

# **Synteettisen metaanin valmistus hiilidioksi- dista**

LAB-ammattikorkeakoulu  
Insinööri (AMK), Energia- ja ympäristötekniikka  
2021  
Niklas Ylén

## Tiivistelmä

Tekijä(t) Ylén, Niklas	Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK	Valmistumisaika 2021
	Sivumäärä 21	
Työn nimi <b>Synteettisen metaanin valmistus hiilidioksidista</b>		
Tutkinto Insinööri (AMK)		
Toimeksiantajan nimi, titteli ja organisaatio Sami Luste, Johtava asiantuntija, LAB-ammattikorkeakoulu		
Tiivistelmä <p>Työssä tehtiin teknis-taloudellinen selvitys synteettisen metaanin valmistuksesta ja tarkasteltiin taloudelliseen kannattavuuteen vaikuttavia tekijöitä. Tutkimus toteutettiin kirjallisuuteen pohjautuen. Hiilidioksidin talteenottoa pidetään yhtenä merkittävimmistä ilmastomuutoksen hillitsemiskeinoista ja BECCS-ketjulla voidaan poistaa ilmasta hiilidioksidia. Työssä kartoitettiin synteettisen metaanin potentiaalia bioenergian savukaasujen talteen otetun hiilidioksidin jatkojalosteena, vaikka nykyisessä päästökaupassa ei ole taloudellisia kannustimia hiilineläisyysuuteen. PtG-järjestelmillä voidaan varastoida uusiutuvan energian ylituotantoa polttoaineen muodossa. Vedyn varastointiin liittyy haasteita, joten uusiutuvien energialähteiden ylituoton varastointi metaanina on houkuttelevaa.</p> <p>Arvio veden elektrolyysistä saatavasta vedystä saadaan ottamalla käytettävän veden massasta noin 11 %. Metanoinnista syntyvällä vedellä voidaan korvata noin 50 % elektrolyysin vaatimasta vedestä. Maksimi-arvio vuoden 2030 SNG:n tulosta on 75 €/MWh, joka kattaa jatkuvan metanoinnin, jos sähkön hinta on alle 24 €/MWh. Korkeammilla sähkön hinnoilla metanointi ei ole taloudellisesti kannattavaa.</p>		
Asiasanat bioenergia, metanointi, synteettinen metaani, elektrolyysi, hiilidioksidin talteenotto		

## Abstract

Author(s) Ylén, Niklas	Type of Publication Thesis, UAS	Published 2021
	Number of Pages 21	
Title of Publication <b>Production of synthetic methane</b>		
Name of Degree Engineer (UAS)		
Name, title and organization of the client Sami Luste, Leading expert, LAB University of Applied Sciences		
Abstract <p>The work included a technical and economic study of the production of synthetic methane and examined the factors affecting economic profitability. The study was conducted based on the literature. Carbon capture is considered to be one of the most important means of mitigating climate change and the BECCS chain can remove carbon dioxide from the atmosphere. The work mapped the potential of synthetic methane as a further refinery of carbon dioxide recovered from bioenergy flue gases, although there are no economic incentives for carbon negativity in the current emissions trading scheme. Hydrogen storage is challenging, so storing surplus renewable energy as methane is attractive.</p> <p>An estimate of the hydrogen obtained from the electrolysis of water is obtained by taking about 11% of the mass of water used. About 50% of the water required for electrolysis can be replaced by water from methanation. The maximum estimate of the 2030 SNG result is 75 € / MWh, which covers continuous methanation if the price of electricity is less than 24 € / MWh. At higher electricity prices, methanation is not economically viable.</p>		
Keywords bioenergy, synthetic methane, methanation, electrolysis, carbon capture		

## Sisällys

1	Johdanto.....	3
2	Taustatutkimus.....	4
2.1	Hiilidioksidin talteenotto .....	4
2.1.1	Talteenottomenetelmät.....	6
2.1.2	Talteenoton kustannusarviot.....	8
2.2	Elektrolyysi.....	8
2.3	Synteettisen metaanin valmistus.....	10
3	Metodologia.....	13
4	Tulokset.....	15
4.1	Metanoinnin ainemäärät ja energiatase .....	15
4.2	Kustannukset .....	16
5	Johtopäätökset.....	18
6	Yhteenveto .....	19
	Lähteet.....	20

## **Symboli- ja lyhenneluettelo**

BECCS	Bioenergy with Carbon Capture and Storage, Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi bioenergian tuotossa
-------	---

CCS	Carbon Capture and Storage, Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
CO <sub>2</sub> -ekv.	Hiilidioksidiekvivalentti, kuvaa eri kasvihuonekaasupäästöjen yhteenlaskettua ilmastoa lämmittävää vaikutusta
HHV	Higher Heating Value, Korkeampi lämpöarvo
Hydraus	Kemiallinen reaktio, jossa molekyylin tyydyttämättömiin kaksois- tai kolmoissidoksiin liittyy vetyä
Kinetiikka	Tieteenala, jonka tavoitteena on kemiallisten reaktioiden tai biologisten prosessien nopeuksien määrittäminen
Konversio	Lähtöaineen muuntuminen
LHV	Lower Heating Value, Alempi lämpöarvo
Selektiivisyys	Useamman mahdollisen tuotteen muodostumisen sijaan, tietyn tuotteen muodostumisen suosimista
Sintraus	Aineesta tuotetaan kiinteä kappale kuumuudella tai puristamalla, sulattamatta ainetta

## 1 Johdanto

Suomi on sitoutunut Pariisin ilmastosopimukseen ja Suomen hallituksella on tavoitteena saavuttaa hiilineutraalius vuonna 2035 (Valtioneuvosto). Suurimman osan Suomen kasvi-huonekaasupäästöistä muodostaa hiilidioksidi, jota voidaan ottaa talteen ja varastoida. Hiilidioksidia voidaan ottaa talteen suoraan päästölähteistä, luoden hiilineutraalin kierron. Elin-kaaren kannalta hiillelle saadaan negatiivinen kierto, jos hiilidioksidia otetaan talteen ilma-kehästä tai biomassaa polttavien voimalaitoksien savukaasuista, hilliten ilmastonmuutosta ja vähentäen merkittävästi ilmaston hiilidioksidikuormitusta tuotantolaitosten osalta. Talteen otettu hiilidioksidi voidaan hyödyntää synteettisten polttoaineiden valmistuksessa ja käyttää uudelleen polttoaineena. Hiilidioksidin hyötykäyttö polttoaineena on houkuttelevaa sen ympäristövaikutusten kannalta, sekä hiilidioksidin muuttaminen polttoaineeksi on kestävämpi ratkaisu, kuin pelkkä varastointi.

Työn tavoitteena on tarkastella synteettisen metaanin valmistusprosessia, sekä taloudelliseen kannattavuuteen vaikuttavia tekijöitä kirjallisuuteen pohjautuen. Sabatier-reaktioon pohjautuvassa metanoinnissa synteettisten polttoaineiden käyttämä, uusiutuvilla energioilla tuotettu vety, yhdistetään talteen otettuun hiilidioksidiin ja saadaan synteettistä metaania. Synteettistä metaania voidaan valmistaa päästölähteen luona, joten suuremmilta varas-tointi- ja kuljetusratkaisuilta sekä kustannuksilta vältytään.

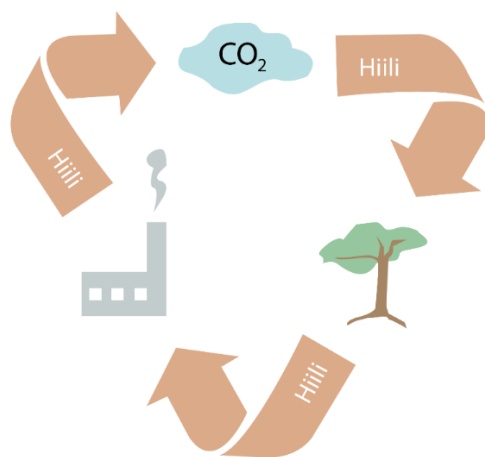
## 2 Taustatutkimus

### 2.1 Hiilidioksidin talteenotto

Suomi on Euroopan unionin jäsenmaana sitoutunut Pariisin ilmast sopimukseen ja EU:n tavoitteena on saavuttaa hiilineutraalius ennen vuotta 2050. Suomen hallituksella on tavoitteena saavuttaa Suomen hiilineutraalius vuonna 2035 ja pyrkiä maailman ensimmäiseksi fossiilivapaaksi hyvinvointiyhteiskunnaksi. (Valtioneuvosto.) Euroopan unionin liikenteen hiilidioksidipäästöjä halutaan vähentää vuoden 1990 tasoon verrattuna 60 prosentilla vuoteen 2050 mennessä (Euroopan parlamentti 2019). Suomen kasvihuonekaasupäästöt olivat vuonna 2019 noin 53 miljoonaa tonnia hiilidioksidiekvivalentteina (Mt CO<sub>2</sub>-ekv.), joista hiilidioksidia oli noin 80 %. Kasvihuonekaasujen merkittävin päästölähde on energiasektori, jonka osuus vuonna 2019 oli noin 74 % kaikista Suomen kasvihuonekaasupäästöistä. (Tilastokeskus 2020.)

