



Vaasan yliopisto  
UNIVERSITY OF VAASA

Petri Jäntti

# **Metanolin pientuotanto maataloilla ja käyttö maataloustyökoneissa**

Tekniikan ja  
innovaatiojohtamisen  
akateeminen yksikkö  
Energiatekniikan diplomityö  
Energia- ja informaatiotekniikka

Vaasa 2024

---

**VAASAN YLIOPISTO****Tekniikan ja innovaatiojohtamisen akateeminen yksikkö**

<b>Tekijä:</b>	Petri Jäntti		
<b>Tutkielman nimi:</b>	Metanolin pientuotanto maataloilla ja käyttö maataloustyökoneissa		
<b>Tutkinto:</b>	Energiatekniikan diplomi-insinööri		
<b>Oppiaine:</b>	Energia- ja informaatiotekniikka		
<b>Työn ohjaaja:</b>	Katriina Sirviö		
<b>Työn valvoja:</b>	Seppo Niemi		
<b>Valmistumisvuosi:</b>	2024	<b>Sivumäärä:</b>	77

---

**TIIVISTELMÄ:**

Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää soveltuuko metanoli maataloustyökoneissa yleisesti käytettyjen puristus- ja polttomoottoreiden polttoaineeksi. Soveltuvuutta tutkittiin metanolin palamisominaisuuksien, materiaalien soveltuvuuksien sekä metanolin käytön aiheuttamien rajoitteiden ja edellytysten kautta. Lisäksi tavoitteena oli löytää erilaisia maatalouteen soveltuvia pientuotantomenetelmiä. Tutkimus suoritettiin, koska maatalouskoneet tuottavat suuria määriä kasvihuonekaasu- ja paikallispäästöjä, joiden määrää on vähennettävä merkittävästi ilmaston vuoksi. Metanoli on polttoaineena hyvin monipuolinen, koska sitä voidaan käyttää useissa erilaisissa sovelluksissa, ja lisäksi sitä voidaan tuottaa sekä biopolttoliikkeenä että uusiutuvana synteettisenä polttoaineena. Metanolin tuotanto ja käyttö mahdollistavat siten myös irtautumisen riippuvuudesta fossiilisiin polttoaineisiin.

Metanolin soveltuvuutta puristus- ja polttomoottoreihin tarkasteltiin kirjallisuuskatsauksen kautta. Tämän osalta käytettävänä aineistona ovat pääosin tieteelliset tutkimukset. Maatalouden metanolin pientuotantopotentiaalia tutkittiin osin kirjallisuuskatsauksena. Lisäksi pientuotantopotentiaalia ja maataloudessa muodostuvia sivuvirtoja tutkittiin tapaustutkimuksen muodossa, jossa haastateltiin keskikokoisen maitotilan yrittäjää, joka omistaa työn aihepiiriin liittyvän biokaasun tuotantolaitoksen. Haastattelun tuloksia verrattiin kirjallisuuskatsauksesta saatuihin tietoihin. Tuotantopotentiaalia koskevan kirjallisuuskatsauksen sisältämät aineistot koostuvat tieteellisistä tutkimuksista, artikkeleista sekä tietosivustoista.

Metanoli voi soveltua useimpiin puristus- ja polttomoottoreihin, mikäli moottoreissa otetaan huomioon materiaalien soveltuvuus metanolin kanssa ja polttoaineen syöttöjärjestelmien soveltuvuus lisääntyvään polttoaineen kulutukseen. Metanolia voidaan käyttää puristus- ja polttomoottoreissa sekä dieselsekoituksena että kaksoispolttoainemenetelmällä. Näistä kaksoispolttoainemenetelmä osoittautui tehokkaammaksi keinoksi, koska metanolin ja sytytyspolttoaineen suhdetta voidaan vaihdella optimaalisen palamisen mahdollistamiseksi. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että maataloudella on potentiaalia tuottaa metanolia sivuvirroista. Tehokkaimmat tavat tuottaa metanolia perustuvat metanolisynteesiin, jossa raaka-aineena käytetään synteetisikaasua tai hiilidioksidin ja vedyn seosta.

---

**AVAINSANAT:** energialähteet; kemikaalit; maatalousjätteet; metanoli; polttomoottorit

---

**UNIVERSITY OF VAASA****School of Technology and Innovations**

<b>Author:</b>	Petri Jäntti		
<b>Title of the thesis:</b>	Small-scale production of methanol on farms and use in agricultural machinery		
<b>Degree:</b>	Master of science in technology		
<b>Discipline:</b>	Master's programme in energy and information technology		
<b>Instructor:</b>	Katriina Sirviö		
<b>Supervisor:</b>	Seppo Niemi		
<b>Year:</b>	2024	<b>Pages:</b>	77

---

**ABSTRACT:**

The aim of this master's thesis was to investigate whether methanol is suitable as a fuel for compression-ignition internal combustion engines commonly used in agricultural machinery. Suitability was examined through the combustion characteristics of methanol, compatibility with materials, and the restrictions and prerequisites associated with its use. Additionally, the goal was to identify various small-scale production methods suitable for agriculture. The research was conducted because agricultural machinery produces significant amounts of greenhouse gas and local emissions, which need to be cut down for climate reasons. Methanol is a versatile fuel that can be used in various applications, and it can be produced both as a biofuel and as a renewable synthetic fuel. Therefore, the use and production of methanol also enable a transition away from fossil fuels.

The suitability of methanol for compression-ignition internal combustion engines was studied through a literature review. The primary sources for this were scientific studies. The potential for small-scale methanol production in agriculture was also explored through a literature review. Additionally, the study investigated production potential and byproducts generated in agriculture using a case study approach. The case study involved interviewing a medium-sized dairy farm owner who owns a biogas production facility related to the topic. The interview results were compared to information obtained from the literature review. The literature review on production potential included scientific research, articles, and informational websites.

Methanol can be suitable for most compression-ignition internal combustion engines if engine materials' compatibility with methanol and the suitability of fuel delivery systems for increased fuel consumption are considered. Methanol can be used in compression-ignition engines either as a diesel blend or through dual-fuel methods. Among these, the dual-fuel method proved more efficient because it allows for varying the ratio of methanol to ignition fuel for optimal combustion. Furthermore, the study found that agriculture has the potential to produce methanol from byproducts. The most effective methods for methanol production rely on methanol synthesis, using raw materials such as synthesis gas or a mixture of carbon dioxide and hydrogen.

---

**KEYWORDS:** agricultural wastes; chemicals; combustion engines; methanol; sources of energy

## Sisällys

1	Johdanto	8
2	Metanoli polttoaineena	10
2.1	Ominaisuudet	10
2.2	Turvallisuus	16
2.2.1	Vaikutus ihmiseen	16
2.2.2	Vaikutus ympäristöön	16
2.2.3	Paloturvallisuus	16
3	Metanolin valmistusmenetelmät	19
3.1	Biomassan kuivatuslaus	19
3.2	Katalyyttinen hydraus	24
4	Maatalouskoneiden polttoaineet	30
4.1	Nykytila ja tulevaisuus	30
4.2	Vaihtoehtoiset polttoaineet	31
4.3	Metanoli puristussytytteisessä moottorissa	33
4.3.1	Dieselsekoitusmenetelmä	33
4.3.2	Kaksoispolttoainemenetelmä	37
5	Metanolin käyttäminen maatalouskoneiden polttoaineena	40
5.1	Käytön vaatimukset	40
5.2	Käytön rajoitteet	41
5.3	Varastointi ja käsiteltävyys	44
5.4	Päästöjen jälkikäsittely	47
6	Maatalouteen soveltuvat pientuotantomenetelmät	50
6.1	Maataloustuottajan haastattelu	50
6.2	Maatalouden sivuvirrat	52
6.3	Vaatimukset pientuotannolle	53
6.4	Tuotantomenetelmät	54
6.4.1	Pyrolyysin ja metanolisynteesin yhdistelmälaitos	54
6.4.2	Metanolin valmistaminen uusiutuvasta vedystä ja hiilidioksidista	56

6.4.3	Biokaasun ja metanolisynteesin yhdistelmälaitos	57
7	Pohdinta	59
8	Johtopäätökset	61
9	Yhteenveto	63
	Lähteet	64

## Kuvat

<b>Kuva 1</b> Metanolin ja uusiutuvan dieselin seos ilman stabilointiainetta	34
<b>Kuva 2</b> a) NO <sub>x</sub> , b) savun sameus, c) CO ja d) UHC eri polttoaineilla tehollisen hyötysuhteen muuttuessa (EL-Seesy ym., 2022, s. 13)	35
<b>Kuva 3</b> Metanolin ja HVO-dieselin sekoittuvuus 1-dodekanolia ja 1-oktanolia hyödyntäen	36
<b>Kuva 4</b> Metanolin imusarjaruiskutus kaksoispolttoainejärjestelmässä	37
<b>Kuva 5</b> Metanolin suoraruiskutus kaksoispolttoainejärjestelmässä	39
<b>Kuva 6</b> Pyrolyysin ja metanolisynteesin yhdistelmälaitoksen toimintaperiaate	56
<b>Kuva 7</b> Metanolin valmistaminen uusiutuvasta vedystä ja hiilidioksidista	57
<b>Kuva 8</b> Metanolin valmistaminen biokaasusta	58

## Taulukot

<b>Taulukko 1</b> Polttoaineiden ominaisuuksia (Heywood, 2018, s. 998; Lampinen, 2009, s. 431–433)	11
<b>Taulukko 2</b> Metanolin rakenne alkuaineittain	12
<b>Taulukko 3</b> Biokaasun sisältö (Motiva, 2013, s. 3)	22
<b>Taulukko 4</b> Metanolisynteesin reaktiotuotteet eri lähtöaineiden ja lämpötilan vaikutuksesta (Dieterich ym., 2020, s. 3220)	25
<b>Taulukko 5</b> Metanolin mahdolliset korroosiovaikutukset moottoreiden komponentteihin (Carley, 2018; Edwards, 2023; European Aluminium Association, 2011; Methanol institute, 2016, s. 7; Nanan, 2018; Rodriguez ym., 1983, s. 35; Singh & N., 2017; Technische Handelsonderneming Nederland, ei pvm.; Westbrook, 1999, s. 36).	43

## Lyhenteet

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumiinioksidi
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Eteeni
CH <sub>3</sub> OH	Metanoli
CH <sub>4</sub>	Metaani
CO	Hiilimonoksidi

CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
CuO	Kupari(II)oksidi
DFI	Direct fuel injection, polttoaineen suoraruiskutus
ECU	Engine control unit, moottorin ohjausyksikkö
H <sub>2</sub>	Vety
H <sub>2</sub> O	Vesi
H <sub>2</sub> S	Rikkivety
HCCI	Homogeneous charge compression ignition, homogeenisen seoksen puristussytytys
HVO	Hydrotreated vegetable oil, vetykäsitelty kasviöljy
LHV	Lower heating value, alempi lämpöarvo
MEF	Methanol energy fraction, metanolin energiaosuus
MOF	Metal–organic frameworks, metalliorganian rakenne
N <sub>2</sub>	Typpi
NH <sub>3</sub>	Ammoniakki
NO	Typpimonoksidi
NO <sub>2</sub>	Typpidioksidi
NO <sub>x</sub>	Typhen oksidit
O <sub>2</sub>	Happi
PFI	Port fuel injection, polttoaineen imusarjaruiskutus
ppm	Parts per million, miljoonasosa
RON	Research octane number, tutkimusoktaaniluku
SCR	Selective catalytic reduction, selektiivinen katalyyttinen pelkistys
ZnO	Sinkkioksidi

# 1 Johdanto

Tilastokeskuksen (2021) mukaan maatalous- ja kuljetusalat ovat eräitä suurimpia kasvihuonekaasujen tuottajia. Molempien alojen kasvihuonekaasujen päästömääriä on pyritty vähentämään ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi. Maataloudessa tarvitaan nykyisin merkittäviä määriä moottoroituja työkoneita, jotka voidaan katsoa sekä maatalouden että kuljetusalan päästöjen lähteiksi. Tässä työssä perehdyttiin metyylialkoholin eli metanolin käyttöön maatalouskoneissa, sekä metanolin pientuotannon mahdollisuuksiin maatalouden sivuvirtoja hyödyntämällä. Metanolin käyttö maatalouskoneissa on erityisen tärkeää niin kasvihuonepäästöjen kuin paikallispäästöjenkin vähentämiseksi tulevaisuudessa. Fossiilisten polttoaineiden käyttöä voidaan vähentää merkittävästi metanolin valmistuksen avulla.

Diplomityön tavoitteena oli tutkia metanolin soveltuvuutta maatalouskäytössä oleviin työkonekokoluokan puristusytteisiin moottoreihin. Työssä metanolin käyttöön polttoaineena perehdyttiin kaksoispolttoaine- sekä dieselsekoitusmenetelmän näkökulmista. Työn tavoitteena oli löytää tehokkaita menetelmiä käyttää metanolia polttoaineena puristusytteisissä polttomoottoreissa. Tavoitteena oli myös käsitellä metanolin käyttöä mahdollisimman laajasti eri näkökulmista sisältäen edellytykset ja rajoitteet. Tutkimuksen tarkoituksena oli löytää keinoja, joilla metanolia olisi mahdollista myös tuottaa maatalouden olosuhteissa, esimerkiksi maatalouden sivuvirroista. Lisäksi työn tarkoituksena oli selvittää, millaisia tuotantomääriä maatalouden sivuvirroilla voidaan mahdollistaa.

Tutkimuksen ensimmäisessä luvussa käsitellään taustoja ja tavoitteita. Toisessa luvussa selvitetään metanolin käyttöominaisuuksia sisältäen kemialliset ja turvallisuusominaisuudet. Kolmannessa luvussa esitellään teoreettisesta näkökulmasta metanolin valmistusmenetelmiä. Tässä luvussa esitettyjä valmistusmenetelmiä ei kohdisteta tiettyyn paikkaan, kuten maataloihin, vaan ne esitetään yleisesti toimintaperiaatteiltaan. Käsiteltäviä menetelmiä ovat biomassan kuivatuslaus, synteetikaasun valmistaminen metaanista sekä katalyyttinen hydraus. Neljännessä luvussa tutkitaan, millaisia työkoneita maataloudessa käytetään nykyisin ja millaiset ovat maatalouskoneiden tulevaisuudennäkymät.

Lisäksi tarkastellaan erilaisia vaihtoehtoisia polttoaineita ja niiden soveltuvuutta maatalouden tarpeisiin. Lopulta neljännessä luvussa tutkitaan metanolin soveltuvuutta puristussytytteisiin moottoreihin kahden eri menetelmän avulla. Viidennessä luvussa hyödynnetään teoretietoa metanolin ominaisuuksista ja tutkitaan millaisia edellytyksiä ja rajoitteita metanolin käyttö maataloustyökoneissa muodostaa. Lisäksi viidennessä luvussa tutkitaan metanolin ja sen valmistamiseen tarvittavien aineiden varastoitavuutta maataloilla. Viidennessä luvussa tutustutaan myös tarvittaviin pakokaasujen jälkikäsittelymenetelmiin ja hiilidioksidin talteenottoon. Kuudennessa luvussa tutkitaan maatalouteen soveltuvia pientuotantomenetelmiä. Maatalouden potentiaalia tuotannolle tutkitaan maataloustuottajan haastattelun avulla. Lisäksi kuudennessa luvussa tutkitaan maatalouden sivuvirtoja. Lisäksi selvitetään, millaisia vaatimuksia maatalouden pientuotanto vaatii. Lopulta kuudennessa luvussa esitellään kolme erilaista maatalouteen soveltuvaa tuotantomenetelmää. Seitsemännessä luvussa esitetään pohdintoja tutkimuksen tuloksista ja luotettavuudesta. Kahdeksannessa luvussa vedetään johtopäätöksiä tutkimuksen tuloksista. Lopuksi yhdeksännessä luvussa esitetään yhteenveto tutkimuksesta.

## 2 Metanoli polttoaineena

### 2.1 Ominaisuudet

Metanoli on alkoholi, jonka alempi lämpöarvo (LHV) on 20,1 MJ/kg (*SGS-INSPIRE-Methanol-Properties-and-Uses*, 2020., s. 20). Polttoaineen alemmalla lämpöarvolla tarkoitetaan lämpömäärää, joka syntyy, kun poltetaan yksi massayksikkö ilmoitettua polttoainetta (Alakangas ym., 2016., s. 19). Tähän lämpömäärään huomioidaan polttoaineen sisältämän veden höyrystyminen. Kun metanolia verrataan nykyään käytössä oleviin fossiilisiin nestemäisiin polttoaineisiin, kuten bensiiniin ja dieseliin, huomataan, että metanolin lämpöarvo on bensiinin ja dieselin lämpöarvoa huomattavasti pienempi. Bensiinin alempi lämpöarvo on 43,0 MJ/kg (Heywood, 2018, s. 998). Diesel-öljyn vastaava alempi lämpöarvo on 43,2 MJ/kg. Näiden tietojen perusteella metanolin alempi lämpöarvo on alle puolet nestemäisten fossiilisten polttoaineiden lämpöarvoista. Käytännössä ero tarkoittaa sitä, että jos metanolin avulla halutaan saavuttaa sama lämpöenergiämäärä kuin bensiinin avulla, täytyy metanolia syöttää moottoriin yli kaksinkertainen massa bensiiniin nähden. Metanolin tiheys on myös eriävä bensiinin tiheyteen nähden. Bensiinin tiheys on keskimäärin 750 kg/m<sup>3</sup>, kun metanolin tiheys on 795 kg/m<sup>3</sup> (Lampinen, 2009, s. 432). Syötettävä metanolitilavuus on siis noin kaksinkertainen bensiiniin verrattuna.

Polttoaineiden sopivuutta kipinä- ja puristussytytteisiin polttomoottoreihin voidaan arvioida syttymisherkkyttä kuvaavien parametrien avulla. Kipinäsytytteisissä polttomoottoreissa polttoaineen tulee kestää puristusta ja syttyä hallitusti sytytyskipinän vaikutuksesta. Kipinäsytytteisten polttomoottoreiden polttoaineiden sopivuutta arvioidaan oktaaniluvun avulla (Neste Oyj, 2022, s. 15–16). Oktaaniluku osoittaa polttoaineen ominaisuutta kestää puristusta syttymättä itseksensä. Mikäli kyseisessä moottorityypissä polttoaine syttyy polytrooppisen puristuksen vaikutuksesta itsestään tai ylipäättään hallitsemattomasti, on kyseessä ilmiö nimeltä nakutus, joka aiheuttaa voimakkaita paineaaltoja ja lämpötilan nousua sylinterissä. Nakutus voi ilmetessään aiheuttaa nopeastikin vaurioita moottorille. Polttoaineen oktaaniluvun on oltava mahdollisimman suuri, jotta sitä voidaan käyttää kipinäsytytteisessä polttomoottorissa, jossa hyödynnetään esimerkiksi

suurta puristussuhdetta hyvän hyötysuhteen saavuttamiseksi. Taulukon 1 perusteella nähdään, että metanolin oktaaniluku on 107, kun bensiinillä oktaaniluku on korkeimmillaan noin 100. Metanoli kestää siis kipinäsytytteisessä moottorissa puristusta bensiiniä paremmin. Oktaaniluku ilmaistaan EU:n alueella RON- tai MON-lukujen avulla. Molemmissa tapauksissa oktaaniluku määritetään tietyntyyppisissä tutkimusmoottoreissa, joissa mitataan nakutuksen ilmeneminen puristuksen vaikutuksesta.

Puristussytytteisissä moottoreissa polttoaineiden vaatimukset ovat erilaisia. Polttoaineen tulee syttyä, kun se ruiskutetaan sylinterissä puristettuun ilmaan. Puristussytytteisten polttomoottoreiden polttoaineiden syttymisherkkyttä kuvataan setaaniluvulla (Ashok & Nanthagopal, 2019, s. 11). Mitä suurempi setaaniluku on, sitä nopeammin polttoaine syttyy, kun se ruiskutetaan palotilaan. Taulukossa 1 dieselin setaaniluvuksi ilmoitetaan 38–55, kun taas metanolilla setaaniluku on 3–5. Puhdasta metanolia on käytännöllisesti katsoen mahdotonta käyttää puristussytytteisessä moottorissa.

**Taulukko 1 Polttoaineiden ominaisuuksia (Heywood, 2018, s. 998; Lampinen, 2009, s. 431–433)**

Ominaisuus	Bensiini	Diesel	Metanoli	Etanoli	Vety
<i>Lämpöarvo (LHV) [MJ/kg]</i>	43	43,2	20,0	26,9	120,0
<i>Oktaaniluku (RON)</i>	90–100	-	107	108	106
<i>Setaaniluku</i>	5–20	38–55	3–5	-20–8	-
<i>Stökiometrinen ilma-polttoainesuhde [kg/kg]</i>	14,7	14,5	6,5	9	34
<i>Viskositeetti (lämpötilassa 20 °C) [mPa*s]</i> * = Lämpötilassa 40 °C	0,37– 0,44	1,9– 4,1*	0,59	1,2	-
<i>Höyrytymispiste [°C]</i>	25–220	180– 360	65	78	-253
<i>Leimahduspiste [°C]</i>	-50–40	38–80	11	13	-

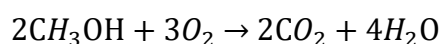
<i>Tiheys [kg/m<sup>3</sup>]</i>	720– 780	810– 860	795	790	0,1
----------------------------------	-------------	-------------	-----	-----	-----

Metanolin kemiallinen kaava on CH<sub>3</sub>OH, mikä kertoo aineen sisältävän yhden hiiliatomin, neljä vetyatomia sekä yhden happiatomin. Edellä mainittujen tietojen perusteella voidaan laskea näiden aineiden pitoisuus moolimassojen perusteella. Alkuaineiden moolimassat voidaan nähdä jaksollisesta järjestelmästä (Kogan, 2018, s. 23). Hiilen moolimassa on 12,0107 g/mol, vedyn moolimassa on 1,00794 g/mol ja hapen moolimassa on 15,9994 g/mol. Kun tiedetään metanolin sisältämät alkuaineet, niiden määrä sekä moolimassat, voidaan metanolin moolimassaksi määrittää 32,04 g/mol (Taulukko 2).

**Taulukko 2 Metanolin rakenne alkuaineittain**

<b>Aine</b>	<b>Moolimassa (g/mol)</b>	<b>Atomien määrä</b>	<b>Osuus metanolin moolimassasta (%)</b>
C (Hiili)	12,0107	1	37,5
H (Vety)	1,00794	4	12,6
O (Happi)	15,9994	1	49,9
<b>CH<sub>3</sub>OH (Metanoli)</b>	<b>32,04186</b>	<b>6</b>	<b>100</b>

Stökiometrisessä palamisessa happea on käytettävissä juuri sen verran, että polttoaine voi palaa täydellisesti. Ero polttoaineiden tarvitseman ilmamäärän välillä muodostuu polttoaineiden koostumuksesta. Metanolin stökiometrinen ilmantarve on 6,47 (Heywood, 2018). Alla oleva kaava osoittaa metanolin stökiometrisen palamisen tarvitseman hapen sekä muodostuvat palamistuotteet.



Metanolimolekyyli on poolinen, mikä tarkoittaa, että molekyylin päät sisältävät elektro-negatiivisuuseron (Yoosefian & Etminan, 2016, s. 1). Metanolin tapauksessa hiilivetysidos on pooliton, mutta happiatomi muodostaa molekyyliin elektronegatiivisuuseron. Pitkissä hiilivetyrakenteissa, joissa on vain yksi happiatomi, sidoksen elektronegatiivisuusero on niin pieni, ettei molekyyli välttämättä enää ole poolinen. Kuitenkin metanolissa hiilivetyrakenne on erittäin lyhyt, jolloin happiatomi muodostaa suuren elektro-negatiivisuuseron. Koska nämä erot pyrkivät tasoittumaan, sekoittuvat pooliset aineet helposti toisten poolisten aineiden kanssa. Koska myös vesimolekyyli on poolinen, sekoittuu se helposti metanolin kanssa. Kun metanolia säilytetään avonaisessa astiassa, siihen sekoittuu vettä ilmankosteuden vaikutuksesta. Metanoli voidaan kuitenkin erotella vedestä tislamalla täysin, koska vesi ja metanoli eivät muodosta atseotrooppista seosta, jossa sekä höyryn että nesteen rakenteet pysyvät toisiinsa nähden muuttumattomina (Nilavarasi ym., 2016, s. 2).

