



OULUN YLIOPISTO  
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**HIILIDIOKSIDIN KEMIALLINEN  
HYÖTYKÄYTTÖ**

Tomas Norrena

Ohjaaja: DI Esa Turpeinen

**YMPÄRISTÖTEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA  
KANDIDAATINTYÖ 431**

**2014**

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Ympäristötekniikan koulutusohjelma		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Norrena Tomas		Työn ohjaaja yliopistolla DI Turpeinen Esa	
Työn nimi Hiilidioksidin kemiallinen hyötykäyttö			
Opintosuunta	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Kesäkuu 2014	Sivumäärä 46
Tiivistelmä			
<p>Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvulla arvioidaan olevan vaikutus ilmastonmuutoksen ja kasvihuoneilmiön voimistumiseen. Hiilidioksidin hyötykäyttö voi olla yksi ratkaisu ilmiön ehkäisyyn. Kandidaatintyö on kirjallisuusselvitys hiilidioksidin kemiallisesta hyötykäytöstä.</p> <p>Kandidaatintyössä käydään läpi aluksi hiilidioksidin ominaisuuksia ja tarkastellaan hiilidioksidia kemiallisena yhdisteenä. Seuraavaksi tarkastellaan viime vuosikymmenten hiilidioksidipäästöjä ja toimenpiteitä hiilidioksidipäästöjen kuriin saamiseksi. Työssä esitetään myös hiilidioksidin varastointi- ja talteenottotekniikoita ja tarkastellaan hiilidioksidin sitoutumista ympäristöömme, pääasiassa ilmakehään ja valtameriin.</p> <p>Kandidaatintyön pääpaino on ensisijaisesti hiilidioksidin kemiallisessa hyötykäytössä, mutta työssä käydään myös läpi hiilidioksidin suora hyötykäyttö ja biologinen hyötykäyttö. Hiilidioksidin hyötykäyttöä puoltaa sen edullisuuden lisäksi sen hyvä saataavuus ja turvallisuus. Lisäksi jos hiilidioksidin talteenottotekniikoita saataisiin hyödynnettyä laajemmin, CO<sub>2</sub>-päästöjä saataisiin samanaikaisesti vähennettyä tehokkaasti.</p> <p>Hiilidioksidin hyödyntämistä tarkastellaan ensisijaisesti kaupallisissa prosesseissa, kuten ureasynteesissä ja orgaanisten yhdisteiden, kuten dimetyylieetterin ja asetyylisalisyylihapon valmistuksessa. Lisäksi työssä käsitellään hiilidioksidin tutkimuksellisia reaktioreittejä. Käytännössä esitetään hiilidioksidin metanointi, kuivareformointi, metanoli- ja muurahaihapposynteesi. Tutkimuksellisten reaktioreittien lisäksi perehdytään hieman hiilidioksidin muuhun hyötykäyttöön tulevaisuudessa.</p>			
Muita tietoja			

Training programme Environmental engineering			
Author Norrena Tomas		Supervisor Turpeinen Esa	
Topic Chemical Utilization of CO <sub>2</sub>			
	Thesis Bachelor's thesis	Time June 2014	Pages 46
<p>Summary</p> <p>Atmospheric carbon dioxide concentration growth is expected to have an impact on climate change by strengthening the greenhouse effect. Carbon dioxide capture and utilization (CCU) is one possible solution to slow down and restrain this phenomenon. This bachelor's thesis is a literature review of chemical carbon dioxide utilization. The main objective of this bachelor's thesis is to survey the chemical utilization of carbon dioxide and to introduce the most common syntheses where carbon dioxide can be utilized as a starting material of the reaction.</p> <p>At first physical and chemical properties of CO<sub>2</sub> are introduced and thermodynamic considerations of CO<sub>2</sub> are discussed. Being thermodynamically stable molecule high energy input is usually needed to get it activated. Evolution and trends of global CO<sub>2</sub> emissions as well as emissions by country are presented shortly. International climate policy acts including Kyoto protocol and emission trading system are presented in the thesis.</p> <p>Prior to utilization of CO<sub>2</sub> it must be captured from combustion processes. The thesis shows the primary carbon dioxide capture and storage (CCS) techniques in brief. CCU appears to be a promising solution when coupled with CCS. Utilization of CO<sub>2</sub> can be divided into direct, biochemical, photochemical, electrochemical and chemical categories. The focus of this thesis lies on chemical utilization.</p> <p>The use of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock is limited to a few industrial processes such as urea synthesis and its derivatives, salicylic acid synthesis, and carbonate syntheses. Being affordable, available and safe material CO<sub>2</sub> turns out to be an attractive starting material for making various chemicals. However, an unfavorable thermodynamics hinders the potential of chemical utilization. Besides abovementioned commercial processes thesis covers methanation and dry reforming reactions along with methanol, dimethyl ether and formic acid syntheses. The most typical catalytic systems used in the syntheses as well as operation parameters are described in the thesis. Lastly, artificial photosynthesis is presented shortly.</p>			
Muita tietojä			

# SISÄLLYSLUETTELO

SISÄLLYSLUETTELO.....	3
MERKINNÄT JA LYHENTEET .....	5
1 JOHDANTO .....	6
2 HIILIDIOKSIDIN OMINAISUUDET JA PÄÄSTÖT.....	9
2.1 Hiilidioksidin ominaisuudet .....	9
2.2 Hiilidioksidipäästöt .....	13
3 HIILIDIOKSIDIPÄÄSTÖJÄ OHJAAVAT TOIMENPITEET .....	16
4 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA VARASTOINTI (CCS).....	20
4.1 Hiilidioksidin talteenotto.....	20
4.2 Hiilidioksidin varastointi.....	21
5 HIILIDIOKSIDIN HYÖTYKÄYTTÖ (CCU) .....	22
5.1 Suora hyötykäyttö .....	22
5.2 Hiilidioksidin biologinen hyötykäyttö .....	23
5.3 Hiilidioksidin kemiallinen hyötykäyttö.....	25
6 HIILIDIOKSIDIN KEMIALLINEN HYÖDYNTÄMINEN KAUPALLISISSA PROSESSEISSA .....	26
6.1 Ureasynteesi .....	27
6.2 Karbonaattien valmistus .....	28
6.2.1 Orgaaniset karbonaatit .....	28
6.2.2 Epäorgaaniset karbonaatit.....	29
6.3 Asetyylihalisyylisyylihappon valmistus.....	29
7 HIILIDIOKSIDIN TUTKIMUKSELLISET REAKTIOREITIT .....	31
7.1 Hiilidioksidin metanointi .....	31
7.2 Kuivareformointi.....	32
7.3 Metanolisynteesi .....	33
7.4 Dimetyylieetterin valmistus .....	34
7.5 Muurahais happosynteesi .....	35
7.6 Etikkahapposynteesi.....	37
8 HIILIDIOKSIDIN HYÖTYKÄYTTÖ TULEVAISUUDESSA .....	38
9 YHTEENVETO .....	39

10 LÄHDELUETTELO.....	41
-----------------------	----

## MERKINNÄT JA LYHENTEET

B	Boori
CCS	Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (eng. "carbon capture and storage")
CCU	Hiilidioksidin talteenotto ja hyötykäyttö (eng. "carbon capture and utilization")
CFC-yhdisteet	Kloorista, fluorista ja hiilestä muodostuvat yhdisteet
CH <sub>3</sub> OH	Metanoli
CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
Cod	Syklo-oktadieeni (eng. "cyclooctadiene")
Dcpd	Disyklopentadieeni Cy <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> PCy <sub>2</sub> (eng. "dicyclopentadiene")
DME	Dimetyylieetteri
DP	Kerrostus-saostusmenetelmä (eng. "deposition-precipitation")
Dppb	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> (eng. "1,4-Bis(diphenylphosphino)butane")
EOR-kaasu	Öljyn talteenotossa käytettävä ponnekaasu (eng. "enhanced oil recovery")
Ga	Gallium

HCFC-yhdisteet	Kloorifluorihiiivedyt
HCOOH	Muurahaishappo
Hfacac	(C <sub>5</sub> HF <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (eng. "hexafluoroacetylacetonate)
I	Impregnointi (eng. "impregnation")
IE	Ioninvaihto (eng. "ion exchange")
La	Lantaani
NTP-olosuhteet	Normaali lämpötila- ja paine (1 bar, 273,15 K)
Pd	Palladium
ppm	Pitoisuuden yksikkö, ilmaisee kyseisten partikkeleiden määrän miljoonaa partikkelia kohden (eng. "parts per million")
TOF	Katalyytin aktiivisuus (eng. "turnover frequency")
TON	Kuvaa katalyytin tuottavuutta (eng. "turnover number")
TPPTS	P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na) <sub>3</sub> (eng.3,3',3''Phosphanetriyltris-(benzenesulfonicacid)trisodium salt)
Zr	Zirkonium

# 1 JOHDANTO

Hiilidioksidilla arvioidaan olevan merkittävä vaikutus ilmastonmuutokseen ja kasvihuoneilmiön voimistumiseen. Luonnon oma hiilidioksidin sitomiskapasiteetti, joka muodostuu biosyklin lisäksi geosyklistä, on nykyisellä ilmakehän hiilidioksidipitoisuudella riittämätön. Hiilidioksidipäästöjen kasvun vaikutus kasvihuoneilmiön voimistumiseen johtuu lähinnä hiilidioksidin lämpösäteilyn absorptiokyvystä. Käytännössä hiilidioksidi estää maanpinnalta troposfääriin pyrkivää infrapunasäteilyä pääsemästä lävitseen, joka vuorostaan aiheuttaa ilmastonlämpenemistä. (Aresta et. al 2007, Aresta et al. 2013)

Hiilidioksidia syntyy luonnollisesti soluhengityksen, hajotusreaktioiden ja palamisreaktioiden lopputuotteena. Ihmisten toiminnan vaikutuksesta hiilidioksidipäästöt ovat kuitenkin huomattavasti lisääntyneet. Fossiilisten polttoaineiden, kuten öljyn ja kivihiilen, laajamittainen hyväksikäyttö on merkittävin hiilidioksidipäästöjä kasvattanut tekijä. Fossiilina polttoaineina käytetyistä yhdisteistä suhteessa eniten hiilidioksidia vapauttaa kivihiili. Kivihiilen lisäksi dieselöljyn, bensiinin ja propaanin polton yhteydessä syntyy merkittävästi hiilidioksidipäästöjä. (Wang et. al 2011a)

Tarkasteltaessa kasvanutta hiilidioksidipitoisuutta ilmakehässä on myös huomioitava tapahtuneet muutokset yleisessä maankäytössä. Yhteyttävän maapinta-alan pieneneminen aiheuttaa luonnollisten hiilidioksidinien vähentymistä. Voimakkaan teollistumisen myötä yhteyttävän maa-alan korvaa rakennettu ympäristö, mikä hiilidioksidin sitomisen sijaan kasvattaa entisestään hiilidioksidipäästöjen määrää ilmakehässä. Hiilidioksidipäästöjen huomattavan suuri lisääntyminen ilmakehässä on kasvattanut tarvetta kehittää hiilidioksidin talteenotto- ja hyötykäyttötekniikoita. Talteen saatua hiilidioksidia voidaan varastoida joko geologisiin muodostelmiin, kuten tyhjiin öljy- tai kaasukenttiin tai hyödyntää tuotantolaitosten kemiallisissa prosesseissa. (Mikkelsen et. al 2009)



Hiilidioksidin talteenotto ja hyötykäyttö ovat luonteeltaan hyvin erilaisia menetelmiä saada hiilidioksidipäästöt kuriin. Kun hiilidioksidi otetaan talteen ja varastoidaan siihen soveltuviin ympäristöihin, tavoitteena on se, että hiilidioksidi saadaan säilöttyä pois ilmakehästä pois pysyvästi. Tämä päämäärä saavutetaan esimerkiksi sitomalla hiilidioksidi epäorgaanisiin karbonaattiyhdisteisiin. Käytettäessä hiilidioksidia kemikaalien ja polttoaineiden valmistukseen, saatetaan hiilidioksidi taas lyhytkestoisempaan sykliin, josta se väistämättä vapautuu takaisin ilmakehään tuotteen hajotessa. Vaikka kiertosykli on tällöin ajallisesti lyhyempi, on merkittävää, että kemikaalien ja polttoaineiden valmistuksessa saadaan hyödynnettyä hiilidioksidia. Hiilidioksidi on raaka-aineena edullinen ja siitä saadaan valmistettua arvokkaita kemikaaleja. (Sakakura et. al 2009)

Hiilidioksidi vapautuu ilmakehään useimmiten eksotermisissä palamisreaktioissa. Palamisreaktioiden reaktionopeus on hyvin suuri, kun taas hiilidioksidia sitovat reaktiot ovat reaktioluonteeltaan hitaasti eteneviä. Tämä aiheuttaa lisävaatimuksia hiilidioksidin sitomismenetelmille, sillä hiilidioksidin sitomiskapasiteetin olisi oltava huomattavasti nykyistä suurempi, jotta hiilidioksidipitoisuus ilmakehässä ei jatkaisi enää kasvamistaan viime vuosikymmenten tapaan. (Aresta et al. 2007)

Hiilidioksidia syntyy useimmiten orgaanisten yhdisteiden hapetusreaktioissa, jotka ovat termodynaamisesti suotuisia. Hiilidioksidi on kuitenkin kineettisesti ja termodynaamisesti stabiili yhdiste. Tämän vuoksi hiilidioksidi tarvitsee rinnallensa reaktantiksi korkeaenergisiä yhdisteitä, kun siitä syntetisoidaan kemikaaleja. Hiilidioksidista syntetisoidaan vedyn avulla useita orgaanisia yhdisteitä teollisuuden käyttöön. Hiilidioksidia hydraamalla valmistetuista yhdisteistä kannattaa mainita metanoli (ja useampiarvoiset alkoholit), metaani ja karboksyylihapot. (Omae 2006, Wang et. al 2011a)

Tämän kandidaatin työn tavoite on perehtyä hiilidioksidin kemiallisen hyötykäyttöön ja esitellä yleisimpiä teollisia synteesiprosesseja missä hiilidioksidi saadaan hyödynnettyä reaktion lähtöaineena. Kirjallisuusselvitys tulee myös perehtymään hiilidioksidin päästöjä vähentäviin toimenpiteisiin ja selvityksessä esitellään lisäksi tekniikoita, joilla hiilidioksidi saadaan otettua talteen ja varastoitua mahdollista kemiallista hyötykäyttöä varten. Lisäksi työssä on tarkoitus luoda katsaus hiilidioksidin kemiallisen hyötykäytön viimeisimpiin tutkimustuloksiin ja tarkastella tulevaisuuden ratkaisumalleja hiilidioksidin hyödyntämiseksi.