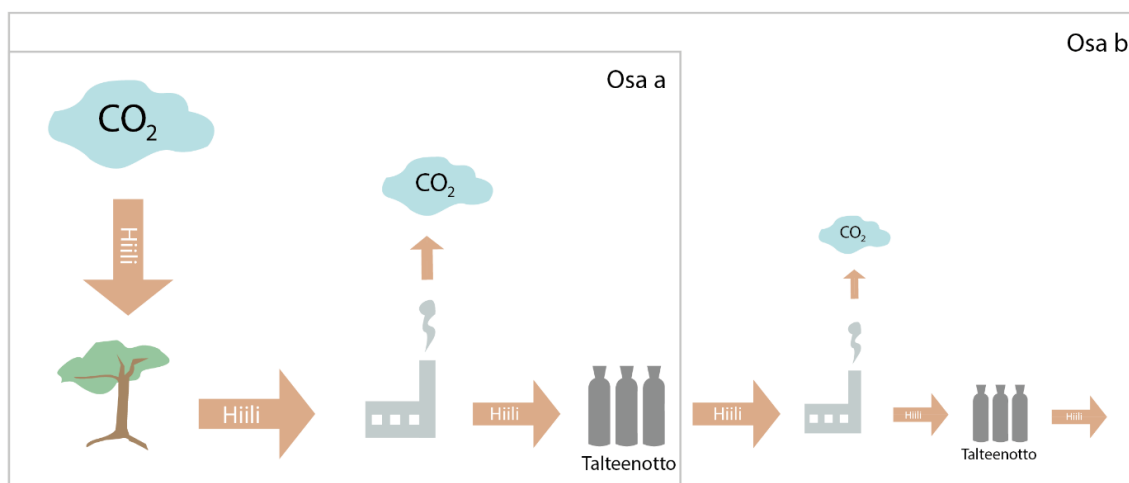
Teirin ym. (2009, 3–14) mukaan kansainvälisesti yhtenä merkittävimmistä hiilidioksidipäästöjen vähentämiskeinoista pidetään hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia (CCS). Hiilidioksidia voidaan ottaa talteen suoraan päästölähteistä, kuten voimalaitoksista, tai suoraan ilmasta. Päästölähteistä talteen otettu hiilidioksidi puhdistetaan, paineistetaan ja säilötään tai hyödynnetään. Talteenotto prosessien suurin tekninen haaste on vähentää energian käyttöä, josta suurin osa CCS-ketjun kustannuksista muodostuu. Pitkäaikaiseen hiilidioksidin varastointiin liittyy epävarmuutta sekä vastuukysymyksiä, eikä Suomi ole varastointiin geologisesti suotuisa.

Hiilineutraaliuden ja hiilinegatiivisuuden tavoittamisessa tulee ottaa huomioon lainsäädännön ja standardien asettamat vaatimukset. Hiilineutraali valtio, kunta, tuote tai yritys tuottaa vain sen verran hiilidioksidipäästöjä kuin se pystyy sitomaan (kuvio 1), jolloin tuotteen tai tahon hiilijalanjälki on nolla koko elinkaaren ajalta (Sitra a).



Kuvio 1. Hiilineutraali kierto biomassaa polttavalla voimalaitoksella (mukailtu Sitra a)

Hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia voidaan soveltaa biomassaa polttaville voimalaitoksille (BECCS), muodostaen negatiiviset CO<sub>2</sub>-päästöt, poistaen ilmakehästä hiilidioksidia kuvion 2 osan a mukaisesti (Teir ym. 2009, 20; Sitra b). Biomassaa polttavissa voimalaitoksissa, joissa sovelletaan hiilidioksidin talteenottoa, tulee ottaa huomioon talteen otetun CO<sub>2</sub>:n loppukäyttö tai sijoituskohde. Jos talteen otettu hiilidioksidi vapautuu loppukäytössä tai varastoinnin jälkeen, syntyy hiillelle pidempi kiertokulku, mutta prosessi ei ole hiilinegatiivinen. Talteen otetun hiilidioksidin hyöty- tai jatkokäytössä voidaan tietyissä olosuhteissa soveltaa talteenottoa uudestaan. Jos biomassaa polttavan voimalaitoksen hiilidioksidipäästöjä otetaan talteen ja jalostetaan polttoaineeksi, joka hyödynnetään voimalaitoksessa, voidaan polttoaineen palaessa soveltaa hiilidioksidin talteenottoa sekä jalostusta uudelleen, toistaen prosessia. Talteenoton toisto ja jatkojalostus muodostaa hiilinegatiivisen kierron, vaikka talteenotolla ei saavutettaisikaan 100 % päästövähennystä (kuvio 2 osa b). Hiilinegatiivisuus määrällisesti vähenisi, mutta ei saavuttaisi hiilineutraaliutta. Negatiivisille päästöille ei kuitenkaan ole taloudellisia kannustimia nykyisessä päästökauppajärjestelmässä (Teir ym. 2009, 20).



Kuvio 2. Hiilinegatiivinen kierto biomassaa polttavalla voimalaitoksella (mukailtu Sitra b)

Organisaatioiden hiilineutraaliutta koskevia väitteitä voidaan todentaa vuonna 2010 julkaisulla PAS 2060 -standardilla. Standardissa tulee tehdä mahdollisimman kattava hiilijalanjäljen mittausta ja jos kaikkien päästölähteiden tarkka laskeminen ei ole teknisesti tai taloudellisesti mahdollista, voidaan nämä lähteet jättää hiilijalanjäljen ulkopuolelle. (Ecoact, 2.) Hiilineutraaliuteen liittyvä ISO 14068 -standardi on kehitteillä, mutta ei vielä julkaistu (International Organization for Standardization). Hiilinegatiivisuutta koskevia standardeja ei ole vielä julkaistu.

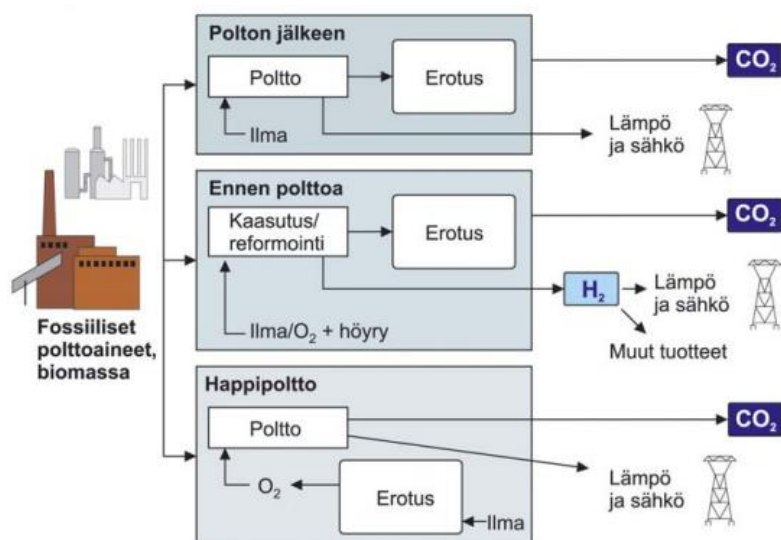


## Hiilidioksidin hyödyntäminen

Hiilidioksidia hyödynnetään nykyään teollisesti eri tavoin. Hiilidioksidia voidaan hyödyntää virvoitusjuomien lisääineena, kylmäaineena, superkriittisenä liuottimena, ponnekaasuna, neutralisoivana yhdisteenä, kasvihuoneviljelmien ravinteena sekä inerttinä kaasuna. Inerttinä kaasuna hiilidioksidi sopii palonsammutusjärjestelmiin hapensyrjäyttäjäksi, hitsaukseen suojakaasuksi sekä ruokatuotteiden pakkauksiin. Hiilidioksidia käytetään kemianteollisuudessa valmistettavan urean lähtöaineena, sekä kasvi- ja eläinperäisten kuitujen ja polymeerikuitujen puhdistuksessa ja värjäyksessä. Lääketeollisuudessa aspiriinin vaikuttavan aineen, salisyylihapon, valmistuksessa käytetään hiilidioksidia. Hiilidioksidilla voidaan korvata rikkihapon käyttöä pH-tasapainon hallinnassa vedenpuhdistuslaitoksilla. Orgaanisten kemikaalien ja materiaalien synteettisessä valmistuksessa voidaan hyödyntää hiilidioksidia raaka-aineena, joita ovat esimerkiksi synteettiset muovit, ammoniakki, kuidut ja kumit, urea ja metanoli. Maailmanmarkkinoiden arvioidaan olleen 3,2 miljardia dollaria vuonna 2003 ja edellä mainitussa tuotannossa on hiilidioksidin hyödyntämiselle esitetty maailmanlaajuisesti teoreettiseksi potentiaaliksi 650 Mt:a hiilidioksidia vuodessa. (Teir ym. 2009, 62.) Hiilidioksidia voidaan käyttää myös synteettisten polttoaineiden, kuten metaanin raaka-aineena.

