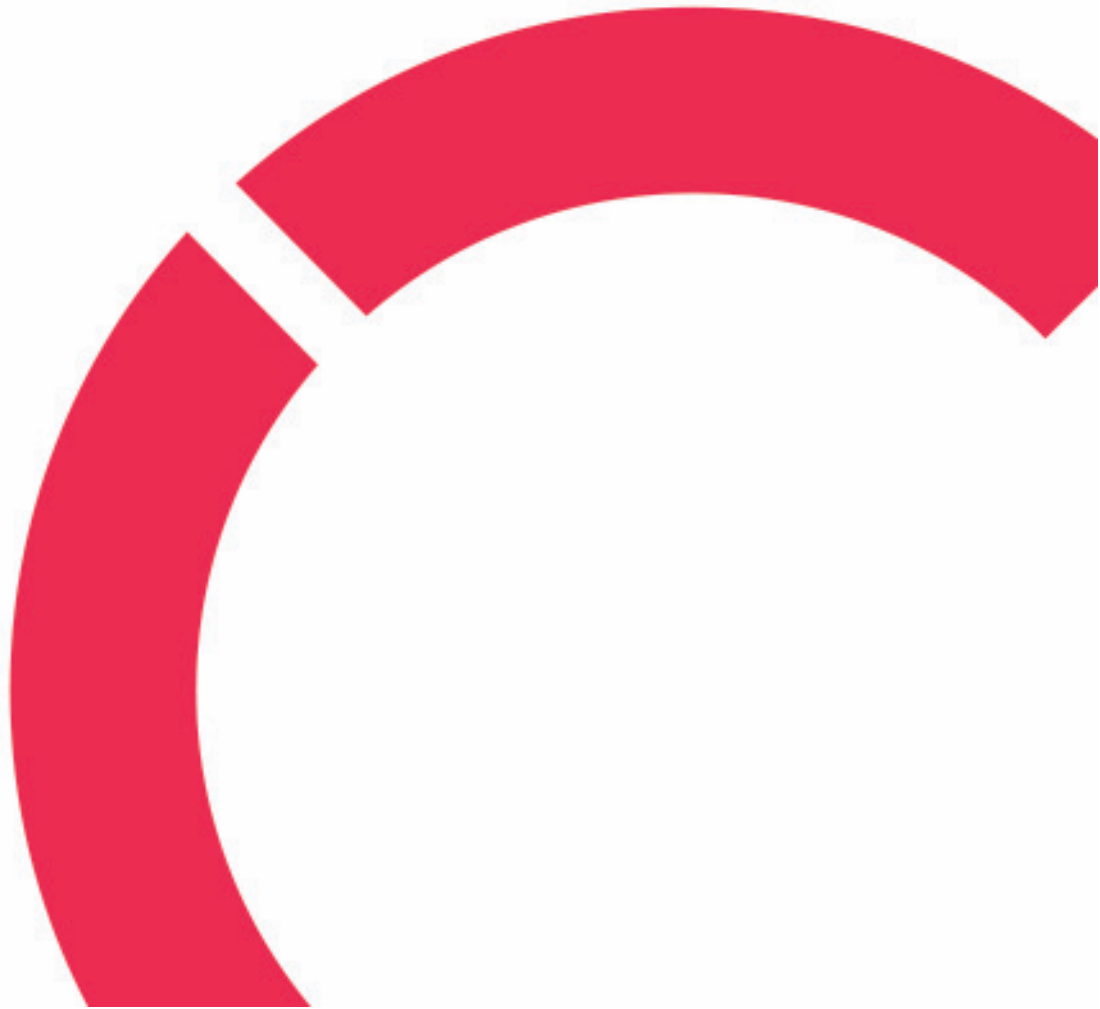


Tommi Valve

VÄHÄPÄÄSTÖISEN VEDYN VALMISTAMINEN

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikka
Toukokuu 2025**



Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Toukokuu 2025	Tekijä/tekijät Tommi Valve
Koulutus Kemiantekniikka		<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK
Työn nimi VÄHÄPÄÄSTÖISEN VEDYN VALMISTAMINEN		
Työn ohjaaja Einar Nysted		Sivumäärä 23 + 13
Työelämäohjaaja Juhani Ruokoja		
<p>Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää valitun katalyytin leijumisominaisuuksia leijupetireaktorissa eri kaasujen ja lämpötilojen vaikutuksesta. Työ toteutettiin yhteistyössä Hycamite TCD Technologiesin kanssa, ja se yhdistää teoriaosuuden vedyn tuotantotekniikoista käytännön leijutuskokeisiin.</p> <p>Teoriaosuudessa tarkastellaan vedyn vähäpäästöisiä valmistusmenetelmiä, kuten elektrolyysiä ja metaanin pyrolyysiä. Pääpaino on elektrolyysitekniikoiden vertailussa sekä metaanin pyrolyysitekniikoiden, erityisesti leijupetireaktorin toimintaperiaatteiden ja mittaustekniikoiden analyysissä.</p> <p>Käytännön osuudessa suoritettiin neljä leijutuskoetta Hycamiten pilot-laitoksella. Kokeissa verrattiin laskennallisia minimileijutus- ja terminaalinopeuksia kokeellisiin visuaalisiin havaintoihin. Tuloksissa havaittiin hyvä yhteys laskennallisten ja kokeellisten minimileijutusnopeuksien välillä, kun taas terminaalinopeuksissa oli huomattava ero laskennallisiin arvoihin verrattuna. Työ tuottaa hyödyllistä tietoa reaktioparametrien optimointia varten ja osoittaa, että käytännön kokeilla voidaan tukea teoreettisten mallien kehittämistä.</p>		

Asiasanat Elektrolyysi, leijupetireaktori, metaanin pyrolyysi, minimileijutusnopeus, terminaalinopeus, vedyn tuotanto

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date May 2025	Author Tommi Valve
Degree programme Bachelor of Engineering, Chemical Engineering		
Name of thesis LOW-CARBON HYDROGEN PRODUCTION		
Centria supervisor Einar Nysted	Pages 23 + 13	
Instructor representing commissioning institution or company Juhani Ruokojä		
<p>The aim of this thesis was to examine the fluidization behavior of a selected catalyst in a fluidized bed reactor under the influence of different gases and temperatures. The work was carried out in collaboration with Hycamite TCD Technologies and combines a theoretical section on hydrogen production techniques with practical fluidization experiments.</p> <p>The theoretical part focuses on low-emission hydrogen production methods, such as electrolysis and methane pyrolysis. Special emphasis is placed on comparing electrolysis techniques and analyzing methane pyrolysis technologies—particularly the operating principles and measurement techniques of fluidized bed reactors.</p> <p>In the practical section, four fluidization experiments were conducted at Hycamite’s pilot facility. The experiments compared calculated minimum fluidization and terminal velocities with experimental visual observations. The results showed a good correlation between calculated and observed minimum fluidization velocities, whereas terminal velocities differed significantly from the calculated values. The thesis provides valuable data for optimizing reaction parameters and demonstrates how practical experiments can support the development of theoretical models.</p>		

Key words

Electrolysis, fluidized bed reactor, hydrogen production, methane pyrolysis, minimum fluidization velocity, terminal velocity

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

AEL

Alkalinen elektrolyysi

KOH

Kaliumhydroksidi

LSC

Lantaani-strontium-kromi

LSCF

Lantaani-strontium-koboltti-ferriitti

MEA

Membraanielektrodikokoonpano

PEM

Protoninvaihtomembraanielektrolyysi

PGM

Platinaryhmän metalli

SOEC

Kiinteäoksidgelektrolyysi

YSZ

Yttriumoksidistabiloitu zirkoniumoksidi

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 VEDYN TUOTANTOTAVAT	2
2.1 Elektrolyysi	2
2.1.1 Alkalinen elektrolyysi	2
2.1.2 Protoninvaihtomembraanielektrolyysi	4
2.1.3 Kiinteäoksidielektrolyysi	6
2.2 Metaanin pyrolyysi.....	8
2.2.1 Leijupetipyrolyysi	9
2.2.2 Liikkuvan hiilipedin pyrolyysi.....	9
2.2.3 Plasmapyrolyysi	10
2.2.4 Mikroaaltopyrolyysi.....	10
2.2.5 Sulametallipyrolyysi.....	10
2.2.6 Sulasuolapyrolyysi	11
2.2.7 Sulametalli- ja sulasuolapyrolyysi	11
2.2.8 Sysäyspolttopyrolyysi.....	12
2.2.9 Paineaaltopyrolyysi.....	12
3 LEIJUPETIREAKTORI.....	13
3.1 Minimileijutusnopeus	15
3.2 Terminaalinopeus.....	18
4 LEIJUTUSNOPEUKSIEN MITTAUS	19
5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	21
LÄHTEET	23
LIITTEET	
KUVIO 1. Alkalisen elektrolyysin havainnekuva	3
KUVIO 2. Protoninvaihtomembraanielektrolyysin havainnekuva.....	5
KUVIO 3. Kiinteäoksidielektrolyysin havainnekuva	7
KUVIO 4. Reaktorin toiminnalliset osat.....	14
KUVIO 5. Hiukkaspedin tiloja	15

1 JOHDANTO

Vetyä on yleisesti pidetty tärkeänä osana ilmastonmuutoksen hillinnässä. Vety mielletään helposti energianlähteenä, mutta oikeampi tapa on käsitellä sitä energiavarastona ja kemiallisten prosessien raaka-aineena. Vaikka vety on maailmankaikkeuden yleisin alkuaine, ei se esiinny maapallolla suurissa määrin reagoimattomassa muodossa, vaan se joudutaan erottamaan jostain raskaammasta molekyylistä, usein endotermisellä reaktiolla. Käyttökohteita vedylle on useita. Kohteena voi olla esimerkiksi varastointi sähköntuotantoa varten, kemikaalien ja synteettisten polttoaineiden valmistaminen tai terästeollisuuden hiilipäästöjen vähentäminen.

Puhuttaessa päästöttömästä tai vähäpäästöisestä vedystä usein tarkoitetaan elektrolyysillä valmistettua ns. vihreää vetyä. Vaikka vihreän vedyn valmistus prosessina sinänsä on päästötön, vaatii prosessi huomattavan määrän puhdasta sähköä sekä puhdasta vettä. Yleisimmät elektrolyysitekniikat teollisessa käytössä ovat alkalinen elektrolyysi ja protoninvaihtomembraanielektrolyysi. Uusimpana tekniikkana kehitteillä on kiinteäoksidielektrolyysi, joka on edennyt lähelle teollista valmiutta. Nämä kolme tekniikkaa ovat myös ne, joita tässä työssä käsittelen.