Metanolia säilytettäessä ja käytettäessä tulee huomioida esimerkiksi polttoainesäiliöiden sekä polttoaineen syöttö- ja siirtojärjestelmien materiaalivalinnat. Wangin ja muiden (2021, s. 20) mukaan metanoli voi vaikuttaa muoveihin kahdella tapaa. Ensimmäisessä tavassa metanolimolekyyli muodostaa yhden vetysidoksen muovin kanssa laskien muovin lasittumislämpötilaa, toimien pehmittimenä. Lasittumislämpötila on lämpötila, jonka yläpuolella amorfinen polymeeri muuttuu kumimaiseksi tai pehmeäksi. Tällöin materiaalin murtolujuus pienenee. Kuitenkin eräiden muovimateriaalien kohdalla on havaittu metanolimolekyylin muodostavan kaksi vetysidosta ristisidoksena. Tällaisen sidoksen on havaittu jopa nostavan lasittumislämpötilaa. Tällöin metanolialtistus voi jopa parantaa muovin ominaisuuksia pinnoituskäytössä. On kuitenkin yleisempää, että metanoli toimii muovien pehmittimenä.

Materiaalivalintojen tärkeys metanolia käytettäessä nousee esiin myös metallien kohdalla. Polttoainekäytössä metanolia säilytetään tai siirretään useissa erilaisissa olosuhteissa. Metanoli voi esimerkiksi olla pelkästään polttoainesäiliössä useissa eri lämpötiloissa, liikkeessä sekä paikallaan (Methanol institute, 2020, s. 240). Lisäksi moottoreiden

polttoainejärjestelmät käsittävät useita erilaisia komponentteja, joissa olosuhteet vaihtelevat merkittävästi. Näiden seikkojen takia on mahdotonta esittää yksiselitteistä tietoa siitä, millaista korroosiota metanoli kulloinkin aiheuttaisi. Esimerkiksi staattisesti paikallaan oleva metalli upotettuna metanoliin ja moottorin sylinterin sisäpinta, johon metanoli on kosketuksissa sumuna vaihtelevassa lämpötilassa ja paineessa, ovat täysin erilaisia tilanteita, joissa korroosiovaikutukset ovat todennäköisimmin erilaisia.

Metanolin on esimerkiksi havaittu olevan hyvin sähkönjohtavaa poolisuudestaan johtuen (*SGS-INSPIRE-Methanol-Properties-and-Uses*, 2020., s. 18). Esimerkiksi bensiini ei sen sijaan ole yhtä sähkönjohtavaa kuin metanoli. Sähkönjohtavuus vaikuttaa galvaanisen korroosion ilmenemiseen, jossa kahden metallin kosketuspinnassa epäjalompi metalli syöpyy johtuen metallien välisestä potentiaalierosta. Tällöin metanoli lisää metallien taipumusta galvaaniseen korroosioon. Johtuen metanolin hygroskooppisesta ominaisuudesta sitoa ilmankosteudesta vettä itseensä, voi liennut vesi aiheuttaa märkäkorroosio-reaktion metallipinnoille. Tämän takia on erityisen tärkeää, että käytettävä metanoli sisältää mahdollisimman vähän vettä. Metanoli voi aiheuttaa eräissä metalleissa myös kuivakorroosiota, jossa alkoholi reagoi kontaktissa olevan metallin kanssa muodostaen alkoksideja tai alkoholaatteja (Westbrook, 1999, s. 36). Tällaisia metalleja ovat muun muassa lyijy, magnesium ja jotkut alumiiniseokset. Merkittävimmät syyt metanolin aiheuttamaan korroosioon liittyvät juuri metanolimolekyylin polariteettiin sekä metanoliin liuenneeseen veteen (Muthuraman ym., 2022, s. 472). Metanolin hapettumistuotteena voi myös syntyä muurahaishappoa, joka ruostuttaa teräksiä ja muita metalleja. Verhelst ja muiden (2019a, s. 67–68) mukaan metanolin aiheuttama korroosio on suuresti riippuvainen lämpötilasta, jolloin suurin osa vaurioista tapahtuu liuoksen ollessa kuumaa. Näin ollen polttomoottorien tapauksessa korroosiovaurioiden mahdollisuus saattaisi olla suurinta sylinterissä, sylinteriseinämissä, männässä, männänrenkaissa, venttiileissä ja palotilassa. Lämpötilasta huolimatta metanoli aiheuttaa merkittäviä korroosiovaurioita myös polttoainejärjestelmissä. Niissä jotka ovat usein kosketuksissa metanolin kanssa, voidaan materiaalina käyttää esimerkiksi austeniittista ruostumatonta terästä (Verhelst ym., 2019a, s. 67). Lisäksi sinkki- tai nikkelseoksilla pinnoitettujen metallien on havaittu

kestävän metanolin aiheuttamaa korroosiota hyvin. Kaiken kaikkiaan metanolin korroosivaikutukset ovatkin suuri haaste metanolin käyttämisessä polttoaineena polttomootorissa. On kuitenkin olemassa keinoja, joilla korroosivaikutuksia voidaan ehkäistä myös niitä metalleja käytettäessä, joita metanoli yleisesti syövyttää. Esimerkiksi metanoliin lisättävillä lisäaineilla voidaan saavuttaa korroosivaikutuksia lieventäviä tai jopa poistavia vaikutuksia. Lyhytkestoisessa tutkimuksessa on havaittu, että sekä asyloitujen amiinien seoksella aromaattisten hiilivetyjen kanssa että suurimolekyylipainoisella meripihkahapolla on saavutettu korroosiota vähentäviä vaikutuksia sekä messingissä että pronssissa (Rodriguez ym., 1983, s. 35). Markkinoilla on saatavilla lisäksi useita erilaisia lisäaineita, joiden luvataan vähentävän metanolin aiheuttamaa korroosiota. Näiden lisäaineiden sisällöstä ei useinkaan löydy tietoa, eikä niiden vaikutuksesta ole tarjolla tutkimustietoa. Jotta lisäaineiden luvattu hyöty voitaisiin taata, täytyisi niille suorittaa riippumaton vertaileva tutkimus, jossa vaikutus erilaisten metallien korroosioon voitaisiin todentaa. Metanoli voi aiheuttaa moottoreissa muitakin vaurioita, kuin korroosiota. Metanoli voi liuottaa moottoriöljyn muodostaman voitelukalvon sylinteriseinän pinnalta (Owens ym., 1980, s. 35). Sylinterin voitelun heikentyminen aiheuttaa moottorin kulumaa, joka lyhentää käyttöikää merkittävästi. Tilanteen välttämiseksi on metanolilla ajettaessa käytettävä alkoholipohjaisia polttoaineita kestäviä moottoriöljyjä, joita metanoli ei liuota pois.

Metanolin huonot voiteluominaisuudet saattavat aiheuttaa ongelmia polttoainepumpeissa, joita itse polttoaineen on tarkoitus voidella. Voiteluaineelta vaaditaan riittävää viskositeettia, tiivistyskykyä ja korroosionestokykyä (Asp ym., ei pvm.). Metanoli on alkoholien tavoin matalaviskositeettinen. Metanolin viskositeetti on  $0,59 \text{ mPa}\cdot\text{s}$   $20^\circ\text{C}$  lämpötilassa kun dieselin viskositeetti on  $1,9\text{--}4,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$   $40^\circ\text{C}$  lämpötilassa (Lampinen, 2009, s. 432–433). Pienestä viskositeetista johtuen metanoli ei kykene muodostamaan voitelukalvoa metallipinnoille, eikä sillä tällöin ole tiivistysominaisuuksia.

## 2.2 Turvallisuus

### 2.2.1 Vaikutus ihmiseen

Metyylialkoholi on ihmiselle erittäin myrkyllistä (Työterveyslaitos, 2022). Metanoli aiheuttaa ihmiselle jo hyvin pieninä altistusmäärinä päänsärkyä, pahoinvointia ja väsymystä. Suuremmat altistusmäärät voivat aiheuttaa sokeutumista, sisäelinten vaurioita tai jopa kuoleman. Metanolille altistuminen voi tapahtua nieltynä, hengitettynä tai ihon kautta. Suun kautta tapahtuva altistuminen on terveyden kannalta vaarallisinta, sillä jo 15 ml annos 40 % metanolia on aiheuttanut kuoleman. Tavallisimmin tappava annos voi olla jopa kymmenkertainen edellä mainittuun arvoon nähden. Sokeus kuitenkin voi aiheutua jo 4 ml niellystä annoksesta. Metanoli muodostaa aineenvaihdunnassa myrkyllisiä formaldehydiä sekä muurahaishappoa. Vaikka yleisimmät vakavat myrkytykset syntyvät juuri nieltynä, voi vakava myrkytys syntyä myös ihon ja hengitysteiden kautta. (Kuitunen, 2000) Muodostuminen aineenvaihdunnassa tapahtuu varsin hitaasti, jolloin altistumiset metanolille ovat kertautuvia.

### 2.2.2 Vaikutus ympäristöön

Työterveyslaitoksen (2022a) mukaan metanoli liukenee erittäin helposti veteen, mutta ei kuitenkaan sitoudu maa-ainekseen. Koska metanoli ei juurikaan sitoudu maa-ainekseen, se voi veteen liuetessaan kulkeutua pohjaveteen, ja suurina määrinä liuettaaan aiheuttaa terveysriskin juuri ihmiselle. Metanoli haihtuu helposti maan pinnalta sekä pintavedestä. Metanolin on havaittu olevan vain lievästi myrkyllinen vesieliöille, eikä sitä myöskään voida toistaiseksi luokitella ympäristölle haitalliseksi aineeksi. Pieninä altistusmäärinä metanolin ei ole myöskään havaittu aiheuttavan valikoidulle joukolle nisäkkäitä ihmisillä ilmeneviä terveyshaittoja (*Kemian työsuojeluneuvottelukunta*, 2005., s. 3).

### 2.2.3 Paloturvallisuus

Metanoli on nestemäinen 20 °C lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa (Methanol institute, 2020, s. 132). Metanolin höyry on helposti syttyvää. Höyrynpaine on ratkaiseva

tekijä sen suhteen, kuinka helposti neste höyrystyy. Höyrinpaine on riippuvainen lämpötilasta. Metanolin höyrinpaine on 20 °C lämpötilassa 12,788 kPa ja 50 °C lämpötilassa 55,053 kPa (Absor Oy, 2018, s. 5). Metanolin kiehumispiste normaalissa ilmanpaineessa on 65 °C. Kun höyrinpaine on ilmanpainetta pienempi, ilmanpaine estää aineen höyrystymisen. Kun höyrinpaine ylittää ilmanpaineen, aine alkaa höyrystyä nopeasti myös nesteen sisällä. Avoimessa astiassa ja ilman sekoitusta metanoli höyrystyy vain pinnalta. Metanolin haihtumisnopeus 35 °C lämpötilassa on 12 ml/h, eli noin 9,3 g/h, sillä metanolin tiheys tuossa lämpötilassa on 776,7 kg/m<sup>3</sup> (*Evaporation Rates at Specified Conditions*, ei pvm.). Metanolin höyry voi aiheuttaa ihmiselle vakavan myrkytystilan, mutta sen lisäksi höyryt voivat syttyä pitkänkin matkan päässä päästökohteesta (Työterveyslaitos, 2022a). Metanolin leimahduspiste on 11 °C. Tuossa lämpötilassa metanoli muodostaa riittävän määrän syttymiskelpoista höyryä.

Metanolin muodostaman höyryn suhteellinen tiheys ilmaan nähden on 1,1 (Methanol institute, 2020, s. 138–139), eli syntyvä höyry on ilmaa hieman raskaampaa, jolloin höyry painuu alas. Metanolin muodostama höyry voi myös kerääntyä lattian tason alapuolella oleviin kohteisiin, joissa ei ole tehokasta ilmanvaihtoa. Tällaisia paikkoja voivat olla esimerkiksi huoltomontut sekä kaivot. Jos metanolihöyryn lämpötila on ilman lämpötilaa suurempi, voivat metanolin höyryt nousta myös ylöspäin. Tällöin höyry voi kerääntyä väliaikaisesti myös katonrajaan ilman riittävää ilmanvaihtoa. Lisäksi metanolin höyryt voivat liikkua ilmavirtausten mukana lähtötasollaan. Näiden kolmen seikan takia ei voida yksiselitteisesti osoittaa metanolin höyryn kerääntyvän tiettyihin pisteisiin.

Tiloissa, joissa metanolia säilytetään avoimesti, tulisi olla hyvä ilmanvaihto sekä katon-, että lattianrajassa (Methanol institute, 2020, s. 138). Lisäksi palo-, räjähdys-, ja myrkytysvaaran välttämiseksi metanolin säilytystiloihin voidaan asentaa varoittimia, jotka osoittavat myrkytysrajan tai syttymisrajan ylittävät höyrypitoisuudet. Näitä varoittimia on kannattavaa asentaa usealle eri korkeudelle ja tasolle varastotiloissa. Yleisen ohjeen mukaan suuret määrät metanolia tulisikin säilyttää ulkona (Työterveyslaitos, 2022a). Ul-

kona höyryt laimenevat tuulen vaikutuksesta niin nopeasti, etteivät ne aiheuta akuuttia myrkytys- tai palovaaraa.

Vaikka metanolin liekki ei vapauta yhtä paljoa lämpöä kuin esimerkiksi bensiinin liekki, on metanolin palaminen siitä huolimatta erittäin vaarallinen monissa olosuhteissa. Metanoli palaa läpinäkyvällä sinisellä ja lähes valaisemattomalla liekillä (Methanol institute, 2020, s. 140). Metanolin liekki on havaittavissa helposti pimeässä, mutta hyvin valais- tuissa tiloissa tai auringon valossa metanolin liekki saattaa olla näkymätön. Koska liekkiä ei voida havaita helposti, reagointi voi olla liian hidasta. Joissain tapauksissa metanolin liekki havaitaan vasta, kun se on sytyttänyt palamaan näkyvällä liekillä palavia kohteita, esimerkiksi puuta. Liekin värittämyys johtuu pienestä hiilipitoisuudesta sekä nopeasta ja puhtaasta palamisesta (Evegren, 2017, s. 6). Metanolin liekin havaitsemiseen sisätiloissa on saatavilla laitteita, jotka tunnistavat sekä palamisen lämpösäteilyn että sen tuottaman ultraviolettisäteilyn (Methanol institute, 2020, s. 141).

### 3 Metanolin valmistusmenetelmät

Metanolin tuotantoon teollisilla menetelmillä on muutamia eri vaihtoehtoja. Tässä luvussa käsitellään menetelmiä, joissa käytetään maatalouden tuottajille soveltuvia raaka-aineita.

#### 3.1 Biomassan kuivatislaus

Kuivatislaus eli pyrolyysi tarkoittaa biomassan kuumentamista usein 350–800 °C lämpötilassa hapettomassa tilassa (Fassinou ym., 2009). Pyrolyysiprosessin lopputuotteina saadaan:

1. Kiinteät tuotteet (Biohiili)
2. Kaasut (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, jne.)
3. Nesteet (tervayhdisteet, levoglukosaani, etikkahappo, metanoli, pentanaali, furfuraali, katekoli, asetoni, fenoli, bentseeni ja tolueeni.) (Fassinou ym., 2009, s. 84).

Pyrolyysissä syntyvät synteetikaasut ovat raaka-aine monille kemiallisille yhdisteille (Basu, 2013, s. 27). Hiilimonoksidi ja vety muodostavat katalyyttien kanssa metanolia.



Fassinoun (2009, s. 85) mukaan prosessissa muodostuvien nesteiden eli bioöljyjen sisältö on riippuvainen prosessin lämpötilasta. Lämpötiloissa (450–550 °C) on bioöljyjen sisällön havaittu olevan levoglukosaania, etikkahappoa, metanolia, pentanaalia, furfuraalia, katekolia sekä primääri- ja sekundääritason tervayhdisteitä. Korkeammassa lämpötiloissa (650–750 °C) bioöljyt sisältävät asetonia, butandionia, pentanaalia, metanolia, fenolia, bentseeniä, tolueenia ja indeeniä sekä tertiaariyhdisteitä. Korkeammassa lämpötiloissa nesteet kaasuuntuvat helposti, jolloin niitä muodostuu prosessissa vähemmän käytettäväksi. Lämpötilasta, prosessiin käytetystä ajasta ja biomassan syötön massavirrasta riippuen syntyneen metanolin osuus muodostuneista nesteistä vaihtelee välillä 1–1,3 %. Vaikka suurin osuus metanolia kaikesta syntyneestä pyrolyysinesteestä saavutetaan juuri pyrolyysin korkeimmassa lämpötilassa, ei tuotettu pyrolyysinesteen määrä kuitenkaan ole suuri juuri höyrystymisen takia. Fassinou (2009, s. 79) vertaa hiilen, nesteen ja kaasun

määrää pyrolyysiprosessin lopputuotteina lämpötilan, ajan ja biomassavirran suhteen. Raaka-aineena tässä tapauksessa on käytetty mäntyhaketta. Vertailtavat arvot tutkimuksessa ovat olleet lämpötila 450–750 °C, massavirta 10–15 kg/h ja prosessiaika 15–60 min. Suurin määrä nestettä voitiin tuottaa, kun massavirta oli 15 kg/h, prosessiaika 15 min ja lämpötila 550 °C. Tuolloin nesteen määräksi saatiin 51,6 % painoprosenttia. Tuotettu metanolimäärä oli noin 0,66 % käytetyn mäntyhakkeen painosta. Lämpötilassa 750 °C, massavirran ollessa 15 kg/h ja prosessiajan 30 min oli muodostuvan metanolin määrä suurin. Tällöin tuotettu nestemäärä oli vain 22,91 painoprosenttia. Tuolloin tuotettu metanolimäärä oli noin 0,29 % käytetyn mäntyhakkeen painosta. Käytetyllä lämpötilalla ja ajalla on siten suuri merkitys pyrolyysinesteiden tuotannossa.

Pyrolyysi ei siis ole kovinkaan tehokas tuotantotapa pelkästään metanolin tuotantoon. Pyrolyysin avulla voidaan kuitenkin tuottaa myös biohiiltä, pyrolyysikaasua sekä useita muita nesteitä. Mikäli näitäkin tuotteita voidaan hyödyntää, voidaan tuotanto katsoa kannattavaksi. Samalla tuotannon mittakaavan täytyy olla huomattavan suuri, jotta tuotettu metanolimäärä olisi hyödynniskelpoinen. Jotta metanolia voitaisiin tuottaa litra pyrolyysin avulla, tarvitaan 120 kg mäntyhaketta. Jos 1000 l metanolia kuukaudessa arvioidaan kannattavaksi tuotantomääräksi, tarvittaisiin sen valmistamiseen 120 t mäntyhaketta. Männyn kuivatiheys on keskimäärin 410 kg/m<sup>3</sup> (Purhonen, 2019). Tällöin käytettävä mäntyhakemäärä olisi noin 293 m<sup>3</sup> kuukaudessa. Ilmoitettu määrä on merkittävän suuri, mikäli se käytetään pelkästään metanolin tuotantoon. Pyrolyysiprosessi tarvitsee toimiakseen myös ulkopuolisen lämmönlähteen. Jos lämpökin tuotetaan mäntyhakkeella, syntyy prosessissa päästöjä sen lisäksi, että käytetty hakemäärä kasvaa merkittävästi.

Metanolia on pyrolyysissä syntyvissä nesteissä vain vähän. Neste on sekoitus useita erilaisia nesteitä, joista suurin osa on vettä (Fassinou ym., 2009, s. 85). Jotta metanoli saataisiin erotettua tästä seoksesta, tarvitaan erillisiä energiaa kuluttavia prosesseja. Leppäkosken (2021) mukaan yksittäisen yhdisteen erottaminen bioöljystä vaatii omat laitteistonsa. Metanolin erottaminen ei ole taloudellisesti kannattavaa. Mikäli metanoli kuitenkin

kin haluttaisiin erottaa bioöljystä, se tulisi suorittaa tislaamalla. Suuren yhdistemäärän takia jouduttaisiin todennäköisesti suorittamaan useita tislauskierroksia, jotta metanoli olisi saatavilla mahdollisimman puhtaana. Joissain tapauksissa metanolin erottaminen voi olla tislaamalla mahdotonta (Nichols, 2017). Tiettyjen haihtuvien aineiden seokset muodostavat yhdessä atseotrooppisen seoksen. Tällaisen seoksen höyry pysyy muuttumattomana nesteseokseen nähden. Metanolin tapauksessa tällaisia seoksia ovat muun muassa bentseenin ja metanolin seos, jossa bentseeniä on 61 % ja metanolia 39 %. Myös 29 % tolueenin ja 71 % metanolin seos on atseotrooppinen. Pyrolyysiöljy sisältää molempia näistä metanolin kanssa atseotrooppisen seoksen muodostavista aineista. Tällaisten seosten erottaminen vaatii erikoismenetelmiä, jotka edelleen heikentävät prosessin taloudellista kannattavuutta.

Tehokkain tapa tuottaa metanolia pyrolyysin avulla on prosessissa syntyvän synteetikaasun jalostaminen metanoliksi metanolisynteetin avulla. Mikäli pyrolyysin halutaan tuottaa mahdollisimman paljon synteetikaasua, täytyy prosessin lämpötilan olla suuri. Fassinoun (2009, s. 79–82) mukaan suurin osuus kaasua saadaan tuotettua juuri lämpötilassa 750 °C. Lopputuotteista kaasun massaosuus on tällöin noin 50–60 % välillä. Synteetikaasun hiilimonoksidin ja vedyn osuutta voidaan säädellä prosessiajan ja biomassan syöttövirran avulla. Vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde synteetikaasussa vaihtelee välillä 0,5–0,9:1 ajan ja biomassan syötön funktiona. Synteetikaasun konsentraatio muodostetusta kaasusta on kuitenkin noin 60 %.

**Synteetikaasun valmistaminen metaanista.** Metanolin valmistaminen synteetikaasun avulla on merkittävimpiä tuotantotapoja, kun halutaan tuottaa metanolia pääasiallisesti eikä vain sivutuotteena. Synteetikaasua pystytään tuottamaan biomassasta esimerkiksi kuivatislauksen avulla kaasuttamalla. Toinen menetelmä valmistaa synteetikaasua biomassasta on metaanin reformointi. Metaania voidaan tuottaa useimpia orgaanisia biomassoja mädättämällä (Motiva, 2013). Mädätysprosessi ei sovellu paljon kuitua ja ligniiniä sisältäville aineksille, esimerkiksi puulle ja oljelle. Mädätysprosessin lopputuotetta kutsutaan yleisesti biokaasuksi. Biokaasu sisältää useita eri kaasuja, mutta se koostuu

suurimmaksi osaksi metaanista. Taulukossa 3 on lueteltu biokaasun sisältämät kaasut sekä niiden osuudet kokonaistuotteesta.