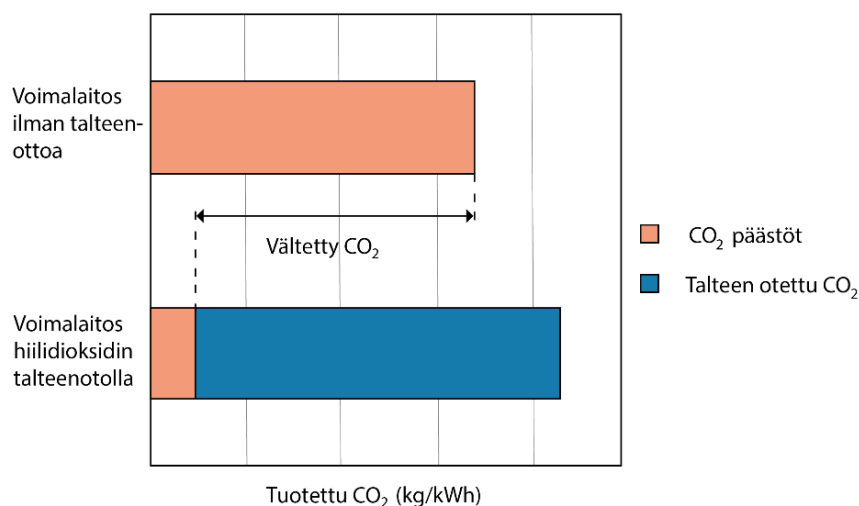
### 2.1.1 Talteenottomenetelmät

Erilaisia hiilidioksidin talteenottomenetelmiä ovat happipoltt-, esipoltt- ja jälkipolttoteknologia (kuvio 3). Esipolttoteknologiassa hiilidioksidi poistetaan hiilipohjaisesta polttoaineesta ennen polttamista, polttoaineen kaasutuksen yhteydessä. Polttoaineen kaasutuksessa kiinteä polttoaine muutetaan polttokaasuseokseksi, joka koostuu vedystä, hiilidioksidista ja hiilimonoksidista. Hiilidioksidin erottaminen on tehokkaampaa esipolton avulla jälkipolttoon verrattuna, mutta kaasutusprosessin käsittelyvaiheet ovat monimutkaisempia ja kustannukset suurempia. Happipolttoteknologiaan perustuvalla prosessilla saavutetaan suurimmat savukaasun hiilidioksidipitoisuudet, sillä polttoaine poltetaan kierrätetyn savukaasun ja lähes puhtaan hapen seoksessa, jolloin savukaasuissa ei ole typpeä, joka on tullut polttoilman mukana. (Teir ym. 2009, 14–18; Norouzi ym. 2020, 66–67.) Happipolttoteknologia on menetelmistä energiantensiivisin. Jälkipolttoteknologiassa hiilidioksidi erotellaan polton jälkeisestä savukaasusta ja sen vaatima teknologia voidaan asentaa jo olemassa olevaan voimalaitokseen. Jälkipolttoteknologia on edellä mainituista kehittynein ja se on ollut kaupallisessa käytössä pisimpään. (Norouzi ym. 2020, 66.)



Kuvio 3. Periaatekuva hiilidioksidin erotuksesta teollisuudessa sekä energiantuotannossa polton jälkeen, ennen polttoa ja happipoltossa (Teir ym. 2009)

Talteenottoprosesseilla päästään noin 80–90 % päästövähennykseen ja CCS-järjestelmällä varustettu voimalaitos tarvitsee noin 10–40 % enemmän polttoainetta, kuin vastaava laitos ilman CCS-järjestelmää (kuvio 4). Suurin osa energiasta kuluu hiilidioksidin talteenottoon sekä paineistukseen. (Mertz ym. 2005, 4.) Hiilidioksidipitoisuus maakaasun, kivihiilen tai biomassan polton savukaasuissa on noin 3–15 tilavuusprosenttia (Teir ym. 2009, 14).



Kuvio 4. Talteenotolla vältetty hiilidioksidi (mukailtu Mertz ym. 2005)

### 2.1.2 Talteenoton kustannusarviot

CCS-ketjun kustannusarviot vaihtelevat ja riippuvat tarkasteltavan kohteen sijainnista sekä toimintaympäristöstä. Materiaali- ja työvoimakustannusten sekä teollisuuden investointikustannusten vaihtelu vaikeuttaa kustannusarvioiden tekoa. Talteenotokustannuksia voidaan ilmoittaa erotettua tai talteen otettua hiilidioksiditonnia kohden sekä vältettyä hiilidioksiditonnia kohden. Vältetyn sekä talteen otetun hiilidioksidin eroa esitetään kuviossa 4 ja kustannusarviot vältetyille hiilidioksiditonnille kuvaavat kokonaisvaikutuksia paremmin. (Teir ym. 2011, 63.)

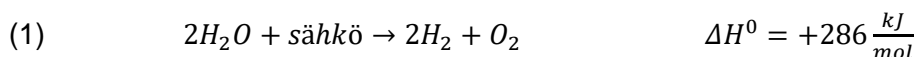
Teirin ym. (2011, 64–65) mukaan kustannusarvioille yhteistä on CCS-ketjussa talteenoton osoittautuminen kalleimmaksi vaiheeksi, hiilidioksidin paineistamisen vaatiman energian ja erotuksessa käytettävien liuottimien regeneroinnin takia. Käytetyn polttoaineen hinta vaikuttaa merkittävästi talteenoton kustannuksiin. Kirjallisuusarvioita talteenotolle savukaasuista löytyy paljon, sekä erot arvioiden välillä ovat suuria. Kustannusarvioiden suuria eroja voidaan perustella vaihteluvälin alapäässä teknologian sovellusten liian karkeilla tarkasteleluilla, ja yläpäässä teknologian vaatimalla ylimääräisellä suunnittelutyöllä sekä mahdollisesti sen yliarvioinnilla. Epävarmuuksina investointitasolle on esitetty useassa lähteessä vähintään  $\pm 30\%$ .

Vuoden 2020 jälkeen rakennettaville ensimmäisille täysmittakaavaisille, noin 900 MW<sub>e</sub> CCS-voimalaitoksille, talteenoton ja varastoinnin kustannukset olisivat luokkaa 35–50 €/tCO<sub>2</sub>, josta talteenoton kustannukset olisivat 25–32 €/tCO<sub>2</sub>. Vuoden 2030 jälkeen kustannukset voisivat laskea 10 %. Kuljetus- ja varastointikustannuksia huomioimatta, vältettyjen päästöjen kustannukset ovat keskimäärin tasolla 30–50 €/tCO<sub>2</sub>. (Teir ym. 2011, 64–66.) Bioenergian hiilidioksidi on halvinta ottaa talteen ja se kustantaa arviolta noin 20 € per vältetty hiilidioksiditonni. Hiilivoimalan päästöjen talteenoton hinta on noin 40 €/tCO<sub>2</sub>. Maaöljyn-, raudan- ja teräksen tuotannon hiilidioksidin talteenoton arvellaan olevan noin 40–65 €/tCO<sub>2</sub> ja ilmasta otetun hiilidioksidin hinnaksi 70–155 €/tCO<sub>2</sub>. (Hannula 2015, 24–46.) Kirjallisuudessa annetut kustannusarviot CCS:lle ovat yleensä tehty lauhdelaitoksille, eikä niissä voi hyödyntää CCS:n mahdollisesti saatavaa hukkalämpöä yhtä tehokkaasti, kuin kaukolämpöverkkoon kytketyissä laitoksissa. Kaukolämpökytkennät ovat Suomessa todennäköisiä, jolloin kustannukset hiilidioksidin erotuksesta mahdollisesti pienenisivät. (Teir ym. 2011, 70.)