Toinen käsittelemäni päästötön vedyn valmistustekniikka on metaanin pyrolyysi. Tässä tekniikassa metaani pilkkotaan lämmön avulla vetykaasuksi sekä kiinteäksi hiileksi. Koska prosessi tapahtuu hapettomissa olosuhteissa, ei hiili pääse reagoimaan hapen kanssa eikä prosessista näin vapaudu hiilen oksideja vaan hiili jää kiinteän olomuotoon. Prosessi voi olla hiilinegatiivinen, mikäli valmistuksessa käytetty metaani on biokaasua ja kiinteä hiili talteenotetaan pysyvästi esim. geologisella tai kemiallisella talteenotolla. Pyrolyysin etuna elektrolyysiin verrattuna on sen pienempi sähkönkulutus ja hyvin vähäinen puhtaan veden tarve. Esimerkiksi Hycamite TCD Technologiesin, jonka kanssa yhteistyössä tämä opinnäytetyö on tehty, prosessi on vedetön ja sähkönkulutus on Hycamiten ilmoituksen mukaan 87 % pienempi verrattuna elektrolyysiin.

Pyrolyysiä varten on olemassa monia eri tekniikoita. Tässä työssä niistä käsitellään yhdeksän erilaista. Tarkemmassa tarkastelussa on leijupetireaktorissa tapahtuva katalyyttiavusteinen metaanin pyrolyysi. Leijupetireaktorista erityistarkastelussa on minimileijutusnopeus sekä terminaalinopeus, joiden tarkastelussa tehdään sekä laskennallinen osuus että käytännön osuus. Käytännön osuutta varten käytössä on Hycamiten pilot-laitokselta reaktori, jolla leijutuskokeet suoritetaan. Työn tarkoituksena on selvittää käytössä olleen katalyytin leijumisominaisuuksia ilmalla sekä tyypellä käyttäen kolmea eri lämpötilaa.

2 VEDYN TUOTANTOTAVAT

2.1 Elektrolyysi

Veden elektrolyysi on elektrokemiallinen prosessi, jossa sähkövirran avulla vesimolekyylit hajotetaan happi- ja vetykaasuksi reaktion 1 mukaisesti. Elektrolyysi prosessina on keksitty jo 1700-luvun loppupuolella, mutta vedyn tuotantotapana höyryreformointi korvasi sen edullisempien kustannusten takia 1900-luvun loppuun mennessä lähes kokonaan. (Heinonen 2024, 9–10.) Vaikka elektrolyysi on itse prosessina suoria päästöjä tarkastellessa päästötön, on se globaalisti vielä melko vähän käytetty tekniikka valmistaa vetyä. Vuonna 2022 maailmassa valmistetusta vedystä vain 0.1 %, eli alle 100 kt, valmistettiin käyttämällä elektrolyysiä. Tästä määrästä lähes 30 % tuotettiin Kiinassa. Elektrolyysereiden määrä on kuitenkin huomattavassa kasvussa. Kun vuoden 2022 lopussa elektrolyysereitä oli alle 700 MW edestä, on vuoden 2022 raportin jälkeen uusia projekteja julkaistu noin 600 kappaletta, yhteensä yli 160 GW edestä. Jos huomioidaan myös varhaisen vaiheen projektit, on vuosikymmenen loppuun mennessä mahdollista saavuttaa jopa 420 GW määrä. (IEA 2023, 65,68.)



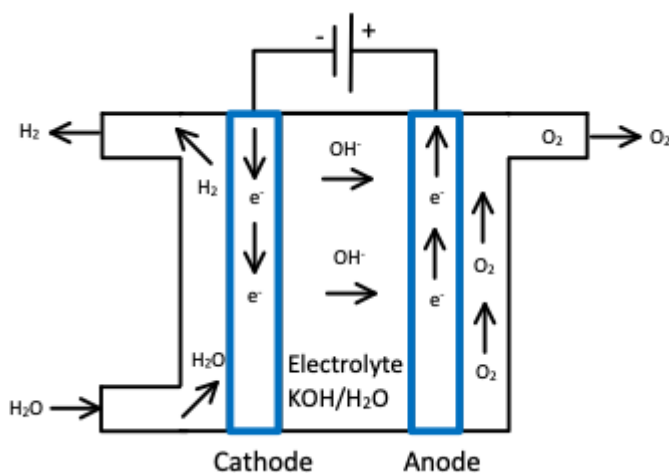
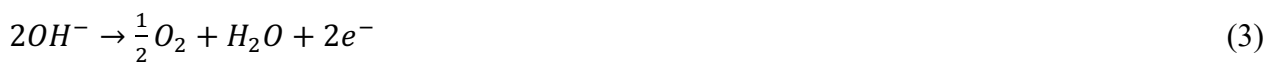
Elektrolyysitekniikoiden välillä on eroavaisuuksia. Tällä hetkellä Alkalinen elektrolyysi sekä protoninvaihtomembraanielektrolyysi ovat yleisimmät käytössä olevat tekniikat. Näiden kahden lisäksi kolmanneksi tekniikaksi on nousemassa kiinteäoksidielektrolyysi. Ennusteen mukaan nämä kolme tekniikkaa ovat tällä hetkellä vuosikymmenen loppuun mennessä yleisimmät käytetyt menetelmät. (IEA 2023, 69, 72.) Näiden lisäksi kehitteillä on muitakin tekniikoita, mutta tässä työssä paneudun nimenomaan näihin kolmeen edellä mainittuun tekniikkaan.

2.1.1 Alkalinen elektrolyysi

Alkalinen elektrolyysi (AEL) on elektrolyysimenetelmistä vanhin, tutkituin sekä yleisin vedyntuotantomenetelmä. Kaupalliseen käyttöön soveltuva laitteisto kehitettiin jo 1920-luvulla. Peruseriaatteeltaan AEL-laitteisto on yksinkertainen, sisältäen elektrolyyttiliuokseen upotetut elektrodit, jotka ovat kytketty tasavirtalähteeseen. Elektroniliuoksena käytetään veden sekä kaliumhydroksidin (KOH) tai

natriumhydroksidin (NaOH) seosta. (Keuru 2022, 20.) Yleisemmin elektrolyytinä käytetään kaliumhydroksidia hieman eri vahvuisina liuoksina, riippuen mistä lähteestä asiaa tarkastelee. Siinä missä Jokiranta (2021, 7) mainitsee 25–30-prosenttisen liuoksen, Hansen-Haug (2023, 13) kertoo käytetyn liuoksen väkevyydeksi 20–40-prosenttia ja Keuru (2022, 20) 25–35-prosenttia. Myös Saarinen (2023) puhuu esityksessään nimenomaan KOH-liuoksesta.

Alkalisessa elektrolyysissä vetykaasun pilkkoutuminen vedestä, eli pelkistyminen, tapahtuu katodilla sähkövirran avulla reaktion 2 mukaisesti. Samaan aikaan hydroksi-ionit hapettuvat anodilla reaktion 3 mukaisesti muodostaen happimolekyylejä. Tämä reaktio on havainnollistettu kuvassa 1. Elektronien välissä olevan kalvon tehtävänä on pitää muodostuneet kaasut erillään toisistaan. (Keuru 2022, 21.) Kalvona käytettiin pitkään asbestista valmistettua kalvoa, mutta nykyaikaisessa laitteistossa käytetään zirkoniumoksidipäällysteistä polysulfonikalvoa, esimerkiksi Zirfon-kalvoa. Käytettävät kalvot ovat tällä hetkellä Zirfonin tapauksessa 500 µm:n paksuisia, mutta tulevaisuudessa kalvon paksuutta pyritään pienentämään lähemmäksi 200 µm. Kalvon ohentamisen tarkoituksena on vähentää kalvon tuottamaa ohmista resistanssia ja näin ollen parantaa laitteiston energiatehokkuutta. (Krishnan, Koning, Theodorus de Groot, de Groot, Mendoza, Junginger & Kramer 2023.)



KUVIO 1. Alkalisen elektrolyysin havainnekuva (mukaillen Shiva Kumar & Lim 2022)

Elektrodit on yleisesti valmistettu ruostumattomasta teräksestä ja ne on pinnoitettu nikkelillä. Nikkeli kestää hyvin elektrolyytin happamissa olosuhteissa ja se on kuitenkin suhteellisen edullista verrattuna

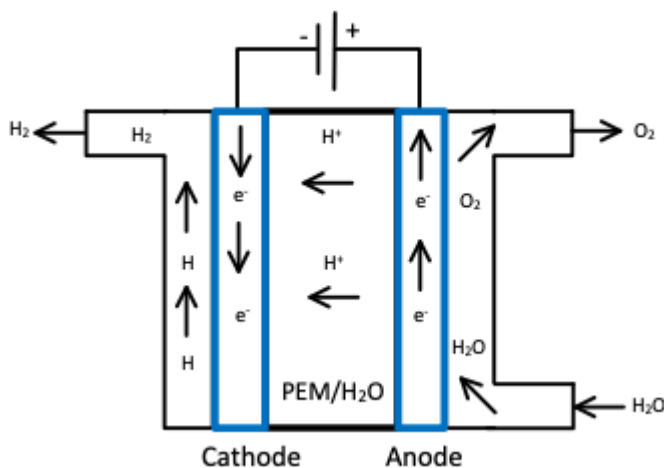
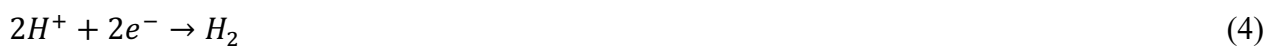
esimerkiksi PEM laitteistossa käytettyyn platinaan tai iridiumiin. Tulevaisuudessa käyttöön pyritään saamaan nikkelistä valmistetut verkot, jotka päällystetään ohuella, esimerkiksi 75 μm :n paksuisella, raney-nikkeli kerroksella. (Krishnan ym. 2023.) Toisena mahdollisena materiaalina Saarinen (2023, 12) nostaa esille myös platinaryhmän metallien (PGM) käytön mahdollisena elektrodien materiaalina. Näiden metallien käyttämistä, hyvistä ominaisuuksistaan huolimatta, rajoittavat metallien todella korkeat hinnat ja laajan teollisen käytön vaatimat suuret määrät.

