodi -sykli vaatii suhteellisen korkeaa lämpötilaa, pidetään sitä lupaavimpana termokemiallisena syklinä veden pilkkomiseen (Megía ja muut, 2021). Myös alemman lämpötilan syklejä on tutkimuksen alla. Näitä ovat mm. kupari–kloori, rauta–kloori ja magnesium–kloori -syklit (Torre, 2022). Monet näistä voidaan toteuttaa myös hybridinä, jolloin termokemiallista sykliä tukee vähintään yksi sähkökemiallinen vaihe. Tämä mahdollistaa lämpötilan alentamisen entisestään, mutta lisää samalla järjestelmän monimutkaisuutta (Torre, 2022).

Monivaiheisen termokemiallisten veden pilkkomisen suurin etu on, vettä lukuun ottamatta kaikki prosessissa käytetyt kemikaalit voidaan kierrättää. Haasteena sen sijaan ovat monimutkainen reaktiokinetiikka (Karaca ja muut, 2023), hitaat vastenopeudet ja suuret reaktorikoot (Pinsky ja muut, 2020).

Jos prosessin lämpöenergian tarve tuotetaan uusiutuvista energialähteistä, saadaan vihreää vetyä (kuva 17). Termokemiallisessa veden pilkkomisessa voidaan hyödyntää myös esimerkiksi teollisuuden hukkalämpöä, mikä tarjoaa hyvät mahdollisuudet hajautettuun vedyn tuotantoon teollisuuden tai voimalaitosten läheisyydessä.

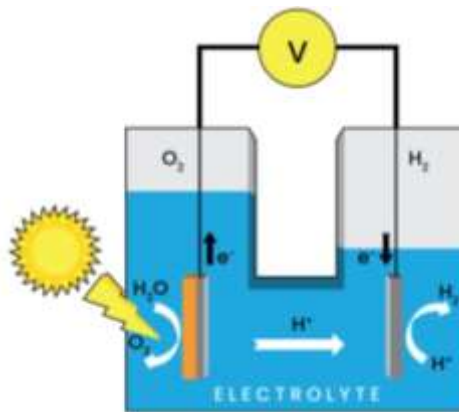


Kuva 17. Vihreän vedyn tuotanto veden termokemiallisella pilkkomisella (Torre, 2022)

5.3 Valosähkökemiallinen veden pilkkominen

Perinteinen tapa tuottaa vetyä aurinkoenergiasta koostuu kahdesta yksittäisestä prosessivaiheesta. Ensin tuotetaan sähköä aurinkokennojen avulla ja tuotettua sähköä käytetään sitten elektrolyysiprosessissa veden jakamiseksi vedyksi ja hapeksi. Valosähkökemiallinen veden pilkkominen, joka tunnetaan myös nimellä fotoelektrolyysi, yhdistää aurinkosähkön tuotannon ja elektrolyysin yhdeksi prosessiksi (Fraile ja muut, 2016), mikä eliminoi erillisen sähkögeneraattorin ja elektrolyysilaitteen tarpeen.

Kuvassa 18 on esitetty valosähkökemiallisen vedyn tuotantoyksikön peruskomponentit; auringonvaloa absorboiva elektrodi (fotoelektrodi), joka on tyypillisesti valmistettu puolijohdeesta tai päällystetty sillä, ja metallinen vastaelektrodi, upotettuna johtavaan elektrolyyttiliuokseen. Valosähkökemiallisen kennon toiminta perustuu auringonvalon kykyyn virittää puolijohdeita. Virittyneet elektronit siirtyvät puolijohdemateriaalista ulkoista piiriä pitkin vastaelektrodille. Tällöin puolijohdemateriaaliin (anodille) jää positiivisesti varautuneita elektroniaukkoja, jotka hajottavat veden vetyioneiksi ja kaasumaiseksi hapeksi. Vetyionit kulkeutuvat katodille, jossa ne muodostavat vapaiden elektronien kanssa vetymolekyyliä. (Dincer & Acar, 2015)



Kuva 18. Valosähkökemiallinen kenno (SinoVoltaics, 2023)

Valosähkökemiallisen järjestelmän suorituskyky riippuu fotoneja absorboivan materiaalin tyypistä, sen kiderakenteesta, korroosionkestävyydestä ja reaktiivisuudesta (Dincer & Acar, 2015). Puolijohdemateriaalien joukossa titaaniidioksidi (TiO_2) on yksi varhaisimmista ja laajimmin tutkituista kandidaateista korkean stabiiliuden ja alhaisten kustannusten ansiosta. Titaanioksidin haasteena kuitenkin on, että se voi absorboida vain ultraviolettivaloa (pieni osa auringon spektristä), mikä johtaa alhaiseen hyötysuhteeseen. Sen sijaan uudemmilla puolijohdeilla, kuten hematitilla ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), volframioksidilla (WO_3) ja kuparioksidilla (Cu_2O) on erinomainen näkyvän valon vaste (Chen ja muut, 2020). Kirjallisuudesta löytyvät valosähkökemiallisen vedyntuotannon hyötysuhteet vaihtelevat melko laajasti; esimerkiksi Fraile ja muut (2016) esittivät hyötysuhteen olevan vain noin 4 %, kun esim. Megía ja muut (2021), Pinsky ja muut (2020) ja Chen ja muut (2020) ovat raportoineet huomattavasti korkeampia 12–16 % hyötysuhteita.

Valosähkökemiallisen vedyn tuotannon suurimpia vahvuuksia ovat mahdollisuus monipuolistaa energiapohjaa aurinkoenergian avulla, matalan lämpötilan prosessin (20-60 °C) edut verrattuna termokemialliseen veden pilkkomiseen sekä tekniikan hyvä skaalautuvuus käytännössä kaikenlaisiin mitakaavoihin (Fraile ja muut, 2016).