## 2.2 Elektrolyysi

Elektrolyysi on sähkökemiallinen prosessi, jossa aiheutetaan kemiallinen reaktio sähköenergian avulla. Sopivien aineiden, eli elektrolyyttien, läsnäollessa vesi voidaan hajottaa elektrolyysillä vedyksi ja hapeksi, kuljettamalla sähkövirtaa sen lävitse kaavan 1 mukaisesti.

Veden elektrolyysissä sähkövirrassa negatiivisesti varautunut katodi vetää puoleensa positiivisesti varautuneita vetyioneja, jotka pelkistyvät vetyatomeiksi, muodostaen kaasumaisia vety molekyyliä ( $H_2$ ). Positiivisesti varautunut elektrodi, anodi, hapettuu pelkistymisen sijaan, muodostaen happea ( $O_2$ ). (Jumppanen 2009, 223.) Veden elektrolyysissä aineiden määrät säilyvät samana, joten reaktio (kaava 1) on tasapainoinen ja sen stoikiometria on yksi tilavuus happea kahteen tilavuuteen vetyä. Reaktio on endoterminen, joten se sitoo lämpöä. (Xiang ym. 2016, 169.)



Normaalilla tai hieman kohotetulla paineella toimivat elektrolyysilaitokset operoivat 1,85–2,05 V:n kennojännitteellä ja elektrolyysillä voidaan tuottaa yli 99,8 % puhdasta vetyä. Elektrolyysiä pidetään puhtaimpana tapana tuottaa vetyä, kun vaadittava sähkö saadaan uusiutuvista energialähteistä.

Yleisimmät kaupallisessa käytössä olevat elektrolyysit ovat alkalielektrolyysi (AEL) ja polymeerielektrolyysi (PEM) (Zoulias ym. 2004). Alkalielektrolyysien hyötysuhteet vaihtelevat Shiva Kumarin & Himabindun (2019, 446) mukaan 70–80 % välillä. Elektrolyysillä tuotetun vedyn hinta oli vuonna 2017 1300 €/kW. Hinnan on kuitenkin arvioitu laskevan alle 500 €/kW vuoteen 2050 mennessä. (Thema ym. 2019.) Vedyn korkeampi lämpöarvo (HHV) on 141,9 MJ/kg ja alempi lämpöarvo (LHV) on 120,1 MJ/kg. (National Research Council and National Academy of Engineering 2004, 240.) Vedyllä on korkea energiasisältö, mikä tekee siitä hyvän energian kantajan ja vetyä voidaan käyttää uusiutuvan energian varastona (Zoulias ym. 2004, 139).

### Vedyn varastointi

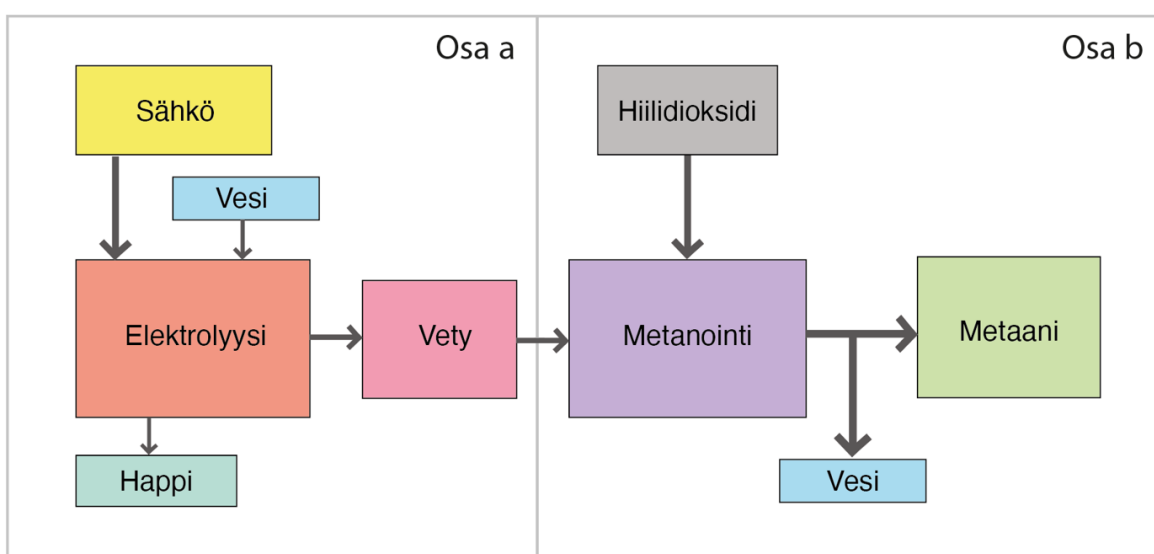
Yksi vedyn varastointitavoista on paineistettuna kaasuna. Paineikaasujärjestelmässä vety puristetaan ja varastoidaan pallomaisissa astioissa ja kaasupulloissa. Suurin este on vedyn tiheys, joka tekee sen varastoinnista hankalaa. Korkeammat säilytyspaineet nostavat kustannuksia sekä turvallisuuskysymyksiä. Matalapaineisissa pallomaisissa säiliöissä voi olla jopa 1300 kg vetyä 1,2–1,6 MPa paineessa ja korkeapainesäiliöiden suurin käyttöpaine on 20–30 MPa. Euroopan maat käyttävät yleensä matalapaineisia sylinterimäisiä säiliöitä, joiden varastointikapasiteetti on 115–400 kg vetyä ja suurin käyttöpaine 5 MPa. Vaihtoehtona paineistukselle, vety voidaan varastoida nestemäisenä. (Zoulias ym. 2004, 72–74.)

Vedyn nesteytys koostuu useasta vaiheesta, joissa vety puristetaan ja jäädytetään tiheän nesteen muodostamiseksi. Nestemäinen vety tulee varastoida alle  $-252$  °C asteen lämpötilassa ja nestemäisen vedyn varastointikustannukset ovat noin 4–5 kertaa suuremmat, kuin paineistetun kaasun. Vedyn nesteyttäminen vaatii myös suuren määrän energiaa, jopa 30 % vedyn alkuperäisestä polttoaineesta. Nestemäisen vedyn varastoinnin suurin huolenaihe

on vedyn häviöiden minimointi nesteen höyrystymisestä. Nestemäinen vety varastoidaan kryogeenisenä hieman alle kiehumispisteessä, jolloin mikä tahansa lämmönsiirto nesteesseen saa jonkin verran vetyä haihtumaan. Mikä tahansa haihdutus johtaa nettohäviöön järjestelmän tehokkuudessa. (Zoulias ym. 2004, 72–78.)

### 2.3 Synteettisen metaanin valmistus

Power-to-Gas (PtG) -järjestelmillä voidaan tuottaa kaasumaisia polttoaineita, kuten vetyä ja metaania, käyttämällä sähköenergiaa kuvion 5 esittämällä tavalla. Kuviossa 5 ei ole otettu huomioon prosessin vaatimaa ja luovuttamaa lämpöä. PtG-järjestelmillä voidaan varastoida uusiutuvan energian ylituotantoa polttoaineen muodossa.

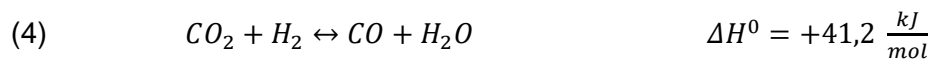
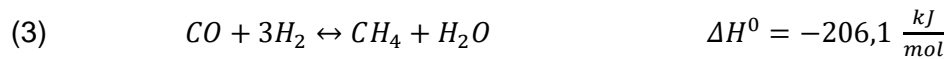
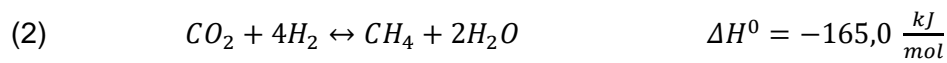


Kuvio 5. Prosessikaavio synteettisen metaanin valmistuksesta (Mukailtu Lehner ym. 2014, 8)

Vetyä valmistetaan elektrolyysillä kuvion 5 osassa a. Metaania valmistetaan kuvion 5 osassa b, jossa hiilidioksidi ja elektrolyysin tuottama vety reagoivat keskenään muodostaen metaania, johon viitataan työssä metanointina. Jälkimmäisen vaiheen tuotetta kutsutaan myös synteettiseksi maakaasuksi (SNG) tai synteettiseksi metaaniksi, jos se valmistetaan kuvatulla tavalla. (Lehner ym. 2014, 8; Frank ym. 2018, 217.) Vedyn varastointi sekä uusiutuvan energian ylituotannon varastointi vetynä sisältää haasteita, joten tietyissä olosuhteissa on houkuttelevampaa varastoida vety metaanina.