## 2 HIILIDIOKSIDIN OMINAISUUDET JA PÄÄSTÖT

### 2.1 Hiilidioksidin ominaisuudet

Hiilidioksidi on kemiallinen yhdiste, joka koostuu hiilestä ja hapesta. Hiilidioksidin molekyylikaava on muotoa  $\text{CO}_2$ , eli yksi hiilidioksidimolekyyli muodostuu yhdestä hiiliatomista ja kahdesta happi-atomista. Happi- ja hiiliatomien välille on muodostunut kaksoissidos, joka muodostuu pii- ja sigmasidoksesta. Kaksoissidos on luonteeltaan yksinkertaista sidosta lyhyempi, mutta samalla energialtaan yksinkertaista sidosta suurempi.

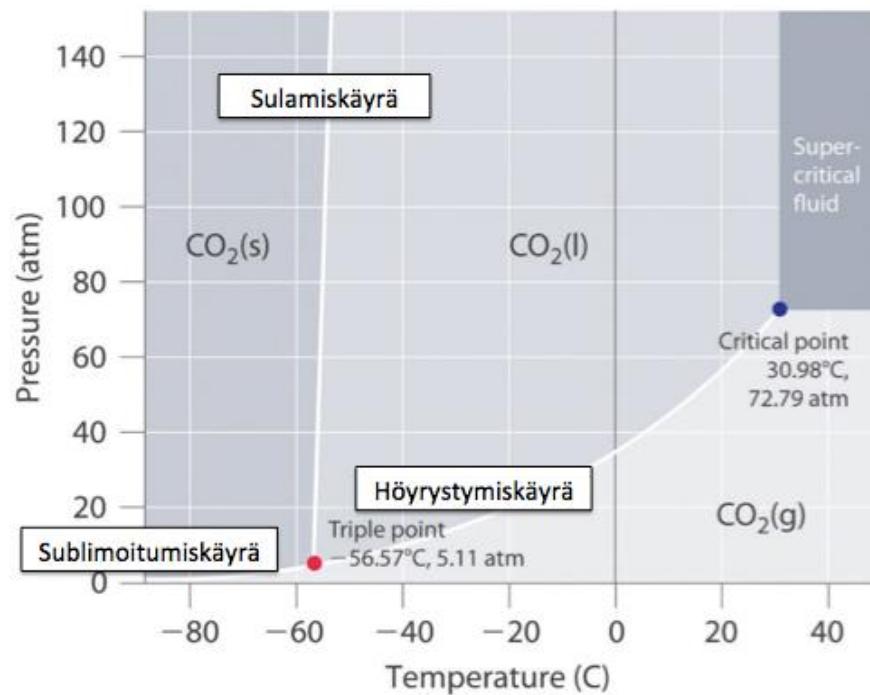
Hapen ja hiilen elektronegatiivisuusero on 1,0, joka on riittävästi mahdollistaakseen poolisen sidoksen. Hiilidioksidimolekyyli on kuitenkin muodoltaan lineaarinen, sillä hiilidioksidin hiili on  $sp$ -hybridisoitunut. Tämän myötä sen sidoskulmat muodostavat oikokulman 180 astetta. Syntyneet sidoskulmat kumoavat sähköisen dipolimomentin synnyn, koska voimista tulee vastakkaisuuntaiset, toisin sanoen syntyneet osittaisvaraukset mitätöivät toistensa vaikutuksen. Hiilidioksidi on siis pooliton molekyyli. Hiilidioksidin poolittomuus asettaa tiettyjä vaatimuksia esimerkiksi hiilidioksidin talteenotolle ja varastoinnille, sillä pooliton yhdiste liukenee parhaiten poolittomaan liuottimeen. (MAOL 2005)

Taulukossa 1 on listattu hiilidioksidin ominaisuuksia NTP-olosuhteissa.

Taulukko 1. Hiilidioksidin ominaisuudet NTP-olosuhteissa (MAOL 2005).

<b>Hiilidioksidin (CO<sub>2</sub>) ominaisuuksia (NTP-olosuhteet)</b>	
Olomuoto	Väritön kaasu
Moolimassa	44.01 g/mol
Tiheys	1.977 g/dm <sup>3</sup>
Kiehumispiste	-78,5 °C
Liukeneminen veteen	0,88 dm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>
Muodostumislämpö	-393,5 kJ/mol
Lämmönjohtavuus	0,015 W/(mK)

Kuvassa 1 on esitetty hiilidioksidinfaasidiagrammi.



Kuva 1. Hiilidioksidin faasidiagrammi (Principles of General Chemistry 1.0 2012).

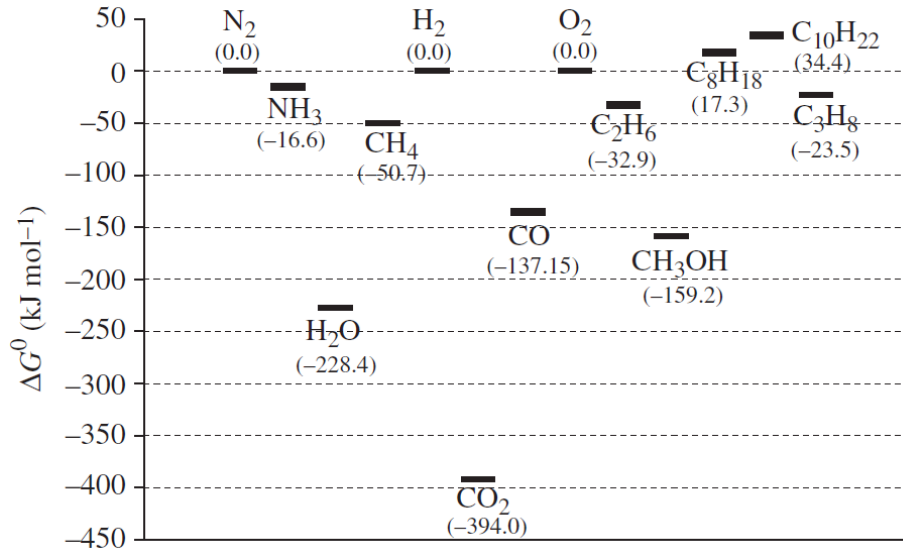
Olellista diagrammissa on havaita hiilidioksidin kriittinen piste (30,98 °C, 72,79 atm) ja kolmoispiste (-56,57 °C, 5,11 atm). Rajakäyrien kohtaamispaikassa, eli kolmoispisteessä (eng. "triple point") hiilidioksidi voi esiintyä joko kiinteänä, kaasuna tai nesteenä.

Kriittisen pisteen jälkeen lämpötilan nousu ja paineen kasvu ei enää aiheuta hiilidioksidin nesteytymistä edes puristuksen vaikutuksesta, sillä olomuotoja ei voida enää erottaa toisistaan. Toisin sanoen nesteen ja kaasun rajapinta siis häviää. Superkriittisessä (eng. "super-critical") hiilidioksidissa ei enää ole kapillaarivoimia ja ominaisuudet fluidina muuttuvat viskositeetin pienennyttyä. (Tampereen teknillinen yliopisto 2014)

Faasidiagrammia luetaan siis niin, että hiilidioksidi esiintyy kiinteässä olomuodossa kun vallitseva lämpötila on -56,57 °C tai vähemmän ja paine on yli 5,11 atm. Neste- ja kaasulomuodon välinen käyrä, höyrystymiskäyrä rajaa yläpuolellensa alueen jolloin hiilidioksidi esiintyy nestemäisenä. Hiilidioksidin lineaarinen sulamiskäyrä rajaa vuorostaan kiinteän ja nesteen olomuodot.

Hiilidioksidi on termodynaamisesti vakaa yhdiste ja lisäksi sillä on korkea hapettumisaste, joka lisää sen kemiallisen hyötykäytön haastavuutta. Hiilidioksidilla on inertin yhdisteen piirteitä ja reaktiot ovat energioiltaan tarkasteltuna usein epäsuotuisia. Tehokkaan katalysoinnin avulla hiilidioksidi saadaan reagoimaan, hiilidioksidin termodynaaminen vakaus on vuorostaan huomioitava esimerkiksi reaktio-olosuhteiden valinnassa. Haastetta hiilidioksidin hyötykäyttöön lisää myös se, että hiilimonoksidi on reaktioenergioita tarkastellessa hiilidioksidia suotuisampi valinta (esimerkiksi muurahaishapposynteesi). (Xiaoding et. al 1996)

Alla olevassa taulukossa on esitetty hiilidioksidin ja verrokkina muutaman valikoidun yhdisteen Gibbsin standardivapaaenergia  $\Delta G^0$ .



Kuva 2. Gibbsin standardivapaaenergia valikoiduille yhdisteille CO<sub>2</sub>:n lisäksi (Jiang et. al 2010).

Tärkeää on huomioida, että konversioreaktioiden ajava voima on ero Gibbsin vapaassa energiassa reaktion lähtöaineiden ja lopputuotteiden välillä. (Jiang et. al 2010)

Hiilidioksidin stabiilisuus huomioiden on olemassa paljolti entalpia-arvoltaan ekstotermisiä reaktioita, joissa hiilidioksidi on lähtöaineena. Näiden reaktioiden Gibbsin standardivapaaenergian arvot ( $\Delta G^0$ ) ovat kuitenkin useimmiten vahvasti positiivisia, aiheuttaa reaktioille termodynaamista epäsuotuisuutta.

Käytännössä reaktio, jonka  $\Delta G^0$ -arvo on epäsuotuisa, on mahdollista saada suotuisaksi reaktio-olosuhteiden (paine, lämpötila) valinnalla tai liittämällä se suotuisan reaktion yhteen, kuten esimerkiksi osittaisessa hapetuksessa tehdään. Käytännössä tällöin tapahtuu kaksi eri reaktiota rinnakkain, eksotermisen reaktion vapauttaa energian endotermisen reaktion käyttöön. (Xiaoding et. al 1996)

## 2.2 Hiilidioksidipäästöt

Hiilidioksidia vapautuu ja sitä sitoutuu ympäristöön osana hiilen luonnollista kiertokulkua. Hiili kiertää luonnossa varastojen välillä lyhyin syklein, sillä yksittäinen CO<sub>2</sub>-molekyyli viipyy arviolta ilmakehässä noin viiden vuoden ajan. Hiilidioksidipäästöjen vaikutukset ilmakehään ovat kuitenkin pitkäkestoisempia, jopa satoja vuosia kestäviä. Alla olevassa taulukossa on esitetty ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvua. (Ilmatieteen laitos 2014)

Taulukko 2. Hiilidioksidipitoisuuden kasvu ilmakehässä viimeisen vuosituhannen aikana (Omae 2006).

