



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MIKKO LAPPALAINEN
KAHDEN UUSIUTUVAN ENERGIAN VARASTOINTIMENETELMÄN
JA ENERGIANKANTAJAN VERTAILU

Kandidaatintyö

Kemian ja biotekniikan laitos

Tarkastaja Tiina Keipi

TIIVISTELMÄ

Mikko Lappalainen: KAHDEN UUSIUTUVAN ENERGIAN VARASTOINTIMENETELMÄN JA ENERGIANKANTAJAN VERTAILU

Tampereen teknillinen yliopisto

Kandidaatintyö, 32 sivua

Toukokuu 2016

Tekniikka ja luonnontieteet, TkK

Pääaine: Energia- ja prosessitekniikka

Tarkastaja: Tiina Keipi

Avainsanat: vety, synteettinen metaani, Power-to-Gas, metaanin terminen hajoitus, elektrolyysi, metanointi

Uusiutuvien energialähteiden sähköenergiantuotanto on usein vaihtelevaa ja jaksoittaista. Sen vuoksi on kehitetty varastointimenetelmiä tasaamaan energiansaantia. Tässä työssä esiteltiin ja vertailtiin kirjallisuusselvityksen perusteella kahta varastointimenetelmää. Menetelmät olivat Power-to-Gas ja TDM-menetelmä. Niiden avulla sähköenergia muutetaan kemialliseksi energiaksi energiankantajiin, jotka tässä työssä olivat synteettinen metaani ja vety. Vertailu tehtiin myös energiankantajien välillä.

Vedyn hyvä ominaisuus on sen palaminen ilman haitallisia päästöjä. Haasteita vedyn käytössä tuottaa sen pieni energiatiheys, jonka takia vedyn varastointi on haastavaa, sekä kattavan siirtojärjestelmän puuttuminen. Sovelluksia vedylle löytyy nykyään lähinnä kemianteollisuudesta. Synteettinen metaani on jo laajalti käytössä, esimerkiksi lämmityksessä ja liikenteen polttoaineena. Sen energiatiheys on noin kolme kertaa vetyä parempi, joka helpottaa sen varastointia ja sillä on jo laaja jakeluverkosto, koska sitä voidaan siirtää maakaasuputkistossa. Poltettaessa synteettistä metaania, se tuottaa kuitenkin CO₂-päästöjä.

Power-to-Gas on kaksivaiheinen menetelmä, jossa ensin veden elektrolyysin avulla tuotetaan vetyä ja sivutuotteena happea. Toisessa vaiheessa tuotetaan synteettistä metaania Sabatier-reaktiolla, jossa yhdistetään vetyä ja hiilidioksidia. Menetelmän avulla voidaan vähentää CO₂-päästöjä, mutta investointikustannukset ovat suuret. TDM-menetelmä on CO₂-päästötön tapa hajottaa metaania vedyksi ja kiinteäksi hiileksi korkean lämpötilan avulla. Menetelmä on vielä kehitysasteella ja ratkaistavana on esimerkiksi kiinteän hiilen tarttuminen reaktoriputkiin, jolloin jatkuva toiminta estyy.

Power-to-Gas-menetelmän suurin hyöty voidaan saavuttaa, kun uusiutuvien energialähteiden ylituotantoa on tarpeeksi, jotta investointikustannukset saadaan katettua ja laitos sijoitetaan siten, että prosessien tuottamat hukkalämmöt voidaan hyödyntää. TDM-menetelmää voidaan hyödyntää siirryttäessä fossiilisista polttoaineista vedyn käyttöön. Vedyn siirron haasteilta voidaan välttyä käyttämällä metaania vedyn kantajana ja tuottaa vety TDM-menetelmällä vasta loppukohteessa.

ALKUSANAT

Tämä työ on osa Tekesin Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi -tutkimusohjelmaa, jota koordinoi CLIC Innovation Oy.

Kokkolassa, 5.6.2016

Mikko Lappalainen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	ENERGIANKANTAJAT	3
2.1	Vety	3
2.1.1	Käyttökohteet	3
2.1.2	Varastointi	4
2.1.3	Siirto	5
2.2	Synteettinen metaani	5
2.2.1	Käyttökohteet	7
2.2.2	Varastointi	7
2.2.3	Siirto	7
3.	POWER-TO-GAS	9
3.1	Veden elektrolyysi	9
3.2	Metanointi	12
3.3	Edut	15
3.4	Haitat ja rajoitteet	16
3.5	Ekologisuus	16
3.6	Kustannukset ja hyötysuhde	17
4.	TDM-MENETELMÄ	19
4.1	Edut	20
4.2	Haitat ja rajoitteet	21
4.3	Ekologisuus	21
4.4	Kustannukset ja hyötysuhde	22
5.	VERTAILU	23
5.1	Energiankantajat	23
5.2	Menetelmät	25
6.	YHTEENVETO	28
	LÄHTEET	30

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CCS	Carbon Capture and Storage, hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
GG	Gas Gravity
HHV	Higher heating value, ylempi lämpöarvo
IEA	International Energy Agency, kansainvälinen energiajärjestö
LNG	Liquefied natural gas, nesteytetty maakaasu
PEM	Polymer electrolyte membrane, polymeerielektrolyysikenno
PtG	Power-to-Gas
SNG	Synthetic Natural Gas, synteettinen maakaasu
SOEC	Solid oxide electrolyser cell, höryelektrolyysikenno
TCM	Thermocatalytic decomposition of methane, metaanin termokatalyyttinen hajotus
TDM	Thermal decomposition of methane, metaanin termoinen hajotus
WI	Wobbe index, Wobbe-arvo

1. JOHDANTO

Maailman energiantuotanto perustuu nykyään suurimmaksi osaksi fossiilisten polttoaineiden käyttöön eli uusiutumattomiin energialähteisiin. Maailman energiankulutus on myös nopeassa kasvussa. Kansainvälisen energiajärjestön IEA:n ennusteiden mukaan vuoteen 2040 mennessä sähkön kysyntä nousee 70 % nykyisestä tasosta [1]. Ilmastonmuutoksen estämisen ja ympäristön suojelemisen takia on yhä kasvavan energiankulutuksen tarpeisiin pystyttävä vastaamaan kestäväillä ja ympäristöystävällisillä energiantuotantomenetelmillä.

Fossiilisten polttoaineiden synnyttämiä hiilidioksidipäästöjä halutaan rajoittaa ympäristön suojelemiseksi lakisäännöstelyllä ja erilaisin sopimuksin. Euroopan unioni on asettanut tavoitteeksi vuodelle 2030 vähentää kasvihuonekaasupäästöjä 40 % vuoden 1990 määriin verrattuna [2]. Olosuhteet painostavat siis energiasektoria siirtymään uusiutuviin ja vähemmän haitallisia päästöjä aiheuttaviin menetelmiin. Siirtyminen ei kuitenkaan tapahdu hetkessä. Lyhyellä aikavälillä päästöjä pyritään vähentämään, mutta tulevaisuudessa voidaan pyrkiä kestävämpään ja puhtaampaan energiantuotantoon.

Vähemmän päästöjä aiheuttavien energiantuotantomenetelmien, kuten tuuli- ja aurinkovoiman, kehityttyä riittävälle tasolle ne tulevat todennäköisesti asteittain syrjäyttämään fossiilisiin polttoaineisiin pohjautuvat menetelmät. Fossiilisia polttoaineita tullaan käyttämään edelleen siirryttäessä puhtaampiin energiantuotantomenetelmiin ja tähän siirtävävaiheeseen on kehitetty tekniikoita, joilla voidaan hyödyntää fossiilisia polttoaineita, kuitenkin aiheuttamatta ilmakehälle haitallisia hiilidioksidipäästöjä.

Viime vuosina Euroopan sähköntuotanto uusiutuvilla menetelmillä on kasvanut huomattavasti. Uusiutuvien menetelmille tyypillistä on niiden hyvin vaihteleva sähköntuotanto. Jaksoittainen tuotanto lisää kysyntää energianvarastointimenetelmille, jotta energiansaantia saadaan tasattua. Tässä kandidaatintyössä vertaillaan kahta eri uusiutuvan energian varastointimenetelmää. Uusiutuvalla energiantuotantomenetelmällä, esimerkiksi tuuli- tai aurinkovoimalla, tuotettu sähköenergia voidaan varastoida energiankantajiin. Tarkastelussa olevat energiankantajat ovat vety ja synteettinen metaani. Vertailtavat menetelmät, joilla sähköenergia saadaan siirrettyä energiankantajiin, ovat terminen metaanin hajotus (TDM, Thermal decomposition of methane) ja veden hajotus elektrolyysillä ja toisessa vaiheessa vedyn jalostus metaaniksi lisäämällä siihen hiilidioksidia Power-to-Gas-ketjulla (PtG).

Energiantajat vety ja synteettinen metaani esitellään kappaleessa 2. Tarkastelussa ovat niiden ominaisuudet, käyttökohteet, varastointi ja siirto. Kappaleissa 3 ja 4 esitellään Power-to-Gas- ja TDM-menetelmän toimintaperiaate, edut, haitat ja rajoitteet, ekologisuus, kustannukset ja hyötysuhde. Lopussa, kappaleessa 5, tehdään vertailua energiantajien, sekä menetelmien välillä.

2. ENERGIANKANTAJAT

Energiankantajat ovat aineita tai ilmiöitä, esimerkiksi veden patoaminen, jotka sisältävät energiaa, joka voidaan tarvittaessa muuttaa toiseen muotoon, esimerkiksi työksi tai lämmöksi [3]. Energiankantajia ovat sähkö, lämpö, kiinteät, nestemäiset ja kaasumaiset polttoaineet. Tässä työssä tarkasteltavat energiankantajat ovat vety ja synteettinen metaani.

2.1 Vety

Vety on hyvin yksinkertainen, kevyt ja maailmankaikkeudessa yleinen alkuaine. Se on hyvin reaktiivinen ja tästä syystä esiintyy luonnossa vain muihin aineisiin sitoutuneena, yleensä hiilivetyinä. Vety ei siis ole primäärienergianlähde, vaan se on valmistettu muista vetyä sisältävistä yhdisteistä ja toimii energiankantajana.

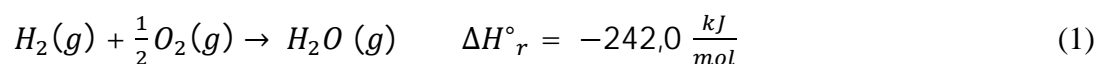
Vedyn lämpöarvo on 120 MJ/kg, joka on todella suuri verrattuna esimerkiksi bensiiniin 43,4 MJ/kg tai metaaniin 50,0 MJ/kg. Vedyn keveyden vuoksi sen energiatiheys tilavuusyksikköä kohden on kuitenkin pieni. Vedyn tiheys on 0,09 kg/m³. [4] Näin ollen sen energiatihedeksi saadaan 10,8 MJ/m³. Volumetrinen energiatiheys voidaan nostaa nesteyttämällä vetyä, mutta tämä prosessi kuluttaa itsessään energiaa.

Vetyä voidaan valmistaa fossiilisista polttoaineista ja uusiutuvista lähteistä, joten sitä kautta tarjoutuu mahdollisuus siirtymiseen fossiilisten polttoaineiden käytöstä kestäväan energiantuotantoon. Tällä hetkellä tuotetusta vedystä noin 96 % on peräisin fossiilisista polttoaineista ja loput 4 % on vedestä. [5] Tässä työssä käsiteltävät vedyn valmistusmenetelmät ovat terminen metaanin hajotus ja veden elektrolyysi.

2.1.1 Käyttökohteet

Tällä hetkellä vetyä käytetään eniten kemianteollisuudessa. Sovelluksia on esimerkiksi öljynjalostus, lannoitteiden valmistus, elintarviketeollisuudessa rasvojen kovettaminen, sekä metalli- ja lasiteollisuudessa vetyä käytetään suojakaasuna [5].