Valosähkökemiallisen vedyn tuotannon TRL-tason arvioidaan olevan 2–5 (Fraile ja muut, 2016). Tekniikan kaupallistaminen edellyttää vielä huomattavia parannuksia sekä tehokkuuteen että laitteiden kestävyys. Koska puolijohdelaite upotetaan vesipitoiseen ympäristöön, korrosio ja laitteiden kestävyys aiheuttavat suuria haasteita. Lisäksi suhteellisen alhaisen hyötysuhteen vuoksi laajamittainen valosähkökemiallinen vedyntuotanto vaatisi laajoja maa-alueita ja mittavia määriä rakennusmateriaaleja tarvittavan aurinkoenergian keräämiseksi, mikä johtaa korkeisiin pääomakustannuksiin. Avaintekijöitä tämän tekniikan tulevaisuudelle ovatkin muunnostehokkuuden maksimointi ja järjestelmän jalanjäljen pienentäminen sekä uusien aktiivisten materiaalien tunnistaminen ja kehittäminen korroosionkestävyyden parantamiseksi ja järjestelmän käyttöiän pidentämiseksi. (Fraile ja muut, 2016)

5.4 Fotobiologinen veden pilkkominen

Fotobiologinen veden pilkkominen, jota kutsutaan myös biofotolyysiksi, käyttää erikoistuneita mikro-organismeja, kuten mikroleviä tai syanobakteereita, tuottamaan vetyä vedestä. Tärkeä tekijä on auringonvalo, joka on välttämätöntä prosessin etenemiseksi. Biofotolyttiset prosessit voidaan luokitella kahteen pääluokkaan: suora biofotolyysi ja epäsuora biofotolyysi (Melitos ja muut, 2021).

Suora biofotolyysi tapahtuu kahdessa perusvaiheessa: 1) vesimolekyylien pilkkominen vetyioneiksi ja hapeksi fotosynteesin kautta (kaava 11), ja 2) vedyn tuotanto tuotetuista vetyioneista mikrolevissä ja syanobakteereissa esiintyvän hydrogenaasientsyymin avulla (kaava 12) (Show ja muut, 2018).

Fotosynteesi: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ (kaava 11)

Vedyn tuotanto: $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ (kaava 12)

Fotobiologisen vedyn tuotannon etuna on, että ensisijainen syöttö on vettä ja energia on peräisin auringonvalosta, joita molempia ovat runsaasti ja edullisesti saatavilla (Show ja muut, 2018). Vaikka biofotolyysi tarjoaa merkittäviä mahdollisuuksia, kohtaa se myös valtavia haasteita. Erytinen haaste on se, että veden pilkkominen tuottaa myös happea, joka nopeasti estää vedyn tuotantoreaktion, sillä luonnollinen hydrogenaasi toimii vain anaerobisissa olosuhteissa (EERE, 2023). Kun happea syntyy jatkuvasti fotosynteesiprosessin aikana, vedyn tuotanto lopulta deaktivoituu (Aslam ja muut, 2023). Tämän vuoksi prosessi pysyy vakaana vain lyhyitä aikoja (Fraile ja muut, 2016). Happi voi olla myös turvallisuusongelma, kun se sekoittuu vedyn kanssa tietyissä pitoisuuksissa (EERE, 2023).

Toistaiseksi suoran biofotolyysin hyötysuhteet ovat hyvin alhaiset, alle 1 % (Fraile ja muut, 2016). On kuitenkin esitetty, että jopa 10–13 % hyötysuhde voitaisiin saavuttaa, jos hapen vedyntuotantoa inhiboiva vaikutus onnistuttaisiin voittamaan sekä kehittämällä aurinkoenergiaa tehokkaammin hyödyntäviä mikro-organismeja (Holladay ja muut, 2016; NREL, 2007). Nykyisessä tutkimustoiminnassa yritetäänkin tunnistaa vähemmän happiherkkiä mikro-organismeja ja/tai muuttaa fotosynteesin hapentuotannon ja hapenkulutuksen suhdetta, jolloin hapen kertyminen voitaisiin estää (Show ja muut, 2018).

Toinen strategia hapen inhibiitiovaikutuksen voittamiseksi on vety- ja happisykliä erottaminen. Epäsuorassa biofotolyysissä hapen muodostuminen erotetaan vedyntuotantovaiheesta, joten happi ei inhiboi vedyn tuotantoa (Melitos ja muut, 2021). Epäsuora biofotolyysi sisältää kaksi peräkkäistä bioreaktoria, yksi kumpaakin reaktiovaihetta varten. Ensimmäisessä reaktorissa syanobakteerit tai mikrolevät tuottavat auringonvalon läsnä ollessa fotosynteesin kautta glykogeenejä tai tärkkelystä sekä happea. Näitä varantoja (tärkkelys ja glykogeeni) käytetään sitten substraatteina vedyn tuotannossa toisessa reaktorissa. (Aslam ja muut, 2023) Tässä toisessa vaiheessa on joitain yhtäläisyyksiä luvussa 4 kuvattujen anaerobisten fermentaatioprosessien kanssa.

Epäsuoran biofotolyysin teoreettisen hyötysuhteen arvioidaan olevan noin 16 % (Pilon & Berberoğlu, 2014). Järjestelmän monimutkaisuudesta johtuen epäsuoran biofotolyysin käytännön sovellukset ovat kuitenkin olleet rajallisia (Aslam ja muut, 2023).

Fotobiologiset vedyntuotantoteknologiat ovat edelleen tutkimuksen alkuvaiheessa (TRL 1) (Fraile ja muut, 2016). Lisätutkimusta tarvitaan esimerkiksi vetyä tuottavien entsyymien toiminnan ja aineenvaihduntareittien parantamiseksi, jotta vedyn tuotantonopeutta voidaan kasvattaa (EERE, 2023).

6 Yhteenveto

Vety on tunnustettu keskeiseksi tekijäksi puhtaaseen energiaan siirtymisessä. On kuitenkin muistettava, että vedyn tuotannon kestävyys riippuu sen tuotantoreitin puhtaudesta ja sen tuotannossa käytetystä energiasta. Tällä hetkellä kehittynein ja käytetyin vedyntuotantotekniikka on hiilivetytypolttoaineiden, ensisijaisesti maakaasun, reformointi. Fossiilisten polttoaineiden reformoinnissa kuitenkin sivutuotteena vapautuu suuria määriä hiilidioksidia, mikä vaikuttaa ympäristöön. Jotta vedystä saadaan suurin hyöty puhtaana energianlähteenä, on vedyn tuotannossa käytettävä uusiutuvia raaka-aineita ja uusiutuvia energianlähteitä. Tämä vähentää myös riippuvuuttamme fossiilisista polttoaineista. Taulukossa 3 on yhteenveto tässä raportissa käsitellyistä vedyn tuotantotekniikoista sekä niiden raaka-aineista, reaktio-olosuhteista, teknologian valmiustasoista, eduista ja haitoista sekä vedynsaannoista.