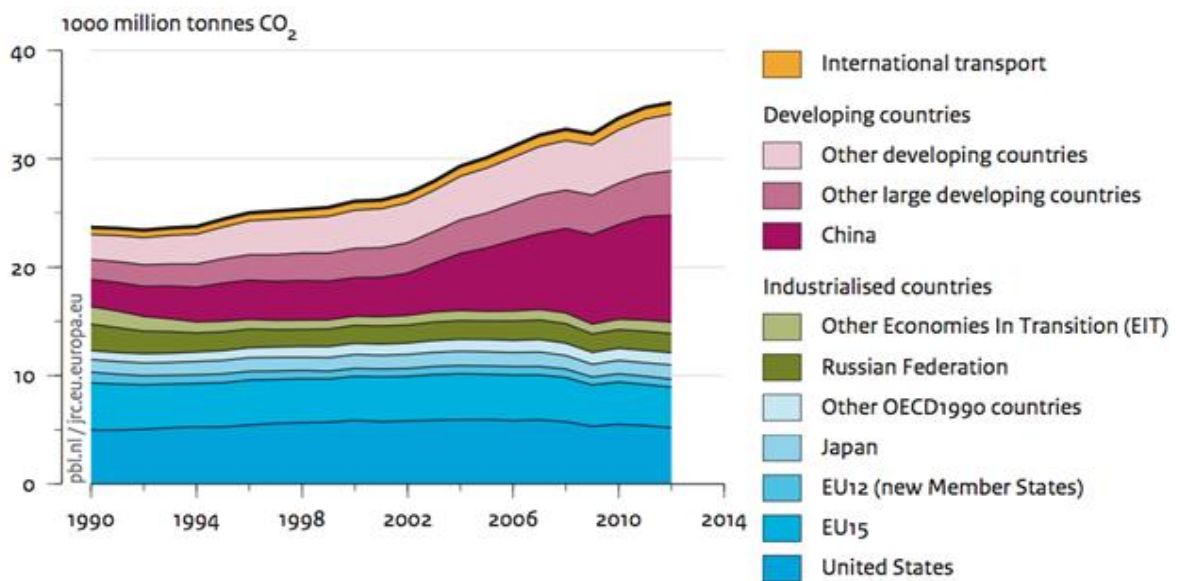
<b>Vuosi</b>	<b>Jakson pituus (vuosi)</b>	<b>Konsentraa- tio (ppm)</b>	<b>Kasvu (ppm)</b>	<b>Kasvuvauhti (ppm/vuosi)</b>
<b>1000-1800</b>	800	270-280	10	0,01
<b>1800-1950</b>	150	280-310	30	0,2
<b>1958-1975</b>	17	315-330	15	0,9
<b>1975-2002</b>	27	330-370	40	1,5

Hiilidioksidin pitoisuus ilmakehässä on kasvanut eksponentiaalisesti. Merkittävin muutos kasvuvauhdissa on tapahtunut aikavälillä 1950–1975, jolloin 17 vuoden ajan hiilidioksidipitoisuus kasvoi 0,9 ppm vuodessa. Tätä ennen kasvuvauhti oli 150 vuoden ajan 0,2 ppm/vuosi. Vuosien 1975–2002 välillä kasvuvauhti oli vuorostaan 1,5 ppm/vuosi, joka aiheutti 40 ppm suuruisen kasvun hiilidioksidipitoisuuteen. (Omae 2006)

Keskimäärin hiilidioksidipitoisuus on kasvanut 40 % teollisen vallankumouksen ja fossiilisten polttoaineiden käytön lisääntymisen vuoksi. Lisäksi kasvuun on vaikuttanut muutokset maankäytössä, etenkin yhteyttävän metsäalan vähentyminen. (Omae 2006)

Ihmisen aiheuttamista hiilidioksidipäästöistä 90 % on peräisin fossiilisten polttoaineiden poltosta ja merkittävin CO<sub>2</sub>- päästöjä aiheuttava yksittäinen toimiala on energiantuotanto. Merkittävin toimiala, jonka hiilidioksidipäästöt eivät aiheudu poltosta on sementtiteollisuus, sillä sementtiklinkkerin valmistus aiheuttaa 4,5 % maailmanlaajuisista CO<sub>2</sub>-

päästöistä. Huomattava hiilidioksidipäästöjen suuruuteen vaikuttava tekijä on perusteollisuuden ja maaliikenteen muuttuva energiakysyntä. Lisäksi CO<sub>2</sub>-päästöjen suuruuteen vaikuttavat luonnollisesti energiakäytön hyötysuhde ja käytetty pääasiallinen energianlähde, esimerkiksi fossiilisten polttoaineiden sijasta uusiutuvien energiavarojen hyödyntäminen pienentää CO<sub>2</sub>-päästöjä. Kun huomioidaan perinteisten biopolttoaineiden poltto, 19 % maailmanlaajuisesta energiakysynnästä täytetään tällä hetkellä uusiutuvien energiavarojen turvin. Alla olevassa kuvassa 3 on esitetty maailmanlaajuiset energiantuotannosta ja sementtiteollisuudesta aiheutuneet CO<sub>2</sub>-päästöt aikavälillä 1990–2012.



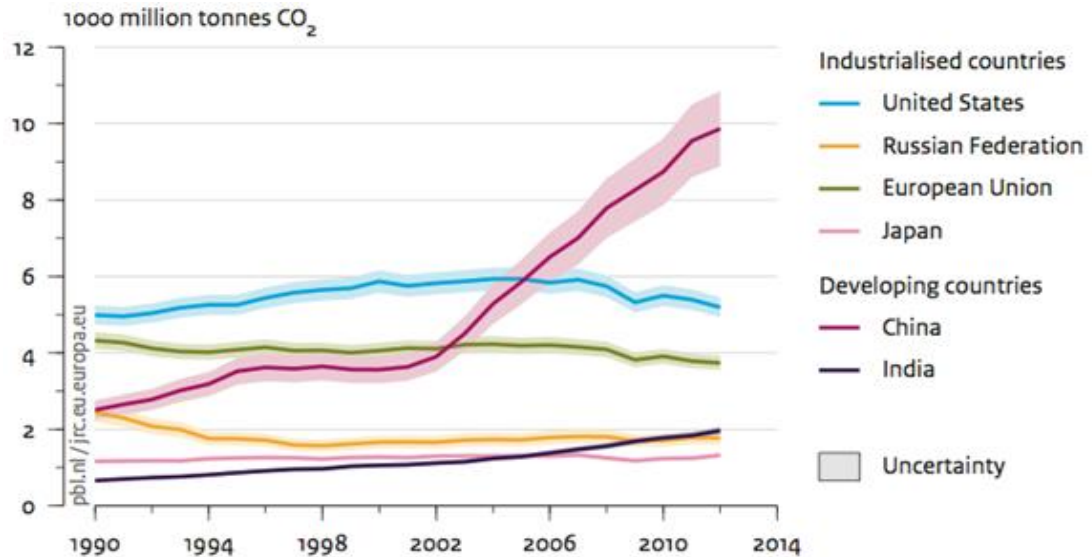
Kuva 3. Energiantuotannon ja sementtiteollisuuden globaalit CO<sub>2</sub>-päästöt vuosina 1990–2012(PBL 2013)

Noususuuntaisessa trendissä on huomattavissa merkittävä lasku vuosina 2008–2009, jolloin kärsittiin kansainvälisestä talouskriisistä. Laskusuhdanne ei siis ollut luonteeltaan pysyvä tai esimerkiksi ilmastopoliittisten toimenpiteiden aikaansaama. (Pincock 2010)

On tärkeää huomata, että kansainvälisten CO<sub>2</sub>-päästöjen kasvussa on vuonna 2012 tapahtunut ainoastaan 1,1 % suuruinen kasvu. Käytännössä tämä on alle puolet edeltävän vuo-



sikymmenen keskimääräisestä vuotuisesta CO<sub>2</sub>-päästöjen kasvusta (2,9 %). Maailmanlaajuinen hiilen kulutus kasvoi vuonna 2012 vain 0,9 %, kun tätä edeltävän vuosikymmenen aikana kulutus on kasvanut vuotuisesti keskimäärin 4 %. Seuraavassa kaaviossa on eritelty suurimpia CO<sub>2</sub>-päästöjä aiheuttaneita alueita (PBL 2013).



Kuva 4. Energiantuotannon ja sementtiteollisuuden globaalit CO<sub>2</sub>-päästöt vuosina 1990–2012 alueittain (PBL 2013).

Kiina aiheutti yksistään vuoden 2012 maailmanlaajuisista CO<sub>2</sub>-päästöistä 29 %, vaikka Kiinan vuotuinen CO<sub>2</sub>-päästöjen kasvu oli vain 3,3 % (pienin CO<sub>2</sub>-päästöjen kasvuaste vuosikymmeneen Kiinassa). Yhdysvaltojen osuus CO<sub>2</sub>-kokonaispäästöistä oli vuorostaan 16 % ja EU-alueen kokonaisuudessaan 11 %. Suomessa merkittävimmät fossiiliset CO<sub>2</sub>-päästöt aiheutuvat energiahuollon lisäksi tehdasteollisuudesta sekä kuljetus- ja varastointialasta (Tilastokeskus 2011). Arvio vuoden 2012 Suomen kasvihuonekaasupäästöistä (60,9 miljoonaa CO<sub>2</sub>-ekvivalenttia) alittaa Kioton pöytäkirjan ensimmäisen velvoitekauden tavoitetason noin 14 prosentilla (SVT 2013).

### 3 HIILIDIOKSIDIPÄÄSTÖJÄ OHJAAVAT TOIMENPITEET

Valtioiden rajat ylittävän kansainvälisen ilmastopolitiikan tavoite on säilyttää maapallon ilmastojärjestelmän stabiilius. Päämääränä on ilmastomuutokseen sopeutuminen ja sen hillitseminen, jonka myötä kasvihuonekaasujen, kuten hiilidioksidin pitoisuus ilmakehässä on saatava ilmastojärjestelmän kannalta vaarattomalle tasolle. Kansainvälisen ilmastopolitiikan linjaukset perustuvat pääasiassa YK:n ilmastosopimukseen ja Kioton pöytäkirjaan, jonka osapuoli Euroopan unioni jäsenmaineen on. Lisäksi Suomessa vuonna 2008 laadittu ilmasto- ja energiastategia sekä ilmasto- ja energiapolitiikka ohjaavat kansallisella tasolla kehitystä oikeaan suuntaan. (Suomen Ympäristökeskus 2014, Finlex 13/2005)

Yhdistyneet Kansakunnat (YK) on kansainvälisesti merkittävin ilmastopolitiikan tavoitteiden asettaja. Vuonna 1992 tehdyn ilmastosopimuksen päämäärä on saada ilmakehän kasvihuonekaasut vaarattomalle tasolle niin, että ekosysteeminen luonnollinen sopeutuminen ilmastomuutokseen onnistuu ja kestävä taloudellinen kehitys ei häiriinny. Lisäksi elintarviketuotanto ei saa olla uhattuna päästövähennyksien vuoksi. Sopimuksen mukaan kaikilla sen osapuolilla on oltava ilmastomuutosta hillitsevät ja ilmastomuutoksen sopeuttavat ohjelmat. (Suomen Ympäristökeskus 2014, Finlex 61/1994)

Kioton pöytäkirja on hyväksytty vuonna 1997, ja voimaan se astui vuonna 2005. Kioton pöytäkirja täydentää YK:n ilmastosopimusta ja sen on ratifioinut 192 osapuolta. Kioton pöytäkirjan mukaisesti jokainen sopimuspuolista sitoutuu lisäämään ja suojelemaan kasvihuonekaasujen nieluja ja varastoja ja ennen kaikkea rajoittamaan ihmistoiminnasta aiheuttavia kasvihuonekaasupäästöjä. Toisin kuin YK:n ilmastosopimus, Kioton pöytäkirja sitoo osapuolet oikeudellisesti kasvihuonekaasupäästövähennyksiin.

Osapuolten yhteinen päästövähennys oli ensimmäisellä kaudella (vuosina 2008–2012) 5,2 % ja toisella kaudella (aikavälillä 2012–2020) 18 %. Euroopan unionin jäsenmaille vastaavat veloitteet oli ensimmäisellä kaudella 8 % ja nykyisellä kaudella 20 %. Käy-

tännössä tämä tarkoittaa esimerkiksi Suomen tapauksessa sitä, että ensimmäisellä kaudella päästöjen tuli olla vuoden 1990 tasolla. Päästömäärien ilmoituksessa käytetään yksikkönä hiilidioksidiekvivalenttia. Hiilidioksidin lisäksi Kioton pöytäkirjan velvoittamat päästövähennykset koskevat toisen kauden aikana metaania, dityppioksidia, fluorihilivetyjä, perfluorihilivetyjä, rikkiheksafluorideja ja typpitrifluorideja. (Suomen Ympäristökeskus 2014, Finlex 13/2005)

Kioton pöytäkirja velvoittaa jokaista sen osapuolta toimittamaan myös tietoa aloitetuista toimenpiteistä, niiden tehokkuudesta ja tulevista toimista kasvihuonekaasujen vähentämiseksi. Ainoastaan Montrealin pöytäkirjan piiriin kuuluvat kasvihuonekaasut, kuten CFC-yhdisteet eivät ole Kioton pöytäkirjan alaisia. Lisäksi Kioton pöytäkirja määrittelee, että kasvihuonekaasujen vähentämiseksi sopimuspuolten on tuettava ja edelleen kehitettävä ohjelmia tai järjestöjä, joiden tehtävänä on määrittellä, tehdä, arvioida sekä rahoittaa tutkimustyötä, jolla ilmastonmuutosta pyritään hillitsemään. (Ympäristöministeriö 2013, Finlex 13/2005)

Kioton pöytäkirjan hyväksyneet osapuolet pystyvät myös soveltamaan päästövähennysvelvoitteiden suorittamisessa Kioton mekanismeja eli joustomekanismeja. Kioton mekanismeja ovat esimerkiksi puhtaan kehityksen mekanismi CDM (eng. ”Clean Development Mechanism”), joka käytännössä tarkoittaa kehitysmaihin sijoittuvien hankkeiden toteuttamista. Yhteistoteutus JI (eng. ”Joint Implementation”) tarkoittaa käytännössä teollisuusmaissa tapahtuvia hankkeita. Kioton pöytäkirjan osapuolet voivat myös kasvattaa päästökiintiöitään kansainvälisen päästökaupan turvin. (Suomen Ympäristökeskus 2014)

Taloudelliset toimenpiteet, joiden tavoite on kasvihuonekaasupäästöjen, pääasiassa hiilidioksidipäästöjen vähentäminen ovat osa ilmastonmuutosta hillitsemään pyrkivää ilmastopolitiikkaa. Yksi merkittävistä taloudellisista toimenpiteistä hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi on EU:n alueella tammikuussa 2005 käynnistynyt Kioton pöytäkirjan mukainen, edellä mainittu päästökauppa. Päästökauppajärjestelmä pohjautuu ajatusmalliin, jonka mukaan kasvihuonepäästöjä vähennetään siellä, missä se on edullisinta. Kustannustehokkuus on päästökaupan yhteydessä avainsanana päästövähennyksiä määräävien

tavoitteiden saavuttamisessa. Lisäksi tarkoitus on tehostaa samanaikaisesti kasvihuonekaasupäästöjen seurantaa (Energiavirasto2014). Päästökaupan avulla saadaan hinnoiteltua päästöyksikkö, ja oikeuksien jaolla saadaan hallittua päästökaupan ympäristöllistä tehokkuutta. EU:n päästökauppajärjestelmän piirissä on 45 % EU:n hiilidioksidipäästöistä ja se on tällä hetkellä maailman merkittävin päästökauppajärjestelmä. (VTT 2007, VTT 2011)