Polttoaineena vety on ympäristöystävällinen. Sen reagoi hapen kanssa kaavan 1 mukaisesti



saadaan tuotteena vettä ja energiaa.

Poltossa ei siis synny päästöjä, jos oletetaan, että käytetty vety on hyvin puhdasta. Vedyn valmistus vaatii enemmän energiaa kuin siitä saadaan polttamalla. Tästä syystä vetyä käytettäessä energianlähteenä on otettava huomioon prosessien hyötysuhteet jokaisessa tuotantoprosessin osa-alueella, kuten vedyn valmistus-, varastointi- ja siirtovaiheissa. Vetyä voidaan käyttää polttoaineena kattiloissa, turbiineissa, erityisissä vety-moottoreissa ja polttokennoissa.

2.1.2 Varastointi

Vedyn varastointiin liittyy haasteita sen pienen energiatiheyden vuoksi (MJ/m^3). Varastoinnissa huomioon otettavia asioita ovat myös vedyn massa suhteessa säilytysastioiden massaan, turvallisuus, käsiteltävyys ja kustannukset [5].

Vety on varastoitava paineistettuna tai nesteytettynä, jotta saavutetaan riittävä varastointikapasiteetti. Paineistaminen ja nesteytyksessä tehtävä jäähditys -253 °C :seen kuitenkin kuluttavat energiaa ja näin alentavat hyötysuhdetta. Taulukossa 1 on esitetty eri varastointimenetelmien vaatimat energiat. [5]

Taulukko 1. Energiankulutus eri vedyn varastointivaihtoehdoille [5]

Varastointimenetelmä	Energiankulutus MJ/kg
Isoterminen puristus 35 MPa	7,2
Adiabaattinen puristus 35 MPa	17,2
Isoterminen puristus 70 MPa	8,1
Adiabaattinen puristus 70 MPa	21,9
Teoreettinen energian kulutus nesteytykselle	11,6
Pieni nesteytyslaitos (10 kg/h)	100,1
Suuri nesteytyslaitos (1000 kg/h)	40,0

Paineastiat ja tankit on yleensä valmistettu teräksestä, mutta myös erilaisia komposiittimateriaaleja käytetään. Tyypillisen paineastian tilavuus on $2\text{--}50\text{ dm}^3$ [5], ja standardipaineiksi astioille on vähitellen muodostumassa 35 MPa ja 70 MPa [6]. Paremmen tilaratkaisun tarjoaa nesteytetyn vedyn varastointi keveisiin gyro-tankkeihin. Nesteytyksessä menetetään suhteessa enemmän vedyn energiasisällöstä ja sitä käytetään suurien vety-määrien varastointiin ja kuljetukseen. Nesteytyksen ja paineistuksen yhdistelmäratkaisu on myös käytössä. Menetelmässä vedyn vähittäinen höyrystyminen kaasuksi saadaan

talteen. Vaihtoehtoisesti ongelmalta vältytään tyhjiöllä tai hieman alijäähdyttämällä vetyä. [6]

Muita varastointimenetelmiä ovat muun muassa varastointimateriaaleihin ja maanalaisiin tiiviisiin geologisiin muodostelmiin. Materiaaleihin varastoinnissa vety saadaan sidottua metallihydraatteihin, mutta menetelmä on vielä kehitysasteella. Maanalaisien luolastojen käyttö sopii suurille vetymäärille. Menetelmä on käytössä Iso-Britanniassa ja Yhdysvalloissa kemianteollisuuden yhteydessä. [5]

2.1.3 Siirto

Pienen energiatihetyensä takia vety tulisi tuottaa mahdollisimman lähellä käyttökohdettaan. Aina tämä ei ole kuitenkaan mahdollista, ja silloin sopiva siirtojärjestelmä valitaan ottaen huomioon tarvittava vedyn määrä. Siirtotapoja ovat putkilinjasto ja erilaiset kuljetukset säiliöissä, maa-, rauta-, tai meriteitse. Putkistoissa vety siirretään kaasumaisena ja säiliökuljetuksissa joko kaasumaisena tai nestemäisenä [7].

Putkilinjasto sopii kemiantehtaan laitosten väliseen siirtoon, sekä yhdistämään eri tehtaita joillain alueella. Esimerkiksi Ruhrin alueella Saksassa on noin 240 km:n putkilinjasto yhdistämässä vedyn tuotantoa ja käyttäjiä. Putkilinjasto on kallis investointi ja on kannattava vain suurien määrien siirtoon suhteellisen lyhyillä etäisyyksillä. [5]

Pienemmillä määrillä ja pitkillä etäisyyksillä vedyn kuljetus toteutetaan maa-, rauta-, tai meriteitse. Lyhyet, noin 200–300 km pitkien matkojen siirrot, tehdään yleensä säiliöautolla. Vety on kaasumaisena ja paineistettu noin 20–30 MPa:n paineeseen. Tyypillinen 40 tonnia painava säiliöauto pystyy kuljettamaan tällaisessa tapauksessa noin 180–540 kg vetyä, riippuen säiliöiden lukumäärästä ja tyypistä. [5]

Pitkän matkan kuljetuksissa vety voidaan nesteyttää, jolloin tyypillinen 40 tonnin säiliöauto pystyy kuljettamaan jopa neljä tonnia vetyä [5]. Pitkän matkan kuljetuksiin sopivat myös rautatiekuljetukset ja merikuljetukset, joissa päästään paljon suurempiin kuljetuskapasiteetteihin.

2.2 Synteettinen metaani

Synteettinen metaani on valmistettu vedystä ja hiilidioksidista (CO_2) Sabatier-reaktion avulla, jota esitellään tarkemmin kappaleessa 3.2. Kemiallinen reaktio on hyvin ekso-terminen ja vaatii katalyytin, esimerkiksi nikkelin (Ni), käyttöä. Nikkeli on optimaalinen katalyytti sen aktiivisuuden ja hinnan takia. Lisäksi sen selektiivisyys on lähes 100 %. Raskaampien hiilivetyjen vähyys synteettisessä metaanissa voi johtaa pienempään kaloriseen lämpöarvoon kuin luonnon maakaasulla [8].

Taulukossa 2 on esitetty PtG-prosessilla valmistetun synteettisen metaanin koostumus metanoinnin jälkeen, sekä lopullisena tuotteena. Metanoinnin jälkeen veden huomattavan suuri osuus johtuu reaktion stoikiometriasta. Lopullisessa synteettisessä metaanissa on lisättyä typpeä, sillä on havaittu, että tuotetun metaanin tiheys on liian alhainen. Vaikkakin typpeä käytetään, se ei ole ainut mahdollinen aine, jolla korjaus voidaan tehdä. [9]

Taulukko 2. Synteettisen metaanin koostumus metanoinnin jälkeen ja lopullisessa muodossa. [9]

Koostumus	Metanoinnin jälkeen	Lopullinen SNG
H ₂ O	77,1 %	-
CO ₂	0,2 %	103 ppm
H ₂	0,6 %	2,7 %
CO	0,1 ppm	0,6 ppm
CH ₄	22,1 %	94,0 %
N ₂	-	3,2 %

Synteettistä metaania voidaan verrata maakaasuun, sillä siitä tehdään ominaisuuksiltaan maakaasun kaltaista, jotta se voidaan syöttää maakaasuverkkoon. Synteettisestä metaanista puhutaankin myös nimellä synteettinen maakaasu (SNG, Synthetic Natural Gas). Seuraavat ominaisuudet ovat maakaasulle. Samoin myös kappaleissa 2.2.1–2.2.3 esitellään maakaasun käyttöä, varastointia ja siirtoa.

Maakaasu on fossiilinen polttoaine, mutta kuitenkin melko ympäristöystävällinen. Sen poltosta ei synny rikkidioksidipäästöjä, hiukkas- ja raskasmetallipäästöjä, eikä tuhkaa. Lisäksi hiilidioksidi- ja typpioksidipäästöt ovat muihin fossiilisiin polttoaineisiin verrattuna selvästi pienempiä. [10] Synteettisen metaanin valmistuskustannukset ovat moninkertaiset verrattuna maakaasuun, mutta omavaraisuuden näkökulmasta synteettisen metaanin arvo kasvaa.

Maakaasun lämpöarvo on 50,0 MJ/kg [4] ja tiheys 0,72 kg/m³ [11]. Näiden arvojen perusteella energiatiheudeksi saadaan 36 MJ/m³. Arvot ovat maakaasulle, mutta synteettisen metaanin koostumuksen ollessa suurimmaksi osaksi samanlainen, voidaan näitä arvoja pitää tarpeeksi oikeina. Maakaasun kiehumispiste on -161,5 °C, joten nesteyttäminen tilavuuden pienentämiseksi onnistuu jäähdyttämällä maakaasu tämän lämpötilan alapuolelle [11]. Tällöin puhutaan nesteytetystä maakaasusta (LNG, Liquefied natural

gas). Sen tilavuus on vain kuudessadasosa normaaliolotilassa olevaan maakaasuun verrattuna. [12]

2.2.1 Käyttökohteet

Metaania voidaan hyödyntää hyvin monipuolisesti. Sitä voidaan käyttää lämmitykseen, liikenteen polttoaineena, sähkön tuotannossa ja kemianteollisuuden raaka-aineena. [13] Maakaasu toimii myös vedyn valmistuksessa raaka-aineena. Suomessa maakaasua käytetään paljon kaukolämmön tuotannossa, jossa sen osuus on 22 %.

Polttoaineena liikenteessä on maakaasulla kaasumaisena ja nesteytettynä monia etuja. Esimerkiksi raskaaseen polttoöljyyn verrattuna hiilidioksidipäästöt alenevat noin 25 %. LNG:n hintakehitys on ollut maltillisempaa verrattuna raskas- ja kevytpolttoöljyihin, sekä hinta on myös pysynyt vakaampana. LNG on tulevaisuudessa hyvin potentiaalinen polttoaine varsinkin meriliikenteessä. [12]

2.2.2 Varastointi

Maakaasua ei välttämättä varastoida samalla tavalla kuin esimerkiksi hiiltä tai öljyä, vaan se syötetään siirtoputkiverkostoon suoraan. Kysynnän vaihtelun ja putkiverkoston puuttumisen vuoksi myös perinteistä varastointia löytyy. Maakaasu voidaan varastoida esimerkiksi kaasumaisena suolakaivoihin [15]. Yleisempi vaihtoehto varastoinnille on LNG-varastointi. LNG-arvoketju koostuu kaasulähteestä, puhdistuksesta ja nesteytyksestä, sekä lopuksi varastoinnista. Kaasulähteenä on esimerkiksi SNG-tuotantolaitos. Kaasu puhdistetaan epätoivotuista aineista ennen nesteytystä ja kuljetusta. LNG säilytetään erityisissä kryosäiliöissä hyvin alhaisen lämpötilansa vuoksi. [16]

Maailmalla on paljon esimerkkejä erikokoisista LNG-terminaaleista. Australiassa, jossa on suuret maakaasuvarannot, on paljon mikrolaitoksia, joiden kapasiteetti on 50 tonnia LNG:tä päivässä. Mikrolaitokset ovat taloudellisesti kannattavia alueilla, joilla etäisyydet ovat suuria. Keskikokoisia (noin 20 000 m³) ja suuria (kapasiteetti jopa neljä miljoonaa tonnia vuodessa) LNG-varastoja hyödynnetään alueilla, joilla ei ole maakaasuverkostoa. Varasto toimii luotettavana ja turvallisena maakaasun jakelupisteenä alueen asiakkaille. [16]