Alkalisessa elektrolyysissä käytetyissä lämpötiloissa on hieman lähteistä riippuen eroavaisuuksia. Siinä missä Saarinen (2023, 12) puhuu 30–90 °C:sta, käyttää Tuomivirta (2023, 10) 20–120 °C:ta. Krishnan ym. (2023) puhuvat tämän hetken sovellutuksissa 80 °C:sta, mutta he mainitsevat tulevien laitteistojen lämpötilaksi 100 °C. Lämpötilojen suuruusluokka on hieman prosessista riippuen edellä mainittua suuruusluokkaa. Lämpötilan ja paineen välillä on tärkeä yhteys. Jos lämpötilaa nostetaan yli 100 °C:een, on myös painetta nostettava. Kennon painetta nostettaessa kaasukuplien koko pienenee, joten ne sekoittuvat helpommin elektrolyytin joukkoon. Paineen nosto toisaalta aiheuttaa lisätarvetta vedyn puhdistamiselle. (Keuru 2022, 24.) Painealueista kerrotaan hieman laveasti, ollen kuitenkin lähikohtaisesti melko matalat. Tällä hetkellä käytetyt paineet ovat lähellä 1 baaria. Tavoitteena olisi kuitenkin saada tulevaisuudessa paineita nostettua ylöspäin kohti 5 baaria. (Krishnan ym. 2023.) Saarisen (2023, 14) mukaan painetta voisi kuitenkin kasvattaa 30 baariin. Tuomivirta (2023, 10) esittää jopa 200 baariin ulottuvaa painealuetta.

2.1.2 Protoninvaihtomembraanielektrolyysi

Protoninvaihtomembraani elektrolyysi (PEM) on toinen teollisesti kehittynyt ja käytetty prosessi (IEA 2023, 69). Se on kehitetty 1960-luvulla parantamaan alkalisen elektrolyysin huonoja puolia (Shiva Kumar & Himabindu 2019). AEL- ja PEM-laitteistoiden hyötysuhde on samankaltainen. Suurin ero PEM:in eduksi on laajempi käyttöalue. Siinä missä AEL pystyy operoimaan minimissään noin 20%:lla nimellistehosta, PEM-laitteistolla voidaan laskea tehoa noin 5 % nimellistehosta. Toinen merkittävä kehitysaskel AEL-tekniikkaan verrattuna on parantunut virtatiheys. Kun AEL-tekniikan virtatiheys on noin 0,8 A m^{-2} , on se PEM-laitteistoissa 2 A m^{-2} . (Martinez Lopez, Haverkort, Zeman, Isabella 2023.) Teknisesti tarkasteltuna alkalisen elektrolyysiin suurin eroavaisuus on nestemäisen elektrolyytin korvaaminen kiinteällä membraanielektrodikokoonpanolla (MEA). Tämän kokonaisuuden ytimenä toimii membraanikalvo, johon on kiinteästi asennettu elektrokatalyytit. (Keuru 2022, 25.)

Kuten AEL-reaktiossa, myös PEM-reaktiossa vedyn muodostuminen, eli pelkistyminen, tapahtuu kato-
dipuolella reaktion 4 mukaisesti. Eroavaisuus AEL-reaktioon verrattuna on kuitenkin se, että PEM-
reaktiossa vesi on vain anodipuolella, jossa se hapetetaan happikaasuksi ja vetyioneiksi, eli protoneiksi
reaktion 5 mukaisesti. Membraanikalvo on suunniteltu läpäisemään, nimensä mukaisesti, protoneita,
jotka kulkeutuvat anodipuolella pelkistymään ja poistumaan sieltä vetykaasuna. Tätä reaktiota kutsu-
taan elektro-osmoosiksi. (Keuru 2022, 26–27.) Reaktio on havainnollistettu kuvassa 2. Kalvona reak-
tiossa on käytetty komposiittipolymeerikalvoa Nafion. Krishnan ym. (2023) esittämien tietojen mu-
kaan tämän hetken sovellutuksissa kalvo on noin 180 µm paksu, mutta kalvoa pyritään ohentamaan 80
µm paksuuteen.



KUVIO 2. Protoninvaihtomembraanielektrolyysin havainnekuva (mukaiillen Shiva Kumar & Lim 2022)

Kuten aikaisemmin mainittu, PEM-laitteistossa elektrodit ovat asennettu membraanikalvoa vasten,
kasvattamaan prosessin hyötysuhdetta. Käytetyt materiaalit ovat AEL-prosessiin verrattuna kuitenkin
huomattavasti kalliimpia. Katodipuolella ohut elektrodikerros on yleisimmin valmistettu platinasta.
Platinan korkea hinta pakottaa käyttämään sitä tulevaisu sovellutuksissa tehokkaammin. Krishnan ym.
(2023) käyttävät platinan määränä nykyisissä sovellutuksissa 0.75 mg/cm² ja tulevaisu laitteistoissa
määrää pyritään vähentämään 0.05 mg/cm². Keuru (2022, 29) sekä Shiva Kumar ja Himabindu (2019)
esittelevät toisena vaihtoehtona palladiumin käyttämistä platinan seassa, sen edullisemmän hinnan ta-
kia.

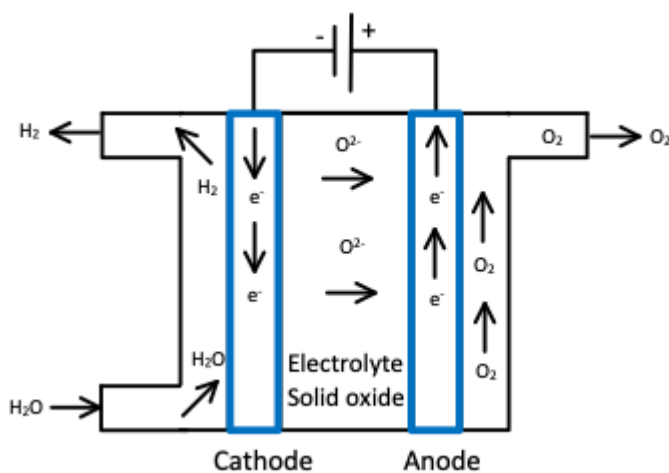
Anodipuolella, jossa vedyn muodostuminen pääasiassa tapahtuu, käytetään arvokkaita elektrodeja. Saarinen (2023) puhuu esityksessään iridiumista, tarkemmin iridiumoksidista (IrO_2). Krishnan ym. (2023) esittelevät nykyaikaisen laitteiston iridiumin tarpeeksi 2 mg/cm^2 . Tulevaisuudessa myös tätä määrää pyritään vähentämään 0.1 mg/cm^2 tasolle. Toisena vaihtoehtona anodimateriaaliksi esitetään myös ruteniumoksidi (RuO_2) sen edullisemman hinnan takia. Ruteniumoksidi ei kuitenkaan ole yhtä hyvin korroosiota kestävä eikä yhtä vakaa yhdiste kuin iridiumoksidi. (Keuru 2022, 29; Shiva Kumar & Himabindu 2019.)

Kuten AEL-prosessissa, myös PEM-laitteiston lämpötiloissa ja paineissa on eroavaisuuksia lähteiden välillä. Lämpötilojen osalta Saarinen (2023, 12) puhuu lämpötila-alueesta $20\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$, puhuvat Krishnan ym. (2023) nykyisessä laitteistossa $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ja tulevissa laitteissa $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ja Shiva Kumar ja Himabindu (2019) $20\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloista. Myös käytetyissä painealueissa on eroavaisuuksia. Siinä missä Krishnan ym. (2023) esittävät paineeksi $20\text{--}30$ baaria, puhuu Jokiranta (2021, 10) 200 baarin paineista ja Tuomiranta (2023, 10) jopa $1\text{--}350$ baarin painealueesta. Aivan kuten AEL-prosessissa, myös PEM-laitteiston paineet ja lämpötilat ovat tapauskohtaisia.

2.1.3 Kiinteäoksidielektrolyysi

Kiinteäoksidielektrolyysin (SOEC) kehitys aloitettiin 1970-luvulla parantamaan aikaisemmin käytössä olleiden prosessien heikkouksia. Vahvuuksina SOEC-tekniikassa on esimerkiksi korkea hyötysuhde sekä sähkön tarpeen väheneminen. Sähkön tarvetta pienentää mahdollisuus kuumentaa prosessiin syötettävä vesi jollakin uusiutuvan energian lähteellä tai hyödyntäen muiden prosessien hukkalämpöä. (Sebbahi, Assila, Alaoui Belghiti, Laasri, Kaya, Hlil, Rachidi & Hajjaji 2024). Tekniikka on kuitenkin vielä vahvasti kehitysasteella, eikä se vielä 2025 ole alkanut yleistymään teollisessa mittakaavassa. Isona kehitysaskelina AEL- ja PEM-prosesseihin verrattuna on korkeampi käyttölämpötila: vesi syötetään reaktioon tulistettuna höyrynä. Syötettävän veden olomuodon takia prosessi on huomattavasti energiatehokkaampi verrattuna edellä mainittuihin prosesseihin. Elektrolyytinä prosessissa käytetään prosessin nimen mukaisesti kiinteää elektrolyyttiä johon elektrodit ovat, PEM-reaktion tapaan, asennettu kiinni. Yleisimmin käytetty elektrolyytti on keraaminen yttriumoksidistabiloitu zirkoniumoksidi (YSZ), joka kestää hyvin prosessissa käytettäviä kuumia lämpötiloja. (Shiva Kumar & Lim 2022).

Toisin kuin PEM-reaktorissa, SOEC-reaktorissa vesi syötetään prosessiin katodipuolelta, jossa happi pelkistyy happi-ioneiksi sekä vetykaasuksi reaktion 6 mukaisesti. Pelkistymisen jälkeen vetykaasu poistuu katodipuolelta ja happi-ionit kulkeutuvat elektrolyytin läpi anodipuolelle missä ne hapettuvat happikaasuksi reaktion 7 mukaisesti. Huomioimisen arvoista on myös se, että SOEC-reaktioissa nimenomaan happi-ionit kulkevat elektrolyytin läpi, toisin kuin PEM-reaktioissa, jossa vetyionit liikkuvat membraanikalvon lävitse. (Shiva Kumar & Lim. 2022; Saarinen 2023, 15). Reaktio on havainnollistettu kuvassa 3.