Metanointi voidaan toteuttaa biologisesti bakteerien avulla tai kemiallisesti katalyytillä. Metanoinnin kemiallista reaktiota kuvaa kaava 2, Sabatier-reaktio, kun hiilidioksidi ja vety reagoivat metanointiprosessissa. Reaktio käyttää hiilidioksidia ja vetyä suhteessa 1:4. Reaktion entalpia on annettu 1 atm paineessa sekä 25 °C lämpötilassa ja reaktio on eksotermisen, eli reaktio luovuttaa lämpöä. Matalammilla lämpötiloilla reaktio tuottaa enemmän

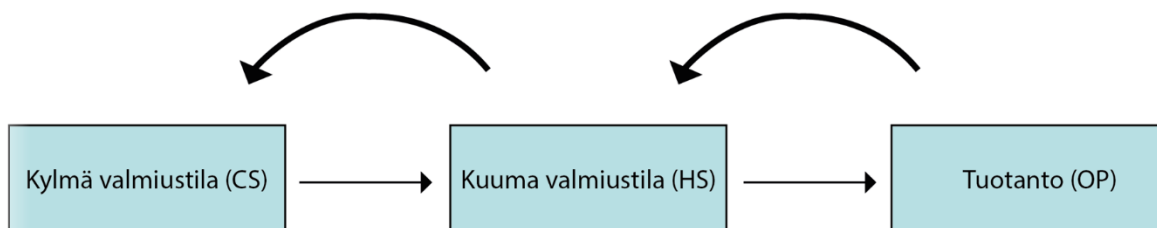
metaania, mutta hitaammin. (Lehner ym. 2014, 41–42.) Hiilimonoksidin metanointia kuvastaa kaava 3 ja käänteistä veden kaasutusreaktiota kaava 4. Sabatier-reaktiota voi pitää kaavojen 3 ja 4 summana. (Gao ym. 2011.)



Reaktorista poistuva tuotekaasu sisältää hiilimonoksidia, höyryä ja muuntumattomia lähtöaineita tuotetun metaanin lisäksi. Tuotteen koostumukseen voivat vaikuttaa reaktoryyppi sekä prosessikonsepti. Prosessissa käytetty katalyytti vaikuttaa reaktion konversiosuhteen, kinetiikkaan ja selektiivisyyteen. Hiilidioksidin tai hiilimonoksidin hydrauksessa käytetään yleisesti rauta-, koboltti- ja nikkelpohjaisia katalyyttejä, joista nikkelpohjaisia katalyyttejä käytetään laajalti niiden kohtuullisten kustannusten vuoksi. (Lehner ym. 2014, 42.)

Sabatier-reaktiossa nikkelpohjainen katalyytti aktivoituu yli 250 °C asteen lämpötilassa ja katalyytin sintrauksen lieventämiseksi noin 600 °C toimii ylempänä lämpötilarajana (Becker ym. 2019). Gaon ym. (2011) mukaan hiilimonoksidia on helpompi hydrata alhaisemmillä lämpötiloilla kuin hiilidioksidia, paremman konversion vuoksi. Hiilidioksidin ja monoksidin metanointi tapahtuu parhaiten noin 400 °C:ssa ja painetta kasvattamalla voidaan säilyttää konversio korkeammassakin lämpötiloissa. Merkittävimmät erot konversiossa huomataan 1–30 atm paineen välillä, eikä 30–100 atm paineen muutoksessa ole merkittäviä eroja. Müllerin ym. (2013, 240–241) mukaan nikkelpohjaisella katalyytillä saavutetaan parhaimmillaan lähes 100 % selektiivisyys ja noin 85 % konversio. Metaanin LHV on 50,0 MJ/kg ja HHV 55,5 MJ/kg (Engineering ToolBox 2003).

Kahden alijärjestelmän, elektrolyysin ja metanoinnin, järjestelmien toiminta voidaan yleensä jakaa kolmeen tilaan (kuvio 6): kylmä valmiustila (CS), kuuma valmiustila (HS) ja tuotanto (OP). Elektrolyysi voidaan siirtää OP-tilaan sekunneissa tai minuuteissa kylmästä valmiustilasta, riippuen tyypistä ja valmistajasta, kun taas metanointi vaatii muutaman tunnin lämpenemiseen. Alijärjestelmien optimointi keskenään vaikuttaa vahvasti prosessin tehokkuuteen. (Gorre ym. 2019, 1–2.)



Kuvio 6. Alijärjestelmien valmiustilat (mukailtu Gorre ym. 2019)

### Prosessissa käytettävien kaasujen vaatimukset

Kemiallisessa metanoinnissa tulee kiinnittää huomiota lähtöaineisiin katalyytin mahdollisen saastumisen välttämiseksi. Metanoinnin vaatima vety voidaan tuottaa elektrolyysillä, jolloin se on korkealaatuista ja prosessiin soveltuvaa. Savukaasujen sisältämiä epäpuhtauksia tulee tarkastella ja puhdistaa tarvittaessa katalyytille sopivaksi. Tyypillisiä katalyyttimyrkkyjä, jotka voivat häiritä ja estää katalyytin toimintaa, ovat raskasmetallit sekä rikkiyhdisteet ja happi. (Lehner ym. 2014, 42.)

Müllerin ym. (2013, 243) mukaan happi on savukaasujen hallitseva kontaminaatio metanoinnissa. Nikkelipohjaisella katalyytillä hapen kasvava määrä laskee prosessin muunnosta, mutta säilyttää selektiivisyyden. Happi ei vahingoita katalyyttiä, mutta laskee prosessin tehokkuutta reagoimalla vedyn kanssa, muodostaen vettä ja vähentäen metaaniksi muunnettavan vedyn määrää. Kun hapen osuus savukaasujen tilavuudesta lähestyy 0 vol-%, hiilidioksidin muunnosprosentti lähestyy 85 %. Hapen osuuden lähestyessä 8 vol-% savukaasuista, lähestyy muunnosprosentti 60 %.

Savukaasujen mahdolliset rikkipäästöt ovat katalyyttimyrkkyjä rikin ja metallin vahvan sitoutumisen takia. Müllerin ym. (2013, 247) tekemässä tutkimuksessa rikkidioksidi ( $\text{SO}_2$ ) noin 80 ppm:n konsentraatiolla laskee nikkelpohjaisen katalyytin selektiivisyyttä ja konversiosuhdetta noin 1 % tunnissa. Rikkivedyn ( $\text{H}_2\text{S}$ ) määrä 15–100 ppb alueella voi laskea katalyytin suorituskykyä voimakkaammin kuin rikkidioksidi. Rikkidioksidin ollessa noin 80 ppm, voidaan käytettävää nikkelpohjaista katalyyttiä regeneroida savukaasujen puhdistamisen sijaan. Typpidioksidi ( $\text{NO}_2$ ) noin 100 ppm määrällä ei laske katalyytin selektiivisyyttä eikä konversiosuhdetta.

### 3 Metodologia

Työssä lasketaan ja tarkastellaan prosessin vaatimien lähtöaineiden määrää ja esitetään kustannuksia taustatutkimukseen perustuen. Taustatutkimuksessa esitellyt lähtöarvot ovat taulukossa 1. Taulukossa 2 on työssä hyödynnettävät aineiden moolimassat.

