

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
School of Energy Systems  
Energiatekniikka  
BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

## **Biologinen metanointi ja kaasufermentaatio energian varastoinnissa**

Työn tarkastaja: Eero Inkeri  
Työn ohjaaja: Eero Inkeri  
Lappeenranta 31.03.2021  
Minttu Väärälä

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikka

Minttu Väärälä

### **Biologinen metanointi ja kaasufermentaatio energian varastoinnissa**

Kandidaatin työ 2021

Tarkastaja: Nuorempi tutkija Eero Inkeri

Ohjaaja: Nuorempi tutkija Eero Inkeri

39 sivua, 1 taulukko ja 8 kuvaa.

Hakusanat: biologinen metanointi, kaasufermentaatio, metanogeeni, asetogeeni, energiavarasto

Tässä kandidaatintyössä käsitellään metaanin tuottamista biologisella metanoinnilla ja etanolin tuottamista kaasufermentaatiolla. Työn lähdeaineistona käytettiin useita alan lehtiarikkeleita ja tutkielmia.

Työn tavoitteena on antaa hyvä yleiskuva biologisesta metanointiprosessista ja kaasufermentaatiosta, niiden nykytilanteesta ja hieman niiden kustannusarvioista. Lisäksi työssä kuvaillaan yleisimpiä bioreaktoreita, käsitellään prosessien tarvitseman vedyn tuottamista veden elektrolyysillä ja hiilidioksidin talteenottoa eri hiilidioksidilähteistä.

Biologinen metanointi ja kaasufermentaatio prosessien haasteiksi osoittautui kaasujen matala liukoisuus nestefaasiin, mikä hidastaa prosesseja. Bioreaktorin tyyppi ei vaikuttanut laboratorionkokoalueen reaktoreiden tuottomääriin merkittävästi, mutta synteesikaasujen konversioasteiden havaittiin laskevan tuottomäärän kasvaessa. Kaasufermentaation ja biologisen metanoinnin kustannuksia ei ole vielä pystytty arvioimaan kuin mallinnusohjelmien avulla laadittujen prosessien pohjalta, ja arvioidut tuotetun etanolin ja metaanin hinnat ovat selvästi korkeampia kuin perinteisen etanolin ja metaanin.

# SISÄLLYS

## TIIVISTELMÄ

## SISÄLLYSLUETTELO

## LYHENNELUETTELO

1	JOHDANTO .....	6
2	NYKYTILANNE .....	8
2.1	Biologinen metanointi .....	9
2.2	Kaasuferrmentaatio .....	9
3	VEDEN ELEKTROLYYSI .....	11
4	HIILIDIOKSIDIN KERÄÄMINEN .....	13
5	REAKTORITYYPPEJÄ .....	15
5.1	Sekoitus säiliöreaktori .....	15
5.2	Triplekerrosreaktori .....	16
5.3	Kiintopetireaktori .....	17
5.4	Leijukerrosreaktori .....	17
5.5	Kuplakoloni reaktori .....	18
5.6	Onttokuitukalvoreaktori .....	19
6	METAANI .....	20
6.1	Reaktoreiden tuotto .....	21
7	ETANOLI .....	24
7.1	Reaktoreiden tuotto .....	26
8	KUSTANNUKSET .....	28
8.1	Veden elektrolyysi .....	28
8.2	Hiilidioksidi .....	28
8.3	Metaani .....	29
8.4	Etanoli .....	29
8.5	Hintavertailu .....	30
9	YHTEENVETO .....	32

## LYHENNELUETTELO

### Lyhenteet

10-Formyl-THF	10-formyltetrahydrofolaatti
acetyl-CoA	asetyylikoentsyymi-A
AEL	alkalielektrolyysi
ATP	Adenosiinitrifosfaatti
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	etanoli
CAPEX	investointikustannukset
CCS	hiilidioksidin talteenotto
CH <sub>3</sub> COOH	asettaatti
CH <sub>4</sub>	metaani
CO	hiilimonoksidi
CO <sub>2</sub>	hiilidioksidi
CODH	hiilimonoksidi dehydrogenaasi
CoFeSP	korrinoidi-rauta-sinkki-proteiiniin
EU	Euroopan Unioni
H <sub>2</sub>	vety
H <sub>2</sub> S	rikkivety
HCN	vetysyanidi
HCOO <sup>-</sup>	formiaatti-ioni
O <sub>2</sub>	happi
OH <sup>-</sup>	hydroksidi-ioni
OPEX	operatiiviset kustannukset
PEM	Polymeeri elektrolyysi
PtG	Power-to-Gas
SOEC	höryelektrolyysi
STR	sekoitussäiliöreaktori
WL-reitti	Wood-Ljungdahl -reitti

## 1 JOHDANTO

Halpenevan teknologian ja Euroopan Unionin ilmastotavoitteiden myötä uusituvan energian tuotannon määrä on kasvanut voimakkaasti viimevuosina, ja EU:n tavoitteena onkin tuottaa 32% energiastaan uusiutuvilla lähteillä vuoteen 2030 mennessä (Publications Office of the European Union 2019). Sähkömarkkinoilla törmättiin sähkön negatiiviseen markkinahintaan ensimmäisen kerran talvella 2020. Sähkön alhaiseen, tai jopa negatiiviseen, hintaan vaikutti voimakkaasti leuto talvi, suuret vesivarastot ja runsas tuulivoiman tuotanto. (Fingrid 2020). Lisäksi kesäisin aurinkoisella säällä suuri aurinkovoiman tuotantokapasiteetti lisää sähkön tuotantopiikkejä. Uusituvan sähkön tuotannon määrän lisääntyessä tulevaisuudessa voidaan olettaa myös sähkön tuotannon vaihtelevuuden ja sähköverkon epävakauden lisääntyvän (Götz et al. 2016, 1371).

Vaikka uusiutuvien energioiden ylituotanto on mahdollista, silti on myös tapauksia, joissa tuotantoa on vähemmän kuin kulutusta. Yli- ja alituotanto aiheuttaa sähköverkossa taajuuden vaihtelua, jonka tasaamisessa auttavat energiavarastot. Ylituotannon aikaan sähkö voidaan varastoida energiavarastoihin ja alituotannon aikaan varastoitua sähkö voidaan käyttää. Energiavaraston tyyppi asettaa rajoitteita energian varastointiajalle ja käyttökohteelle. Elektrokemialliset akut, mekaaniset varastot ja lämpöakut toimivat hetkellisinä varastoina, mutta ne eivät kuitenkaan pysty pidempiaikaiseen varastointiin. Kemiallisilla varastoilla, kuten biopolttoaineilla, synteettisillä kaasuilla ja etanolilla, on pidempi säilöntäaika. (Bailera. 2020, 13-14.) Veden potentiaalista energiaa voidaan varastoida patoaltaisiin pitkäksikin ajaksi, mutta kuitenkin vesivarastojen kapasiteetti on rajallinen ja maantieteellisesti keskitynyt lähinnä Norjaan ja Turkkiin. Metaanin olemassa oleviin varastoihin pystytään varastoimaan enemmän energiaa kuin vesivarastoihin, sillä esimerkiksi vuonna 2017 Euroopassa olemassa oleviin maanalaisiin kaasuvarastoihin varastointiin 900 TWh ja 70 TWh vesivarastoihin. (Schulze et al. 2017, 11.)

Power-to-Gas (PtG) teknologia mahdollistaa sähkön varastoimisen kemialliseen muotoon kaasumaisiksi polttoaineiksi. Sähköllä voidaan tuottaa vedestä vetyä ja kaapata hiilidioksidia eri prosesseista ja tuottaa niistä muun muassa metaania. Sähköenergian muuttaminen polttoaineen kemialliseksi energiaksi yhdistää sähköverkon sekä kaasuverkkoon ja mahdollistaa energian pitkäaikaisen varastoinnin. (Götz, M. et al. 2016, 1371.) Polttoaineet pystytään

pitämään tasalaatuisina, niitä voidaan hyödyntää suuritehoisissa prosesseissa niiden suuren energiasisällön vuoksi sekä ne soveltuvat pitkän aikavälin varastointiin, sillä varastoitu energiamäärä ei vähene nopeasti toisin kuin mekaanisissa energiavarastoissa tai akuissa. Lisäksi valmistusprosessissa paljon sähköä käyttävien polttoaineiden tuotanto ja varastointi voidaan toteuttaa vähäisen sähkön kysynnän aikana, jolloin sähkön hinta on alhainen, ja tuotantokustannukset ovat matalammat. Käyttämällä tuotettu kaasu sähköntuotannossa suuren sähkön kysynnän ja korkean hinnan aikaan, voidaan saavuttaa sekä taloudellista hyötyä sekä tasoittaa sähkön kulutuksen vaihtelua. Tuotettua polttoainetta voidaan käyttää sähköverkon taajuuden kontrollointiin sekä tuotannon takaamiseen, jolloin sähkön tuotannon ja käytön ennustaminen on varmempaa. (Bailera 2020, 14-17.)

Työssä käsitellään metaanin ja etanolin valmistusta biologisilla prosesseilla eli biologisella metanoinnilla ja kaasufermentaatiolla. Tämän työn tavoitteena antaa yleiskatsaus ja koota tietoa näistä prosesseista eri tieteellisistä lehtiartikkeleista ja tutkimuksista. Työssä käydään läpi yleisesti biologisen metanoinnin ja kaasufermentaation kemiallisia prosesseja, niiden nykytilannetta ja kehitysnäkymiä. Yleisimpiä prosesseissa käytettäviä erilaisia bioreaktori-tyyppejä kuvaillaan työssä sekä niiden metaanin ja etanolin tuotantomääriä vertaillaan eri tutkimusten pohjalta. Myös prosessien taloudellista puolta tarkastellaan hieman työn loppupuolella.

## 2 NYKYTILANNE

Maakaasun tukku- ja vähittäismarkkinat avautuivat vuoden 2020 alussa, mikä mahdollistaa yksittäisten tuottajien maakaasun myymisen entistä helpommin kaasuverkkoon (Gasgrid 2020b). Maakaasu on pääosin metaania, joten synteesikaasuista valmistettu metaani tai bio-metaani sopivat verkkoon syötettäviksi (Gasgrid 2020a). Suomessa maakaasuverkko on rajoittunut eteläiseen Suomeen, mutta esimerkiksi henkilöautojen tankkauspisteitä pyritään rakentamaan erityisesti kasvukeskusten läheisyyteen (Gasum 2020). Vaikka Pohjoismaissa maakaasuverkko ei yllä kaikkialle, muualla Euroopassa maakaasuverkko on laajasti rakennettu. Liikennekäytön lisäksi metaania voidaan käyttää voimalaitoksissa sähkön tuotantoon tai kotitalouksien lämmitykseen.

Suurimpia etanolin tuottajia ja käyttäjiä liikenteessä ovat Yhdysvallat ja Brasilia, missä suuri osa henkilöautoista pystyy käyttämään etanolia polttoaineena. Flexfuel-autot pystyvät käyttämään polttoaineenaan sekä etanolia että bensiiniä ja niiden sekoitusta. Kuitenkin Euroopassa flexfuel-autojen kehitys on lopetettu ja niitä ei ole enää saatavilla, joten etanolia tuskin tullaan käyttämään siellä samassa mittakaavassa kuin Brasiliassa. Suomessa on kuitenkin myynnissä 85 % etanolia ja 15 % bensiiniä sisältävää korkeaseosetanolia, jota voi hyödyntää flexfuel-autoissa. (Motiva 2020a.) Lisäksi biovelvotteiden täyttämiseksi kaikkiin Suomessa markkinoilla olevaan bensiiniin lisätään hieman etanolia tai muuta biokomponenttiä: kaikkiin bensiiniautoihin sopivaan 98 E5 -bensiniin on lisätty enintään 5 % ja 95 E10 -bensiniin enimmillään 10 % etanolia (Motiva 2020b).

Työssä kuvailtavissa valmistusprosesseissa käytetään raaka-aineina vetyä ( $H_2$ ), hiilidioksidia ( $CO_2$ ) tai hiilimonoksidia (CO). Erityisesti hiilidioksidia ja -monoksidia esiintyy yleisesti teollisuuden savukaasuissa, joista niitä voidaan ottaa talteen ja pienentää teollisuuden hiilijalanjälkeä (Molitor et al. 2016, 386).