Tällä hetkellä kustannustehokkain prosessi laajamittaiseen vedyntuotantoon on metaanin höyryreformointi. Maakaasustakin voidaan saada vähähiilistä vetyä kytkemällä reformointiprosessiin hiilidioksidin talteenotto ja varastointi. Myös maakaasun pyrolyysiä pidetään vähäpäästöisenä menetelmänä; prosessin aikana ei synny hiilidioksidia, koska kaikki hiili otetaan talteen kiinteässä muodossa. Näitä perinteisiä maakaasupohjaisia teknologioita voidaan soveltaa myös vedyn tuotantoon biometaanista, jolloin saadaan uusiutuvaa vihreää vetyä.

Eniten keskusteltu menetelmä vihreän vedyn tuotantoon on kuitenkin vedyn tuotanto vedestä uusiutuvaa sähköä hyödyntäen. Elektrolyysi on kehittynein tekniikka vedyn valmistamiseksi vedestä ja monia kaupallisia järjestelmiä on saatavilla pieniin ja suuriin sovelluksiin. Veden elektrolyysillä tuotetaan jo noin 4 prosenttia kaikesta maailman vedyn tuotannosta ja pelkästään Euroopassa on käynnissä lukuisia hankkeita vihreän vedyn tuottamiseksi elektrolyysillä. Elektrolyysitekniikoista alkali-elektrolyysi on vakiintunein ja kypsä, kun taas protoninvaihtomembraanielektrolyysiä pidetään usein joustavimpana ja sopivimpana teknologiana ajoittaisiin energianlähteisiin liittyvään dynaamiseen toimintaan. Kiinteäoksidielektrolyysitekniologia on vielä kehitysvaiheessa, mutta lähestyy nopeasti kaupallistamista. Anioninvaihtomembraanielektrolyysi on myös aikaisessa kehitysvaiheessa: niitä valmistetaan, mutta toistaiseksi vielä hyvin pienessä mittakaavassa. Tulevaisuudessa vettä voidaan jakaa vedyksi ja hapeksi myös auringosta saatavan valo- tai lämpöenergian avulla termokemiallisilla, valosähkökemiallisilla ja fotobiologisilla menetelmillä.

Vedyn tuotanto biomassoista voi myös olla houkutteleva vaihtoehto tapauksissa, joissa biomassaa on paikallisesti runsaasti saatavilla. Biomassan osalta pyrolyysi- ja kaasutustekniikoilla on korkeimmat teknologialuokitukset. Lisäksi tutkimuksen alla on menetelmiä biomassojen muuntamiseksi vedyksi erilaisten mikro-organismien avulla. Vaikka biologiset biomassaprosessit ovat vasta tutkimus- ja kehitysvaiheessa ja pilottidemonstraatioita tehdään, saattaa niillä olla potentiaalia kestäväan vedyn tuotantoon pitkällä aikavälillä. Näiden prosessien tärkein etu on miedot olosuhteet. Niiden käyttöä kuitenkin rajoittavat hidas muunt nopeus ja alhainen vedynsaanto, joten paljon tutkimus- ja kehitystyötä on vielä tehtävä ennen kuin niitä voidaan pitää houkuttelevina kaupallisesta näkökulmasta. Lisäksi vedyn tuotanto vakiintuneen anaerobisen mädätysprosessin kautta yhdistettynä raakabiokaasun CO₂-reformointiin on viime aikoina herättänyt kasvavaa kiinnostusta. Tekniikan kaupallistaminen kuitenkin vaatii vielä lisätutkimusta muun muassa kestävämpien katalyyttien löytämiseksi.

Vaikka vaihtoehtoisten vedyntuotantomenetelmien kehittämisessä on edistytty merkittävästi, tarvitaan yhä teknistä kehitystä ja kustannussäästöjä, jotta ne voisivat kilpailla perinteisten reformointitekniologioiden kanssa laajamittaisessa vedyntuotannossa. Pienemmän mittakaavan vedyntuotannossa hajautetuissa laitoksissa vaihtoehtoiset tekniikat voivat kuitenkin olla kustannuskilpailukykyisiä.