Lähtöarvot			
	Min./LHV	Max./HHV	
Vedyn lämpöarvo	120,1	141,9	MJ/kg
Metaanin lämpöarvo	50	55,5	MJ/kg
Elektrolyysin hyötysuhde	70	80	%
Metanoinnin konversio	60	85	%
CCS:n Päästövähennys	80	90	%
CCS:n vaatima lisäenergia	10	40	%
Veden reaktioenergia	286		kJ/mol
Sabatier-reaktioenergia	-165		kJ/mol

Taulukko 1. Taustatutkimuksessa esitetyt lähtöarvot

Moolimassat (g/mol)	
Hiili (C)	12,011
Happi (O)	15,999
Vety (H)	1,008

Taulukko 2. Hiilen, hapen sekä vedyn moolimassat (Royal Society of Chemistry 2021)

Elektrolyysin tuottaman vedyn ja hapen määrä voidaan laskea kaavalla 5, joka perustuu elektrolyysin toimintaperiaatteeseen. Veden elektrolyysissä aineiden määrät säilyvät samana, joten elektrolyysin tuottaman vedyn tai hapen määrä on suoraan verrannollinen lävitse virtaavan sähkömäärään. Lävitse virtaavan sähkömäärä saadaan kertomalla elektrolyysin teho sekä hyötysuhde, ja jakamalla se veden reaktioenergialla. Tämä voidaan kertoa laskettavan aineen moolimassalla ja veden elektrolyysin ainemäärää laskiessa, tulee ottaa huomioon valmistuvan vedyn ja hapen suhde.

$$(5) \quad X = \frac{P \cdot \eta \cdot M}{\Delta H_r}$$

Kaavassa 5 X kuvastaa laskettavan aineen teoreettista saantia (g/s), P elektrolyysin tehoa,  $\eta$  elektrolyysin hyötysuhdetta, M laskettavan aineen moolimassaa ja  $\Delta H_r$  veden



reaktioenergiaa. Kaavaa 5 voidaan soveltaa teholtaan ja hyötysuhteeltaan erilaisiin elektrolyysein.

Sabatier-reaktio käyttää hiilidioksidia ja vetyä suhteessa 1:4 (Lehner ym. 2014, 41–42), joten laskettaessa valmistettavan metaanin määrää, tulee kaava 5 kertoa suhdeluvulla kaavan 6 mukaiseksi. Mitoittaessa metanointiprosessia vedyn suhteen uusiutuvien energialähteiden varastointikeinona, voidaan tarvittavan puhdistettavan hiilidioksidin määrä laskea myös kaavalla 6. Metaanin sivutuotteena syntyy vettä 2:1 metaaniin nähden, joten metanoinnissa syntyneen veden määrä voidaan laskea kaavalla 7.

$$(6) \quad X = \frac{P \cdot \eta \cdot M}{\Delta H_r \cdot 4}$$

$$(7) \quad X = \frac{P \cdot \eta \cdot M}{\Delta H_r \cdot 2}$$

Prosessi voidaan mitoittaa päästölähteen mukaisesti hiilidioksidipäästöjen määrästä riippumatta, jolloin kaavalla 8 voidaan laskea puhdistetun hiilidioksidimäärän hyödyntämisen vaatiman elektrolyysin teho. Kaavassa 8 vedyn ja hiilidioksidin suhde käännetään kaavaan 6 verrattuna. Kaavassa 8  $X$  kuvastaa puhdistetun hiilidioksidin määrää ajan suhteessa.

$$(8) \quad P = \frac{x \cdot \Delta H_r \cdot 4}{\eta \cdot M}$$

### Energiatase

Prosessin energiatasetta voidaan tarkastella lopputuotteen alemman lämpöarvon ja elektrolyysin tehon suhteena. Kokonaisuudessaan energiataseessa täytyy ottaa kuitenkin huomioon elektrolyysin käyttöön kuluva sähkö, hiilidioksidin puhdistuksen energiantensiteetti sekä muu metanointilaitoksen operointi. Tapauksissa, jossa elektrolyysillä valmistettu vety varastoidaan ennen metanointia, tulee energiataseessa ottaa huomioon Zouliasin ym. (2004, 72–78) mukaan mahdollinen vedyn haihtuminen.

## 4 Tulokset

### 4.1 Metanoinnin ainemäärät ja energiatase

Laskelmat on tehty taustatutkimusosion lähtöarvoihin perustuen, sekä metodologiaosion kaavoilla. Taulukoissa esitetyt minimi- ja maksimi-arvot vastaavat taustatutkimuksen minimi ja maksimi-arvoja, joihin on yhdistetty energiasisällön LHV sekä HHV vastaamaan min. ja max. arvoja. Laskelmat ovat teoreettisia saanteja sabatier-reaktioon pohjautuvasta metanoinnista. Taulukossa 3 esitellään kaavasta 5 saatuja tuloksia elektrolyyseille, sekä vedyn energiasisältöä ja elektrolyysien hukkalämpöä. Tulokset on laskettu 1, 5 ja 10 MW elektrolyyseille.

Elektrolyysi							
Teho	1		5		10		MW
Lähtöarvot	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	
Vedyn saanti	17,76	20,30	88,82	101,50	177,63	203,01	kg/h
Hapen saanti	140,97	161,11	704,85	805,54	1409,70	1611,09	kg/h
Veden tarve	158,73	181,41	793,67	907,05	1587,34	1814,10	kg/h
Vedyn lämpöarvo	0,59	0,80	2,96	4,00	5,93	8,00	MWh
Hukkalämpö	0,30	0,20	1,50	1,00	3,00	2,00	MWh

Taulukko 3. 1, 5 ja 10 MW elektrolyysien ainemäärät sekä energiasisältö ja hukkalämpö

Taulukosta 3 huomataan tulosten olevan suoraan verrannollisia elektrolyysin kokoon, jos elektrolyysin hyötysuhde säilyy samana. Veden elektrolyysin reaktion ollessa tasapainoinen, vaaditun veden määrä saadaan laskemalla vedyn ja hapen massa yhteen. Karkea arvio vedestä saatavasta vedystä saadaan ottamalla käytettävän veden massasta noin 11 %. Taulukossa 4 esitellään metanoinnilla saatavien aineiden määrää samoilla elektrolyysitehoilla, kuin taulukossa 3.

Metanointi							
Elektrolyysin teho	1		5		10		MW
Metaanin saanti	35,34	40,39	176,70	201,94	353,39	403,88	kg/h
Vesi sivutuotteena	79,37	90,70	396,83	453,52	793,67	907,05	kg/h
Vaadittu hiilidioksidi	96,94	110,79	484,71	553,96	969,43	1107,92	kg/h
Metaanin lämpöarvo	0,49	0,62	2,45	3,11	4,91	6,23	MWh

Taulukko 4. Metanoinnista saadut ainemäärät 1, 5 ja 10 MW elektrolyysillä

Jos oletetaan päästölähteestä puhdistetun ja hyödynnettävän hiilidioksidin päivittäiseksi määräksi 50 tCO<sub>2</sub>, saadaan kaavasta 8 mitoitettavan elektrolyysin teoreettiseksi tehoksi min.–max. hyötysuhteilla 21,5–18,8 MW. Puhdistetusta hiilidioksidista voidaan valmistaa kaavan 6 mukaan synteettistä metaania 18 tCH<sub>4</sub>/d ja kyseisen metaanimäärän korkeampi lämpöarvo on noin 12 MWh. Tämä vastaa noin 0,7 % Suomessa tuotetusta sähköstä vuonna 2020 (Tilastokeskus 2021). Suomen suurimpien hiilidioksidipäästölähteiden talteenotolla ja sen metanoinnilla voitaisiin kattaa ekologisesti kannattava osa Suomessa tuotetun sähkön polttoaineesta.

### **Energiatase**

Taulukosta 4 huomataan metanoinnin säilyttävän 77–83 % vedyn energiasisällöstä ja 49–62 % elektrolyysin energiasta. Metanoinnista syntyvä veden määrä kattaa 50 % elektrolyysin käyttämästä vedestä. Kokonaisuudessaan energiataseessa täytyy ottaa kuitenkin huomioon elektrolyysin käyttöön kuluva sähkö, hiilidioksidin puhdistuksen energiantensiteetti sekä muu metanointilaitoksen operointi. Tapauksissa, jossa elektrolyysillä valmistettu vety varastoidaan ennen metanointia, tulee energiataseessa ottaa huomioon Zouliasin ym. (2004, 72–78) mukaan mahdollinen vedyn haihtuminen. CCS-järjestelmällä varustettu voimalaitos tarvitsee noin 10–40 % enemmän polttoainetta, kuin vastaava laitos ilman CCS-järjestelmää. (Mertz ym. 2005, 4.) Laajempi ja kattavampi energiatase tulee tehdä tapauskohtaisesti, jotta voidaan minimoida virhearviot.

### **4.2 Kustannukset**

Kirjallisuudessa annetut kustannusarviot CCS:lle ovat yleensä tehty lauhdelaitoksille, eikä niissä voi hyödyntää CCS:n mahdollisesti saatavaa hukkalämpöä yhtä tehokkaasti, kuin kaukolämpöverkkoon kytketyissä laitoksissa. Kaukolämpökytkennät ovat Suomessa todennäköisiä, jolloin kustannukset hiilidioksidin erotuksesta mahdollisesti pienenisivät. Esitetään, että 80 €/MWh sähkön hinnalla päästöoikeuden rajahinnaksi 70–100 €/t, jolloin CCS-teknologia tulee taloudellisesti kannattavammaksi, kuin toiminta ilman CCS-teknologiaa. 50 €/MWh sähkön hinnalla päästöoikeuden rajahinnaksi tulee 55–115 €/t. Rajahinnat eivät kerro suoranaisesti laitoksen toiminnan kannattavuudesta, sillä tietyissä markkinatilanteissa toiminta CCS:llä sekä ilman voi olla kannattamatonta. (Teir ym. 2011, 70.)