Veden muuttamisessa vedyksi ja hapeksi käytettävää elektrolyysillä teknologiaa on pystytty jo kaupallistamaan (Liew et al. 2016, 3). Esimerkiksi Siemens valmistaa Silyzer-sarjan polymeeri elektrolyysilaitteistoja, joilla voidaan tuottaa teollisuuden käyttöön vetyä hyvällä hyötysuhteella (Siemens Energy 2020). Lisäksi on rakennettu vain vedyn tuotantoon suunniteltuja laitoksia, joista yksi on Fukushima Hydrogen Energy Research Field, joka oli valmistumishetkellään, maaliskuussa 2020, maailman suurin (NEDO 2020).

## 2.1 Biologinen metanointi

Biologiset metanointi laitokset ovat vasta teollisuuden pilottiluokan hankkeita, mutta metanointiin käytettävistä reaktoreista on tehty useita tieteellisiä tutkimuksia (Thema et al. 2019, 1). Myös muutamia pienen kokoluokan laitoksia on rakennettu eri kehitysprojektien yhteydessä. Suuren kokoluokan biologisen metanoinnin laitokset ovat kehittyvää teknologiaa, ja on mahdollista, että laitokset toteutetaan teollisuusmittakaavassa tulevaisuudessa yleensä biokaasulaitoksen yhteydessä.

Esimerkkinä projektiluonteisista hankkeista on kansainvälisen energiajärjestön (IEA) biokaasuhankkeisiin kuuluva Saksan Allendorfissa sijaitseva demonstraatiolaitos, jossa biokaasun laatua parannetaan biologisen metanoinnin avulla. Laitos pystyy käsittelemään 30 m<sup>3</sup> raakaa biokaasua tunnissa ja tuottamaan 98 % puhdasta metaania. Tuotettu metaani voidaan myydä liikenteen käyttöön, mutta laitos toimii myös Saksan tasesähkömarkkinoilla. (IEA Bioenergy. 2018.)

Osana EU:n POWERSTEP-projektia, Electrochaea.dk:n BioCat kaksivuotisen hankkeen tarkoituksena oli suunnitella ja rakentaa 1 MW:n tehoinen koelaitos. Myös tämän laitoksen tarkoituksena oli tuottaa biokaasusta metaania vedyn avulla. Tuona aikana laitos tuotti 15 000 Nm<sup>3</sup> metaania yli 90 % puhtausasteella ja 85 000 kWh lämpöä. Laitos suunniteltiin käsittelemään 50 Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/h ja sillä suoritettiin myös kaksi testiajoa, jossa valmistettiin metaania puhtaasta hiilidioksidista ja vedystä biokaasun sijaan. (Lardon et al. 2018, 10-14.)

## 2.2 Kaasufermentaatio

Biologiseen metanointiin verrattuna kaasufermentaatioissa käytetty teknologia on kehittyneempää ja pieniä teollisuuskokoluokan laitoksia on pystytty jo rakentamaan. Etanolin asemaa tulevaisuudessa kuitenkin heikentää sen matala lämpöarvo ja veteen sekoittuvuus. Etanoli sopii huonosti nykyiseen polttoaine infrastruktuuriin, joten myös sen kehittyminen vaikuttaa etanolin asemaan. Kuitenkin kaasufermentaatioissa käytettävää teknologiaa voidaan käyttää myös esimerkiksi butanolin tai heksanolin tuotannossa. (Devarapalli, M. & Atiyeh, H. 2015, 276.)



LanzaTech on yksi maailman johtavista yrityksistä kaasufermentaatio teknologiassa. Se on rakentanut onnistuneesti useita kaasufermentaatiolaitoksia yhteistyössä kiinalaisten teräsyhtiöiden kanssa. (Liew et al. 2016, 7.) LanzaTech ja maailman suurin teräksen tuottaja ArcelorMittal rakensivat teollisuusluokan etanolia tuottavan kaasufermentaatiolaitoksen, joka hyödyntää teräksen valmistuksessa syntyviä savukaasuja. ArcelorMittalin laitos sijaitsee Ghentissä, Belgiassa, ja valmistuttuaan sen on suunniteltu tuottavan 80 000 litraa etanolia vuodessa. (ArcelorMittal.) Hyödyntämällä laitoksella käytettyä teknologiaa myös muualla Euroopassa, on arvioitu olevan mahdollista tuottaa 380 miljoonaa litraa etanolia vuodessa (Molitor 2016, 395).

Muita kaasufermentaatioteknologiaa kehittäviä yrityksiä ovat INEOS Bio, ja Synata Bio (aiemmin Coskata) (Devarapalli, M. & Atiyeh, H. 2015, 276). Vuonna 2011 INEOS Bio avasi Yhdysvaltain Floridaan lignoselluloosaa ja kotitalousjätettä käsittelevän kaupallisen demonstraatiolaitoksen, joka pystyi tuottamaan 6 MW sähköä ja noin 8 miljoonaa gallonia etanolia vuodessa. Tuotantolaitoksella oli kuitenkin ongelmia prosessikaasun puhtauden kanssa. Yritys päätyi myymään kaiken etanolin tuotantonsa 2016. (Voegele 2016.)

### 3 VEDEN ELEKTROLYYSI

Suurin osa kaasufermentaatio ja metanointi prosesseissa käytetystä sähköstä kuluu veden elektrolyysiin, jossa vesi muuntuu vedyksi ja hapeksi. Teollisessa tuotannossa käytettyjä elektrolyysiteknologioita ovat alkalielektrolyysi (AEL), polymeeri elektrolyysi (PEM) ja höyryelektrolyysi (SOEC), joista AEL ja PEM käytetään kaupallisessa tuotannossa ja SOEC on käytetty laboratorio- ja pilot-mittakaavassa. (Götz et al. 2016, 1372–1373.)

AEL:ssä on kaksi kalvolla toisistaan erotettua elektrodia, jotka ovat upotettuina nestemäinen alkaliliuokseen, joka toimii elektrolyytinä. Sähkövirta aiheuttaa veden pelkistymisen katodilla, jolloin muodostuu vetyä ja hydroksidi-ioneja reaktioyhtälön (1) mukaisesti. Hydroksidi-ionit kulkevat kalvon läpi anodille ja yhdistyvät sen pinnalla muodostaen happea reaktioyhtälön (2) mukaisesti.



AEL:lle hyötysuhde on tyypillisesti 47–82 % ja toimintapaineet voivat vaihdella jopa välillä 1–448 bar, mutta tyypillisesti maksimipaine on noin 25 - 30 bar (Ursua et al. 2012, 416-418). Verrattuna ilmakehän paineessa toimivaan prosessiin, paineistettu elektrolyysilaitteisto tuottaa epäpuhtaampaa kaasua ja sillä on matalampi hyötysuhde, mutta sopivissa käyttökohteissa ylimääräistä energiaa ei tarvitse käyttää kaasun paineistamiseen (Götz et al. 2016, 1372).

PEM elektrolyysissä elektrolyytinä toimii ohut polymeerikalvo ja molemmat elektrodit ovat tyypillisesti jalometallia. Polymeerikalvon sulfonihappo ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) ryhmät toimivat johteena protoneille. Reaktioyhtälön (3) mukaisesti, vesi hapettuu anodilla tuottaen samalla happea, elektroneita ja protoneita, jotka kulkevat kalvon läpi katodille, jossa ne pelkistyvät tuottaen vetyä reaktioyhtälön (4) mukaisesti.



PEM-laitteiden hyötysuhteet ovat tyypillisesti 48–65 %, ja jotkut mallit voivat saavuttaa jopa 85 bar paineen. (Ursua et al. 2012, 418–419.) PEM:n hyötyihin kuuluu nopea käynnistys ja tuotannon joustavuus (Götz et al. 2016, 1373). Kuitenkin AEL:ään verrattuna PEM:llä on pienempi tuotantokapasiteetti, lyhyempi elinikä sekä korkeammat investointikustannukset jalometalli elektrodista ja polymeerikalvosta johtuen (Ursua et al. 2012, 419; Götz et al. 2016, 1373).

SOEC-teknologia hyödyntää korkeita lämpötiloja (600–900 °C) korkeiden hyötysuhteiden saavuttamiseksi. Osa käytetystä energiasta voidaan tuoda prosessiin lämpönä. (Ursua et al. 2012, 420.) Korkea lämpötila madaltaa kennojännitettä, mikä vähentää tehohäviöitä ja sähkön kulutusta (Götz et al. 2016, 1373). Teknologian haasteita ovat korkean lämpötilan aiheuttama materiaalien nopea haurastuminen ja pitkäaikaiskäytön stabiilius. Lisäksi tuotettu kaasu on vedyn ja vesihöyryn seos, joka vaatii kaasun erottelua ja nostaa pääoma-kustannuksia. SOEC ei pysty toimimaan vakaasti tehonlähteen ollessa vaihteleva ja epäsäännöllinen. (Ursua et al. 2012, 420–421; Götz et al. 2016, 1373.)

## 4 HIILIDIOKSIDIN KERÄÄMINEN

Niin biologisessa metanoinnissa kuin synteetikaasujen fermentaatioissa voidaan käyttää raaka-aineina maatalouden ylijäämää, kotitalousjätteitä, biomassaa tai hiiltä, jota kaasutetaan synteetikaasuiksi. Myös teollisuuden, kuten sementti – ja terästeollisuuden, savukaasujen käyttö on yleistynyt. Kaasuista pitää poistaa prosessille haitallisia aineita ja hiilimonoksidi, hiilidioksidi sekä vety erotellaan prosessien käyttöön. (Devarapalli, M. & Atiyeh, H. 2015, 271–272.)

Biomassasta mädätyksessä syntyneen biokaasun koostuu pääosin metaanista ja hiilidioksidista. Hiilidioksidi on käytännössä mädätysprosessin jätettä, jota voidaan hyödyntää prosessin tehostamiseksi, tosin mahdollinen erotteluprosessi vaatii lisäenergiaa ja lisää kustannuksia. Myös etanolin fermentaatioissa syntyneitä hiilidioksidia voidaan kierrättää ja käyttää uudestaan sekä etanolin ja metaanin valmistuksessa. (Schiebahn et al. 2015, 4288.)

Kaasutuksessa hiilipitoiset materiaalit, kuten puu tai hiili, reagoivat vesihöyryn ja ilman kanssa korkeassa lämpötilassa ja paineessa (600–1000 °C, yli 30 bar). Kaasutettavasta materiaalista ja prosessin olosuhteista riippuen synteetikaasuja muodostuu eri suhteissa. Prosessi pystyy ylläpitämään itseään, mutta alussa tarvitaan vähän energiaa, jotta saavutettaisiin tarvittava lämpötila ja paine. Ylijäämälämpö voidaan käyttää vesihöyryn valmistukseen tai sähköntuotantoon. (Liew et al. 2016, 8.)

Elektrolyysilaitteiston hyödyntämisellä kaasutusprosessin yhteydessä voidaan parantaa prosessin kokonaishyötysuhdetta ja hyödyntää hiiltä paremmin. Elektrolyysissä syntyneitä happea voidaan hyödyntää kaasutuksessa ja kaasutusprosessissa tapahtuva vesikaasun siirtoreaktio voidaan välttää lisäämällä prosessiin elektrolyysilaitteiston tuottamaa vetyä. (Götz et al. 2016, 1382.)

Tavoiteltujen pääkaasujen CO, H<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub>:n lisäksi kaasutuksessa muodostuu epäpuhtauksia, kuten hiukkasia, rikkiyhdisteitä, halogeeneja ja joitain typpiyhdisteitä (Liew et al. 2016, 8). Myös teollisuuden savukaasuja pitää usein käsitellä ennen käyttöä, sillä terva voi liata laitteiston ja rikkivety (H<sub>2</sub>S) sekä vetysyanidi (HCN) voivat rajoittaa prosessissa tarvittavien entsyymien aktiivisuutta ja rajoittaa solujen kasvua (Devarapalli, M. & Atiyeh, H. 2015, 271–272). Biologiset prosessit sietävät kemiallisia prosesseja paremmin epäpuhtauksia, mutta

silti epäpuhtauksilla on vaikutusta prosessiin. On tärkeää tuntea nämä vaikutukset ja niiden laajuudet, jotta kaasun puhdistusprosessi osataan suunnitella kustannustehokkaasti. Partikkeleita voidaan poistaa kaasusta sykloneilla ja suodattimilla ja tervaa voidaan poistaa jäähdyttämällä kuumat synteetikaasut nopeasti. (Liew et al. 2016, 8.) Kaasujen puhdistuksessa voidaan hyödyntää myös bioreaktorissa syntynyttä lämpöä ja elektrolyysilaitteistossa syntynyttä happea (Götz et al. 2016, 1382).

