

Vetytalouden tulevaisuus

LuK -tutkielma
Turun yliopisto
Bioteknologian laitos
Biokemian tutkinto-ohjelma
Jenni Majuri
5/2024

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

Turun yliopisto

LuK -tutkielma

Oppiaine: Biokemia

Tekijä: Jenni Majuri

Otsikko: Biovedyn tulevaisuus

Ohjaaja: Esa Tyystjärvi

Sivumäärä: 25 sivua

Päivämäärä: 28.05.2024

Tiivistelmä

Energiakulutuksen kasvu, ilmastonmuutos ja fossiilisten polttoaineiden ehtyminen ovat johtaneet tutkimustyöhön, jossa pyritään löytämään vaihtoehtoisia polttoaineita, joilla pystyttäisiin täyttämään energiakysynnän vaatimukset tulevaisuudessa mahdollisimman vähäisillä ympäristövaikutuksilla. Vedyn on todettu olevan potentiaalinen ja ympäristöystävällinen uusiutuvan energian energiankantaja (engl. energy carrier) sähkön ja akkuteknologian rinnalle. Vedyn valmistukseen, käyttöön ja varastointiin liittyy kuitenkin tuotannollisia, teknisiä ja taloudellisia haasteita.

Vedyn perinteinen tuotanto höyryreformoimalla tuottaa hiilidioksidia, joka edistää ilmastomuutosta. Kestävän ja ympäristöystävällisen vety- ja energiatalouden kannalta olisi tärkeää keskittyä päästöttömämpiin tuotantoteknologioihin, kuten veden elektrolyysiin ja biovedyn tuotantoon. Elektrolyysillä tuotetun vihreän vedyn ja biovedyn tuotantoteknologiat ovat kuitenkin vielä osittain tai lähes kokonaan tutkimus-, kehitys- ja toteutustyön alla. Veden elektrolyysi on toistaiseksi todettu potentiaalisimmaksi vaihtoehdoksi reformoinnin tilalle, sillä biovedyn tuotannon teollistaminen tutkimuksen, kehityksen ja talouden puitteissa on haastavaa ja lähes mahdotonta. Tutkielmassani käsittelen vedyn tuotantoteknologioita ja vetytalouden ongelmia ja mahdollisuuksia energiatalouden kannalta.

Avainsanat: vety, vihreä vety, biovety, reformointi, elektrolyysi, vedyn tuotantoteknologiat, uusiutuva energia, energian kantaja, vetytalous, biofotolyysi, fermentaatio, biologinen vedyn tuotanto, termokemiallinen vedyn tuotanto

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Vety- ja energiatalous	2
2.1	Vety energianlähteenä	2
2.2	Vedyn hyödyntäminen energiataloudessa	3
3	Vedyn tuotanto	6
3.1	Reformointimenetelmät	6
3.1.1	Höyryreformointi	6
3.1.2	POX-reformointi	7
3.1.3	Autoterminen reformointi	8
3.2	Veden elektrolyysi	9
3.2.1	Alkalinen elektrolyysi (AEL)	11
3.2.2	Polymeerielektrolyyttikalvopohjainen elektrolyysi (PEM)	12
3.3	Biovedyn tuotanto	13
3.3.1	Termokemiallinen tuotanto	14
3.3.2	Biologinen tuotanto	15
4	Vetytalouden ongelmat ja johtopäätökset	21
4.1	Vetytalouden ongelmat	21
4.2	Johtopäätökset	22
	Lähteet	24

1 Johdanto

Kasvanut yhteiskunnan energiantarve ja sitä kautta fossiilisten polttoaineiden sekä ydinenergian käytön kasvu aiheuttaa jatkuvasti vakavia ympäristöuhkia eri puolilla maailmaa. Suurimpiin huolenaiheisiin kuuluvat muun muassa luonnonvarojen ehtyminen, saastuttavat kaasupäästöt, haitallisten jätteiden syntyminen ja ilmastonmuutos. Tutkimus ja tietoisuus ympäristössä tapahtuneista muutoksista ovat johtaneet yhteiskunnan haluun ja pyrkimykseen kehittää puhdasta ja kestävää sekä uusiutuviin energialähteisiin perustuvaa energijärjestelmää. Ongelmaksi on kuitenkin muodostunut sähköntuotannon ja -kulutuksen vaihtelut, sillä nykyinen akkuteknologia ei pysty vastaamaan yksin näihin energiatalouden haasteisiin.

Uusiutuvan energijärjestelmän potentiaalisiksi polttoaine- ja varastointivaihtoehdoksi on nostettu vety, joka on tehokas energian kantaja. Vetyä voidaan tuottaa erilaisista raaka-ainelähteistä. Nykyisin 95 % vedystä tuotetaan reformoimalla hiilivetyjä, mikä tuottaa hiilidioksidia, joka edistää ilmastomuutosta. Vedyn tuotantoteknologioiden joukossa on kuitenkin hiilidioksidipäästöttömiä, ympäristöystävällisiä ja erittäin puhdasta vetyä tuottavia vaihtoehtoja, kuten vesielektrolyysi kytkettynä uusiutuviin energialähteisiin.

Yhdeksi potentiaalisiksi uusiutuvaksi energialähteeksi on luokiteltu myös biovety, jota muodostuu muun muassa orgaanisen aineen anaerobisen hajoamisprosessin välituotteena. Erilaisista biomassoista tuotettu biovety on lupaava energialähde korvaamaan fossiilisia polttoaineita, mutta tutkimus- ja kehitystyötä tarvitaan vielä huomattavasti. Biovedyntuotannon etu on, että se tapahtuu alemmassa lämpötilassa kuin perinteinen vedyntuotanto. Lisäksi se kuluttaa paljon vähemmän energiaa ja aiheuttaa vähemmän ympäristövaikutuksia kuin perinteinen vetytuotanto, sillä biomassaa on nopeasti uusiutuva luonnonvara ja se on elinkaareltaan hiilineutraali. Biomassan muodostuminen perustuu hiilidioksidin sidontaan ilmakehästä kasvien fotosynteesin yhteydessä. Biomassaa on käytetty jo vuosisatoja ja sen tämänhetkinen osuus koko maailman energijärjestelmästä on noin 12 prosenttia, mutta monissa kehitysmaissa sen osuus on yhä 40–50 prosenttia. (Ni ja muut 2006.)

Tutkielmassani perehdyn vety- ja energiatalouteen sekä erilaisiin vetyteknologioihin. Lisäksi vertailen perinteisen vedyn, vihreän vedyn ja biovedyn mahdollisuuksia tulevaisuuden energiataloudessa.

2 Vety- ja energiatalous

2.1 Vety energianlähteenä

Vety (H) kevyin alkuaine ja se esiintyy kaksiatomisena (H₂) kaasuna normaalissa paineessa ja lämpötilassa (1013 hPa ja > -253°C). Se on ominaisuuksiltaan hajuton, väritön, mauton ja kevyempi kuin ilma. Vetykaasu ei ole myrkyllistä. Vetyä esiintyy runsaasti maapallolla luonnonyhdisteisiin sitoutuneena. Vety muodostaa noin 75 m-% kaikesta aineesta ja se on maailmankaikkeuden runsain alkuaine. Vedyn tiheys on erittäin pieni, sillä 1 kg vetykaasua vaatii 11 m³ tilan huoneenlämpötilassa ja ilmanpaineessa. Tämän vuoksi vedyn tarvitsee olla polttoaineena korkeapaineistettua tai nesteytettyä, mikä puolestaan luo haasteita muun muassa varastointiin. (Godula-Jopek ja Stolten 2015.)

Vedyn syttymisraja on laaja, sillä se on ilmakehän paineessa 4–75 til-%. Syttymisrajan til-% kertoo palavan aineen määrän kaasu-ilma-seoksessa. Tämä puolestaan tarkoittaa, että syttymisrajan alapuolella seoksen palavan aineen pitoisuus suhteessa ilmaan on liian alhainen, jotta seos syttyisi ja yläpuolella puolestaan liian korkea. Vedyn syttymisenergia on pienimmillään 0,017 mJ eli se voi syttyä pienestäkin energialähteestä, kuten kipinästä. Vedyn matalin itsesyttymisenergia saavutetaan 30 til-% seoksella, jolloin vedyn itsesyttymislämpötila on 560 °C. Korkeapaineistettu vety voi sopivissa olosuhteissa purkautuessaan syttyä itsestään, koska se pystyy korkeassa paineessa saavuttamaan kyseisen lämpötilan. (TUKES 2024.)

Energiankantajana (engl. energy carrier) vety ei ole itsessään energianlähde, vaan sitä voidaan tuottaa muista energianlähteistä, kuten fossiilisista polttoaineista, uusiutuvista energianlähteistä tai ydinvoimasta erilaisilla energianmuuntoprosesseilla. Vedyn palaminen hapen kanssa on endoterminen reaktio, jossa muodostuu vettä. Vedyn polttoarvo on 119 MJ/kg (–286 kJ/mol), kun taas bensiinin polttoarvo on 43,5 MJ/kg. Palamisreaktio ei vapauta ilmakehään hiiltä sisältäviä kasvihuonekaasuja kuten hiilidioksidia, mikä tekee siitä ympäristöystävällisen vaihtoehdon polttoaineena. (Godula-Jopek ja Stolten 2015.) Vedyn palamisreaktio voidaan esittää seuraavasti:

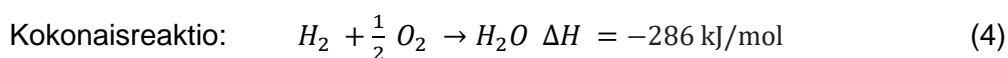
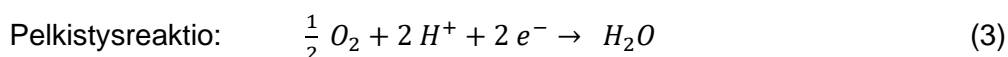
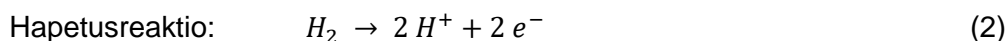