Vuoden 2020 jälkeen rakennettaville ensimmäisille täysmittakaavaisille, noin 900 MW<sub>e</sub> CCS-voimalaitoksille, talteenoton ja varastoinnin kustannukset olisivat luokkaa 35–50 €/tCO<sub>2</sub>, josta talteenoton kustannukset olisivat 25–32 €/tCO<sub>2</sub>. Vuoden 2030 jälkeen kustannukset voisivat laskea 10 %. Kuljetus- ja varastointikustannuksia huomioimatta, vältettyjen päästöjen kustannukset ovat keskimäärin tasolla 30–50 €/tCO<sub>2</sub>. Epävarmuuksina investointitasolle on esitetty useassa lähteessä vähintään ±30 %. Teirin ym. (2011, 64–65.)

Maksimiarvio vuoden 2030 SNG:n tulosta on 75 €/MWh, joka kattaa jatkuvan metanoinnin, jos sähkön hinta on alle 24 €/MWh. Korkeammilla sähkön hinnoilla metanointi ei ole taloudellisesti kannattavaa. Elektrolyysillä tuotetun vedyn hinta oli vuonna 2017 1300 €/kW ja hinnan on arvioitu laskevan alle 500 €/kW vuonna 2050. (Thema ym. 2019.) Tuotetun vedyn hintaan vaikuttavat käytetyn sähkön ja veden hinta, elektrolyysin hyötysuhde sekä elektrolyysin käyttökustannukset. Vuoden 2030 maksimiarviolla SNG:n taloudellisesta tulosta, saadaan 10 MW elektrolyysillä tuotettua metaania 467,25 €/h edestä.

## 5 Johtopäätökset

Hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia voidaan soveltaa biomassaa polttaville voimalaitoksille, poistaen ilmakehästä hiilidioksidia, muodostaen negatiiviset CO<sub>2</sub> päästöt hiilidioksidin elinkaaren kannalta. Hiilinegatiivisuus on merkittävä tapa ilmastonmuutoksen hillitsemisessä, eikä nykyisessä päästökaupassa ole vielä taloudellisia kannustimia hiilinegatiivisuudelle. Biomassaa polttavissa voimalaitoksissa, joissa sovelletaan hiilidioksidin talteenottoa, tulee ottaa huomioon talteen otetun CO<sub>2</sub>:n loppukäyttö tai sijoituskohde. Jos talteen otettu hiilidioksidi vapautuu, syntyy hiille pidempi kiertokulku, mutta prosessi ei ole hiilinegatiivinen. Hiilidioksidin jalostuksessa tulee huomioida loppukäyttäjän hiilen elinkaareissa, jotta vältetään virheelliseltä hiilinegatiivisuuskuvailta.

Hiilidioksidin maailmanmarkkinoiden arvioidaan olleen 3,2 miljardia dollaria vuonna 2003 ja edellä mainitussa tuotannossa on hiilidioksidin hyödyntämiselle esitetty maailmanlaajuisesti teoreettiseksi potentiaaliksi 650 Mt:a hiilidioksidia vuodessa. (Teir ym. 2009, 62.) Hiilidioksidin jatkojalostukseen on tulevaisuudessa potentiaalia usealla eri jalostuskohdeella.

Elektrolyysillä valmistetun vedyn hinta koostuu suurimmaksi osaksi käytetyn sähkön hinnasta. Myös tuotetun vedyn hiilijalanjälkeen vaikuttaa vahvasti käytetyn energian valmistustapa. Vedyn korkean energiasisällön vuoksi sitä voidaan käyttää energian kantajana ja uusiutuvan energian varastona. Vedyn varastointiin liittyy haasteita, joten tietyissä olosuhteissa uusiutuvan energian varastointi metaanina on houkuttelevampaa.

Metanointilaitos voidaan mitoittaa puhdistettavan hiilidioksidin määrän tai elektrolyysin tehon suhteen. Mitoitus tulee tehdä tapauskohtaisesti ja siinä tulee ottaa huomioon uusiutuvien energioiden vaihtelut, hiilidioksidin talteenottotapa sekä hyötysuhde. Laajempi ja kattavampi energiatase tulee tehdä tapauskohtaisesti, jotta voidaan minimoida virhearviot. Metanoinnissa tuotettua lämpöä voidaan hyödyntää kaukolämpönä. Myös elektrolyysin luovuttama hukkalämpö voidaan hyödyntää.

Jatkotutkimuksia tulisi tehdä hiilidioksidin talteenoton sekä metanointilaitoksen elinkaaresta ja hiilijalanjäljestä. Metanoinnilla voidaan saavuttaa hiilinegatiivinen kierto, mutta lisätutkimuksena tulee selvittää, onko laitoksen oma hiilijalanjälki suurempi, kuin saadut hyödyt.

## 6 Yhteenveto

Työssä tarkasteltiin synteettisen metaanin valmistusta talteen otetusta hiilidioksidista uusiutuvalla energialla valmistettua vetyä hyödyntäen. Työssä tarkasteltiin synteettisten polttoaineiden valmistuskustannuksia sekä merkitystä ilmastonmuutoksen hillitsemisen kannalta. Opinnäytetyössä tarkasteltiin ja laskettiin prosessin vaatimien lähtöaineiden määrä ja kustannusarviot esiteltiin taustatutkimukseen perustuen.

Hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia pidetään kansainvälisesti yhtenä merkittävimmistä hiilidioksidipäästöjen vähentämiskeinoista, vaikka hiilidioksidin varastointiin liittyy epävarmuutta sekä vastuukysymyksiä. Varastoinnin sijaan hiilidioksidia voidaan hyötyä käyttää, ja hiilidioksidin maailmanmarkkinoiden arvioidaan olleen 3,2 miljardia dollaria vuonna 2003. Talteenotolla vältettyjen päästöjen kustannukset ovat keskimäärin tasolla 30–50 €/tCO<sub>2</sub>. Epävarmuuksina investointitasolle on esitetty vähintään ±30 %.

Power-to-Gas (PtG) -järjestelmillä voidaan tuottaa kaasumaisia polttoaineita, kuten vetyä ja metaania ympäristöystävällisesti, jos uusiutuvaa energiaa käytetään energialähteenä. Metanoinnissa tulee kiinnittää huomiota lähtöaineisiin katalyytin mahdollisen saastumisen välttämiseksi. Happi ja rikkivety ovat savukaasuissa olevia merkittävimpiä kontaminaatioita metanoinnin nikkelikatalyytille. Hapen osuuden ollessa savukaasujen tilavuudesta 0–8 vol-% välillä, laskee muunnosprosentti 85–60 %. Lähtöaineiden puhdistuksen sijasta voidaan katalyyttiä regeneroida tietyissä olosuhteissa.

Elektrolyysin ja metanoinnin hinnan oletetaan laskevan merkittävästi vuoteen 2050 mennessä. Metanointi säilyttää noin 77–83 % vedyn energiasisällöstä ja 49–62 % elektrolyysin käyttämästä energiasta. metanoinnista syntyvä veden määrä kattaa 50 % elektrolyysin käyttämästä vedestä. Jos sähkön hinta on alle 24 €/MWh ja metanointia tehdään jatkuvana, maksimiarvio vuoden 2030 SNG:n tulosta on 75 €/MWh. Sähkön hinnan ollessa korkeammalla metanointi ei ole taloudellisesti kannattavaa.