Päästökaupan avulla yritys saa mahdollisuuden arvioida omien päästöjen vähentämistoi-  
mien kannattavuutta kustannustehokkaasti, sillä vaihtoehtoinen ratkaisu on hankkia pääs-  
töoikeuksia päästökaupamarkkinoilta (Työ- ja elinkeinoministeriö 2014). Päästökaup-  
pajärjestelmään lasketaan mukaan kuuluvaksi esimerkiksi seuraavat yritykset: öljynjalos-  
tamot, rauta- ja terästehtaat, yli 20 MW:n energiantuotantolaitokset, koksamot, sement-  
titehtaat sekä paperi- ja kartonkialan tehtaat. Kemianteollisuus kuuluu päästökauppajär-  
jestelmään lähinnä dityppioksidipäästöjensä vuoksi, järjestelmään luetaan mukaan vuo-  
rostaan alumiinin tuotanto perfluorihilipäästöjen takia. Lisäksi päästökauppajärjestelmän  
alaisena on merkittävien hiilidioksidipäästöjensä vuoksi lentoliikenne. Ilmailuun kohdis-  
tuva päästökauppa käsittää kaikkien EU:n sisäisten lentojen lisäksi EU:n alueelle saapu-  
vat ja lähtevät lennot. (Energiavirasto 2014, Energiateollisuus 2013)

Päästökauppaa, eli kauppaa päästöoikeuksilla käydään yritysten lisäksi myös valtioiden  
välillä. Käytännössä valtiot voivat Kioton pöytäkirjan määrittelemän päästökaupan li-  
säksi hankkia päästöyksiköitä muiden valtioiden rajojen sisäpuolella toteutetuista päästö-  
vähennyshankkeista. Päästökaupan tavoitteena on toteutua niin, että siihen määrättyjen  
toimialojen päästöt pysyvät ennalta asetetuissa kokonaispäästörajoituksissa. (Työ- ja elin-  
keinoministeriö 2014)

Valtioiden hallituksilla on mahdollisuus hallita kasvihuonekaasupäästöjen määrää vero-  
jen ja maksujen avulla. Toisin kuin kaupattavien päästöoikeuksien tapauksessa, veroilla  
ja maksuilla ei kuitenkaan voida varmuudella vakiinnuttaa päästötasoa, vaikka päästöyk-  
sikkö hinnoitellaankin. (VTT 2007) Hallitukset voivat tukea hiilidioksidipäästöjen vähen-

tämistä myös taloudellisten kannusteiden avulla. Yleensä taloudellisia kannusteita käytetään, kun halutaan tukea uusien teknologien kehittämistä (tutkimustyötä) tai yleistymistä (levikki). Yleisimmiksi taloudellisiksi kannustimiksi mielletään verohyvitykset ja erikseen myönnettävät tukirahat ts. tukiaiset. (IPCC/VTT 2007)

Lisäksi voidaan hyödyntää syöttötariffeja, jolla tuetaan uusiutuvilla energialähteillä tuotetun energian tuotantoa kattamalla osa korkeammista tuotantokustannuksista. On mahdollista käyttää myös ostovelvoitetta, joiden myötä energiayhtiöt ovat velvollisia ostamaan osan myymästään energiasta laitoksilta, joissa hyödynnetään uusiutuvia energialähteitä.(Partanen et. al 2013, Finlex HE 152/2010)

## 4 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA VARASTOINTI (CCS)

### 4.1 Hiilidioksidin talteenotto

Hiilidioksidin talteenottoon kohdistuvaa mielenkiintoa lisää se, että CO<sub>2</sub>-päästöjä saataisiin kuriin ja samanaikaisesti fossiilisia polttoaineita voitaisiin vielä hyödyntää. Hiilidioksidin talteenottoa esiintyy tällä hetkellä lähinnä vain suurten pistemäisten päästölähteiden, kuten teollisuuslaitosten yhteydessä. Hiilidioksidi voidaan ottaa talteen prosessilähtöisestä puhtaasta tai lähes puhtaasta hiilidioksidivirtauksesta tai erottaa teollisen prosessin päästökaasuista. Lisäksi maakaasuvoimalaitosten ja kaasutusvoimalaitosten tapauksessa voidaan talteenotto toteuttaa jo ennen polttoa. Happipolton avulla saadaan vuorostaan helpotettua hiilidioksidin erotusprosessia laitoksessa. Hiilidioksidin erotusprosessi esimerkiksi savukaasusta ennen varastointia on välttämätön, sillä savukaasun hiilidioksidipitoisuus on vain 3-15 % ja ilman erotusta varastointi ei olisi tehokasta. Hiilidioksidi voidaan saattaa stabiiliksi varastointia ajatellen esimerkiksi mineralisaation avulla. Hiilidioksidin erotusprosessit tarvitsevat yleisesti ottaen paljon energiaa, jonka vuoksi polttoainekulutus lisääntyisi 10–40% ja sähkötuotannon kulut kasvaisivat jopa 20–90%. (Rackley 2010, Mikkelsen et. al 2009, VTT 2011)

Savukaasu, josta hiilidioksidia otetaan talteen, on usein muodostunut konventionaalisen polton, esimerkiksi kivihiilen polton yhteydessä energiantuotannossa. Hiilidioksidi voidaan ottaa talteen savukaasusta (eng. ”post-combustion capture”). Ennen talteenottoa savukaasu on puhdistettava epäpuhtauksista kuten typen ja rikin oksideista, jotka muuten reagoisivat käytettävän kemiallisen liuottimen kanssa hajottaen sen. Lisäksi savukaasu täytyy jäähdyttää ennen erotusprosessia. Kun hiilidioksidi erotetaan savukaasusta, hyödynnetään kemiallisia liuottimia kuten monoetanoliamiineja, dietanoliamiineja tai metyylietanoliamiineja. Erotusprosessissa hiilidioksidi absorboidaan käytettyyn liuokseen, josta se on myöhemmässä vaiheessa vapautettavissa puhtaaksi CO<sub>2</sub>-virtaukseksi. Hiilidioksidin vapauttaminen kemiallisesta liuottimesta vaatii merkittävästi lämpöenergiaa, joka vuorostaan heikentää voimalaitoksen hyötysuhdetta. Hyötysuhteen laskeminen heikentää vuorostaan laitoksen taloudellisuutta ja lisää talteenoton haasteellisuutta. (VTT 2011)

”Pre-combustion capture” on tekniikka, jossa esikaasutuksen avulla kiinteä polttoaine saadaan halutun laiseksi seokseksi. Seoksen tärkeimmät yhdisteet ovat hiilidioksidin lisäksi vety ja hiilimonoksidi. Ensin polttoaineseoksesta poistetaan ammoniakki ja vetyyanidin lisäksi rikkiyhdisteet. Näin puhdistetusta tuotekaasusta saadaan vesikaasun siirtoreaktion turvin lähinnä vedystä ja hiilidioksidista muodostuvaa kaasua. Hiilidioksidin melko korkean osapaineen vuoksi se saadaan absorptio avulla erotettua kaasuvirtauksesta. Happipoltossa (”oxy-fuel combustion”) polttoaine poltetaan seoksessa, jossa on miltei puhtaan hapen lisäksi kierrätettyä savukaasua. Näin savukaasussa ei ole typpi-komponenttia ja hiilidioksidipitoisuus on todella korkea, jopa 80–95% joka vuorostaan helpottaa erotusprosessia ja pienentää sen energiankulutusta. Muiden erotustekniikoiden tavoin myös happi alentaa hieman energiantuotannon hyötysuhdetta. Happipolttu on vielä kokeiluvaiheessa ja se vaatii voimalaitokselta happitehtaan lisäksi hiilidioksidin käsittely-yksikön, mutta ensiselvitysten perusteella se on varteenotettava ja kilpailukykyinen talteenottotekniikka. (VTT 2011)

#### **4.2 Hiilidioksidin varastointi**

Hiilidioksidin varastointia säätelee Euroopan talousalueella CCS-direktiivi, jonka mukaisesti hiilidioksidi on varastoitava pysyvästi eristettynä ilmakehästä. Hiilidioksidin varastoinnissa hyödynnetään usein geologisia muodostelmia, kuten käytettyjä öljy- ja kaasukenttiä. Myöskin sedimenttikivikerrokset ja suolaisen veden täyttämät huokoiset sedimenttikerrokset ovat oivallisia hiilidioksidin varastointiin. Lisäksi varastoinnissa hyödynnetään huokoisia kivihiilikerrostumia, joiden louhinta ei ole kannattavaa. Levien ansiosta luonnollisena hiilidioksidivarastona toimivat myös valtameret. Valtamerien syvänteitä on alettu hyödyntämään myös keinotekoisessa hiilidioksidin varastoinnissa. Näiden varastointimuotojen lisäksi hiilidioksidi voidaan myös sitoa kemiallisesti osaksi kiinteitä aineita, esimerkiksi epäorgaanisiin karbonaatteihin. (Mikkelsen et. al 2009, VTT 2011)

## 5 HIILIDIOKSIDIN HYÖTYKÄYTTÖ (CCU)

Hiilidioksidia voidaan hyödyntää biologisesti, kemiallisesti eri reaktioketjujen lähtöaineena tai suoraan sellaisenaan esimerkiksi teollisuuden eri käyttösektoreilla. Taulukossa 4 on esitetty hiilidioksidin suoraa hyötykäyttöä.

### 5.1 Suora hyötykäyttö

Taulukko 4. Hiilidioksidin suora hyötykäyttö (Aresta 2010).

Käyttösektori	Käyttötarkoitus	Huomioita hiilidioksidin hyödyntämisestä
<b>Elintarviketeollisuus</b>	Ruoan prosessointi (steriloiminen) ja säilytys (pakkaaminen)	Sektorin luonteesta johtuen tarve todella puhtaalle hiilidioksidille
	Hiilihapotettujen juomien valmistus	
<b>Maatalous</b>	Torjunta-aine	CO <sub>2</sub> :n myrkyttömyys merkittävä etu
	Lisäaine kasteluveteen	Alkaliteetin nosto, pH:n hallinta
	CO <sub>2</sub> -pitoisuuden kasvattaminen kasvihuoneilmassa	Kun CO <sub>2</sub> -pitoisuus on 600 ppm, biomassan tuottoaste kasvaa jopa 20 %
<b>Vedenkäsittely</b>	Emäksisten teollisuus- ja prosessivesien neutralointi	CO <sub>2</sub> korvaa orgaanisten ja epäorgaanisten happojen käytön
<b>Metallien valmistus</b>	Hitsaus (suojakaasuna), muovaus, muut metallin valmistuksen osaprosessit	CO <sub>2</sub> toimii jäähdytyskaasuna ja aktiivisena pölynpoistajana
<b>Muut teolliset käyttösektorit</b>	Kumin ja muovin valmistus (Ponneaine, puhallusvaihe)	Hiilidioksidin käytöllä saadaan vähennettyä CFC ja HCFC-yhdisteiden käyttöä punneaineena
	Lasiteollisuus, elektroniikkateollisuus	
	Palosammuttimet	Hapen syrjäytys, jäähdytys
	Kylmälaitteet	CFC- ja HCFC-yhdisteiden syrjäytys

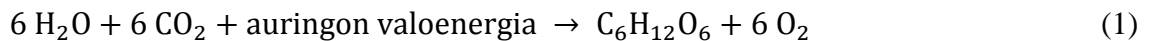
Hiilidioksidin suora hyötykäyttö on taulukon mukaan laaja-alaista. Varsinkin teollisuuden eri käyttösektorit hyödyntävät mahdollisuuksien mukaan hiilidioksidia sen edullisuuden vuoksi. Lisäksi sen käyttöä puoltaa hiilidioksidin myrkyttömyys. Hiilidioksidin hyötykäytöllä on saatu korvattua myös CFC- ja HCFC-yhdisteitä, jotka ovat huomattavasti hiilidioksidia tuhoisampia kasvihuonekaasuja.



## 5.2 Hiilidioksidin biologinen hyötykäyttö

Hiilidioksidi on merkittävä tekijä hiilen kiertokulussa luonnossa. Hiilidioksidia sitova fotosynteesi, ja hiilidioksidia vapauttava soluhengitys ovat tärkeimpiä tarkasteltavia mekanismeja hiilidioksidin biologisen hyötykäytön kannalta.

Fotosynteesin, eli yhteyttämisen avulla kloroplastit tuottavat kasveille niiden tarvitseman energian. Fotosynteesissä, monivaiheisessa reaktiosarjassa, hyödynnetään auringosta saatava valoenergia, jonka avulla saadaan vuorostaan muodostettua uusia kemiallisia rakenteita. Ilmakehästä sidotun hiilidioksidin ja maaperästä saadun veden avulla saadaan muodostettua glukoosia ja happea seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti.