Taulukko 3. Yhteenveto vedyntuotantoteknologioista

Prosessi	Syötteet	Reaktio-olosuhteet	Teknologian kypsyyys	Edut	Haasteet	Vedynsaanto
Höyryreformointi	CH ₄ + H ₂ O + lämpö	800–950°C, 3–25 bar	TRL 9/ kaupallinen	Kehittynein tekniikka, olemassa oleva teollinen muotoilu, kallista happilähdettä ei tarvita	Korkeat CO ₂ -päästöt, korkea käyttölämpötila ja suuri energian tarve, katalyyttien regeneroinnin tarve	0,29–0,35 kg H ₂ /kg CH ₄
Osittaishapetus	CH ₄ + O ₂	700–1000°C (katalyyttinen), 1300–1500 °C (terminen) 30-80 bar	TRL 9/ kaupallinen	Todennettu tekniikka, olemassa oleva teollinen muotoilu	Korkea hapen hinta, vaikea prosessin hallinta, paikallisen ylikuumenemisen (eksoterminen reaktio) ja katalyytin deaktivoitumisen riski	0,25–0,31 kg H ₂ /kg CH ₄
Autoterminen reformointi	CH ₄ + H ₂ O + O ₂	850–1500°C, 100 bar	TRL 9/ kaupallinen	Olemassa oleva teollinen muotoilu, höyryreformointia parempi energiatehokkuus, helpompi reaktorin lämpötilan hallinta verrattuna osittaishapetukseen	Rajallinen kaupallinen kokemus	0,25–0,31 kg H ₂ /kg CH ₄
Metaani-pyrolyysi	CH ₄ + lämpö	700–800°C (katalyyttinen), normaalipaine	TRL 7/ pilottivaiheessa	Hiili otetaan talteen kiinteässä muodossa (alhaiset päästöt), yksivaiheinen prosessi (ei tarvita WGS- tai CO ₂ -erotusvaiheita)	Laajamittainen vedyn tuotanto on vielä alkuvaiheessa, korkea käyttölämpötila, katalyyttien regenerointitarve	0,24 kg H ₂ /kg CH ₄
Biomassan pyrolyysi	Biomassa + lämpö	500–800 °C 1–5 bar	TRL 7/ pilottivaiheessa	CO ₂ -neutraali, olemassa oleva teollinen suunnittelu, metsätähteiden ja teollisuusjätteiden kierrätys, monipuolinen biomassan muuntaminen (kaasu, bioöljy, biohiili)	Tervan muodostuminen, vaihteleva H ₂ -pitoisuus raaka-aineen epäpuhtauksista johtuen, katalyytin regeneroinnin tarve, raaka-aineen esikäsittelytarve	0,1 kg H ₂ /kg biomassaa
Biomassan kaasutus	Biomassa + H ₂ O + lämpö	700–1200 °C 1–5 bar	TRL 7/ pilottivaiheessa	CO ₂ -neutraali, olemassa oleva teollinen suunnittelu, metsätähteiden ja teollisuusjätteiden kierrätys, hyvä biomassan muunnostehokkuus, edullinen raaka-aine	Vaihteleva H ₂ -pitoisuus biomassan koostumuksen vaihteluista johtuen, tervan muodostuminen, katalyyttien regeneroinnin tarve, raaka-aineen esikäsittelytarve	0,04–0,14 kg H ₂ /kg biomassaa
Ylikriittinen vesikaasutus SCWG	Biomassa + H ₂ O	600–700 °C, 250–400 bar	TRL 4-5/ lab/validointi vaiheessa	CO ₂ -neutraali, soveltuu erittäin kosteille biomassoille, ei vaadi kallista kuivausprosessia, halpa raaka-aine, yksivaiheinen prosessi, alhainen tervan muodostus	Korkea paine ja korkea energiankulutus, korkeat pääomakustannukset, erilaisten biomassaraaka-aineiden käytön tuntemuksen puute, korrosio	0,1–11 m-%
Pimeäfermentaatio	Biomassa	30–60 °C, normaalipaine	TRL 5/ validointi/ pilottivaiheessa	CO ₂ -neutraali, useita soveltuvia syötteitä, edistää jätteiden kierrätystä, miedot käyttöolosuhteet, yksinkertainen reaktoritekniikka	Matala vedynsaanto ja tuotantonopeus, suuri reaktorilavuus, suuri määrä sivutuotteita, raaka-aineen esikäsittelytarve	0,004–0,044 kg H ₂ /kg biomassaa
Valofermentaatio	Biomassa + aurin-gonvalo	30–35 °C, normaalipaine	TRL 4/ tutkimus/ lab- vaiheessa	CO ₂ -neutraali, useita soveltuvia syötteitä, edistää jätteiden kierrätystä, miedot käyttöolosuhteet	Alhainen vedynsaanto ja tuotantonopeus, epävakaa tuotanto (etenee vain valon läsnä ollessa), alhainen aurinkoenergian muunnostehokkuus, suuri pinta-alan tarve, raaka-aineen esikäsittelytarve	0,009–0,049 kg H ₂ /kg biomassaa

Prosessi	Syötteet	Reaktio-olosuhteet	Teknologian kypsyy	Edut	Haasteet	Vedynsaanto
Anaerobinen mädätys (AD) + biokaasun CO ₂ -reformointi (DMR)	Biomassa	AD: 35–45°C, normaalipaine DMR: 800–1000°C, normaalipaine	AD: TRL 9/ kaupallinen DMR: TRL 4–6/ tutkimus- /demonst- raatiovai- heessa	CO ₂ negatiivinen, sekä CH ₄ että CO ₂ ovat saatavilla yhdestä lähteestä, useita soveltuvia syötteitä, edistää jätteiden kierrätystä	DMR:n korkea lämpötila ja energiankulutus, mahdollinen CH ₄ /CO ₂ -suhteen säätötarve, katalyytin sint-raantuminen ja kokaantumisen, biomassan koostumuksen ja saatavuuteen liittyvä vaihtelu	esim. lehmän lannan osalta 0,0013 kg H ₂ /kg lantaa
Alkali-elektrolyysi	H ₂ O + sähkö	60–90 °C, 10–30 bar	TRL 9/ kaupallinen	Uusiutuvaa sähkö käytettäessä CO ₂ -neutraali, todennettu tekniikka, runsas ja edullinen raaka-aine (vesi), ainoa sivutuote on happi, erittäin skaalautuva, pitkä käyttöikä, epäjalot materiaalit soveltuvat (vrt. PEM)	Alhaiset virrantiheydet, rajoitettu kuormitusalue, hidas vaste dynaamisessa toiminnassa	Kennosto: 0,63–0,71 kWh H ₂ /kWh _{el} . Järjestelmä: 0,51–0,60 kWh H ₂ /kWh _{el} .
PEM elektrolyysi	H ₂ O + sähkö	50–80 °C, 20–50 bar	TRL 8–9/ kaupallinen	Uusiutuvaa sähkö käytettäessä CO ₂ -neutraali, runsas ja edullinen raaka-aine, ainoa sivutuote on happi, korkea virrantiheys, kompakti rakenne, korkea vedyn puhdistus, nopea vaste dynaamisessa toiminnassa, vähäinen huoltotarve	Korkeat komponenttien kustannukset, kalliit katalyytit, hapan ympäristö, alkalielektrolyysiin verrattuna lyhyempi käyttöikä ja pienemmät järjestelmäkoot	Kennosto: 0,60–0,68 kWh H ₂ /kWh _{el} . Järjestelmä: 0,46–0,60 kWh H ₂ /kWh _{el} .
Kiinteä-oksidi-elektrolyysi	H ₂ O + sähkö + lämpö	700–900 °C, 1–15 bar	TRL 6–7/ demonstraatiovaiheessa	Uusiutuvaa sähkö käytettäessä CO ₂ -neutraali, runsas ja edullinen raaka-aine, ainoa sivutuote on happi, korkea konversiohyötysuhde, epäjalot materiaalit soveltuvat, mahdollisuus hyödyntää jätelämmön lähteitä	Kookas järjestelmä, suuri lämpöenergian tarve, alhainen kestävyys (keramiin haurastuminen), tiivisteongelmat, pienet moduulikoot, pitkä käynnistysaika, hidas vasteaika (vrt. PEM)	Kennosto: 0,9–1,0 kWh H ₂ /kWh _{el} . Järjestelmä: 0,70–0,89 kWh H ₂ /kWh _{el} .
Veden termolyysi	H ₂ O + lämpö	800–1000°C	TRL 4–5/ tutkimus-/ validointi- vaiheessa	Lämpöenergian käyttö eri lähteistä, mukaan lukien aurinko, vähäiset ympäristövaikutukset, ei tarvetta katalyyteille, prosessissa käytetyt kemikaalit voidaan kierrättää, korkea lämpötehokkuus	Korkeat lämpötilavaatimukset, monimutkainen reaktiokinetiikka, hitaat vasteajat, suuret reaktori- koot, syövyttävien kemikaalien käsittelyn haasteet	Hyötysuhde 30–50 % (1 kg H ₂ tuottamiseksi tarvitaan 240–400 MJ lämpöä)
Foto-elektrolyysi	H ₂ O + auringon- valo	20–60 °C	TRL 2–5/ tutkimus- vaiheessa	Päästötön, mahdollisuus monipuolistaa energiaphajaa ilmaisen ja käytännössä ehtymättömän aurinkoenergian avulla, runsas ja edullinen raaka-aine, alhainen käyttölämpötila ja paine	Alhainen konversiotehokkuus, vaati laajoja maa-alueita ja suuria määriä rakennusmateriaaleja, korrosio ja laitteiden kestävyysongelmat	Hyötysuhde 4–16 %
Biofotolyysi	H ₂ O + auringon- valo + mikro- levät	Normaali- lämpötila ja -paine	TRL 1	Ympäristöystävällinen, miedot reaktio-olosuhteet, edullinen ja laajalti saatavilla oleva reagenssi	Hapen inhibiatiovaikutus, alhaiset vedynsaannot, suuri reaktorin tilavuus, suuri pinta-ala maksimaalisen valon keräämiseen, alhainen teknologian kypsyy	Hyötysuhde 1 %