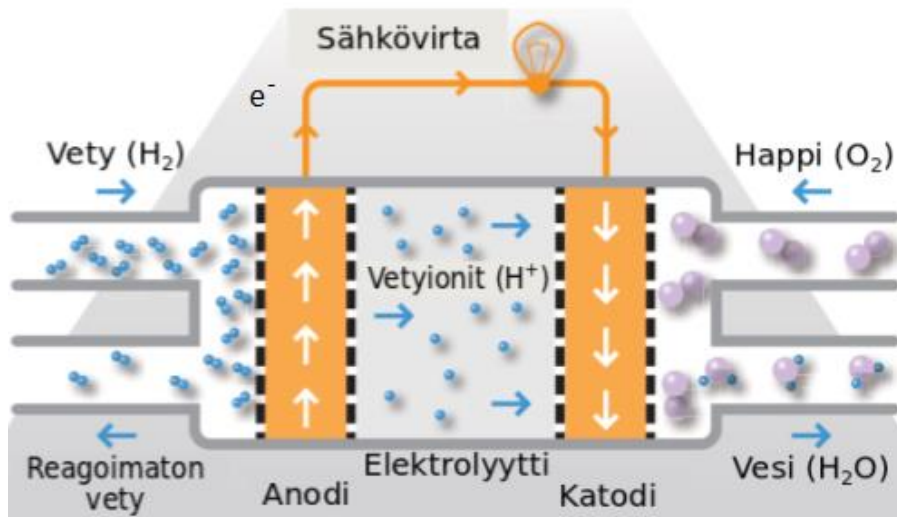
2.2 Vedyn hyödyntäminen energiataloudessa

Ajatus vedyn hyödyntämisestä energiataloudessa sai alkunsa 1970-luvun öljykriisin aikaan, jolloin General Motors otti käyttöön termin ”vetytalous”. Tuolloin he esittelivät vetyä tulevaisuuden vaihtoehtoiseksi polttoaineeksi. 1990-luvulla vetytalouden innostus nousi autoteollisuuden ja polttokennotekniikan kehittäjien lausuntojen myötä, mutta niiden todettiin olevan kuitenkin liian optimistisia. Tämän myötä innostus laski ja se on vaihdellut suuresti vuosien varrella. (Ball ja Weeda 2015.)

Nykyisin vetytalous ymmärretään laajempänä käsitteenä kuin liikenteen vaihtoehtoisena polttoaineena, sillä vetyä halutaan hyödyntää sähkönsäilytysvälineenä energiankantajana. Vetyä halutaan käyttää polttoaineena ja energianlähteenä useista eri syistä, sillä sen käyttöön liittyy monia etuja kestävässä kehityksessä ja energiatalouden näkökulmista. Yksi vedyn tärkeimmistä ominaisuuksista on se, että vedyn palamisreaktiossa syntyy ainoastaan vettä (H_2O). Tämä tekee siitä erittäin ympäristöystävällisen ja puhtaan polttoainevaihtoehdon, sen käytöstä ei synny ilmakehään hiilidioksidipäästöjä, kuten fossiilisten polttoaineiden käytöstä.

Vetyä voidaan käyttää muun muassa polttoaineena polttomoottoreissa tai polttokennoissa. Polttokennoja voidaan käyttää muun muassa kiinteinä sähkölähteinä tai liikennevälineissä sähköntuottajina sähkömoottorille. Polttokennot tuottavat sähköä ja lämpöä sähkökemiallisen reaktion kautta (kuva 1), jossa polttoaineena syötetty vety hapettuu anodilla eli luovuttaa elektronin. Hapettimena toimii ilman happi, jota syötetään katodille. Positiiviset vetyionit kulkeutuvat elektrolyytin läpi katodille. Elektronit taas kulkevat virtapiiriin kautta katodille muodostaen sähkövirran. Lopuksi hapetin pelkistyy katodilla. Reaktio muodostaa vettä ja se on käänteinen reaktio veden elektrolyysille. Reaktio vaatii tapahtuakseen katalyytin ja normaalisti katalyyttinä käytetään platinaa, jonka korkea hinta nostaa polttokennon kustannuksia merkittävästi. Polttokennossa tapahtuva reaktio voidaan esittää seuraavasti (Manoharan ja muut 2019.):





Kuva 1 Perinteisen vetypolttokennon rakenne ja toiminta

Vetyä voidaan käyttää myös polttomoottoreissa. Vetypolttomoottorilla varustetut ajoneuvot tuottavat tehoansa polttamalla vetyä, jonka palamisreaktiossa vapautuu vettä ja energiaa. Vetypolttokennojen kehitys on kuitenkin edennyt pidemmälle kuin vetypolttomoottorien, sillä ne eivät ole polttokennojen tavoin päästöttömiä. Tämä puolestaan johtuu siitä, että vedyn palamisreaktio tapahtuu ilmakehässä, joka sisältää hapen lisäksi myös typpeä. Tämän vuoksi palaminen tuottaa myös typen oksideja (NO_x). Lisäksi vertailuissa on huomattu, että vetypolttokenno sähkömoottorin rinnalla on hyötysuhteeltaan (45–55%) ja kulutukseltaan (1,0kg vetyä/100 km) tehokkaampi kuin vetypolttomoottori (40–50%, 1,4kg vetyä/100km). (Wróbel ja muut 2022.)

Vedyn ja vetytalouden suurimmaksi potentiaaliksi on kuitenkin nähty sen hyödyntäminen teollisuuden polttoaineena ja raaka-aineena sekä uusiutuvien energianlähteiden varastointiin akkuteknologioiden rinnalle. Vetytalouden kulmakivenä on liittää vedyn tuotanto uusiutuvan energian tuotantomuotoihin, kuten tuuli- ja aurinkovoimaloiden, joiden tuotantomäärät vaihtelevat luonnostaan. Käytännössä tämä tarkoittaa, että uusiutuvilla energianlähteillä tuotettua ylijäämäsähköä voitaisiin käyttää esimerkiksi energianlähteenä veden elektrolyysissä vihreän vedyn tuottamiseen. Varastoitua vetyä voitaisiin käyttää tarpeen mukaan sähkön ja lämmön tuotantoon erilaisten vetyteknologioiden, kuten vetypolttokennojen, avulla. (Manoharan ja muut 2019.)

Nykyisin vetyä kuitenkin käytetään enemmän teollisuuden raaka-aineena ja apuvälineenä kuin energianlähteenä. Vetyä käytetään muun muassa fossiilisten polttoaineiden tuotannon parantamiseen, kuten vetydealkylointiin, vetykrakkauksiin ja rikinpoistoon. Lisäksi vetyä käytetään reagoivana aineena ja pelkistimenä useilla eri aloilla. Kemianteollisuudessa sitä käytetään muun muassa kemikaalien tuotannossa ja

hydrauksessa, kuten lannoitteiden ammoniakin sekä tyydyttymättömien rasvojen, öljyjen ja alkoholien valmistuksessa. Metallurgisessa teollisuudessa vetyä puolestaan käytetään metallimalmien pelkistimenä. Vetyä hyödynnetään myös suojakaasuna ja jäähdytysnesteenä. (Yin ja Wang 2022.)

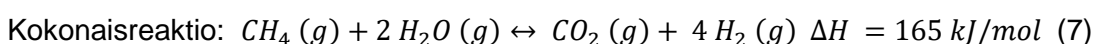
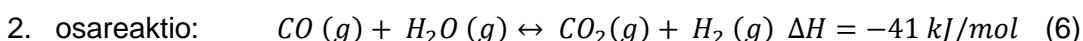
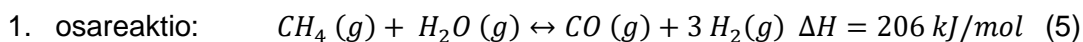
3 Vedyn tuotanto

3.1 Reformointimenetelmät

Vetyä tuotetaan vielä nykyisin yleensä fossiilisista polttoaineista erilaisilla reformointimenetelmillä, kuten höyryreformoinnilla. Tyypillisin lähtöaine vedyn tuotannossa on maakaasu eli luonnonkaasu, joka sisältää pääosin vain metaania, mutta tuotannossa voidaan myös käyttää nestemäisiä hiilivetyjä, kuten bensiiniä. Nykyisin käytössä olevat kolme reformointimenetelmää ovat höyryreformointi, POX-reformointi (engl. partial oxidation) eli osittaishapetusreformointi ja autoterminen reformointi eli ATR. Maakaasun höyryreformointi on tällä hetkellä halvin ja teknisesti sekä kaupallisesti vakiintunein tapa tuottaa vetyä ja sitä käytetään pääasiassa petrokemian ja kemian teollisuudessa. Vedyn tuotannon kustannukset höyryreformoinnilla ovat kuitenkin voimakkaasti riippuvaisia maakaasun saatavuudesta ja hankintakustannuksista. (Godula-Jopek ja Stolten 2015.)