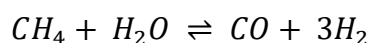
**Taulukko 3 Biokaasun sisältö (Motiva, 2013, s. 3)**

Aine	Osuus tilavuudesta (%)
Metaani (CH <sub>4</sub> )	55–75
Hiilidioksidi (CO <sub>2</sub> )	22–45
Typpi (N <sub>2</sub> )	1–5
Vety (H <sub>2</sub> )	0–3
Hiilimonoksidi (CO)	0–0,3
Rikkivety (H <sub>2</sub> S)	0,1–0,5

Prosessissa muodostuva rikkivety voi syövyttää useita metalleja (Motiva, 2013, s. 10–11). Sen esiintyminen voi myös aiheuttaa haitallisia reaktioita, kun kaasua jalostetaan metaaniksi. Rikkivety voidaan erottaa sekoittamalla reaktoriin rautasuoloja, jotka sitovat suurimman osan rikkivedystä. Tällä tavalla rikkivety poistuu reaktorista jätteiden mukana. Lisäksi biokaasu voidaan puhdistaa esimerkiksi vesipesurin avulla, jossa rikkivety liukenee veteen. Toisaalta vesipesuri erottaa kaasusta usein myös hiilidioksidia, joka on arvokas raaka-aine metanolisynteessissä. Hiilidioksidi voidaan erottaa biokaasusta myös membraanikalvojen avulla, jolloin sekin saadaan prosessissa hyödynnettäväksi.

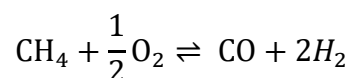
Metaani voidaan jalostaa edellä mainituilla menetelmillä varsin puhtaaksi, jolloin sen osuus kaasun tilavuudesta on noin 90 % (Motiva, 2013, s. 21). Metaanista voidaan valmistaa synteetikaasua muun muassa höyryreformoinnilla, osittaisella metaanin hapeuksella ja autotermisellä reformoinnilla (Carapellucci & Giordano, 2020, s. 3).

Höyryreformoinnissa metaanin sekaan suihkutetaan vesihöyryä, jotka reagoivat nikkeli-pohjaisen katalyytin kanssa muodostaen synteetikaasua seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti (Carapellucci & Giordano, 2020, s. 3).



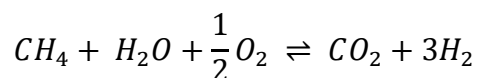
Prosessi on endoterminen eli se tarvitsee ulkopuolista lämpöä. Höyryreformoinnissa lämpötilan tulee olla 700–900 °C. Lopputuotteena syntyvän synteetikaasun vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde on 3:1. Prosessin ongelmana ovat sen edellyttämät suuret käyttökustannukset johtuen prosessin lämpötilan tarpeesta.

Metaanin osittainen hapetus sen sijaan on eksoterminen prosessi, jolloin prosessi tuottaa itse lämpöä. Prosessin toimintalämpötila on noin 1100–1500 °C. Prosessissa metaani sekoitetaan hapen kanssa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Koska prosessiin täytyy tuoda puhdasta happea, täytyy prosessilaitteiston sisältää myös ilmanerotusyksikkö. Tällöin prosessin pääomakustannukset ovat varsin suuret verrattuna höyryreformointiin. Prosessin suuri toimintalämpötila saattaa vaikeuttaa katalyyttien toimintaa, mikäli happi ei jakaudu reaktorissa tasaisesti. Lämpötilan takia laitteistoa pitää jäähdyttää. Prosessi muodostaa synteetikaasua vedyn ja hiilimonoksidin suhteella 2:1.

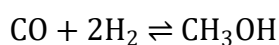
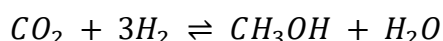
Höyryreformoinnin sekä metaanin osittaisen hapetuksen voi myös yhdistää autotermiseksi reformoinniksi kutsutuksi prosessiksi (Carapellucci & Giordano, 2020, s. 3–4). Prosessin etuna edellisiin on sen terminen neutraalius. Höyryreformoinnin osuus siis siitoo osittaisen hapetuksen tuottaman lämmön. Autoterminen reformointi muodostaa vedyn ja hiilidioksidin seosta seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



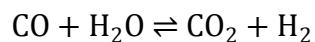
Prosessin käyttökustannukset ovat pienet, koska erillistä lämmöntuottoa tai jäähdytystä ei tarvita. Lopputuotteena syntyvän hiilidioksidin ja vedyn seos ei sovellu käytettäväksi kohteissa, joissa tarvitaan juuri synteetikaasua. Sen sijaan sitä voidaan hyödyntää metanolisynteesiin, jonka raaka-aineena käytetään hiilidioksidia ja vetyä.

### 3.2 Katalyyttinen hydraus

Metanolin valmistaminen hydrauksen avulla on nykyisin yksi yleisimmistä tavoista tuottaa uusiutuvaa metanolia (IRENA & Methanol institute, 2021, s. 22–23). Menetelmästä voidaan myös käyttää nimitystä metanolisynteesi. Menetelmän avulla metanolia voidaan muodostaa pääsääntöisesti kahden eri reaktion avulla (Dieterich ym., 2020).



Reaktion lähtötuotteena käytetään molemmissa tapauksissa vetyä (Dieterich ym., 2020, s. 3213). Reaktioita erottaa se, että metanolia muodostetaan joko hiilimonoksidista tai hiilidioksidista. Edellä mainitun kahden reaktion lisäksi metanolisynteesissä esiintyy myös vesikaasureaktio, jossa hiilimonoksidi ja vesi reagoivat muodostaen hiilidioksidia ja vetyä.



Dieterichin ja muiden (2020, s. 3213–3214) mukaan vesikaasureaktio voi tapahtua myös päinvastoin olosuhteista riippuen. Vesikaasureaktio mahdollistaa sen, että metanolisynteesissä jokainen edellä esitetty tasapainoreaktio voi tapahtua yhtäaikaaisesti. Reaktion olosuhteet määrittävät reaktioiden suunnan. Valitun katalyytin käyttö vaikuttaa olosuhteisiin, jotka metanolisynteesin käynnistäminen vaatii. Metanolisynteesi suoritetaan yleisesti varsin matalissa lämpötiloissa. Käytettävät lämpötilat vaihtelevat 200–310°C välillä. Nykyisin käytettävät prosessipaineet vaihtelevat 50–100 baarin välillä. Prosessin katalyytteinä käytetään kaupallisessa käytössä eniten kupari(II)oksidia (CuO), sinkkioksidia (ZnO) sekä alumiinioksidia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), joka toimii katalyytin kantaja-aineena.

Mikäli metanolia tuotetaan käyttäen hiilimonoksidia, on tuotantomäärän havaittu olevan 0,7–2,3 kg/h jokaista katalyyttilitraa kohti (Dieterich ym., 2020, s. 3214). Hiilidioksi-

dia käytettäessä tuotantomäärä on 0,4–0,8 kg/h per katalyyttilitra, eli selvästi pienempi kuin hiilimonoksidia käytettäessä. Lisäksi reaktioyhtälöstä nähdään, että hiilidioksidin hydrauksessa muodostuu myös reaktiota häiritsevää vettä ja prosessi kuluttaa enemmän vetyä verrattuna hiilimonoksidin hydraukseen. Molemmat prosessit ovat eksotermisiä, koska niihin liittyy tilavuuden pientyminen. Hiilimonoksidin hydraus on näistä prosesseista eksotermisempi eli se tuottaa enemmän lämpöä. Koska nämä synteesisreaktiot suosivat matalia lämpötiloja, joudutaan hiilimonoksidin hydrauksessa siis käyttämään enemmän energiaa prosessin jäähdytykseen optimaalisen lämpötilan ylläpitämiseksi.

Taulukon 4 perusteella voidaan vertailla hiilimonoksidin ja hiilidioksidin hydrauksen eroja muodostuvien komponenttien tasolla. Jos lämpötila on 250 °C, hiilimonoksidin hydrauksessa saavutetaan merkittävästi suurempi massaosuus metanolia kuin hiilidioksidin hydrauksessa. Hiilimonoksidia käytettäessä syntyy merkittävästi suurempi määrä epäpuhtauksia. Lopputuotteeseen muodostuu esimerkiksi n-parafiineja sekä ketoneja, joita hiilidioksidia käytettäessä ei ole havaittu muodostuvan. Ne joudutaan poistamaan metanolista myöhemmässä vaiheessa jalostusta esimerkiksi tislaamalla. Laajempi määrä epäpuhtauksia tarvitsee yleensä useampia tislauskertoja. Hiilidioksidin hydrauksessa lämpötilan nousu lisää esterien määrää ja vähentää veden määrää.

**Taulukko 4 Metanolisynteessin reaktiotuotteet eri lähtöaineiden ja lämpötilan vaikutuksesta (Dieterich ym., 2020, s. 3220)**

	CO-hydraus	CO <sub>2</sub> -hydraus	CO <sub>2</sub> -hydraus
<b>Lämpötila (°C)</b>	250	250	270
<i>Pääkomponentit yhteensä (m-%)</i>	99,9	99,9	99
<b>Metanoli (m-%)</b>	84,5	63,7	63,4
<b>Vesi (m-%)</b>	15,4	36,2	35,6
<i>Epäpuhtaudet yhteensä (m-ppm)</i>	1371	248	362
<b>n-Parafiinit (m-ppm)</b>	78	0	0
<b>Korkeammat alkoholit (m-ppm)</b>	626	89	92
<b>Esterit (m-ppm)</b>	582	145	270

<b>Ketonit (m-ppm)</b>	24	0	0
<b>Dimetyylieetteri (m-ppm)</b>	61	14	0

Hiilimonoksidin ja vedyn seosta eli synteetikaasua valmistetaan toistaiseksi pääosin maa-kaasusta sekä kivihiilestä reformoimalla (IRENA & Methanol institute, 2021, s. 33). Sekä hiilidioksidin että hiilimonoksidin hydrauksen avulla voidaan kuitenkin valmistaa myös uusiutuvaa metanolia. Mikäli synteetikaasua tuotetaan biomassasta metanolisynteesiin, saadaan biometanolia. On kuitenkin oleellista, että käytettävä biomassa on kestävästi hankittua, esimerkiksi maa- tai metsätalouden jätteitä. Metsän kaataminen pelkästään biometanolin tuotantoa varten ei välttämättä ole kestävä, mikäli tarkoituksena on hiilidioksidipäästöjen vähentäminen.

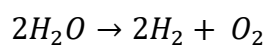
Biometanolin valmistuksen hyötysuhteeksi arvioidaan noin 0,5–0,6 (IRENA & Methanol institute, 2021, s. 53–54). Pyrolyysillä valmistetun synteetikaasun vety-hiilimonoksidisuhde on varsin pieni, jolloin suhdetta voidaan joutua nostamaan vesikaasureaktion avulla, mikä heikentää prosessin hyötysuhdetta entisestään. Toinen vaihtoehto on lisätä synteetikaasuun uusiutuvaa vetyä, jolloin biometanolin sijasta muodostuu e-biometanolia (IRENA & Methanol institute, 2021, s. 32). Biometanolin tuotanto ja käyttö aiheuttavat myös hiilidioksidipäästöjä, mutta koska kyse on bioenergiasta, biometanoli voidaan luokitella hiilidioksidineutraaliksi (Motiva, 2024a). Vapautuva hiilidioksidi on nimittäin aiemmin sitoutunut esimerkiksi puuhun sen kasvaessa. Poltettaessa hiilidioksidi vapautuu uudelleen, mutta sitoutuu kasvavaan biomassaan. Tällöin hiilidioksidin netto pysyy nollana.

Vaikka biometanolin tuotanto ja käyttö voidaan luokitella hiilidioksidineutraaliksi, ei sen tuotantomäärä tule olemaan riittävä fossiilisten polttoaineiden laajaksi korvaamiseksi. Esimerkiksi maa- ja metsätalouden jätteistä koostuville biomassoille on tarvetta lukuisissa eri käyttötarkoituksissa jo pelkästään energia-alalla. Tämän takia on tärkeää pystyä hyödyntämään myös muita tuotantomenetelmiä. Hiilidioksidista hydraaminen ei ole yhtä tehokas kuin hiilimonoksidin hydraus, koska se tuottaa lopputuotteenaan jopa 20

massaprosenttia enemmän vettä. Hiilidioksidin hydraukseen perustuva metanolisynteesi voidaan kuitenkin jakaa kolmeen osaan, jolloin prosessi on hiilimonoksidin perustuvaa tuotantoa suoraviivaisempi (IRENA & Methanol institute, 2021, s. 54–56). Uusiutuvan e-metanolin tuotanto voidaan jakaa seuraaviin osiin:

1. Vedyn valmistaminen vedestä elektrolyysillä käyttäen uusiutuvaa sähköenergiaa.
2. Hiilidioksidin talteenotto biopolttoaineiden palamisesta tai suoraan ilmasta.
3. E-metanolisynteesi.

Elektrolyysissä kaksi vesimolekyyliä hajotetaan kahdeksi vety- ja yhdeksi happimolekyyliksi. Kokonaisreaktio saa muodon:



Kun vetyä tuotetaan elektrolyysillä, prosessin hyötysuhde 60–70 % (Vartiainen, 2020). Prosessi tuottaa myös merkittävän määrän lämpöä. Kun vedyn lämpöarvo on 120 MJ/kg eli 33,3 kWh/kg, vetykilogramman tuottaminen elektrolyysillä kuluttaa 47–55 kWh energiaa. EU:n määritelmien mukaan vedyn uusiutuvuus voidaan todeta vain tapauksissa, joissa elektrolyysin tarvitsema sähköenergia tuotetaan varmasti uusiutuvilla energiantuotantomenetelmillä, kuten aurinko- ja tuulienergialla (Gregor, 2023, s. 2–3). Tällöin vedyntuotanto ei voi olla yhdistettynä yleiseen sähköverkkoon, josta saatava sähkö on uusiutuvan-, ydin- sekä fossiilisen energian yhdiste.

**Hiilidioksidin talteenotto.** Hiilidioksidin talteenotto on hiilidioksidista ja vedystä valmistettavan metanolin haasteellisin prosessi. Jotta hiilidioksidi voidaan ottaa talteen, täytyy sen pitoisuuden talteen otettavasta kaasusta olla jopa 95 % (Suomen ympäristökeskus, ei pvm.). Suuren pitoisuuden vaatimus aiheuttaa erityisiä vaatimuksia. Esimerkiksi ilmakehässä hiilidioksidin pitoisuus on vain 0,04 % (Ilmatieteen laitos, ei pvm.). Tyypillisen dieselmoottorin pakokaasujen hiilidioksidipitoisuus vaihtelee 2–11 % välillä moottorin kuormituksen mukaan (Heywood, 2018). Koska pitoisuudet ovat molemmissa tapauksissa pieniä verrattuna tarvittavaan tasoon, täytyy hiilidioksidia väkevöidä (Suomen ympäristökeskus, ei pvm.). Yleisesti hiilidioksidia on voitu ottaa talteen vain suurista päästölähteistä, esimerkiksi teollisuudessa tai energiantuotannossa.

Menetelmät hiilidioksidin talteen ottamiseksi vaihtelevat sen perusteella, missä vaiheessa hiilidioksidi kerätään talteen. Hiilidioksidi voidaan poistaa savukaasusta ohjaamalla savukaasu pesurin läpi, jossa hiilidioksidi sidotaan kemiallisiin liuoksiin. Kun liuosta kuumennetaan, hiilidioksidi vapautuu talteen otettavaksi. Soveltuvia liuoksia ovat muun muassa metyyliidietanoliamiini ja dimetyyliasetamidi (Vega ym., 2018).

Hiilidioksidia voidaan erottaa savukaasusta myös erilaisten selektiivisten kalvojen avulla (Herzog ym., 2009, s. 18–19). Selektiivisyys mahdollistaa sen, että halutut kaasumolekyylit läpäisevät erotuskalvon, minkä jälkeen hiilidioksidi on valmis esimerkiksi paineistettavaksi. Hiilidioksidi voidaan poistaa myös ennen polttoaineen palamista (Jansen ym., 2015, s. 168–169). Esimerkiksi kaasuttamalla kiinteää polttoainetta voidaan muodostaa synteetikaasua, joka on pääosin hiilimonoksidin ja vedyn seos. Vesikaasureaktion avulla voidaan synteetikaasun hiilimonoksidi muuntaa hiilidioksidiksi, joka voidaan erottaa kemiallisesti tai membraanikalvojen avulla talteen otettavaksi. Tämän vaiheen jälkeen polttoaineena voidaan käyttää erottelusta jäljelle jäänyttä vetyä.

Hiilidioksidin talteen ottamiseksi on kehitetty myös laitteita, jotka pystyvät keräämään hiilidioksidia suoraan ilmasta (Castro-Muñoz ym., 2022). Eräs menetelmä perustuu useisiin membraanikalvomoduuleihin, jotka erottelevat hiilidioksidia ilmasta. Menetelmä kuluttaa kuitenkin varsin paljon energiaa, jolloin prosessikustannukset ovat kannattavuuden kannalta suuret. Samalla prosessin täytyisi saada energiansa ainoastaan uusiutuvista energialähteistä, jotta prosessi ei tuota enempää hiilidioksidipäästöjä kuin se pystyy ottamaan talteen.

Hiilidioksidin talteenotto on yleensä kannattavaa vain suurista päästölähteistä. Jatkuvasti tutkitaan kuitenkin keinoja, joilla hiilidioksidia voitaisiin kerätä talteen yhä pienemmistä päästölähteistä. Pezzellan ja muiden (2023) mukaan kehitteillä on menetelmä, joka pystyy erottelemaan ja varastoimaan kuorma-auton pakokaasusta hiilidioksidia. Menetelmä kykenee ottamaan talteen jopa puolet vapautuneesta hiilidioksidista. Järjestelmä perustuu eräänlaisen metalliorganisen rakenteen (MOF, Metal–organic framework) kykyyn

erottaa hiilidioksidi muista kaasuista. Menetelmä ei kuitenkaan ole toistaiseksi valmis kaupalliseen käyttöön. Järjestelmän ongelmana on se, että talteenottoprosessi tarvitsee lähes 8 % lisätehoa tutkimuskäytössä olleesta moottorista. Todennäköisimmin järjestelmän toiminta kasvattaa polttoaineenkulutusta, mikä nostaa hiilidioksidipäästöjä.

Vaikka hiilidioksidin talteenottoon ajoneuvojen pakokaasuista ei toistaiseksi olekaan valmiista tekniikkaa, olisi tekniikan edistäminen hyödyllistä e-metanolin tuotannon kannalta tulevaisuudessa. Jos kaikki pakokaasun hiilidioksidi voitaisiin kerätä, voitaisiin sitä käyttää metanolin valmistukseen hiilidioksidin hydrauksen avulla, mahdollistaen ideaalitilanteessa suljetun hiilenkierron. Tämä prosessi muodostaisi hiilen varaston, jossa hiilidioksidi ei palaisi luonnolliseen hiilenkiertoon. Käytännössä tämä on vaikeaa, koska kaikkea hiilidioksidia ei toistaiseksi voida saada talteen. Samalla talteenotto ja hiilidioksidin paineistus ja nesteytys kuluttavat paljon energiaa. Lisäksi hydrausprosessissa kaikki hiilidioksidi ja vety eivät muodosta todellisuudessa metanolia, ja hiilidioksidia siirrettäessä osa voi vapautua ilmaan. Tästä huolimatta osittain suljettu hiilenkierto metanolin tuotannossa ja ajoneuvokäytössä voisi olla mahdollinen tulevaisuudessa, jos prosessiin tuodaan ulkopuolista hiilidioksidia tarvittaessa.

## 4 Maatalouskoneiden polttoaineet

Tässä tutkimuksessa käsiteltävät maatalouskoneet kattavat ajettavia koneita, joita maataloudessa yleisimmin käytetään. Tällaisia koneita ovat muun muassa traktorit, puimurit, ajosilppurit, kuormaajat sekä kurottajat. Tässä luvussa tarkastellaan maatalouden nykyisiä työkoneita ja niiden käyttövoimia. Samalla arvioidaan koneiden lähiajan kehitystä. Luvussa tutustaan myös vaihtoehtoihin polttoaineisiin, joilla on potentiaalia polttomootoreiden voimanlähteeksi tulevaisuudessa. Lopuksi tarkastellaan kaksoispolttoaine- ja dieselsekoitusmenetelmiä, joita käyttäen metanoli voisi sopia maatalouskoneiden yleisimpien moottorityyppien polttoaineeksi.

### 4.1 Nykytila ja tulevaisuus

Maataloudessa tarvitaan lukuisia erilaisia ajettavia työkoneita erilaisiin tehtäviin. Traktori on yleisin maatalouskone, ja se soveltuu käytettäväksi useimmissa maatalouden toiminnoissa. Puimurit ja ajosilppurit soveltuvat viljan ja nurmen sadonkorjuuseen. Kuormaajien ja kurottajien käyttö taas perustuu maatalouden lastaustarpeen täyttämiseen.

Ajettavien maatalouskoneiden yleisin käyttövoima on ollut jo vuosikymmeniä diesel. Aiemmin lähihistoriassa on käytössä ollut myös kipinäsytytteisiä moottoreita, mutta niiden käyttö maatalouskoneissa on loppunut liki täysin johtuen polttoainetehokkuudesta, kestävydestä ja polttoaineen hinnasta. Lisäksi moottorikoon kasvaessa moottoriksi valitaan yleisimmin puristusylytteinen moottori. Myös tämän takia kipinäsytytteiset moottorit ovat hävinneet maatalouden käytöstä, jossa koneiden kokoluokka on vuosien aikana jatkuvasti kasvanut. Dieselkäyttöisten koneiden etuna ovat juuri kestävyys, hyvä hyötysuhde ja kustannustehokkuus (Sunaryo ym., 2021, s. 20–21).

Nykyisten ajoneuvotrendien perusteella on perusteltua olettaa, että myös maatalouskoneiden käyttövoimaksi valikoituu lähitulevaisuudessa ainakin osittain sähkö. Sähköä voidaan varmasti hyödyntää pienissä työkoneissa jopa päävaihtoehtona tai polttomoottorin ja sähkömoottorin yhdistelmänä keskisuurissa työkoneissa. Nykyisen akkuteknologian

ongelma on sen tuottama ylimääräinen paino. Esimerkiksi litiumakkujen energiatiheys on varsin heikko, 0,1 kWh/kg, kun dieselin energiatiheys taas on noin 12 kWh/kg (Motiva, 2024). Korvattaessa traktorin 150-litrainen dieselsäiliö akuilla syntyy tästä yli 10 t ylimääräinen massa. Moninkertainen massan lisäys vaikeuttaa traktorin käyttöä vaativissa työkentelyolosuhteissa. Akkuteknologia kuitenkin kehittyy jatkuvasti, joten energiatiheys ajan kuluessa paranee.

Maataloudessa tuotetut biopolttoaineet ovat olleet käytettyjä vaihtoehtoisia polttoaineita työkonekäytössä jo jonkin aikaa (Motiva, 2013). Eräs maataloudessa yleisesti tuotettu biopolttoaine on biokaasu. Biokaasun etu on sen kestävä valmistustapa, kun sitä valmistetaan maatalouden jätteistä. Maatalouden tarpeissa polttoaineen tankkaaminen myös vaativissa olosuhteissa ilman kaupallista tankkausasemaa voi olla tarpeen. Biokaasun varastointi, kuljetus ja tankkaus saattavat muodostua ongelmiksi. Biokaasun tuotanto edellyttää maataloilta varsin suuria pääomasijoituksia. Biokaasun tuotanto on kuitenkin voitu nähdä kannattavana, mikäli kaasua voidaan hyödyntää mahdollisimman paljon.