KUVIO 3. Kiinteäoksidi-elektrolyysin havainnekuva (mukaillen Shiva Kumar & Lim 2022)

Anodipuolen elektrodina käytetään tyypillisesti perovskiitti-ryhmään kuuluvia mineraaleja, kuten lantaani-strontium-koboltti-ferriittiä (LSCF) tai lantaani-strontium-kromia (LSC) niiden sopivan rakenteen takia. Joihinkin kennoihin voidaan lisätä myös ceriumoksidia (CeO_2) ionien johtavuuden sekä katalyyttisten ominaisuuksien parantamiseksi. Katodipuolen elektrodin materiaalina käytetään edellä mainitun YSZ:n ja nikkelin seosta. (Zhao, Kraglund, Frandsen, Wulff, Jensen, Chen & Graves 2020.)

Kuten myös aiemmin esitellyissä elektrolyysi-teknologioissa, myös SOEC-elektrolyysissä lämpötila- ja painealueissa on kirjallisuuslähteestä riippuen suuria eroavaisuuksia. Yleisesti on nähtävissä, että etenkin lämpötilat ovat SOEC-prosessissa huomattavasti korkeampia verrattuna AEL- ja PEM-reaktioihin. Saarinen (2023, 12) mainitsee 600–900 °C, kun Shiva Kumar ja Lim (2022) puhuvat lämpötiloista 500–850 °C ja El-Shafie (2023) puhuu hieman kapeammasta lämpötila-alueesta 900–1000 °C.

Paine reaktiossa on El-Shafien (2023) mukaan alle 30 baaria, Shiva Kumarin ja Limin (2022) sekä Saarisen (2023, 14) noin 1 baari. On muistettava, että SOEC on vielä kehitysvaiheessa ja vasta tulossa teolliseen tuotantoon, joka osaltaan selittää varsin suuria vaihteluita lähteiden välillä.

2.2 Metaanin pyrolyysi

Metaanin pyrolyysissä metaani hajoaa korkeassa lämpötilassa ja hapettomassa ympäristössä vetykaasuksi sekä kiinteäksi hiileksi reaktion 8 mukaisesti. Prosessi voi perustua lämpöhajoamiseen tai se voidaan toteuttaa katalyyttiavusteisena. Reaktiossa ei synny lainkaan hiilidioksidipäästöjä, joten se on suorien päästöjen suhteen hiilineutraali. Jos reaktio toteutetaan pelkän lämmön avulla, on reaktiolämmön oltava yli 1200 °C. Jos reaktio on katalyyttiavusteinen, riittävä lämpötila on enää noin 500–900 °C, riippuen käytetystä katalyytistä. (Shokrollahi, Teymouri, Ashrafi, Navarri & Khojasteh-Salkuyeh 2024.)



Lämpötilan ohelle merkittävä muuttuja metaanin pyrolyysissä on katalyytti. Yleisimmät käytetyt katalyytit ovat metallisia katalyyttejä, rauta, nikkeli ja koboltti, sekä hiilipohjaiset katalyytit. Kaikilla näillä katalyyteillä on hieman erilaiset ominaisuudet vaadittavan lämpötilan sekä muodostuneen hiilen osalta. Verratessa nikkeli- sekä rautapohjaisia katalyyttejä keskenään saadaan eroavaisuudet selvitettyä yksinkertaistetusti. Rautapohjaista katalyyttiä käytettäessä on tarvittava lämpötila-alue noin 700–900 °C. Tässä tapauksessa muodostunut hiili on grafiittista hiiltä. Jos taas käytetään nikkelpohjaisia katalyyttejä, on lämpötila-alue matalampi, noin 500–700 °C ja hiilituotteena on hiilinanoputki tai hiilinanokuitu. (Patlolla, Katsu, Sharafian, Wei, Herrera & Mérida 2023; Prabowo, Lai, Chivers, Burke, Dinh, Ye, Wang, Wang, Wei & Chen 2024.) Koska teknologia on uusi, esitettyjä lämpötila-alueita ja hiilituotteita voidaan käyttää vain suuruusluokan suhteen.

Katalyytin tehtävänä prosessissa on saada reaktio tapahtumaan miedommissa olosuhteissa. Yleensä miedommilla olosuhteilla tarkoitetaan matalampaa lämpötilaa. Katalyytillä ei voida vaikuttaa reaktion kokonaisentalpianmuutokseen, vaan sen tarkoituksena on madaltaa aktivoitumisenergiaa ja vaikuttaa muodostuneen hiilen ominaisuuksiin. Vaikka reaktiossa 8 on esitetty metaanin hajoaminen yksinkertaistetusti, niin todellisuudessa reaktio tapahtuu kuitenkin vaiheittain ja se muodostaa vetyatomien irro-

tessa radikaaleja. Näiden muodostuneiden radikaalien mittaaminen on kuitenkin hyvin haastavaa niiden lyhytikäisyyden vuoksi. Käytännön tasolla metaanimolekyylistä irtoaa vetyatomi yksi kerrallaan ja juuri näiden yksittäisten atomien irtoamisen vaatimaan aktivoitumisenergiaan katalyytin käyttö vaikuttaa. (Yli-Varo 2025.)

2.2.1 Leijupetipyrolyysi

Leijupetireaktorissa suoritettu metaanin pyrolyysi mahdollistaa lähempänä jatkuvatoimista prosessia olevan pyrolyysireaktion. Prosessissa reaktoriin syötetään alakautta metaania sopivalla virtauksella, jolloin katalyyttipeti saadaan kuplimaan ja kiinteät partikkelit rupeavat käyttäytymään nesteen tapaisesti. Prosessin käynnissä ollessa muodostunutta hiiltä poistetaan reaktorista ja tuoretta katalyyttiä lisätään tilalle. (Alhamed, Behar, Saxena, Angikath, Nagaraja, Yousry, Das, Altmann, Dally, Sarathy 2024.) Leijupetireaktorissa lämmönsiirto on tehokasta ja hyvin hallittavissa (Patlolla ym. 2023). Koska leijumaan nousseiden partikkelin kohdalla kaasun virtausnopeus on tyhjän putkenosan virtausnopeutta suurempi, putoavat leijumaan nousseet kiintoainepartikkelit takaisin kuplivan pedin pinnalle. Jos muodostuneen hiilen minimileijutusnopeus on katalyytin minimileijutusnopeutta pienempi, voidaan saavuttaa tilanne, jossa hiili poistuu kaasuvirran mukana ulos reaktorista ja vain katalyytti putoaa takaisin pedin pintaan. (Borg 2022.)

2.2.2 Liikkuvan hiilipedin pyrolyysi

Liikkuvan hiilipedin pyrolyysissä lämmönjohtimena ja reagoivana pintana toimii reaktoriin pakattu hiilimusta. Reaktiota varten reaktori ja hiilipeti on lämmitettävä noin 1400 °C sähkölämmityksellä. Myös reaktoriin syötettävä metaani esilämmitetään noin 1300 °C. Reaktorissa metaani hajoaa ja muodostunut hiili kasvaa jo reaktorissa olevan hiiligranulan pinnalle. Hyvinä puolina reaktiossa on puhdas hiili, jota ei tarvitse enää erottaa mekaanisesti tai kemiallisesti katalyytin pinnasta. Tämä helpottaa hiilen käsittelyä reaktion jälkeen merkittävästi. Huonona puolena on reaktioon vaadittava korkea lämpötila, joka tekee siitä energiaintensiivisen prosessin verrattuna katalyyttisiin prosesseihin. (Patlolla ym. 2023.)

2.2.3 Plasmapyrolyysi

Plasmapyrolyysissä metaani kuumennetaan plasmasoihdussa 1000–3500 °C:een lämpöiseksi. Tämä kuumennus hajottaa metaanin hiilimustaksi sekä vedyksi. Reaktiossa yleensä hiilimusta nähdään päätuotteena ja vety sivutuotteena. Syynä tähän on erittäin puhdas ja korkealaatuinen hiilituote. Prosessina plasmapyrolyysi käyttää paljon sähköenergiaa, eikä tästä syystä ole optimoitu prosessi vedyntuotantoon. Prosessin hyötysuhdetta pystytään kuitenkin parantamaan pulssittamalla syötetyn metaanin lämmitystä noin 100 nanosekunnin mittaisiksi purskeiksi. Kolmantena vaihtoehtona on kylmäpulsseiplasmapyrolyysi. Tässä prosessissa reaktorissa olevat elektronit saatetaan törmäilemään metaanin kanssa ja nämä elektronipulssit saavat metaanin hajoamaan jälleen hiileksi ja vedyksi. (Patlolla ym. 2023.)

2.2.4 Mikroaaltopyrolyysi

Mikroaaltopyrolyysissä metaania kuumennetaan reaktorissa mikroaalloilla 2450 Hz:n taajuudella, minkä jälkeen metaani ohjataan hiilellä täytettyyn kvartsiputkeen. Putkessa metaani hajoaa, päästäten vedyn virtaamaan ulos putkesta. Samaan aikaan hiili jää kiinni katalyyttinä toimivan hiilen pintaan. Prosessilla on mahdollista päästä todella korkeaan metaanin hajoamissuhteeseen, laboratorio-olosuhteissa on 4 tunnin ajon aikana päästy jopa 100 % hajoamiseen, joten tekniikka on todistettu laboratoriomittakaavassa toimivaksi. Hyvänä puolena mikroaaltopyrolyysissä ovat erittäin matalat lämpötilat uunissa, noin 40–50 °C. Tämän mahdollistaa se, että mikroaallot kuumentavat metaanimolekyylejä sisältä ulospäin, ei ulkoa sisältäpäin kuten muissa pyrolyysitekniikoissa. Haasteena on saada molekyylit kuumenemaan tasaisesti teollisen mittakaavan sovellutuksissa. Myös uunin lämpötilan seuraaminen on haastavaa, johtuen pistemäisistä, erittäin korkeista lämpötiloista. (Patlolla ym. 2023.)

2.2.5 Sulametallipyrolyysi

Sulametallipyrolyysissä katalyyttinä toimii nimensä mukaisesti sula metalli. Reaktorissa on metallipeti, jonka läpi metaani johdetaan. Metalleina reaktorissa käytetään tinaa, galliumia, lyijyä, indiumia tai muita matalan sulamispisteen omaavia metalleja. Esimerkiksi tinaa käytettäessä reaktorin lämpötila on noin 900 °C. Vaikka tina ei toimi suoraan katalyyttinä metaanin hajoamisessa, on tinapedillä olevassa reaktorissa päästy jopa 50 % metaanin hajoamiseen edellä mainitussa 900 °C:n lämpötilassa, jota voidaan pitää hyvänä hajoamissuhteena. (Patlolla ym. 2023.)