Fotosynteesissä syntyvä happi on yksi elämän maapallolla mahdollistava tekijä ja syntyvän glukoosin myötä eliöiden autotrofisuus, omavaraisuus mahdollistuu (soluhengitys, energian vapauttaminen). Fotosynteesin kaksi tärkeintä vaihetta ovat valo- ja pimeäreaktio. Valoreaktiossa hyödynnetään auringosta saatua valoenergiaa, pimeäreaktiossa vuorostaan yhdisteisiin sidottua kemiallista energiaa. Hiilidioksidin hyötykäytön saralla merkittävimpiä tutkimuskohteita on keinotekoinen fotosynteesi. (Koponen 2014)

Soluhengityksen avulla organismit saavat käyttöönsä energian, joka on varastoituneena glukoosin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  kemiallisiin sidoksiin. Soluhengityksessä glukoosi pilkotaan (glykolyysi, sitruunahappokierto) ja glukoosissa oleva hiili hapetetaan hiilidioksidiksi. Aerobisissa olosuhteissa reaktio on seuraava. (Gregory 2014)



Sitruunahappokierron jälkeen tapahtuva elektroninsiirtoketju on energiaa eniten tuottava osa reaktioketjusta. Reaktiossa syntyvä hiilidioksidi muodostaa veden kanssa reagoidessaan hiilihappoa, joka esimerkiksi ihmiselimistössä osallistuu vuorostaan veren pH-arvon säätelyyn. Liiallinen hiilihappo voi aiheuttaa asidoosin (tila, jossa pH liian alhainen), jonka vuoksi hiilidioksidia on jatkuvasti vapautettava ympäristöön. (Nave 2012)

Fotosynteesissä syntyviä, kemiallista energiaa sitovaa glukoosia hyödynnetään kasvin omassa kasvussa edellä esitellyn soluhengityksen avulla. Kasvihuonetuotannossa tavoitellaan kasvin kuiva-ainespitoisuuden kasvun lisäksi taloudellisesti optimaalista satoa. Hiilidioksidipitoisuuden kasvattaminen kasvihuoneen ilmassa kasvattaa kasvihuoneen tuottoastetta ja lisää kasvien elinvoimaa. Tarkemmin, pitoisuuksien avulla määriteltynä, suurimmalle osasta kasvihuonekasveista kasvihuoneilman hiilidioksidipitoisuuden kasvattaminen (pitoisuusarvosta 340 ppm aina arvoon 1000 ppm asti) lisää fotosynteesin nettotuottoa eli sokerin ja hiilihyaattien tuottoa ja täten tehostaa kasvua. (Blom et al. 2002)

Hiilidioksidi kulkeutuu lehtien huokosten läpi diffuusion turvin. Tämän vuoksi on tärkeää saada CO<sub>2</sub> jakautumaan tasaisesti kasvihuoneilmaan etenkin tilavuudelta isoissa kasvihuoneissa. (Blom et al. 2002)

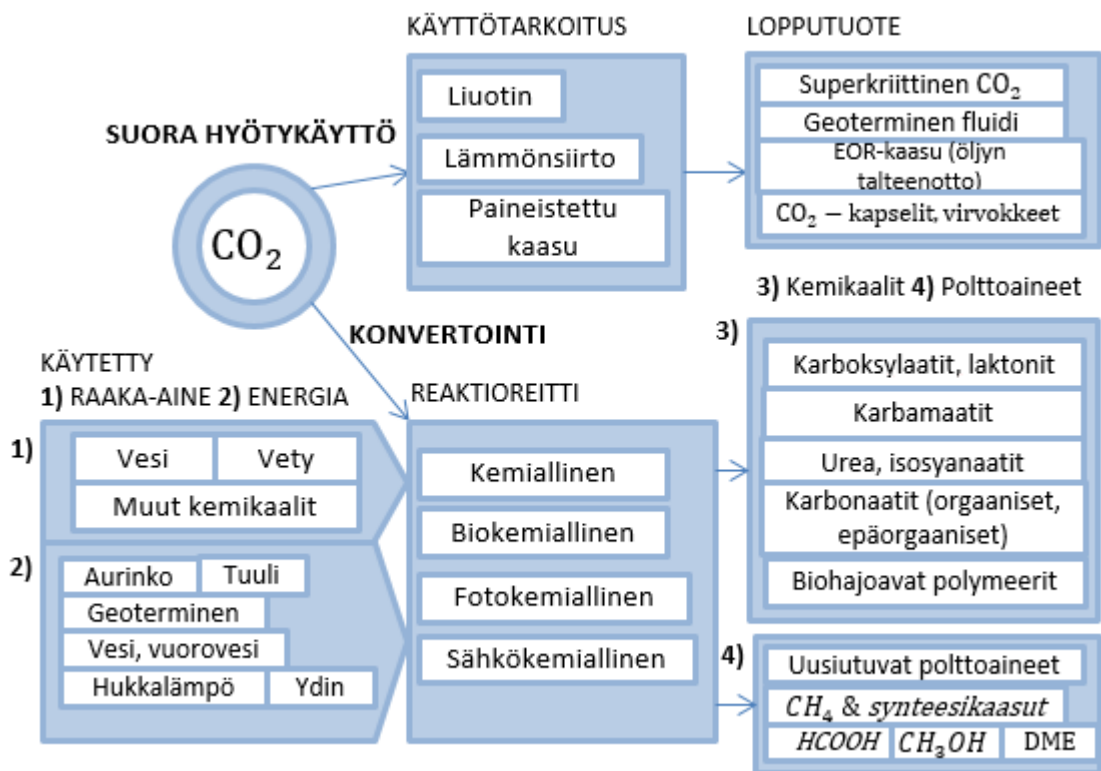
Kasvihuonekäyttöä varten hiilidioksidi voidaan ottaa talteen fossiilisten polttoaineiden, kuten maakaasun, propaanin tai kerosiinin poltosta aiheutuvista päästöistä. Polttoaineen poltosta vapautuva energia voidaan käyttää hyväksi kasvihuoneen lämmitysjärjestelmässä. (Blom et al. 2002)

### 5.3 Hiilidioksidin kemiallinen hyötykäyttö

Hiilidioksidin kemialliseen hyötykäyttöön kannustaa sen edullisuus ja hyvä saatavuus. Hiilidioksidi on kuitenkin hiilen hapettunein muoto, termodynaamisesti stabiili ja matalaenerginen yhdiste. Reaktioon, joissa hiilidioksidista syntetisoidaan muita kemikaaleja, on useimmiten tuotava merkittävä määrä ulkoista energiaa esimerkiksi valo- tai sähköenergian muodossa. Vaihtoehtoisesti voidaan myös hyödyntää lähtöaineina korkeaenergisää yhdisteitä, kuten vetyä ja tyydyttymättömiä yhdisteitä.

Lisäksi reaktion tasapainoon voidaan vaikuttaa poistamalla reaktion lopputuotetta, jotta reaktion saanto paranee. Hiilidioksidin kemiallisessa hyötykäytössä reaktioiden katalysointi on yleensä välttämätöntä. (Omae2006, Sakadura et. al 2007)

Kuvassa 5 on esitelty hiilidioksidin kemiallista hyötykäyttöä yleisesti.



Kuva 5. Hiilidioksidin kemiallinen hyötykäyttö (DNV 2011).

## 6 HIILIDIOKSIDIN KEMIALLINEN HYÖDYNTÄMINEN KAUPALLISISSA PROSESSEISSA

Alla olevassa taulukossa on esitetty hiilidioksidin hyötykäyttöä kemian teollisuudessa.

Taulukko 5. Hiilidioksidin hyötykäyttö kemian teollisuudessa, [Mt/a] (Aresta et. al 2013).

Yhdiste	Todellinen tuotanto vuonna 2012	Käytetty hiilidioksidi $CO_2$	Ennuste vuoden 2016 tuotannosta	Tarvittava hiilidioksidi $CO_2$
<b>Urea</b>	155	114	180	<b>132</b>
<b>Metanoli</b>	50	8	60	<b>10</b>
<b>DME</b>	11,4	3	>20	>5
<b>TBME</b>	30	1,5	40	3
<b>Formaldehydi</b>	21	3,5	25	5
<b>Karbonaatit</b>	0,2	0,005	>2	0,5
<b>Polykarbonaatit</b>	4	0,01	5	1
<b>Karbamaatit</b>	5,3	0	>6	1
<b>Polyuretaanit</b>	>8	0	10	0,5
<b>Muurahaishappo</b>	0,6	0	1	<b>0,9</b>
<b>Epäorgaaniset karbonaatit</b>	200	50 (arvio)	250	70
Yhteensä ( $\Sigma$ )	485,5	<b>180,015</b>	599,0	<b>228,9</b>

DME = Dimetyylieetteri, TBME = Metyylitertiääributyylieetteri, Karbamaatit = Karbamiinihaposta ( $NH_2COOH$ ) johtamalla saatuja orgaanisia yhdisteitä, Polyuretaanit = Polymeeri, jossa -NH-CO-O- eli uretaaniryhmä

Suurimpia hiilidioksidin käyttökohteita kemian teollisuudessa vuonna 2012 olivat urean, metanolin ja epäorgaanisten karbonaattien valmistus. On lisäksi huomioitava, että kalsiumkarbonaatilla on merkittävä osuus epäorgaanisten karbonaattien 200 Mt vuotuisesta tuotannosta, sillä  $CaCO_3$ :ia tuotettiin 113,9 Mt/a. (Aresta et. al 2013)

## 6.1 Ureasynteesi

Ureasynteesi on yksi merkittävimmistä hiilidioksidin käyttökohteista. Vuonna 2012 sitä tuotetaan teollisesti 155 miljoonaa tonnia, ja vuotuisesti synteesi kuluttaa kokonaisuudessaan 114 miljoonaa tonnia hiilidioksidia. Ureasynteessä hyödynnettävä hiilidioksidi on pääasiallisesti peräisin teollisuuden päästöistä sidotusta hiilidioksidista. Tuotetun urean keskimääräinen elinkaari on puoli vuotta. Ureaa hyödynnetään pääasiassa kemiallisena lannoitteena, eläinten ravinnon lisäaineena ja erinäisien hartsien ja liimojen valmistuksessa. (Omae 2006)

Yleisimmät ureasynteetit perustuvat eksotermiseen ammoniakkin ja hiilidioksidin väliseen reaktioon (3), jonka reaktiotuotteena syntyy ammoniumkarbamaattia. Ammoniumkarbamaatin dehydratisaatiossa syntyy ureaa ja reaktion luonteen vuoksi vettä (4). Reaktio (4) on luonteeltaan endoterminen reaktio.



Erot eri ureaprosessien välillä muodostuvat siinä, kuinka ammoniumkarbamaatti ja ylimääräinen ammoniakki erotetaan urealiuoksesta ja saatetaan takaisin reaktoriin. Reaktioon (3) on tapahduttava korkeassa paineessa, jonka lisäksi lähtöaineena on oltava ylimäärä ammoniakki  $\text{NH}_3$ . Ilman ammoniakkiylimäärää reaktioseoksessa syntyisi haitallista sivutuotetta, biureettia reaktion (5) mukaisesti. (Krase et. al 1922)



## 6.2 Karbonaattien valmistus

Hiilidioksidia voidaan hyödyntää epäorgaanisten ja orgaanisten karbonaattien valmistuksessa. Vuonna 2012 epäorgaanisten karbonaattien valmistus kulutti arviolta 50 Mt hiilidioksidia, enemmän hiilidioksidia kulutti vain ureasynteesi. (Aresta et. al 2013)

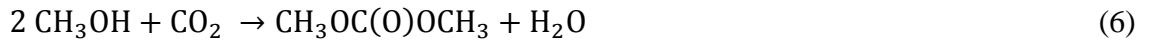
### 6.2.1 Orgaaniset karbonaatit

Hiilidioksidin oksidatiivisen karboksylaation avulla saadaan valmistettua dimetyylikarbonaattia (DMC), dietyylikarbonaattia (DEC), polykarbonaatteja (PC) ja syklisiä orgaanisia karbonaatteja. Koska hiilidioksidi on hiilen hapettunut muoto, konversioreaktioiden tapahtuminen vaatii ulkoisen energian lähteen tai reaktantin, jolla on korkea vapaan energian arvo. Käytännössä välttämätöntä on katalyytin hyödyntäminen, haasteena on korvata nyt käytetyt homogeeniset katalyytit heterogeenisillä katalyyteillä. Heterogeenisten katalyyttien käytön myötä tuotteen erotusprosessi helpottuisi ja katalyytin kierrättäminen olisi tehokkaampaa. Näiden seurauksena valmistusprosessin taloudellisuus paranisi. (Zevenhoven et. al 2006)

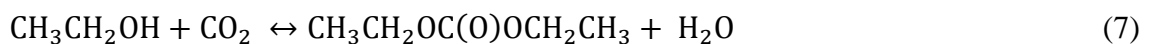
Valmistettaessa DMC:tä suoraan metanolista ja hiilidioksidista, voidaan hyödyntää kuparipohjaista katalyyttiä tai katalyyttejä, joissa on joko titaanin tai tinan alkoksidgeja, alkalimetallien karbonaatteja, magnesiumia tai zirkoniumoksidia ( $ZrO_2$ ). Tällöin reaktioolosuhteiden on oltava superkriittiset, eli lämpötila on 180 °C tasolla ja paine jopa 20 MPa. Lupaavia arvoja DMC:n selektiivisyydelle on saatu  $ZrO_2$ -MgO -katalyytillä, jonka kanssa on käytetty dehydraatiota aiheuttavia lisäaineita. (Ayamba 2011)

Dimetyylikarbonaattia (DMC) hyödynnetään polykarbonaattien ja polyuretaanien valmistuksessa. Dimetyylikarbonaattia voidaan valmistaa epoksidista 2-vaiheisessa reaktiossa. Ensin se reagoi hiilidioksidin kanssa muodostaen syklisen karbonaatin, sen jälkeen karbonaatti transesteröidään metanolin kanssa DMC:ksi ja glykoliksi. (Bhanage et. al 2001)

On myös tutkittu, että hiilidioksidista ja metanolista saadaan syntetisoitua  $CH_3I$ -katalyytin eli metyylijodidikatalyytin avulla suoraan dimetyylikarbonaattia alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti. (Fang 1996)



Dietyylikarbonaatin DEC valmistus vuorostaan hiilidioksidista ja etanolista tapahtuu seuraavasti. (Arbeláez et. al 2012)



### 6.2.2 Epäorgaaniset karbonaatit

Kalsiumkarbonaatti mielletään usein teollisuuden näkökulmasta yhdeksi merkittävimmäksi epäorgaaniseksi karbonaatiksi. Kalsiumkarbonaatista valmistetaan synteettistä, niin kutsuttua saostettua kalsiumkarbonaattia, eli PCC:tä (eng. “precipitated calcium carbonate”). PCC:tä hyödynnetään huomattavia määriä paperiteollisuudessa. Lisäksi kalsiumkarbonaattia voidaan käyttää myös pH:n säätelyyn. (Zevenhoven et. al 2006)

Suurin osa PCC:stä valmistetaan kalkista. Valmistusprosessin alussa kalsinoidaan, käytännössä kuumennetaan voimakkaasti kalkkikiveä tarkoituksena muodostaa sammutettua, lietemäistä kalkkia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Kun kalsiumhydroksidiin liuotetaan hiilidioksidia, saadaan prosessin lopputuotteena PCC:tä. Reaktioketjussa hyödynnettävä hiilidioksidi voi olla myös ympäristöstä sidottua, ts. luonnollisesta lähteestä. (Zevenhoven et. al 2006)

Reaktio PCC:n valmistamiseksi sammutetusta kalkista  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  on seuraava.