Fossiilista dieseliä voidaan korvata myös biodieselillä. Biodieselin valmistukseen voi liittyä kuitenkin useita eettisiä ongelmia, joiden takia sen tuotannosta ei ole saatu kannattavaa vaihtoehtoa fossiiliselle dieselille (Säilynoja, 2015). Biodieselin raaka-aineiden kasvatusta voi viedä tilaa ruoantuotannolta sekä elintilaa monilta eläimiltä. Myös esimerkiksi bioetanolin tuotanto voi viedä tilaa ruoantuotannolta. Biodieseliä ja bioetanolia polttoaineita voidaan kuitenkin valmistaa ruoantuotannon jätteistä, mikä vähentää eettisiä ongelmia. Uusiutuvat sähköpolttoaineet voivat tarjota korvaavan ratkaisun biopolttoaineiden eettisyys- ja tasalaatuisuusongelmille.

## **4.2 Vaihtoehtoiset polttoaineet**

Metanolin ohella tulevaisuuden polttomoottorit voivat hyödyntää nykyistä laajemmin muitakin vaihtoehtoisia polttoaineita. Vedyn valmistusmenetelmiä esiteltiin metanolin

valmistusmenetelmät -luvussa. Vety on nähty polttoaineena, joka on vain energiavarasto, mutta ei energialähde, koska sitä ei ole löydetty maapallolta puhtaana käyttökelpoisia määriä, vaan sitä on jouduttu aina valmistamaan (Motiva, 2024). Vetyä on voitu valmistaa esimerkiksi vedestä elektrolyysin avulla. Menetelmä vaatii suuria määriä sähköenergiaa, eikä vetyä käyttämällä voida tuottaa yhtä suurta tai suurempaa energiamäärää kuin sen valmistukseen on kulutettu. Vedyn määritelmä energialähteenä voi kuitenkin muuttua tulevaisuudessa, sillä on havaittu, että vetyä voi muodostua tiettyihin kallioperiin luonnollisilla menetelmillä niin paljon, että vetyä voitaisiin käyttää energialähteenä (Schönberg, 2024). Vedyn varastointi ja hyödyntäminen puhtaana polttomoottorissa on kuitenkin jossain määrin vaativaa. Vedyn energiatiheys on tilavuutta kohti pieni, jolloin kaasumaista vetyä tulisi syöttää moottoriin varsin suuria määriä, jotta sen avulla olisi saavutettavissa fossiilisia polttoaineita vastaava teho (Motiva, 2024). Vety voi pahimmillaan syttyä ennen määriteltyä syttymishetkeä ja aiheuttaa moottorissa epäedullisia painealtoja. Puhutaan esisyttymisestä. Vedyn varastointi on vaativaa, koska kaasumaisen vedyn tiheys on pieni (Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes), 2024). Vedyn tiheys on  $0,08375 \text{ kg/m}^3$   $20^\circ\text{C}$  lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa. Näissä olosuhteissa 1 kg vedyn varastointi edellyttäisi noin  $12 \text{ m}^3$  tilavuutta. Vety tulisi varastoida joko paineistettuna tai nesteytettynä, jotta varastointi voisi olla kannattavaa. Paineistetun vedyn ongelmana on se, että pienimolekyylinen vety läpäisee helposti erilaisia materiaaleja. Sen takia varastoinnin materiaalivalinnat ovat erityisen tärkeitä. Vedyn varastointipaine on yleisesti 200–700 baaria. Vetyä voidaan varastoida myös nesteenä, jolloin sen tiheys on  $70,8 \text{ kg/m}^3$  ja lämpötilan on oltava  $-253^\circ\text{C}$ . Jäähdytys kuluttaa paljon energiaa. Samalla lämpötilaerot vaikuttavat materiaalivalintoihin, koska materiaalit voivat vaurioitua suurien lämpötilaerojen vaikutuksesta.

Toinen kiinnostava polttoaine on ammoniakki ( $\text{NH}_3$ ). Ammoniakki on normaalissa ilmanpaineessa ja  $20^\circ\text{C}$  lämpötilassa kaasu, jonka tiheys on  $0,73 \text{ kg/m}^3$  (Klüssmann ym., 2020). Ammoniakki varastoidaan yleensä nesteytettynä joko jäähdyttämällä se  $-33^\circ\text{C}$  lämpötilaan tai paineistamalla se noin 300 baariin. Nesteytyksen jälkeen ammoniakin alempi lämpöarvo on  $18,6 \text{ MJ/kg}$  eli hieman pienempi kuin metanolin. Ammoniakkin on havaittu

aiheuttavan korroosiota muun muassa kuparille, messingille, sinkille, alumiinille sekä magnesiumseoksille. Palamisesta syntyvä vesihöyry voi aiheuttaa korroosiota myös muille metalleille. Ammoniakin käyttö polttomoottorissa on haasteellista sen palamisominaisuuksien takia (Klüssmann ym., 2020, s. 4–5). Moniin polttoaineisiin verrattuna ammoniakin sytytysenergian tarve on suuri, luokkaa 680 mJ, kun esimerkiksi metanolin vastaava arvo on noin 0,14 mJ ja dieselin noin 0,23 mJ. Lisäksi ammoniakin liekin nopeus paineen alaisena moottorissa on muihin polttoaineisiin verrattuna varsin pieni, noin 0,067 m/s, kun metanolilla se on 0,56 m/s ja dieselillä noin 0,8 m/s. Ammoniakin oktaaniluku on erittäin korkea, jopa yli 130. Ammoniikki soveltuu parhaiten kaksoispolttoainemoottoriin, jossa sytytykseen käytetään puristuksesta helposti syttyvää polttoainetta.

### **4.3 Metanoli puristusyytteisessä moottorissa**

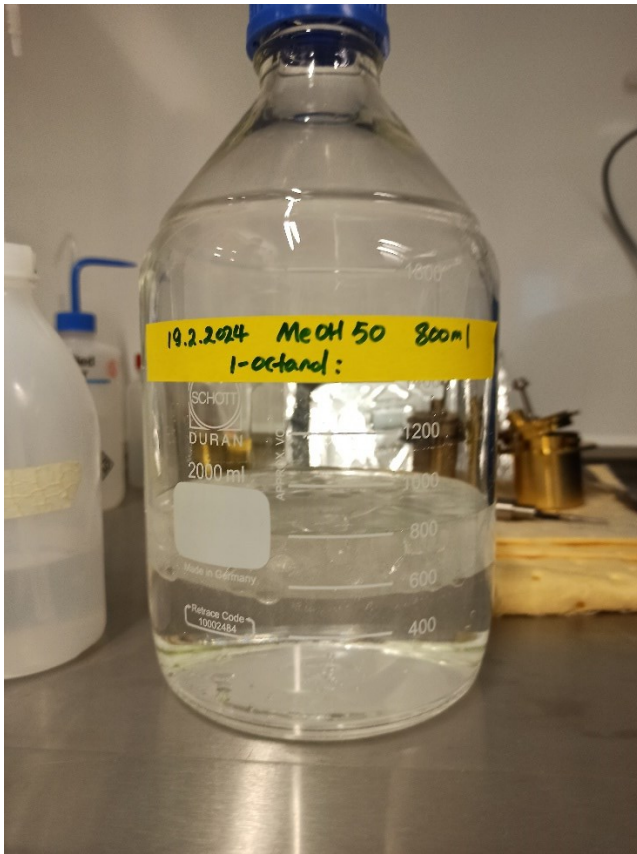
Metanolin ominaisuudet -luvussa todettiin, että metanoli soveltuu kipinäsytytteisten moottoreiden polttoaineiksi johtuen sen suuresta puristuskestävyydestä eli oktaaniluvusta. Maatalouskoneissa harvoin hyödynnetään kipinäsytytteisiä moottoreita, minkä vuoksi useiden valmistajien kiinnostuksena on etsiä keinoja, joilla metanoli soveltuisi myös puristusyytteisii moottoreihin (Verhelst ym., 2019b, s. 72–73). Metanolin setaaniluku on pieni, eikä metanoli syty pelkästä puristuksesta. Jotta metanoli syttyisi tehokkaasti, täytyy setaanilukua suurentaa. Lisäämällä metanoliin setaanilukua kohottavaa ainetta.

#### **4.3.1 Dieselsekoitusmenetelmä**

Käyttäjän kannalta yksinkertainen menetelmä on metanolin sekoittaminen syttymisherkyyttä nostavan aineen, esimerkiksi uusiutuvan dieselin kanssa. Metanoli sekoitetaan uusiutuvan dieselin kanssa sopivassa sekoitussuhteessa, jolloin seoksen setaaniluvusta saadaan puristusyytteiselle moottorille soveltuva, ja jotta polttoaine olisi syttymiskelpoista. Menetelmä ei edellytä moottorille merkittäviä rakenteellisia muutoksia varsinkaan pienillä metanolimäärillä (Agarwal ym., 2019). Moottorinohjaus vaatii säätämistä

metanolisuhteen noustessa, sillä metanoli muuttaa seoksen palo-ominaisuuksia, ja pienentää lämpöarvoa. Seosta joudutaan syöttämään moottoriin enemmän kuin dieseliä. Lisäksi metanolia käytettäessä tulee huomioida metanolin aiheuttamat korroosiovaikutukset erilaisille materiaaleille.

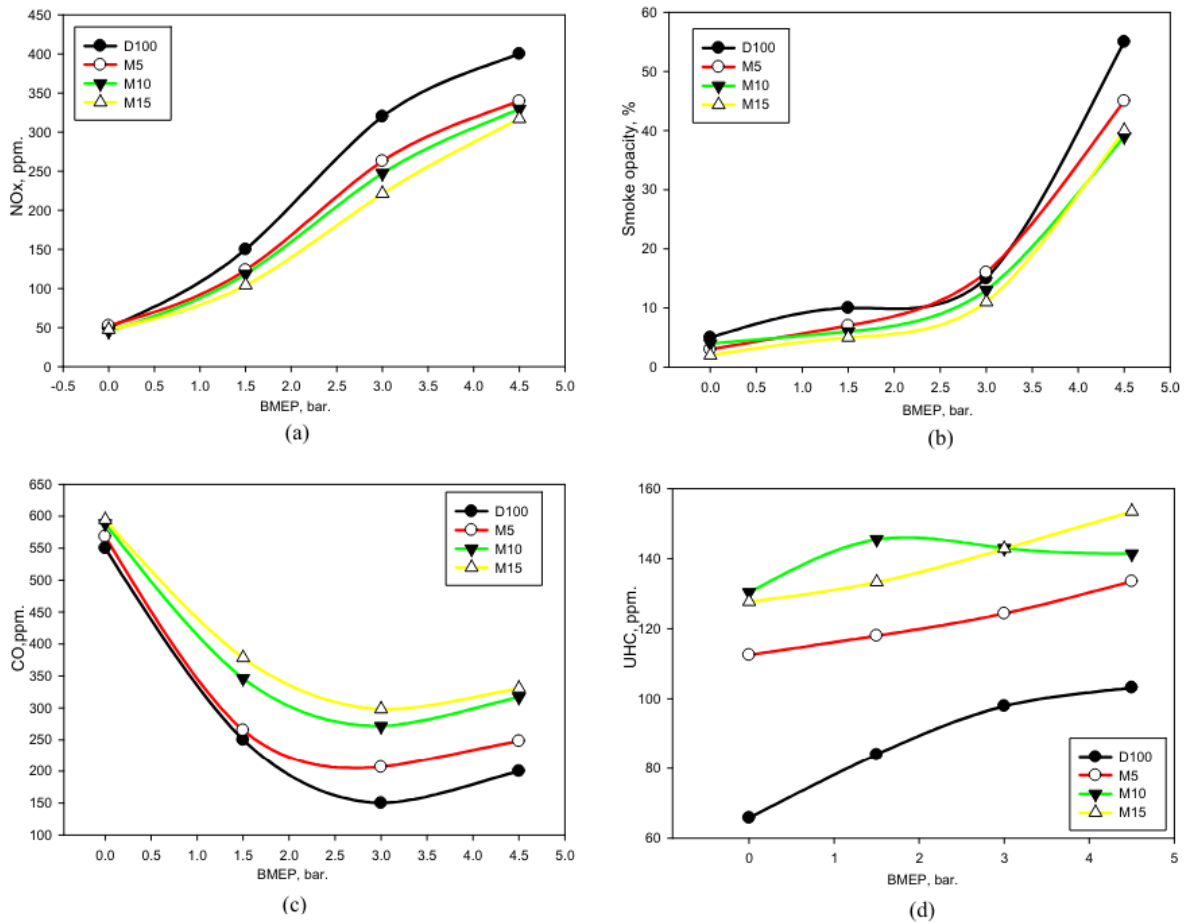
Koska metanolin ja dieselpolttoaineiden kemialliset ominaisuudet ovat hyvin erikaltaisia, on niiden seos epästabiili (EL-Seesy ym., 2022). Tästä syystä aineet eivät sekoitu keskenään, vaan ne eriytyvät tiheydensä mukaisesti kerroksiksi kuten alla olevassa kuvassa 1.



**Kuva 1 Metanolin ja uusiutuvan dieselin seos ilman stabilointiainetta**

Dieselin ja metanolin sekoittuvuus edellyttää erillistä stabilointiainetta, joka soveltuu sekoitettavaksi sekä metanolin että dieselin kanssa (EL-Seesy ym., 2022, s. 3–4). Kun seos stabiloidaan, aineet sekoittuvat tasaiseksi liuokseksi. Sopiviksi stabilointiaineiksi on havaittu muun muassa 1-dodekanoli sekä 1-oktanoli. EL-Seesyn ja muiden (2022) tutkimuk-

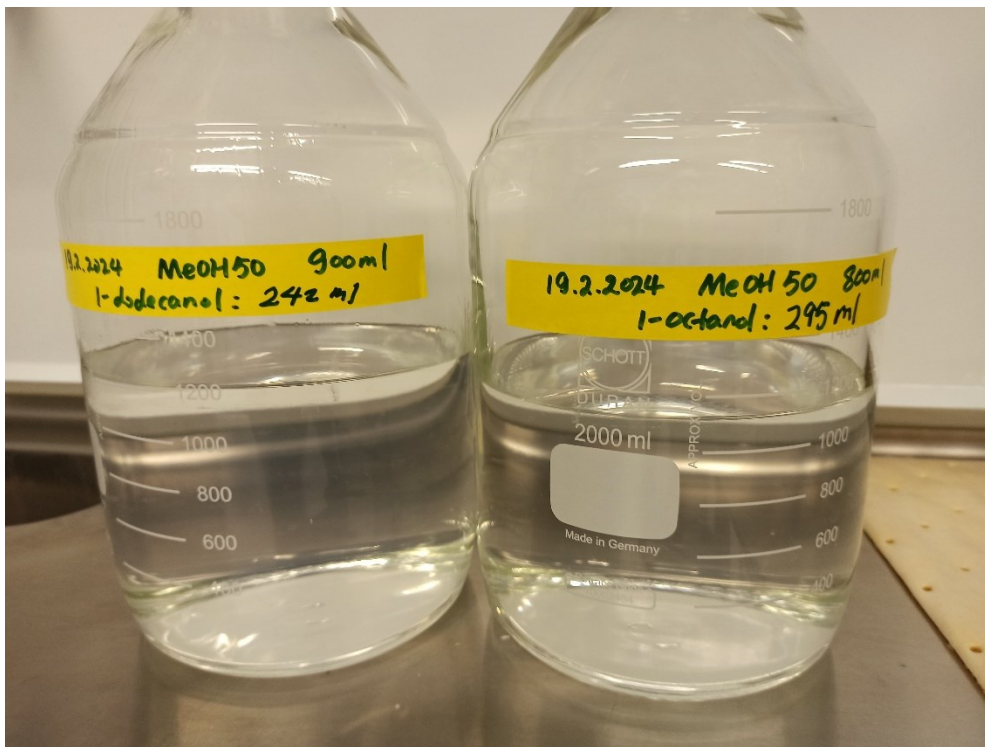
sessä metanolia sekoitettiin asteittain 15 massaprosenttiin asti dieseliin 1-dodekanolin avulla. Kun polttoainetta syötettiin moottoriin, havaittiin  $\text{NO}_x$ -päästöjen osalta jopa 20 % väheneminen metanolisuhteen ja moottorin tehollisen keskipaineen kasvaessa alla olevan kuvaajan mukaisesti. Kuitenkin häkä- ja hiilivetypäästöjen havaittiin kasvavan. EL-Seesyn ja muiden (2022) tutkimuksessa havaittujen päästöjen muutos esitetään alla olevassa kuvassa 2.



**Kuva 2 a)  $\text{NO}_x$ , b) savun sameus, c)  $\text{CO}$  ja d) UHC eri polttoaineilla tehollisen hyötysuhteen muuttuessa (EL-Seesy ym., 2022, s. 13)**

Tutkimuksessa ei kuitenkaan optimoitu esimerkiksi polttoaineen syötön ajoitusta. Lämmön vapautumisnopeuden (Heat release rate  $\text{J}/^\circ$ ) perusteella metanolisekoitukset paloivat puhdasta dieseliä myöhemmin. Siksi sylinteripaine jäi metanolisekoituksilla puhtaasta dieselin palamista matalammaksi.

Vaasan yliopistossa metanolia on sekoitettu uusiutuvaan HVO-dieseliin jopa 50 massa-prosentin suhteessa (Wang-Alho ym., 2023, 2024). Sekoittuvuutta on tutkittu sekä 1-dodekanolin että 1-oktanolin avulla. Sekoittuvuuden on havaittu olevan hyvää 20 °C lämpötilassa. Näitä seoksia ei toistaiseksi ole käytetty polttomoottoreissa, mutta käyttö on tavoitteena lähitulevaisuudessa. Tutkimuksen tavoitteena on myös lisätä metanolin osuutta seoksessa. Kuvassa 3 esitetään edellä mainitut seokset.



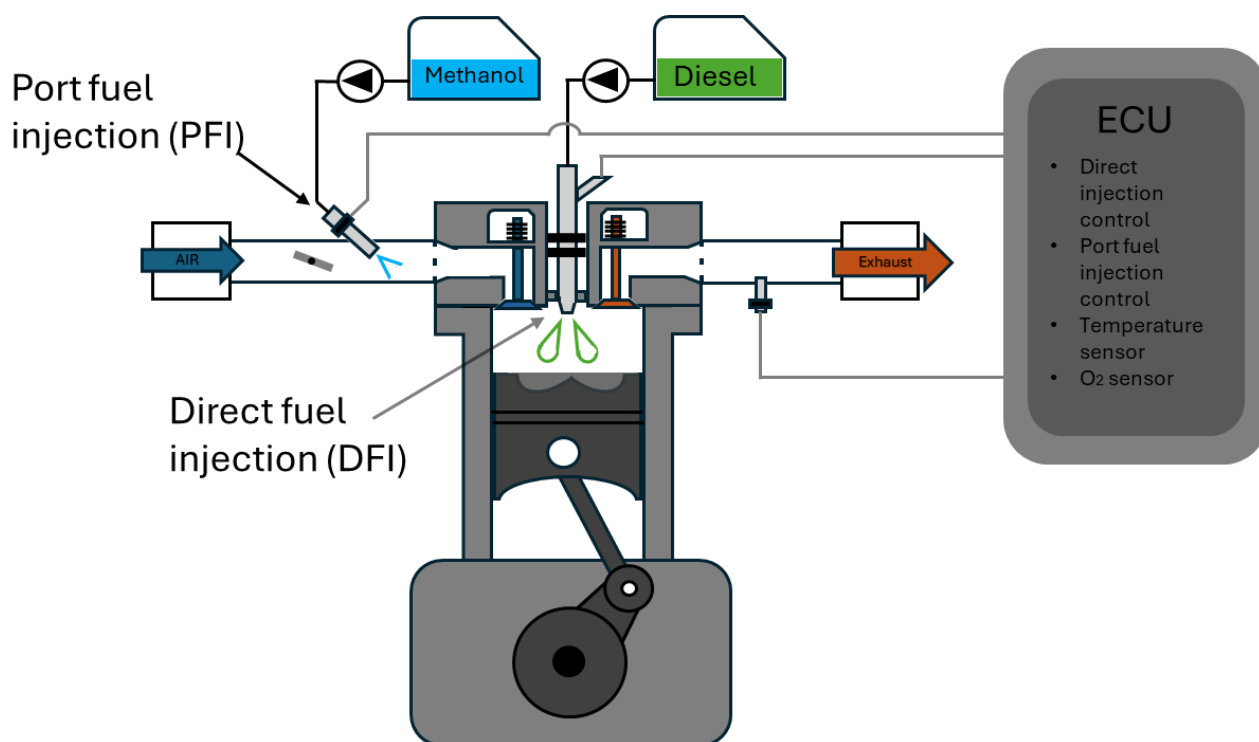
**Kuva 3 Metanolin ja HVO-dieselin sekoittuvuus 1-dodekanolia ja 1-oktanolia hyödyntäen**

Metanolin ja dieselin sekoittaminen on polttoaineen tuotannon kannalta vaativa menetelmä. Seoksen stabiiliuden saavuttaminen edellyttää stabilointiaineita. Vaikka näiden stabilointiaineiden tarve on varsin pieni, niiden käytöstä syntyy varsin suuria kustannuksia. Metanolin ja dieselin sekoituksen käyttäminen puristussytytteisessä moottorissa ei edellytä rakenteellisia muutoksia, mikäli riittävä lisääntynyt polttoaineen syöttö voidaan varmistaa, säädöt päivittää sekä mikäli polttoaineen kanssa kosketuksissa olevat materiaalit ovat yhteensopivia metanolin kanssa.

### 4.3.2 Kaksoispolttoainemenetelmä

Metanolin sekoittaminen setaaniluvultaan puristussytytteiselle moottorille soveltuvan polttoaineen kanssa on epästabiliuden takia vaativaa sekä kallista. Siksi on kannattavaa etsiä muita keinoja, jotka eivät nosta polttoaineen valmistuksen kustannuksia.

Eräs tällainen on kaksoispolttoainemenetelmä (Song ym., 2008). Yleinen tapa on ruiskuttaa metanoli imusarjaan siten, että se muodostaa imuilman kanssa homogeenisen seoksen. Seos ei syty puristuksesta, vaan palotilaan syötetään puristustahdin loppuvaiheessa pieni annos helposti syttyvää polttoainetta suoraruiskutusmenetelmällä. Kuvassa 4 esitetään yksinkertaistettu malli kaksoispolttoainemoottorin periaatteesta.



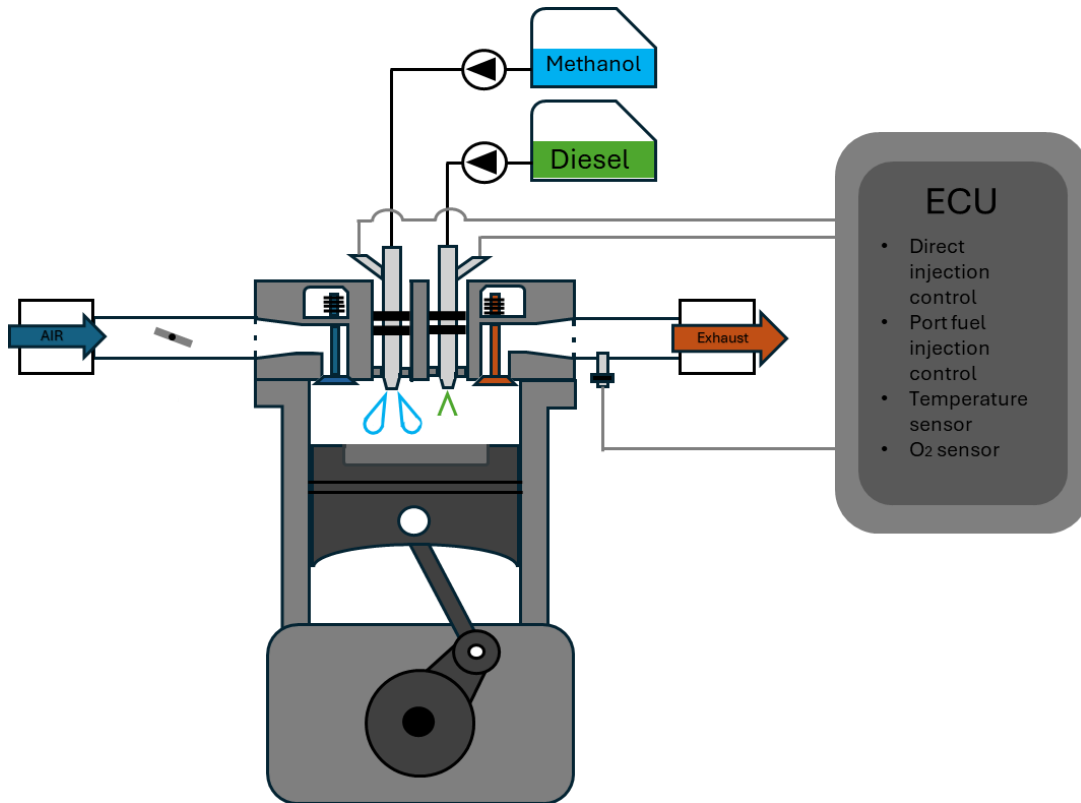
**Kuva 4 Metanolin imusarjaruiskutus kaksoispolttoainejärjestelmässä**

Verbiestin ja Janvierin (2019) tutkimuksessa tutkittiin Volvo Pentan iskutilavuudeltaan seitsemän (7) litran kuusisylinteristä turboahdettua puristussytytteistä moottoria, johon

oli kytketty metanolin imusarjaruiskutusjärjestelmä. Moottoria oli testattu useilla eri metanolin ja dieselin polttoainetehosuhteilla välillä 0–80 %.