Sulametallipyrolyysi voidaan toteuttaa hieman eri tyyleillä, esimerkkinä kuplakolonnireaktorissa. Kuplakolonnireaktorissa sula metalli on petinä reaktorin pohjalla ja metaani syötetään metallipedin alapuolelta. Metaanikaasu nousee pieninä kuplina metallipedin läpi hajoten vedyksi ja hiileksi. Lämpötila-alue on, käytetystä metallista riippuen, noin 900–1200 °C. Vetykaasu poistuu reaktorin yläosan kautta ja hiili jää tiheyseron takia metallipedin pinnalle lastuina, josta se on eroteltavissa. Hyvänä puolena prosessissa on metallin uudelleenkäytettävyys, mikä laskee prosessin kustannuksia. Haasteena on sulan metallin korroosioherkkyys, joka vaikeuttaa muodostuneen hiilen puhdistamista. (Patlolla ym. 2023.)

2.2.6 Sulasuolapyrolyysi

Sulasuolapyrolyysi on prosessina hyvin saman kaltainen verrattuna sulametallipyrolyysiin. Nimensä mukaisesti tässä prosessissa metallipeti on korvattu suolapedillä. Prosessissa suola kuumennetaan, hieman suolasta riippuen, 700–1050 °C:n lämpötilaan. Hyötynä suolan käyttämisessä metallin sijaan on esimerkiksi monien suolojen vesiliukoisuus. Jos prosessissa käytetään vesiliukoisia suoloja, helpottaa vesiliukoisuus hiilenpuhdistamista merkittävästi. Haasteena prosessissa on suolojen ominaisuus höyryä reaktorissa. Tämä aiheuttaa tarpeen jäähdyttää reaktorista poistuvaa kaasuvirtaa varhaisessa vaiheessa. Jos tuotekaasun suolapitoisuus on liian korkea, aiheuttavat suolakiteet haasteita kaasuvirran puhdistamisvaiheessa tukkimalla tuotekaasulinjaa ja puhdistusyksiköitä. (Patlolla ym. 2023.)

2.2.7 Sulametalli- ja sulasuolapyrolyysi

Teknisesti sulametalli- ja sulasuola pyrolyysi on edellä mainittujen prosessien yhdistelmä. Nimen mukaisesti reaktorissa on sekä sulaa metallia että sulaa suolaa. Tiheyserojen ansiosta suolapeti muodostuu metallipedin yläpuolelle ja hiili kerääntyy suolapedin päälle. Ajatuksena prosessissa on yhdistää kahden prosessin hyvät puolet, kuten metallin uudelleenkäytettävyys ja suolan helppo erotus hiilestä parantavat prosessia. Eri tekniikoiden huonotkin puolet on otettava huomioon, metallin korroosio ja tuotekaasun jäähdytys aiheuttavat prosessille omat vaatimuksensa. (Patlolla ym. 2023.)

2.2.8 Sysäyspolttopyrolyysi

Sysäyspolttopyrolyysi perustuu tuotetun vedyn käyttämiseen reaktorin lämmittämiseen. Reaktorissa on erillinen polttokammio, johon vety syötetään yhdessä ilman kanssa. Vety-ilmaseos syttyy polttokammiossa, josta vapautunut lämpö johtuu itse reaktoriin. Reaktorin lämmittämiseen käytetyn vedyn sekaan voidaan johtaa myös metaania, mutta tästä aiheutuvat palokaasut aiheuttavat hiilidioksidipäästöjä. Hyötynä reaktorissa on sen riippumattomuus sähköstä, jolloin sen käyttö on mahdollista myös sähköverkon ulkopuolella. Huonona puolena prosessissa on tuotekaasun käyttäminen lämmittämiseen, jolloin vetysaanto jää pieneksi. (Patlolla ym. 2023.)

2.2.9 Paineaaltpyrolyysi

Paineaaltpyrolyysi eroaa muista esitellyistä metaanin pyrolyyseistä varsinaisen lämmityksen puuttumisella. Paineaaltpyrolyysissä toisesta päästä suljettuun putkeen syötetään metaania sykkyksinä korkealla paineella. Kun metaani kulkeutuu putken päähän, törmää se putken päätyyn ja vaihtaa virtauksen suuntaa. Kun putkeen syötetään uusi kaasusykäys sopivalla hetkellä, törmäävät nämä kaksi paineaaltoa toisiinsa aiheuttaen pistemäisen lämpötilan nousun, joka riittää hajottamaan metaanin hiileksi ja vedyksi. Laitteisto on mahdollista rakentaa moniputkiseksi, jolloin putkia vuorotellen käyttämällä saadaan yhtäaikaisesti osaa putkista käytettyä ja osaa tyhjennettyä. Tämä mahdollistaa prosessin jatkuvan käytön. Hyötynä prosessissa on syötetyn ja poistuvan kaasun matalat lämpötilat. Putkia on myös mahdollista pitää puhtaana käytön aikana melko yksinkertaisesti. Huonona puolena on syötetyn kaasun erittäin korkea paine. Paineen nostaminen vaatii huomattavan määrän energiaa, jolloin koko prosessin energiatehokkuus kärsii. (Patlolla ym. 2023.)

3 LEIJUPETIREAKTORI

Leijupetireaktorin historia ulottuu vuoteen 1921, kun saksalainen kemisti Fritz Winkler kehitti ensimmäisen version reaktorista. Alun perin leijupetireaktoria käytettiin hiilen kaasutukseen eri kaasujen sekä nestemäisen polttoaineen valmistuksessa. Yksi prosessin tuotteista oli vetykaasu. Reaktorin etuina perinteisiin valmistusmenetelmiin verrattuna ovat hyvä sekoittuminen, erinomaiset lämmönsiirto-ominaisuudet sekä mahdollisuus lisätä hiiltä sekä poistaa tuhkaa prosessin käynnissä ollessa. Ensimmäinen kaupallinen leijupetireaktori otettiin käyttöön melko pian, vuonna 1926. Myöhemmin tekniikka on kehittynyt ja sitä on käytetty monissa erityyppisissä prosesseissa, esimerkiksi biomassan kaasutuksessa, katalyyttisessä krakkauksessa, metaanin ja muovin pyrolyyseyssä sekä polttolaitoksissa leijupetireaktorissa sekä jatkokehitettyssä kiertoleijupetireaktorissa. (Chew, LaMarche & Cocco 2022.)

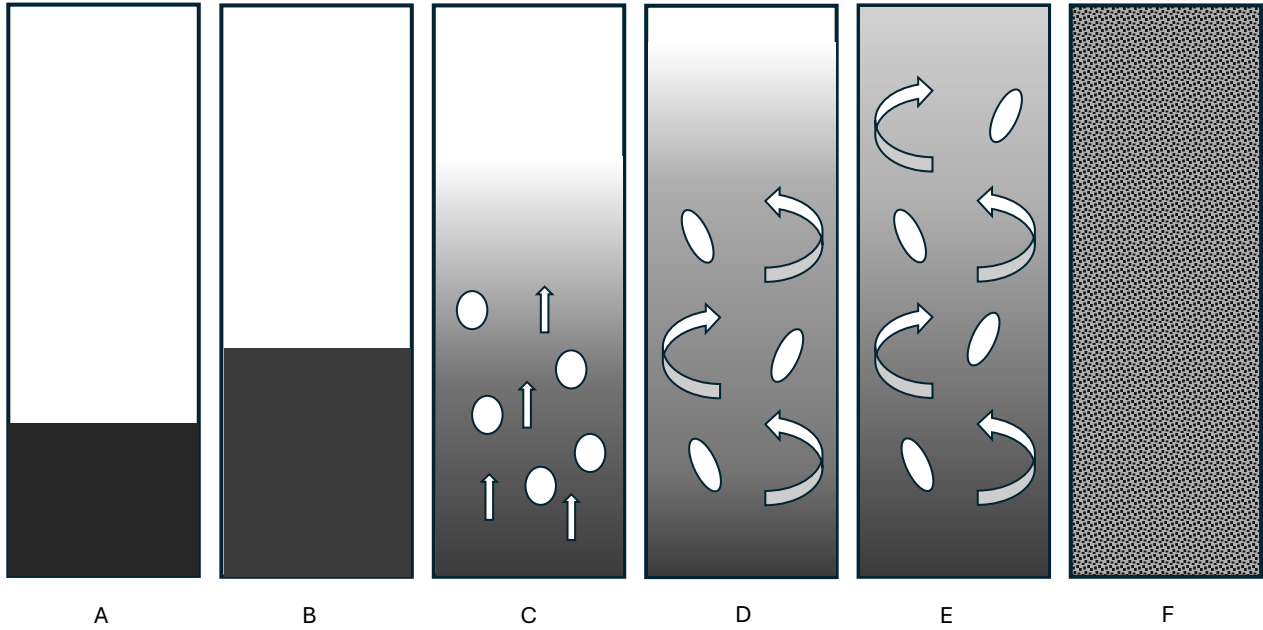
Vaikka leijupetireaktorissa on paljon hyviä ominaisuuksia, asettaa se myös haasteita suunnittelijoille. Yksi keskeisimmistä haasteista on haluttujen jakeiden pitäminen reaktorissa. Kun leijutettavan materiaalin ominaisuudet muuttuvat, saattaa materiaali poistua reaktorista vastoin tarkoitusta. Tämän estämiseksi on kehitetty kiertoleijupetireaktori, jossa osa reagoimattomasta kiintoaineesta ohjataan takaisin reaktorin sisään, parantaen hyötysuhdetta. Tämäkään ei kuitenkaan ratkaise ongelmaa kokonaan vaan osa kiintoaineesta poistuu joka tapauksessa reaktorista kaasuvirran mukana. Tämä kiintoaine onkin erotettava vielä muilla menetelmillä, erilaisilla suodattimilla, kaasuvirrasta. (Chew ym. 2022.)

Leijupetireaktori koostuu kolmesta eri toiminnallisesta osasta. Osat ovat esitetty kuvassa 4. Alimpana osana reaktorissa on kaasun syöttökammio ja kaasunlevittäjä. Tässä osassa kaasu syötetään reaktoriin. Kaasun syöttökammiossa kaasu lämpenee reaktion vaatimaan lämpötilaan. Kuumennettu kaasu syötetään kaasunlevittäjän läpi halutunlaisesti kohti toista reaktorin osaa. Toinen osa reaktorissa on hiukkaspeti, jossa itse reaktio tapahtuu, kaasun ja katalyytin kohdatessa. Kolmas reaktorin alue on irtoamisalue, jossa hiukkaspedistä irronneet partikkelit pyrkivät palautumaan takaisin hiukkaspetiin alueella pienevän virtausnopeuden ja pienenevän nostovoiman vaikutuksesta. (Nikka 2018, 9–10.)