2.2.3 Siirto

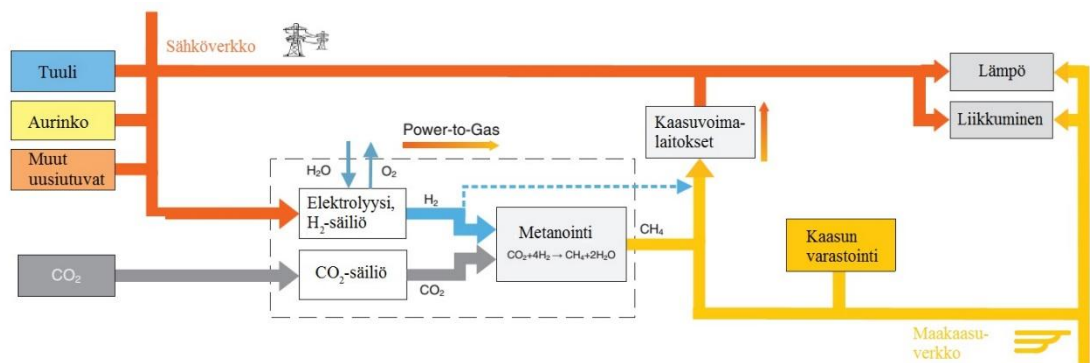
Maakaasun siirto tapahtuu pääasiassa maakaasuputkiverkostossa. Kaasun siirtoverkosto koostuu siirtoputkistosta, venttiili- ja kompressoriasemista, sekä paineenvähennysasemista. Maanalaisissa siirtoputkistoissa maakaasu siirretään käyttökohteiden läheisyyteen. Putkistossa kaasun paine on 30–80 bar. Venttiiliasemat lisäävät putkiston turvalli-

suutta, sillä niiden avulla kaasun kulku voidaan katkaista ja tarvittaessa tyhjentää putki ulospuhalluksella. Venttiiliasemia rakennetaan verkostoon 8–32 km välein. Kompessoriasemien avulla voidaan nostaa verkoston siirtokapasiteettia tarvittaessa. Paineenvähennysasemilla kaasun paine lasketaan asiakkaalle sopivaksi, sekä samalla mitataan asiakkaalle menevä kaasumäärä. [14]

Maakaasua voidaan kuljettaa myös maantie-, rautatie-, ja merikuljetuksina. Tällöin maakaasu on yleensä nesteytettyssä muodossa. Maantiekuljetukset ovat käytännöllisiä vain lyhyillä matkoilla. Meriteitse, erityisillä LNG-aluksilla, tapahtuva LNG-kuljetus on kasvussa oleva kuljetusmuoto ja myös yksi tapa lisätä riippumattomuutta putkikaasusta alueilla, joilla ei ole omia maakaasuesiintymiä [12]. Siirtotapa on loppujen lopuksi tapauskohtainen valinta.

3. POWER-TO-GAS

Uusiutuvien energialähteiden hyödyntämisen lisääntyessä tarvitaan hyviä varastointimenetelmiä saadulle sähköenergialle. Uusiutuvat menetelmät, kuten tuuli- ja aurinkovoima, ovat hyvin riippuvaisia sääolosuhteista. Ailahtelevalle energiatuotannolle tarvitaan joko säätöenergiaa, kuvassa 1 esitetyn kaltainen PtG-energianvarastointiverkko tai muu energianvarastointi tapa, joilla voidaan pitää energian saanti tasaisena ja turvattuna kaikkina aikoina.



Kuva 1. Uusiutuvista energialähteistä saadun sähköenergian varastointi metaaniin, muokattu lähteestä [17].

Power-to-Gas on energianvarastointimenetelmä, joka yhdistää sähkö- ja kaasuverkot kahden vaiheen kautta. Ensimmäisessä vaiheessa tuotetaan vetyä veden elektrolyysin avulla ja toisessa vaiheessa valmistetaan synteettistä metaania yhdistämällä vetyä ja hiilidioksidia. Tällä tavoin uusiutuvien menetelmin saatu sähköenergia saadaan kattaviin maakaasuverkkoihin ja varastoiduksi. Saatua synteettistä metaania voidaan hyödyntää esimerkiksi lämmityksessä tai liikenteessä polttoaineena.

3.1 Veden elektrolyysi

Elektrolyysi on menetelmä, jossa sähköenergian avulla vesi hajotetaan vety- ja happikaasuksi. Prosessissa tasasähkövirta johdetaan kahden elektrodin välille. Elektrodit, katodi ja anodi, on sijoitettu elektrolyyttiin, joka on usein kaliumhydroksidia (KOH) ja se lisää sähkönjohtavuutta. Elektrodien tulee olla hyvin hapettumista kestävä ja hyvin sähköä johtavaa materiaalia. Elektrolyytin taas tulee säilyttää ominaisuutensa koko prosessin ajan, joten se ei saa reagoida elektrodien kanssa. Prosessissa on myös olennaista, että reaktiotuotteet eivät yhdisty uudelleen erottamisen jälkeen. Tämä voidaan ratkaista

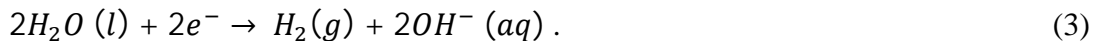
esimerkiksi käyttämällä huokoista, ioneja läpäisevää, kalvoa anodi- ja katodialueiden välillä.

Veden elektrolyysitekniikat voidaan jakaa alkalielektrolyysiin, polymeerielektrolyysiin (PEM, Polymer electrolyte membrane) ja höyryelektrolyysiin (SOEC, Solid oxide electrolyser cell). Alkalielektrolyysi on yleisin ja halvin teknologia. Siinä prosessilämpötila on 70–140 °C, paine 1–200 bar ja hyötysuhteeksi saadaan 60–71 %. Kaupallisten laitosten kapasiteetti on luokkaa 760 Nm³/h. Polymeerielektrolyysin etuna on sen yksinkertainen rakenne ja melko korkea hyötysuhde, 65–81%. Haittapuolena niissä on niiden kalliit osat, jotka vaativat huoltoa suhteellisen lyhyin aikavälein. Lisäksi PEM-laitoksilla on pieni kapasiteetti 30 Nm³/h. [13] Höyryelektrolyysi on kehittynyt tekniikka, jossa prosessilämpötilat ovat 600–900 °C. Korkean lämpötilan takia menetelmällä päästään korkeisiin hyötysuhteisiin. [18]

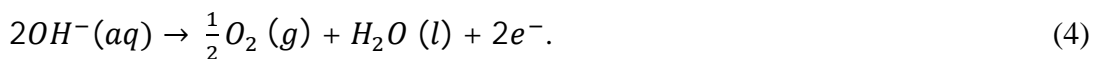
Elektrodit, kalvo ja elektrolyytti muodostavat elektrolyysikennon. Elektrolyysikennossa tapahtuva reaktio voidaan kuvata kaavalla 2:



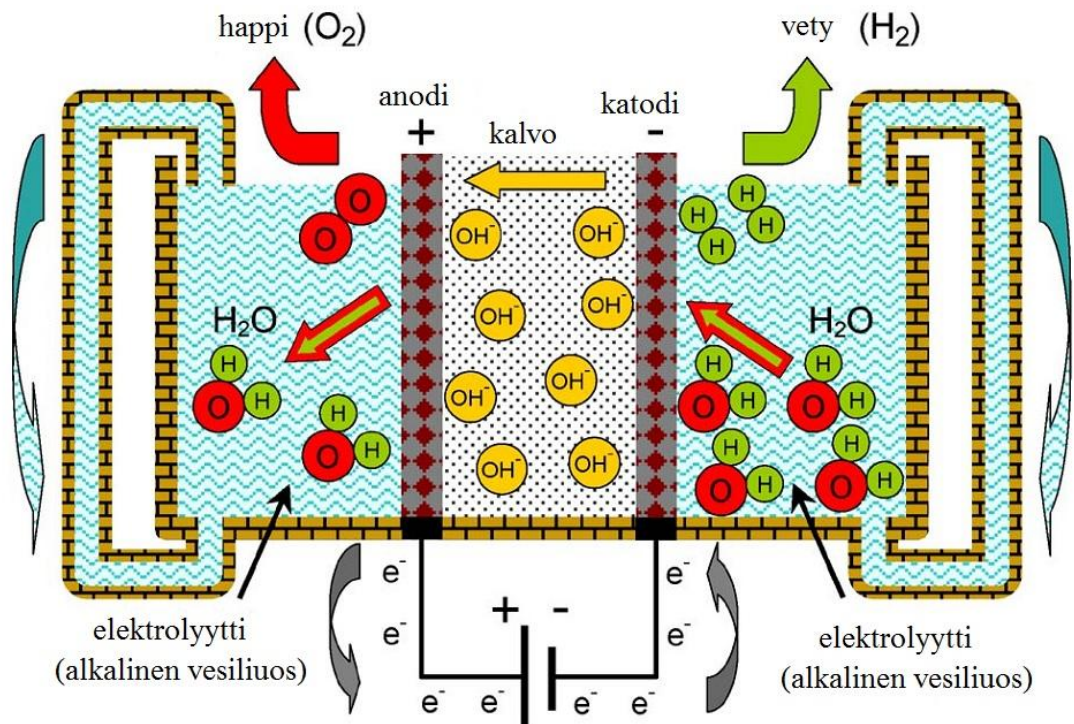
Kun elektrolyysikennoon muodostetaan potentiaaliero, tapahtuu katodilla pelkistysreaktio. Elektronit virtaavat katodille ja varaavat sen negatiivisesti kaavan 3 osoittamalla tavalla:



Hapettumisreaktio tapahtuu anodilla, josta elektronit lähtevät ja anodi varautuu positiivisesti, kaavan 4 osoittamalla tavalla:



Vetyä muodostuu siis katodilla ja happea anodilla. Yhdistämällä kaavojen 3 ja 4 reaktiot saadaan kaavan 2 mukainen reaktio. Kuvassa 2 esitetään alkalielektrolyysikennon toimintaperiaate.



Kuva 2. Alkalielektrolyysikennon toimintaperiaate, muokattu lähteestä [18].

Veden elektrolyysi on sähkökemiallinen prosessi, joka muuttaa sähkö- ja lämpöenergian vetyyn varastoiduksi kemialliseksi energiaksi. Kun elektrolyysikennoa käytetään vakio paineessa ja lämpötilassa, tarvittava energia reaktiolle saadaan prosessin entalpiian muutoksesta (ΔH). Jotta reaktio voisi tapahtua, on osan energiasta oltava sähköenergiaa. Tämä osa vastaa Gibbsin vapaan energian muutosta (ΔG). Loput energiasta on lämpöenergiaa (Q), joka taas on sama kuin prosessin lämpötilan (T) ja entropian muutoksen (ΔS) tulo. Kaavassa 5 nähdään näiden suureiden väliset suhteet:

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (5)$$

Reversiibeli kennojännite (V_{rev}) on pienin mahdollinen jännite, jolla elektrolyysi voidaan toteuttaa. Tämä jännite saadaan Gibbsin energian avulla kaavasta 6

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{2F}, \quad (6)$$

missä F on Faradayn vakio, joka kuvaa yhden moolin elektronien varausta (96 485 C/mol). Jos $T \cdot \Delta S$ tuodaan prosessiin sähköenergiana, kuvataan pienintä mahdollista tarvittavaa jännitettä elektrolyysille termillä V_{tn} . Ideaalisessa tilanteessa V_{tn} on yhtä suuri kuin $V_{rev} = V_{\Delta H}$. Tällöin jännitteet saadaan kaavasta 7:

$$V_{\Delta H} = V_{tn} = \frac{\Delta H}{2F}. \quad (7)$$

Todellisessa veden elektrolyysiprosessissa V_{tn} on suurempi kuin $V_{\Delta H}$. Syynä tähän ovat prosessissa tapahtuvat energiamentetykset. Esimerkiksi energiaa menee hukkaan veden lämpötila- ja paine-eroissa veden tulo- ja prosessipisteiden välillä, sekä lämpöhäviöissä säteilyn ja konvektion kautta.

Taulukossa 3 esitetään arvot veden elektrolyysin ominaisarvoille NTP-olosuhteissa. V_{rev}° ja V_{tn}° on saatu sijoittamalla arvot kaavoihin 6 ja 7.