Kun käytetään Heywoodin (2018, s. 998) ilmoittamia polttoaineiden lämpöarvoja, joissa metanolin alempi lämpöarvo on 20 MJ/kg ja dieselin 43,2 MJ/kg, ja kun metanolin polttoaineteho-osuus on 80 %, metanolin massavirta on koko polttoainevirrasta noin 90 %. Metanolin määrän osuutta rajoittivat tutkimuksessa muun muassa polttoaineen vain osittainen palaminen tai sytytyskatkos (Verbiest & Janvier, 2019). Lisäksi pienillä kuormilla saattoi esiintyä nakutusta. Tutkimuksen perusteella menetelmä tuotti pelkkään dieselpolttoaineeseen verrattuna matalampia hiilidioksidi- ja typen oksidipäästöjä sekä matalamman käyntilämpötilan johtuen metanolin korkeasta höyrystymislämmöstä. Hyötyjä havaittiin useilla eri pyörimisnopeuksilla, kuormituksilla ja metanolin polttoainetehosuhteilla. Hyötysuhde saattoi laskea merkittävästi suurilla metanolin suhteilla. Metanolin energiaosuus voi kuitenkin olla jopa 30 % ilman hyötysuhteen laskua täydellä kuormalla, ja moottori kykeni tuottamaan yhtä suuren vääntömomentin kuin pelkällä dieselpolttoaineella. Häkäpäästöjen nousua havaittiin menetelmää käyttäessä.

Toinen mahdollinen tapa syöttää metanolia moottoriin on suoraruiskutusmenetelmiä. Metanolille ja sytytyspolttoaineena toimivalle dieselille on sylinterikannessa omat suuttimensa (Dong ym., 2020). Tällöin voidaan syöttää ensin sytytyspolttoainetta riittävä määrä sytytystä varten. Kun sytytyspolttoaine palaa, voidaan palotilaan ruiskuttaa pääpolttoaine, metanoli, joka syttyy sytytyspolttoaineen tuottaman energian avulla. On havaittu, että suurilla kuormilla metanolin energiaosuus on voinut olla jopa 94 %. Jotta palaminen olisi stabiilia ja hiilivetypäästöt pysyisivät pieninä. Metanolin energiaosuutta on muutettava kuormituksen mukaan. Alla olevassa kuvassa 5 esitetään yksinkertaistettu malli sellaisen kaksoispolttoainemoottorin rakenteesta, jossa metanoli ja diesel syötetään moottoriin suoraruiskutuksena.



**Kuva 5 Metanolin suoraruiskutus kaksoispolttoainejärjestelmässä**

Kaksoispolttoainejärjestelmä edellyttää moottorilta erikoistunutta tekniikkaa, mikäli sen avulla halutaan saavuttaa mahdollisimman suuret hyödyt (Dierickx ym., 2021). Yksinkertaisimmillaan menetelmä voidaan toteuttaa kiinteällä metanolin energiasuhteella. Se kuitenkin rajoittaa moottorin käyttöaluetta merkittävästi. Metanolia varten on rakennettava erillinen polttoainejärjestelmä eli polttoaineen varastointi, siirto, elektronisen polttoainepumppu sekä suuttimet. Tarvitaan myös moottorinohjausjärjestelmä, jonka avulla metanolin energiasuhdetta kyetään muuttamaan kuormituksen ja pyörintänopeuden funktiona.

Kaksoispolttoainejärjestelmä avulla metanolin ja dieselin syötön suhdetta voidaan ohjata jatkuvasti moottorin toiminnan edellyttämällä tavalla. Järjestelmän toiminta verrattuna pelkkää dieseliä hyödyntävään moottoriin edellyttää lukuisia muutoksia niin polttoaineen syöttöjärjestelmän kuin moottorinohjaukseenkin. Menetelmä voi kuitenkin pienentää päästöarvoja hyötysuhteen kärsimättä.

## 5 Metanolin käyttäminen maatalouskoneiden polttoaineena

Jotta metanolia voitaisiin hyödyntää polttoaineena maatalouskoneissa, on erityisen tärkeää tuntea kohteena olevan moottorin rakenteet, ominaisuudet ja toimintaperiaatteet. Metanoli ei ole soveltuva yleisimpiin moottorityyppeihin suurina määrinä ilman moottorinohjauksen säätämistä. Monissa tapauksissa moottoreihin on tehtävä myös rakenteellisia muutoksia. Tässä luvussa esitellään, millaisia vaatimuksia metanolin käyttö maatalouskoneelta edellyttää. Lisäksi tutustutaan siihen, millaisia rajoitteita koneiden ja moottoreiden rakenteet asettavat metanolin käytölle. Lisäksi tässä luvussa etsitään keinoja metanolin palamisen päästöjen jälkikäsittelyyn. Lopuksi myös selvitetään, voidaanko metanolin ja sen valmistamisen edellyttämien raaka-aineiden varastointi ja käsittely toteuttaa turvallisesti.

### 5.1 Käytön vaatimukset

Metanolin käyttäminen maatalouskoneiden puristussytytteisten moottoreiden polttoaineena asettaa useita reunaehtoja, jotka on täytettävä, jotta polttoaine voitaisiin katsoa edes osittain soveltuvaksi. Jotta moottori voisi toimia halutulla tavalla hyödyntäen metanolia, tulee moottorinohjaus ohjelmoida huomioimaan seuraavaksi esitettyjä seikkoja. Muutokset tulee ottaa huomioon metanolin käyttötavasta riippumatta.

Ensimmäinen seikka on ilma-polttoainesuhteen huomioiminen. Dieselmoottoreissa ilma-polttoaineseos vaihtelee paljon esimerkiksi kuorman mukaan. Seos on aina laiha, koska moottori ei saa savuttaa. Dieselpolttoaine syttyy helposti puristuksesta syttymisherkkyytensä ansiosta. Kaksoispolttoainemoottorissa dieselpolttoaineen tehtävä on toimia metanolin sytyttäjänä. Hyvin puristusta kestävä metanolin ja ilman homogeeninen seos ei kykene syttymään hallitusti ilman ulkopuolista sytyttäjää eli tässä tapauksessa dieseliä. Dierickxin ja muiden (2021, s. 8) mukaan ilma-polttoainesuhde riippuu moottorin kuormituksesta eli tehollisesta keskipaineesta eikä metanolin massaosuudesta. Tehollisen keskipaineen kasvaessa palamisen jäännöshapen määrä pienenee.

Metanolin alempi lämpöarvo on merkittävästi dieselin alemmaa lämpöarvoa pienempi (Heywood, 2018, s. 998). Mikäli metanolin ja dieselin sekoitusta hyödyntävän moottorin halutaan tuottavan yhtä suuren tehon kuin pelkkää dieseliä hyödyntävän moottorin, täytyy syötettävän polttoainemäärän olla suurempi. Ongelma koskee moottoria, jossa metanoli ja diesel on sekoitettu yhteen jo polttoainesäiliössä. Mikäli moottori on suunniteltu käyttämään pelkkää dieseliä, on sen polttoainesuuttimet suunniteltu syöttämään juuri haluttua dieselmäärää. Mitä suurempi metanolin osuus polttoaineessa on, sitä enemmän polttoainetta tulee moottoriin syöttää. Metanolin osuuden noustessa lähelle 100 %, tulisi polttoainetta virrata suuttimen läpi jopa yli kaksinkertainen määrä dieselöljyyn verrattuna lämpöarvojen perusteella arvioituna. On mahdollista, ettei polttoainepumppu kykene syöttämään tarpeeksi suurta metanolimäärää. Kaksoispolttoainemoottorissa metanoli tarvitsee erilliset polttoaineensyöttöjärjestelmänsä, jotka moottorille tulee suunnitella erikseen. Dieselpolttoaineen syötön määrän vähentyessä tulee toisaalta huomioida, että polttoainejärjestelmä kykenee syöttämään myös merkittävästi pienentyneitä määriä.

Klüssmannin ja muiden (2020, s. 4) mukaan metanolin palamisnopeus moottorissa on 0,56 m/s ja dieselin 0,8 m/s. Diesel palaa siis merkittävästi metanolia nopeammin. Moottorin tehokkaan toiminnan kannalta on tärkeää, että suurin osa polttoaineesta palaa yläkuolokohdan tuntumassa, jotta hyötysuhde on parhaimmillaan. Koska diesel on palotilassa koko seoksen sytyttävä aine, voidaan sen syötön ajoituksella vaikuttaa myös metanolin palamisen ajoittamiseen (Feng ym., 2023, s. 11).

## 5.2 Käytön rajoitteet

Monet tekijät asettavat metanolin käytölle rajoitteita, jotka on otettava huomioon uutta moottoria suunniteltaessa tai muunnettaessa vanhaa moottoria metanolille soveltuvaksi. Osa rajoitteista heikentää moottorin ideaalista toimintaa, osa taas laskee moottorin käyttöikä. Tiedetyt rajoitteet voidaan huomioida vain moottorin suunnitteluvaiheessa. Osa rajoitteiden aiheuttamista ongelmista voidaan ehkäistä myös vanhan moottorin muutostoimenpiteillä.

Ensimmäinen rajoite on polttoaineen voitelevuus. Se tulee ottaa erityisesti huomioon, kun metanolia sekoitetaan dieseliin. Monissa polttoainejärjestelmissä polttoaineen tulee voidella polttoainesuuttimien ja polttoainepumppujen osia. Koska polttoaineen tulee virrata mahdollisimman tehokkaasti polttoainejärjestelmissä, ei polttoaineen viskositeetti voi olla kovin suuri (Lois ym., 2012). Voiteluominaisuudet muodostuvat aineen hydrodynaamisista- ja rajavoiteluominaisuuksista. Suuriviskositeettinen polttoaine ei muodosta täydellistä hydrodynaamista voitelukalvoa, joka erottaisi voideltavat pinnat täysin toisistaan (Asp ym., ei pvm.). Tällöin pinnankarheuden aiheuttamat huiput kykenevät koskettamaan toisiaan, jolloin kosketuskohtiin muodostuu kitkaa. Sekavoiteluksi kutsuttu voitelutyyppi perustuu tällöin pintakalvon tarttuvuuteen ja stabiilisuuteen kosketuskohdissa. Loisin (2012, s. 91) mukaan hiilivetyperusteisilla polttoaineilla tulee olla vähimmäisvoitelukyky käytettäessä niitä korkeapaineisissa järjestelmissä, jotta polttoaine kykenee suojelemaan korkeapaineruiskutuspumppuja sekä niihin liittyviä polttoainesyöttölaitteita. Esimerkiksi yhteispaineruiskutus- ja jakajapumppujärjestelmät hyödyntävät ensisijaisesti polttoaineen voiteluominaisuuksia. Tällöin heikkoja voiteluominaisuuksia omaavat polttoaineet kuten alkoholit aiheuttavat helposti kulumaa järjestelmissä (Y. Liu ym., 2011, s. 1465). Kun metanolin sekoitusaste dieselpolttoaineisiin lähenee 20 %:a, tulee seokseen sekoittaa voitelukykyä parantavaa ainetta, koska metanoli pienentää dieselpolttoaineen viskositeettia. Näin polttoainejärjestelmien voitelu voidaan varmistaa. Viskositeetin vähentyessä polttoaineen rajavoiteluominaisuuksien merkitys nousee. Tällöin lisäaineen tulee parantaa esimerkiksi pintakalvon tarttuvuutta.

Toinen rajoite metanolin sekoittamiselle suurina pitoisuuksina dieselpolttoaineeseen ja metanolin syöttämiseksi suoraruiskutuksena on metanolille soveltuvien ruiskutussuuttimien kaupallinen puute. Suuttimen tulee kyetä syöttämään polttoainetta erittäin suurilla tarkkuuksilla (Jablons, 2020). Esimerkiksi korroosio suuttimessa voi vaikuttaa ruiskutusmääriin jopa moninkertaistavasti. Siksi suuttimen ja sen tiivisteiden materiaalivalinnat tulee ottaa tarkasti huomioon. Suuttimissa käytetään nykyisinkin paljon metanolille soveltuvia materiaaleja, kuten ruostumattomia ja erityislujia teräksiä, mutta myös alumiini-

niseoksia, jotka eivät välttämättä ole soveltuvia käytettäviksi metanolin kanssa (Methanol institute, 2016, s. 7). Metanolikäyttöön soveltuvia ruiskutus-suuttimia tulee valmiina erikseen, jotta niiden soveltuvuus metanolille voidaan taata. Metanolin määrän lisääntyessä täytyy polttoainetta syöttää merkittävästi dieselpolttoainetta suurempi määrä lyhyessä ajassa, jotta palaminen etenee hyvin ja päästöt pysyvät pieninä. Kaiken kaikkiaan suuttimien tulee olla soveltuvia määritellyille polttoaineille ja polttoainemäärille.

Hidas korroosio komponenteissa ei välttämättä ole rajoite metanolin käytölle, mutta voimakas korroosio erityistä tiiveyttä edellyttävissä pinnoissa on käytön este. Taulukossa 5 esitellään erilaisia moottorien komponenteissa yleisesti käytössä olevia materiaaleja. Taulukossa mainitaan myös ne materiaalit, joihin metanoli mahdollisesti voi aiheuttaa korroosiota. Taulukon perusteella erityisen alttiita korroosiolle ovat männät, männänrenkaat, sylinteriseinämät sekä sylinterikansien palotilat, jotka koostuvat usein materiaaleista, joihin metanoli saattaa vaikuttaa esimerkiksi märkä- ja kuivakorroosion kautta. Männänrenkaiden ja sylinteriholkkien pienetkin vauriot saattavat aiheuttaa ohivuotoa tai pintojen karheutumista, joka voi kuluttaa komponentteja ajan kuluessa lisää.

Metanolin vaikutusta moottorin komponentteihin ei voida yksiselitteisesti esittää tunteematta tutkittavan moottorin komponenttien materiaaleja. Lisäksi monet moottorin komponenteista ovat pinnoitettuja korroosiota kestäville materiaaleilla, jolloin metanoli ei pääse vaikuttamaan itse komponentin rakenteeseen. Voitelu- ja lisäainevalinnat voivat myös vaikuttaa korroosion ilmenemiseen materiaaleissa. Käytössä olevaa moottoria metanolikäyttöiseksi muunnettaessa voidaan sen materiaalit huomioida valitsemalla käytötarkoitukseen soveltuvat voitelu- ja lisäaineet ja käyttää metanolin kanssa yhteensopivaa öljyä.

**Taulukko 5 Metanolin mahdolliset korroosiovaikutukset moottoreiden komponentteihin (Carley, 2018; Edwards, 2023; European Aluminium Association, 2011; Methanol institute, 2016, s. 7; Nanan, 2018; Rodriguez ym., 1983, s. 35; Singh**

& N., 2017; Technische Handelonderneming Nederland, ei pvm.; Westbrook, 1999, s. 36).

Komponentti	Käytettävät materiaalit	Materiaalit, jotka ovat erityisesti metanolin aiheuttamalle korroosiolle alttiita.
Venttiilit	koboltti-kromiseokset, ruostumaton teräs, nikkeli ja titaani	Titaaniseokset
Venttiilien istukat	Kromi, nikkeli, molybdeeni, kupari ja erityislujat teräkset	Kupari
Mäntä	Valuteräkset, alumiini- ja magnesiumiseokset	Valuteräkset, alumiini- ja magnesiumiseokset
Männänrenkaat	Valuraudat, teräs, ruostumaton teräs, pronssi	Valuraudat ja pronssi
Sylinteriseinämä	Valuraudat ja alumiiniseokset	Valuraudat ja alumiiniseokset
Sylinterikansi	Valuraudat ja alumiiniseokset	Valuraudat ja alumiiniseokset

### 5.3 Varastointi ja käsiteltävyys

Metanolin ja sen valmistamiseen tarvittavien kaasujen varastointi ja käsiteltävyys maatiiloilla ovat tärkeimpiä turvallisuusnäkökohtia, jotka on otettava huomioon. Luvussa 2.2 käsiteltiin metanolin vaikutuksia ihmiseen, ympäristöön sekä metanolin säilytyksen paloturvallisuutta. Metanolin höyrystymisestä, höyryn tiheydestä suhteessa ilmaan, helpposta syttyvyydestä ja myrkyllisyydestä johtuen suuret määrät tulee varastoida aina ulkona (Työterveyslaitos, 2022a). Mikäli metanolia säilytetään muualla kuin ulkona, on tärkeää huolehtia tilan tehokkaasta tuuletuksesta. Lisäksi tilojen tulee olla mahdollisimman viileitä ja kuivia sekä paloturvallisuudeltaan soveltuvia. Alueella, jossa metanolia säilyte-

tään, tulee varmistua, ettei staattista sähköä muodostu. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi tehokkaalla maadoituksella. Metanolin säilytys maataloilla on toteutettavissa edellä mainitut seikat huomioiden maanpäällisissä polttoainesäiliöissä (Syrjä, 2021). Yleisesti näitä nestemäisten polttoaineiden säiliöitä käytetään varastoinnin lisäksi työkoneiden tankkausasemina. Tankkausasemilla tulee olla erillinen kestopäällystetty tankkausalue, jolloin maahan valunut polttoaine voidaan kerätä helposti talteen esimerkiksi imeyttämällä. Samalla estetään metanolin kulkeutuminen pohjaveteen. Säiliöllä pitää olla myös soveltuva valuma-allas vuodon varalle. Alueella tulee olla soveltuvia sammutusvälineitä ja vuodonkeruuseen soveltuvaa välineistöä. Onnettomuustilanteen varalle alueella pitää olla helposti nähtävillä hätäkeskuksen puhelinnumero, tilan omistajan yhteystiedot sekä säiliön sijainnin osoite. Useimmat maataloilla käytettävät säiliöt on tarkoitettu dieselpolttoaineille, joten säiliön soveltuvuus metanolin säilytykseen täytyy selvittää ennen käyttöönottoa. Jos metanolia käsiteltäessä esimerkiksi tankkauksen tai siirron yhteydessä ei voida varmistua siitä, ettei metanolia voi roiskua päälle, on käytettävä suojalaseja, -käsineitä ja -vaatetusta. Mikäli käsittelyn yhteydessä on vaara altistua metanolin höyrylle, täytyy käyttää hengityssuojainta.

Metanolin valmistuksen raaka-aineena voidaan käyttää myös vetyä. Mikäli vetyä ei voida käyttää heti vedyn tuotannon jälkeen metanolin tuotantoon, täytyy sille olla soveltuva välivarasto. Vetyä ei toistaiseksi ole säilytetty maataloolosuhteissa, koska sille ei ole ollut erityisiä käyttökohteita. Säilytykseen tulee soveltaa yleisiä säilytysperiaatteita. Vedyn säilytys maataloilla on kannattavinta paineistettuna johtuen kustannuksista. Vedyn nesteyttäminen tuottaa suuria kustannuksia, joka ei ole maatalouden tuotannon kannalta kannattavaa. Koska vety pienimolekyylisenä läpäisee helposti erilaisia materiaaleja paineistettuna, täytyy säiliön materiaaliin kiinnittää erityistä huomiota. Vetysäiliöt voidaan jakaa neljään tyyppiin materiaalivalintojen perusteella (Luthada, 2023). Yleisimpään tyyppiin 1 täysin teräksiseen tai alumiiniseen säiliöön vety voidaan varastoida 200–300 baarin paineessa. Tyyppiin 4 säiliö taas koostuu komposiittimateriaaleista, eikä siinä käytetä ollenkaan metallivuorausta vaan hiilikuitua ja termoplastisia polymeerejä. Tämä säiliötyyppi on erittäin kevyt ja siihen voidaan varastoida vetyä jopa 700 baarin paineeseen.

Tyypit 2 ja 3 ovat välimuotoja, joissa käytetään sekä metalleja että polymeerejä. Säiliön keveys on etu erityisesti, kun vetyä säilytetään liikkuvissa kohteissa. Näiden säiliöiden ongelmana on niiden kalleus. Kuitenkin halvemmat säiliömallit ovat maatilan tarpeisiin soveltuvia, koska niitä säilytetään suurimmaksi osaksi kiinteästi tuotantolaitteiden lähellä. Vetysäiliöiden turvallisoin säilytystapa on maanpäällisenä suojattuna soveltuvalla sääsuojauksella (Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes), 2024).

Koska vedyn tiheys on erittäin pieni, nousee vety normaalissa ilmanpaineessa ylöspäin. Tästä johtuen sääsuojauksessa on huomioitava, ettei vety pääse kertymään vuototilanteessa suojarakennuksen kattorakenteisiin. Vedyn tuotantolaitokset ja varastot tulee sijoittaa siten, ettei onnettomuuden sattuessa synny merkittäviä haittoja lähietäisyydellä oleville kohteille. Vety muodostaa ilman kanssa syttyvän seoksen normaalissa ilmanpaineessa ja 20°C lämpötilassa 4–75 tilavuusprosentissa, ja palaa nopeasti minkä vuoksi sen aiheuttamat onnettomuudet ovat ensisijaisesti tulipaloja ja räjähdyksiä. Korkeapaineisen vedyn purkautuessa nopeasti esimerkiksi vuodon kautta, vety voi syttyä itseksensä staattisen varauksen takia (Työterveyslaitos, 2022c). Vety ei ole myrkyllinen kaasu, eikä se aiheuta tukehtumista hyvin tuuletetuissa tiloissa, joissa se pääsee tehokkaasti haihtumaan. Vety ei myöskään pilaa vesistöjä eikä maaperää.

Häkäkaasun ja vedyn seoksen eli synteetikaasun varastointi on varsin harvinaista, koska yleensä se käytetään heti valmistuksen jälkeen (Stolecka & Rusin, 2019, s. 2). Synteetikaasun varastointiin liittyvät samat ongelmat kuin vedynkin varastointiin. Siksi varastointi voidaan toteuttaa pääosin samoilla menetelmillä. Vedyn ja hiilimonoksidin ominaisuuksien erojen takia paineistaminen on kannattavampi tapa varastoida synteetikaasua kuin nesteyttäminen, koska lämpötilassa, jossa vety on nestemäisessä olomuodossa, voi hiilimonoksidi olla kiinteää. Synteetikaasun hiilimonoksidi on hengitettynä myrkyllinen aine, ja suuret altistusmäärät voivat aiheuttaa vaurioita elimille tai jopa kuoleman (Työterveyslaitos, 2022e). Koska synteetikaasu sisältää suuren määrän hiilimonoksidia ja vetyä, voidaan sen säilytyksessä ja käsittelyssä noudattaa niiden ohjeita. Synteetikaasua tulee varastoida ja käsitellä tilassa, jossa on tehokas ilmanvaihto (Turvallisuus- ja

kemikaalivirasto (Tukes), 2024; Työterveyslaitos, 2022e). Käsiteltäessä on suositeltavaa käyttää hiilimonoksidisuojuimella varustettua hengityssuojainta. Aine on myös helposti syttyvä, joten sitä tulee säilyttää tilassa, jossa ei sijaitse mahdollisia syttymislähteitä.

