



# Vedyn käyttö energiajärjestelmissä

Simo Matikainen

Opinnäytetyö, AMK

Joulukuu 2021

Tekniikan ala

Insinööri (AMK), energia- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

**Matikainen, Simo**

## **Vedyn käyttö energijärjestelmissä**

Jyväskylä: Jyväskylän ammattikorkeakoulu. Joulukuu 2021, 66 sivua.

Tekniikan ala. Energia- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma. Opinnäytetyö AMK.

Julkaisun kieli: suomi

Verkkojulkaisulupa myönnetty: kyllä

### **Tiivistelmä**

Energiamuutos korvaa uusiutumattomia energianlähteitä puhtailla ja kestävämmillä energianlähteillä. Kaikki uusiutuvat energianlähteet eivät ole kuitenkaan tuotannoltaan vakaita, kuten esimerkiksi aurinko- ja tuulienergia. Samanaikaisesti energiankulutus kasvaa yhteiskuntien kasvun mukana. Energiamuutoksesta jäljelle jäävien energiamuotojen on pystyttävä vastaamaan kysyntään luotettavasti. Tulevaisuuden energianlähteistä erityisesti vety on suuren mielenkiinnon kohteena korkean energiasisällön ja päästöttömän käytön vuoksi.

Opinnäytetyön toimeksiantaja Jyväskylän ammattikorkeakoulu halusi ajankohtaisen selvityksen vetyteknologiasta. Tehtävänä oli kerätä tietoa vetyyn liittyvistä asioista, kuten sen valmistamisesta, varastoinnista ja kuljetuksesta sekä sen asemasta tuotteena nykyhetkessä ja tulevaisuudessa. Tutkimuksen kohteena olivat myös vedyn käyttökohteet ja taloudellinen kannattavuus. Työn tavoitteena oli tuottaa toimeksiantajalle opetusmateriaalia ja perusta mahdollisille hankkeille vetyteknologiaan liittyen.

Opinnäytetyö tehtiin kirjallisuuskatsauksena. Tieto kerättiin pääasiassa vetyteknologiaa käsittelevästä kirjallisuudesta ja artikkeleista. Tietokanavina toimivat myös energiaviranomaisten verkkosivut ja raportit, alalla toimivien yritysten tuote-esitteet sekä ajankohtaiset uutiset. Lähteiden luotettavuuteen perehdyttiin tutkimalla kirjoittajien kokemusta, tutustumalla lähteiden taustaan ja vertaamalla kerättyä tietoa keskenään.

Työn tuloksena valmistui selvitys vedyn käytöstä energijärjestelmissä. Vetyteknologiaa tutkitaan laajasti, mutta siitä huolimatta sillä ei ole kovinkaan suurta asemaa energiantuotannossa. Eräänä syynä on se, että uusiutumattomat energianlähteet ovat olleet edullisempia ja päästörajat väljempinä. Vetyteknologian yleistymistä hidastaa myös vedyn käsittelyn hankaluus. Prosesseihin tarvitaan vielä enemmän kehitystä ja kokemusta. Vetyteknologia on kuitenkin yleistymässä, ja vedyllä on tärkeä rooli kestäväen ja päästöneutraalin energiantuotannon saavuttamisessa.

### **Avainsanat (asiasanat)**

Vety, elektrolyysi, polttokennot, hydraus, dehydraus, reformointi

### **Muut tiedot (salassa pidettävät liitteet)**

-

**Matikainen, Simo**

### **Usage of hydrogen in energy systems**

Jyväskylä: JAMK University of Applied Sciences, December 2021, 66 pages.

Engineering and technology. Degree Programme in Energy and Environmental Technology. Bachelor's thesis.

Permission for web publication: Yes

Language of publication: Finnish

### **Abstract**

Nonrenewable energy sources are replaced by cleaner and more sustainable energy sources in the energy transition. However, not all of the renewables are stable in production, for example solar energy and wind power. At the same time energy consumption is increasing with growth of societies. The viable energy sources from the energy transition must be able to reliably supply the demand. From future energy sources hydrogen receives much interest because of its high energy content and zero emissions.

The employer, JAMK University of Applied Sciences, required an up-to-date report on hydrogen technology. The mission was to gather information regarding hydrogen such as its production, storage and transportation and its state as a product currently and in the future. Hydrogen usage and economics were also research topics. The objective of the thesis was to produce teaching material and a foundation for possible future projects regarding hydrogen technology for the employer.