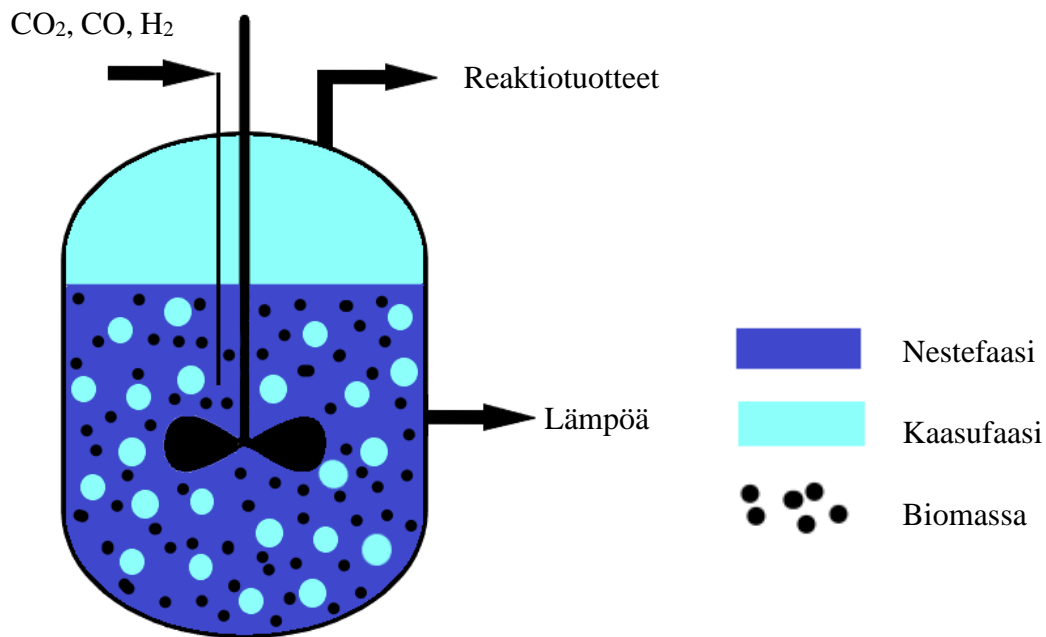
Hiilidioksidin erottelu prosessi savukaasuista käyttää samaa teknologiaa kuin hiilidioksidin talteenotossa ja varastoinnissa käytetään (CCS, Carbon Capture and Storage). Hiilidioksidia voidaan erottaa savukaasuista muun muassa kemiallisella ja fysikaalisella absorptiolla, adsorptiolla, kalvosuodatuksella sekä kryogeenisellä erotuksella. (Schiebahn et al. 2015, 4288–4289.)

## 5 REAKTORITYYPPEJÄ

Bioreaktorit tuottavat kontrolloitavan ympäristön mikro-organismien solujen kasvamiseen, lähtöaineiden muuttamiseen lopputuotteiksi, reaktion tehostamiseen sekä kustannusten minimoimiseen. Sopivan reaktorin pitäisi pystyä kaasun tuotantoon aiheuttamatta häiriötä mikro-organismien metabolisessa aktiivisuudessa, pitää biokatalysaattori toiminnassa, säädellä kaasujen konsentraatioita, vähentää operointi ja ylläpito kustannuksia, lisäksi reaktorin kokoluokan pitäisi olla helposti muutettavissa. (Devarapalli et al. 2015, 275–276.) Reaktoreiden rakenne, sekoitus, kaasun koostumus ja syöttönopeus, happamuus, lämpötila, kaasun paine, ravinteet sekä vaahtoutuminen reaktorissa vaikuttavat halutun aineen tuottoon (Liew et al. 2016, 9). Suurinta osaa käsiteltävistä reaktoreista pystytään käyttämään sekä kaasufermentaatioissa että biologisessa metanoinnissa, ja lisäksi niillä on myös monia muita käyttökohteita kemian alalla.

### 5.1 Sekoitussäiliöreaktori

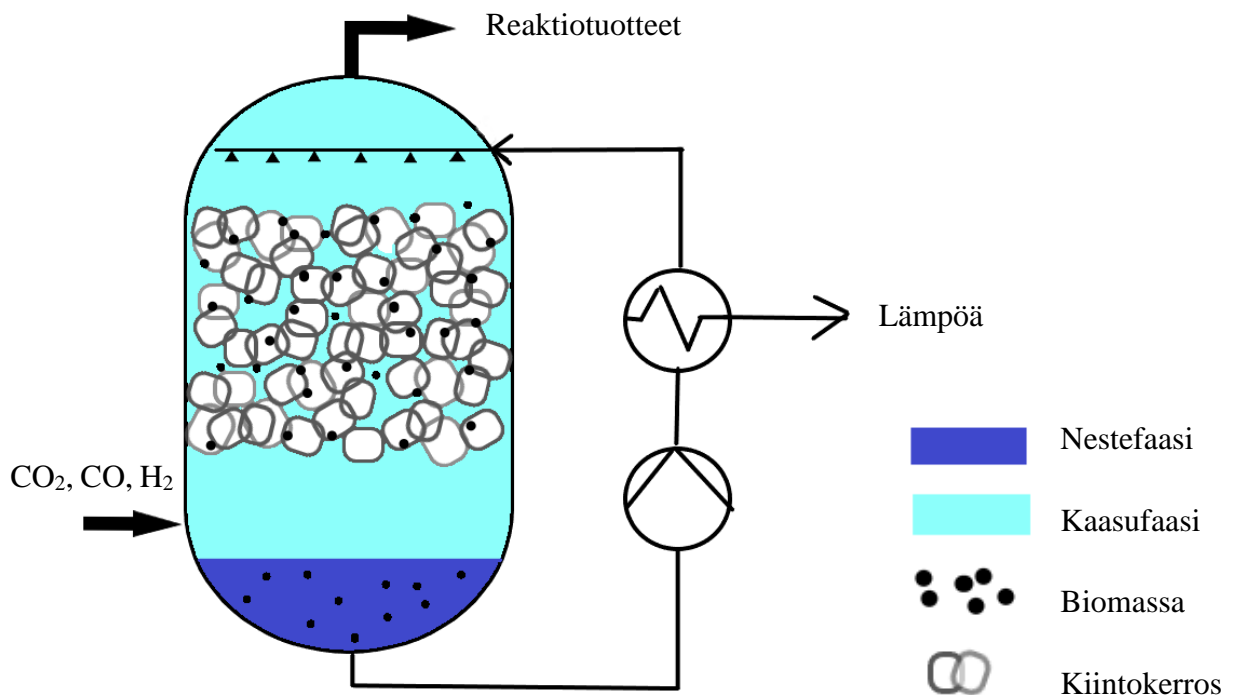
Nimensä mukaan sekoitussäiliöreaktoria sekoitetaan jatkuvasti. Bioreaktoreiden haasteena on ollut vedyn sekoittaminen ja liuottaminen nesteeseen, ja sekoituksella saatu diffuusio on osoittautunut tehokkaimmaksi ratkaisuksi. Sekoituksen tarkoituksena on pienentää kaasukuplien kokoa, nopeuttaa diffundoitumista ja muodostaa homogeeninen seos. (Rusmanis et al. 2019, 614.) Kuitenkin sekoittimen pyörittäminen vie huomattavan osan sähkönkulutuksesta (Götz et al. 2016, 1381). Kuvassa 1 on esitettyä havainnekuva sekoitussäiliöreaktorista.



**Kuva 1.** Sekoitussäiliöreaktori (mukaillen Thema et al. 2019).

## 5.2 Triklekerrosreaktori

Triklekerrosreaktori on tyypiltään monifaasinen kiintopetireaktori, jossa neste valuu katalyytin yli filminä tai pienenä purona (Kantarci et al. 2005, 2264; Ranade et al. 2019, 29). Ohut filmikerros on kontaktissa kaasufaasin kanssa, mikä parantaa aineensirtoa kaasufaasista nestefaasiin (Devarapalli et al. 2017, 1). Kaasu voidaan syöttää reaktoriin joko ylä- tai alapuolelta, riippuen reaktorin tyypistä. Reaktorin toimintaan vaikuttavat muun muassa katalyytin rakenne ja koko, virtauksen tasaisuus, lämmön jakautuminen reaktorissa, lämmönsiirto partikkeleiden välillä, aineensirron määrä sekä reaktiokinetiikka. (Ranade et al. 2019, 77–79.) Pylväsmäiset reaktorit, kuten triklekerrosreaktori, ei tarvitse mekaanista sekoittamista, joten niiden tehontarve on sekoitettavien reaktoreiden tehontarvetta matalampi (Bredwell et al. 1999, 836). Kierrättämällä reagoimattomia kaasuja voidaan säädellä reaktorin lämpötilaa ja siten vaikuttaa kaasujen konversioasteisiin. Reaktoreiden tuottomäärää voidaan lisätä laittamalla useampi reaktori rinnan tai sarjaan. (Ranade et al. 2019, 8.) Kuvassa 2 on esitettyä havainnekuva triklekerrosreaktorista.



**Kuva 2.** Triklekerrosreaktori (mukaillen Thema et al. 2019).

### 5.3 Kiintopetireaktori

Kiintopetireaktoria käytetään biologisessa metanoinnissa. Biomassan solut immobilisoidaan makrohuokoiseen alustaan tai kiinnittää huokoiseen geeliin tai hydrogeeliin, jolloin neste ja kaasu virtaavat reaktorin läpi liikuttamatta katalysaattorina toimivia mikro-organismeja (Pörtner & Faschian 2019, 1–2). Reaktorin haasteena on lämpötilan hallinta, sillä eksoterminen reaktio voi nostaa lämpötilaa liian paljon (Götz et al. 2016, 5).

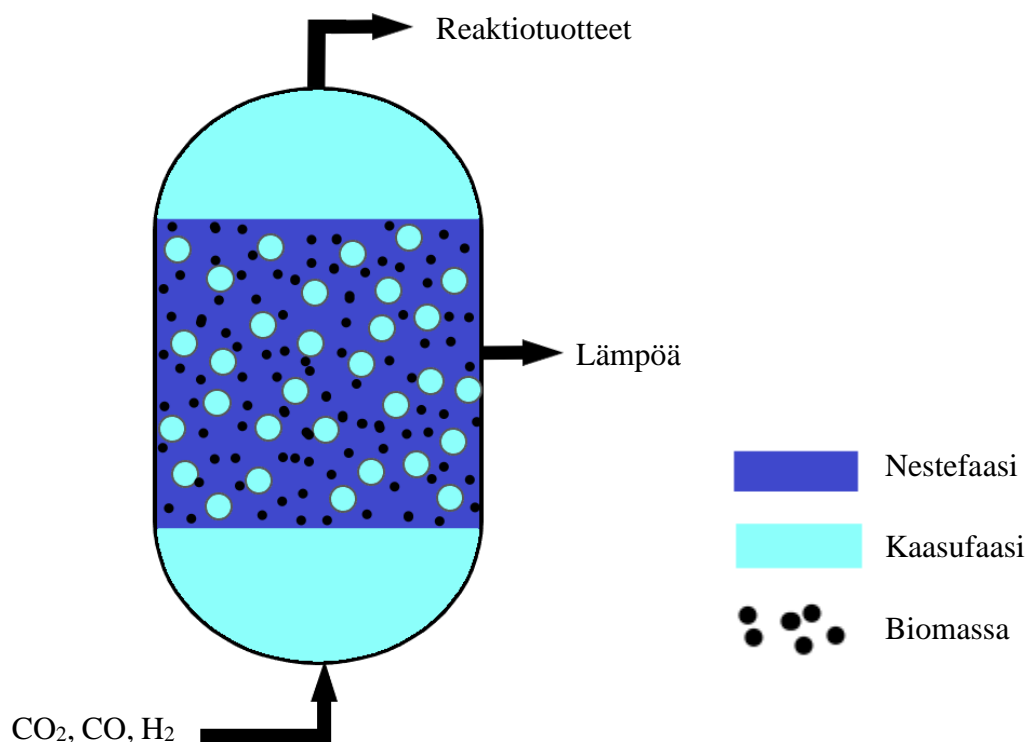
### 5.4 Leijukerrosreaktori

Leijukerrosreaktoria on monifaasinen reaktori, jota käytetään metaanin valmistuksessa (Kantarci et al. 2005, 2264). Pieniä katalyyttipartikkeleita leijutetaan kaasumaisilla lähtöaineilla, mikä sekoittaa katalyytin hyvin kaasuun. Tällöin myös lämmönsiirto reaktorista on tehokkaampaa ja reaktorin rakenteesta saadaan yksinkertaisempi. Kuitenkin reaktorin haittapuoliin kuuluu katalyytin rikkoutuminen ja kuplittamisesta johtuva epätäydellinen kaasujen konversio. (Götz et al. 2016, 5.)