## Lähteet

- Becker, W., Penev, M. & Braun R. 2019. Production of Synthetic Natural Gas From Carbon Dioxide and Renewably Generated Hydrogen: A Techno-Economic Analysis of a Power-to-Gas Strategy. *Journal of Energy Resources Technology*. Vol 141. Viitattu 28.1.2021. Saatavissa [https://www.researchgate.net/publication/327521285\\_Production\\_of\\_Synthetic\\_Natural\\_Gas\\_From\\_Carbon\\_Dioxide\\_and\\_Renewably\\_Generated\\_Hydrogen\\_A\\_Techno-Economic\\_Analysis\\_of\\_a\\_Power-to-Gas\\_Strategy](https://www.researchgate.net/publication/327521285_Production_of_Synthetic_Natural_Gas_From_Carbon_Dioxide_and_Renewably_Generated_Hydrogen_A_Techno-Economic_Analysis_of_a_Power-to-Gas_Strategy)
- Bertuccioli, L., Chan, A., Hart, D., Lehner, F., Madden, B. & Standen, E. 2014. Development of Water Electrolysis in the European Union. Fuel cells and hydrogen joint undertaking. Viitattu 29.1.2021. Saatavissa [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/study%20electrolyser\\_0-Logos\\_0\\_0.pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/study%20electrolyser_0-Logos_0_0.pdf)
- Ecoact. PAS 2060: The ideal standard for carbon neutrality. Viitattu 14.5.2021. Saatavissa [https://info.eco-act.com/hubfs/0\\_-\\_Downloads/PAS\\_2060/PAS\\_2060\\_factsheet\\_EN.pdf](https://info.eco-act.com/hubfs/0_-_Downloads/PAS_2060/PAS_2060_factsheet_EN.pdf)
- Engineering ToolBox. 2003. Fuels – Higher and Lower Calorific Values. Viitattu 29.5.2021. Saatavissa [https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d\\_169.html](https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html)
- Euroopan parlamentti. 2019. Autojen hiilidioksidipäästöt: tietoa ja tilastoja. Viitattu 29.1.2021. Saatavissa <https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/society/20190313STO31218/autojen-hiilidioksidipaastot-tietoa-ja-tilastoja>
- Frank, E., Gorre, J., Ruoss F. & Friedl, M. 2019. Calculation and analysis of efficiencies and annual performances of Power-to-Gas systems. *Applied Energy*. Vol. 218. 217. Viitattu 19.11.2020. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918302307>
- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F. & Su, F. 2012. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of syntetic natural gas. *RSC Advances*. 2. 2358 - 2368. Viitattu 29.1.2021. Saatavissa <https://pubs.rsc.org/en/content/pdf/article/2012/ra/c2ra00632d>
- Gorre, J., Ortloff, F. & Leeuwen, C. 2019. Production costs for synthetic methane in 2030 and 2050 of an optimized Power-to-Gas plant with intermediate hydrogen storage. *Applied Energy*. Vol. 253. 1-3. Viitattu 19.11.2020. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261919312681>
- Hannula, I. 2015. Co-production of synthetic fuels and district heat from biomass residues, carbon dioxide and electricity: Performance and cost analysis. *Biomass and Bioenergy*,

74. S. 24-46. Viitattu 31.1.2021. Saatavissa <https://cris.vtt.fi/en/publications/co-production-of-synthetic-fuels-and-district-heat-from-biomass-r>

International Organisation for Standardization. ISO 14068: Greenhouse gas management and related activities – Carbon neutrality. Viitattu 14.5.2021. Saatavissa <https://www.iso.org/standard/43279.html>

Jumppanen, P. 2009. Vety energiantuotannossa. Rakenteiden Mekaniikka Vol. 42, Nro 4. Viitattu: 13.11.2020. Saatavissa [http://rmseura.tkk.fi/rmlehti/2009/nro4/RakMek\\_42\\_4\\_2009\\_4.pdf](http://rmseura.tkk.fi/rmlehti/2009/nro4/RakMek_42_4_2009_4.pdf)

Lehner, M., Tichler, R., Steinmüller, H. & Koppe, M. 2014. Power-to-Gas: Technology and Business Models. Springer International Publishing. Viitattu 26.11.2020. Saatavissa <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-319-03995-4#authorsandaffiliationsbook>

Mertz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. & Meyer, L. 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage. IPCC. Viitattu 13.5.2021. Saatavissa [srccs\\_wholereport-1.pdf](srccs_wholereport-1.pdf) ([ipcc.ch](http://ipcc.ch))

Mertz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. & Meyer, L. 2005. Talteenotolla vältetty hiilidioksidi. Viitattu 13.5.2021. Saatavissa [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs\\_wholereport-1.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf)

Müller, K., Fleige, M., Rachow, F. & Schmeißer, D. 2013. Sabatier based CO<sub>2</sub>-methanation of flue gas emitted by conventional power plants. Energy Procedia. Vol. 40. 240–248. Viitattu 26.11.2020. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213016226>

National Research Council and National Academy of Engineering. 2004. The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs. Washington, DC. 240. Viitattu 16.12.2020. Saatavissa <https://www.nap.edu/read/10922/chapter/21>

Norouzi, N., Talebi, S. & Shahbazi, A. 2020. An overview on the carbon capture technologies with an approach of green coal production study. Chemical Review and Letters. Vol. 3, Nro 2. 66. Viitattu 23.11.2020. Saatavissa [http://www.chemrevlett.com/article\\_105602.html](http://www.chemrevlett.com/article_105602.html)

Royal Society of Chemistry. 2021. Periodic Table. Viitattu 29.5.2021. Saatavissa <https://www.rsc.org/periodic-table>

Shiva Kumar, S., Himabindu, V. 2019. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. Materials Science for Energy Technologies. Vol 2. 446. Viitattu 16.12.2020. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299119300035>



Sitra a. Hiilineutraali. Viitattu 14.5.2021. Saatavissa <https://www.sitra.fi/tulevaisuussanasto/hiilineutraali/?fbclid=IwAR32IVYIfXS6OWxtdk1q8qXa3FYc1SA6VrOeGnmUe1shKt8EpKwWRG369ks>

Sitra b. Hiilinegatiivinen. Viitattu 14.5.2021. Saatavissa [https://www.sitra.fi/tulevaisuussanasto/hiilinegatiivinen/?fbclid=IwAR2RvpTsdasPb27jk\\_9irGONKXWUwpjrlm8djNNEs-ruTqPnAqllle4hinSU](https://www.sitra.fi/tulevaisuussanasto/hiilinegatiivinen/?fbclid=IwAR2RvpTsdasPb27jk_9irGONKXWUwpjrlm8djNNEs-ruTqPnAqllle4hinSU)

Teir, S., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Tsupari, E., Kärki, J., Arasto, A. & Aatos, S. 2011. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS). Viitattu 30.5.2021. Saatavissa <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/workingpapers/2011/W161.pdf>

Teir, S., Tsupari, E., Koljonen, T., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Arasto, A., Tourunen, A., Kärki, J., Nieminen, M. & Aatos, S. 2009a. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS). VTT tiedotteita 2503. Viitattu 15.1.2021. Saatavissa <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2009/T2503.pdf>

Teir, S., Tsupari, E., Koljonen, T., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Arasto, A., Tourunen, A., Kärki, J., Nieminen, M. & Aatos, S. 2009b. Periaatekuva hiilidioksidin erotuksesta teollisuudessa sekä energiantuotannossa polton jälkeen, ennen polttoa ja happipoltossa. Viitattu 13.5.2021. Saatavissa <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2009/T2503.pdf>

Thema, M., Bauer, F. & Sterner, M. 2019. Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 112. S. 775-787. Viitattu 29.1.2021. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211930423X>

Tilastokeskus. 2020. Suomen kasvihuonekaasupäästöt 2019. Viitattu 29.1.2021. Saatavissa [https://www.stat.fi/til/khki/2019/khki\\_2019\\_2020-05-28\\_kat\\_001\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/khki/2019/khki_2019_2020-05-28_kat_001_fi.html)

Tilastokeskus. 2021. Uusiutuva energia nousi fossiilisten ja turpeen ohi energian kokonaiskulutuksessa vuonna 2020. Viitattu 30.5.2021. Saatavissa [https://www.stat.fi/til/ehk/2020/04/ehk\\_2020\\_04\\_2021-04-16\\_tie\\_001\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/ehk/2020/04/ehk_2020_04_2021-04-16_tie_001_fi.html)

Valtioneuvosto. Hiilineutraali ja luonnon monimuotoisuuden turvaava Suomi. Viitattu 29.1.2021. Saatavissa <https://valtioneuvosto.fi/marinin-hallitus/hallitusohjelma/hiilineutraali-ja-luonnon-monimuotoisuuden-turvaava-suomi>

Xiang, C., Papadantonakis, K. & Lewis, N. 2016. Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting. Materials Horizons. Nro 3/2016. 169-173. Viitattu 13.11.2020. Saatavissa <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2016/mh/c6mh00016a>

Zoulias, E., Varkaraki, E., Lymberopoulos, N., Christodoulou C. & Karagiorgis, G. 2004. A review on water electrolysis. Viitattu 13.11.2020. Saatavissa

[https://www.researchgate.net/publication/284618929\\_A\\_Review\\_on\\_Water\\_Electrolysis](https://www.researchgate.net/publication/284618929_A_Review_on_Water_Electrolysis)