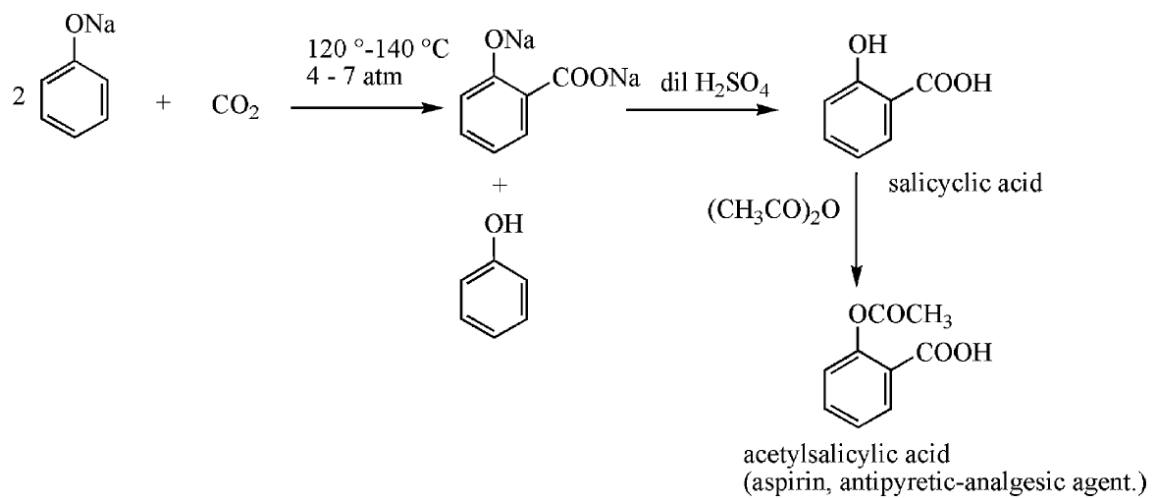
$$\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) \quad (8)$$

### 6.3 Asetyylihalisyylihapon valmistus

Kolbe-Schmitt –reaktio on yksi parhaiten tunnettuja reaktiota, jossa hiilidioksidia hyödynnetään. Sen kehitti Hermann Kolbe jo vuonna 1860, ja sen saantoa paransi Rudolf

Schmittin vuonna 1885. Schmitt paransi saantoa muuttamalla reaktio-olosuhteita: parempi saanto saatiin reaktiolle, kun lämpötila oli 125 °C ja paine 4-7 atm. Kolbe-Schmitt –reaktion mukaisesti salisyylihappoa valmistettaessa lämmitetään kuivaa fenolin natriumsuolaa hiilidioksidin läsnä ollessa korkeassa paineessa. Tämän jälkeen reaktion lopputuote käsitellään rikkihapolla, ja tuotteeksi saadaan salisyylihappoa. (Omae 2012)

Seuraavassa reaktiokaaviossa on esitetty salisyylihapon valmistus ja asetyylisalisyylihapon konversio salisyylihaposta.



Kuva 6. Salisyyl- ja asetyylihapon valmistus (Omae 2012)

Salisyylihappoa hyödynnetään asetyylisalisyylihapon valmistuksessa. Asetyylisalisyylihappoa hyödynnetään lääketeollisuudessa. Asetyylisalisyylihapon merkittävin sovellus on sen käyttö tulehduskipulääkkeenä. Asetyylisalisyylihappoa käytetään myös sydänlääkkeenä (antitromboottisuus), ja sillä olla on lisäksi havaittu olevan aivoinfarktia ennaltaehkäiseviä vaikutuksia. Asetyylisalisyylihappoa valmistetaan vuotuisesti pelkästään Yhdysvalloissa keskimäärin 16 000 tonnia. (Paterson et. al 2008, Omae 2012)



## 7 HIILIDIOKSIDIN TUTKIMUKSELLISET REAKTIOREITIT

### 7.1 Hiilidioksidin metanointi

Kiinnostus metaanin valmistusta kohtaan on lisääntynyt, koska sitä voidaan hyödyntää polttoaineena ja sen jakelussa voitaisiin hyödyntää olevassa olevia maakaasuverkostoja. Katalyyttinen hiilidioksidin hydraus metaaniksi tapahtuu seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti. (Wang et al. 2011a)



Hiilidioksidin metanoinnin termodynaamista potentiaalia kuvaa hyvin sen Gibbssin energia  $\Delta G_{298 \text{ K}}^0 = -130,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Reaktiolla on kuitenkin omat kineettiset rajoituksensa, sillä täysin hapettuneen hiilen muuttaminen metaaniksi on kahdeksan elektronin siirtoprosessi. Reaktion katalysointi on välttämätöntä siedettävän saannon ja selektiivisyyden vuoksi, viimeisimpien tutkimuksien mukaan tehokkainta on hyödyntää metallioksidipohjaisia katalyyttejä. (Wang et. al 2011a)

Eniten käytetyt katalyyttimateriaalit ovat siirtymämetalleja ja kuuluvat jaksollisessa järjestelmässä VIIIB -ryhmään. Nikkelipohjaiset katalyytit ovat aktiivisia ja sen lisäksi edullisia. Niillä on kuitenkin taipumus deaktivoitua alhaisissa lämpötiloissa metallihiukkasten reagoidessa hiilimonoksidin kanssa. Nikkelille vaihtoehtoisia metalleja ovat tässä tapauksessa esimerkiksi koboltti, rhodium, palladium ja platina. (Wang et. al 2011a)

Arvokkaiden jalometallikatalyyttien valinta heikentää metanointiprosessin taloudellisuutta, mutta ne myös kestävät myrkyttymistä nikkelpohjaisia katalyytteja paremmin. Katalyyttien tukiaineina käytetään oksideja, kuten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ja  $\text{CeO}_2$ . Tukiaineista esimerkiksi  $\text{ZrO}_2$  on lupaava happamien ominaisuuksiensa ja  $\text{CO}_2$ -absorptiokykynsä vuoksi. Useimmiten katalysoitu hiilidioksidin metanointi toteutetaan

korkeahkossa lämpötilassa (noin 400 °C) kiintopetireaktoreissa, joiden avulla konversiota saadaan parannettua. (Wang et. al 2011a)

## 7.2 Kuivareformointi

Kemikaalit, kuten metaani ja hiilidioksidi, ovat teollisuudelle edullisia kemikaaleja, sillä niitä esiintyy ympäristössämme runsaasti. Luonnollisesti suurta kiinnostusta herättävät reaktioreitit, joiden avulla edullisista kemikaaleista saadaan valmistettua arvokkaampia yhdisteitä. Hiilidioksidin ja metaanin välisessä reaktiossa syntyy synteetikaasua, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi kemiallisen energian siirtosysteemeissä. Fischer-Tropsch – reaktiossa synteetikaasusta saadaan vuorostaan syntetisoitua hiilivetyjä, jotka ovat neste-mäisessä olomuodossa. Käytännössä synteetikaasu koostuu hiilimonoksidista ja vedystä. (Centi 2009)

Hiilidioksidista ja metaanista saadaan valmistettua synteetikaasua seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti (Centi 2009, Laosiripojana 2005).



Käytännössä usein tapahtuu samanaikaisesti seuraava reaktio.



Termodynamiikan kannalta tarkasteltuna reaktion etenemistä suosii alhainen paine ja korkea lämpötila. Haastavuutta kuivareformointiin lisää hiilen muodostuminen, mikä vuorostaan aiheuttaa käytetyn katalyytin deaktivoitumista. Hiilen muodostumista voidaan vähentää korkeamman lämpötilan turvin, samanaikaisesti saadaan kasvatettua synteetikaasun saantoa. Tarkastellessa hiilimonoksidi/vetyisaantoastetta voidaan todeta, että tehokkainta kuivareformointi on korkeassa, jopa 900 °C reaktiolämpötilassa. Keskimääräinen kuivareformoinnin reaktiolämpötila asettuu välille 800-1000 °C. (Pakhare et. al 2014, Laosiripojana 2005)

Kuivareformoinnissa ja metanoinnissa lähes samat katalyytit ovat aktiivisia. Myöskin kuivareformoinnissa suositaan nikkelpohjaisia katalyytteja muun muassa niiden edullisuuden vuoksi. Nikkelpohjaisissa katalyyteissä voidaan hyödyntää komponentteina esimerkiksi kaliumia, kalsiumia, mangaania tai tinaa. Suurimpana ongelmana kuivareformoinnissa on kiinteän hiilen muodostuminen, mikä aiheuttaa katalyytin deaktivoitumista. Jalometallipohjaiset katalyytit (esimerkiksi palladium, platina) kestävät kuitenkin nikkelpohjaisia katalyytteja paremmin kuivareformoinnissa tapahtuvaa hiilen muodostumista. (Pakhare et. al 2014)

Kuivareformoinnille hyviä siirtymämetallikatalyytteja ovat eritoten rodium- ja ruteniumpohjaiset katalyytit, joiden tukiaineena on esim. alumiini- tai ceriumoksidi. Haastavaa kuivareformoinnissa on erityisesti metaanin aktivointi, ja Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -katalyytillä saavutetaan hyvä metaanin konversio. (Pakhare et. al 2014, Halmann 1993)

### 7.3 Metanolisynteesi

Metanoli, toiselta nimeltään metyylialkoholi  $CH_3OH$ , on vaihtoehtoinen polttoaine (polttoaineen komponentti) ja yleisesti käytetty liuotin. Lisäksi sitä käytetään teollisesti usean kemiallisen reaktion lähtöaineena. Metanolisynteesi on merkittävä reaktio hiilidioksidin kemiallisen hyötykäytön saralla. Metanolia saadaan syntetisoitua hiilidioksidia hydraamalla alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti. Metanolin lisäksi reaktiossa syntyy vettä, reaktio on luonteeltaan eksoterminen.



Metanolisynteesissä hiilidioksidilla on saatu korvattua myrkyllisen ja helposti syttyvän hiilimonoksidin käyttöä. Hiilidioksidia hydrattaessa syntyy kuitenkin reaktion sivutuotteena hiilivety-yhdisteiden lisäksi hiilimonoksidia ja useampia arvoisia alkoholeja, ellei niiden muodostumista inhiboida todella selektiivisen katalyytin käytöllä. Aktiivisista katalyyttikomponenteista tärkein on kupari  $Cu$ . Lisäksi komponentteina käytetään mm. gal-

liumia *Ga* ja sinkkiä *Zn*. Näiden komponenttien kanssa yhdessä voidaan hyödyntää piioksidia  $\text{SiO}_2$  ja zirkoniumoksidia  $\text{ZrO}_2$ . (Wang et. al 2011b) Yleisimmät metanolin valmistuksessa käytetyt katalyytit on listattu seuraavassa taulukossa.

Taulukko 6. Metanolisynteessissä käytettäviä katalyytteja (Wang et. al 2011b).

Katalyytti	Valmistustapa	T/°C	CO <sub>2</sub> konversio (%)	Metanoli-selektiivisyys (%)	Metanoliaktiivisuus ( $\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \text{ cat. h}$ )
Cu/Zn/Ga/SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -impregnointi	270	5,6	99,5	10,9
Cu/Ga/ZnO	CO <sub>2</sub> -impregnointi	270	6,0	88,0	11,8
Cu/ZrO <sub>2</sub>	Kerrostus/laskeutus-saostus	240	6,3	48,8	11,2
Cu/Ga/ZrO <sub>2</sub>	Kerrostus/laskeutus-saostus	250	13,7	75,5	1,9
Cu/B/ZrO <sub>2</sub>	Kerrostus/laskeutus-saostus	250	15,8	67,2	1,8
Cu/Zn/Ga/ZrO <sub>2</sub>	Yhteissaostus	250	Ei saatavissa	75,0	10,1
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Yhteissaostus	250	19,4	29,3	Ei saatavissa
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Urea-nitraattipolttol	240	17,0	56,2	Ei saatavissa
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Yhteissaostus	220	21,0	68,0	5,6
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Glysiini-nitraattipolttol	220	12,0	71,1	Ei saatavissa
Cu/Zn/Al/ZrO <sub>2</sub>	Yhteissaostus	240	18,7	47,2	Ei saatavissa
Ag/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Yhteissaostus	220	2,0	97,0	0,46
Au/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Yhteissaostus	220	1,5	100	0,40
Pd/Zn/CNTs	Huokosimeytys	250	6,3	99,6	1,1
G <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pd/SiO <sub>2</sub>	Huokosimeytys	250	Ei saatavissa	70,0	7,9
LaCr <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	Sooli-geeli	250	10,4	90,8	Ei saatavissa

#### 7.4 Dimetyylieetterin valmistus

Dimetyylieetterissä on huomattavasti potentiaalia korvaamaan dieselöljy, koska dimetyylieetteri palaa dieselöljyä puhtaammin. Dimetyylieetterillä on korkea oktaaniluku, sen palamisessa ei synny paljon typpioksideja ja se ei savuta dieselöljyn tavoin. Dimetyylieetterin valmistus on jo merkittävä teollinen prosessi Japanissa, Koreassa ja Kiinassa. Dimetyylieetteriä tuotetaan vuosittain n. 11,4 miljoonaa tonnia. Dimetyylieetteriä voidaan valmistaa hiilidioksidista, kun hiilidioksidista valmistetaan metanolia ja syntetisoidaan siitä dimetyylieetteriä. (Olah 2009, Wang. et. al. 2011a)

Dimetyylieetterin valmistusprosessin ensimmäinen vaihe on siis metanolisynteesi, jossa useimmiten hyödynnetään kuparipohjaista katalyyttia. Seuraava vaihe on metanolin dehydraatio dimetyylieetteriksi, jossa hyödynnetään  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5 ja NaHZSM-5 katalyytteja. Dehydraation reaktioyhtälö on seuraava (Wang. et. al. 2011a).