Lyhenteet

AEL	alkalielektrolyysi
AEM	anioninvaihtomembraanielektrolyysi
ATR	autoterminen reformointi
CCS	hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
CCUS	hiilidioksidin talteenotto, käyttö ja varastointi
CPOX	katalyyttinen osittaishapetus
DMR	metaanin CO ₂ -reformointi, kutsutaan myös kuivareformoinniksi (dry methane reforming)
KOH	kaliumhydroksidi
PEM	protoninvaihtomembraanielektrolyysi
PFSA	perfluorosulfonihappo
POX	osittaishapetus
PSA	painevaihteluadsorptio
SCWG	ylikriittinen vesikaasutus
SMR	metaanin höyryreformointi
SOEL	kiinteäoksidielektrolyysi
TRL	teknologisen valmiuden taso
WGSR	vesikaasun siirtoreaktori
YSZ	yttria-stabiloitu zirkoniumoksidi

Lähteet

Abdalla, A.M., Hossain, S., Nisfindy, O.B., Azad, A.T., Dawood, M., Azad, A.K. (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 602–627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>

Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., Khalilpour, K.R. (2020). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>

Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., Watson, I. (2018). Biomass Conversion Technologies. In: P. Thornley, P. Adams (Eds.), *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems* (pp. 107–139). Academic Press. ISBN 9780081010365

Air Liquide (2020). *Air Liquide to continue operating HyBalance after the low-carbon hydrogen production facility has successfully completed its pilot phase*. 30 November, 2020. Noudettu 2.8.2023 osoitteesta <https://hydrogennews.airliquide.com/air-liquide-continue-operating-hybalance-after-low-carbon-hydrogen-production-facility-has>

Alchemr (2023). Technology. Noudettu 4.8.2023 osoitteesta <https://alchemr.com/technology/>

Alvarez-Galvan, C., Melian, M., Ruiz-Matas, L., Eslava, J.L., Navarro, R.M., Ahmadi, M., et al. (2019) Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Nickel-Based Catalysts: Influence of Support Type, Addition of Rhodium, and Preparation Method. *Front. Chem.* 7:104. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00104>

Antonini, C., Treyer, K., Streb, A., van der Spek, M., Bauer, C., Mazzotti, M. (2020). Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage – A techno-environmental analysis. *Sustainable Energy Fuels*, 4, 2967–2986. <https://doi.org/10.1039/D0SE00222D>

Anwar, S., Khan, F., Zhang, Y., Djire, A. (2021). Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(63), 32284–32317. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.191>

Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M. (2018). Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 696–719. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>

Aslam, A., Bahadar, A., Liaquat, R., Muddasar, M. (2023). Recent advances in biological hydrogen production from algal biomass: A comprehensive review. *Fuel*, 350, 128816. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128816>

Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N. (2009). Fuels – Hydrogen production. Autothermal Reforming. In: J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 238–248). Elsevier. ISBN 9780444527455. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00296-3>

AuroraHydrogen (2021). What is Turquoise Hydrogen? Aurora Hydrogen Inc. <https://aurorahydrogen.com/f/what-is-turquoise-hydrogen>