Hiilidioksidin varastointi metanolin valmistusta varten on merkittävästi vedyn varastointia yksinkertaisempaa. Hiilidioksidi varastoidaan yleensä nesteytettynä. Hiilidioksidi esiintyy nesteenä, kun se paineistetaan yli 5,2 baarin paineeseen lämpötilan ollessa -56,6–30,6 °C (Työterveyslaitos, 2022b). Nesteytetyn hiilidioksidin tiheys on 1257 kg/m<sup>3</sup>. Hiilidioksidin tiheys kaasuna on 1,98 kg/m<sup>3</sup>, joten se on ilmaa tiheämpää. Suuret hiilidioksidimäärät voivat aiheuttaa tukehtumisen heikosti tuuletetussa tilassa. Nesteytetyn hiilidioksidin vuoto voi aiheuttaa paleltumia hengitysteihin, iholle ja silmille. Hiilidioksidia säilytetään yleisimmin metallista valmistetuissa säiliöissä. Varastointitilojen täytyy olla viileitä, kuivia ja hyvin tuuletettuja.

Mikäli biokaasua aiotaan käyttää metanolin valmistukseen, voidaan varastoinnin olettaa olevan lyhytaikaista. Lyhytaikaisissa säilytystilanteissa biokaasua voidaan varastoida biokaasureaktorin yhteydessä matalapaineisena (Krich ym., 2005, s. 71–74). Säilytystapa on edullinen ja tehokas. Kaasua on mahdollista varastoida myös paineistettuna noin 200 baarin paineessa terässäiliöissä. Biokaasun pääkomponentti eli metaani ei ole myrkyllinen kaasu, mutta suurille määrille altistuminen voi aiheuttaa hapenpuutetta (Työterveyslaitos, 2023). Kaasu on helposti syttyvä, joten varastoitaessa se tulee pitää erillään syttymislähteistä.

#### **5.4 Päästöjen jälkikäsittely**

Metanolin käytön polttoaineena on havaittu vähentävän ihmiselle ja ympäristölle haitallisia typen oksideita jopa 30 % dieselpolttoaineeseen verrattuna (Hughes, 2016, s. 14). Metanolin käyttäminen ei erityisesti vähennä hiilidioksidipäästöjen määrää, mutta kapaleen 3.2 määritelmän mukaan uusiutuvat ja biopolttoaineet eivät tuota hiilidioksidin nettopäästöjä. Tällöin hiilidioksidi ei ole yhtä suuri ongelma kuin fossiilisia polttoaineita käytettäessä. Metanolin määrän lisääminen vähentää myös partikkelien ja hiilivetypääs-

töjen määrää merkittävästi (Sayin, 2010, s. 3414). Metanolin hapettumisesta muodostuu jonkin verran muurahaishappoa (Andersson & Salazar, 2015, s. 25). Päästöjä ei kuitenkaan ole havaittu pakokaasusta. Muurahaishappo vaikuttaa metanolia käytettäessä merkittävimmin korroosiota aiheuttavana aineena.

Poiketen fossiilisista polttoaineista, metanolin käytöstä muodostuu merkittävästi enemmän myrkyllisiä formaldehydipäästöjä (Zhang ym., 2022). Zhangin ja muiden (2022, s. 7) mukaan formaldehydipäästöjä syntyi eräässä kipinäsytytteisessä moottorissa metanolia polttoaineena käytettäessä jopa 200–800 ppm, kun bensiiniä ja dieseliä käytettäessä formaldehydipitoisuudet ovat luokkaa 2–10 ppm (Suarez-Bertoa ym., 2022, s. 6). Formaldehydille ei toistaiseksi ole asetettu rajaa ajoneuvojen pakokaasuissa. Formaldehydi on ihmisille ja eläimille myrkyllinen aine, joka aiheuttaa muun muassa ärsytystä hengitysteissä (Työterveyslaitos, 2022d). Haittavaikutuksistaan johtuen formaldehydipäästöjen vähentäminen metanolia käytettäessä on tärkeää selvittää ennen metanolin käytön yleistymistä. Zhangin ja muiden (2022, s. 9) tutkimuksessa huomattiin, että pakokaasun takaisinkierrätys voi tietyillä moottorin kuormituksilla vähentää formaldehydipäästöjä. Suurella kuormalla formaldehydipitoisuudet pienenevät. Formaldehydipäästöjen osalta on havaittu, että kyseiset päästöt ovat yhteydessä typenoksideihin, jotka edistävät palamattoman metanolin hapettumista kolmitiekatalyysaattorissa muodostaen formaldehydiä. Tällöin huomio kyseisten päästöjen vähentämiseksi tulisi keskittää typenoksidien ja hiilivety päästöjen vähentämiseen. Toistaiseksi kaupallisesti ei ole tarjolla erillistä menetelmää, joka poistaisi muodostuneen formaldehydin pakokaasusta.

**Hiilidioksidin talteenotto.** Vapautuvan hiilidioksidin määrän vähentämiseksi ei toistaiseksi ole valmiita jälkikäsitteilymenetelmiä polttomoottoreille. Käytännössä hyötysuhteen parantamiseen liittyvät toimet ovat ainoita keinoja vähentää hiilidioksidipäästöjä, kun polttoaine pysyy samana. Fossiilisista lähteistä muodostunut hiilidioksidi lisää ilmakehässä olevan hiilidioksidin määrää. Uusiutuvasta lähteestä muodostunut hiilidioksidi ei nettomäärällisesti lisää luonnollisessa hiilenkierrossa olevan hiilidioksidin määrää. Täl-

löin uusiutuvaa hiilidioksidia ei luokitella haitalliseksi päästökseksi. Vaikka hiilidioksidin netto olisikin nolla, ei useimmilla valmistusmenetelmillä valmistetun metanolin hiilidioksidiekvivalentti ole kuitenkaan nolla. Hiilidioksidiekvivalentilla kuvataan muodostuvien päästöjen ilmastoalämmittävää vaikutusta. Uusiutuvan ja biometanolin hiilidioksidiekvivalentti on noin 10–40 g CO<sub>2</sub> eq/MJ (Methanol institute, 2022, s. 4). Tämä johtuu siitä, että yksittäiset hiilidioksidimolekyylit viettävät ilmakehässä keskimäärin viisi vuotta.

Polttomoottorien tuottaman hiilidioksidin talteenotto- ja varastointijärjestelmä voisi olla yksi keino hiilidioksidin ilmaa lämmittävien vaikutusten ehkäisemiseksi sekä uusiutuvan metanolin valmistukseen tarvittavan hiilidioksidin hankkimiseksi. Täysin suljettua hiilenkiertoa ei maataloudessa käytettävän ajoneuvon yhteyteen voida kuitenkaan luoda johtuen teknisistä ja inhimillisistä syistä aiheutuvista hiilidioksidihäviöistä. Tästä syystä metanolin valmistukseen on pakko tuoda myös kierron ulkopuolista hiilidioksidia. Toistaiseksi menetelmät hiilidioksidin talteen ottamiseksi liikkuvissa ajoneuvoissa ovat vasta tutkimuksen asteella. Ongelmina järjestelmän käytössä ovat esimerkiksi sen edellyttämä suuri tilantarve ja varsin suuri tehontarve. Toistaiseksi hiilidioksidia on saatu kerättyä vain noin 35–40 % 165 kW tehoisen kuorma-auton moottorin pakokaasun koko hiilidioksidimäärästä (Voice & Hamad, 2022, s. 12).

## 6 Maatalouteen soveltuvat pientuotantomenetelmät

Tätä lukua varten haastateltiin maatilallista, Tero Lahtea, jonka tilan tuotannon nykytilaa kartoitettiin. Haastattelun avulla etsittiin maataloustuotannon potentiaalia valmistaa metanolia maatalouden sivuvirtojen avulla. Lisäksi haastattelun avulla haluttiin saada selville metanolin pientuotannon ja sen mahdollistamien ilmastohyötyjen kiinnostavuus maataloustuotannon näkökulmasta. Tässä luvussa selvitetään sekä kirjallisuuslähteiden että haastattelun perusteella, millaisia sivuvirtoja maataloustuotannosta syntyy. Lisäksi tarkastellaan millaisia vaatimuksia metanolin tuotantomenetelmät asettavat maataloille. Lopussa esitetään kolme vaihtoehtoista menetelmää metanolin tuottamiseksi maataloilla.

### 6.1 Maataloustuottajan haastattelu

Karstulalaista maitotilallista, Tero Lahtea haastateltiin. Hänen omistamalleen Paavolan maitotilalle on rakennettu syksyllä 2023 kuivatulppareaktori, jolla valmistetaan biokaasua mädätetystä biomassasta. Kaasua käytetään polttoaineena kipinäsytytteisessä polttomoottorissa, joka pyörittää sähkögeneraattoria. Generaattorin avulla tuotetaan sähköä 30 kW teholla. Laitteiston lämpöteho on 60 kW. Tuotettua sähköä ja lämpöä hyödynnetään sekä tuotanto- että asuintiloissa. Biokaasua ei käytetä työkoneiden polttoaineena, mutta tankkausaseman perustamisen myötä sekin olisi mahdollista.

Paavolan maitotilalla on tällä hetkellä lypsykarjassa 65 nautaa ja lihakarjaa noin kymmenen eläintä. Ensisijaista on maidontuotanto, mutta viljaa kasvatetaan jonkin verran omaan käyttöön. Kaikki lietelanta ohjataan biokaasureaktoriin. Maatilan lietelantavirraksi arvioitiin 2000 m<sup>3</sup>/v. Lietteen viipymääjaksi reaktoriin on määritelty 14 vuorokautta. Toistaiseksi generaattoriin syötetään vain lietelantaa, mutta on etsitty mahdollisuuksia myös ylimääräisen säilörehun käytölle. Säilörehun muodostamaksi sivuvirraksi on arvioitu noin 300 kg/vrk. Haasteena on tasalaatuisen syöteseoksen muodostaminen, jota mädätysreaktiossa toimivat bakteerit edellyttävät.

Lahti kertoi näkemyksiään siitä, mitkä olisivat maatalouskäyttöön soveltuvia tulevaisuuden vaihtoehtoisia polttoaineita. Haastattelussa nousivat esille jo nykyiset biokaasu ja biometaani sekä liikennesektorilla yleistyneet uusiutuvat dieselit. Sähkö nähtiin ratkaisuksi toistaiseksi vain esimerkiksi pienkuormaajiin. Vety nousi esille polttokennoissa käytettävänä ratkaisuna. Keskustelussa esiin nousi myös ammoniakki, jonka käytöstä polttomoottoreissa Lahdella ei erityisesti ollut tietoa. Metanolia Lahti ei nostanut esille.

Haastattelun aikana keskusteltiin myös maatalouden ilmastonäkökulmista. Monilla maatalousyrittäjillä on halua siirtyä nykyistä kestävämpiin tuotantotapoihin sekä ilmaston kannalta puhtaampiin toimintatapoihin. Maataloudella olisikin potentiaalia toimia osana energiantuotantoa, kunhan sitä ei tehdä tarvittavan ruoantuotannon kustannuksella. Kiinnostuksesta ja potentiaalista huolimatta kannattavuusongelmat rajoittavat mahdollisuuksia erilaisten energiantuotantomenetelmien rakentamiseen ja kestäviin tuotantotapoihin siirtymiseen. Toisaalta kehitystä voi rajoittaa osaltaan myös tiettyihin toimintatapoihin tottuminen. Toimintatapojen muutosta ei nähdä useinkaan kannattavana, ellei sillä saavuteta maatalousyritykselle merkittävää hyötyä. Ajattelutapa on kannattavuusongelmien keskellä olevan alan kannalta perusteltu, sillä jokainen muutos sisältää aina riskin.

Lopuksi Lahdelle esiteltiin kolme erilaista tapaa valmistaa metanolia. Kaksi tavoista perustuu täysin maatalouden sivuvirtojen hyödyntämiseen ja yksi edellyttää täysin erillistä tuotantoa. Lisäksi Lahdelle esiteltiin keinoja, kuinka metanolia voidaan käyttää maataloustyökoneille tyypillisissä puristus- ja polttomoottoreissa. Keinojen esittelyn jälkeen Lahti kertoi olevansa ehdottomasti kiinnostunut metanolista tulevaisuudessa. Metanoli haastoi ennakkoluuloja, sillä sitä pidetään erittäin myrkyllisenä polttoaineena, jonka arvellaan soveltuvan vain kipinäsytytteisiin polttomoottoreihin. Lahti ei nähnyt esitettyä metanolin käytölle esimerkiksi uusiutuvan dieselin kanssa, mikäli moottoritekniikka olisi varmatoimista. Lisäksi metanolin tuotannon kannattavuuskysymys nousi esiin. Kuinka paljon tuotantoa tulisi olla, jotta se olisi kannattavaa? Tuleeko pienehköistä tuotantomääristä nykyistä kannattavampia, jos metanolin käyttö lisääntyy? Lahti kertoi ti-

lansa moottoripolttoöljyn tarpeeksi noin 10 000 l/v. Mikäli määrä korvattaisiin täysin metanolilla, olisi sen tarve noin 22 000 l/v. Metanolin tuotanto ja käyttö kiinnostaa erityisesti siksi, metanoli korvaisi ulkomaista fossiilista polttoainetta kotimaisena ja ilmastoystävällisenä vaihtoehtona. Lahden maatilan sivuvirtojen avulla voidaan potentiaalisesti tuottaa 580 t metanolia 6.4.3 Biokaasun ja metanolisynteesin yhdistelmälaitos -kappalessa ilmoitetun valmistusmenetelmän mukaisesti.

## 6.2 Maatalouden sivuvirrat

Maatalouden tuotanto- ja sivuvirtamäärät vaihtelevat erilaisten tuotantosuuntien ja tapojen mukaan. Haastattelussa selvisi, että maitotilan sivuvirrat koostuvat ensisijaisesti lietelannasta ja ylimääräisestä säilörehusta. Lisäksi maito- ja siipikarjatiloilta olisi mahdollista hyödyntää sivuvirtoina esimerkiksi käyttökelvottomia maito- ja munatuotteita (Motiva, 2013, s. 9). Elintarviketehäisistä biojätettä ei kuitenkaan maataloilla saisi syntyä kovinkaan merkittäviä määriä. Lihantuotantoon keskittyneillä tiloilla sivuvirtoina voi olla myös teurastuksen sivutuotteita. Haastattelun mukaan lietelannan määrä maitotilalla olisi noin 31 m<sup>3</sup>/lypsylehmä/v. Motivan (2013, s. 12) mukaan keskimääräinen määrä olisi noin 25 m<sup>3</sup>/lypsylehmä/v. Luku vaihtelee varmasti esimerkiksi tuotantotapojen, eläinten rotujen sekä tilan käytäntöjen mukaan. Luvut ovat kuitenkin samaa suuruusluokkaa, jolloin ne voidaan arvioida luotettaviksi. Lihantuotannossa teurastuksen sivutuotteiksi määritellään elintarvikkeiksi kelpaamaton materiaali (Lihatiedotus ry, ei pvm.). Eläinten ruhoista käytetään hyödyntämään elintarvikkeeksi 56 %. Muu osa ruhosta hyödynnetään sivutuotteina, kuten energiantuotantoon. Peltobiomassat kuuluvat myös maatalouden sivuvirtoihin (Niemeläinen & Hakala, ei pvm.). Peltobiomassoiksi luokitellaan päätuotanto, joka pitää sisällään esimerkiksi jyvä-, siemen-, mukula- ja marjasadot. Sivutuotteiksi määritellään elintarviketuotantoon soveltumattomat osat, kuten oljet, varret ja naatit. Sivutuotteet hyödynnetään nykyisinkin tehokkaasti maanparannukseen, eläinten rehuksi tai kuivituskäyttöön. Tämän lisäksi niitä voidaan täysin hyödyntää myös energiantuotantoon.

### 6.3 Vaatimukset pientuotannolle

Metanolin tuotanto edellyttää useiden vaatimusten täyttämistä. Vaatimukset voidaan jakaa kolmeen osaan:

1. Tekniset vaatimukset
2. Taloudelliset vaatimukset
3. Ympäristö- ja lupavaatimukset

Tekniset vaatimukset pitävät sisällään valitun tuotantotavan mukaiset laitteistot.

Taloudelliset vaatimukset ovat pientuotantolaitoksen perustamisen perusta. Esimerkiksi jos sivutuotteiden määrä ei ole riittävä tai ei ligniinipitoisuutensa takia ole soveltuvaa biometaanista valmistetun metanolin tuotantoon, täytyy arvioida, soveltuuko pyrolyysipohjainen metanolintuotanto paremmin suunniteltuun tarkoitukseen.

Polttoaineen valmistukseen perustuvan laitoksen perustaminen maatilalle on luvanvaraista toimintaa, jossa otetaan huomioon toiminnan ympäristövaikutukset. Asetuksessa vaarallisten kemikaalien käsittelyn ja varastoinnin valvonnasta (685/2015) määritellään ilmoitusvelvollisuudesta, luvan hakemisesta, toimintaperiaateasiakirjan toimittamisesta ja laitoksen turvallisuusselvityksestä tiettyjen kemikaalien käsittelyn ja varastoinnin yhteydessä mikäli toiminta ylittää määritetyn määrärajan. Asetus koskee muun muassa metanolia, vetyä, biokaasua ja biometaania. Laissa vaarallisten kemikaalien ja räjähteiden käsittelyn turvallisuudesta (390/2005) määritellään, että vähäisistä käsittely- ja varastointimääristä tulee tehdä ilmoitus pelastusviranomaisille. Mikäli nestemäistä polttoainetta tuotetaan vähintään 5000 tonnia vuodessa, on toiminta tällöin ympäristöluvanvaraista (Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, 2024). Ympäristönsuojelulain (527/2014) nojalla teollisessa mittakaavassa tapahtuva orgaanisten kemikaalien, kuten yksinkertaisten hiilivetyjen ja alkoholien, valmistus on aina luvanvaraista toimintaa. Toiminta edellyttää lausunnon ympäristövaikutusten arvioinnista, joka otetaan huomioon ympäristölupaa käsitellessä. Vedyn tuotannolle ympäristövaikutusten arviointi on harkinnanvaraista (Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, 2024). Sivutuoteasetuksen (1069/2009) mukaan laitokset, joissa eläimistä saatavista sivutuotteista tai niistä johdetuista tuot-

teista tuotetaan biokaasua tai kompostia, edellyttävät toimivaltaisen viranomaisen hyväksyntää. Soveltuvia viranomaisia ovat kunnaneläinlääkärit ja Ruokavirasto. Lisäksi energiatuotantolaitoksen rakentaminen edellyttää erillisen rakennusluvan (Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, 2024).

## **6.4 Tuotantomenetelmät**

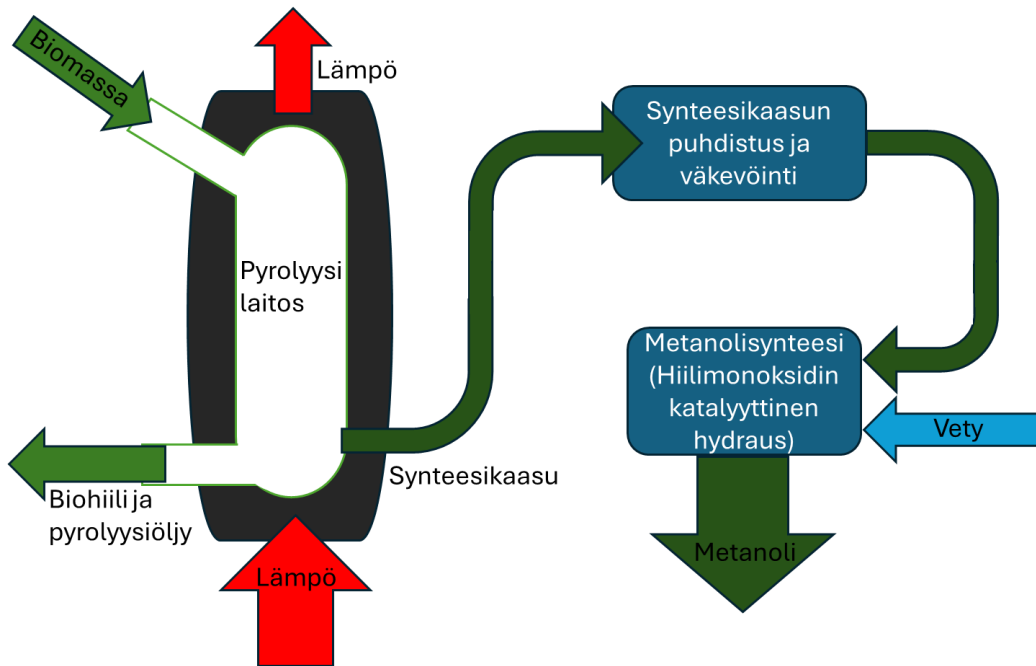
Tässä luvussa tarkastellaan kuinka erilaisia metanolin tuotantomenetelmiä voidaan hyödyntää maataloustuotannon yhteydessä. Menetelmien soveltuvuutta arvioidaan maataloustuotannon edellytysten mukaisesti. Osa menetelmistä edellyttää toimiakseen erillisiä maatalouden sivuvirtoja, kun osa taas edellyttää vain tuotantolaitosten olemassaolon. Eri menetelmät soveltuvat hyvin erilaisille maatiloille.

### **6.4.1 Pyrolyysin ja metanolisynteesin yhdistelmälaitos**

Pyrolyysissä voidaan korkeassa lämpötilassa ja hapettomassa tilassa jakaa käytetty biomassaa kiinteiksi aineiksi, kaasuiksi ja nesteiksi. Neste sisältää metanolia, jonka erottaminen nesteseoksesta on varsin vaikeaa. Lisäksi määrät ovat niin pieniä, ettei toiminta voi olla kannattavaa. Syntyvät kaasut kattavat kuitenkin jopa 60 % massaosuuden syntyvistä tuotteista. Muodostuvasta kaasusta jopa 60 % on synteesikaasua, joka on parhaimmillaan 0,9:1 moolisuhteella vetyä ja hiilimonoksidia. Synteesikaasu täytyy puhdistaa ja mahdollisesti väkevöidä ennen jatkojalostusta. Seuraavaksi synteesikaasu johdetaan metanolisynteesiin. Tässä prosessivaiheessa synteesikaasusta valmistetaan metanolia hiilimonoksidin katalyyttisen hydrauksen avulla. Prosessin reaktioyhtälön mukaan vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhteen tulisi olla 2:1. Prosessin toiminta edellyttää ulkopuolista vetyä toimiakseen ideaalilla tavalla. Mikäli edellä mainittuja ideaalisia arvoja hyödynnetään, voidaan laskea, että yhden metanolikilon valmistamiseksi tarvitaan noin 874 g hiilimonoksidia ja 126 g vetyä. Seoksen saavuttaminen edellyttää 2,8 kg hyvälaatuista biomassaa sekä noin 69 g lisättyä vetyä. Jos tuotantoa tarkastellaan pelkästään metanolin osalta, eikä prosessiin tuotua lämpöä huomioida, on prosessin hyötysuhde jopa 47 %, kun biomassana käytetään mäntyä, jonka lämpöarvo on 4,15 kWh/kg. Prosessissa tapah-

tuu kuitenkin paljon häviöitä, mutta prosessista saadaan muitakin hyödynniskelpoisia tuotteita.