## 5.5 Kuplakolonne reaktori

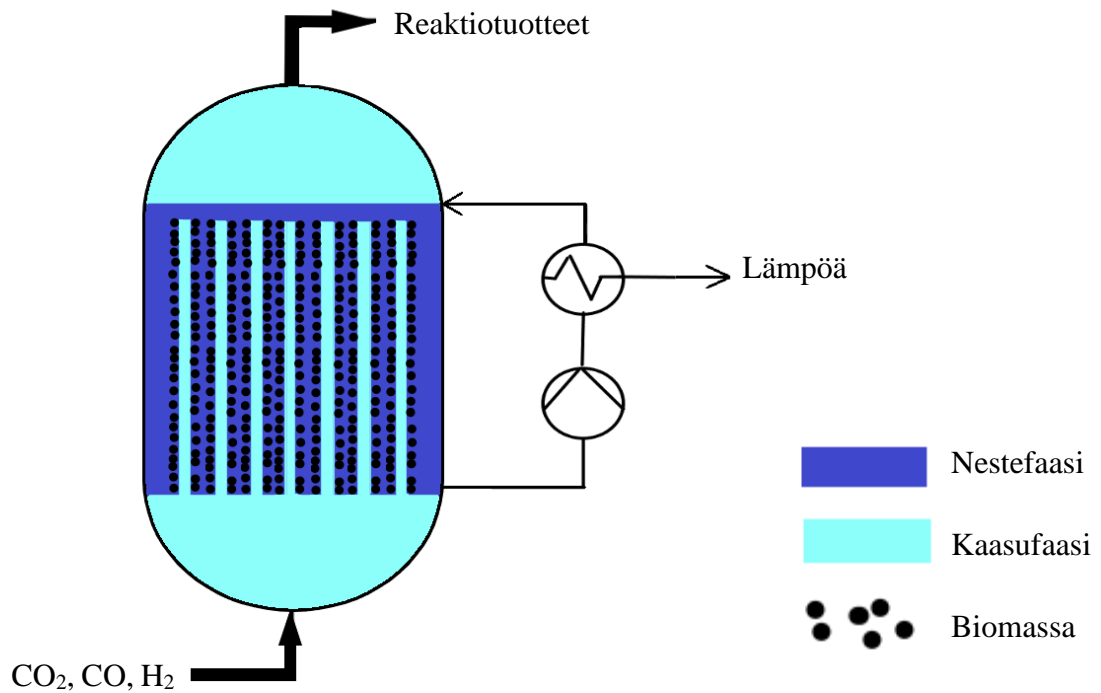
Kuplakolonne reaktorit kuuluvat monifaasisien reaktoreiden luokkaan (Kantarci et al. 2005, 2264). Kuplakolonne reaktorissa on isotermitet olosuhteet ja sillä on hyvät lämmönsiirto-ominaisuudet, mikä tarkoittaa korkeita lämmön- ja aineensiirtokertoimia. Lisäksi katalyyttiä on helppo sekä lisätä ja poistaa reaktorista (Prakash et al. 2001, 155). Reaktori on kompakti ja siinä on vain vähän liikkuvia osia, mikä vähentää huoltokustannuksia. Kuitenkin hyvän reaktorin suunnittelu ja koon kasvattaminen vaatii ymmärrystä monifaasisen virtauksen käyttäytymisestä ja vaikutuksesta reaktioihin. Kuplakolonnissa käytetään pääasiassa kahta tilaa: jatkuvan syötön ja puolijatkuvan syötön tila. Jatkuvan syötön tilassa kaasu ja liete virtaavat samanaikaisesti kolonnissa ylöspäin ja kolonnista poistuva liete kierrätetään takaisin syöttötankkiin. Lietteen nopeus pidetään kaasun nopeutta pienempänä. Puolijatkuvalla syötöllä liete pysyy paikallaan, jolloin reaktorin läpi ei virtaa nestettä ja kaasua kuplitetaan ylöspäin. (Kantarci et al. 2005, 2265.) Kuvassa 3 on esitettyä havainnekuva kuplakolonnireaktorista.



**Kuva 3.** Kuplakolonne reaktori (mukaillen Thema et al. 2019).

## 5.6 Onttokuitukalvoreaktori

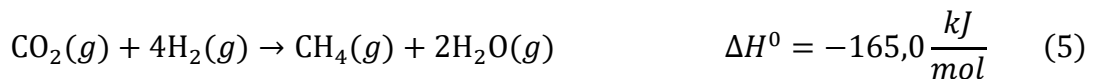
Onttokuitukalvoreaktorissa kaasumainen lähtöaine virtaa onton ontelokuitukalvon läpi, joka erottaa kaasun reaktorin nesteestä. Kaasu diffundoituu ympäröivään nesteeseen mikrohuokoisen kalvon läpi muodostamatta kuplia. Reaktorissa voidaan käyttää joko hydrofiilisiä tai hydrofobisia kalvoja. Hydrofiiliset kalvot kostutetaan ennen prosessia, jotta prosessiin ei pääse kaasukuplia. Kaasun virtaamaa rajoittaa kuitukalvon huokoisuus ja pieni pinta-ala. Reaktorityyppi on kompakti ja sillä voidaan tuottaa erittäin puhdasta kaasua. Kalvojen päälle voi muodostua biomassakerros, mikä johtaa kalvojen likaantumiseen ja vähentää prosessin tehokkuutta. Lisäksi reaktorin pääoma- ja käyttökustannukset ovat korkeat. (Rusmanis et al. 2019, 623.) Kuvassa 4 on esitettyä havainnekuva onttokuitukalvoreaktorista.



**Kuva 4.** Onttokuitureaktori (mukaillen Thema et al. 2019).

## 6 METAANI

Metaania voidaan valmistaa hiilidioksidista ja vedystä termokemiallisesti nikkelikatalyytin avulla Sabatier-prosessilla. Toisin kuin Sabatier prosessissa, biologisessa metaanin tuotto prosessissa käytetään epäorgaanisen katalyytin tilalla metanogeneiksi kutsuttuja arkkeliöihin kuuluvia mikro-organismeja, jotka tuottavat metaania normaalissa aineenvaihdunnassaan. Metanogenejä on kolmenlaisia: hydrogenotrofisia, metylootrofisia ja asetoklastisia. Metylootrofiset metanogeenit tuottavat metaania muun muassa metyyliamiineista ja metyloiduista sulfideista ja asetoklastiset metanogeenit käyttävät asetaattia. (Söllinger & Urich 2019, 2–3.) Tässä työssä perehdytään vain hydrogenotrofisiin metanogeneihin, jotka tuottavat metaania vedystä ja hiilidioksidista.



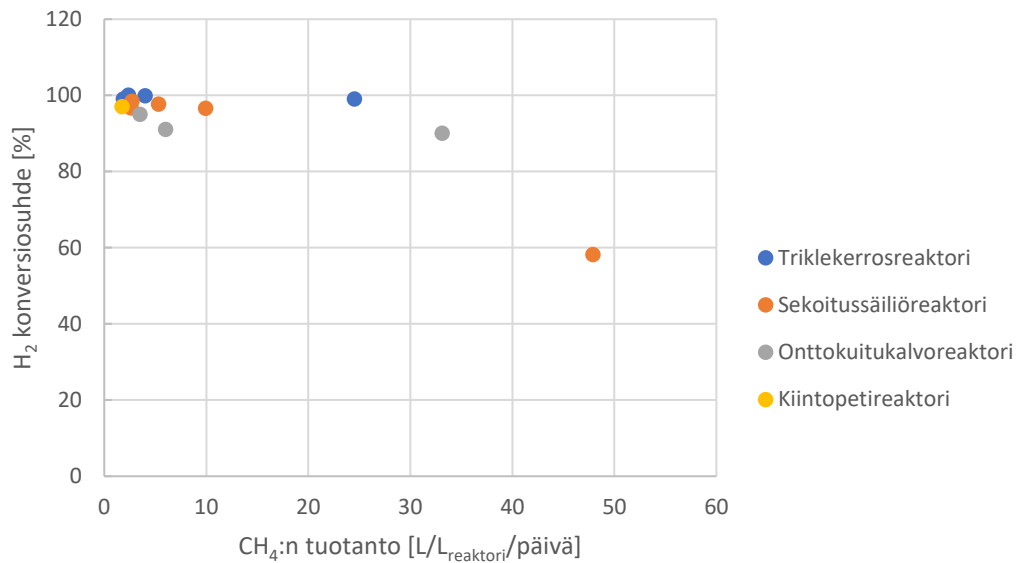
Reaktioyhtälössä (5) on esitettyä metaanin muodostumisreaktio, jossa  $\Delta H^0$  on reaktion molaarinen muodostumisentalpia ( $p = 1 \text{ atm}$   $T = 298,15 \text{ K}$ ). Ominaismuodostumisentalpian ollessa negatiivinen, reaktio on eksoterminen eli se vapauttaa ympäristöön lämpöä. Tyypillisesti biologinen metanaatio tapahtuu 20–70 celsiusasteessa ja paine voi vaihdella välillä 1–10 bar (Götz et al. 2016, 1377; Rafrafi et al. 2020). Alhaisen reaktiolämpötilan takia prosessilla on alempi reaktioaste, kuin epäorgaanisesti katalysoidulla metanointiprosessilla. Lisäksi vedyn alhainen aineensiirto kaasufaasista nestefaasiin heikentää prosessin tehokkuutta. Korkea lämpötila lisää  $\text{H}_2$ :n liukoisuutta veteen, mutta lämpötilan muutoksella on myös vaikutuksia metanogenejen toimintaan (Götz et al. 2016, 1377, 1381.) Kuitenkin reaktio sietää paremmin lähtöaineiden epäpuhtauksia, ja etuna termokemialliseen metanointiin on suurempi hiilidioksidin konversioaste (Götz et al. 2014, 1)

Prosessi voidaan toteuttaa joko syöttämällä vetyä anaerobiseen mädättämöön, jossa hyödynnetään biomassasta syntynyttä hiilidioksidia (”in-situ”), tai syöttämällä sekä vetyä että hiilidioksidia erilliseen reaktoriin metanogenejen kanssa (”ex-situ”). (Guneratnam et al. 2017, 309.)

## 6.1 Reaktoreiden tuotto

In-situ metanoinnissa mädättämössä syntyvän biokaasun metaanipitoisuutta voidaan parantaa lisäämällä metanogeeniä mädättämöön. Hiilidioksidin tuottonopeus on tässä tapauksessa metanointiprosessin metaanin tuottoa rajoittava tekijä, jolloin metaania muodostuu usein hitaammin kuin erillisessä bioreaktorissa. Lisäksi prosessin olosuhteet eivät ole optimaalisia hydrogenotrofisille metanogeenille. (Götz et al. 2016, 1378.) Kuitenkin investointikustannukset ovat alhaisemmat, sillä hiilidioksidia ei tarvitse erotella muista kaasuista eikä erillistä bioreaktoria tarvita toisin kuin ex-situ metanoinnissa (Götz et al. 2016, 1378; Schiebahn et al. 2015, 4288). In-situ metanoinnissa biologisen metanoinnin ja anaerobisen hajotuksen reaktiot tapahtuvat samassa tilassa yhtä aikaa, joten on vaikea määrittellä yksittäiselle reaktiolle tehokkuutta tai hyötysuhdetta. Yleensä prosessia verrataan tilanteeseen, jossa mädättämöön ei syötetä hydrogenotrofisten metanogeenien tarvitsemaa vetyä. (Rafrafi et al. 2020.)