KUVIO 4. Reaktorin toiminnalliset osat

Kuten kuvasta 5 havaitaan, on hiukkaspedillä eri tiloja riippuen kaasun virtausnopeudesta. Pienillä virtausnopeuksilla hiukkaspeti on kiinteä. Kiinteä tila on esitetty kuvassa 5 tilana A. Tällöin kaasun nostovoima ei riitä liikuttamaan petiä, vaan kaasu kulkee pedin läpi vaikuttamatta pedin rakenteeseen. Kun virtausnopeutta kasvatetaan, muuttuu peti hiukkasleijutuksen tilaan, tila B, jolloin pedin tilavuus kasvaa mutta peti on vielä kauttaaltaan homogeeninen. Jos virtausnopeutta kasvatetaan edelleen, siirrytään kuplivan leijutuksen alueelle, tila C. Kuplivassa leijutuksessa hiukkaspedin sekaan alkaa muodostumaan kaasukuplia, jotka sekoittavat hiukkaspetiä tehokkaasti ja ensimmäiset partikkelit rupeavat nousemaan pedistä irtoamisalueelle ja mahdollisesti jo ulos reaktorista. Kuplivan leijutuksen jälkeen seuraava tila on turbulenttinen leijutus, tila D, jossa kuplien muodostuminen on erittäin nopeaa ja ne muodostavat yhtenäisiä kanavia hiukkaspedin läpi kulkiessaan. Myös irtoamisalueelle päätyvien ja reaktorista poistuvien partikkelien määrä kasvaa verrattuna kuplivaan leijutukseen. Jos virtausnopeutta edelleen kasvatetaan, päädytään nopean leijutuksen tilaan, tila E. Tässä vaiheessa suuremmatkin partikkelit rupeavat nousemaan ylös hiukkaspedistä. Viimeisenä tilana on pneumaattinen kuljetus, tila F, jossa hiukkaspeti nousee jo kokonaan ylös poistuen reaktorista. Mitä nopeampaa virtausnopeutta käytetään kasvaa reaktorista poistuvien partikkelien määrä jatkuvasti, jolloin esimerkiksi syklonin tai muun kiintoaineen erotukseen käytetyn laitteiston käytön tarve lisääntyy. (Nikka 2018, 9–10.)



KUVIO 5. Hiukkaspedin tiloja (mukaiillen Shrestha, Ali & Binti Hamid 2016)

3.1 Minimileijutusnopeus

Minimileijutusnopeus on se kaasuvirtauksen rajanopeus, jota pienemmillä virtausnopeuksilla katalyyttipeti on kiinteänä petinä, ja jota suuremmilla virtausnopeuksilla katalyyttipeti leijuu. Minimileijutusnopeuden laskemista varten on olemassa erilaisia laskentamalleja ja sitä on tutkittu jo vuosikymmenien ajan. On tärkeä löytää soveltuvin tapa laskea minimileijutusnopeus aina tapauskohtaisesti, riippuen esimerkiksi lämpötilasta ja leijutettavien partikkelien rakenteesta. (Jiliang, Xiaoping & Daoyin 2013; Paola & Domenico 2016.)

Lähtökohtana minimileijutusnopeuden laskemiseksi käytetään Ergunin yhtälöä kaavassa 9. Kaavan 9 oikea puoli kuvaa leijukerroksen painoa hydrostaattisena paineena. Vasemman puolen ensimmäinen termi kuvaa viskoosivoimien vaikutusta, ja toinen termi hitausvoimien vaikutusta. Kun kaavan 9 kummatkin puolet ovat yhtä suuret, ovat patjaa ylöspäin työntävät ja alaspäin vetävät voimat samansuuriset, jolloin ollaan minimileijutustilanteessa. (Hiidenkari 2016, 18.)

$$150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2 \mu_g v_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 (\phi d_p)^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon_{mf}) \rho_g v_{mf}^2}{\varepsilon_{mf}^3 \phi d_p} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_g) g \quad (9)$$

Jossa ε_{mf} on katalyyttipedin porositeetti, μ_g kaasun dynaaminen viskositeetti, v_{mf} minimileijutusnopeus, ϕ katalyyttipartikkelin muotokerroin, d_p katalyyttipartikkelin halkaisija, ρ_s katalyytin tiheys, ρ_g kaasun tiheys, g putoamiskiihtyvyyys.

$$\frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3\phi^2} \frac{d_p v_{mf} \rho_g}{\mu_g} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3\phi} \frac{d_p^2 v_{mf}^2 \rho_g^2}{\mu_g^2} = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (10)$$

Kaavasta 10 tunnistetaan kaksi olennaista osaa, jotka ovat kaavan 11 Reynoldsin luku sekä kaavan 12 Arkhimedeeseen luku.

$$Re_{mf} = \frac{d_p v_{mf} \rho_g}{\mu_g} \quad (11)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (12)$$

Kaavoja 11 ja 12 käyttämällä kaava 10 saadaan edelleen johdettua kaavaksi 13.

$$\frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3\phi^2} Re_{mf} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3\phi} Re_{mf}^2 = Ar \quad (13)$$

Wen ja Yu tutkivat Ergunin yhtälöä ja muokkasivat sitä kaavaksi 14, jossa K_1 on avattu kaavassa 15 ja K_2 on avattu kaavassa 16 (Hiidenkari 2016, 18).

$$K_1 Re_{mf}^2 + K_2 Re_{mf} = Ar \quad (14)$$

$$K_1 = \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3\phi} \quad (15)$$

$$K_2 = \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3\phi^2} \quad (16)$$

Wen ja Yu havaitsivat, että Reynoldsin luvun ollessa 0,001–4000, pysyivät K_1 sekä K_2 lähes vakioina. Tutkittuaan kirjallisuudesta löytyneitä 284 datapistessä, muodostivat he K_1 sekä K_2 korrelaatiot, jotka

on esitetty kaavoissa 17 ja 18. Korrelaatiot mahdollistavat joko partikkelien muotokertoimen tai porositeetin laskemisen, ja näin helpottaa minimileijutusnopeuden laskemista, kun vain toinen edellä mainituista tiedoista on tiedossa. (Hiidenkari 2016, 19.)

$$\frac{K_1}{1,75} = \frac{1}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} = 14 \quad (17)$$

$$\frac{K_2}{150} = \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} = 11 \quad (18)$$

Professori Arnaud Delebarre jatkoi Wenin ja Yun tutkimusten pohjalta omaa tutkimustaan ja totesi kaavan 17 olevan sopivampi kaava partikkelin muotokertoimen määrittämiseen. Hän yhdisti Ergunin yhtälön (kaava 13) sekä Wenin ja Yunin korrelaation ja näiden pohjalta laati parannetun version kaavaksi 19, josta saadaan edelleen johdettua kaava 20. (Hiidenkari 2016, 21–22.)

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \frac{1}{14\varepsilon_{mf}^3}} Re_{mf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \left(\frac{1}{14\varepsilon_{mf}^3}\right)^2} Re_{mf} = Ar \quad (19)$$

$$24,5Re_{mf}^2 + 29400\varepsilon_{mf}^3(1 - \varepsilon_{mf})Re_{mf} = Ar \quad (20)$$

Kaavan 20 ratkaisemiseksi tarvitsee selvittää kiintoainepedin porositeetti, eli kiintoaineen huokoisuus. Tätä varten kaavalla 21 lasketaan ensin kiintoainetiheys. Tiheyden laskemisen jälkeen lasketaan porositeetti kaavalla 22.

$$\rho_s = \frac{m_s}{\Delta V} \quad (21)$$

$$\varepsilon_{mf} = \frac{V_k - \frac{m_s}{\rho_k}}{V_k} \quad (22)$$

Joissa m_s on katalyytin massa ja V_s katalyytin tilavuus

Kun kaavaa 20 varten kaikki tarvittavat arvot on laskettu, ratkaistaan kaavasta 20 Reynoldsin luku. Reynoldsin luvun avulla lasketaan kaavaa 23 käyttämällä nopeus, joka on samalla minimileijutusnopeus.

$$v_{mf} = \frac{Re_{mf}\mu_g}{d_p\rho_s} \quad (23)$$

3.2 Terminaalinopeus

Terminaalinopeus on se kaasuvirtauksen rajanopeus, jota pienemmillä virtauksilla kiintoainepartikkelit pysyvät kuplivan pedin pinnalla ja suuremmalla virtauksella partikkelit nousevat irti kiintoainepedistä. Jos virtaus on terminaalinopeutta suurempi, alkaa kiintoainepartikkelit enenemissä määrin poistumaan kaasuvirtauksen mukana ulos reaktorista, jolloin kiintoaineen erottelu kaasuvirtauksesta muodostuu tarpeelliseksi.

Terminaalinopeuteen vaikuttaa kolme voimaa. Kaavassa 24 ensimmäinen termi on partikkelin paino, toinen termi partikkeliin kohdistuva nostovoima ja kolmas termi on ilmanvastusvoima. Kaavaa 24 sieventämällä päästään kaavaan 25, jonka lopputuloksena on terminaalinopeus. Kaavassa 25 on tuntematon vastuskerroin C_D , joka saadaan laskettua Haiderin ja Levenspielin korrelaatiolla kaavalla 26. Korrelaatio ottaa huomioon partikkelin muotokerroimen. (Hiidenkari 2016, 22–25.)

$$\frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_s g = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_g g + C_D \frac{1}{2} \rho_g v_t^2 \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad (24)$$

$$v_t = \left(\frac{4d_p(\rho_s - \rho_g)g}{3\rho_g C_D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \left(1 + 8,1716e^{-4,0655\phi} Re_p^{0,0964+0,5565\phi} \right) + \frac{73,69e^{-5,0748\phi} Re_p}{Re_p + 5,378e^{6,2122\phi}} \quad (26)$$

Joissa d_p on katalyyttipartikkelin halkaisija, ρ_s katalyytin kiintoainetiheys, g putoamiskiihtyvyyys, C_D vastuskerroin, v_t terminaalinopeus, ρ_g kaasun tiheys ja ϕ katalyyttipartikkelin muotokerroin.