Taulukko 3. Veden elektrolyysin ominaisuuksia NTP-olosuhteissa ($T=293,15K$ ja $P=1atm$)

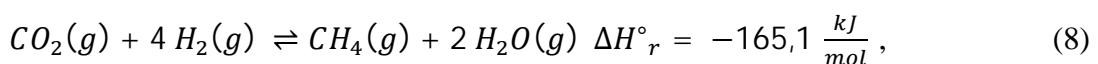
ΔG°	237,21 kJ/mol
ΔS°	0,1631 kJ/mol
ΔH°	285,84 kJ/mol
V_{rev}°	1,229 V
V_{tn}°	1,481 V

Elektrolyysiprosessin energiankulutus on kuitenkin riippuvainen lämpötilasta ja paineesta. Näiden suureiden muutokset vaikuttavat kennojännitteisiin V_{rev} ja V_{tn} . Kaavasta 5 nähdään, että lämpötilan nousu pienentää Gibbsin energian muutosta. Kaavan 6 perusteella, Gibbsin energian muutoksen pienentyminen taas pienentää tarvittavaa jännitettä elektrolyysin toteutukselle.

3.2 Metanointi

Metanointi tapahtuu kemiallisesti katalyyttien avulla. Metanoinnissa käytetään vetyä ja hiililähdettä, kuten hiilidioksidia, tuottamaan metaania. Vety saadaan veden elektrolyysiprosessin tuotteena. Hiilidioksidi saadaan esimerkiksi biokaasusta ja teollisuudesta.

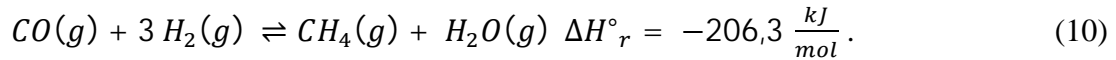
Metanointi prosessissa tapahtuu useita reaktioita, jotka on esitetty kaavoissa 8–12. Reaktiokaava 8 kuvaa Sabatier-reaktiota



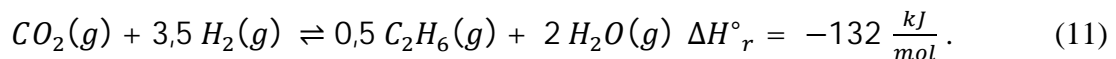
jossa hiilidioksidi (CO_2) ja vety (H_2) reagoivat muodostaen metaania CH_4 ja vesihöyryä (H_2O). [13] Reaktiomekanismi voidaan olettaa kaksivaiheiseksi, jossa ensimmäisessä vaiheessa hiilidioksidi ja vety muodostavat hiilimonoksidia ja vesihöyryä (kaava 9):



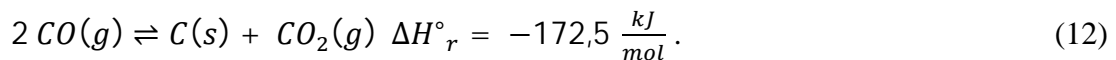
Toisessa vaiheessa hiilimonoksidi ja vety muodostavat metaania ja vesihöyryä (kaava 10):



Metaanin ja vesihöyryn lisäksi reaktion tuotteena voi syntyä raskaampia hiilivetyjä. Etaania voi syntyä kaavan 11 osoittamalla tavalla:



Tietyissä olosuhteissa reaktiossa voi syntyä myös hiiltä kaavan 12 mukaisesti [19]:



Tuotteena saatu kaasu sisältää metaania, vesihöyryä, hiilimonoksidia, hyvin vähän raskaampia hiilivetyjä ja lähtöaineita. Koostumukseen vaikuttaa käytetty reaktoriyyppi, katalyytti ja prosessityyppi [20].

Metanoinnin tuotteena saatavan metaanin on oltava tietyissä rajoissa ominaisuuksiltaan yhtenäinen jo verkossa olevan maakaasun kanssa. Italiassa käytetyssä järjestelmässä huomioon otetaan synteettisen metaanin ja ilman tiheyksien suhde (GG, Gas gravity), ylempi lämpöarvo (HHV, Higher heating value), sekä Wobbe-arvo (WI, Wobbe index). GG lasketaan kaavan 13 mukaisesti,

$$GG = \frac{\rho_{SNG}}{\rho_{ilma}} , \quad (13)$$

jossa ilman ja SNG:n tiheydet ρ_{ilma} ja ρ_{SNG} on laskettu NTP-olosuhteissa. [9]

Ylemmän lämpöarvon laskemisessa ei huomioida vetyä, vaan lasketaan ainoastaan metaanin osuus. Wobbe-arvo ilmaistaan kaavan 14 mukaisesti:

$$WI = \frac{HHV}{\sqrt{GG}} . \quad (14)$$

Taulukossa 4 esitetään rajoitteet maakaasuverkkoon syötettävälle synteettiselle metaanille.

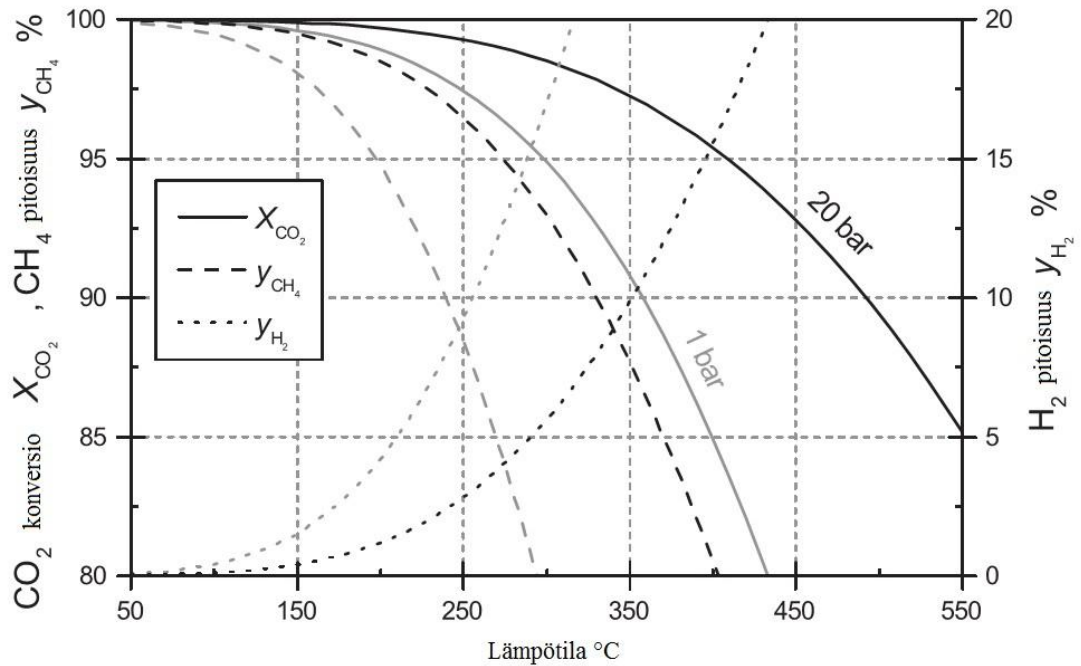
Taulukko 4. Italiassa käytössä olevat rajoitteet maakaasuverkkoon syötettävälle synteettiselle metaanille [9]

HHV (MJ/nm ³)	WI (MJ/nm ³)	GG
34,95–45,28	47,31–52,33	0,5548–0,800

Metanointiin on kehitetty erilaisia reaktorityyppejä. PtG-ketjuun tarvitaan kuitenkin usein menetelmä joka sopii mahdollisesti jaksolliseen ja pienemmän mittakaavan toimintaan. Katalyyttisiä metanointireaktoreita käytetään tyypillisesti 200–500 °C:n lämpötilassa ja 1–100 baarin paineessa.

Reaktiossa käytetään katalyytteja, koska reaktio tuottaa metaania parhaiten alhaisissa lämpötiloissa, mutta on silloin myös hidas. Katalyytteina käytetään metalleja, esimerkiksi nikkeliä (Ni) tai ruteniumia (Ru). Nikkeliä pidetään hyvänä katalyyttinä sen korkean aktiivisuuden, selektiivisyyden ja halvan materiaalihinnan takia. Haittapuolena nikkelissä on sen vaatimat hyvin puhtaat lähtöaineet. [8] Jos lähtöaineet sisältävät katalyytille haitallisia aineita, kuten rikkiä, raskasmetalleja tai happea, katalyyttien toiminta voi häiriintyä tai estyä kokonaan [20]. Nikkelipohjaiset katalyytit rajoittavat myös käytölämpötilaa. Alle 200 °C lämpötilat eivät ole sallittuja, sillä silloin syntyy hyvin myrkyllistä nikkelikarbonsyiliä. Prosessin lämpötila ei saa myöskään nousta yli 550 °C, koska silloin katalyytin toiminta estyy. Näin ollen metanoinnin toiminta-alue lämpötilojen osalta on hyvin rajattu.

Metanointireaktio on eksotermisen ja tämä rajoittaa CO₂:n muunnosta. Kuten kuvasta 3 nähdään, 98 % hiilidioksidin muunnokseen vaaditaan alle 225 °C lämpötila 1 bar paineessa ja alle 300 °C 20 bar paineessa. Lisäksi kuvasta 3 havaitaan paineen lisäyksen positiivinen vaikutus CO₂:n muunnokseen. Eksotermisuudesta johtuen, metanointireaktoreiden haasteena on hyvä lämpötilansäätömenetelmä. Tähän tarkoitukseen on kehitetty erilaisia reaktoreita, esimerkiksi kiinteäpötimetanointi- ja leijupötimetanointireaktori, jotka ovat jo vakiintuneita reaktorityyppejä. [8]



Kuva 3. CO₂-konversio, CH₄-pitoisuus ja H₂-pitoisuus esitetty lämpötilan funktiona paineessa 1 bar ja 20 bar, muokattu lähteestä [8].

PtG-ketjussa voidaan käyttää kahta eri toimintastrategiaa metanoinnin osalta. Metanointireaktori voi olla jatkuvassa toiminnassa tai toimia jaksollisesti. Jatkuva, tasainen toiminta vaatii tasaista vedyn ja hiilidioksidin saantia, joka taas ei ole PtG-prosessille ominaista. Ongelma voidaan ratkaista hiilidioksidi- ja vetyvarastoilla, joiden koko riippuu vaihtelun suuruudesta. Tämä nostaa PtG-toiminnan kustannuksia. [20] Jaksoittainen toiminta on vaihtoehto, jos vedyn saanti on hyvin vaihtelevaa. Se kuitenkin asettaa vaatimuksia käytettävälle katalyytille ja reaktorille, sillä jaksollisessa käytössä reaktorin lämpötilat vaihtelevat jatkuvan lämmityksen ja viilennyksen takia paljon. [8] PtG-prosessin osana toimivien metanointilaitosten tulee olla joustavia. Niiden käyttöaste voi vaihdella suuresti ja niiden on kyettävä myös olemaan valmiustilassa pitkiäkin aikoja. Tähän ei tavalliset metanointilaitokset pysty. [20]

3.3 Edut

Kun sähköenergia muutetaan PtG-menetelmällä kemialliseksi energiaksi, muuttuu energian varastointi ja siirto kaasuinfrastruktuurin piiriin. [21] Synteettisen metaanin varastointi on helpompaa kuin sähköä. Metaanin siirto voi olla myös joustavammin toteutettavissa, koska maakaasuverkon lisäksi metaania voidaan siirtää myös säiliökuljetuksina.

Elektrolyysimenetelmän puhtaus tekee siitä hyvin houkuttelevan vaihtoehdon vedyn tuottamiseen. Lisäksi raaka-aineena käytettävän veden hinta on lähes olematon, vaikkakin sen on oltava elektrolyysiprosessiin riittävän puhdasta. Menetelmällä saadaan hyvin

puhdasta vetyä. Voidaan päästä jopa 99,999 tilavuusprosentin puhtauteen. [18] Menetelmällä saatu erittäin puhdas vety hyödynnetään metanointiprosessissa, joka vaatii korkean vedyn puhtausasteen toimiakseen.