3.1.1 Höyryreformointi

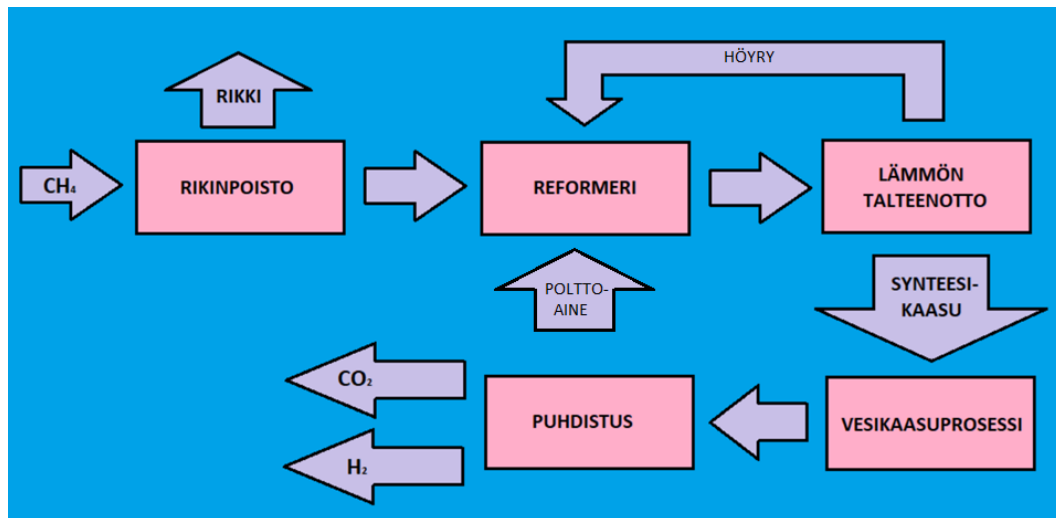
Vetytuotannon yleisin reformointimenetelmä on metaanin höyryreformointi eli SMR (engl. steam methane reforming), jossa yksi mooli metaania ja vesihöyryä reagoivat lämmön ja katalyyttien vaikutuksesta tuottaen vetyä seuraavasti:



Höyryreformointi on kaksiosainen endoterminen reaktio, jonka kaasufaasin muutokseen tarvitaan erittäin korkea reaktiolämpötila ja paine. Perinteisesti höyryreformoinnissa paine on noin 3,5 MPa ja lämpötila vaihtelee välillä 450–900 °C prosessin vaiheen mukaan. Lisäksi reaktiossa tarvitaan rauta- tai nikkelpohjaisia katalyyttejä. Höyryreformoinnin hyötysuhde on noin 74–85 %. Hyötysuhde kertoo, kuinka suuri osa järjestelmään syötetystä energiasta voidaan hyödyntää varsinaista tarkoitusta varten eli metaanin muuttamiseen vedyksi.

Höyryreformointireaktiossa (kuva 2) maakaasusta poistetaan ensimmäisenä rikki, minkä jälkeen se ajetaan reformeriin, jossa metaani reagoi vesikaasun kanssa 1. osareaktion mukaisesti tuottaen hiilimonoksidia ja vetyä. Reaktiossa tuotettu kaasuseos ohjataan vedyn tuotannon kasvattamiseksi vesikaasuprosessiin, jossa kaasun sisältämä

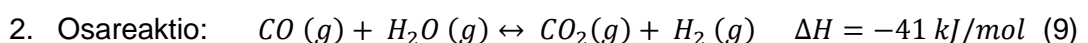
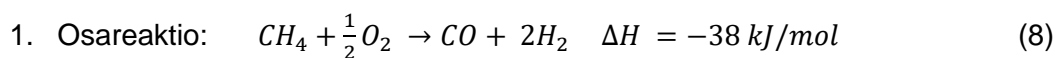
hiilimonoksidi reagoi vesikaasun kanssa 2. osareaktion mukaisesti tuottaen hiilidioksidia ja vetyä. Tuotetusta synteetikaasusta erotellaan viimeiseksi vety ja hiilidioksidi toisistaan paineenvaihteluadsorptiolla (engl. Pressure Swing Adsorption, PSA). Höyryreformointireaktiossa maksimoimaan lämmön ja hiilidioksidin talteenotto. (Nikolaidis ja Poullikkas 2017.)



Kuva 2 Yksinkertaistettu höyryreformoinnin prosessikaavio (suomennettu ja muokattu, Nikolaidis ja Poullikkas 2017)

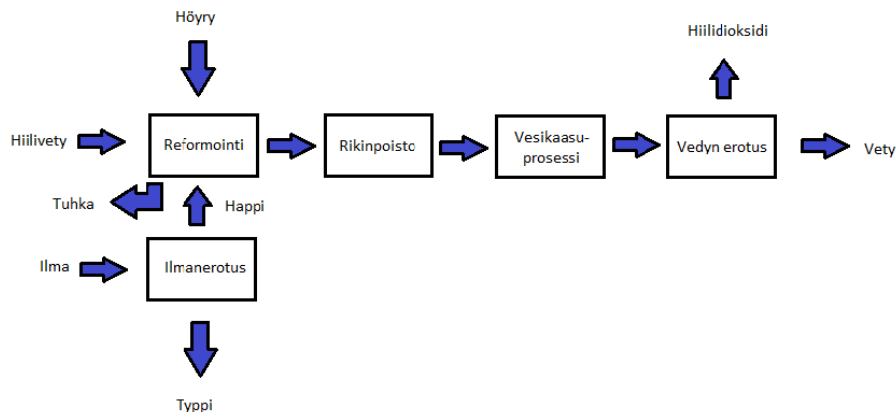
3.1.2 POX-reformointi

POX-reformointi on eksotermisen reaktion (kuva 3), jossa osittaisessa hapetuksessa metaani ja muut maakaasun hiilivedyt reagoivat rajoitetun happimäärän kanssa siten, että happi ei riitä hapettamaan hiilivetyjä kokonaan hiilidioksidiksi ja vedeksi (epätäydellinen palaminen), vaan reformoinnissa syntyy vetyä ja hiilimonoksidia seuraavan 1. osareaktion mukaisesti:



Osittaishapetuksessa hapen puute ja sitä kautta epätäydellinen palaminen johtavat hiilimonoksidin, vedyn, tuhkan ja koksen muodostumiseen. Osittaishapetus suoritetaan usein ilman avulla siten, että ilmasta erotellaan talteen tyyppi ja happi syötetään hiilivetyjen reformointiin. Reaktiossa tuotetulle synteetikaasulle tehdään rikinpoisto, jonka jälkeen se ohjataan vesikaasuprosessiin, kuten höyryreformoinnissa. Kaasun sisältämä hiilimonoksidi reagoi vesikaasun kanssa 2. osareaktion mukaisesti tuottaen hiilidioksidia ja vetyä. Reaktio on huomattavasti nopeampi kuin höyryreformointi ja se voi tapahtua myös ilman katalyytin läsnäoloa. Ilman katalyyttiä tapahtuvaa reaktiota

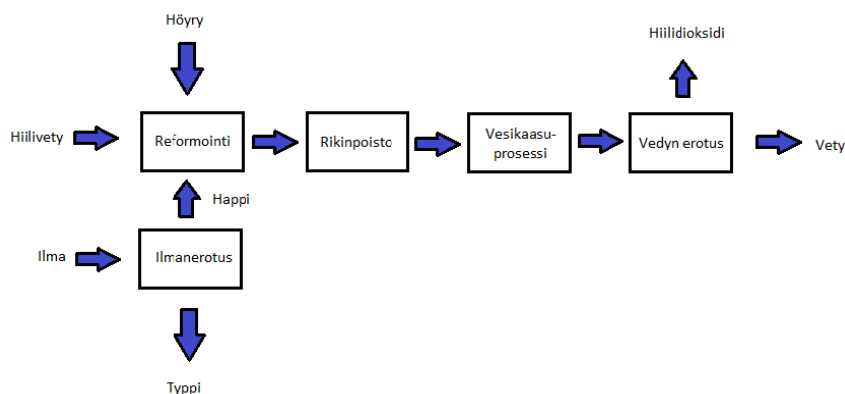
kutsutaan Texacon-prosessiksi ja se tapahtuu 1200–1500 °C:n lämpötilassa ja yli 3 MPa paineessa. Katalyytin käyttö POX-reformoinnissa laskee kuitenkin reaktiolämpötilan noin 1000 °C:hen, joten sen käyttö on taloudellisesti kannattavampaa. Puhtaan vedyn tuotannossa POX-reformointi on kuitenkin tehottomampi ja kalliimpi prosessi kuin höyryreformointi, sillä sen tuotevirta sisältää hiilimonoksidia. Lisäksi POX-reformointi vaatii huomattavasti suuremman reaktiolämpötilan verrattuna perinteiseen höyryreformointiin. (Godula-Jopek ja Stolten 2015)



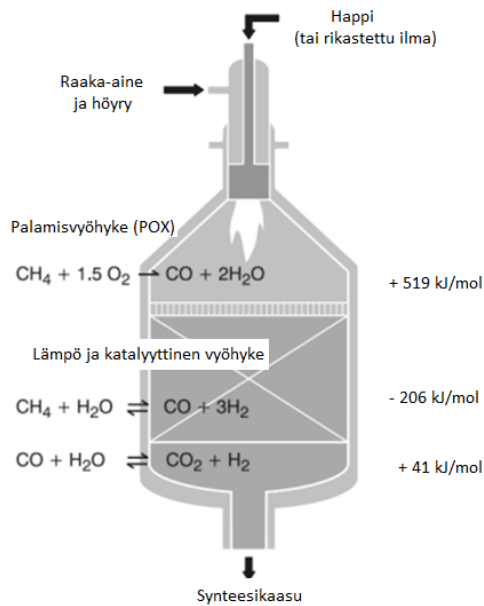
Kuva 3 Yksinkertaistettu osittaishapetuksen prosessikaavio (suomennettu ja muokattu, Nikolaidis ja Poullikkas 2017)

3.1.3 Autoterminen reformointi

Autoterminen reformointi (engl. Autothermal reforming, ATR) (kuva 4) on hapettavaa höyryreformointia, jossa on yhdistetty endoterminen höyryreformointi ja eksoterminen POX-reformointi, minkä vuoksi prosessia kutsutaan autotermiseksi reformoinniksi. Tässä yhdistelmätekniikassa POX-reformoinnin tuottamaa energiaa käytetään höyryreformoinnin energialähteenä. Reaktiot tapahtuvat yhtäaikaaisesti reformerissa omilla vyöhykkeillään kuvan 5 mukaisesti. (Godula-Jopek ja Stolten 2015.)