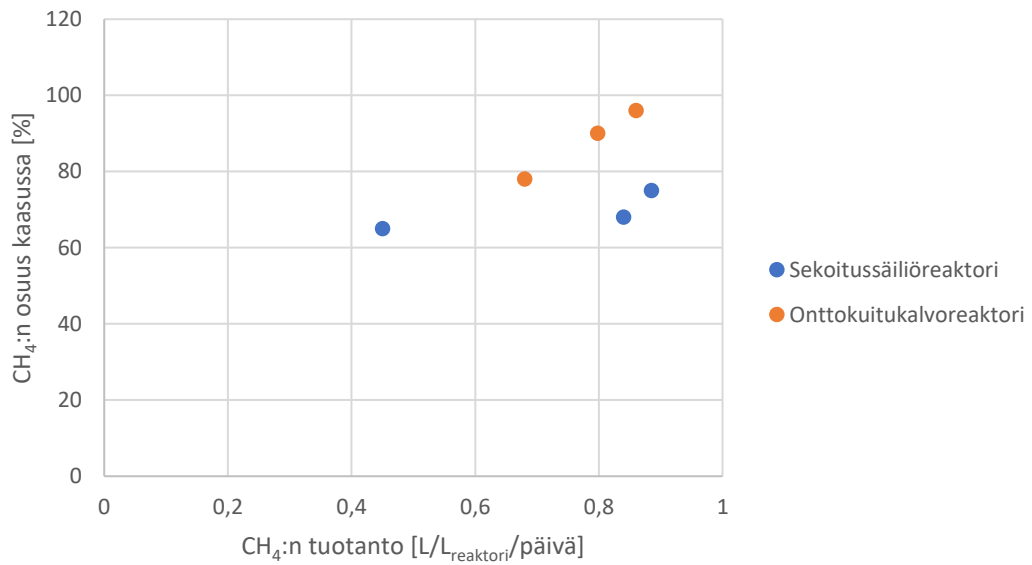
Kuvassa 5 on esitettyä ex-situ laboratoriotutkimuksissa saatuja arvoja eri bioreaktoreiden vedyn konversioaste suhteessa tuotettuun metaaniin. Vedyn konversio suhde kertoo kuinka suuri osa reaktoriin syötetystä  $H_2$ :sta käytetään reaktioissa ja metaanin tuotanto on ilmoitettu litroina päivässä reaktorin tilavuuslitraa kohden. Kuvaajaan arvoja on kerätty triklexerros-reaktoreista (Rachbauer et al. 2016; Burkhard et al. 2013; Burkhard et al. 2015; Strübing et al. 2017), kiintopetireaktorista (Alitalo et al. 2015), sekoitussäiliöreaktoreista (Luo & Angelidaki 2012; Martin et al. 2013a) sekä onttokuitukalvoreaktoreista (Díaz et al. 2015; Jee et al. 1988).



**Kuva 5.** Kuvaajassa esitettyinä eri ex-situ reaktoreilla laboratorio-oloissa saavutettuja metaanin tuotantomääriä ja vedyn konversiosuhteita.

Kuvasta 5 voidaan havaita, että ex-situ reaktoreilla vedyn konversiosuhde ei vaihtele paljoa eri reaktorityypeillä. Merkittävin huomio on kuitenkin se, että tarkastelluissa tilanteissa vedyn konversiosuhde laskee metaanin tuotantomäärän kasvaessa.

Kuvassa 6 on esitetty in-situ tapauksissa saavutettuja metaanin osuuksia loppukaasussa suhteessa reaktorin metaanin tuottoon. Kuvaajaan on kerätty arvoja sekoitussäiliöreaktoreista (Luo ja Angelidaki 2013a) ja onttokuitukalvoreaktoreista (Luo ja Angelidaki 2013b). Kuvan 6 mukaan in-situ reaktoreilla onttokuitukalvoreaktoreilla on saavutettu korkeampia metaanipitoisuuksia ulostulokaasussa kuin sekoitussäiliöreaktoreilla.



**Kuva 6.** Kuvaajassa esitettyinä eri reaktorityypeillä in-situ tilanteessa saavutettuja metaanin tuotantomääriä ja metaanin prosentiosuuksia reaktorista tulevassa kaasussa.

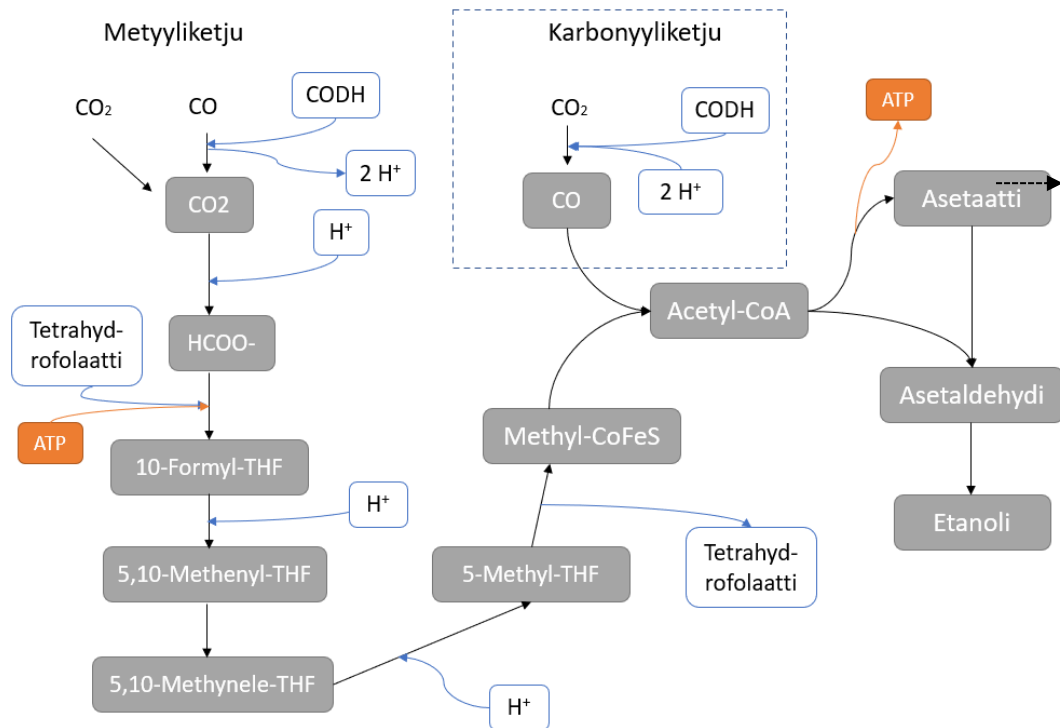
Esitetyistä kuvaajista tehdyt johtopäätökset ovat suuntaa antavia, sillä tutkimuksissa käytettiin usein eri lajisia bakteerikantoja sekä eri toimintapaineita ja -lämpötiloja. Lisäksi etenkin tilastoitujen in-situ tilanteissa käytettyjen reaktoreiden lukumäärä ei ole tarpeeksi suuri kattavan analyysin tuottamiseksi. Reaktorit ovat toimineet laboratorioissa, joten vertailu ei ole pätevä teollisuuskokoluokan reaktoreiden vertailemiseksi.

## 7 ETANOLI

Asetogeeni-bakteerit ovat paljon tutkittuja mikro-organismeja, jotka tuottavat energiansa hapettamalla epäorgaanisia materiaaleja ja tuottavat muun muassa etanolia, butanolia, asetaattia, hiilidioksidia, hiilimonoksidia ja vetyä. Asetogeeniprosessit toimivat yleensä 37–40 celsiusasteessa ja normaalissa ilmanpaineessa, mutta jotkut asetogeenit vaativat korkeamman optimaalisen prosessilämpötilan (noin 55–80 °C). Eräitä eniten tutkittuja asetogeeniä ovat muun muassa *Moorella thermoacetica*, *C. aceticum*, *Acetobacterium woodii* ja *C. ljungdahlii*. (Munasinghe & Khanal 2010, 5015.) Asetogeenit toimivat anaerobisissa olosuhteissa, mikä poistaa palavien kaasujen syttymisen riskin (Liew et al. 2016, 3).

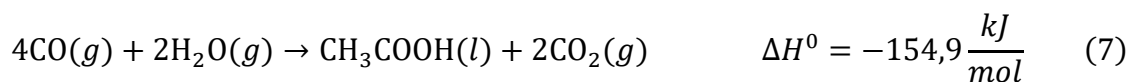
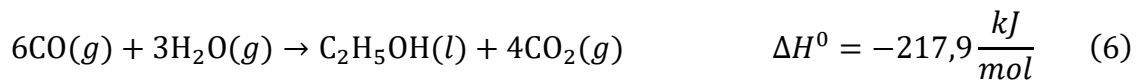
Kun metanolin tuotannossa käytetään asetogeeniä, etanolisynteesi tapahtuu Wood-Ljungdahl reitin (WL- reitti) mukaan eli toisin sanoen asetyylikoentsyymi A-reittiä. WL-reitti koostuu metyyli- ja karbonyylireaktioketjuista. Karbonyyliketjussa hiilidioksidi pelkistyy CODH:n katalysoimana. Metyyliketjussa hiilimonoksidi hapettuu hiilidioksidiksi hiilimonoksidi dehydrogenaasin (CODH) katalysoimana, ja pelkistyy vedyn avulla formiaatti-ioniksi ( $\text{HCOO}^-$ ). Formiaatti reagoi tetrahydrofolaatin kanssa muodostaen 10-formyltetrahydrofolaattia (10-Formyl-THF), minkä jälkeen se pelkistyy monen reaktion jälkeen Metyyli-THF:ksi. Tämän jälkeen Metyyli-THF siirtyy korrinoidi-rauta-sinkki-proteiiniin (CoFeSP) ja yhdistyy hiilimonoksidi molekyyliin, joka on muodostunut karbonyyliketjussa, muodostaen asetyylikoentsyymi-A:ta (acetyl-CoA). (Liew et al. 2016, 3–5.) Acetyl-CoA voidaan sitten sulauttaa solubiomassaan tai muuttaa asetaatiksi ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (Latif et al. 2014, 81).

Vaikka WL-reittiä pidetään tehokkaana asetaatin tuottotapana, pitää reaktiota tukemassa olla toinen energiantuottomuoto, joka tukee solujen kasvua ja tuotteiden muodostumista. WL-reitti vaatii yhden moolin Adenosiinitrifosfaattia (ATP:tä) yhtä muodostunutta moolia acetyl-CoA:ta kohti. ATP toimii soluissa energian välittäjänä ja lyhytaikaisena varastona ja tarvittava ATP muodostuu subraattitason fosforylaatiolla. Kuitenkin tällöin kaiken syntyneen acetyl-CoA pitäisi muuttua asetaatiksi ATP tasapainon säilyttämiseksi. (Liew et al. 2016, 5.) Kuvassa 7 on esitettynä yksinkertaistettu visualisointi WL-reitistä. Kuvassa esitetty reaktio yhteen suuntaan, vaikka todellisuudessa usea yksittäisistä reaktioista voivat tapahtua molempiin suuntiin.

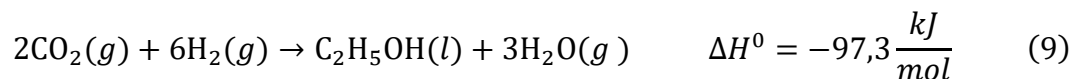
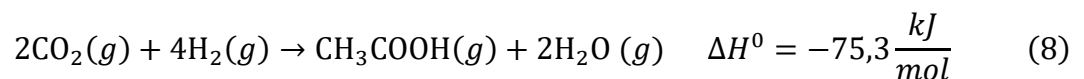


**Kuva 7.** WL-reitin reaktioketju (Mukaiillen Liew et al. 2016 ja Latif et al. 2014).

Vety ja hiilimonoksidi toimivat elektronien luovuttajana pelkistymisreaktioissa tuottaen  $H^+$ -ioneja.



Hiilimonoksidi ja vesi reagoivat reaktioyhtälöiden (6) ja (7) mukaisesti tuottaen etanolia ( $C_2H_5OH$ ) ja asetaattia ( $CH_3COOH$ ). Reaktioissa syntynyt sekä synteetikaasujen hiilidioksidi voi reagoida vedyn kanssa reaktioyhtälöiden (8) ja (9) mukaisesti tuottaen asetaattia ja etanolia. (Munasinghe & Khanal 2010, 5014–5015.)