- Aziz, M., Darmawan, A., Juangsa, F.B. (2021). Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(68), 33756–33781. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.189>
- Balaji, R.K., Rajan, K.P., Ragula, U.B.R. (2020). Modeling & optimization of renewable hydrogen production from biomass via anaerobic digestion & dry reformation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(36), 18226–18240. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.209>
- Bastidas-Oyanedel, J.R., Bonk, F., Thomsen, M.H., & Schmidt, J.E. (2015). Dark fermentation bio-refinery in the present and future (bio)chemical industry. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(3), 473–498. <https://doi.org/10.1007/S11157-015-9369-3>
- Baeyens, J., Zhang, H., Nie, J., Appels, L., Dewil, R. et al. (2020). Reviewing the potential of bio-hydrogen production by fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 110023. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110023>
- Binder, M., Kraussler, M., Kuba, M., Luisser, M. (2018). *Hydrogen from biomass gasification*. IEA Bioenergy: Task 33: December 2018. https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2019/01/Wasserstoffstudie_IEA-final.pdf
- Boretti, A. (2022). Which thermochemical water-splitting cycle is more suitable for high-temperature concentrated solar energy? *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(47), 20462–20474. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.159>
- Brauns, J.; Turek, T. (2020). Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review. *Processes*, 8, 248. <https://doi.org/10.3390/pr8020248>
- Broadleaf (2021). The colour of hydrogen. <https://broadleaf.com.au/resource-material/the-colour-of-hydrogen/>
- Brynolf, S., Taljegard, M., Grahn, M., Hansson, J. (2018). Electrofuels for the transport sector: A review of production costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, Part 2, 1887–1905. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.288>
- Bundhoo, M.A.Z., Mohee, R., Hassan, M.A. (2015). Effects of pre-treatment technologies on dark fermentative biohydrogen production: A review. *Journal of Environmental Management*, 157, 20–48. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.006>
- Buttler, A.; Spliethoff, H. (2018). Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(3), 2440–2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>
- Caloric (2023). Caloric GmbH *Carbon Monoxide Generation Plants and Production Technologies*. Noudettu 2.6.2023 osoitteesta <https://www.caloric.com/en/product/carbon-monoxide-generation-plants/>
- van Cappellen, L., Croezen, H., Rooijers, F. (2018). *Feasibility study into blue hydrogen*. Technical, economic & sustainability analysis. CE Delft, July 2018. https://cedelft.eu/wp-content/uploads/sites/2/2021/04/CE_Delft_9901_Feasibility_study_into_blue_hydrogen_DEF_bak.pdf

Castello, D. (2013). *Supercritical Water Gasification of Biomass*. Doctoral thesis in Environmental Engineering, Department of Civil, Environmental and Mechanical Engineering, University of Trento. http://eprints-phd.biblio.unitn.it/965/1/Thesis_deposit.pdf

CCUS SET-Plan (2020). *Key enablers and hurdles impacting CCUS deployment with an assessment of current activities to address these issues*. November 2020. https://www.ccus-setplan.eu/wp-content/uploads/2021/03/CCUS_SET-Plan_Key-enablers-and-hurdles-for-CCUS-deployment_11.2020.pdf

Chen, S., Huang, D., Xu, P., Xue, W., Lei, L., Cheng, M. et al. (2020). Semiconductor-based photocatalysts for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting: will we stop with photocorrosion? *J. Mater. Chem. A*, 8, 2286–2322. <https://doi.org/10.1039/C9TA12799B>

Corella, J., Aznar, M.P., Caballero, M.A., Molina, G., Toledo, J.M. (2008). 140gH₂/kg biomass d.a.f. by a CO-shift reactor downstream from a FB biomass gasifier and a catalytic steam reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(7), 1820–1826. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.003>

Correa, C.R., Kruse, A. (2018). Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 133(2), 573–590. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.019>

Couto, N., Rouboa, A., Silva, V., Monteiro, E., Bouziane, K. (2013). Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas. *Energy Procedia*, 36, 596–606. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.068>

Dincer, I., Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094–11111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>

Dincer, I., & Acar, C. (2017). Innovation in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 22, 14843–14864. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.107>

EC (2023). *Hydrogen*. European Commission. https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-systems-integration/hydrogen_en#renewable-hydrogen

EERE (2023). Sustainable transportation. Hydrogen & Fuel Cells. Hydrogen Production. Hydrogen production processes. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>

Enapter (2023). Development of megawatt-scale AEM Electrolysers. Noudettu 4.8.2023 osoitteesta <https://www.enapter.com/application/development-of-megawatt-scale-aem-electrolysers#48058>

ETIP (2021). *Renewable Hydrogen Production from Biomass*. ETIP Bioenergy. European Technology and Innovation Platform. https://www.etipbioenergy.eu/images/Renewable_Hydrogen_Production_from_Biomass.pdf

Everfuel (2023). *Everfuel is leading the flagship project, HySynergy, in establishing a 20 MW PtX facility*. Noudettu 1.8.2023 osoitteesta <https://www.everfuel.com/projects/hysynergy/>

- Fraile, D., Altmann, M., Barth, F., Pschorr-Schoberer, E., Albrecht, U. (2016). *Study on hydrogen from renewable resources in the EU – Final report*, Publications Office, 2016. <https://data.europa.eu/doi/10.2843/28276>
- GA (1997). *Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass*. Technical progress report 3264901 N/C, December 1997. General Atomics. https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc709867/m2/1/high_res_d/674646.pdf
- Giovannini, S. (2020). 50 shades of (grey and blue and green) hydrogen. EnergyCities. November 13, 2020. <https://energy-cities.eu/50-shades-of-grey-and-blue-and-green-hydrogen/>
- de Groot, M.T., Kraakman, J., Barros, R.L.G. (2022). Optimal operating parameters for advanced alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(82), 34773–34783. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.075>
- Hajizadeh, A., Mohamadi-Baghmolaei, M., Saady, N.M.C., Zendejboudi, S. (2022). Hydrogen production from biomass through integration of anaerobic digestion and biogas dry reforming. *Applied Energy*, 309, 118442. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118442>
- Hitam, C.N.C., Jalil, A.A. (2020). A review on biohydrogen production through photo-fermentation of lignocellulosic biomass. *Biomass Conv. Bioref.* <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01140-y>
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139, 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>
- Hosseini, S.E. & Wahid, M.A. (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>
- Hybrit (2023). *Fossil-free steel – a joint opportunity!* Noudettu 1.8.2023 osoitteesta <https://www.hybritdevelopment.se/en/>
- Hycamite (2021). Articles. *Slow down climate change with zero-emission hydrogen from methane*. Hycamite TCD Technologies Oy, 15.4.2021. <https://hycamite.com/articles/slow-down-climate-change-with-zero-emission-hydrogen-from-methane>
- Hydrogen Insight (2022). *Cheaper hydrogen? US start-up demonstrates iridium-free PEM stack that will 'nearly halve' cost of electrolyzers*. 12 December 2022. Noudettu 1.8.2023 osoitteesta <https://www.hydrogeninsight.com/innovation/cheaper-hydrogen-us-start-up-demonstrates-iridium-free-pem-stack-that-will-nearly-halve-cost-of-electrolyzers/2-1-1371240>
- Hydrogen Insight (2023). *Simpler regulatory ride? Plug Power plans three green hydrogen plants in Finland totalling 2.2GW*. 31 May 2023. Noudettu 2.8.2023 osoitteesta <https://www.hydrogeninsight.com/production/simpler-regulatory-ride-plug-power-plans-three-green-hydrogen-plants-in-finland-totalling-2-2gw/2-1-1458517>
- IEA (2015). *Technology Roadmap. Hydrogen and Fuel Cells*. International Energy Agency. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/e669e0b6-148c-4d5c-816b-a7661301fa96/Technology-RoadmapHydrogenandFuelCells.pdf>