Käytetyt katalyytit ovat happamia ja niitä on listattuna alla olevaan taulukkoon.

Taulukko 7. Dimetyylieetterin valmistuksessa käytettäviä katalyytteja (Wang et. al 2011a).

Katalyytti	Lämpötila T (°C)	CO <sub>2</sub> -konversio (%)	DME-tuotto (%)
Cu/Zn/Al + HZSM-5	250		12,5
Cu/Ti/Zr + HZSM-5	250	15,6	7,4
Cu/Zn/Al/Zr + HZSM-5	250	30,9	21,2
Cu/Zn/Al + NaHZSM-5	275	35	26
Cu/Mo + HZSM-5	240	12,3	9,5
Pd/Cu/Zn/Al/Zr + HZSM-5	200	18,6	13,7

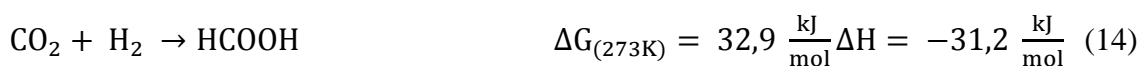
## 7.5 Muurahaishapposynteesi

Muurahaishappo, eli metaanihappo *HCOOH* on monokarboksyylihappo ja karboksyylihappoista yksinkertaisin. Valmistettaessa hiilidioksidista muurahaishappoa, saadaan aikaiseksi nestemäinen tuote jota voidaan kemikaalina hyödyntämisen lisäksi hyödyntää myös polttoaineena. Muurahaishappoa käytetään useissa teollisissa sovelluksissa, esimerkiksi rehun säilöntäaineena, kumin valmistusprosessissa ja nahan valmistuksessa parkittamis- ja värjäysvaiheissa. Lisäksi sitä hyödynnetään lääkeaineteollisuudessa. Laboratorio-olosuhteissa muurahaishapon yksinkertainen rakenne mahdollistaa sen tehokkaan käytön mm. karbonyyliryhmän lähteenä. (Omae 2012)

Muurahaishaposta saadaan polttokennossa tuotettua sähköenergiaa, mutta muurahaishapon käyttö polttoaineena on vielä tutkimuksenalainen sovellus. Muurahaishapon etuja on

sen helppo varastointi nestemäisessä olomuodossa, haittapuolina tehottomuus energian tuotossa verrattuna esimerkiksi metanolipolttokennoihin. (Centi et. al 2009)

Muurahaishappoa saadaan syntetisoitua hiilidioksidista alla olevan hydrausreaktion mukaisesti (Jessop et al. 1995).



Muurahaishapon synteesi hiilidioksidista tapahtuu orgaanisten metallikompleksien läsnä ollessa useimmiten suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa. Hiilidioksidin hydrogenaatio muurahaishapoksi on reaktioreittinä tunnettu jo vuodesta 1935 ja homogeenisesti katalysoituna muurahaishappoa saatiin syntetisoitua hiilidioksidista ensimmäisen kerran vuonna 1976. Tehokkaimpia homogeenisiä katalyytteja kyseiselle reaktiolle ovat metallit, joihin on liittyneenä esimerkiksi halidi anionisena ligandina ja fosfiini neutraalina ligandina. (Jessop et. al 1995, Omae 2006)

Homogeenisiä katalyytteja on esitetty seuraavassa taulukossa. Taulukosta on havaittavissa että jalometallit kuten palladium, rutenium ja rodium ovat soveltuvia komponenteiksi muurahaishapposynteesin katalyytteihin.

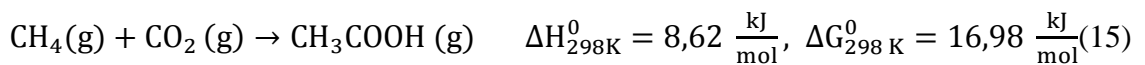
Taulukko 8. Muurahaishapposynteesissä tutkittuja homogeenisiä katalyytteja (Omae 2006).

Katalyytti	Liuos	Liittäminen	p(H <sub>2</sub> /p(CO <sub>2</sub> )) (bar)	Lämpötila (°C)	TON <sup>a</sup>	Aika (h)	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
TiCl <sub>4</sub> /Mg	THF	Mg	1/1	RT	15	24	
cis[Ru(6,6'-Cl <sub>2</sub> bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	EtOH	NEt <sub>3</sub>	30/30	150	5000	8	
[{Rh(cod)(μ-H)} <sub>4</sub> ]dppb <sup>c</sup>	DMSO	NEt <sub>3</sub>	20/20	RT	2200	18	375
[Rh(dcpb)(hfacac)] <sup>c</sup>	DMSO	NEt <sub>3</sub>	20/20	25	3005	31	1335
PdCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	KOH	106/40	240	340	3	
[Rh(TPPTS) <sub>3</sub> Cl] <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O	HNMe <sub>2</sub>	20/20	25	3440	12	1365
[Ru(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H) <sub>2</sub> ]	scCO <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	85/120	50	7200		1400
[RuCl(OAc)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	scCO <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> OH	70/120	50			95000

## 7.6 Etikkahapposynteesi

Etaanihappo on kemikaali, joka on teollisuudelle tärkeä raaka-aine. Kaupallinen tekniikka etikkahapon syntetisoinnissa perustuu metaanin epäsuoraan, 3-vaiheiseen konversioon. Etaanihappoa saadaan valmistettua kuitenkin valmistettua myös suoraan metaanista ja hiilidioksidista. (Huang et. al 2004, Aresta et. al 2013, Wilcox et. al 2003)

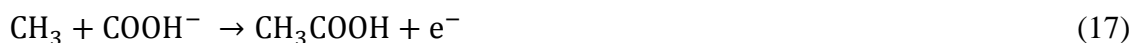
Kyseinen reaktio on seuraava.



Reaktio ei kuitenkaan ole teollisuudelle kovinkaan käyttökelpoinen sen termodynaamisen epäsuotuisuuden vuoksi. Termodynaamista epäsuotuisuutta ilmentää reaktion positiivinen Gibbsin vapaa energian arvo.

Kun reaktiossa hyödynnetään DBD-tekniikkaa (eng. ”dielectric barrier discharge”), saadaan reaktio toteutumaan sen termodynaamisesta epäsuotuisuudesta huolimatta. DBD-tekniikka perustuu sähköiseen purkaukseen, kun dielektrinen aine toimii eristeenä kahden elektrodin välissä. (Aresta et. al 2013)

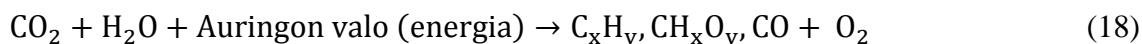
Tällöin edullisin reaktioreitti on seuraava, reaktiossa hyödynnetään  $\text{CO}_2^-$  -välimuotoa (Aresta et. al 2013).



Etikkahapon syntetisointia hiilidioksidista saadaan kannattavammaksi myöskin katalyysoinnin avulla. Katalyyttikomponentteina on tutkittu mm. vanadiumia ja kupari-kobolttiyhdistelmää. (Wilcox et. al 2003)

## 8 HIILIDIOKSIDIN HYÖTYKÄYTTÖ TULEVAISUUDESSA

Edellä esiteltyjen tutkimuksellisten hiilidioksidia hyödyntävien reaktioreittien lisäksi kiinnostusta herättää keinotekoinen fotosynteesi ja sen kehitysmahdollisuudet. Keinotekoisen fotosynteesin toimintaperiaate on seuraava.



Keinotekoisen fotosynteesin tarkoitus ei ole kuitenkaan jäljitellä täydellisesti biologista fotosynteesiä, vaan tavoitteena on auringon valoenergian mahdollisimman tehokas hyödyntäminen, sillä luonnon oma fotosynteesi absorboi vain 3 % maanpinnalle yltävästä auringon säteilystä. Lisäksi tavoitteena on orgaanisten reaktiotuotteiden saannon maksimoiminen prosessissa. (Aresta et. al 2013)

Yksi keinotekoisen fotosynteesin haasteita on vedyn vapauttaminen vedestä. Tähän asti tutkimuksissa vety on saatu vapautettua vedestä vain kalliiden katalyyttien, kuten platinan ja iridiumin avulla joka huonontaa prosessin taloudellisuutta. Lisäksi luonnollisessa fotosynteesissä käytettävät helposti saatavilla olevat katalyytit, kuten mangaani, rauta ja nikkeli eivät toimi samoin ja yhtä tehokkaasti ihmisen luomassa keinotekoisessa prosessissa. Luonnon omista katalyyteista esimerkiksi mangaani on epästabiili ja veteen liukenematon. Lisäksi kasvien molekyylien avaruusrakenteen harvinainen kompleksisuus vaikeuttaa jäljentämistä ja vastaavien rakenteiden syntetisointia. (Aresta et. al 2013, Silberg 2013)

Fotokemiallisen hiilidioksidin sitomisen avulla saadaan tuotettua orgaanisia yhdisteitä ja happea. Kemikaaleista tärkeimpiä ovat muurahaishappo, hiilimonoksidi, metanoli, metaani, divetymonoksidi ja formaldehydi. Prosessi on merkittävä hiilidioksidin hyötykäytössä tulevaisuudessa, sillä keinotekoisella fotosynteesillä voidaan saavuttaa lähes rajaton hiilidioksidin sitomiskapasiteetti. (Aresta et. al 2013)



## 9 YHTEENVETO

Kasvaneiden hiilidioksidipäästöjen arvioidaan vaikuttaneen ilmastonmuutoksen ja kasvi-huoneilmiön voimistumiseen. Hiilidioksidimolekyylillä toimii ilmakehässä lämpösäteilyä heijastavan peilin tavoin, sillä CO<sub>2</sub>-molekyylillä on lämpösäteilyn absorptio- ja emittoimiskyky. Ihmisen aiheuttamista hiilidioksidipäästöistä valtaosa on peräisin fossiilisten polttoaineiden poltosta, käytännössä siis energiantuotannosta.

Luonnon oma hiilidioksidin sitomiskapasiteetti on nykyisellä ilmakehän hiilidioksidipitoisuuksilla riittämätön. Pienehkö notkahdus CO<sub>2</sub>-päästöjen kasvutrendissä vuoden 2012 aikana on merkki paremmasta, mutta kehitysmaiden kuten Kiinan ja Intian talouskasvu tulee lisäämään haastetta CO<sub>2</sub>-päästöjen kuriin saamiseen.

Hiilidioksidipäästöjä ohjaavat toimenpiteet ovat pääasiassa joko poliittisia tai taloudellisia. Tärkeimpiä kansainvälisiä sopimuksia ovat YK:n ilmastopöytäkirja (1992) ja sitä täydentävä Kioton pöytäkirja (2005). Sopimukset pyrkivät saamaan kasvihuonekaasut vaarattomalle tasolle vaarantamatta ekosysteemejä ja kestäväää taloudellista kehitystä. Taloudelliset toimenpiteet voivat olla esimerkiksi verokevennyksiä.

Hiilidioksidia on järkevää ottaa talteen ainoastaan suurista pistemäisistä päästölähteistä. Hiilidioksidia saadaan varastoitua tehokkaasti esimerkiksi geologisiin muodostelmiin, kuten tyhjiin öljy- ja kaasukenttiin. Lisäksi voidaan hyödyntää sedimenttikivikerroksia.

Hiilidioksidin suoraa hyötykäyttöä esiintyy useilla käyttösektoreilla, kuten elintarviketeollisuudessa, metallien valmistuksessa, maataloudessa ja vedenkäsittelyssä. Luonnossa viherkasvit hyödyntävät sitä pääasiassa fotosynteesissä. Hiilidioksidin suoran hyötykäytön lisäksi sitä voidaan konvertoida kemiallisesti niin, että saadaan valmistettua kemikaaleja tai polttoaineita. Konvertoinnissa voidaan hyödyntää uusiutuvia energiavaroja, kuten tuulivoimaa.

Hiilidioksidi on termodynaamisesti ja kineettisesti tarkasteltuna stabiili yhdiste, joka lisää haasteellisuutta sen kemialliseen hyötykäyttöön. Käytännössä reaktiot ovat katalysoitava tehokkaasti, jotta ne ovat teollisuuden näkökulmasta kannattavia. Tuotantomääriä tarkastellessa hiilidioksidia hyödynnetään eniten urean valmistuksessa, mutta merkittäviä määriä käytetään myös orgaanisten yhdisteiden, kuten metanolin, dimetyylieetterin ja formaldehydien valmistuksessa. Myös epäorgaanisten karbonaattien valmistuksessa hiilidioksidi on tärkeä raaka-aine, kuten myös Kolbe-Schmitt –reaktiossa, jossa valmistetaan salisylihappoa ja sen johdannaista, asetyylisalisyylihappoa.