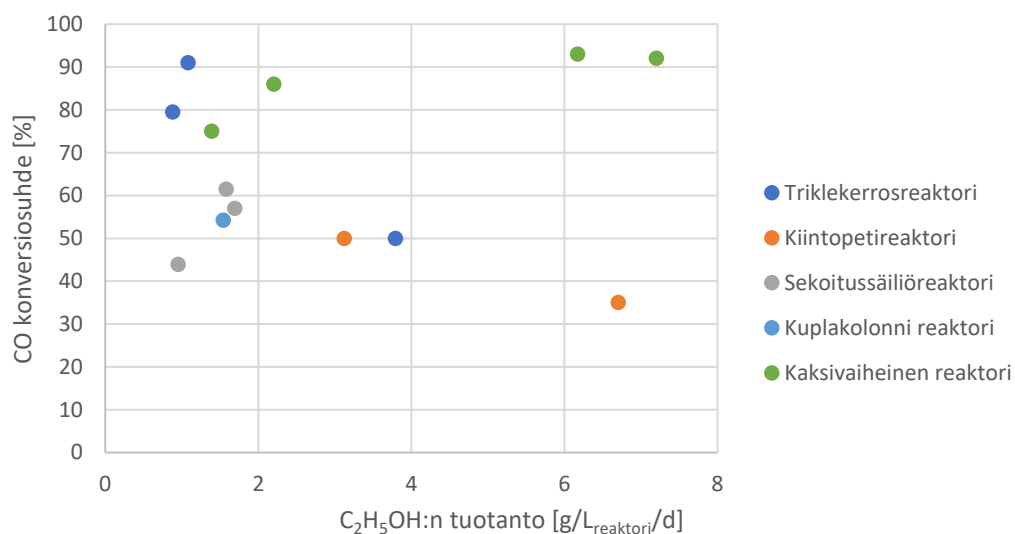


Epäorgaanisesti katalysoidut reaktiot ovat yleensä nopeampia kuin biologisesti katalysoidut, mutta WL-reitissä tapahtuu palautumattomia reaktioita, jolloin prosessin konversiohyötysuhde on korkeampi (Liew et al. 2016, 9). Esimerkiksi Wei et al. (2009) tekemän prosessimallinnuksen mukaan biologisesti katalysoidun fermentaation energian ja kaasutetun massan muuntotehokkuus oli korkeampi kuin kemiallisesti katalysoidulle prosessille, mutta prosessin kesto-aika oli 25 kertaa pidempi. Biologiset katalyytit kestävät myös paremmin rikkiä, klooria ja tervaa kuin epäorgaaniset katalyytit ja biologinen konversioprosessi on spesifimpi ja sivutuotteita syntyy vähemmän. Suurimpia haasteita kaasufermentaatiossa on kaasujen matala liukoisuus ja aineensiirto nesteeseen. (Liew et al. 2016, 9.)

Jos kaasufermentaatiossa syntyy useampia reaktiotuotteita, ne voidaan erotella toisistaan esimerkiksi tislaamalla, liuotinuotolla, kaasuvirtauksella, adsorptiolla, pervaporaatiolla tai alipainetislauksella. Kullakin erottelumenetelmällä on kuitenkin haasteensa: tislaus on energia-intensiivistä, kalvot voivat likaantua pervaporaatiossa ja mikrobin kasvualustaa voidaan poistaa tarkoituksettomasti kaasuvirtauksella tai liuotinuotossa. (Liew et al. 2016, 9.)

## 7.1 Reaktoreiden tuotto

Kuvassa 8 on esitettyä laboratoriotutkimuksissa saatuja arvoja eri reaktoryypeille. Hiilimonoksidin konversio suhde kertoo kuinka suuri osa reaktoriin syötetystä CO:sta käytetään reaktioissa ja etanolin tuotanto on ilmoitettu grammoina päivässä reaktorin tilavuuslitraa kohden. Kuvaajaan arvoja on kerätty triklekerrosreaktoreista (Devarapalli et al. 2017), kiintopetireaktoreista (Nulee et al. 2020; Shen et al. 2017), sekoitussäiliöreaktoreista (Liu et al. 2014), kuplakolonne reaktorista (Shen et al. 2014) sekä kaksivaiheisista reaktoreista, joissa sekoitussäiliöreaktori ja kuplakolonnireaktori ovat sarjassa (Richter et al. 2013; Martin et al. 2016).



**Kuva 8.** Kuvaajassa esitettyinä eri reaktorityypeillä laboratorio-oloissa saavutettuja etanolin tuotantomääriä ja hiilimonoksidin konversiosuhteita.

Kuvaajasta voidaan havaita, että suurin etanolin tuotto korkeimmalla hiilimonoksidin konversiosuhteella saavutettiin kaksivaiheisessa reaktorissa. Muissa reaktorityypeissä usein saavutettiin suurempi etanolin tuotanto matalammilla konversiosuhteilla. Hiilimonoksidin reaktoriin syöttöä lisäämällä saadaan kasvatettua aineensiiirtoa, jolloin etanolin tuotanto kasvaa, mutta toisaalta virtausnopeudet kasvavat, jolloin kaikki CO ei ehdi reagoimaan, jolloin konversiosuhde jää matalaksi (Li et al. 2019, 36). Kaasun kierrättämisellä reaktorissa voidaan lisätä kaasun retentioaikaa ja kosketuspinta-alaa nestefaasissa, mikä parantaa massansiirtoa ja siten myös etanolin tuotantoa (Richter et al. 2013, 1).

Esitetty kuvaaja on suuntaa antava, sillä tutkimuksissa käytettiin usein eri lajisia bakteerikantoja sekä eri toimintapaineita ja -lämpötiloja. Lisäksi bakteerilajista riippuen etanolin sivutuotteena saatettiin tuottaa myös asetonia ja/tai butanolia sekä reaktoreihin syötettyjen kaasuseosten koostumukset eivät ole olleet täysin samanlaiset.

## 8 KUSTANNUKSET

Tuotantolaitoksen kustannukset voidaan luokitella investointikustannuksiin (CAPEX) ja operatiivisiin kustannuksiin (OPEX), joiden avulla voi vertailla esimerkiksi eri tuotantolaitosten kannattavuutta. Investointi kustannuksiin kuuluu muun muassa suunnittelu-, rakennus-, materiaali-, laitteisto-, testaus- ja käyttöönottokustannukset sekä esimerkiksi sähkö- ja vesiverkoston rakentamisesta aiheutuvat kustannukset. Operatiiviset kustannukset voidaan jakaa kiinteisiin ja muuttuviin kustannuksiin. Kiinteitä kustannuksia ovat muun muassa henkilöstökulut ja vakuutukset. Muuttuvia kustannuksia ovat kaasujen, veden ja sähkön hinta, korjaus ja huoltokustannukset sekä varaosat. (Thema et al. 2019, 20.)

### 8.1 Veden elektrolyysi

Arviot elektrolyysilaitteistojen investointikustannuksista vaihtelevat laitteiston koon ja arviointivuoden mukaan. Yksi arvio on kuitenkin, että 2020 vuoteen mennessä AEL:n hinta vaihtelee välillä 800–1300 €/kW ja PEM:n hinta välillä 1000–1950 €/kW. On arvioitu myös, että vuoteen 2030 mennessä AEL-laitteistojen hinnat laskisivat välille 700–1000 €/kW ja PEM-laitteistojen välille 850–1650 €/kW. (Proost 2019, 4408.) Elektrolyysilaitteistojen operatiivisiksi kustannuksiksi on arvioitu 1–3 % investointikustannuksista (Christensen 2020, 18). Christensenin (2020) vertailemissa tapauksissa elektrolyysillä tuotetun vedyn hinta vuonna 2020 vaihteli keskimäärin eri tapauksissa ja alueellisesti välillä 21,76–11,59 US\$/kg (keskimäärin noin 13,9 €/kg) ja minimihinta vaihteli välillä 6,62–8,8 US\$/kg.

Ylimääräisen vedyn myyntituloilla prosessiin kustannuksia voidaan laskea. Vedyn hinta heilahtelee kuitenkin paljon. Käytettäessä elektrolyysilaitteistoa ympäri vuotisesti, sen koko voidaan pitää pienempänä kuin, jos laitteistoa käytettäisiin osa-aikaisesti, mutta koko vuoden tuotanto pysyisi samana. Koko vuoden tapauksessa ei kuitenkaan voitaisi valita käynnissä pito ajankohtaa, jolloin sähkön hinta olisi keskimäärin korkeampi. Taloudellisinta olisi löytää optimaalinen tilanne, jossa kalleimmat sähkön hinnat voitaisiin välttää, mutta kuitenkin siten että laitteiston koko pysyisi riittävän pienenä. (Van Dael et al. 2018, 420.)

### 8.2 Hiilidioksidi

Maakaasu kombiprosessista talteen otetun hiilidioksidin hinta keskimäärin on 80 US\$/tCO<sub>2</sub> (noin 70 €/tCO<sub>2</sub>), mutta se voi vaihdella välillä 60–128 US\$/tCO<sub>2</sub>. (Finkenrath M. 2011,

36). Talteenotto prosessi vie energiaa ja siten madaltaa prosessin kokonaishyötysuhdetta. (Schiebahn et al. 2015, 4288).

Keit et al. (2018, 1573) arvioi tutkimuksessaan suoraan ilmasta otettavan hiilidioksidin hinnaksi koetehdasmittakaavassa 94–232 US\$/tCO<sub>2</sub>. Hiilidioksidin varastoimisen suoraan ilmasta olevan paljon energiaa kuluttava prosessi, ja hinta-arviot ovat laskeneet paljon, sillä vielä noin kymmen vuotta sitten House et al. (2011, 20433) arvioi hiilidioksidin kokonaishinnaksi tulevan noin 1000 US\$/tCO<sub>2</sub>. Keit et al. (2018, 1573) mukaan kustannusten riippumattoman arviointi ei ole ollut täysin mahdollista, sillä teknisiä yksityiskohtia ei ole ollut riittävästi käytettävissä. Teknologian hyvänä puoleena on se, että hiilidioksidia on saatavilla kaikkialla eikä sitä tarvitse kuljettaa muualta (Schiebahn et al. 2015, 4289).

### 8.3 Metaani

Menin et al. (2020) mallinsivat Aspen Plus ohjelmalla ex-situ biologisen metanointiprosessin, jossa puupellettejä kaasutettiin synteetikaasuksi, joka sitten puhdistettiin suodattimilla ja savukaasupesurilla. Heidän mukaansa metaania pystyttiin tuottamaan 0,24 Nm<sup>3</sup> kuivaa biomassakiloa kohden ja biomassan sisältämästä hiilestä noin 33 % pystyttiin muuttamaan metaaniksi. Mallinnuksessa oletettiin, että osa prosessissa syntyvästä hukkalämmöstä pystyttiin hyödyntämään prosessissa ja kaukolämmön tuotannossa. Laitoksen hyötysuhde oli 50,6 %. Mallinnuksessa havaittiin biomassan kustannusten olevan yli puolet operatiivisista kustannuksista ja sähkön hinta oli toiseksi suurin komponentti. Vähimmäismyynti hinnaksi saatiin 2,38 €/Nm<sup>3</sup> eli noin 0,22 €/kWh.

Biologisen metanaatio prosessi vaatii suuremman sähkötehon kuin kaikki katalyyttisen metanointiprosessit, sillä suurin osa bioreaktoreista vaatii jonkinlaiset sekoitusmekanismin vedyn sekoittamiseen nestefaasiin. Noin 10 % metaanin tuotantoon käytetystä energiasta kuluu sekoitukseen. (Götz et al. 2016, 1381.)

### 8.4 Etanoli

Vuonna 2009 tehdyssä tutkimuksessa Piccolo & Bezzo (2009) mallinsivat Aspen Plus -ohjelmalla kaasufermentaation tuotannon kustannuksia ja etanolin loppuhintaa eri takaisinmaksuajoilla. Työssä synteetikaasut tuotettiin biomassan kaasutuksella, ja käyttämättä jääneet kaasut poltettiin ja hyödynnettiin sähkön tuotannossa, jolloin sähköä myytiin etanolin

sivutuotteena. Työssä oletettiin CO:n konversion olevan 53,1 % ja H<sub>2</sub>:n 18,8 %. Työssä huomattiin, että etanolin erottelu fermentaatio liemestä oli energiaintensiivistä. Biomassasta saatua energiaa pystyttiin hyödyntämään noin 29 % hyötysuhteella. Tonnista kuivaa biomassaa saatiin tuotettua 203,5 litraa etanolia. Laboratorio kokoluokan reaktoreissa on osoitettu, että korkeammat CO ja H<sub>2</sub> konversioasteet on mahdollista saavuttaa, joten nostamalla CO 80 %:iin ja H<sub>2</sub> 28 %:iin etanolin tuotanto voitaisiin nostaa 282 litraan kuivaa biomassatonna kohden. Tutkimus otti huomioon biomassan hinnan vaikutuksen etanolin hintaa eri takaisinmaksuajoilla ja arvon alenemisilla, hinta vaihteli välillä 0,58–1,28 €/l. Konversioasteen vaihtelu sai hinnan vaihtelevaan välillä 0,5–1,20 €/l.