Kuva 4 Yksinkertaistettu autotermisen reformoinnin prosessikaavio (suomennettu ja muokattu, Nikolaidis ja Poullikkas 2017)



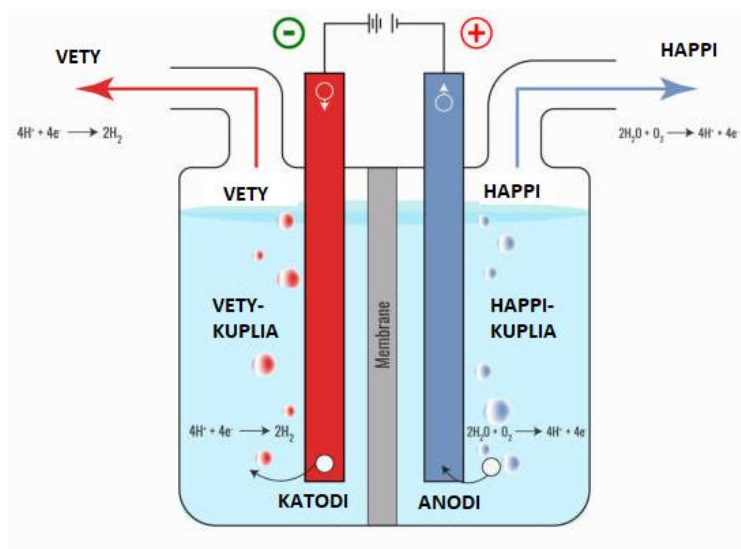
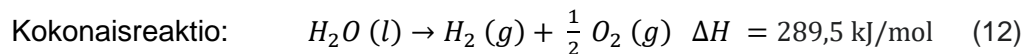
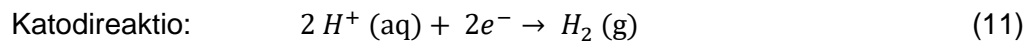
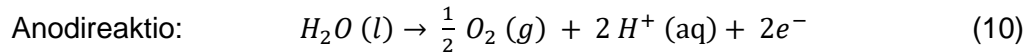
Kuva 5 Yksinkertaistettu kuva ATR-reformeristä ja sen kemiallisista reaktioista ja entalpia-arvoista, kun polttoaineena on metaani.

Autotermaalinen reformeri voi sisältää ilmanerotuksen, kuten osittaishapetus, mutta siinä voidaan käyttää puhtaan hapen sijasta myös ilmaa. ATR:n avulla voidaan valmistaa tuottavia järjestelmiä ja niitä on testattu eri lähtöaineilla, kuten metanolilla, bensiinillä ja maakaasulla. ATR:n etuihin lukeutuu muun muassa paranneltu lämmöntalteenotto, nopeampi prosessin käynnistyminen ja alhaisemmat käyttölämpötilat. ATR-järjestelmissä on sama tuotanto-ongelma kuin POX-reformoinnissa eli tuotevirta sisältää hiilimonoksidia eli vedyn puhtausaste ei ole yhtä korkea kuin höyryreformoinnissa. Lisäksi tuotettu vety laimenee prosessin myötä, kun typen määrä prosessissa lisääntyy. Tämä ilmiö esiintyy, kun reaktion osittaishapetukseen käytetään puhtaan hapen sijaan rikastettua ilmaa, joka sisältää typpeä. (Godula-Jopek ja Stolten 2015.)

3.2 Veden elektrolyysi

Veden elektrolyysissä (kuva 6) vesi hajotetaan vedyksi (H_2) ja hapeksi (O_2) sähkövirran avulla. William Nicholson ja Anthony Carlisle havaitsivat ensimmäisinä elektrolyyttisen veden hajottamisen kyvyn ensimmäisen kerran vuonna 1800. Prosessissa sähköenergiaa voidaan varastoida kemiallisena energiana vedestä vapautuvaan vetyyn. Kun veden elektrolyysin energianlähteenä käytetään uusiutuvaa energiaa, tuotettua vetyä kutsutaan vihreäksi vedyksi. Reaktio tapahtuu sähkökemiallisessa kennossa, joka on täytetty vedellä, johon on usein lisättyä elektrolyyttiä eli aineetta, joka lisää sähkönjohtavuutta elektrolyysissä. Järjestelmässä käytetään kahta elektrodia, jotka voivat olla esimerkiksi jotain jalometallia, kuten platinaa. Lisäksi kennossa on ulkoinen

virtalähde, josta reaktio saa energiansa. Reaktiossa positiivisella elektrodilla eli anodilla tapahtuu hapettumisreaktio, jossa vesi hajoaa hapeksi ja vesiliuoksen protoneiksi (H^+) sekä vapaiksi elektroneiksi. Negatiivisella elektrodilla eli katodilla tapahtuu pelkistysreaktio, jossa vesiliuoksen protonit (H^+) ja vapautuneet elektronit pelkistyvät vedyksi. Veden elektrolyysi voidaan esittää yksinkertaistettuna seuraavasti:



Kuva 6 Veden elektrolyysin toimintaperiaate

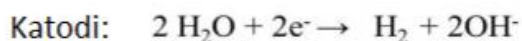
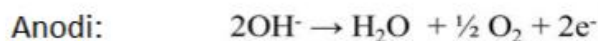
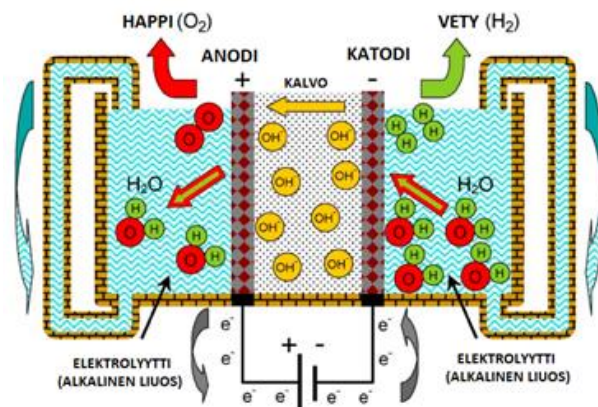
Elektrolyysillä uusiutuvista energialähteistä tuotetun vedyn on todettu vaikuttavan ympäristöön vähemmän kuin esimerkiksi höyryreformoidun vedyn ja siksi sitä pidetään tällä hetkellä puhtaimpana vetytuotanto tapana. Uusiutuvia energialähteitä, kuten vesivoimaa, aurinko-, tuuli-, ja geotermistä energiaa voidaan käyttää energialähteenä reaktiossa. (Zoulias ja muut 2004.) Tutkimus- ja kehitystyön tuloksena on kehitetty erilaisia elektrolyysikennoja, joista tunnetuimpia ovat alkalinen elektrolyysi (AEL, engl. alkane electrolysis) ja PEM-elektrolyysi. Kyseiseen tekniikkaan perustuvat elektrolysaattorit luokitellaan matalan lämpötilan elektrolysaattoreiksi (LTE, engl. Low-Temperature Electrolysers). Lisäksi tutkimustyön kohteena on ollut myös muun muassa kiinteän oksidin elektrolysaattori (SOE, engl. solid oxide electrolyser), jonka toiminta perustuu korkean lämpötilan (HTE) elektrolyysitekniikkaan. Sen on todettu olevan myös varteenotettava vaihtoehto vedyn tuotantoon tulevaisuudessa, sillä tekniikassa vedyn tuotto perustuu korkeaan lämpötilaan ja höyrystymiseen, minkä vuoksi sen lämmön

lähteenä voitaisiin hyödyntää esimerkiksi ydinreaktoreista vapautuvaa lämpöenergiaa toisin kuin LTE-elektrolysaattoreissa. (Ursua ja muut 2012.)

3.2.1 Alkalinen elektrolyysi (AEL)

Alkalinen elektrolyysi on ollut vakiintunut vedyn tuotantotekniikka teollisessa mittakaavassa jo vuodesta 1902. Ensimmäinen suuri alkalinen elektrolyysilaitos asennettiin Norjaan jo vuonna 1927. Alkaliset veden elektrolyysaattorit ovat luotettavia ja turvallisia. Niiden käyttöikä voi olla jopa 15 vuotta, minkä vuoksi ne ovat kaupallisella tasolla laajimmin käytettyjä maailmanlaajuisesti. Niiden investointikustannusten on arvioitu olevan välillä 1000–5000 dollaria per kilowatti riippuen tuotantokapasiteetista. (Ursua ja muut 2012.)

Alkalisen veden elektrolyysikennon toimintaperiaate on, että anodi ja katodi erotetaan tiiviillä kalvolla, joka puolestaan erottaa vety- ja happikaasut toisistaan ja estää näin niiden sekoittumisen (kuva 7). Tämä laitteisto on upotettuna nestemäiseen elektrolyyttiin, joka on yleensä erittäin tiivistettyä kaliumhydroksidiliuosta (KOH), jotta sen ionijohtavuus maksimoituu. Tyypilliset käyttölämpötilat alkalisessa elektrolyysissä vaihtelevat 65 °C:sta 100 °C:een. Muita mahdollisia elektrolyyttejä ovat NaOH:n tai NaCl:n liuokset, mutta niitä käytetään harvemmin. (Ursua ja muut 2012.)



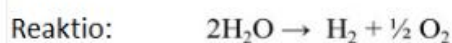
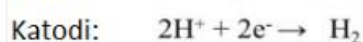
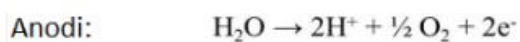
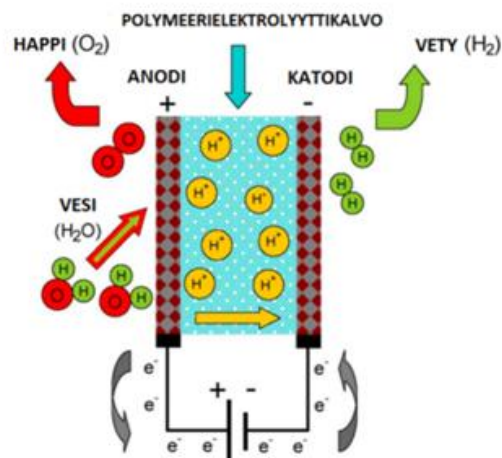
Kuva 7 Alkalisen veden elektrolyysikennon toimintaperiaate ja kemialliset reaktiot (Suomennettu ja muokattu, Ursua ja muut 2012)

Veden elektrolyysissä alkalisen elektrolyytin sijasta voitaisiin käyttää kemiallisessa reaktiossa hapanta elektrolyyttiä, mutta tätä ei suositeta, koska happamuus aiheuttaa

korroosiota elektrolyysikennon komponenteissa, kuten elektrodeissa ja kalvoissa. Tämä puolestaan lyhentää laitteen käyttöikää ja on täten taloudellisesti kannattamatonta. Happoliuokset ovat myös syövyttäviä ja vaarallisia käsiteltäessä. Alkalisten elektrolyyttien, kuten kaliumhydroksidin (KOH), käyttö on myös todettu turvallisemmaksi ja vähemmän haitallisemmaksi ympäristölle. Alkalisten elektrolyyttien käyttö parantaa elektrolyysiprosessia. Alkalisten elektrolyyttien käyttö helpottaa myös elektrolyysikennon ylläpitoa ja puhdistusta verrattuna happoihin, jotka vaativat usein erityisiä turvatoimenpiteitä ja varotoimia. Tämä puolestaan on oleellinen etu teollisuuden kunnossapitotöiden ja työturvallisuuden kannalta.