Elektrolyysi- ja metanointiprosesseissa syntyvä hukkalämpö voidaan hyödyntää ja näin laskea PtG-ketjun kustannuksia. Elektrolyysin hukkalämpöä voidaan hyödyntää lähinnä vain kaukolämmössä sen matalan lämpötilan (60–80 °C) takia. Tämä vaatisi myös sen, että PtG-laitos sijaitsisi lähellä asutusta. Hyvin eksotermisen katalyyttisen metanointiprosessin välijäähdytyksessä saatu hukkalämpö (65 bar, 400 °C tai 120 bar, 324.6 °C) voidaan hyödyntää esimerkiksi höyryvoimaprosessissa. [20]

Veden elektrolyysissä tuottaessa 1 kg vetyä, saadaan 8 kg happea. Happea voidaan hyödyntää esimerkiksi terästeollisuudessa, lääketeollisuudessa ja kaasutuksessa. [8] Kun vedystä tehdään synteettistä metaania, voidaan se syöttää suoraan valmiina olevaan maakaasuverkkoon ilman rajoituksia [13].

3.4 Haitat ja rajoitteet

PtG-menetelmässä on kehitystä vaativia asioita. Erityisesti elektrolyysivaihe on investoinneiltaan ja käyttökustannuksiltaan kallis. Elektrolyysillä tuotetaan vain 5 % vedystä ja sen käyttö on kannattavaa vain todella halvalla sähköllä, sekä silloin kun tarvitaan erittäin puhdasta vetyä [22]. Nykyisillä elektrolyysihyötysuhteilla sähkön hinnan on oltava alle 4 c/kWh, jotta voidaan tuottaa vetyä alle 3 \$/kg hintaan. Ideaalisella 100 % hyötysuhteella sähkön hinnan olisi oltava alle 7,5 c/kWh. [23]

Hyötysuhteen osalta on myös vielä kehitettävä prosessia, jotta siitä saadaan kannattavampi. Molemmissa menetelmän vaiheissa syntyy hukkalämpöä, joka olisi hyvä saada hyödynnettyä.

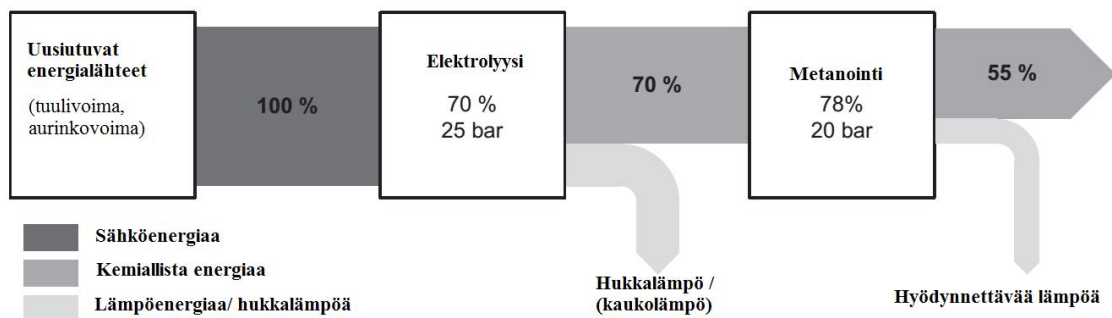
3.5 Ekologisuus

Ekologisuus on näkökulma, joka tukee PtG-menetelmän käyttöä. Käyttämällä uusiutuvilla energialähteillä tuotettua sähköenergiaa, saadaan PtG-menetelmällä potentiaalisesti parannettua H₂:n ja CH₄:n tuotannon ekologisuutta. Käytettäessä vetyä tai metaania liikenteen polttoaineena, saadaan huomattavia päästövähennyksiä verrattessa perinteisiin fossiilisiin polttoaineisiin. [24]

Vaikka elektrolyysiprosessissa, eikä vedyn jalostuksessa synteettiseksi metaaniksi synny hiilidioksidipäästöjä, on metanointiin tarvittavan hiilidioksidin alkuperä otettava huomioon analysoitaessa PtG-menetelmän ympäristöystävällisyyttä. Esimerkiksi hiilenpolttovoimalaitokselta saatu CO₂ voi mahdollisesti tehdä PtG-ketjusta ekologisesti huomion vaihtoehdon kuin fossiiliset polttoaineet. [24]

3.6 Kustannukset ja hyötysuhde

Power-to-Gas ketjun hyötysuhteen selvittämiseksi on tehtävä valintoja prosessin osatekijöiden suhteen. Tarkastellaan seuraavanlaista prosessia: Vetyä tuotetaan 25 bar paineella tällä hetkellä käytettävissä olevilla alkali- tai polymeerielektrolyysillä, jolloin hyötysuhteen voidaan olettaa olevan noin 70 %. Metanointireaktoria käytetään 20 bar paineessa 78 % hyötysuhteella, joka on maksimimaalinen kemiallinen hyötysuhde. Metanointireaktioon tuotava hiilidioksidi on jo paineistettu 20 bar paineeseen. Ilman tätä oletusta hyötysuhde laskisi 2 %. [8] Systemistä tehty Sankey-diagrammi on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Sankey-diagrammi PtG-prosessin hyötysuhteesta, muokattu lähteestä [8].

Sankey-diagrammista havaitaan kaksi potentiaalista PtG-prosessin kehityskohdetta. Ensimmäisenä elektrolyysin hyötysuhteessa on kehitettävää. Myös hukkalämpöjen, erityisesti metanointiprosessin, hyödyntäminen on järkevää ja niillä saadaan nostettua PtG:n kannattavuutta. [8]

Power-to-Gas systeemin kustannuksia arvioitaessa on myös tehtävä jotain oletuksia ketjun osatekijöiden suhteen ja tästä syystä kustannusarviot voivat vaihdella paljonkin. Pääomakustannuksia laskettaessa on otettava huomioon elektrolyysi, vedyn varastointi ja mahdollinen paineistaminen, sekä metanointi. [8]

Suurin menoerä PtG-ketjussa on elektrolyysilaitos. Raportoidut investoinnit vaihtelevat kuitenkin paljon, mutta summa liikkuu välillä 800–3000 €/kW. Metanointi osuuden kustannukset myös vaihtelevat lähteittäin, mutta summa vaihtelee välillä 110–600 €/kW. Hinta riippuu paljon metanointilaitoksen koosta. [8]

Vedyn varastointiin liittyviin kustannuksiin on tehty tutkimus, jossa verrattiin kahta eri tapausta. Tutkimuksen tuloksia on esitetty taulukossa 5. Ensimmäisessä tapauksessa metanointilaitos toimii tasaisella syötöllä, jolloin se tuottaa 311 m³/h CH₄ ja tarvittava vetyvaraston tilavuus on 1700 m³. Toisessa tapauksessa metanointi oli dynaamista ja se pystyi toimimaan 40–100 % kuormalla. Tällöin metanoinnin kokonaiskapasiteetiksi tuli 591 m³/h, kuitenkin vuosittaisen tuotannon ollessa samaa luokkaa ensimmäisen tapauksen kanssa. Toisen tapauksen vetyvaraston tilavuudeksi tarvittiin 850 m³. [8]

Taulukko 5. Investoinnit PtG-systeemin eri osille tapauksissa 1 ja 2 (36 MW elektrolyysi, H₂ varaston paine: 30–200 bar, metanointipaine: 20 bar)[8]

Investointi	Elektrolyysi M€	Kompressori M€	H ₂ varasto M€	Metanointi M€	Yhteensä M€
Tapaus 1	28,8	1	8,3	0,7	38,8
Tapaus 2	28,8	1	4,8	1,2	35,8

Kuten tuloksista havaitaan, vedyn varastointi vaikuttaa toiseksi eniten kustannuksiin. Tässä esimerkissä dynaaminen metanointi oli kokonaiskustannuksiltaan 8 % edullisempaa, vaikkakin metanoinnin kustannukset olivat korkeammat. [8]

PtG-prosessin käyttökustannuksiin vaikuttaa suuresti sähkön ja hiilidioksidin hinta, sekä hapen ja lämmön hyödyntäminen. Perinteisesti elektrolyysilaitokset sijoitetaan vesivoimaloiden läheisyyteen, jolloin voidaan hyödyntää sähköenergiaa, kun sen kysyntä on muutoin vähäistä ja sähkön hinta on alhainen. Kuten kappaleessa 3.3 mainittiin, prosesseissa syntynyt lämpö ja elektrolyysissä tuotettu happi voidaan hyödyntää. Vandewalle et al. [25] tutkivat hapen myynnin vaikutusta kannattavuuteen hinnoilla 10 €/t ja 70€/t olettaen, että kaikki O₂ saadaan myytyä. Tässä tapauksessa hapen hyödynnys vähentäisi synteettisen metaanin kustannuksia 1,3 ct/kWh ja 2 ct/kWh. Hiilidioksidia pidetään usein vapaasti saatavana, jolloin se ei aiheuttaisi lisäkustannuksia. Jos kuitenkin CO₂ hinnaksi laskettaisiin 100 €/t, nostaisi se synteettisen metaanin hintaa 2 ct/kWh. [8]

Lisättäessä täyden kuormituksen tunteja 1200:sta 3000:een vuodessa, saadaan laskettua kustannuksia synteettiselle metaanille jopa 50 %. Suurempi tuntien lisäys ei enää laske kustannuksia yhtä merkittävästi. E&E Consultantin tekemän arvion mukaan synteettisen metaanin hinnaksi tänä päivänä tulisi 16,5–39,2 ct/kWh ja vuonna 2050 7,2–10,2 ct/kWh, sisältäen hapen ja hukkalämmön hyödyntämisen. [8]

Yhteenvetona, vedyn ja synteettisen metaanin tuotantokustannukset ovat voimakkaasti riippuvaisia vuosittaisesta käyttömäärästä ja sähkön hinnasta. Verrattuna maakaasun hintaan (2-3 ct/kWh), on synteettisen metaanin hinta selvästi korkeampi. Mikroekonominen arvion perusteella synteettinen metaani PtG-menetelmällä tuotettuna ei voi kilpailla luonnon maakaasun kanssa. Makroekonomiselta kannalta, PtG voi vähentää sähköverkon kasvattamisen tarvetta ja kasvattaa uusiutuvan energian käyttöä kuljetus- ja lämmityssektoreilla. Tästä syystä PtG voi olla iso tekijä tulevaisuuden energiajärjestelmässä. [8]

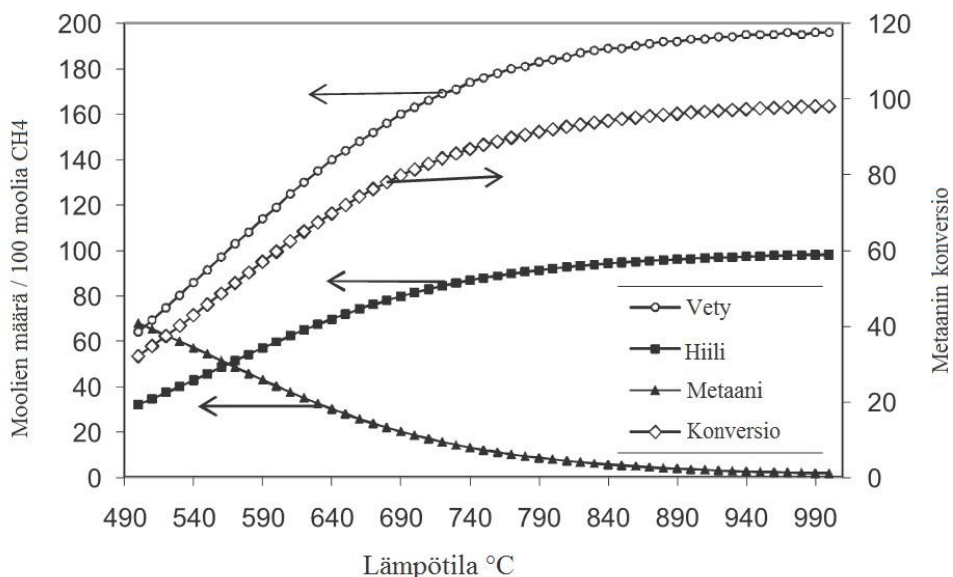
4. TDM-MENETELMÄ

Metaanin termien hajotus on menetelmä, jossa lämmön avulla metaani hajotetaan kaasumaiseksi vedyksi ja kiinteäksi hiileksi. Reaktiossa tuotteena saatu hiili on usein hyvin hienoina partikkeleina vetykaasun joukossa, joten se joudutaan puhdistamaan kaasuvirrasta esimerkiksi suodattimilla tai syklonilla [26].