De Madeiros et al. (2017) mallinsi myös Apen Plus -ohjelmalla bioetanolin valmistusta kaasufermentaatiolla kaasutetusta sokeriruokojätteestä. Tutkimuksessa saatiin metanolin hinnaksi noin 706 UD\$/m<sup>3</sup> (noin 0,6 €/l). Ottamalla huomioon kiinteän pääomasijoituksen ja raaka-aineiden kokonaiskustannusten epävarmuustekijät, etanolin vähimmäishinta vaihtelee välillä 633–933 US\$/m<sup>3</sup>.

## 8.5 Hintavertailu

Biologisilla prosesseilla tuotettujen polttoaineiden kustannusarvioita voidaan verrata fossiiliin polttoaineisiin. Taulukkoon 1 on koottu biologisella metanoinnilla ja kaasufermentaatiolla valmistettujen metaanin ja etanolin hinta-arvioiden lisäksi myös fossiilisten polttoaineiden hinta-arvioita. Biometaanin hinnan arvioi Menin et al. (2020), maakaasun hinta on EU alueen teollisuuskäyttäjien vuoden 2020 keskiarvo olettaen maakaasun tehollisen lämpöarvon olevan 35,6 MJ/m<sup>3</sup>, etanolin sekä moottoribensiinin hinnat on laskettu kymmenen vuoden keskiarvolla olettaen tehollisen lämpöarvon olevan etanolille 21 MJ/l ja moottoribensiinille 32 MJ/l (Eurostat 2020; Trading Economics 2021a; Trading Economics 2021b).

**Taulukko 1.** Polttoaineiden hintoja tilavuusyksikköä ja energiamäärää kohden.

	Kustannukset [€/m <sup>3</sup> ]	Kustannukset [€/MWh]
Metaani (biologinen metanointi)	2,38	220
Maakaasu	0,31	32
Biometaani	0,72	70
Etanoli (kaasufermentaatio)	600	103
Etanoli	400	68
Moottoribensiini	460	52

Taulukosta voidaan huomata biologisella metanoinnilla tuotetun metaanin hinnan olevan moninkertainen verrattuna maakaasun ja biometaanin hintoihin. Biologisen metanoinnin voidaan katsoa olevan taloudellisesti kannattamatonta, mutta laitteistojen hintojen uskotaan laskevan tulevaisuudessa (Liu et al. 2017, 439). Perinteiseen etanoliin verrattuna kaasufermentaatiolla tuotetun etanolin hinta on noin 1,5 kertainen ja fossiiliseen moottoribensiinin hintaan verrattuna kaksinkertainen. Kaasufermentaatiolla tuotetun etanolin hinta on korkeampi kuin markkinahinta, mutta se on kilpailukykyinen lignoselluloosasta valmistetun bioetanolin kanssa (De Madeiros et al. 2017, 1633).

Prosessien kustannuksia voidaan pienentää hyödyntämällä prosesseissa syntyvää hukkalämpöä ja happea muissa prosessin osissa. Prosessin hyötysuhdetta voidaan parantaa käyttämällä elektrolyysilaitteiston ja bioreaktorin tuottamaa lämpöä esimerkiksi rakennusten tai mädättämön lämmitykseen. Hukkalämmön hyödyntäminen voi vaatia ylimääräisiä laitteita, mutta laitoksen tuottoa voidaan parantaa jopa 35 %. Metanointi reaktorista poistuva vesi voidaan kierrättää biokaasumädättämön raaka-aineeksi, jolloin metaanin tuotto lisääntyy ja jäteveden käsittelykustannukset pienenevät hieman. (Lardon et al. 2018, 7–8.)

## 9 YHTEENVETO

Biologisella metanoinnilla voidaan valmistaa metaania ja kaasufermentaatiolla etanolia vedystä, hiilidioksidista ja/tai -monoksidista biologisesti katalysoimalla. Prosesseissa käytävä  $H_2$  voidaan tuottaa veden elektrolyysillä ja CO sekä  $CO_2$  voidaan kerätä esimerkiksi teollisuuden savukaasuista, biomassan mädätyksestä, suoraan ilmasta tai tuottaa kaasuttamalla. Termokemiallisesti katalysoituihin metanointi ja etanolin tuotantoprosesseihin verrattuna biologisesti katalysoidut prosessit tapahtuvat matalammassa lämpötilassa ja paineessa, jotka ovat prosessin vaatimien laitteiden kannalta edullisempia. Katalyytteinä käytetyt mikro-organismit eivät ole yhtä herkkiä lähtöaineiden epäpuhtauksille kuin epäorgaaniset katalyytit.

Yleisimpiä bioreaktorityyppejä ovat sekoitussäiliö-, triklekerros-, kiintopeti-, onttokuitukalvo-, leijukerrosreaktori ja kuplakolonne reaktori. Eri laboratoriokokeiden perusteella reaktorityyppien kaasujen konversioasteissa ei ollut selvää eroa, mutta konversioasteen havaittiin laskevan reaktorin tuoton noustessa. Vertailua ei voida kuitenkaan pitää kuin vain suuntaa antavana, sillä kaikista reaktorityypeistä ei ollut tarpeeksi montaa vertailupistettä ja reaktio-olosuhteet vaihtelivat pisteiden välillä.

Biologisella metanoinnilla tuotetun metaanin ja kaasufermentaatiolla tuotetun etanolin hintoja ei ole vielä pystytty määrittelemään käyvien tuotantolaitosten perusteella, vaan ne ovat laskettu mallinnusohjelmilla muodostettujen prosessien ja erillisten kustannusarvioiden pohjalta. Hinta-arviot ovat selvästi korkeampia kuin metaanin ja etanolin markkinahinnat, mutta teknologioiden uskotaan halpenevan tulevaisuudessa, jolloin tuotteista tulee entistä kilpailukykyisempiä. Tuotannon kaupallistamiseen vaikuttavia haasteita voidaan katsoa olevan vedyn huono liukoisuus nestefaasiin, prosessin hitaus ja hukkalämmön hyödyntämisen rajoittuvuus.

## LÄHTEET

Alitalo A, Niskanen M, Aura E. 2015. Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in a fixed bed bioreactor. *Bioresour Technol.* Vol. 196. S. 600-605. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.021

ArcelorMittal. Capturing and utilising waste carbon from steelmaking. [verkkoaineisto] [viitattu 15.11.2020]. Saatavissa: <https://corporate.arcelormittal.com/media/case-studies/capturing-and-utilising-waste-carbon-from-steelmaking>.

Bailera M., Lisbona P., Peña B., Romeo L.M. 2020. The Role of Energy Storage and Carbon Capture in Electricity Markets. *Energy Storage*. Springer International Publishing. S. 1-37. ISBN: 978-3-030-46526-1. DOI: 10.1007/978-3-030-46527-8\_1.

Bredwell, M., Srivastava P., Worden R. 1999. Reactor Design Issues for Synthesis-Gas Fermentations. *Biotechnology progress*. Vol: 15 (5). S. 834–844. DOI: 10.1021/bp990108m.

Burkhardt, M., Busch, G. 2013. Methanation of hydrogen and carbon dioxide. *Applied Energy*. Vol. 111. S. 74-79. ISSN: 0306-2619 DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.080.

Burkhardt, M., Koschack, T., Busch, G. 2015. Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system, *Bioresource Technology*, Vol. 178 S. 330-333. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.023.

Christensen, A. 2020. Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis: United states and Europe. Saatavissa: [https://theicct.org/sites/default/files/icct2020\\_assessment\\_of\\_hydrogen\\_production\\_costs\\_v1.pdf](https://theicct.org/sites/default/files/icct2020_assessment_of_hydrogen_production_costs_v1.pdf)

Datar, R., Shenkman R., Cateni B., Huhnke R., Lewis R. 2004. Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol. *Biotechnology and bioengineering*. Vol: 86. S. 587–594. Saatavissa: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.cc.lut.fi/doi/abs/10.1002/bit.20071>.

De Medeiros, E., Posada, J., Noorman, H., Osseweijer, P., Filho, R. 2017. Hydrous bioethanol production from sugarcane bagasse via energy self-sufficient gasification-fermentation hybrid route: Simulation and financial analysis. *Journal of Cleaner Production*. Vol: 168. S. 1625-163. ISSN: 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.01.165.



Devarapalli, M., Atiyeh, H. 2015. A review of conversion processes for bioethanol production with a focus on syngas fermentation. *Biofuel Research Journal*. Vol: 7. S. 268-280. DOI: 10.18331/BRJ2015.2.3.5.

Devarapalli, M., Lewis, R., Atiyeh, H. 2017. Continuous Ethanol Production from Synthesis Gas by *Clostridium ragsdalei* in a Trickle-Bed Reactor. *Fermentation*. Vol. 3: 23. DOI: /10.3390/fermentation3020023.

Eurostat. 2020. Natural gas price statistics. [verkkoaineisto] [viitattu 31.3.2021]. Saatavissa: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Natural\\_gas\\_price\\_statistics#Natural\\_gas\\_prices\\_for\\_non-household\\_consumers](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Natural_gas_price_statistics#Natural_gas_prices_for_non-household_consumers)

Fingrid. 2020. Onko negatiivinen hinta uusi normaali? [verkkoaineisto] [viitattu 15.11.2020]. Saatavissa: <https://www.fingridlehti.fi/onko-negatiivinen-hinta-uusi-normaali/>.

Finkenrath M. 2011. Cost and performance of carbon dioxide capture from power generation. IEA. Saatavissa: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/21467305>.

Gasgrid. 2020a. Kaasut osana tulevaisuuden energiajärjestelmää. [verkkoaineisto] [viitattu 15.11.2020]. Saatavissa: <https://gasgrid.fi/kaasumarkkinat/kaasut-osana-tulevaisuuden-energiajarjestelmaa/>.

Gasgrid. 2020b. Markkinamalli. [verkkoaineisto] [viitattu 15.11.2020]. Saatavissa: <https://gasgrid.fi/kaasumarkkinat/markkinamalli/>.

Gasum. 2020. Tulevat kaasutankkausemat. [verkkoaineisto] [viitattu 15.11.2020]. Saatavissa: <https://www.gasum.com/yksityisille/tankkaa-kaasua/tulevat-tankkausasemat/>.

Guneratnam A., Ahern E., FitzGerald J., Jackson S., Xia A., Dobson A., Murphy J. 2017. Study of the performance of a thermophilic biological methanation system. *Bioresource Technology*. Vol: 225. S. 308-315. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.11.066.

Götz, M., Koch, A., Graf, F. 2014. State of the Art and Perspectives of CO<sub>2</sub> Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications. *International Gas Research Conference Proceedings*.  
Kööpenhamina 2014. Saatavissa:

[https://www.researchgate.net/publication/273139805\\_State\\_of\\_the\\_Art\\_and\\_Perspectives\\_of\\_CO2\\_Methanation\\_Process\\_Concepts\\_for\\_Power-to-Gas\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/273139805_State_of_the_Art_and_Perspectives_of_CO2_Methanation_Process_Concepts_for_Power-to-Gas_Applications).

Götz M., Lefebvre J., Mörs F., McDaniel Koch A., Graf F., Bajohr S., Reimert R., Kolb T. 2016. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*. Vol: 85. S. 1371–1390. ISSN 0960-1481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.

House, K. Baclig, A., Ranjan, M., van Nierop, E. Wilcox, J., Herzog, H. 2011. Economic and energetic analysis of capturing CO<sub>2</sub> from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol: 108:51. S. 20428-20433. DOI: 10.1073/pnas.1012253108.

I., Díaz, Pérez, C., Alfaro, N., Fdz-Polanco, F. 2015. A feasibility study on the bioconversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> to biomethane by gas sparging through polymeric membranes. *Bioresource Technology*. Vol: 185. S. 246-253. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.02.114.

IEA Bioenergy. 2018. Biological Methanation Demonstration Plant in Allendorf, Germany: An Upgrading Facility for Biogas. [verkkoaineisto] [viitattu 25.02.2021]. Saatavissa: [https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2018/11/Germany-P2G\\_Case-Story\\_LAY2.pdf](https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2018/11/Germany-P2G_Case-Story_LAY2.pdf)

Jee, H., Nishio, N., Nagai, S. 1988. CH<sub>4</sub> production from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by *Methanobacterium thermoautotrophicum* cells fixed on hollow fibers. *Biotechnology Letters*. Vol. 10 S. 243–248 DOI: 10.1007/BF01024413I.