- IEA (2019). *Future of hydrogen*. International Energy Agency. https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf
- IRENA (2020). *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN: 978-92-9260-295-6. <https://www.irena.org/publications/2020/Dec/Green-hydrogen-cost-reduction>
- Izquierdo, U., Barrio, V.L., Requies, J., Cambra, J.F., Güemez, M.P., Arias, P.L. (2013). Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(18), 7623–7631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.107>
- Kalai, D.Y., Stangeland, K., Jin, Y., Tucho, W.M., Yu, Z. (2018). Biogas dry reforming for syngas production on La promoted hydrotalcite-derived Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19438–19450. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.181>
- Karaca, A.E., Qureshy, A.M., Dincer, I. (2023). An overview and critical assessment of thermochemical hydrogen production methods. *Journal of Cleaner Production*, 385,135706. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135706>
- Karlbrink, M. (2015). An Evaluation of the Performance of the GoBiGas Gasification Process. Master's Thesis within the Sustainable Energy Systems programme, Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden. <https://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/221991/221991.pdf>
- Kopp, M., Coleman, D., Stiller, C., Scheffer, K., Aichinger, J., Scheppat, B. (2017). Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13311–13320. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.145>
- Kumar, S.S., Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
- Laurikko, J., Ihonen, J., Kiviaho, J., Himanen, O., Weiss, R., Saarinen, V., Kärki, J., Hurskainen, J. (2020). National hydrogen roadmap for Finland. Business Finland, Helsinki. ISBN 978-952-457-657-4.
- Lepage, T., Kammoun, M., Schmetz, Q., Richel, A. (2021). Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*, 144,105920. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920>
- Li, X., Sun, X., Song, Q., Yang, Z., Wang, H., Duan, Y. (2022). A critical review on integrated system design of solar thermochemical water-splitting cycle for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(79), 33619–33642. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.249>
- Linde (2023). Linde Engineering. *Technologies that Do More with Less*. Noudettu 2.6.2023 osoitteesta <https://www.linde-engineering.com/en/about-linde-engineering/success-stories/technologies-more-with-less.html>

- Lopez, G., Santamaria, L., Lemonidou, A., Zhang, S., Wu, C. et al. (2020). Hydrogen generation from biomass by pyrolysis. *Nat Rev Methods Primers*, 2(20). <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00097-8>
- Łukajtis, R., Hołowacz, I., Kucharska, K., Glinka, M., Rybarczyk, P., et al. (2018). Hydrogen production from biomass using dark fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 665–694. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.043>
- Lüke, L., Zschocke, A. (2020), Alkaline Water Electrolysis: Efficient Bridge to CO₂-Emission-Free Economy. *Chemie Ingenieur Technik*, 92, 70–73. <https://doi.org/10.1002/cite.201900110>
- Makaryan, I.A., Salgansky, E.A., Arutyunov, V.S., Sedov, I.V. (2023). Non-Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbon Gases to Syngas and Hydrogen: A Systematic Review. *Energies*, 16, 2916. <https://doi.org/10.3390/en16062916>
- Martino, M., Ruocco, C., Meloni, E., Pullumbi, P., Palma, V. (2021). Main Hydrogen Production Processes: An Overview. *Catalysts*, 11, 547. <https://doi.org/10.3390/catal11050547>
- Mauthner, K; Malkamäki, M. (2022). *Thermo-catalytic hydrocarbon decomposition technologies for hydrogen production*. DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., October 2022. https://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2022/10/ewp_kompakt_pyrolyse_english_web.pdf
- de Medeiros, F.G.M., Lopes, F.W.B., Rego de Vasconcelos, B. (2022). Prospects and Technical Challenges in Hydrogen Production through Dry Reforming of Methane. *Catalysts*, 12, 363. <https://doi.org/10.3390/catal12040363>
- Megía, P.J., Vizcaíno, A.J., Calles, J.A., Carrero, A. (2021). Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. *Energy & Fuels*, 35(20), 16403–16415. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02501>
- Melitos, G., Voukopoulos, X., Zabaniotou, A. (2021). Waste to Sustainable Biohydrogen Production Via Photo-Fermentation and Biophotolysis – A Systematic Review. *Renew. Energy Environ. Sustain.*, 6, 45. <https://doi.org/10.1051/rees/2021047>
- Mortensen, P. M., & Dybkjær, I. (2015). Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas. *Petrovietnam Journal*, 10, 56 - 61. <https://tapchidaukhi.com/index.php/TCDK/article/view/849>
- Motola, V., Scarlat, N., Hurtig, O., Buffi, M., Georgakaki, A., et al. (2022). *Clean Energy Technology Observatory: Bioenergy in the European Union – 2022 Status Report on Technology Development, Trends, Value Chains and Markets*. Publications Office of the European Union, Luxembourg. JRC130730. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC130730>
- Myöhänen, K., Palonen, J., Hyppänen, T. (2018). Modelling of indirect steam gasification in circulating fluidized bed reactors. *Fuel Processing Technology*, 171, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.006>
- Nikolaidis, P., Poullikas, A., 2017. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>

NREL (2007). *Photobiological Production of Hydrogen*. National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov/docs/fy08osti/42285.pdf>

OIES (2022). Cost-competitive green hydrogen: how to lower the cost of electrolyzers? The Oxford Institute for Energy Studies. OIES Paper: EL 47. January 2022. <https://www.oxfordenergy.org/wpcms/wp-content/uploads/2022/01/Cost-competitive-green-hydrogen-how-to-lower-the-cost-of-electrolyzers-EL47.pdf>

Oni, A.O., Anaya, K., Giwa, T., Di Lullo, G, Kumar, A. (2022). Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions. *Energy Conversion and Management*, 254, 115245. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115245>

Pandey, B.; Prajapati, Y.K.; Sheth, P.N. (2019). Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 25384–25415. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.031>

Parthasarathy, P., Narayanan, K.S. (2014). Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. *Renewable Energy*, 66, 570–579. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.025>