3.2.2 Polymeerielektrolyyttikalvopohjainen elektrolyysi (PEM)

PEM-elektrolyysi (engl. Proton Exchange Membrane) on suhteellisen uusi veden elektrolyysitekniikka, jossa käytetään protoninvaihtokalvoa, joka erottaa anodin ja katodin toisistaan (kuva 8). Ioninvaihtopolymeerien käyttö sähkökemiallisissa sovelluksissa alkoi Yhdysvalloissa 1950-luvun lopulla ja General Electric kehitti ensimmäiset kaupalliset PEM-elektrolysaattorit vuonna 1978 (Ursua ja muut 2012). Viime vuosisadalla elektrolyyttisen vedyn vähäisen kysynnän vuoksi PEM-elektrolyysistä on tehty vähän tutkimusta, joten monet kyseiseen teknologiaan liittyvät ongelmat ovat vielä ratkaisematta. Halu siirtyä kestävämpään energiatalouteen on kuitenkin herättänyt kiinnostuksen uudelleen PEM-elektrolyysiä kohtaan.



Kuva 8 PEM-elektrolyysikennon toimintaperiaate ja kemialliset reaktiot (Suomennettu ja muokattu Ursua ja muut 2012)

PEM-elektrolyysissä käytetään kiinteää polymeerielektrolyyttikalvoa. Reaktiossa anodilla hajotetaan vesi hapeksi ja positiivisesti varautuneiksi protoneiksi. PEM-elektrolyysissä elektronit virtaavat ulkoisen piirin läpi, kun taas vetyionit kulkevat polymeerielektrolyyttikalvon läpi katodille. Katodilla puolestaan vetyionit sitoutuvat ulkoisesta piiristä virtaaviin elektroneihin, jolloin muodostuu vetykaasua. PEM-elektrolyysi suoritetaan 70–90 °C:ssa. (Ursua ja muut 2012.)

PEM-elektrolyysillä on monia etuja verrattuna alkaliseen elektrolyysiin. Sen suurimpiin etuihin kuuluu esimerkiksi kyky toimia suurilla virtatiheyksillä, joten suuret vaihtelut energiamäärässä eivät johda energiansyötön piikkien yhteydessä laitteiston tehottomuuteen ottaa energiaa talteen. Tämä puolestaan johtuu siitä, että protonien kuljetus polymeerikalvon läpi reagoi nopeasti tehotason vaihteluihin. Etuihin lukeutuu myös se, että elektrolyysiprosessissa ei tarvita syövyttäviä emäksiä. Lisäksi polymeerielektrolyyttikalvon kiinteän rakenteen ansiosta kaasun vaihtonopeus on alhainen. Tämän vuoksi tuotetun vetykaasun puhtausaste on erittäin korkea. PEM-elektrolyysillä vetyä voidaan myös tuottaa korkeassa paineessa, mikä on puolestaan helpottaa varastointiin ja kuljetukseen valmistettavan korkeapainevedyn tuotantoa. (Carmo ja muut 2013.)

Sekä alkaliset että PEM-elektrolysaattorit ovat turvallisia ja luotettavia, mutta tällä hetkellä vain alkalisella elektrolysaattorilla on riittävän suuri kapasiteetti tuottaa energiaa taloudellisesti ja teollisesti merkittävällä nopeudella. PEM-elektrolysaattorien etujen vuoksi niillä on nähty olevan potentiaalia nousta alkalisten elektrolysaattorien rinnalle vedyn tuotantoon tulevaisuudessa ja siksi niiden tutkimus- ja kehitystyö on alettu panostaa uudelleen vuosien tauon jälkeen. PEM-elektrolyysin tärkein tutkimuskohde on tuotantokapasiteetin kasvattaminen. Tulevaisuudessa elektrolyysiin pohjautuvan vetytalouden kehityksen kannalta on myös oleellista, että alkalisten ja erityisesti PEM-elektrolysaattoreiden investointi- ja käyttökustannukset alenevat huomattavasti.

3.3 Biovedyn tuotanto

Biovety määritellään vedyksi, joka syntyy mikrobiologisen aineenvaihdunnan tuloksena. Biovedyn tuotantoon kykeneviin mikrobeihin lukeutuu erilaisia leviä, bakteereja ja arkeoneja. Biovetyä voidaan tuottaa joko termokemiallisten tai biologisten prosessien avulla. Termokemiallisissa tuotantomenetelmissä biovetyä tuotetaan biomassasta ja sen tuotantotekniikat jaetaan poltto-, nesteytys-, pyrolyysi- ja kaasutustekniikoihin. Vähäisen vedyn tuoton seurauksena poltto- ja nesteytystekniikoiden käyttö biovedyn tuottamiseen

ei ole kannattavaa. Biovedyn biologiset tuotantotekniikat mikrobien avulla luokitellaan neljään ryhmään, joita ovat suora ja epäsuora biofotolyysi sekä fermentaatio (engl. dark fermentation) ja fotofermentaatioon (engl. photo fermentation). Biovedyn tuotantotavaksi luokitellaan myös biologinen elektrolyysi. Biofotolyysit tapahtuvat levien tai syanobakteerien ja fermentaatiot bakteerien avulla. Energialähteenä biovetytuotannossa ovat aurinkoenergia, orgaaniset aineet ja sähkö. (Ni ja muut 2006.)

3.3.1 Termokemiallinen tuotanto

3.3.1.1 Pyrolyysi

Termokemiallisen biovedyn tuotannon osalta hyödyllisimmiksi osoittautuneet tekniikat ovat pyrolyysi ja kaasutus. Pyrolyysitekniikat on kuitenkin suunniteltu pääsääntöisesti biopolttoaineiden tuotantoon. Pyrolyysi on prosessi, jossa orgaaninen aines hajoaa termokemiallisesti anaerobisissa olosuhteissa (Bolívar Caballero ja muut 2022). Prosessissa tuotetaan biomassan ja lämmön avulla vetykaasua, hiilimonoksidia ja metaania. Lisäksi prosessissa voi syntyä muita hiilivetytuotteita. Pyrolyysitekniikat voidaan luokitella nopeaan ja hitaaseen pyrolyysiin, jota ei kuitenkaan suosita vetytuotannossa. Nopeassa pyrolyysissä biomassa kuumennetaan nopeasti korkeassa lämpötilassa ilman ilmaa, jolloin muodostuu kaasuja ja höyryä, joka kondensoituu tummanruskeaksi bionesteeksi. Vedyn jatkotuotannon osalta on kuitenkin oleellista, että pyrolyysissä tuotettu metaani ja muut syntyneet hiilivedyt höyryreformoidaan vedyn tuotannon lisäämiseksi. Pyrolyysin reaktionopeuteen voidaan vaikuttaa suotuisasti esimerkiksi tietyillä epäorgaanisilla suoloilla, kuten klorideilla, karbonaateilla ja kromaateilla. (Ni ja muut 2006)

3.3.1.2 Kaasutus

Kaasutusprosessissa puolestaan kiinteät hiilipitoiset materiaalit voidaan muuntaa synteetikaasuksi. Biomassa, hiili, tervat ja asfalteeni ovat tämän prosessin tärkeimmät raaka-aineet. (Samipour ja muut 2020) Biovetyä tuotettaessa biomassassa lämmitetään hapellisissa olosuhteissa erittäin korkeissa lämpötiloissa (yli 1000 K), jolloin biomassahiukkaset läpikäyvät osittaisen hapettumisen, mikä johtaa kaasun ja hiilen tuotantoon. Hiili voi pelkistyä synteetikaasuksi prosessin päätteeksi useilla eri tavoilla tuottaen joko vetyä, hiilimonoksidia, hiilidioksidiksi tai metaania. Kaasutuksen pääreaktioihin voidaan sisällyttää muun muassa seuraavat reaktiot:

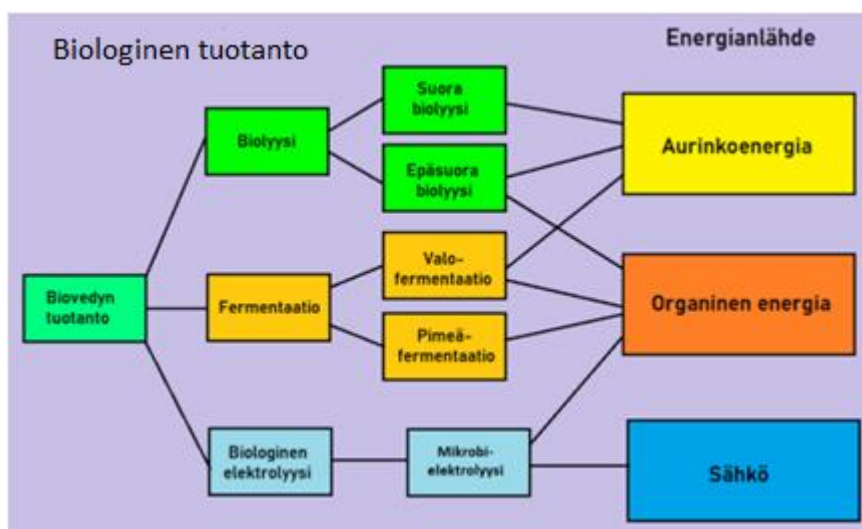




Kaasutuksessa pyritään erityisesti tuottamaan kaasumaisia tuotteita, kun taas pyrolyysi puolestaan tuottaa bioöljyjä ja hiiltä. Kaasutuksessa pyritään pyrolyysin tavoin lisäämään vedyn tuotantoa höyryreformoinnin avulla. Kaasutusprosessi soveltuu biomassalle, jonka kosteuspitoisuus on alle 35 %. Yksi suurimmista ongelmista biomassan kaasutuksessa on prosessin aikana muodostuva terva, joka aiheuttaa terva-aerosolien muodostumista ja niiden polymeroitumista monimutkaisemmiksi rakenteiksi, jotka puolestaan vaikeuttavat vedyn tuotannon kannalta oleellista höyryreformoinnilla. Termokemiallisen tuotannon ongelmiin lukeutuu myös se, että ne tukeutuvat höyryreformaatioon, joka puolestaan tuottaa hiilidioksidia. (Ni ja muut 2006.)