Prosessin päätuotteena muodostuu metanolia. Sivuvirtoina prosessista saadaan lämpöä, biohiiltä ja pyrolyysiöljyä. Lämpöä voidaan käyttää esimerkiksi tuotanto- ja asuinrakennuksien lämmitykseen. Biohiili soveltuu tehokkaasti maanparannuskäyttöön ja se on samalla tehokas keino sitoa hiilidioksidia maaperään (Moya, 2023). Biohiili on siis hyödyllinen maanviljelyn kannalta ja sillä on myös ilmastohyötyjä. Pyrolyysiin perustuva laitos kykenee hyödyntämään myös biomassaa, joka sisältää suuria määriä ligniiniä. Tällöin myös erilaiset metsätalouden jätteet ja viljatuotannosta jäljelle jääneet oljet soveltuvat laitoksen raaka-aineeksi. Raaka-aineen olisi hyvä olla mahdollisimman kuivaa, jotta pyrolyysin edellyttämä lämmitysenergia ei kulu raaka-aineen kuivattamiseen. Kuva 5 esittää pyrolyysin ja metanolisynteesin yhdistelmälaitoksen yksinkertaistetun toimintaperiaatteen.



Kuva 6 Pyrolyysin ja metanolisynteesin yhdistelmälaitoksen toimintaperiaate

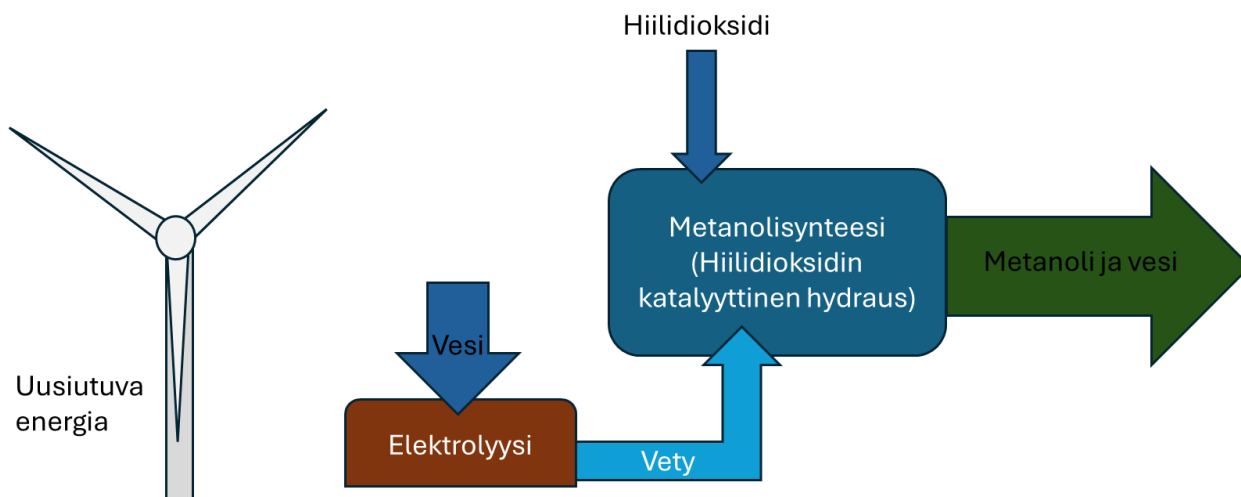
#### 6.4.2 Metanolin valmistaminen uusiutuvasta vedystä ja hiilidioksidista

Kun metanolia valmistetaan metanolisynteesillä, joka perustuu hiilidioksidin katalyyttiseen hydraukseen, ei maataloustuotannolta edellytetä sivuvirtoja toiminnan mahdollistamiseksi. Prosessin raaka-aineiksi tarvitaan vetyä ja hiilidioksidia. Raaka-aineiden tuottamiseksi tarvitaan erilliset tuotantolaitokset. Uusiutuvaa vetyä voidaan valmistaa elektrolyysillä vedestä tai ureasta elektrolyysin avulla (Jalli, 2024). Ureaprosessin on havaittu olevan energiatehokkaampi kuin veden elektrolyysin. Tällöin maatilalla olisi mahdollista hyödyntää esimerkiksi nautojen ja sikojen virtsaa vedyn tuotantoon. Elektrolyysin edellyttämä sähköenergia voidaan hankkia uusiutuvilla energialähteillä kuten aurinko- tai tuulivoimalla. Näiden energialähteiden sähköä voidaan vedyntuotannon ohella käyttää myös tuotanto- ja asuintilojen tarpeisiin. Ylimääräinen sähkö on ajoittain myyntikelpoista.

Hiilidioksidin tuotanto on mautiloilla varsin haastavaa. Jotta hiilidioksidia voitaisiin tuottaa mautiloilla, sitä täytyisi pystyä ottamaan talteen ja varastoimaan esimerkiksi polttomoottorien pakokaasuista, ulkoilmasta tai tuotantotilojen poistoilmasta. Toistaiseksi

näitä menetelmiä ei ole tarjolla kaupallisilla markkinoilla. Hiilidioksidin talteenottotekniikoita kuitenkin kehitetään.

Kun vety ja hiilidioksidi on tuotettu, ne johdetaan metanolisynteesiin, joka perustuu hiilidioksidin katalyyttiseen hydraukseen. Prosessissa käytettävän vedyn ja hiilidioksidin moolisuhte on 3:1. Prosessista muodostuu myös jonkin verran vettä metanolin lisäksi. Jotta metanolia voidaan valmistaa 1 kg, tarvitaan prosessiin 189 g vetyä ja 1373 g hiilidioksidia. Prosessista muodostuu vettä noin 560 g. Elektrolyysillä valmistetun vedyn hyötysuhde on 60–70 %. Hiilidioksidintuotannon hyötysuhdetta on vaikeaa arvioida, koska talteenoton tarvitsema teknologia ei ole valmista. Valmistusprosessin yksinkertainen kuvaus on kuvassa 7.

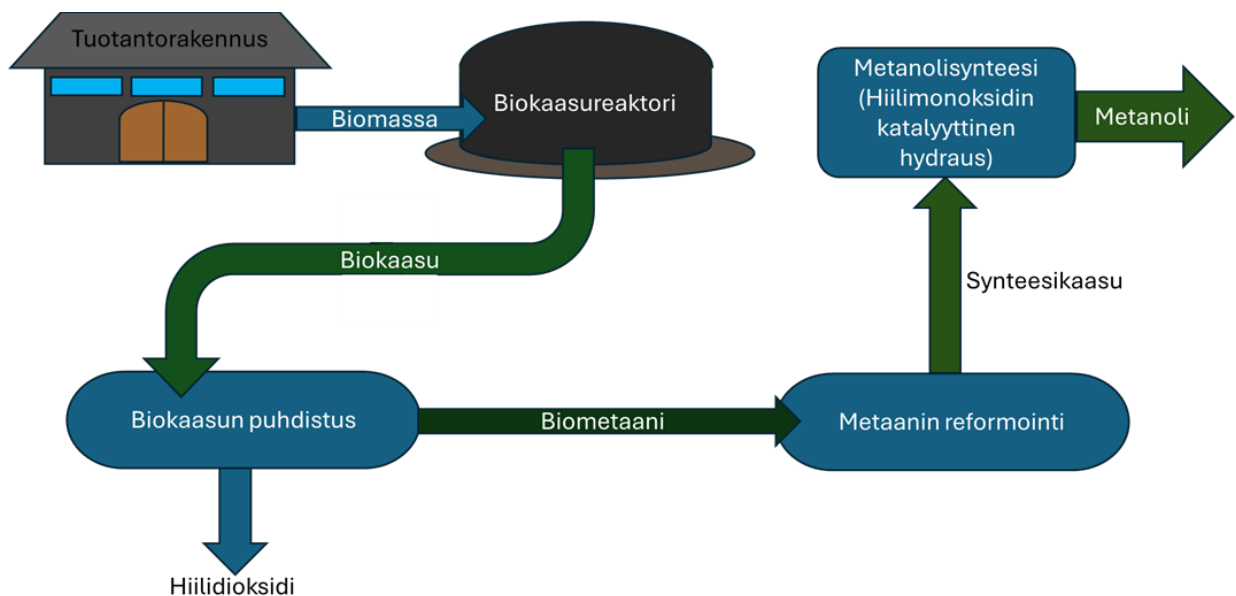


**Kuva 7 Metanolin valmistaminen uusiutuvasta vedystä ja hiilidioksidista**

#### 6.4.3 Biokaasun ja metanolisynteesin yhdistelmälaitos

Hiilimonoksidin hydrauksen perustuvan metanolisynteesin tarvitseman synteesikaasun valmistamiseen pystytään käyttämään myös biokaasua. Prosessi käyttää raaka-aineenaan tehokkaasti maataloudesta yleisimmin syntyviä sivuvirtoja, kuten lietelantaa ja säilörehua. Maatalouden sivuvirroista valmistetaan biokaasureaktorilla biokaasua, joka puhdistetaan, ja josta muodostuu näin biometaania. Biometaanista voidaan valmistaa osittaisen hapetuksen avulla synteesikaasua vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhteella 2:1. Seos soveltuu sellaisenaan hiilimonoksidin hydraukseen perustuvaan metanolisynteesiin.

Kun oletetaan, että sekä biometaanin reformointi että metanolisynteesi toimivat ideaalisti, tarvitaan prosessiin noin 501 g biometaanin ja 499 g happea, kun valmistetaan 1 kg metanolia. Oletetaan että maatilalla käytetään biokaasun raaka-aineena vain naudan lantaa. Biokaasureaktori tuottaa yhdestä tonnista lantaa 360 m<sup>3</sup> biokaasua (Motiva, 2013, s. 23). Oletetaan biokaasun sisältävän 60 % metaania. Metaanin tiheys on 0,668 kg/m<sup>3</sup> 20°C lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa. Tällöin tarvitaan 3,37 kg naudan lantaa tarvittavan metaanin tuottamiseksi. Naudan lannan lämpöarvoksi on ilmoitettu 13,56 MJ/kg (Ecostan, ei pvm.). Tällöin hyötysuhde olisi noin 44 %, kun lanta muunnetaan metanoliksi ideaalisissa olosuhteissa. Todellisissa olosuhteissa prosessi tarvitsee suuremman määrän lantaa, jotta voidaan tuottaa 1 kg metanolia, sillä yksikään prosessin vaihe ei käytännössä toimi ideaalisti. Tämä johtuu esimerkiksi raaka-aineen laadusta ja olosuhteista. Prosessin heikkoutena ovat sen useat vaiheet ja niissä syntyvä häviö. Useat prosessivaiheet voivat olla myös hyvä asia. Prosessista voitaisiin tarpeen mukaan ottaa käyttöön eri vaiheista metanolia, biometaanin ja biokaasua. Kaikille näille tuotteille on paljon sovelluskohteita. Lisäksi biokaasun puhdistuksen yhteydestä on mahdollista kerätä talteen hiilidioksidia. Hiilidioksidia voidaan myydä eteenpäin tai käyttää erilaisissa prosesseissa. Biokaasutuotannon lopputuotetta voidaan hyödyntää maanparannustarkoituksiin. Kuvassa 8 esitetään tämän valmistusprosessin yksinkertaistettu kuvaus.



**Kuva 8 Metanolin valmistaminen biokaasusta**

## 7 Pohdinta

Metanolia voidaan oikeilla menetelmillä hyödyntää puristussytytteisissä polttomoottoreissa jopa yli 90 % energiasuhteella. Moottoreiden materiaalien soveltuvuus metanolille olisi tärkeää selvittää oikeissa olosuhteissa, jotta jatkossa voitaisiin yksiselitteisesti todeta, mitkä materiaalit ovat soveltuvia. Eräs tutkimuksista, jossa käsitellään metanolin käyttöä puristussytytteisissä moottoreissa, perustuu simulaatioihin, joten se on suuntaa antava (Verhelst ym., 2019b). Kuitenkin myös oikeaan moottoriin perustuva tutkimus antaa saman suuntaisia tuloksia metanolin käytöstä (Dierickx ym., 2021). Tutkimus rajoittui ainoastaan puristussytytteisiin moottoreihin. Tutkimusta olisi kannattavaa laajentaa myös HCCI-moottoreihin (HCCI, Homogenous Charge Compression Ignition) ja tutkia metanolin soveltuvuutta niihin maatalouskonemoottorien kokoluokassa mittaus- ja simulaatiotulosten avulla. Dieselin ja metanolin seoksen hyödyntäminen puristussytytteisessä moottorissa vaikutti tutkimusta aloittaessa lupaavammalta tekniikalta, kuin tutkimuksen tuloksena osoittautui. Sekoituksen hyödyntäminen edellyttäisi enemmän tutkimusta tulevaisuudessa erilaisilla stabilointiaineilla, kuten pitkäketjuisilla alkoholeilla, joita ovat esimerkiksi 1-oktanoli ja 1-dodekanoli, jotta voitaisiin todentaa, kuinka ne vaikuttavat seoksen syttymiseen.

Ennen tutkimuksen aloittamista arvioitiin, että metanolia olisi mahdollista tuottaa maatalouden sivuvirroista erityisesti pyrolyysiä hyödyntäen. Tämä kuitenkin todettiin vääräksi olettamaksi, sillä pyrolyysi soveltuu metanolintuotannon välivaiheeksi, jossa tuotetaan synteetikaasua. Jatkossa tutkimusta voitaisiin laajentaa tutkimalla maatalouden sivutuotteiden eroja pyrolyysissä synteetikaasun tuotannon kannalta. Tutkimuksessa esitetyistä valmistusmenetelmistä löytyi lopulta varsin vähän tietoa. Eri valmistusmenetelmien vaiheiden soveltuvuutta tarkasteltiin kemiallisten reaktioyhtälöiden avulla. Kemiallisia reaktioita tarkasteltiin kuitenkin häviöttöminä, mikä vaikuttaa tulosten tarkkuuteen. On oletettavaa, että uusiutuvan vedyn ja hiilidioksidin avulla valmistettu metanoli tulee yleistymään tulevaisuudessa. Valmistusmenetelmä mahdollistaisi suljetun hiilenkierron, mikäli metanolin palamisesta vapautuva hiilidioksidi kyettäisiin hyödyntämään uudelleen metanolin tuotantoon. Todellisuudessa täydellistä suljettua hiilenkiertoa on vaikea

saavuttaa, sillä hiilidioksidin talteenotossa ja siirrossa sekä metanolin tuotantoprosessissa tapahtuu jatkuvasti häviöitä. Rajoitteista huolimatta metanolin tuotanto olisi mahdollista toteuttaa osittain suljetulla hiilenkierrolla, mikäli talteenottoon tarvittavaa teknologiaa kehitettäisiin ja prosessiin tuotaisiin ajoittain ulkopuolista hiilidioksidia. Osittain suljettu hiilenkierto pienentäisi metanolin käytön hiilijalanjälkeä, koska menetelmän seurauksena ilmakehään vapautuvan hiilidioksidin määrä laskisi. Tutkimusta suoritettiin sekä kirjallisuuskatsauksen kautta että tapaustutkimuksena yhtä henkilöä haastatteleamalla. Haastattelusta saatuja tietoja voidaan pitää luotettavina, sillä haastateltava henkilö toimii aktiivisesti mukana Maa- ja metsätaloustuottajain keskusliiton toiminnassa, jossa hän on aktiivisesti tekemisissä muiden tuottajien kanssa. Koska pientuotannon perustaminen maataloille on haasteellista nykyisten kannattavuusongelmien takia, täytyisi selvittää keinoja, joilla tuotannon kannattavuus paranisi. Olisiko maataloilla potentiaalia muodostaa energiayhteisöjä, joissa valmistetaan useita eri polttoaineita yhdellä suurella tuotantolaitoksella useiden maatilojen sivuvirroista?

Tutkimuksen perusteella voidaan todeta, että maataloudessa muodostuu sellaisia sivuvirtoja, jotka soveltuisivat metanolin pientuotantoon. Lisäksi todetaan, että metanoli soveltuu puristussytytteisiin moottoreihin ja siten myös maatalouden työkoneiden käyttövoimaksi. Jatkossa potentiaalia olisi kannattavaa selvittää tässä työssä tehtyä tapaustutkimusta laajemmin haastatteleamalla useita toimijoita. Metanolintuotantotekniikoita tulisi koekäyttää ja siten lisätä niiden houkuttelevuutta maatalouden toimijoiden näkökulmasta. Samalla olisi tärkeää tehdä kustannusarvio esitettyjen laitosten rakentamis- ja ylläpitokustannuksista. Lisäksi laitosten hyötysuhdetta tulisi pystyä arvioimaan reaktio- ja lämpöhäviöt huomioiden. Valmistetun metanolin kustannukset huomioiden on mahdollista laskea laitosten takaisinmaksuaika.

## 8 Johtopäätökset

Diplomityössä tutkittiin metanolin käyttömahdollisuuksia puristusyytytteisessä moottorissa ja metanolin tuotantomahdollisuuksia maatalouden sivuvirroista. Tutkimuksesta saadut tulokset osoittivat, että metanolilla on potentiaalia olla tulevaisuudessa kestävä polttoainevaihtoehto maatalouskoneissa.

Metanoli voi soveltua useimpiin puristusyytytteisiin polttomoottoreihin, kunhan seuraavat vaatimukset ja rajoitteet huomioidaan:

- Metanolin korroosiovaikutukset voivat olla erilaisia riippuen paineesta, lämpötilasta ja metanoliin sekoittuneen veden vaikutuksesta. Tarvitaan syventävää tutkimusta siitä, mitkä moottorin materiaalit ovat soveltuvia metanolille.
- Metanolin soveltuvuus edellyttää riittävään polttoaineensyöttökykyyn pystyvät polttoaineensyöttöjärjestelmät.
- Moottorinohjauksen täytyy pystyä reagoimaan muuttuviin palamisominaisuuksiin metanolin ja sytytyspolttoaineen määräsuhteen muuttuessa.

Jotta metanoli olisi ihanteellisesti toimiva polttoaine puristusyytytteisessä polttomoottorissa, voidaan polttoaineensyötössä hyödyntää seuraavia menetelmiä:

- Metanolia on käytettävä puristusyytytteisessä polttomoottorissa aina erillisen syttymistä parantavan polttoaineen kanssa joko erikseen tai sekoitettuna.
- Kaksoispolttoainemenetelmässä metanolia voidaan käyttää moottorissa myös hyvin pienillä sytytyspolttoaineannoksilla.
- Dieselin ja metanolin sekoittaminen suurina metanolipitoisuuksina rajoittaa moottorin toiminta-aluetta ja hyötysuhdetta.
- Parhaaksi keinoksi hyödyntää metanolia puristusyytytteisessä polttomoottorissa havaittiin kaksoispolttoainemenetelmä, jossa metanoli ja sytytyspolttoaine syötetään erillisenä suoraruiskutuksena.

Tutkimuksen perusteella metanolin pientuotannolle maatalouden sivuvirroista on selvä potentiaali jo nykyisin. Metanolia voidaan tuottaa sekä eläin-, metsä- ja viljelytuotannosta syntyvistä, jätteeksikin luokiteltavista raaka-aineista. Soveltuvan tuotantomenetelmän valinta riippuu maatilalla käytettävissä olevista sivuvirroista. Maatalouteen soveltuviksi tuotantomenetelmiksi määritettiin:

- Laitos, jossa muodostetaan synteetikaasua pyrolyysillä. Synteetikaasusta valmistetaan metanolia hiilimonoksidin katalyyttisen hydrauksen avulla. Menetelmä soveltuu erityisesti maataloille, joiden sivuvirrat ovat ligniinipitoista biomassaa.
- Laitos, jossa valmistetaan metanolia uusiutuvalla energialla tuotetun vedyn ja talteen otetun hiilidioksidin avulla metanolisynteetissä. Menetelmä soveltuu maataloille ja kyläyhteisöille, joilla ei ole riittäviä maataloustuotannon sivuvirtoja, mutta jotka voivat käyttää maapinta-alaa aurinko- tai tuulivoiman rakentamiseen.
- Laitos, jossa valmistetaan biometaania, joka jalostetaan synteetikaasuksi. Synteetikaasusta voidaan valmistaa metanolia. Menetelmä soveltuu maataloille, joiden sivuvirrat koostuvat eläin- ja viljelytuotannon sivutuotteista. Menetelmää voitaisiin hyödyntää myös kyläyhteisöissä, joissa raaka-aineet olisivat saatavilla useasta lähteestä.

Metanolin tuotannolle on maataloudessa paljon potentiaalia, jota olisi kannattavaa tutkia tulevaisuudessa. Jotta metanolia voitaisiin tulevaisuudessa tuottaa maataloilla, tulee tulevaisuudessa tutkimuksissa huomioida seuraavia näkökulmia:

- Metanolin polttoainekäytön ja pientuotannon yleistymisen haasteena on tuotannon kannattavuus.
- Tuotantolaitosten rakentaminen, käyttö ja ylläpito muodostaa maataloudelle suuren kustannuserän. Samalla investointi uuteen teknologiaan on suuri riski maataloustuottajille.
- Metanolin kilpailukyky fossiiliseen energiaan nähden parantuisi, mikäli tuotantotapojen tehokkuus todennettaisiin maataloilla pilotoinnin avulla ja polttoainekäyttö lisääntyisi.
- Metanoli toisi maatalouteen uusia kiertotalousmahdollisuuksia, mikä lisäisi maatalousjätteen hyödyntämistä energiantuotannossa.

## 9 Yhteenveto

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, millä keinoin metanolia voidaan käyttää polttoaineena puristussytytteisessä polttomoottorissa. Tutkimus painottui metanolin käyttöön maataloustuotannossa, joten tarpeena oli selvittää, mistä maatalouden sivuvirrat yleisesti koostuvat ja voidaanko niitä hyödyntää metanolin valmistukseen. Samalla etsittiin keinoja hyödyntää sivuvirtoja metanolin valmistukseen.

Metanolin soveltuvuutta puristussytytteisiin moottoreihin ja tapoja käyttää metanolia niissä selvitettiin kirjallisuuskatsauksen avulla. Metanoli on kohtuullisina määrinä soveltuva useimmille puristussytytteisille moottoreille, kun huomioidaan materiaalien yhteensopivuus metanolille, polttoaineen syötön riittävyys lisääntyvälle polttoaineen tarpeelle, ja kun moottorinohjaus kykenee reagoimaan muuttuviin palamisominaisuuksiin dieseliin nähden. Soveltuvuus edellyttää aina sitä, että metanolia käytetään jonkin sytytystä tehostavan aineen kanssa. Kaikista parhaiten metanoli soveltuu käytettäväksi moottoreissa, joissa se ja sytytyspolttoaine syötetään erillisinä suoraan palotilaan.

Maatalouden sivuvirtoja ja niiden soveltuvuutta metanolin tuotannolle selvitettiin kirjallisuuskatsauksen ja tapaustutkimuksen avulla. Haastattelussa selvitettiin keskikokoisen maatilan keinoja ja tarvetta energiantuotantoon. Haastattelulla etsittiin näkemyksiä maatalouden tulevaisuudesta energiankäytön ja ilmastokysymysten osalta. Kirjallisuustietoja verrattiin haastattelusta saatuihin tietoihin.

Metanolia voidaan valmistaa useilla eri tavoilla maataloudessa. Tutkimuksen tuloksena löydettiin kolme esimerkkiä metanolin tuotantomenetelmiksi, jotka soveltuvat erilaisia sivuvirtoja tuottaville mautiloille. Tuotantomenetelmä pystytään ehdottamaan kullekin mautilalle sen tuottamista sivuvirroista riippumatta. Tutkimuksessa todettiin, että kannattavuusongelmat ovat suurin este uudenlaisten tuotantomenetelmien ja metanolin käytön yleistymiselle.