Reaktiossa syntyy myös pieniä määriä raskaampia hiilivetyjä. [27] Reaktio on endoterminen ja vaatii energiaa $+76 \text{ kJ/mol}_{\text{CH}_4}$. Reaktioyhtälö on esitetty kaavassa 15:

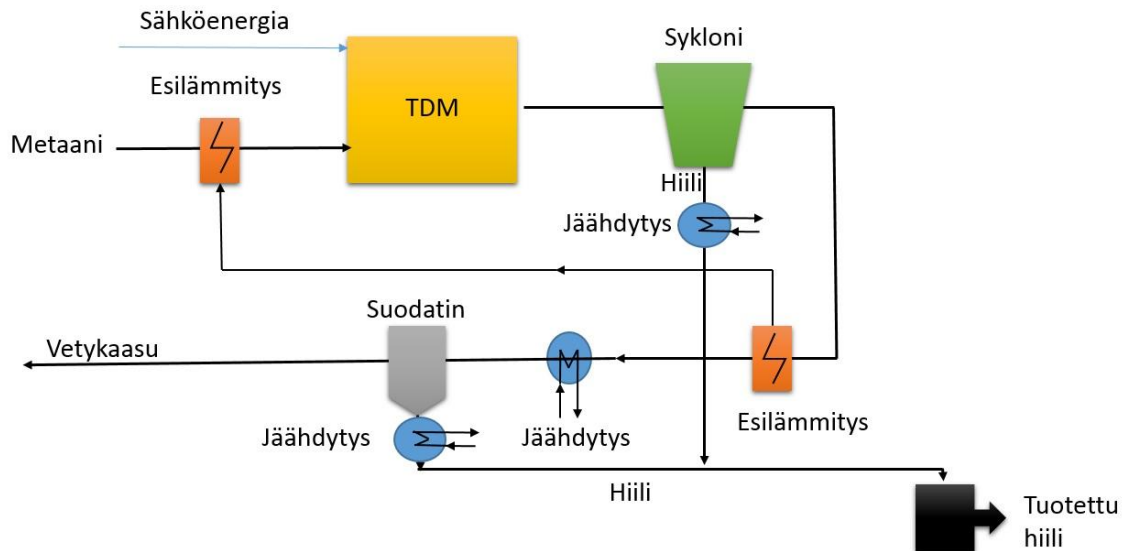


Reaktio vaatii toteutuakseen korkeita lämpötiloja. Prosessin vaatima lämpöenergia voidaan tuoda polttamalla osa metaanista tai saadusta vedystä. Vaihtoehtoisesti lämpö voidaan tuoda ulkoisesta lähteestä. Kuvasta 5 nähdään, että metaanin konversion osuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. On myös havaittu, että paineen nousulla on konversion suuruutta heikentävä vaikutus. Paineen vaikutus on merkittävintä lähellä normaali-ilmanpainetta ja vaikutus vähenee suuremmissa paineissa [28]. Lähes täydellinen metaanin muunnos vedyksi ja hiileksi vaatii yli $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilan [27]. Tarve korkealle lämpötilalle johtuu vahvoista hiilen ja vedyn välisistä sidoksista [29].



Kuva 5. Metaanin konversio vedyksi ja hiileksi tasapainotilanteessa lämpötilan funktiona, muokattu lähteestä [30].

Prosessin vaatimaa lämpötilaa voidaan pienentää huomattavasti katalyyttia käyttämällä. Tällainen katalyyttia hyödyntävä prosessi (TCM, Thermocatalytic decomposition of methane) toimii noin 400–500 °C alhaisemmillä lämpötiloilla. Vaadittava lämpötila riippuu katalyytista, mutta tässä työssä ei katalyytteja tarkastella tarkemmin. Kuvassa 6 on esitetty yhden mahdollisen TDM-systeemin prosessikaavio.



Kuva 6. Metaanin termisen hajotuksen prosessikaavio, muokattu lähteestä [27].

Tässä tapauksessa lämmöntuonti TDM-reaktoriin suoritetaan sähköän avulla. Lämpö saadaan prosessiin esimerkiksi sähkölämmityselementtien kautta. Elementtien materiaalit voivat olla piikarbidi pohjaisia ja ne kestävät 1300–1600 °C lämpötiloja. Lähtöaineena toimiva metaani esilämmitetään kuumalla prosessituotekaasulla ennen reaktorikammioon vientiä. Reaktorikammion paine on sama kuin ympäristöpaine. Reaktorissa tuotettu hiili erotellaan vetykaasusta syklonin ja suodattimen avulla. Ennen suodatinta kaasu jäähdytetään suodattimelle sopivaan lämpötilaan. Tuotehiili jäähdytetään vielä alle sen syttymislämpötilan ennen kuin se pääsee kosketuksiin ilman kanssa. [27]

4.1 Edut

Suuri etu TDM-menetelmässä on se, että itse hajotusreaktio ei tuota hiilidioksidipäästöjä. Metaanin termisessä hajotuksessa syntyy tuotteina ainoastaan kaasumaista vetyä ja kiinteää hiiltä. Menetelmän etuna on myös se, että se perustuu jo olemassa olevalle maakaasuinfrastruktuurille, joka vähentää merkittävästi kustannuksia siirryttäessä vedyn ja hiilen tuotantoon [31]. Vetyä voidaan hyödyntää kappaleessa 2.1.1 kerrotuilla tavoilla.

Hiili on helppo varastoida ja hiilelle on olemassa erilaisia hyödyllisiä sovelluksia [28]. Prosessista saadulle hiilelle on kolme suuren mittakaavan potentiaalista käyttötapaa:

rakennusaineeksi, energiantuotantoon ja maa-aineen parannukseen. Hiili sisältää paljon energiaa (390 kJ/mol), jota voidaan mahdollisesti hyödyntää tulevaisuudessa, jos ilmakehään voidaan tai jopa täytyy päästää lisää hiilidioksidia. Myös hiilidioksidin luotettavan talteenoton ja varastoinnin tekniikoiden kehityttyä, hiiltä voitaisiin jälleen käyttää energiantuotannossa. [22]

4.2 Haitat ja rajoitteet

Menetelmän rajoitteena on sen vasta kehittyvä tekniikka ja ison mittakaavan tuotannon puute. Haasteita luo vahva C-H sidos, jonka takia prosessissa on käytettävä korkeita lämpötiloja. Teknologinen haaste on myös kiinteän hiilen kertyminen reaktioputken seiniin, joka estää prosessin keskeytymättömän toiminnan. [22]

Hiilen myynti on ratkaisevassa asemassa TDM-prosessin kannattavuuden kannalta. Ongelmaksi voi nousta riittävän suurien markkinoiden löytyminen valtaville määrille tuotettua hiiltä. [31] Jos raaka-aineena käytetään maakaasua, sen sisältämät mahdolliset epäpuhtaudet voivat vaikuttaa hajotusprosessiin. [28]

4.3 Ekologisuus

TDM-menetelmän päätarkoitus on vähentää hiilidioksidipäästöjä ilmakehään ja sen sijaan tuottaa arvokasta hiiltä. Menetelmän yleistyessä CO₂-päästöt eivät vähenisi vain energiantuotannossa, vaan myös rakennusmateriaalien vaihtumisen kautta, kun esimerkiksi päästöt vähenisivät sementintuotantolaitoksista. [31]

Tuotteena saadulla hiilellä voi olla negatiivisia vaikutuksia ympäristöön. Saadun hiilen koko on halkaisijaltaan alle 2,5 µm eli pienhiukkasia ja ne ovat mahdollisesti ihmiselle karsinogeenisia. Tuotetulle hiilelle altistuu lähinnä sen tuotantoympäristössä. Ilmakehässä vaikutukset ovat samat kuin muillakin pienhiukkasilla. Ihmiselle ne voivat aiheuttaa erilaisia keuhko- ja sydänsairauksia. Ympäristössä pienhiukkaset voivat heikentää näkyvyyttä. Koska hiili ei liukene veteen, se päättyy lopulta maaperään. Hiili ei ole hajoava ja siksi se säilyy luonnossa, muttei kuitenkaan kerääny eliöihin eikä todennäköisesti ole myrkyllinen vesieliöille. [27]

Metaanin terminen hajotus voidaan nähdä vaihtoehtoisena hiilen puhdistus ja varastointitekniikkana. Prosessi on samankaltainen kuin polttoa edeltävä hiilidioksidin puhdistus menetelmä, mutta TDM on vähävaiheisempi. Hiilen erotus kiinteässä muodossa ratkaisee kaasumaisen hiilidioksidin kuljetukseen ja varastointiin liittyviä ongelmia ja riskejä, kuten hiilidioksidin vuotaminen ympäristöön, jolla voisi olla vakavia seurauksia ympäristölle ja ihmisille. [27]

4.4 Kustannukset ja hyötysuhde

Lyhyesti vedyn tuottamisen hinta muodostuu käytettävän tuotantotekniikan hinnasta, joka koostuu pääomainvestoinneista, käyttö- ja huoltokustannuksista ja polttoainekustannuksista, sekä vedyn siirtokustannuksista. TDM-menetelmällä hajotettaessa metaania vedyksi on hyötysuhde noin 55 %. [32]

Abanadez et. al. [33] arvioi vedyn tuotantohintaa TDM-menetelmällä, jossa raaka-aineena on käytetty maakaasua ja energianlähteenä aurinkovoimaa. Tällöin hinnaksi muodostuisi 3,0–4,5 \$/kg. Hintaan ei ole otettu mukaan siirrosta aiheutuvia kustannuksia, mutta ei myöskään hiilen myynnistä saatavia tuottoja. Todellista hintaa ei voida vielä tarkasti sanoa, sillä menetelmä ei ole vakiintunut laajamittaiseen käyttöön.