3.3.2 Biologinen tuotanto

Biologisen vedyn tuotannon ilmiö havaittiin 1970-luvun öljykriisin yhteydessä, jolloin vedyn tuotanto fotosynteettisellä menetelmällä alkoi saada erityistä huomiota. Perinteiseen vedyntuotantoon verrattuna biologisen vedyn tuotanto tapahtuu yleensä leudoissa olosuhteissa, paljon pienemmällä energiankulutuksella ja ympäristövaikutuksilla. Tuotantotavat ovat kuitenkin vielä laboratoriomittakaavassa ja käytännön sovellukset ovat demonstraatiotasolla. Biologinen vedyn tuotanto voidaan kuitenkin luokitella viiteen eri ryhmään (kuva 9), joihin kuuluvat suora biofotolyysi, epäsuora biofotolyysi, biologinen vesikaasu-siirtymäreaktio, fotofermentaatio ja pimeäkäyminen. Kaikkia biologisia prosesseja yhdistää se, että niitä ohjaavat vetyä tuottavat hydrogenaasi- ja nitrogenaasientsyymit. (Ni ja muut 2006.)



Kuva 9 Biologisen vedyn tuotannon jaottelu

Nitrogenaasin pääkomponentteihin kuuluvat MoFe- ja Fe-proteiini. Nitrogenaasilla on kyky käyttää magnesiumadenosiinitrifosfaattia (MgATP) ja elektroneja erilaisten

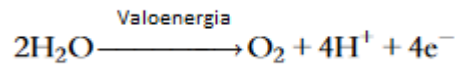
substraattien, kuten protonien, pelkistämiseen. Hydrogenaasit toimivat pääsääntöisesti fotosynteettisissä mikro-organismeissa ja ne luokitellaan vetyä hapettaviin ja reversiibeleihin hydrogenaaseihin. Vetyä hapettavat hydrogenaasit, jotka ovat usein NiFe- ja NiFeSe -hydrogenaaseja, toimivat tärkeinä katalyytteinä vedyn kulutuksessa, jolloin vetyä muokataan protoneiksi ja elektroneiksi. Reversiibelit hydrogenaasit, joihin kuuluu myös NiFe-hydrogenaaseja, tuottavat ja kuluttavat vetyä reaktio-olosuhteen ja tasapainoreaktion mukaisesti. (Ni ja muut 2006.)

3.3.2.1 Biofotolyysi

Biofotolyysillä (kuva 10) voidaan tuottaa puhdasta energiaa, kun vettä ja valoa on läsnä. Biofotolyysi on mikro-organismien, kuten levien tai syanobakteerien, hyödyntämistä vetykaasun tuottamiseksi fotosynteesin kautta. Biofotolyysi eroaa fotofermentaatiosta siten, että prosessissa veden jakamisen jälkeen tuotetut pelkistimet ohjataan vedyn tuotantoon Calvinin syklin sijaan. (Nageshwari ja muut 2023.) Reaktiot jaetaan suoraan ja epäsuoraan biofotolyysiin. Biofotolyysiä on tutkittu laajalti muun muassa yksisoluisella *Chlamydomonas reinhardtii* -vihherlevällä, jolla on erittäin aktiivinen [FeFe]-hydrogenaasi HydA1, joka sijaitsee kloroplastistroomassa. HydA1 on erittäin herkkä hapelle ja hydA1-geeni ilmentyy vain hapen puuttuessa. Entsyymi on kytketty fotosynteettisen elektronikuljetuksen pelkistyskohtaan, jossa vastaanotetaan elektroneja ferredoksiinilta. (Hemschemeier ja muut 2007.)

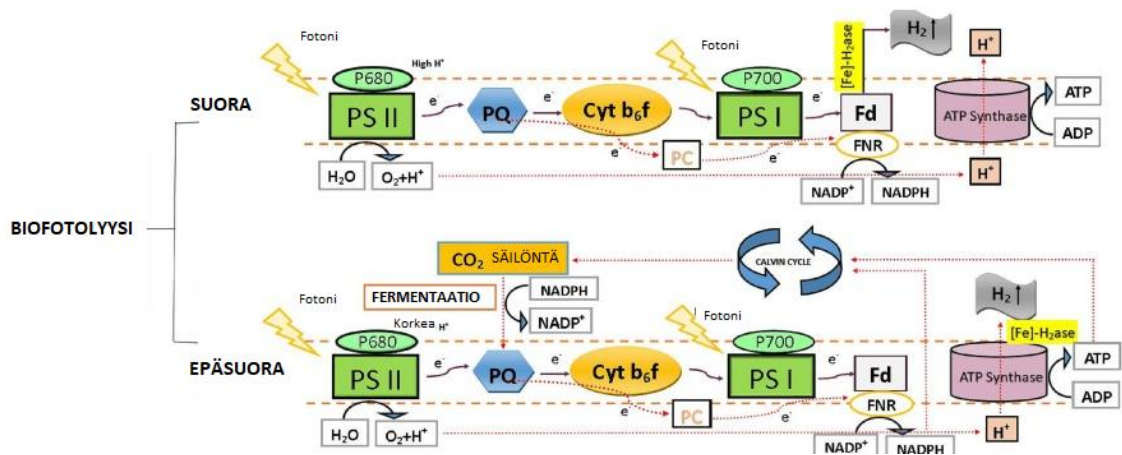
Levien ja syanobakteerien tylakoidikalvojen fotosysteemit I ja II eli PSI ja PSII, jotka sisältävät valoa absorboivia pigmenttejä, tapahtuu fotokemiallisia hapetus-pelkistysreaktioita. Tietyt mikrobit, kuten *Chlamydomonas reinhardtii* (CC425), siirtävät elektroneja hydrogenaasin kautta H⁺-ioneille, jolloin syntyy vetykaasua. (Nageshwari ja muut 2023.) Fototrofiset mikrobit pystyvät sieppaamaan auringon säteilyenergiaa aallonpituudella 400–700 nm niiden kasvua ja aineenvaihduntaa varten. (Yin ja Wang 2022.) Suoran fotolyysin tapauksissa PS II absorboi valoa ja hajottaa vesimolekyyliä, mikä johtaa vetykaasun muodostumiseen. Epäsuorassa fotolyysissä valoenergiaa hyödynnetään biomassan tuottamiseen kemiallisten reaktioiden kautta. Biomassan pilkkoutumisen yhteydessä syntyvien pelkistimien avulla hydrogenaasi- ja nitrogenaasientsyymit voivat tuottaa vetyä veden ja valon läsnä ollessa.

Biofotolyysiprosessin aikana auringonvalon energiaa hyödynnetään fotosysteemi II:n (PSII) hapettavalla puolella, jolloin vedestä vapautuu elektroneja, O₂ ja H⁺ -ioneja seuraavan reaktion mukaisesti:



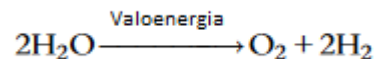
(17)

Tämän jälkeen elektronit siirtyvät fotosysteemiin I (PSI), jossa ferredoksiini pelkistyy ja joka puolestaan voi pelkistää vaihtoehtoisesti H⁺-ionin vedyksi.



Kuva 10 Biofotolyysireaktiot (suomennettu Nageshwari ja muut 2023)

Suorassa biofotolyysissä (kuva 10) ferredoksiiniin siirretyt elektronit siirretään edelleen protoneille, tällöin muodostuu [Fe]-hydrogenaasin katalysoimaa vetyä seuraavan reaktion mukaisesti:



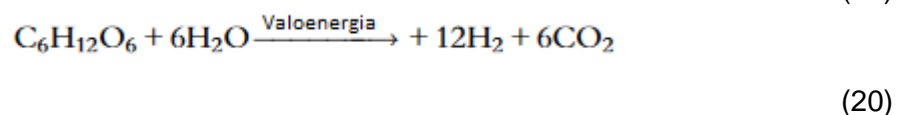
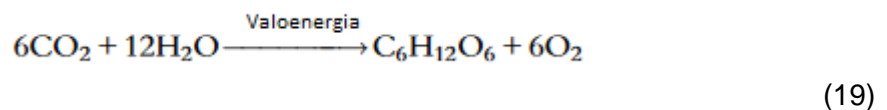
(18)

Hydrogenaasit ovat herkkiä O₂:lle ja sen muodostuminen valon läsnä ollessa estää vedyn tuotantoa. Tämän vuoksi on välttämätöntä pitää happipitoisuus alhaisella tasolla alle 0,1 %, jotta vedyn tuotantoa voidaan ylläpitää. Tämä tila voidaan saavuttaa käyttämällä viherleviä, kuten *Chlamydomonas reinhardtii* -levät, jotka voivat kuluttaa suorassa fotolyysissä tuotettua happea oksidatiivisesti. (Ni ja muut 2006.) Tutkimuksissa on havaittu rikin puutteen rajoittavan merkittävästi hapen muodostumista biofotolyysissä, koska PSII:n määrä ja sitä kautta tuotetun hapen määrä vähenee. Käytännössä tämä

tarkoittaa sitä, että levältä täytyy riistää muutamaksi päiväksi rikki, jolloin sen kyky korjata PSII:n valovauriota huononee. Lopulta toimivan ja happea tuottavan PSII:n määrä on niin alhainen, että hapen tuotto vastaa solun hapen kulutusta, jolloin solusta ja kasvatusliuoksesta tulee olennaisesti anaerobinen. Tällöin vedyn tuotanto käynnistyy.