4 LEIJUTUSNOPEUKSIEN MITTAUS

Työn käytännön osuus suoritettiin Kokkolassa Hycamite TCD Technologies Ltd:n pilot-laitoksella käyttäen hyödyksi yhtä laitoksen leijupetireaktoreista. Reaktori on 700 mm pitkä ja 35 mm halkaisijaltaan oleva putki. Kaasu syötettiin reaktoriin sen alaosasta kaasun massavirtasäätimen kautta. Reaktorin sisälle oli asennettu korokeputki ja putken päälle verkko, jonka päälle leijutettava katalyytti asetettiin. Sisäputken tarkoituksena oli luoda reaktorin sisään tilavuutta, jossa kaasu kuumeni haluttuun lämpötilaan ennen kuin se kohtasi katalyyttipedin. Reaktoriputki oli sijoitettu kannakkeisiin ja sen ympärillä oli eristetyt sähkövastukset, joilla reaktori kuumennettiin. Koetta varten reaktorin kantta ei asennettu paikoilleen, vaan se jätettiin auki reaktorin sisälle näkemiseksi. Tämä oli ainoa muutos verrattuna pyrolyysissä olevaan reaktoriin. Kaikki koesarjat videoitiin datan tarkastelua sekä firman sisäistä tutkimusta varten.

Työn tarkoituksena oli selvittää erään katalyytin leijumisominaisuuksia eri kaasuilla eri lämpötiloissa ja verrata näitä tuloksia laskennasta saatuihin teoreettisiin arvoihin. Työstä saatua tietoa tullaan käyttämään reaktioparametrien optimoinnissa. Työssä käytettiin kaasuina ilmaa sekä typpeä. Koesarjassa suoritettiin 4 leijutuskoetta. Ensimmäisessä kokeessa kaasuna oli huoneenlämpöinen ilma, toisessa huoneenlämpöinen typpi, kolmannessa 630 °C typpi ja neljännessä 320 °C typpi. Huomioitavia asioita oli, että kaasu ajettiin massavirtasäätimen läpi aina huoneenlämpöisenä, joten reaktorin sisällä oleva todellinen virtausnopeus piti laskea eri lämpötiloille erikseen. Lisäksi reaktorin avonainen kansi laski reaktorin sisällä olevaa lämpötilaa varsinkin katalyyttipedin yläpuolella, jolloin leijumisominaisuuden eivät vastanneet todellista. Käytetyssä reaktorimallissa ei myöskään ollut sisälämpötilalle mittausta, joten lämpötilat ovat parhaita mahdollisia arvioita todelliseen lämpötilaan verrattuna.

Ennen kokeen aloittamista selvitettiin katalyytin kiintoainetiheys mittaamalla mittalasiin 10 ml katalyyttiä ja lisäämällä sekaan 10 ml asetonia. Tämä on esitetty Liitteessä 9. Kiintoainetiheyden avulla saatiin laskettua katalyytin porositeetti, jota tarvittiin leijutusnopeuksien laskuihin.

Ensimmäisessä kokeessa yksi kaasun syöttölinjoista kytkettiin paineilmalinjaan, jolloin massavirtasäätimen kautta saatiin ajettua ilma reaktoriin. Massavirtasäädin oli kalibroitu toimimaan typen ja ilman kanssa syöttölinjassa olevan 7 baarin syöttöpaineessa. Huoneenlämpöisen kaasun syöttö aloitettiin 1 l min⁻¹ nopeudella ja sitä nostettiin yhden litran askelissa, kunnes 13 l min⁻¹ virtauksella katalyyttipartik-

kelit rupesivat poistumaan kaasuvirran mukana avonaisesta reaktorin yläosasta. Jokaisen kaasuvirtauksen kohdalla tarkasteltiin silmämääräisesti katalyyttipedin liikehdintää, missä vaiheessa kiintopeti muuttui kuplivaksi pediksi sekä milloin ruvettiin olemaan minimileijutusnopeuden alueella.

Toista koetta varten käyttöön vaihdettiin kaasuksi typpi. Koe suoritettiin samalla tavalla kuin ilmalla suoritettu koe. Tarkoituksena oli verrata miten eri kaasun ominaisuudet, esimerkiksi tiheys ja viskositeetti, vaikuttivat leijumisominaisuuksiin. Kuten ilmalla, koe aloitettiin 1 l min⁻¹ virtauksella, nostaen virtausta litra kerrallaan 10 l min⁻¹ saakka.

Kolmatta koetta varten reaktori kuumennettiin 630 °C lämpötilaan. Kaasuna käytössä oli toisen kokeen tavoin typpi. Kuumien ajojen tarkoituksina oli tutkia sekä kaasun kuumennuksen aiheuttaman virtausnopeuden kiihtymisen vaikutusta leijutukseen että katalyytin kuumentamisen mahdollisia vaikutuksia katalyyttipedin liikehdintään. Johtuen kaasun massavirtasäätimen sijainnista huoneenlämpöisen kaasun osassa systeemiä, kaasuvirtaus aloitettiin 0,1 l min⁻¹ virtausnopeudesta ja sitä nostettiin huoneenlämpöisiin testeihin verrattuna pienemmin porrastuksin. Suurin virtaus kolmannessa kokeessa oli 2,5 l min⁻¹.

Neljättä koetta varten reaktori jäähdytettiin 320 °C, kaasun ollen edelleen typpi. Kolmannesta kokeesta saatujen tietojen perusteella ajosarjasta poistettiin pienimmät virtausnopeudet ja kaasun aloitusvirtaukseksi valittiin 0,7 l min⁻¹. Kokeen aikana virtausta nostettiin pykälittäin 4,5 l min⁻¹ saakka. Neljännen kokeen jälkeen katalyytti punnittiin uudelleen. Katalyytin massaksi mitattiin 48,52 g, joten koesarjan aikana katalyytin massasta oli hävinnyt 1,40 g. Tämä määrä oli se määrä, joka reaktorista pääsi poistumaan avonaisen kannen kautta kaasuvirtauksen mukana.

5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tulosten tarkastelun pohjana on laskennasta saatujen minimileijutusnopeuksien ja terminaalinopeuksien vertailu käytännön osuudessa saatujen visuaalisten havaintojen kanssa. Käytännönsuuden visuaalinen tarkastelu ei ole tieteellisesti kaikista luotettavin, mutta tarkastelu on suoritettava käytettävissä olevia keinoja käyttäen. Leijutuskokeen havainnot ovat taulukoitu sanallisessa muodossa.

Ensimmäinen leijutuskoee ajettiin 20 °C lämpöisellä reaktorilla, kaasuna kokeessa oli ilma, joka voidaan olettaa myös 20 °C. Visuaalisen havainnoinnin tulokset ovat listattu Liitteeseen 10. Kun tarkastellaan havaintoja ja verrataan niitä Liitteessä 4 laskettuun minimileijutusnopeuteen, voidaan havaita laskennallisen minimileijutusnopeuden sijoittuvan havaitun hiukkas- sekä kuplivan leijutuksen alueelle. Laskettu terminaalinopeus Liitteessä 8 sijoittuu melko kauas tarkastelualueen ulkopuolelle.

Toisessa kokeessa reaktori oli edelleen 20 °C, mutta käytetyksi kaasuksi vaihdettiin typpi. Visuaaliset havainnot ovat listattu Liitteeseen 11. Kun verrataan havaintoja laskettuun minimileijutusnopeuteen Liitteessä 3, voidaan havaita lasketun arvon sijoittuvan jälleen hiukkasleijutuksen ja kuplivan leijutuksen alueelle. Kuten ensimmäisessä kokeessa, myös toisen kokeen laskettu terminaalinopeus Liitteessä 7 sijoittuu pitkälle mitatun alueen ulkopuolelle.

Kolmatta koetta varten reaktori kuumennettiin 630 °C lämpöiseksi. Kaasuna käytössä oli edelleen typpi. Vaikka reaktoriin syötettävä typpi oli huoneen lämpöistä, oletetaan kaasun kuumenevan 630 °C lämpöiseksi reaktorin sisällä ennen kuin se kohtaa leijutettavan katalyyttipedin. Koska reaktorin sisällä ei ollut lämpötilan mittausta, myös katalyyttipeti joudutaan oletamaan 630 °C lämpöiseksi. Kolmannen kokeen havainnot on listattu Liitteeseen 12. Kun havaintoja verrataan laskettuun minimileijutusnopeuteen Liitteessä 1, voidaan jälleen havaita lasketun nopeuden sijoittuvan hiukkasleijutuksen ja kuplivan leijutuksen alueelle. Kuten ensimmäisessä ja toisessa kokeessa, myös kolmannen kokeen laskettu terminaalinopeus Liitteessä 5 menee paljon mitatun alueen ulkopuolelle.

Neljättä ja viimeistä koetta varten reaktori jäädytettiin 320 °C lämpöiseksi. Käytetty kaasu oli typpi ja typen lämpötila oletettiin jälleen samaan lämpötilaan reaktorin kanssa. Neljännen kokeen havainnot on esitetty Liitteessä 13. Kun jälleen verrataan havaintoja laskettuun minimileijutusnopeuteen Liitteessä

2, toistuu aikaisemmissa kokeissa havaittu trendi, kun laskettu arvo sijoittuu hiukkas- ja kuplivan leijutuksen alueelle. Toisaalta trendi jatkuu myös terminaalinopeuden suhteen, Liitteessä 6 laskettu arvo menee taas reilusti mitatun alueen ulkopuolelle.

Laskettujen minimileijutusnopeuksien, terminaalinopeuksien sekä käytännön töissä tehtyjen havaintojen välillä on selvä yhteys. Kun tarkastellaan minimileijutusnopeutta, asettuu laskettu arvo kummallakin kaasulla sekä jokaisella lämpötilalla hiukkas- ja kuplivan leijutuksen väliselle alueelle. On mahdoton arvioida tarkasti käytännön kokeen avulla, voidaanko laskettua arvoa pitää oikeana vai ei. Ensimmäinen asia, joka vaikuttaa koetuloksiin oli reaktorin avonaisuus. Reaktori oli yläosasta eristämätön, jonka vuoksi katalyyttipedin yläpuolella olevan kaasun lämpötila pieneni eli jäähtyi. Tämä voi aiheuttaa sen, että reaktorin sisälle muodostui vastapaine, joka painoi katalyyttipetiä alaspäin, vaikeuttaen pedin leijumista.