Hinta on korkeampi kuin esimerkiksi höyryreformointimenetelmällä (1,5 \$/kg), mutta on otettava huomioon, että TDM-menetelmä ei tuota hiilidioksidipäästöjä, joten CCS (Carbon Capture and Storage) menetelmiä ei siten tarvita. CCS-menetelmän lisäys voi nostaa kustannuksia yli 30 %, sillä energiaa kuluu hiilidioksidin keräämiseen, kuljetukseen ja käsittelyyn. [33] Suhteellisen korkea hinta johtuu aurinkovoimaan tarvittavasta aurinkopaneelikentästä, jossa on kuitenkin vielä varaa kehitykselle, joten sen hintakin tulee laskemaan tulevaisuudessa. Tällöin vedyn hinta laskisi arviolta 20 %. [32]

Lämpö voidaan tuoda prosessiin siis CO₂-päästöttömillä menetelmillä, mutta myös polttamalla hajotettavaa maakaasua, jolloin CO₂-päästöjä syntyy 0,05 mol_{CO2}/mol_{H2}. [32] Tällöin aurinkovoiman pääomakustannukset poistuisivat ja päästäisiin kilpailukykyisempään vedyn hintaan 2 \$/kg, mutta tällöin ei enää tuoteta vetyä ilman CO₂-päästöjä. [33]

Menetelmän kannattavuutta lisää hiilen myynti ja puuttuvat hiilidioksidipäästöt, joiden hinta vaihtelee voimakkaasti markkinoiden mukaan [27] ja joista täytyisi muuten maksaa sopimusten mukaisesti. [22] Hiilen hinta määrittyy prosessin raaka-aineen hinnan perusteella, mutta hiilen myyntiarvoon vaikuttaa sen laatu. Tuotetun hiilen laatu riippuu prosessin olosuhteista ja käytetystä katalyytista. On siis tärkeää optimoida prosessi niin, että saadaan mahdollisimman hyvälaatuista hiiltä tuotteeksi. Kustannuslaskelmissa voidaan pitää hiilen myyntiarvona 500 €/t_C, joka on bulkkituotehintaa. Hinta saattaa kuitenkin pudota reilusti, jos menetelmä yleistyy ja hiilen tarjonta kasvaa suurissa määrin. [27; 30]

5. VERTAILU

Tässä osuudessa tehdään vertailua aikaisemmin esiteltyjen energiakantajien ja sähköenergian muuntamiseen kemialliseksi energiaksi käytettävien menetelmien välillä. Energiakantajien osalta vertailua on tehty ominaisuuksien, varastoinnin ja siirron, käyttökohteiden, ekologisuuden ja turvallisuuden kannalta. Menetelmien vertailussa huomiota kiinnitettiin erityisesti ympäristöystävällisyyteen, kustannuksiin, hyötyihin ja rajoituksiin niin valmistuksen kuin siirronkin osalta.

5.1 Energiankantajat

Seuraavassa taulukossa 6 vertaillaan synteettistä metaania ja vetyä. Vertailua tehdään ominaisuuksien, käyttökohteiden, varastoinnin, siirron, ekologisuuden ja turvallisuuden osilta.

Taulukko 6. Synteettisen metaanin ja vedyn vertailu.

	Synteettinen metaani	Vety
Ominaisuuksia	Lämpöarvo on 50,0 MJ/kg, mutta suuremman tiheyden ansiosta energiatiheys on 36 MJ/m ³ . Kiehumispiste -161,5 °C.	Lämpöarvo on 120 MJ/kg, pienen tiheyden takia energiatiheys on 10,8 MJ/m ³ . Kiehumispiste -253,0 °C.
Käyttökohteet	Lämmön- ja sähköntuotanto, testattuja sovelluksia liikenteen polttoaineena.	Tällä hetkellä eniten sovelluksia kemianteollisuudessa. Polttoainekäyttö vielä kehitysstadiolla.
Varastointi	Varastointi on helpompaa suuremman energiatiheyden takia. Varastoitaessa suurempia määriä metaania, se voidaan myös nesteyttää.	Pienen energiatiheyden takia vety on varastoitava korkeaan paineeseen, jotta varastoitavat määrät olisivat järkeviä. Myös vetyä voidaan varastoida nestemäisenä.

Siirto	<p>Synteettiselle metaanille on jo olemassa jakelujärjestelmä, koska sitä voidaan siirtää maakaasuverkossa.</p> <p>Synteettistä metaania voidaan myös siirtää säiliökuljetuksina, joissa metaani on yleensä nestemäisessä muodossa.</p>	<p>Vedyllä ei ole omaa kattavaa putkiverkostoa ja sen siirto tapahtuu yleensä säiliökuljetuksina.</p> <p>Vetyä voitaisiin myös mahdollisesti siirtää maakaasuverkossa pieninä pitoisuuksina (5–15 til-%) [34].</p>
Ekologisuus	<p>Synteettisen metaanin poltosta ei synny rikkioksidi-, hiukkas-, tai raskasmetallipäästöjä, eikä tuhkaa. Poltossa syntyvät CO₂- ja typpioksidipäästöt ovat myös pienempiä verrattuna muihin fossiilisiin polttoaineisiin.</p>	<p>Vetyä poltettaessa reaktiossa syntyy vain vettä ja energiaa.</p> <p>Vuodon ja räjähdysten sattuessa vetylinjastossa voi johtaa suuren kaasumäärien pääsyyn ilmakehään ja radikaalien muodostumiseen, jotka edistävät ilmakehän otsonikerroksen ohenemista. [13]</p>
Turvallisuus	<p>Metaanin etu on sen korkeampi syttymispiste, vähäisempi räjähdysherkkyys eri happipitoisuuksilla ja metaani vuotaa 2,8 kertaa hitaammin. [35]</p>	<p>Vuodon sattuessa vety nousee keveytensä takia nopeasti ylös. Räjähdysten voimakkuus on neljä kertaa pienempi kuin metaanin ja palaessa se muuttuu vesihöyryksi eikä tuota haitallisia kaasuja. [35]</p>

Synteettisen metaanin varastointi on helpompaa suuremman energiatiheuden takia, koska synteettistä metaania ei tällöin tarvitse varastoida niin suureen paineeseen. Vetyä varastoitaessa se voidaan nesteyttää, mutta alhaisemman kiehumispisteen takia energiaa kuluu enemmän jäähtymiseen kuin metaanilla. Siirrettäessä vetyä sellaisenaan maakaasuverkossa, syötettävä määrä olisi määritettävä tilannekohtaisesti.

Metaanin vahvuus on myös se, että se voi toimia energiankantajana ja energialähteenä. Valtaosa vedystä valmistetaan hajottamalla metaania eli metaani voi toimia vedyn kantajana. Vedyn siirrossa voitaisiin käyttää hyväksi metaania ja sen kattavaa jakelujärjestelmää. Vety erotettaisiin metaanista vasta sen käyttökohteessa, jolloin vedylle ei tarvittaisi erillistä siirtojärjestelmää.

5.2 Menetelmät

Power-to-Gas- ja TDM-menetelmä ovat molemmat mahdollisesti täysin CO₂-päästöttömiä tapoja muuntaa sähköenergia kemialliseksi energiaksi energiantantajiin. Menetelmien idea on sama eli tasata ja varastoida uusiutuvien energialähteiden jaksottaista sähköntuotantoa. Suuri ero menetelmien välillä on niiden lopputuote, joka toimii energiantantajana. Taulukossa 7 on vertailtu menetelmiä etujen, haittojen, kustannuksien, hyötysuhteiden ja ekologisuuden näkökulmista.

Taulukko 7. Power-to-Gas- ja TDM-menetelmän vertailu.

	Power-to-Gas	TDM
Edut	<p>CO₂-päästöjä saadaan vähennettyä ja samalla varastoidaan sähköenergiaa ylituotannon aikana.</p> <p>Energiaa voidaan ottaa hyötykäyttöön kahdessa vaiheessa. Elektrolyysiprosessista vety voidaan johtaa pienissä määrin maakaasuverkkoon. Metanoinnissa tuotettu synteettinen metaani voidaan syöttää maakaasuverkkoon loppukäyttäjille tai varastointiin.</p> <p>Tuotetulle synteettiselle metaanille on jo olemassa jakeluverkosto, joka vähentää siirtoinfrastruktuurin rakentamisen kustannuksia.</p> <p>Veden elektrolyysissä saadaan vedyn lisäksi happea, jota voidaan myydä kannattavuuden parantamiseksi.</p>	<p>CO₂-päästötön menetelmä tuottaa vetyä.</p> <p>Sovelluksia löytyy kemianteollisuudesta ja tulevaisuudessa mahdollisesti myös polttoaineena.</p> <p>Kiinteässä olomuodossa olevaa tuotetta on helppo varastoida ja siirtää.</p> <p>Hiilestä mahdollista saada myyntituloja</p> <p>Maakaasun saanti on hyvä olemassa olevan infrastruktuurin ansiosta.</p>

Haitat ja rajoitteet	<p>Elektrolyysiprosessiin tarvitaan halpaa sähköä, jotta se olisi kannattavaa.</p> <p>Uusiutuvien energiantuotantomenetelmien käyttö tulisi olla jo yleistynyttä ja laajaa.</p> <p>Pienen mittakaavan energiantuotannon varastointiin menetelmä ei ole sopiva.</p>	<p>Vedylle täytyy luoda mahdollisesti oma siirtojärjestelmä, joka tuo kustannuksia.</p> <p>Suuren mittakaavan tuotannon puute ja vasta kehitysasteella oleva tekniikka on vielä rajoitteena menetelmälle.</p> <p>Hiilen hinta vaihtelee ja voi laskea jos tarjonta kasvaa selvästi menetelmän yleistyessä.</p>
Kustannukset	<p>Elektrolyysimenetelmällä saadun vedyn hinta voi vaihdella 3–6 \$/kg välillä [23]. Vedyn hinta voi nousta korkeammaksikin, jos tuotanto ei ole optimaalisella tasolla.</p> <p>PtG-menetelmällä tuotetun synteettisen metaanin hinnan on arvioitu tällä hetkellä olevan 16,5–39,2 c/kWh ja vuonna 2050 7,2–10,2 c/kWh [8].</p>	TDM-menetelmällä vedyn hinnaksi voidaan arvioida 2–4,5 \$/kg [33].
Hyötysuhde	Elektrolyysivaiheen hyötysuhde on noin 70 % ja metanointivaiheen 78 %. [8]	TDM-menetelmällä hajotettaessa metaania vedyksi on hyötysuhde noin 55 %. [32]
Ekologisuus	<p>Käyttämällä uusiutuvaa energiaa elektrolyysissä ja metanoinnissa ei synny CO₂-päästöjä.</p> <p>Metanoinnissa sidotaan hiilidioksidiä, joka synteettisen metaanin poltossa jälleen vapautuu.</p>	<p>Vedyn tuottaminen TDM-menetelmällä vähentää CO₂-päästöjä ilmakehään.</p> <p>Tuotteena saadun hiilen käyttö voi vähentää sen korvaamien materiaalien tuotannossa syntyneitä päästöjä.</p> <p>Tuotettu hiili on kooltaan pienhiukkanen, joka voi olla haitallinen ihmiselle.</p>

Vertailun menetelmät soveltuvat eri käyttötarkoituksiin PtG-menetelmä on toimiva alueilla, joilla on rakennettu paljon uusiutuvaa energiantuotantoa. Sen tuottamalle synteettiselle metaanille on jo nykyään hyvät jakeluverkostot ja sovelluskohteet. TDM-

menetelmä voidaan taas nähdä siirtymävaihemenetelmänä fossiilisista polttoaineista vedyn käyttöön. Sen kannattavuus lisääntyy, jos metaanin hajotus voidaan tehdä käyttökohteessa, jolloin vedylle ei tarvitse rakentaa erillistä siirtoverkosta.

Molempien menetelmien edut liittyvät ympäristöystävällisyyteen. Menetelmät vähentävät CO₂-päästöjen pääsyä ilmakehään. PtG-menetelmässä hiilidioksidi saadaan kiertämään prosessissa jolloin päästöt ovat neutraalit. TDM-menetelmässä kiinteän hiilen haitoille ihminen voi altistua tuotantoympäristön lähistöllä. Hiili ei liukene veteen ja päätyy lopulta maaperään, jossa siitä ei todennäköisesti koidu haittaa eliöille.

6. YHTEENVETO

Uusiutuvien energialähteiden vaihtelevaan energiantuotantoon on kehitetty varastointimenetelmiä, joilla energiansaantia voidaan tasata. Työssä vertaillaan Power-to-Gas- ja TDM-menetelmiä. Nämä menetelmät muuntavat sähköenergian kemialliseksi energiaksi, joka on sitoutunut energiankantajiin. PtG-menetelmässä tuotetaan kahden vaiheen kautta energiankantajaksi synteettistä metaania ja TDM-menetelmässä metaania hajotetaan, jolloin energiankantajaksi saadaan vetyä.

Energiankantajat ovat aineita, jotka sisältävät energiaa, joka voidaan tarvittaessa muuttaa toiseen haluttuun muotoon. Vety on hyvin kevyt ja yleinen alkuaine. Vedyn lämpöarvo on korkea, mutta pienen tiheydensä takia sen energiatiheys on pieni. Tämä ominaisuus tekee siitä haasteellisen varastoinnin kannalta. Tällä hetkellä käyttökohteita sille löytyy eniten kemianteollisuudesta. Se on myös teoriassa hyvä polttoaine, koska sen polttaminen ei tuota haitallisia päästöjä vaan ainoastaan vettä ja energiaa.