Vuonna 1998 Wykoffin ja muiden läpimurtolöytö *Chlamydomonas reinhardtii*-levällä rikin merkityksestä PS II:n aktiivisuuteen johti epäsuoran biofotolyysin kehittämiseen. Siinä H₂O:n hapetus ja H₂:n tuotanto on eroteltu alueellisesti tai ajallisesti. Puolestaan 2000 Melis ja muut saavuttivat *Chlamydomonas reinhardtii* -levällä jatkuvan fotobiologisen vedyn tuotannon, joka riippuvainen rikin puutteesta ja valosta. (Yin ja Wang 2022.) Rikin lisäksi tutkimusta on tehty myös muun muassa hiilidioksidin vaikutuksesta vedyn tuotantoon. Vuonna 2007 Hemschemeier ja muut osoittivat tutkimuksessaan, että korkeampi hiilidioksidipitoisuus nostaa *Chlamydomonas reinhardtii* -levän lyhytaikaista vedyn tuotantoa ja puolestaan alhainen pitoisuus laskee tuotantoa.

Epäsuoran biofotolyysin (kuva 10) aikana puolestaan ferredoksiiniin siirrettyjä elektroneja käytetään edelleen NADP⁺:n pelkistämiseen NADPH:ksi, ja sitä käytetään edelleen hiilihyaattien synteesiin pelkistämällä epäorgaanista hiiltä. Muodostuneet hiilihyaatit muunnetaan vedyksi ja CO₂:ksi valoenergian avulla anaerobisissa olosuhteissa seuraavasti:



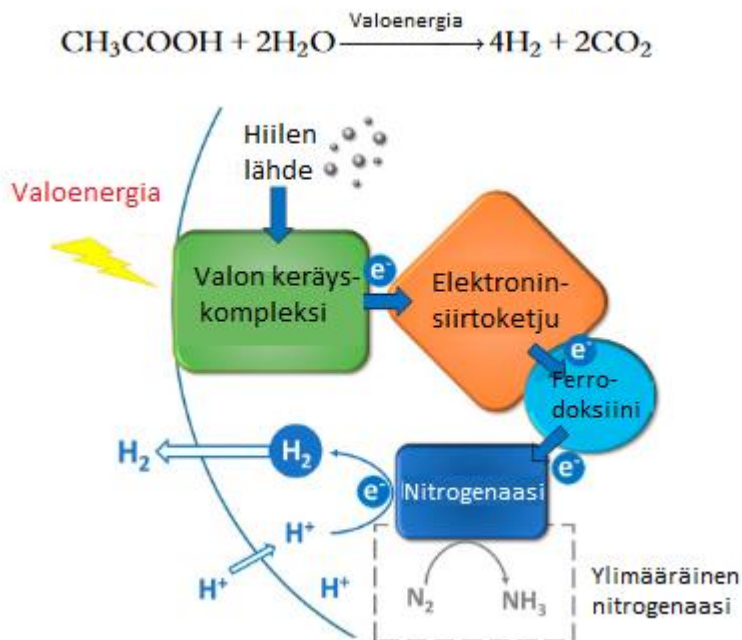
Vedyn tuotantoa biofotolyysillä rajoittaa kuitenkin fotosynteesin tehokkuus, sillä vain 50% auringon spektristä on fotosynteettisesti aktiivista. Arvioiden mukaan biofotolyysiprosessien suurin energianmuuntotehokkuus on vain 6 % ja näin ollen vedyn tuottaminen biofotolyysillä ei ole toteutettavissa tai kannattavaa käytännön sovelluksissa. (Yin ja Wang 2022.)

3.3.2.2 Fermentaatio

Fermentoituminen on kaikkialla läsnä oleva ilmiö anaerobisissa olosuhteissa. Bakteerien aineenvaihdunnassa orgaaniset substraatit hajotetaan hapettamalla rakennusaineeksi ja energiaksi kasvua varten. Tämä hapettuminen tuottaa elektroneja, jotka on hävitettävä sähköisen neutraalisuuden säilyttämiseksi. Aerobisissa ympäristöissä kulutetaan

happea, jolloin tuotteena syntyy vettä, kun taas anaerobisissa ympäristöissä muista yhdisteistä, esimerkiksi tässä tilanteessa protoneista, pelkistetään vetyä. (Nath ja Das 2004.) Vedyn tuotanto fermentaation avulla jaotellaan fotofermentaatioon ja fermentaatioon.

Fotosynteettiset bakteerit pystyvät tuottamaan vetyä nitrogenaasinsa vaikutuksesta käyttämällä aurinkoenergiaa ja orgaanisia happoja tai biomassaa. Tämä prosessi tunnetaan fotofermentaationa (kuva 11). Erityisesti fotosynteettiset violetit muita kuin rikkiyhdisteitä elektroninluovuttajanaan käyttävät bakteerit, kuten *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodobacter sphaeroides* ja *Rhodospseudomonas palustris*, pystyvät hyödyntämään laajalti eri valon aallonpituuksia välillä 400–900 nm. Kyseiset bakteerit sisältävät bakterioklorofylliä ja karotenoideja, jotka toimivat valoa keräävinä komplekseina sekä reaktiokeskuksina. Valoa keräävät kompleksit absorboivat valoenergiaa ja keräävät elektroneja hiililähteistä. Elektronit puolestaan siirretään elektroninsiirtoketjun ja ferredoksiinien kautta nitrogenaasille, joka tuottaa vetyä typen pelkistymisen sivutuotteena. Nitrogenaasilla on tärkeä rooli vedyn tuotannossa fotofermentaation aikana ja valo stimuloi merkittävästi nitrogenaasisynteesiä. Tämän vuoksi valon voimakkuutta pidetään ratkaisevana tekijänä vedyn tuotannossa fotofermentaation avulla. (Yin ja Wang 2022.)



(21)

Kuva 11 Fotofermentaatio reaktion toimintaperiaate ja yksinkertaistettu vedyn fotofermentaatioreaktio, kun lähtöaineena on etikkahappo.

Fotofermentaatioon vaikuttavat useat tekijät, kuten mikrobilaji, inkulaatin ikä, valon voimakkuus, substraatti, käyttölämpötila ja pH. Vedyn tuotannon tehostamiseksi on tehty

paljon tutkimuksia säätelämällä vaikuttavia tekijöitä. Lisäksi tutkimukset ovat osoittaneet, että logaritmisissa kasvuvaiheissa olevat mikrobit ovat aktiivisempia vedyn tuottajia kuin vaiheen ohittaneet mikrobit. (Yin ja Wang 2022.)

Biomassa- tai hiilihydraattipohjaisten substraattien fermentointia pidetään lupaavimpana reittinä biologiseen vedyn tuotantoon. Vedyn tuotantosta fermentaation avulla raportoitiin ensimmäisen kerran 1970-luvun alussa. Fermentaatiossa orgaaniset aineet muunnetaan vedyksi ilman valoenergiaa. Fermentaatiota on tutkittu laajalti ja sovellettu metaanin tuotantoon, jota hyödynnetään nykyisin orgaanisten jätteiden käsittelyssä sekä polttoaineen tuotannossa. Myöhemmin tutkimuksissa havaittiin, että metaanin tuotanto voitaisiin korvata vetytuotannolla kontrolloimalla bakteerin käymisjärjestelmän mikrobikonsortioita eli estämällä metanogeenien aktiivisuus. Biovedyn tuotanto tällä tekniikalla uskotaankin olevan käytännönläheisin ja taloudellisin korkean vedyntuotantonopeuden, helppokäyttöisyyden ja runsaan sekä laajan raaka-ainetarjonnan vuoksi. (Yin ja Wang 2022.) Fermentaatioon voidaan käyttää muun muassa glukoosia, tärkkelystä ja selluloosaa sekä erilaisia orgaanisia jättemateriaaleja. Useista mikrobilajeista tiukat anaerobit ja fakultatiiviset anaerobiset kemoheterotrofit, kuten klostridit ja enterobakteerit, ovat tehokkaita vedyn tuottajia. (Nath ja Das 2004.)

Toisin kuin fotofermentaatiossa vedyn tuotanto fermentaation avulla liittyy läheisesti pyruvaatin aineenvaihduntaan. Fermentaation aikana monimutkaiset orgaaniset yhdisteet hajoavat ensin polysakkarideiksi, proteiineiksi ja lipideiksi. Polysakkaridit ovat suotuisampia vedyn tuotannolle, kun taas proteiinit ja lipidit tarjoavat välttämättömiä elementtejä mikrobien kasvuun ja aineenvaihdunnalle. Eri polysakkaridit hydrolysoidaan, jolloin muodostuu glyserolia, heksoosia tai pentoosia, minkä jälkeen ne hapetetaan pyruvaateiksi, jotka muunnetaan eri mikrobien aineenvaihdunnan avulla vedyksi. Vedyn tuotantoon fermentaation avulla käytetään pyruvaattipohjaisia orgaanisia yhdisteitä. Pyruvaattia, joka on muun muassa glukoosikatabolian tuote, hapetetaan asetyyli-CoA:ksi. Se voidaan muuntaa asetyylifosfaatiksi, mikä johtaa ATP:n muodostumiseen ja asetaatin erittymiseen. Pyruvaatin hapettuminen asetyyli-CoA:ksi vaatii ferredoksiinin pelkistämistä hydrogenaasilla, joka tuottaa vetyä. (Nath ja Das 2004.) Esimerkiksi anaerobiset *Clostridium* -bakteerit, jotka voivat hajottaa monimutkaisia orgaanisia molekyyliä ja tuottaa vetyä sivutuotteenaan, muuntavat pyruvaatin pyruvaattiferredoksiinioksidoreduktaasi- eli PROF-reitin kautta. Pyruvaatti hapetetaan asetyyli-CoA:ksi ja CO₂:ksi ja vapautuneet elektronit siirretään ferredoksiinin avulla hydrogenaasireaktioon, jossa muodostetaan vetyä. (Yin ja Wang 2022.)