Kantarci N., Borak F., Ulgen K. 2005. Bubble column reactors. *Process Biochemistry*. Vol: 40. S. 2263-2283. ISSN 1359-5113. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.10.004.

Keith, D., Holmes, G., St. Angelo, D., Heidel, K. 2018. A Process for Capturing CO<sub>2</sub> from the Atmosphere. *Joule*. Vol: 2:8. S. 1573-1594. ISSN 2542-4351. DOI: 10.1016/j.joule.2018.05.006.

Lardon, L., Thorberg, D., Krosgaard, L. 2018. WP3 - Biogas valorization and efficient energy management. D 3.2: Technical and economic analysis of biological methanation. POWERSTEP. [verkkoaineisto] [viitattu 29.01.2021]. Saatavissa:

<http://www.powerstep.eu/system/files/generated/files/resource/d3-2-technical-and-economic-analysis-of-biological-methanationdeliverable.pdf>.

Latif H., Zeidan A., Nielsen A., Zengler K. 2014. Trash to treasure: production of biofuels and commodity chemicals via syngas fermenting microorganisms. *Biotechnology*. Vol: 27. S. 79-87. ISSN 0958-1669. DOI: 10.1016/j.copbio.2013.12.001.

Li, X., Griffin, D., Li, X., Henson, M. 2019. Incorporating Hydrodynamics into Spatiotemporal Metabolic Models of Bubble Column Gas Fermentation. *Biotechnology and bioengineering*. Vol: 116(1). S. 28–40. DOI: 10.1002/bit.26848

Liew F., Martin M., Tappel R., Heijstra B., Mihalcea C., Köpke M. 2016. Gas Fermentation—A Flexible Platform for Commercial Scale Production of Low-Carbon-Fuels and Chemicals from Waste and Renewable Feedstocks. *Frontiers in Microbiology*. Vol: 7. S. 3-5, 9. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00694.

Liu, K., Atiyeh, H., Stevenson, B., Tanner, R., Wilkins, M., Huhnke, R. 2014. Continuous syngas fermentation for the production of ethanol, n-propanol and n-butanol. *Bioresource Technology*. Vol: 151. S 69-77. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.059.

Liu, W., Wen F., Xue Y. 2017. Power-to-gas technology in energy systems: current status and prospects of potential operation strategies. *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*. Vol. 5:3. S. 439-450. DOI: 10.1007/s40565-017-0285-0.

Lecker B., Illi L., Lemmer a., Oechsner H. 2017. Biological hydrogen methanation – A review. *Bioresource Technology*. Vol: 245. S. 1220-1228. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.176.

Luo G, Angelidaki I. 2012. Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 109:11. S. 2729-2736. DOI: 10.1002/bit.24557.

Luo, G., Angelidaki, I. 2013a. Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H<sub>2</sub>: process performance and microbial insights. *Appl Microbiol Biotechnol*. Vol: 97. S. 1373–1381. DOI: /10.1007/s00253-012-4547-5.

Luo, G., Angelidaki, I. 2013b. Hollow fiber membrane based H<sub>2</sub> diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Appl Microbiol Biotechnol.* Vol. 97. S. 3739–3744. DOI: 10.1007/s00253-013-4811-3.

Martin, M., Fornero, J., Stark, R., Mets, L., Angenent, L. 2013. A Single-Culture Bioprocess of *Methanothermobacter thermautotrophicus* to Upgrade Digester Biogas by CO<sub>2</sub>-to-CH<sub>4</sub> Conversion with H<sub>2</sub>. *Archaea.* Vol. 2013. DOI: 10.1155/2013/157529

Martin, M., Richter, H., Saha, S., Angenent, L. 2016. Traits of selected *Clostridium* strains for syngas fermentation to ethanol. *Biotechnology and Bioengineering.* Vol. 113:3. S. 531-539. DOI: 10.1002/bit.25827.

Menin, L., Benedetti, V., Patuzzi, F., Baratieri, M. 2020. Techno-economic modeling of an integrated biomethane-biomethanol production process via biomass gasification, electrolysis, biomethanation, and catalytic methanol synthesis. *Biomass Conv. Bioref.* DOI: 10.1007/s13399-020-01178-y.

Molitor B., Richter H., Martin M., Jensen R, Juminaga A., Mihalcea C., Angenent L. 2016. Carbon recovery by fermentation of CO-rich off gases – Turning steel mills into biorefineries. *Bioresource Technology.* Vol: 215, S. 386-396. ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.094.

Motiva. 2020a. Flexfuel eli etanoli-bensiiniauto. [verkkoaineisto] [viitattu 15.1.2021]. Saatavissa: [https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava\\_liikenne\\_ja\\_liikkuminen/nain\\_liikut\\_viisaasti/valitse\\_auto\\_viisaasti/ajoneuvotekniikka/moottoritekniikka/flexfuel\\_eli\\_etanoli-bensiiniauto](https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava_liikenne_ja_liikkuminen/nain_liikut_viisaasti/valitse_auto_viisaasti/ajoneuvotekniikka/moottoritekniikka/flexfuel_eli_etanoli-bensiiniauto).

Motiva. 2020b. bensini. [verkkoaineisto] [viitattu 15.1.2021]. Saatavissa: [https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava\\_liikenne\\_ja\\_liikkuminen/nain\\_liikut\\_viisaasti/valitse\\_auto\\_viisaasti/energialahteet/bensini](https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava_liikenne_ja_liikkuminen/nain_liikut_viisaasti/valitse_auto_viisaasti/energialahteet/bensini).

Munasinghe P., Khanal, S. 2010. Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: Opportunities and challenges. *Bioresource Technology.* Vol: 101 (13). S. 5013-5022. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.098.

NEDO. 2020. The world's largest-class hydrogen production, Fukushima Hydrogen Energy Research Field (FH2R) now is completed at Namie town in Fukushima. [verkkoaineisto] [viitattu 7.1.2021]. Saatavilla: [https://www.nedo.go.jp/english/news/AA5en\\_100422.html](https://www.nedo.go.jp/english/news/AA5en_100422.html).

Nulee, J., Muhammad, Y., Mungyu, L., Hyunsoo, K., In Seopet, C. 2020. Gas Circulation Rate and Medium Exchange Ratio as Influential Factors Affecting Ethanol Production in Carbon Monoxide Fermentation Using a Packed-Bed Reactor. *Sustainable energy & fuels*. S. 1963–1973. DOI: 10.1039/c9se00943d.

Prakash A., Margaritis A., Li H., Bergougou M. 2001. Hydrodynamics and local heat transfer measurements in a bubble column with suspension of yeast. *Biochemical Engineering Journal*. Vol: 9. S. 155-163. ISSN: 1369-703X. DOI: 10.1016/S1369-703X(01)00137-1 .

Piccolo, C., Bezzo, F. 2009. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 33:3. S. 478-491. ISSN: 0961-9534. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.08.008.

Proost, J. 2019. State-of-the art CAPEX data for water electrolysers, and their impact on renewable hydrogen price settings. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 44:9. S. 4406-4413. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.164.

Publications Office of the European Union. 2019. [verkkoaineisto] [viitattu 15.11.2020]. Saatavissa: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/92f6d5bc-76bc-11e9-9f05-01aa75ed71a1>.

Pörtner R., Faschian R. 2019. Design and Operation of Fixed-Bed Bioreactors for Immobilized Bacterial Culture. *Growing and Handling of Bacterial Cultures*. Madhusmita Mishra, IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.87944.

Rachbauer, L., Voitl, G., Bochmann, G., Fuchs, W. 2016. Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor. *Applied Energy*. Vol. 180. S. 483-490. ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.07.109.

Rafrafi, Y., Laguillaumie, L., Dumas, C. 2020. Biological Methanation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with Mixed Cultures: Current Advances, Hurdles and Challenges. *Waste Biomass Valor*. DOI: 10.1007/s12649-020-01283-z.

Ranade, V. Chaudhari, R. Gunjal, P. 2011. Trickle Bed Reactors - Reactor Engineering and Applications. Elsevier. ISBN: 978-0-444-52738-7. Saatavissa: <https://app.knovel.com/hot-link/toc/id:kpTBRREA03/trickle-bed-reactors/trickle-bed-reactors>.

Richter, H., Martin, M., Angenent, L. 2013. A Two-Stage Continuous Fermentation System for Conversion of Syngas into Ethanol. *Energies*. Vol. 6:8. S. 3987-4000. DOI: 10.3390/en6083987.

Rusmanis D, O'Shea R., Wall D., Murphy J. 2019. Biological hydrogen methanation systems – an overview of design and efficiency. *Bioengineered*. Vol: 10. S. 604-634. DOI: 10.1080/21655979.2019.1684607.

Schulze P., Holstein J., van den Noort A., Knijp J. 2017. Power-to-Gas in a decarbonized European energy systems based on renewable energy sources. The European Power to Gas Platform. [verkkoaineisto] [viitattu 15.11.2020]. Saatavissa: [http://www.afhypac.org/documents/European%20Power%20to%20Gas\\_White%20Paper.pdf](http://www.afhypac.org/documents/European%20Power%20to%20Gas_White%20Paper.pdf).

Schiebahn, S., Grube, T., Robinius, M. Tietze, V., Kumar, B., Stolten, D. 2015. Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol: 40:12. S. 4285-4294. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.123.

Shen, Y., Brown, R., Wen, Z. 2014. Enhancing mass transfer and ethanol production in syngas fermentation of *Clostridium carboxidivorans* P7 through a monolithic biofilm reactor. *Applied Energy*. Vol: 136. S. 68-76. ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.08.117.

Shen, Y., Brown, R., Wen, Z. 2017. Syngas fermentation by *Clostridium carboxidivorans* P7 in a horizontal rotating packed bed biofilm reactor with enhanced ethanol production. *Applied Energy*. Vol: 187. S. 585-594. ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.11.084.

Siemens Energy. 2020. Silyzer 300. [verkkoaineisto] [viitattu 7.1.2021]. Saatavilla: <https://assets.siemens-energy.com/siemens/assets/api/uuid:17cdfbd8-13bd-4327-9b26-383e4754bee3/datasheet-final1.pdf>.

Strübing, D., Huber, B., Lebuhn, M., Drewes, J., Koch, K. 2017. High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor. *Bioresource Technology*. Vol. 245. S. 1176-1183. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.088.

Söllinger, A., Urich, T. 2019. Methylophilic methanogens everywhere — physiology and ecology of novel players in global methane cycling. *Biochemical Society Transactions*. Vol: 47. S. 1895-1907. DOI: 10.1042/BST20180565.

Thema, M., Weidlich, T., Hörl, M., Bellack, A., Mörs, F., Hackl, F., Sterner, M. 2019. Biological CO<sub>2</sub>-methanation: An approach to standardization. *Energie*. Vol: 12. S. 1670. DOI: 10.3390/en12091670.

Trading Economics. 2021a. [verkkoaineisto] [viitattu 18.03.2021]. Saatavissa: <https://tradingeconomics.com/commodity/ethanol>.

Trading Economics. 2021b. [verkkoaineisto] [viitattu 18.03.2021]. Saatavissa: <https://tradingeconomics.com/commodity/gasoline>.

Ursua, A., Gandia, L. M., Sanchis, P. 2012. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*. Vol. 100:2. S. 410-426. DOI: 10.1109/JPROC.2011.2156750.

Van Dael M., Kreps, S., Virag, A., Kessels, K., Remans, K., Thomas, D., De Wilde F. 2018. Techno-economic assessment of a microbial power-to-gas plant – Case study in Belgium. *Applied Energy*. Vol. 215. S. 416-425. ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.01.092.

Voegele, E. 2016. Ineos Bio to sell ethanol business, including Vero Beach plant. *Biomass Magazine*. [verkkoaineisto]. [viitattu 04.03.2021]. Saatavissa: <http://biomassmagazine.com/articles/13662/ineos-bio-to-sell-ethanol-business-including-vero-beach-plant>.

Wei, L., Pordesimo, L., Igathinathane, C., Batchelor, W. 2009. Process engineering evaluation of ethanol production from wood through bioprocessing and chemical catalysis. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 33:2. S. 255-266. ISSN: 0961-9534- DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.05.017.