Toinen tulosten tarkastelua vaikeuttava tekijä on laskuissa käytettyjen arvojen epätarkkuus. Esimerkiksi partikkelin muotokerroin sekä partikkelin tarkka halkaisija ovat parhaita mahdollisia arvioita todellisista arvoista. Myös reaktorin todellinen sisälämpötila on arvio, koska kokeita tehdessä lämpötilan mittaaminen reaktorin sisältä oli vielä mahdotonta. Kokonaisuudessa on kuitenkin tärkeintä, että laskettujen minimileijutusnopeuksien ja kokeessa todettujen havaintojen välinen yhteys on olemassa. Tutkimalla yksittäistä partikkelia lisää, olisi mahdollista parantaa laskuissa käytettyjä arvoja. Käytännön työtä varten erityyppisen, kuumaleijutuskokeisiin tarkoitetun ja kameralla varustetun reaktorin käyttö loisi paremmat edellytykset todellisten leijutusominaisuuksien tarkastelulle.

Terminaalinopeutta tarkastellessa ero lasketun ja havaitun välillä on huomattavan suuri. Vaikka käytettyihin lukuarvoihin sisältyy sama epätarkkuus kuin minimileijutusnopeutta laskettaessa, on ero lasketun arvon, sekä suurimman testatun virtausnopeuden välillä kuitenkin noin 10–20 kertainen. Paras selitys virheelle voi löytyä itse reaktorista. Reaktori on mitoiltaan huomattavan pieni verrattuna teollisen mittakaavan reaktoriin, jota näidenkin laskujen on tarkoituksena mallintaa. Reaktorin lyhyt pituus voi aiheuttaa ilmiön, jossa katalyyttipedistä liikkeelle kiihtyvä partikkeli ei ehdi hidastaa nopeuttaan avonaisessa reaktorissa riittävän nopeasti, jotta partikkelin liike muuttuisi takaisin alaspäin sen sijaan että se hyppää ulos reaktorista. Tätä teoriaa olisi mahdollista tutkia vaihtamalla reaktoriksi pidempi reaktori, jossa partikkelilla olisi aikaa muuttaa suuntaansa. Toinen keino olisi käyttää myös terminaalinopeuden tutkimiseen samaa tutkimuskäyttöön suunniteltua reaktoria kuin kylmäleijutuskokeisiin ja tutkia reaktorista poistuvan kaasuvirran kiintoainepitoisuutta sekä partikkelikokojakaumaa.

Minimileijutusnopeuden osalta voidaan todeta, että lasketuilla arvoilla ja käytännön työn tulosten välillä on selvä yhteys. Lasketut arvot kulkevat samassa linjassa reaktorista saatujen silmämääräisten havaintojen kanssa. On kuitenkin mahdoton todeta aukottomasti havaintojen perusteella, että lasketut minimileijutusnopeudet olisivat oikeat, tätä varten asiaa olisi hyvä tutkia vähintään yhdellä eri mitoilla olevalla reaktorilla. Terminaalinopeuksien tarkempaa tarkastelua varten pitäisi kokeet uusia tarkemmalla tutkimussuunnitelmalla. Tässä opinnäytetyössä pääpaino oli kuitenkin, Hycamiten toiveesta ja omasta rajauksesta johtuen, minimileijutusnopeuden tarkastelu. Terminaalinopeuden tarkempi tarkastelu tulee olemaan eri työn aiheena.

LÄHTEET

- Alhamed, H., Behar, O., Saxena, S., Angikath, F., Nagaraja, S., Yousry, A., Das, R., Altmann, T., Dally, B., Sarathy, S. M. 2024. *From methane to hydrogen: A comprehensive review to assess the efficiency and potential of turquoise hydrogen technologies*. International journal of hydrogen energy. Saatavissa: [doi:10.1016/j.ijhydene.2024.04.231](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.231). Viitattu 16.9.2024.
- Borg, S. 2022. *Fluidisaatio*. Työohje. Kokkola: Centria ammattikorkeakoulu.
- Chew, J. W., LaMarche, W. C. Q. & Cocco, R. A. 2022. *100 years of scaling up fluidized bed and circulating fluidized bed reactors*. Powder technology. Saatavissa: [doi: 10.1016/j.powtec.2022.117813](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117813). Viitattu 30.9.2024.
- El-Shafie, Mostafa. *Hydrogen Production by Water Electrolysis Technologies: A Review*. Results in Engineering, vol. 20. 2023. Saatavissa: doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426. Viitattu 13.8.2024.
- Hansen-Haug, P. 2023. *Vedyn tuotanto elektrolyysillä*. Opinnäytetyö. Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2023121135912>. Viitattu 26.7.2024.
- Heinonen, T. 2024. *Vetyelektrolyysi ja vety energiavarastona*. Opinnäytetyö. Vaasa: Vaasan ammattikorkeakoulu. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2024053119379>. Viitattu 16.8.2024.
- Hiidenkari, H. 2016. *Hiukkasten leijutusominaisuuksien määrittäminen*. Kandidaattityö. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2016062122010>. Viitattu 14.3.2025.
- Hycamite. Saatavissa: <https://hycamite.com/technology/>. Viitattu 20.5.2025
- IEA. 2023. *Global hydrogen review 2023*. Pariisi: IEA. Saatavissa: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/ecdfc3bb-d212-4a4c-9ff7-6ce5b1e19cef/GlobalHydrogenReview2023.pdf>. Viitattu 31.7.2024.
- Jiliang, M., Xiaoping, C. & Daoyin, L. 2013. *Minimum fluidization velocity of particles with wide size distribution at high temperatures*. Powder technology. Saatavissa: [doi:10.1016/j.powtec.2012.10.016](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.016). Viitattu 1.11.2024.
- Jokiranta, J. 2021. *Vety energiavarastona aurinkosähkössä ja tuulivoimassa*. Kandidaattityö. Tampere: Tampereen yliopisto. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:tuni-202112099052>. Viitattu 26.7.2024.
- Keuru, M. 2022. *Alkali- ja PEM-teknologioiden vertailu elektrolyysiprosessissa*. Opinnäytetyö. Turku: Turun ammattikorkeakoulu. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2022062018925>. Viitattu 26.7.2024.
- Krishnan, S., Koning, V., Theodorus de Groot, M., de Groot, A., Mendoza, P. G., Junginger, M. & Kramer, G. J. 2023. *Present and future cost of alkaline and PEM electrolyser stacks*. International journal of hydrogen energy. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.031>. Viitattu 28.7.2024.

Martinez Lopez, V., Ziar, H., Haverkort, J., Zeman, M. & Isabella, O. 2023. *Dynamic operation of water electrolyzers: A review for applications in photovoltaic systems integration*. Renewable & sustainable energy reviews. Saatavissa: [doi:10.1016/j.rser.2023.113407](https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113407). Viitattu 8.4.2025.

Nikka, M. 2018. *Kuitujen funktionalisointi nanohiukkasilla aerosoliprosessissa*. Diplomityö. Tampere: Tampereen teknillinen yliopisto. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:tyy-201810242457>. Viitattu 14.10.2024.

Paola, L., Domenico, M. 2016. *Effect of Process Conditions on Fluidization*. KONA Powder and Particle Journal, Volume 33. Saatavissa: <https://doi.org/10.14356/kona.2016017>. Viitattu 1.11.2024

Patlolla, S. R., Katsu, K., Sharafian, A., Wei, K., Herrera, O. E. & Mérida, W. 2023. *A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production*. Renewable & sustainable energy reviews. Saatavissa: [doi:10.1016/j.rser.2023.113323](https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113323). Viitattu 23.8.2024.

Prabowo, J., Lai, L., Chivers, B., Burke, D., Dinh, A. H., Ye, L. Wang, Y., Wang, Y., Wei, L., Chen, Y. 2024. *Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: Current understandings and recent progress*. Saatavissa: [doi:10.1016/j.carbon.2023.118507](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118507). Viitattu 23.8.2024.

Saarinen, V. 2023. *Water Electrolysis for Green H₂ Production – Technical challenges, Materials and Research Activities at VTT*. Helsinki, VTT. Saatavissa: https://www.vttresearch.com/sites/default/files/2023-11/WEBINAR_MATERIAL_SUSA_Tackling%20the%20material%20challenges%20in%20hydrogen%20economy_2023.pdf. Viitattu 26.7.2024.

Sebbahi, S., Assila, A., Alaoui Belghiti, A., Laasri, S., Kaya, S., Hlil, E. K., Rachidi, S., Hajjaji, A. 2024. *A comprehensive review of recent advances in alkaline water electrolysis for hydrogen production*. International journal of hydrogen energy. Saatavissa: [doi:10.1016/j.ijhydene.2024.07.428](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.428). Viitattu 25.4.2025.

Shiva Kumar, S. & Himabindu, V. 2019. *Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review*. Materials science for energy technologies. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>. Viitattu 31.7.2024.

Shiva Kumar, S. & Lim, H. 2022. *An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production*. Energy reports. Saatavissa: [doi:10.1016/j.egy.2022.10.127](https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127). Viitattu 9.8.2024.

Shokrollahi, M., Teymouri, N., Ashrafi, O., Navarri, P. & Khojasteh-Salkuyeh, Y. 2024. *Methane pyrolysis as a potential game changer for hydrogen economy: Techno-economic assessment and GHG emissions*. International journal of hydrogen energy. Saatavissa: [doi:10.1016/j.ijhydene.2024.04.056](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.056). Viitattu: 22.8.2024.

Shrestha, S., Ali, B. S. & Binti Hamid, M. D. 2016. *Cold flow model of dual fluidized bed: A review*. Renewable & sustainable energy reviews. Saatavissa: [doi:10.1016/j.rser.2015.09.034](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.034). Viitattu 30.4.2025.

Tuomivirta, T. 2023. *Vedyn tuotanto uusiutuvilla raaka-aineilla ja vetytalous kemian opetuksessa*. Pro gradu -tutkielma. Joensuu: Itäsuomen yliopisto. Saatavissa: <http://urn.fi/urn:nbn:fi:uef-20230084>. Viitattu 31.7.2024.

Yli-Varo, L. 2025. Tohtoriopiskelijan henkilökohtainen tiedonanto, Teams-keskustelu. 25.4.2025.

Zhao, G., Kraglund, M. R., Frandsen, H. L., Wulff, A. C., Jensen, S. H., Chen, M. & Graves, C. R. 2020. *Life cycle assessment of H₂O electrolysis technologies*. International journal of hydrogen energy. Saatavissa: [doi:10.1016/j.ijhydene.2020.05.282](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.282). Viitattu 13.8.2024.