4 Vetytalouden ongelmat ja johtopäätökset

4.1 Vetytalouden ongelmat

Vedyn monista hyödyistä huolimatta tulee huomioida se, että nykyisellään vedyn tuotanto ei ole vielä kestäväällä tasolla, sillä vedyn tuottamisen nykyiset perinteiset menetelmät, kuten maakaasun höyryreformointi, aiheuttavat merkittäviä hiilidioksidipäästöjä. Lähes 95 % vedystä tuotetaan hiilivetyreitin kautta sen alhaisempien tuotantokustannusten vuoksi, joten ympäristötavoitteiden kannalta vedyn tuotantorakenne on vielä suuntautunut epäedullisesti. Lisäksi vedyn tuotannon ja sitä hyödyntävien teknologioiden kehitys on huomattavasti jäljessä fossiilisiin polttoaineisiin ja niillä toimiviin teknologioihin verrattuna. Kehitystyötä vaaditaan muun muassa hyötysuhteen parantamiseen niin vedyn tuotannossa kuin sitä hyödyntävissä teknologioissa.

Vedyn nykyiset tuotantomenetelmät tekevät siitä kalliimpaa kuin perinteiset polttoaineet. Vedyn varastointi ja jakelu tuottavat myös lisäkustannuksia, koska vetyä on varastoitava ja kuljettava joko korkeapainevetynä tai nesteytettynä vetynä. Vedyn logistiikka vaatii tietyt kriteerit täyttävät kuljetus- ja varastointimenetelmät, kuten putkistot, tilat ja säiliöt. Vedyn varastointia, käyttöä ja kuljetusta hankaloittaa myös vetymolekyylin pieni koko ja tätä kautta vuotoalttius, joka voi puolestaan oikeissa olosuhteissa aiheuttaa räjähdysvaaran. Lisäksi vety reagoi metallien kanssa, jolloin metallien sitkeys huonontuu. Tämän vuoksi vedyn varastointisäiliössä on käytettävä reagoimattomia materiaaleja, jotka nostavat puolestaan varastointi kustannuksia.

Yksi suurista vedyn teollisen tuotannon ongelmista on myös infrastruktuurin puute. Yksi vartenotettava tutkimus- ja kehitystyön kohde on nykyisen infrastruktuurin, kuten vanhojen kaasuputkien, hyödyntäminen vetyteollisuuden tulevaisuudessa. Tämän vuoksi vetyenergiaa onkin suunniteltu ensisijaisesti raskaamman teollisuuden käyttöön, kuten metalliteollisuuteen, jossa vetyä käytetään myös tuotantoprosesseissa.

Alkaliset ja PEM-elektrolysaattorit ovat erittäin puhdasta vetyä tuottavia, turvallisia ja luotettavia, mutta vain alkalisilla elektrolysaattorilla on riittävän suuri kapasiteetti tuottaa energiaa merkittävällä nopeudella. Yksi tärkeä tutkimustyön kohde on tuotantokapasiteetin merkittävä lisääminen pitkällä aikavälillä, jotta vedyn kysyntä voidaan täyttää tulevaisuudessa, jos vetytalouteen lähdetään siirtymään. Kestävän ja ympäristöystävällisen vety- ja energiatalouden kannalta olisi tärkeää saada siirrettyä vedyn tuotantoa enemmän veden elektrolyysiin pohjautuvaksi, koska

reformointimenetelmät tuottavat hiilidioksidia. Lisäksi elektrolysaattoreiden investointi- ja käyttökustannusten huomattava alentaminen tulevaisuudessa on välttämätöntä taloudellisesta näkökulmasta.

4.2 Johtopäätökset

Vetyenergia tarjoaa mahdollisuuden vähentää riippuvuutta perinteisistä fossiilisista polttoaineista ja vähentää kasvihuonekaasupäästöjä, kun sitä tuotetaan uusiutuvista lähteistä. Sen laajamittaisempi käyttöönotto vaatii kuitenkin paljon tutkimusta, teknologian kehitystä, infrastruktuurin rakentamista ja taloudellista kilpailukykyä verrattuna muihin energianlähteisiin, joten on tärkeää, että muun muassa valtiot ja yritykset lähtevät tukemaan tutkimus- ja kehitystyötä taloudellisesti myös tulevaisuudessa, jotta erityisesti elektrolyysiin pohjautuva vetytalous saadaan kannattavaksi ja kustannustehokkaaksi teollisessa mittakaavassa.

Nykyisen tiedon ja tutkimuksen valossa veden elektrolyysillä on eniten potentiaalia toteuttaa ihmiskunnan haaveilema ja kestäväällä pohjalla oleva vetyyn tukeutuva energiamalli tulevaisuudessa, sillä sen tutkimus- ja kehitystyö ovat huomattavasti edellä biovetyyn nähden. Veden elektrolyysin etuna on myös se, että tuotanto ja toiminta perustuu kahteen energiakantajaan, sähköön ja vetyyn. Tämän vuoksi tuotantoteknologia on ihanteellisessa tilanteessa uusiutuvien energialähteiden hyödyntämisen kannalta, sillä nämä energianlähteet voidaan helposti yhdistää elektrolyysiprosesseihin, jotka tuottavat puhdasta ja kestävää vihreää vetyä. Erityisesti PEM-elektrolyysi voi tarjota kestävä ratkaisun vedyn tuotantoon, sillä se sopii hyvin kytkettäväksi useisiin dynaamisiin uusiutuviin energialähteisiin, kuten tuuli- ja aurinkoenergiaan. Kestävä kehityksen ja ympäristövaikutusten kannalta PEM-vesielektrolyysiä voidaan pitää lupaavimpana tekniikkana erittäin puhtaan vedyn tuotannossa vuoksi. Elektrolyysillä toteutetun vetytuotannon suuri kynnyskysymys on taloudellisuus, sillä laitteiston investointi- ja käyttökustannukset ovat fossiilisiin polttoaineisiin nähden todella suuret.

Biovedyn potentiaali ei toistaiseksi yllä tulevaisuuden vaihtoehtona veden elektrolyysin tasolle, mutta biomassaa voidaan nähdä potentiaalisena ja luotettavana energialähteenä vedyn tuotantoon. Biomassa on kuitenkin runsasta saatavilla oleva, uusiutuva ja helppokäyttöinen luonnonvara, jonka elinkaaren nettohiilidioksidipäästöt ovat lähes nolla. Termokemialliset tuotantomenetelmät ovat taloudellisesti kannattavia ja ne voivat olla tulevaisuudessa kilpailukykyisiä tavanomaisen maakaasun reformointimenetelmän kanssa. Biologinen tuotantomenetelmä fermentaatio on myös lupaava vedyn

tuotantomenetelmä kaupalliseen käyttöön tulevaisuudessa. Teknologioiden kehittyessä biomassalla on todennäköisesti tärkeä rooli kestävän vetytalouden kehittyessä eteenpäin.

Lähteet

- Ball, M. & Weeda, M. (2015) The hydrogen economy – Vision or reality? 1 1This paper is also published as Chapter 11 ‘The hydrogen economy – vision or reality?’ in Compendium of Hydrogen Energy Volume 4: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy, Edited by Michael Ball, Angelo Basile and T. Nejat Veziroglu, published by Elsevier in 2015, ISBN: 978-1-78242-364-5. For further details see: <http://www.elsevier.com/books/compendium-of-hydrogen-energy/ball/978-1-78242-364-5>. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**:7903–7919.
- Bolívar Caballero, J. J., Zaini, I. N. & Yang, W. (2022) Reforming processes for syngas production: A mini-review on the current status, challenges, and prospects for biomass conversion to fuels. *Applications in Energy and Combustion Science* **10**:100064.
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. & Stolten, D. (2013) A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**:4901–4934.
- Godula-Jopek, A. & Stolten, D. (2015) *Hydrogen Production By Electrolysis*. (1. p.). John Wiley & Sons, Incorporated.
- Hemschemeier, A., Fouchard, S., Cournac, L., Peltier, G. & Happe, T. (2007) Hydrogen production by *Chlamydomonas reinhardtii*: An elaborate interplay of electron sources and sinks. *Planta* **227**:397–407.
- Manoharan, Y., Hosseini, S. E., Butler, B., Alzahrani, H., Senior, B. T. F., Ashuri, T. & Krohn, J. (2019) Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect. *Applied Sciences* **9**:2296.
- Nageshwari, K., Pathy, A., Pugazhendhi, A. & Balasubramanian, P. (2023) Bioprocess strategies to augment biohydrogen production from algae. *Fuel* **351**:128922.
- Nath, K. & Das, D. (2004) Improvement of fermentative hydrogen production: Various approaches. *Appl Microbiol Biotechnol* **65**.

- Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H. & Sumathy, K. (2006) An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* **87**:461–472.
- Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. (2017) A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **67**:597–611.
- Samipour, S., Manshadi, M. D. & Setoodeh, P. (2020) CO₂ removal from biogas and syngas. Teoksessa *Advances in Carbon Capture* (ss. 455–477). Elsevier.
- Ursua, A., Gandia, L. M. & Sanchis, P. (2012) Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc IEEE* **100**:410–426.
- Wróbel, K., Wróbel, J., Tokarz, W., Lach, J., Podsadni, K. & Czerwiński, A. (2022) Hydrogen Internal Combustion Engine Vehicles: A Review. *Energies* **15**:8937.
- Yin, Y. & Wang, J. (2022) Production of biohydrogen. Teoksessa *Biofuels and Biorefining* (ss. 283–337). Elsevier.
- Zoulias, E., Varkaraki, E., Lymberopoulos, N., Christodoulou, C. N. & Karagiorgis, G. N. (2004) A REVIEW ON WATER ELECTROLYSIS.
- Wykoff, D.D. The Carnegie Institution of Washington ja muut. *The Regulation of Photosynthetic Electron Transport during Nutrient Deprivation in Chlamydomonas Reinhardtii*. *Plant physiology* (Bethesda) 117.1 (1998): 129–139.
- Melis, A., Zhang, L., Forestier, M., & Seibert, G. M. (2000). *Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiology*, 122(1), 127–135.
- Rostrup-Nielsen, J. & Christiansen, L. (2011) *Concepts in Syngas Manufacture*. 1st ed. Vol. 10. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (muokattu kuva 5)
- <https://tukes.fi/vedyn-kasittelyn-ja-varastoinnin-turvallisuus> (Luettu 11.5.2024)