Pilon, L., Berberoğlu, H. (2014). Photobiological Hydrogen Production. In Sherif, S.S., Goswami, D.Y., Stefanakos, E.K., Steinfeld, A. (Eds.), *Handbook of Hydrogen Energy* (pp. 369–418). CRC Press. ISBN 9780429147401

Pinsky, R., Sabharwall, P., Hartvigsen, J., O'Brien, J. (2020). Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems. *Progress in Nuclear Energy*, 123, 103317. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103317>

Ringsgwandl, L.M., Schaffert, J., Brücken, N., Albus, R., Görner, K. (2022). Current Legislative Framework for Green Hydrogen Production by Electrolysis Plants in Germany. *Energies*, 15(5):1786. <https://doi.org/10.3390/en15051786>

Risbud, M., Kaur, G., Dhawale, D.S., Zhu, H., Haque, N., Giddey, S. (2023). Electrolyzer technologies for hydrogen economy. Ed(s): Scipioni, A., Manzardo, A., Ren, J. *Hydrogen Economy* (2nd Edition), Academic Press, pp. 459-485, ISBN 9780323995146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99514-6.00003-0>

Rodríguez, J.; Amores, E. (2020). CFD Modeling and Experimental Validation of an Alkaline Water Electrolysis Cell for Hydrogen Production. *Processes* 2020, 8, 1634. <https://doi.org/10.3390/pr8121634>

Sánchez-Bastardo, N., Schlögl, R., Ruland, H. (2021). Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (32), 11855–11881. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679>

Santamaria, L.; Lopez, G.; Fernandez, E.; Cortazar, M., Arregi, A. et al. (2021). Progress on Catalyst Development for the Steam Reforming of Biomass and Waste Plastics Pyrolysis Volatiles: A Review. *Energy Fuels*, 35(21), 17051–17084. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01666>

Schneider, S., Bajohr, S., Graf, F. and Kolb, T. (2020). State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. *ChemBioEng Reviews*, 7, 150–158. <https://doi.org/10.1002/cben.202000014>

Schreiber, A., Peschel, A., Hentschel, B., Zapp, P. (2020) Life Cycle Assessment of Power-to-Syn-gas: Comparing High Temperature Co-Electrolysis and Steam Methane Reforming. *Front. Energy Res.* 8, 533850. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.533850>

Show, K-Y., Yan, Y., Ling, M., Ye, G., Li, T., Lee, D-J. (2018). Hydrogen production from algal bio-mass – Advances, challenges and prospects. *Bioresource Technology*, 257, 290– 300. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.105>

SinoVoltaics (2023). Solar cells. Photoelectrochemical Cell. <https://sinovoltaics.com/learning-center/solar-cells/photoelectrochemical-cell/>

Sood, S., Prakash, O., Boukerdja, M., Dieulot, J.-Y., Ould-Bouamama, B., Bressel, M., Gehin, A.-L. (2020). Generic Dynamical Model of PEM Electrolyser under Intermittent Sources. *Energies*, 13, 6556. <https://doi.org/10.3390/en13246556>

Sunfire (2023). *Project "MultiPLHY": world's largest high-temperature electrolyzer from Sunfire successfully installed*. April 11, 2023. Noudettu 3.8.2023 osoitteesta <https://www.sunfire.de/en/news/detail/renewable-hydrogen-project-multiplhy-worlds-largest-high-temperature-electrolyzer-from-sunfire-successfully-installed>

Szul, M., Glód, K., Iluk, T. (2021). Influence of pressure and CO₂ in fluidized bed gasification of waste biomasses. *Biomass Conv. Bioref.*, 11, 69–81. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00840-9>

Tenhumberg, N.; Büker, K. (2020). Ecological and Economic Evaluation of Hydrogen Production by Different Water Electrolysis Technologies. *Chemie IngenieurTechnik*, 92(10), 1586–1595. <https://doi.org/10.1002/cite.202000090>

Topsoe (2023). *Topsoe celebrates milestone in construction of world's first industrial scale SOEC electrolyzer facility*. May 1, 2023. Noudettu 3.8.2023 osoitteesta <https://www.topsoe.com/press-releases/topsoe-celebrates-milestone-in-construction-of-worlds-first-industrial-scale-soec-electrolyzer-facility>

Torre, F. (2022). CIC EnergiGUNE. Media Center. *Thermochemical water splitting cycles: a promising technology to turn sunlight and waste heat into green hydrogen*. 4th October, 2022. <https://cicenergigune.com/en/blog/twsc-thermochemical-water-splitting-cycles-promising-technology-turn-sunlight-and-waste-heat-green-hydrogen>

Ursua, A., Gandia, L.M., Sanchis, P. (2012). Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410–426, Feb. 2012. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>

Vincent, I., Bessarabov, B. (2018). Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, Part 2, 1690-1704. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>

Walden, J. (2022). *Blue Hydrogen Production – Technology Review*. <https://www.nstauthority.co.uk/media/8605/blue-hydrogen-technology-review.pdf>

Wang, T., Cao, X., Jiao, L. (2022). PEM water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects. *Carb Neutrality*, 1, 21. <https://doi.org/10.1007/s43979-022-00022-8>

Woikoski (2021). Woikoski yhteistyöhön Neovoltin kanssa. 09.10.2021. Haettu 16.1.2024 osoitteesta <https://www.woikoski.fi/woikoski/uutiset-ja-tapahtumat/woikoski-yhteistyohon-neovoltin-kanssa.html>

Yodwong, B., Guilbert, D., Phattanasak, M., Kaewmanee, W., Hinaje, M., Vitale, G. (2020). AC-DC Converters for Electrolyzer Applications: State of the Art and Future Challenges. *Electronics*, 9(6), 912. <https://doi.org/10.3390/electronics9060912>

Zhang, Q., Zhu, S., Zhang, Z., Zhang, H., Xia, C. (2021). Enhancement strategies for photo-fermentative biohydrogen production: A review. *Bioresource Technology*, 340, 125601. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125601>

Zhao, X., Joseph, B., Kuhn, J., Ozcan, S. (2020). Biogas Reforming to Syngas: A Review. *iScience*, 23(5), 101082. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101082>



**European unionin
osarahoittama**



ETELÄ-POHJANMAAN LIITTO
Regional Council of South Ostrobothnia