Synteettinen metaani valmistetaan vedystä ja hiilidioksidista Sabatier-reaktiolla. Metaanin lämpöarvo ei ole niin korkea kuin vedyn. Sen suuremman tiheyden ansiosta metaanin energiatiheys on kuitenkin noin kolme kertaa suurempi. Tämä tekee sen varastoinnista helpompaa. Maakaasuverkostot, joihin synteettistä metaania voidaan syöttää, ovat useissa maissa jo hyvin kattavat ja tämä tekee metaanin siirrosta helpompaa.

PtG-ketjussa ensimmäinen vaihe on veden elektrolyysi, jossa vettä hajotetaan sähkökemiallisin menetelmin vedyksi ja hapeksi. Vaihe on suhteellisen kallis investointi- ja käyttökustannuksiltaan. Lisäksi prosessin hyötysuhteessa on vielä kehittämisen varaa. Metanoinnissa vety ja hiilidioksidi muodostavat Sabatier-reaktiolla synteettistä metaania ja vettä. Kumpikaan vaihe ei itsessään aiheuta CO₂-päästöjä.

TDM-menetelmässä eli metaanin termisessä hajotuksessa metaania hajotetaan lämmön avulla kaasumaiseksi vedyksi ja kiinteäksi hiileksi. Reaktio vaatii korkean lämpötilan (yli 1200 °C) toteutuakseen riittävän hyvin. Lisäksi prosessi on myös endoterminen eli siihen on tuotava lämpöä jatkuvasti. Tarvittavaa lämpötilaa voidaan laskea käyttämällä sopivaa katalyyttiä. Lämpö voidaan tuoda prosessiin uusiutuvilla menetelmillä saadulla sähköenergialla, jolloin menetelmä on CO₂-päästötöntä. Tuotteena saadun hiilen myynnillä saadaan nostettua menetelmän kannattavuutta.

PtG-menetelmän kannattavuus paranee potentiaalisesti tulevaisuudessa teknologioiden kehittymisen ja yleistymisen myötä. PtG-menetelmällä valmistettu synteettinen metaani on tällä hetkellä hyvin sopiva energiankantaja. Sillä on hyvä jakeluverkosto ja paljon

pitkälle kehitettyjä sovelluksia esimerkiksi liikenteessä ja lämmöntuotannossa. PtG-menetelmän suurin hyöty voidaan saavuttaa, kun on rakennettu paljon uusiutuvaa energiantuotantoa ja ylituotantoa on riittävästi, jotta investoinnit laitosten rakentamiseen olisivat järkevät ja saadaan katettua. Prosessien tuottaman hukkalämmön hyödyntämisen kannalta olisi hyödyllistä, jos PtG-laitos voitaisiin sijoittaa lähelle hukkalämpöä hyödyntäviä laitoksia. Synteettinen metaani lisää myös omavaraisuutta metaanista alueille, joilla ei ole omia maakaasuesiintymiä.

TDM-menetelmän tuotteella, vedyllä, on lupaavia ominaisuuksia tulevaisuudessa myös muualla kuin kemianteollisuudessa. Vetyä valmistetaan eniten hiilivetyjä hajottamalla, mutta menetelmin joissa syntyy CO₂-päästöjä. TDM-prosessi on tässä suhteessa parempi sen puhtauden ansiosta. Sen kannattavuus ei yllä vielä samalle tasolle kuin esimerkiksi höyryreformointi, mutta kehittämällä prosessia ja välttymällä CO₂-päästömaksuilta, voidaan päästä alhaisempiin kustannuksiin. Vetyä voidaan valmistaa myös ilman hiilivetyjä suoraan vedestä elektrolyysin avulla, mutta sen kallis hinta pitää menetelmän käytön vielä vähäisenä. Lisäksi metaanin saatavuus on hyvä ja TDM-menetelmän voi nähdä olevan hyvä välivaihe siirryttäessä fossiilisista polttoaineista vedyn laajempaan käyttöön. Vedyn siirron haasteilta voitaisiin välttyä, jos metaania käytetään vedyn kantajana. Tällöin voitaisiin hyödyntää maakaasuverkostoa ja tuottaa vety sen käyttökohteessa TDM-menetelmällä.

Tulevaisuudessa kehitystyötä ja tutkimusta tarvitaan vielä saamaan TDM-menetelmä laboratorioista suuremman mittakaavan käyttöön. PtG-menetelmän vaikutuksia muihin ympäristöasioihin kuin ilmansaasteisiin, esimerkiksi veden ehtymiseen, on tehty vain vähän tutkimusta.

Työssä ei tehty elinkaaritarkastelua menetelmille tai energiankantajille. Esimerkiksi PtG-menetelmässä pyritään vähentämään CO₂-päästöjä synteettisen metaanin tuotannossa, mutta metaanin poltossa sitä kuitenkin pääsee ympäristöön. Lisäksi syntyviä päästöjä laitosten rakentamis- ja ylläpitovaiheessa, kuten esimerkiksi hiilidioksidin kuljetus metanointivaiheeseen, ei tarkasteltu tarkemmin. Myöskin muut sähköenergian varastointimenetelmät, kuten esimerkiksi akku tai adiabaattinen ilmanpuristus jäivät huomiotta. Nämä menetelmät sopivat paremmin pienemmän mittakaavan sähköenergian varastointiin. TDM-menetelmässä mahdollisesti käytettäviä katalyyttejä tai tuotetun hiilen laatua ei myöskään tarkasteltu työssä.

LÄHTEET

- [1] WORLD ENERGY OUTLOOK 2015 FACTSHEET, IEA, web page. Saatavilla (viitattu 03/22): http://www.iea.org/media/news/2015/press/151110_WEO_Factsheet_GlobalEnergyTrends.pdf.
- [2] Energia Strategia 2030, Euroopan komissio, web page. Saatavilla (viitattu 03/22): <http://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy/2030-energy-strategy>.
- [3] European Nuclear Society, Energy carrier, European Nuclear Society, web page. Saatavilla (viitattu 04/13): <http://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/e/energy-carrier.htm>.
- [4] M. Mäkelä, L. Soininen, S. Tuomola, J. Öistämö, **Tekniikan kaavasto**, 10. painos. Tammertekniikka/AMK-Kustannus oy, Tampere, 2010, 205 s.
- [5] L. Jörissen, Prospects of hydrogen as a future energy carrier, in: Fuel Cells in the Waste-to-Energy Chain: Distributed Generation Through Non-Conventional Fuels and Fuel Cells, Springer Science & Business Media, London, 2012, pp. 189-203.
- [6] P. Jumppanen, Vety energiantuotannossa, Rakenteiden Mekaniikka, Vol. 42, No. 4, 2009, s. 218-234.
- [7] J. Ihonen, H. Uusalo, J. Laurikko, Vety- ja polttokennoalan eteneminen meillä ja maailmalla, Suomen vetytiekartta, web page. Saatavilla (viitattu 3/14): https://www.tekes.fi/globalassets/global/ohjelmat-ja-palve-lut/ohjelmat/polttokennot/aineistot/ihonen_vety_ja_polttokennoalan_eteneminen_meilla_ja_maailmalla_suomen_vetytiekartta_oulu2012.pdf.
- [8] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, Renewable Energy, Vol. 85, 2016, pp. 1371-1390.
- [9] E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone, Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance, Journal of Energy Storage, Vol. 1, 2015, pp. 22-37.
- [10] Energiateollisuus ry, Maakaasu, Energiateollisuus, web page. Saatavilla (viitattu 04/12): <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/energialahteet/maakaasu>.
- [11] Maakaasu käiskirja Helmikuu 2014, Suomen maakaasuyhdistys ry, web page. Saatavilla (viitattu 03/30): http://www.kaasuyhdistys.fi/sites/default/files/kuvat/kirja/MaakaasuKasikirja_helmikuu_2014.pdf.
- [12] Gasum, Nesteytetty maakaasu LNG, Gasum, web page. Saatavilla (viitattu 04/14): <http://gasum.fi/Kaasutietoutta/Nesteytetty-maakaasu-LNG/>.

- [13] G. Gahleitner, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 5, 2013, pp. 2039-2061.
- [14] Gasum, Maakaasun siirto ja jakelu, Gasum, web page. Saatavilla (viitattu 04/14): <http://www.gasum.fi/Kaasutietoutta/Kaasuverkostot/Maakaasun-siirto-ja-jakelu/>.
- [15] Vattenfall, Maakaasu, Vattenfall, web page. Saatavilla (viitattu 04/14): <https://corporate.vattenfall.fi/toimintamme/liiketoiminnot/energiantuotanto/maakaasu/>.
- [16] AGA, AGA, web page. Saatavilla (viitattu 04/14): http://www.aga.fi/internet.lg.lg.fin/fi/images/AGA%20LNG%20Brochure%20FI634_169000.pdf.
- [17] M. Jentsch, T. Trost, M. Sterner, Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario, *Energy Procedia*, Vol. 46, 2014, pp. 254-261.
- [18] A. Ursua, L. M. Gandia, P. Sanchis, Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 100, No. 2, 2012, pp. 410-426.
- [19] T. Schaaf, J. Grünig, M.R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system, *Energy, Sustainability and Society*, Vol. 4, No. 1, 2014, .
- [20] Lehner, Markus, Tichler, Robert, Steinmüller, Horst, Koppe, Markus, Power-to-gas technology and business models, Springer International Publishing, Switzerland, 2014, 93p.
- [21] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, D. Stolten, Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, No. 12, 2015, pp. 4285-4294.
- [22] A. Abánades, E. Ruiz, E.M. Ferruelo, F. Hernández, A. Cabanillas, J.M. Martínez-Val, et al., Experimental analysis of direct thermal methane cracking, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 20, 2011, pp. 12877-12886.
- [23] J. Ivy, Summary of Electrolytic Hydrogen Production, NREL, Colorado, USA, 2004, 1-27 p. Saatavilla: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36734.pdf>.
- [24] G. Reiter, J. Lindorfer, Global warming potential of hydrogen and methane production from renewable electricity via power-to-gas technology, *International Journal of Life Cycle Assessment*, Vol. 20, No. 4, 2015, pp. 477-489.
- [25] J. Vandewalle, K. Bruninx, W. D'haeseleer, Effects of large-scale power to gas conversion on the power, gas and carbon sectors and their interactions, *Energy Conversion and Management*, Vol. 94, 2015, pp. 28.

- [26] M. Steinberg, Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 24, No. 8, 1999, pp. 771-777.
- [27] T. Keipi, V. Hankalin, J. Nummelin, R. Raiko, Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: Reduction of CO₂ emissions in natural gas combustion, *Energy Conversion and Management*, Vol. 110, 2016, pp. 1-12.
- [28] J. Rajamäki, Thermal decomposition and autothermal pyrolysis of methane : Master of Science Thesis, Tampere University of Technology, Tampere, 2014, 120 p.
- [29] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 3, 2010, pp. 1160-1190.
- [30] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling, Review of methane catalytic cracking for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 4, 2011, pp. 2904-2935.
- [31] N.Z. Muradov, T.N. Veziroğlu, From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 3, 2005, pp. 225-237.
- [32] A. Abánades, C. Rubbia, D. Salmieri, Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking, *Energy*, Vol. 46, No. 1, 2012, pp. 359-363.
- [33] A. Abánades, C. Rubbia, D. Salmieri, Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 20, 2013, pp. 8491-8496.
- [34] M. Melaina W, A. Antonia, M. Penev, Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues, NREL, Colorado, USA, 2013, 1-66 p. Saatavilla: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f11/blending_h2_nat_gas_pipeline.pdf.
- [35] J.O. Bockris, Hydrogen economy in the future, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 24, No. 1, 1999, pp. 1-15.