Hiilidioksidin tärkeitä tutkimuksellisia reaktioreittejä ovat metanointi ja kuivareformointi, joissa käytössä samat katalyytit vain eri reaktio-olosuhteet. Lisäksi teollisuudelle tärkeiden kemikaalien, kuten etikka- ja muurahaishapon syntetisoinnissa hiilidioksidin hyödyntämistä tutkitaan ja reaktiot koitetaan saada teollisuuden näkökulmasta taloudellisesti kannattavaksi. Hiilidioksidin käyttöä puoltaa sen edullisuus, myrkyttömyys ja hyvä saatavuus.

Tulevaisuudessa merkittävä hiilidioksidin hyödyntämisreitti tulee todennäköisesti olemaan keinotekoinen fotosynteesi. Keinotekoisien fotosynteesin tavoitteena on saavuttaa luonnossa tapahtuvaa fotosynteesiä suurempi auringon valoenergian hyödyntämisaste. Keinotekoisien fotosynteesin avulla on mahdollista saavuttaa lähes rajaton hiilidioksidin sitomiskapasiteetti, mikä lisää mielenkiintoa siihen kohdistuvaan tutkimustyöhön. Keinotekoisien fotosynteesin merkittäviä haasteita on vedyn vapauttaminen vedestä.

## 10 LÄHDELUETTELO

Arbelález O, Orrego A, Bustamante F, Luz Villa A (2012): Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH Over Cu–Ni/AC Catalyst. Topics in Catalysis Volume 55, Issues 7-10, 668-672

Aresta M, Dibenedetto A (2007): Utilization of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges. Dalton Transactions. 2975-2992

Aresta M (2010): Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. ISBN 978-3-527-32475-0 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A (2013): The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization 3-465-73

Averill B A, Eldredge P (2012): Principles of General Chemistry v.1.0M (2012) eISBN 978-1-4533-5069-0

Bhanage B, Fujita S, Ikushima Y, Arai M (2001): Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity. Applied Catalysis A: General, Volume 219, Issues 1-2, 259-266

Blom T, Straver W, Ingratta F, Khosla S, Brown W (2002): Carbon Dioxide in Greenhouses. [verkkojulkaisu] <http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/facts/00-077.htm> (Lukupäivä 05.05)

Castro Luna A E, Iriarte M E (2008): Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Applied Catalysis A: General 343 10-15

Centi G, Perathoner S (2009): Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. Catalysis Today 148 2009 191-205  
Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3703-2727

DNV (2011): Carbon Dioxide Utilization: Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> – Opportunities and Challenges. Research and Innovation, Position Paper 07-2011

Eta V (2011): Catalytic Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol. ISBN 978-952-12-2628-1.

Fang S, Fujimoto K (1996): Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base. Applied Catalysis A: General 142

Finlex (HE 152/2010): Hallituksen esitys Eduskunnalle laiksi uusiutuvilla energialähteillä tuotetun sähkön tuotantotuesta. [verkkojulkaisu] <http://www.finlex.fi/fi/esitykset/he/2010/20100152> (Lukupäivä 28.03.2014)

Finlex (61/1994): Ilmastonmuutosta koskeva Yhdistyneiden kansakuntien puitesopimus. [verkkojulkaisu] [http://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/1994/19940061/19940061\\_2](http://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/1994/19940061/19940061_2) (Lukupäivä 18.2.2014)

Finlex (13/2005): Ilmastonmuutosta koskevan Yhdistyneiden Kansakuntien puitesopimuksen Kioton pöytäkirja. [verkkojulkaisu] [http://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/2005/20050013/20050013\\_2](http://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/2005/20050013/20050013_2) (Lukupäivä 18.2.2014)

Freund H, Roberts M (1996): Surface chemistry of carbon dioxide. Surface Science Reports 25 (1996) 225-273

Gregory M (2014): Biology web, Cellular respiration. [verkkojulkaisu] <http://faculty.clintoncc.suny.edu/faculty/michael.gregory/files/bio%20101/bio%20101%20lectures/cellular%20respiration/cellular.htm> (Lukupäivä 6.4.2014)

Huang W, Zhang C, Yin L, Xie K(2004): Direct Synthesis of Acetic Acid from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in the Presence of O<sub>2</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-PdCl<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. Journal of Natural Gas Chemistry 13 113-115

IPCC (2007): Ilmastonmuutoksen hillitseminen (VTT:n suomenkielinen teksti, laatinut Kirkinen J ja Savolainen I). [verkkojulkaisu] [http://www.vtt.fi/liitetiedostot/uutta/yhteenveto\\_suomeksi1.pdf](http://www.vtt.fi/liitetiedostot/uutta/yhteenveto_suomeksi1.pdf) (Lukupäivä 28.03.2014)

Ilmatieteenlaitos: Ilmasto-opas "Hiilidioksidi ja hiilen kiertokulku". [verkkojulkaisu] <http://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/ilmio/-/artikkeli/1e92115d-8938-48f2-8687-dc4e3068bdbd/hiilidioksidi-ja-hiilen-kiertokulku.html> (Lukupäivä 05.02.2014)

Halmann M (1993): Chemical Fixation of Carbon Dioxide: Methods for Recycling CO<sub>2</sub> into Useful Products. ISBN-10: 084934428X ISBN-13: 978-0849344282. CRC Press.

Jessop P G, Ikariya T, Noyori R (1995): Homogenous Hydrogenation of Carbon Dioxide. Chemical Reviews Volume 95, Number 2

Jiang Z, Xiao T, Kuznetsov V L and Edwards P P (2010): Turning carbon dioxide into fuel. Philosophical Transactions of The Royal Society A 368 3343-3364

Koponen H (Otavan opisto 2014): Internetix opinnot, Yhteyttäminen eli fotosynteesi. [verkkojulkaisu] [http://opinnot.internetix.fi/fi/muikku2materiaalit/peruskoulu/bi/bi1/02\\_elaman\\_perusasiat/2.7\\_yhteyttaminen?C:D=hNyF.g13b&m:sel-res=hNyF.g13b](http://opinnot.internetix.fi/fi/muikku2materiaalit/peruskoulu/bi/bi1/02_elaman_perusasiat/2.7_yhteyttaminen?C:D=hNyF.g13b&m:sel-res=hNyF.g13b) (Lukupäivä 6.4.2014)

Krase N W and Gaddy V L (1922): Synthesis of Urea from Ammonia and Carbon Dioxide. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry 1922 14 (7) 611-615

Laosiripojana N, Assabumrungrat S (2005): Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria. Applied Catalysis B: Environmental Volume 60, Issues 1–2, 107–116

Matemaattisten Aineiden Opettajien Liitto (2005): MAOL-taulukot

Mikkelsen M, Jørgensen M & Krebs F C (2009): “The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide”. Energy Environmental Science 2010 3 43-48 Nave R (2012): Hyperphysics, Cellular respiration. [verkkojulkaisu] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/biology/celres.html> (Lukupäivä 6.4.2014)

Olah G A, Goepfert A, Prakash G K S (2009): Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. The Journal of Organic Chemistry Vol. 74 No. 2 495–496

Omae I (2006): Aspects of carbon dioxide utilization. Catalysis Today Volume 115 Issues 1-4, 33-52

Omae I (2012): Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals. Coordination Chemistry Reviews 256 (2012) 1384-1405

Pakhare D, Spivey J (2014): A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. Chemical Society Reviews DOI 10.1039/C3CS60395D

Partanen J, Honkapuro S, Viljainen S (2013) Tutkimusraportti: Polkuja vähähiiliseen tulevaisuuteen. (Lappeenrannan teknillinen yliopisto) [verkkojulkaisu]. [http://energia.fi/sites/default/files/lut\\_raportti\\_polkuja\\_final.pdf](http://energia.fi/sites/default/files/lut_raportti_polkuja_final.pdf) (Lukupäivä 28.03.2014)

Paterson R, Baxter G, Dreyer J.S., Halket J.M., Flynn R., Lawrence J. R., Agric J: Salicylic acid sans aspirin in animals and man: persistence in fasting and biosynthesis from benzoic acid. Journal of Agricultural and Food Chemistry 56 (2008) 11648

PBL Netherlands Environmental Assessment Agency The Hague (2013) Trends in global CO<sub>2</sub> emissions 2013 Report. [verkkojulkaisu] ISBN: 978-94-91506-51-2 PBL-

julkaisunumero: 1148 <http://www.pbl.nl/sites/default/files/cms/publicaties/pbl-2013-trends-in-global-co2-emissions-2013-report-1148.pdf> (Lukupäivä 30.3.2013)

Pincock S (2010): Financial crisis causes dip in CO<sub>2</sub> emissions.[verkkojulkaisu] <http://www.abc.net.au/science/articles/2010/11/22/3071534.htm> (Lukupäivä 7.5.2014)

Rackley S: Carbon Capture and Storage (2010) ISBN 0080951384, 9780080951386 Butterworth-Heinemann (2010)

Rosenberg J, Oyler G, Wilkinson L, Betenbaugh M (2008): A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. *Current Opinion in Biotechnology* 19: 430-336

Sakakura T, Choi J-C and Yasyda H (2007): Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews* (2007) 107, 2365-2387

Sakakura T, Kohno K (2009): The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chemical Communications Issue 11*, 1312-1330

Silberg B (2013): Artificial photosynthesis to make plants green with envy.[verkkojulkaisu]<http://phys.org/news/2013-08-artificial-photosynthesis-green-envy.html> (Lukupäivä: 30.3.2013)

Suomen virallinen tilasto SVT (2012): Kasvihuonekaasut [verkkojulkaisu]. ISSN: 1797-6049.[http://tilastokeskus.fi/til/khki/2012/khki\\_2012\\_2013-12-12\\_tie\\_001\\_fi.html](http://tilastokeskus.fi/til/khki/2012/khki_2012_2013-12-12_tie_001_fi.html)(Lukupäivä 30.3.2013)

Suomen Ympäristökeskus: Ilmasto-opas: ”Sopimukset ohjaavat kansainvälistä ilmastopolitiikkaa”. [verkkojulkaisu] [http://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/hillinta/-/artikkeli/f65a78bb-dc8e-41a5-b09a-6fa36661880b/sopimukset-ohjaavat-kansainvalista-ilmastopolitiikkaa\\_fi.html](http://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/hillinta/-/artikkeli/f65a78bb-dc8e-41a5-b09a-6fa36661880b/sopimukset-ohjaavat-kansainvalista-ilmastopolitiikkaa_fi.html)(Lukupäivä 18.2.2014)

Suomen Ympäristökeskus: Ilmasto-opas: ”Suomen ilmastopolitiikka”. [verkkojulkaisu] <http://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/hillinta/-/artikkeli/161b48de-bc6a-44ef-97fe-83d184fc257a/suomen-ilmastopolitiikka.html>(Lukupäivä 18.2.2014)

Suomen Ympäristöministeriö: Montrealin pöytäkirja. [verkkojulkaisu] [http://www.ymparisto.fi/FI/Ymparisto/Ilmasto\\_ja\\_ilma/Ilmansuojelu\\_ja\\_otsonikerroksen\\_suojelu/Kansainvalinen\\_yhteistyö\\_ja\\_EUasiat/Montrealin\\_poytakirja](http://www.ymparisto.fi/FI/Ymparisto/Ilmasto_ja_ilma/Ilmansuojelu_ja_otsonikerroksen_suojelu/Kansainvalinen_yhteistyö_ja_EUasiat/Montrealin_poytakirja)(Lukupäivä 18.2.2014)

Tampereen teknillinen yliopisto: Tutkimus, tutkimuslaitteet, pinnoituslaitteet: Ylikriittinen hiilidioksidi.[verkkojulkaisu] <http://www.tut.fi/fi/tietoayliopistosta/laitokset/materiaalioppi/tutkimus/tutkimuslaitteet/pinnoituslaitteet/ylikriittinen-hiilidioksidi/index.htm> (Lukupäivä 12.3.2014)

Tilastokeskus: Ilmapäästöt toimialoittain. [verkkojulkaisu] ISSN 2323-7589. 2011 [http://tilastokeskus.fi/til/tilma/2011/tilma\\_2011\\_2013-09-26\\_tie\\_001\\_fi.html](http://tilastokeskus.fi/til/tilma/2011/tilma_2011_2013-09-26_tie_001_fi.html)(Lukupäivä 30.3.2013)

UNEP (2013). Renewable 2013. Global Status Report [verkkojulkaisu] REN21 Secretariat, Paris. ISBN 978-3-9815934-0-2 [http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2013/GSR2013\\_lowres.pdf](http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2013/GSR2013_lowres.pdf)(Lukupäivä 30.3.2013)

VTT: Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS) (2011) [verkkojulkaisu] <http://www.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2011/W161.pdf>(Lukupäivä 16.02.2014)

Wang. W, Gong J (2011b): Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* March 2011, Volume 5, Issue 1 2-10

Wang. W, Wang. S, Ma X. Gong J (2011a): Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40, 3703–3727

Wilcox E, Roberts G, Spivey J (2003): Direct catalytic formation of acetic acid from CO<sub>2</sub> and methane. *Catalysis Today* 88 83-90

Xiaoding, Moulijn J (1996): Mitigation of CO<sub>2</sub> by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. *Energy fuels* 10 (2) 305-225

Zevenhoven R, Eloneva S, Teir S (2006): Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today* 115 73-79