## Lähteet

- Absor Oy. (2018). *Metanoli käyttöturvallisuustiedote*.
- Agarwal, A. K., Sharma, N., Singh, A. P., Kumar, V., Satsangi, D. P., & Patel, C. (2019). Adaptation of Methanol–Dodecanol–Diesel Blend in Diesel Genset Engine. *Journal of Energy Resources Technology*, *141*(10), 102203. <https://doi.org/10.1115/1.4043390>
- Aggarwal, A., Yadav, S., Singh, K., Singh Verma, A., & Chhabra, S. (2022). Study of utilization of hydrogen as fuel in internal combustion engine. *Materials Today: Proceedings*, *64*, 1211–1216. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.660>
- Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., & Korhonen, J. (2016). Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. *Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy*. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T258.pdf>
- Andersson, K., & Salazar, C. M. (2015). *Methanol as a marine fuel report* (ss. 1–46). Methanol institute. <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2018/03/FCBI-Methanol-Marine-Fuel-Report-Final-English.pdf>
- Ashok, B., & Nanthagopal, K. (2019). 15—Eco friendly biofuels for CI engine applications. Teoksessa K. Azad (Toim.), *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment* (ss. 407–440). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102728-8.00015-2>
- Asp, R., Tuominen, T., & Hyppönen, H. (ei pvm.). 5. *Voiteluaineet: Voitelurasvat*. Noudettu 1. helmikuuta 2024, osoitteesta [http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/kunnossapito/mekaniikka\\_e05\\_voiteluaineet\\_voitelurasvat.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/kunnossapito/mekaniikka_e05_voiteluaineet_voitelurasvat.html)

- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. Elsevier Science & Technology. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tritonia-ebooks/detail.action?docID=1319046>
- Carapellucci, R., & Giordano, L. (2020). Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of Power Sources*, 469, 228391. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228391>
- Carley, L. (2018, maaliskuuta 20). *Understanding Today's Valve Seats*. Engine Builder Magazine. <https://www.enginebuildermag.com/2018/03/understanding-todays-valve-seats/>
- Castro-Muñoz, R., Zamidi Ahmad, M., Malankowska, M., & Coronas, J. (2022). A new relevant membrane application: CO<sub>2</sub> direct air capture (DAC). *Chemical Engineering Journal*, 446, 137047. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137047>
- Dierickx, J., Verbiest, J., Janvier, T., Peeters, J., Sileghem, L., & Verhelst, S. (2021). Retrofitting a high-speed marine engine to dual-fuel methanol-diesel operation: A comparison of multiple and single point methanol port injection. *Fuel Communications*, 7, 100010. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2021.100010>
- Dieterich, V., Buttler, A., Hanel, A., Spliethoff, H., & Fendt, S. (2020). Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: A review. *Energy & Environmental Science*, 13(10), 3207–3252. <https://doi.org/10.1039/D0EE01187H>
- Dong, Y., Kaario, O., Hassan, G., Ranta, O., Larmi, M., & Johansson, B. (2020). High-pressure direct injection of methanol and pilot diesel: A non-premixed dual-fuel engine concept. *Fuel*, 277, 117932. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117932>

- Ecostan. (ei pvm.). *Calorific Value of Different Agricultural & Forest Waste*. Noudettu 12. huhtikuuta 2024, osoitteesta <https://www.ecostan.com/calorific-value>
- Edwards, E. (2023, toukokuuta 20). *All About Engine Valves*. <https://www.thomasnet.com/articles/pumps-valves-accessories/all-about-engine-valves/>
- Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. (2024, maaliskuuta 11). *Biopolttoaineiden valmistus—Uusiutuvan energian lupaneuvonta*. <https://www.ely-keskus.fi/web/uusiutuvan-energian-lupaneuvonta/biopolttoaineiden-valmistus>
- EL-Seesy, A. I., Waly, M. S., Nasser, A., & El-Zoheiry, R. M. (2022). Improvement of the combustion, emission, and stability features of diesel-methanol blends using n-decanol as cosolvent. *Scientific Reports*, *12*(1), 18963. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20326-0>
- Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1069/2009, annettu 21 päivänä lokakuuta 2009, muiden kuin ihmisravinnoksi tarkoitettujen eläimistä saatavien sivutuotteiden ja niistä johdettujen tuotteiden terveys säännöistä sekä asetuksen (EY) N:o 1774/2002 kumoamisesta (sivutuoteasetus), 1069/2009, Euroopan parlamentti, 32009R1069 (2009). <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2009/1069/oj/fin>
- European Aluminium Association. (2011). *Pistons*. <https://european-aluminium.eu/wp-content/uploads/2022/11/aam-applications-power-train-1-pistons.pdf>
- Evaporation Rates at Specified Conditions*. (ei pvm.). Biotage. Noudettu 14. tammikuuta 2024, osoitteesta [http://www.jysco.com/archives/Biotage/TurboVap\\_LV/TurboVap\\_LV\\_evaporation\\_rate.pdf](http://www.jysco.com/archives/Biotage/TurboVap_LV/TurboVap_LV_evaporation_rate.pdf)

- Evegren, F. (2017). *SAFETY & TRANSPORT FIRE RESEARCH*. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1094660/FULLTEXT02>
- Fassinou, W. F., Van de Steene, L., Toure, S., Volle, G., & Girard, P. (2009). Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 75–90. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.016>
- Feng, H., Chen, X., Sun, L., Ma, R., Zhang, X., Zhu, L., & Yang, C. (2023). The effect of methanol/diesel fuel blends with co-solvent on diesel engine combustion based on experiment and exergy analysis. *Energy*, 282, 128792. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128792>
- Gregor, E. (2023). *EU rules for renewable hydrogen*.
- Happo, M., Keskitalo, T., Hosiokangas, J., & Räsänen, J. (2020). *Tieliikenteen eri käyttövoimien ja polttoaineiden lähipäästöt. Vaihe 1. Kirjallisuuskatsaus*.
- Herzog, H., Meldon, J., & Hatton, A. (2009). Advanced Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. *Clean Air Task Force*.
- Heywood, J. B. (2018). *Internal combustion engine fundamentals* (Second edition). McGraw-Hill Education.
- Hughes, E. (2016). *Methanol as marine fuel: Environmental benefits, technology readiness, and economic feasibility* (2015–1197, Rev. 2; ss. 1–49). International Maritime Organization (IMO). <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/04/IMO-Methanol-Marine-Fuel-21.01.2016.pdf>
- Ilmatieteen laitos. (ei pvm.). *Pitoisuudet—Ilmatieteen laitos*. Noudettu 29. helmikuuta 2024, osoitteesta <https://www.ilmatieteenlaitos.fi/kasvihuonekaasujen-pitoisuudet>

- IRENA & Methanol institute. (2021). *Innovation Outlook: Renewable Methanol*.
- Jablons, J. (2020, maaliskuuta 30). *The Manufacture and Tooling of Metal Parts for Fuel Injection Systems*. Metal Cutting Corporation.  
<https://metalcutting.com/knowledge-center/the-manufacture-and-tooling-of-metal-parts-for-fuel-injection-systems-2/>
- Jalli, L. (2024, tammikuuta 24). *Vetyä virtsasta: Jätevedestä poistetun urean elektrolyysi on energiatehokkaampi kuin veden*. Tekniikka&Talous.  
<https://www.tekniikkatalous.fi/uutiset/vetya-virtsasta-jatevedesta-poistetun-urean-elektrolyysi-on-energiatehokkaampi-kuin-veden/9578da34-72b7-4188-a283-54ed9f1f3eb9>
- Jansen, D., Gazzani, M., Manzolini, G., van Dijk, E., & Carbo, M. (2015). Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>
- Klüssmann, J., Schramm, J., Ekknud, L., & Ivarsson, A. (2020). *Ammonia Application in IC Engines.pdf* [dataset]. <https://iea-amf.org/app/webroot/files/file/other%20publications/Ammonia%20Application%20in%20IC%20Engines.pdf>
- Kogan, E. (2018, elokuuta 4). *SOLID STATE PHYSICS Course by E. Kogan*.
- Kohl, A. L., & Nielsen, R. (1997). *Gas Purification*. Elsevier Science & Technology.  
<http://ebookcentral.proquest.com/lib/tritonia-ebooks/detail.action?docID=404356>
- Krich, K., Augenstein, D., Batmale, J., Benemann, J., Rutledge, B., & Salour, D. (2005). *Biomethane from Dairy Waste* (ss. 1–282). Western United Dairymen.  
[https://www.suscon.org/pdfs/news/biomethane\\_report/Full\\_Report.pdf](https://www.suscon.org/pdfs/news/biomethane_report/Full_Report.pdf)

- Kuitunen, T. (2000). *Alkoholimyrkytykset*. <https://www.duodecimlehti.fi/duo91681>
- Laki vaarallisten kemikaalien ja räjähteiden käsittelyn turvallisuudesta 390/2005, 390/2005, Kauppa- ja teollisuusministeriö (2005). <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2005/20050390?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=ymp%C3%A4rist%C3%B6vaikutusten%20arviointi#highlight1>
- Lampinen, A. (2009). *Uusiutuvan liikenne-energian tiekartta*. <https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-604-101-1>
- Leppäkoski. (2021, elokuuta 18). *Pyrolyysituotteiden monet käyttökohteet*. LAB Open. <https://www.labopen.fi/lab-pro/pyrolyysituotteiden-monet-kayttokohteet/>
- Lihatiedotus ry. (ei pvm.). *Teurastuksen sivutuotteet*. Noudettu 10. huhtikuuta 2024, osoitteesta <https://www.lihatiedotus.fi/tilalta-kauppaan/teurastus/teurastuksen-sivutuotteet.html>
- Liu, J., Liang, W., Ma, H., Ji, Q., Xiang, P., Sun, P., Wang, P., Wei, M., & Ma, H. (2023). Effects of integrated aftertreatment system on regulated and unregulated emission characteristics of non-road methanol/diesel dual-fuel engine. *Energy*, 282, 128819. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128819>
- Liu, Y., Jiao, W., & Qi, G. (2011). Preparation and properties of methanol–diesel oil emulsified fuel under high-gravity environment. *Renewable Energy*, 36(5), 1463–1468. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.11.007>
- Lois, E., Arkoudeas, P., Lois, E., & Arkoudeas, P. (2012). Lubricating Aspects of Automotive Fuels. Teoksessa *New Advances in Vehicular Technology and Automotive Engineering*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/48552>

Luthada, P. (2023, maaliskuuta 24). Types of Hydrogen Tanks: Technological Differences and Advantages Explained. *Addcomposites*.  
<https://www.addcomposites.com/post/types-of-hydrogen-tanks-technological-differences-and-advantages-explained>

*Metanoli2005.pdf*. (ei pvm.). Noudettu 20. joulukuuta 2023, osoitteesta  
<https://tyosuojelu.fi/documents/154017715/168016622/Metanoli2005.pdf/559038f3-cc41-cba6-b32a-f1f603c5c52b/Metanoli2005.pdf?t=1519824559292>

Methanol institute. (2016). *Compatibility-of-Metals-Alloys-in-Neat-Methanol-Service.pdf* [dataset]. <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/Compatibility-of-Metals-Alloys-in-Neat-Methanol-Service.pdf>

Methanol institute. (2020). *Methanol safe handling manual* [dataset].  
[https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/03/Safe-Handling-Manual\\_5th-Edition\\_Final.pdf](https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/03/Safe-Handling-Manual_5th-Edition_Final.pdf)

Methanol institute. (2022). *Carbon footprint of methanol* [dataset].  
[https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2022/01/CARBON-FOOTPRINT-OF-METHANOL-PAPER\\_1-31-22.pdf](https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2022/01/CARBON-FOOTPRINT-OF-METHANOL-PAPER_1-31-22.pdf)

Motiva. (2013). *Biokaasun\_tuotanto\_maatilalla.pdf* [dataset].  
[https://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun\\_tuotanto\\_maatilalla.pdf](https://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun_tuotanto_maatilalla.pdf)

Motiva. (2024a). *Bioenergian käyttö*.  
[https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva\\_energia/bioenergia/bioenergian\\_kaytto](https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva_energia/bioenergia/bioenergian_kaytto)

- Motiva. (2024b). *Vety—Motiva* [dataset].  
[https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava\\_liikenne\\_ja\\_liikkuminen/valitse\\_auto\\_v\\_iisaasti/energialahteet/vety](https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava_liikenne_ja_liikkuminen/valitse_auto_v_iisaasti/energialahteet/vety)
- Motiva. (2024c, helmikuuta 20). *Sähköautot*.  
[https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava\\_liikenne\\_ja\\_liikkuminen/valitse\\_auto\\_v\\_iisaasti/ajoneuvotekniikka/moottoritekniikka/sahkoautot](https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava_liikenne_ja_liikkuminen/valitse_auto_v_iisaasti/ajoneuvotekniikka/moottoritekniikka/sahkoautot)
- Moya, B. (2023, marraskuuta 23). *Biochar is cheaper than other carbon removal methods—And it has a range of benefits beyond sequestering carbon*. World Economic Forum. <https://www.weforum.org/agenda/2023/11/biochar-carbon-removals-jack-of-all-trades-for-immediate-climate-action/>
- Muthuraman, V. S., Patel, A., Shreya, V., Vaidyanathan, A., Reshwanth, K. N. G. L., Karthick, C., Jan Gęca, M., Ashok, B., Sivagami, K., & Nanthagopal, K. (2022). Progress on compatibility issues of alcohols on automotive materials: Kinetics, challenges and future prospects- a comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection*, *162*, 463–493.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.022>
- Nanan, K. (2018, heinäkuuta 16). 5 Things to Know and Understand About Titanium Corrosion. *Corrosionpedia*. <https://www.corrosionpedia.com/5-things-to-know-and-understand-about-titanium-corrosion/2/6657>
- Neste Oyj. (2022). *Bensiiniopas* [dataset].  
[https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/Neste\\_Bensiiniopas\\_12-2022\\_2.pdf](https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/Neste_Bensiiniopas_12-2022_2.pdf)
- Nichols, L. (2017, marraskuuta 20). *5.2B: Separation Theory*. Chemistry LibreTexts.  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry)

\_Lab\_Techniques\_(Nichols)/05%3A\_Distillation/5.02%3A\_Simple\_Distillation  
/5.2B%3A\_Separation\_Theory

- Niemeläinen, O., & Hakala, K. (ei pvm.). *Pelto*. Biomassa-atlas. Noudettu 10. huhtikuuta 2024, osoitteesta <https://projects.luke.fi/biomassa-atlas/biomassojen-kuvaukset/pelto/>
- Nilavarasi, K., Kartha, T. R., & Madhurima, V. (2016). *Study of complex properties of binary system of ethanol-methanol at extreme concentrations* (arXiv:1611.05987). arXiv. <http://arxiv.org/abs/1611.05987>
- Owens, E. C., Marbach, H. W., Frame, E. A., & Ryan, T. W. (1980). *Effects of Alcohol Fuels on Engine Wear*. 800857. <https://doi.org/10.4271/800857>
- Pezzella, G., Bhatt, P. M., AlHaji, A., Ramirez, A., Grande, C. A., Gascon, J., Eddaoudi, M., & Sarathy, S. M. (2023). Onboard capture and storage system using metal-organic frameworks for reduced carbon dioxide emissions from vehicles. *Cell Reports Physical Science*, 4(7), 101467. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101467>
- Purhonen, I. (2019). *Puun uimiskyky – Uitto-opas*. <https://puuhuolto.fi/uitto-opas/uiton-valmistelu/puun-uimiskyky/>
- Rodriguez, C. F., Barbee, J. G., Knutson, W. K., & Cuellar, J. P. (1983). *Evaluation of Fuel Additives for Reduction of Material Incompatibilities in Methanol-Gasoline Blends*.
- Sayin, C. (2010). Engine performance and exhaust gas emissions of methanol and ethanol–diesel blends. *Fuel*, 89(11), 3410–3415. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.017>

- Schönberg, K. (2024, maaliskuuta 18). *Suomen peruskalliosta saattaa löytyä suuret energiavarat – luonnollinen vety voi muuttaa kaiken*. Yle Uutiset. <https://yle.fi/a/74-20079433>
- SGS-INSPIRE-Methanol-Properties-and-Uses. (ei pvm.). Noudettu 12. joulukuuta 2023, osoitteesta <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/03/SGS-INSPIRE-Methanol-Properties-and-Uses.pdf>
- Singh, R., & N., N. (2017). *Materials for Engine* (ss. 95–102). <https://doi.org/10.1002/9781119284543.ch7>
- Song, R., Liu, J., Wang, L., & Liu, S. (2008). Performance and Emissions of a Diesel Engine Fuelled with Methanol. *Energy & Fuels*, 22(6), 3883–3888. <https://doi.org/10.1021/ef800492r>
- Stolecka, K., & Rusin, A. (2019). Hazards associated with syngas storage. *E3S Web of Conferences*, 137, 01022. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913701022>
- Suarez-Bertoa, R., Selleri, T., Gioria, R., Melas, A. D., Ferrarese, C., Franzetti, J., Arlitt, B., Nagura, N., Hanada, T., & Giechaskiel, B. (2022). Real-Time Measurements of Formaldehyde Emissions from Modern Vehicles. *Energies*, 15(20), Article 20. <https://doi.org/10.3390/en15207680>
- Sunaryo, S., Sesotyo, P., Saputra, E., & Sasmito, A. P. (2021). Performance and Fuel Consumption of Diesel Engine Fueled by Diesel Fuel and Waste Plastic Oil Blends An Experimental Investigation. *Automotive Experiences*, 4, 20–26. <https://doi.org/10.31603/ae.3692>
- Suomen ympäristökeskus. (ei pvm.). *Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi | Ilmasto-opas*. Noudettu 29. helmikuuta 2024, osoitteesta <https://www.ilmasto-opas.fi/artikkelit/hiilidioksidin-talteenotto-ja-varastointi>

- Syrjä, M. (2021). *POLTTONESTEIDEN VARASTOINTI MAATILOILLA FARMARISÄILIÖISSÄ*. Pelastustoimi.  
<https://www.pelastuslaitokset.fi/sites/default/files/2022-01/MAATIL~4.PDF>
- Säilynoja, J. (2015, marraskuuta 26). *Ruokaa tankkiin – palmuöljydieseliin liittyy monia eettisiä ongelmia*. Yle. <http://yle.fi/aihe/artikkeli/2015/11/26/ruokaa-tankkiin-palmuoljydieseliin-liittyy-monia-eettisia-ongelmia>
- Technische Handelsonderneming Nederland. (ei pvm.). *Piston Rings*. THN. Noudettu 30. huhtikuuta 2024, osoitteesta <https://www.thn.nl/en/product-line/piston-rings>
- Tilastokeskus—*Ilmapäästöt toimialoittain 2019*. (2021, syyskuuta 30). Tilastokeskus.  
[https://www.stat.fi/til/tilma/2019/tilma\\_2019\\_2021-09-30\\_tie\\_001\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/tilma/2019/tilma_2019_2021-09-30_tie_001_fi.html)
- Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). (2024, tammikuuta 23). *Vedyn käsittelyn ja varastoinnin turvallisuus*. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes).  
<https://tukes.fi/vedyn-kasittelyn-ja-varastoinnin-turvallisuus>
- Työterveyslaitos. (2022a). *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Metanoli*.  
<https://ova.ttl.fi/metanoli>
- Työterveyslaitos. (2022b, toukokuuta 25). *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Hiilidioksidi*. <https://ova.ttl.fi/hiilidioksidi>
- Työterveyslaitos. (2022c, heinäkuuta 12). *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Vety*. <https://ova.ttl.fi/vety>
- Työterveyslaitos. (2022d, elokuuta 12). *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Formaldehydi*. <https://ova.ttl.fi/formaldehydi>
- Työterveyslaitos. (2022e, elokuuta 12). *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Hiilimonoksidi*. <https://ova.ttl.fi/hiilimonoksidi>

- Työterveyslaitos. (2023, huhtikuuta 20). *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Metaani*. <https://ova.ttl.fi/metaani>
- Vakkilainen, E. (2011, joulukuuta 7). *Poltto ja palaminen: Miten eri energiantuotantomuotoja tulisi vertailla*. <https://doi.org/10.13140/2.1.3889.8560>
- Valtioneuvoston asetus vaarallisten kemikaalien käsittelyn ja varastoinnin valvonnasta 21.5.2015/685, 685/2015 (2015). <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2015/20150685>
- Vartiainen, E. (2020). *Vetytalous tulee – ennemmin tai myöhemmin | Fortum*. <https://www.fortum.fi/tietoa-meista/blogi/forthedoers-blogi/vetytalous-tulee-ennemmin-tai-myohemmin>
- Vega, F., Cano, M., Camino, S., GallegoFernández, L. M., Portillo, E., Navarrete, B., Vega, F., Cano, M., Camino, S., GallegoFernández, L. M., Portillo, E., & Navarrete, B. (2018). Solvents for Carbon Dioxide Capture. Teoksessa *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71443>
- Verbiest, J., & Janvier, T. (2019). *Optimisation of a methanol-diesel dual-fuel marine engine—Towards a sustainable shipping industry / [Ghent university]*. <https://lib.ugent.be/catalog/rug01:002786359>
- Verhelst, S., Turner, J. W., Sileghem, L., & Vancoillie, J. (2019a). Methanol as a fuel for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 70, 43–88. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.001>
- Verhelst, S., Turner, J. W., Sileghem, L., & Vancoillie, J. (2019b). Methanol as a fuel for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 70, 43–88. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.001>

- Voice, A., & Hamad, E. (2022). *Mobile Carbon Capture for Long-Haul Commercial Transport: Design, Integration and Results* (SSRN Scholarly Paper 4280720). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4280720>
- Wang, T., Luo, S., Wang, C., Wang, J., Weinell, C. E., Dam-Johansen, K., Segura, J. J., Graversen, E., & Kiil, S. (2021). Methanol degradation mechanisms and permeability phenomena in novolac epoxy and polyurethane coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18(3), 831–842. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00446-w>
- Wang-Alho, H., Sirviö, K., Hissa, M., Mikulski, M., & Niemi, S. (2023). *Methanol-HVO blends for efficient low-temperature combustion: Analytical research on fuel properties* [PDF]. <https://doi.org/10.15159/AR.23.072>
- Wang-Alho, H., Sirviö, K., Hissa, M., Mikulski, M., Niemi, S., Balogun, J., Kaivosoja, C., & Nuortila, M. (2024). Properties of chemically stabilized methanol-HVO blends. *Hyväksytty Julkaistavaksi Lehdessä Agronomy Research*.
- Westbrook, P. (1999). *Compatibility and permeability of oxygenated fuels to materials in underground storage and dispensing equipment*. [https://archive.epa.gov/oust/mtbe-a/web/pdf/ust\\_team1\\_attachment\\_a.pdf](https://archive.epa.gov/oust/mtbe-a/web/pdf/ust_team1_attachment_a.pdf)
- Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 527/2014, Ympäristöministeriö (2014). <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527>
- Yoosefian, M., & Etminan, N. (2016). The role of solvent polarity in the electronic properties, stability and reactivity trend of a tryptophane/Pd doped SWCNT novel nanobiosensor from polar protic to non-polar solvents. *RSC Advances*, 6(69), 64818–64825. <https://doi.org/10.1039/C6RA14006H>

- Zahra, R., Pervaiz, E., Yang, M., Rabi, O., Saleem, Z., Ali, M., & Farrukh, S. (2020). A review on nickel cobalt sulphide and their hybrids: Earth abundant, pH stable electro-catalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.236>
- Zhang, Y., Mu, Z., Wei, Y., Zhu, Z., Du, R., & Liu, S. (2022). Comprehensive study on unregulated emissions of heavy-duty SI pure methanol engine with EGR. *Fuel*, 320, 123974. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123974>