The thesis was a literature review. The information was mainly compiled from literature and articles about hydrogen technology. Web sites and reports of energy organizations, informative labels from corporations in the energy field and relevant news were also channels of information. The credibility of the sources was verified by researching both the authors and organizations' backgrounds and comparing the collected information.

The outcome of the work was a report on the usage of hydrogen in energy systems. Even though hydrogen technology has been extensively researched it does not have a significant role in energy production. A factor in this is that nonrenewables have been cheaper and the emission limits have been stricter. Hydrogen is also difficult to handle which has affected its adaptation and hydrogen technology is still in need of research and development. However, hydrogen technology is becoming more common and will be a major part of reaching sustainable and emission neutral energy production.

### **Keywords/tags (subjects)**

Hydrogen, electrolysis, fuel cells, hydrogenation, dehydrogenation, reforming

### **Miscellaneous (Confidential information)**

-

## Sisältö

<b>1</b>	<b>Johdanto .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Käsitteitä .....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Vety.....</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Vedyn valmistusmenetelmät .....</b>	<b>10</b>
4.1	Reformointi .....	10
4.2	Pyrolyysi .....	14
4.3	Elektrolyysi .....	16
4.3.1	Alkali-elektrolyysi .....	18
4.3.2	Polymeerielektrolyysi .....	19
4.3.3	Höyryelektrolyysi .....	21
4.3.4	Mikrobielektrolyysi .....	23
4.4	Termolyysi .....	24
4.5	Fotolyysi .....	26
4.6	Fermentaatio.....	28
4.7	Kaasuunnuttaminen .....	31
4.8	Vedyn valmistus selluteollisuudessa .....	33
<b>5</b>	<b>Vedyn varastointi ja kuljetus.....</b>	<b>34</b>
5.1	Vetykaasun varastointi.....	34
5.2	Nestevedyn varastointi .....	36
5.3	Adsorptio.....	38
5.4	Metallihydridit.....	38
5.4.1	Alkuainehydridit.....	40
5.4.2	Kompleksihydridit .....	40
5.4.3	Metalliseoshydridit .....	43
5.5	Kemialliset hydridit.....	43
5.6	Orgaaniset kantajanesteet .....	44
5.7	Vedyn kuljetus.....	45
<b>6</b>	<b>Vedyn asema nykyhetkessä ja tulevaisuudessa .....</b>	<b>47</b>
6.1	Kemialliset prosessit.....	47
6.2	Energiantuotanto .....	48
6.3	Vetyteknologian taloudellisuus.....	51
6.4	Tulevaisuus.....	53

<b>7 Pohdinta.....</b>	<b>54</b>
<b>Lähteet .....</b>	<b>56</b>

### **Kuviot**

Kuvio 1. Maakaasun höyryreformoinnin toimintaperiaate .....	11
Kuvio 2. Vedyn valmistus pyrolyysillä .....	15
Kuvio 3. Alkalielektrolyysikenno ja prosessissa tapahtuvat reaktiot .....	19
Kuvio 4. Polymeerielektrolyysikenno ja prosessissa tapahtuvat reaktiot .....	21
Kuvio 5. Höryelektrolyysikenno ja prosessissa tapahtuvat reaktiot .....	22
Kuvio 6. Mikrobielektrolyysikenno .....	24
Kuvio 7. Vedyn valmistus termolyysillä.....	26
Kuvio 8. Vetyä tuottava fermentaatiojärjestelmä .....	31
Kuvio 9. Kaasuttimen rakenne .....	33
Kuvio 10. Vetykaasun varastosäiliö.....	35
Kuvio 11. Nestevedyn varastosäiliö .....	37
Kuvio 12. Polttokennon toimintaperiaate .....	49

# 1 Johdanto

Energia on yhteiskuntamme tärkeimpiä asioita. Se mahdollistaa useat perustoiminnot, kuten sähkön, lämmön ja liikenteen. Energiajärjestelmät ovat kuitenkin jatkuvassa muutoksessa. Energiantuotantoon käytettävien resurssien rajallisuus ja ympäristönsuojelu ajavat entistä tehokkaampien ja vähäpäästöisien ratkaisujen kehittämiseen. Fossiiliset polttoaineet ovat siirtymässä vähemmälle käytölle puhtaampien energiateknologioiden tullessa vallitsevaan asemaan. Energiankulutuksen kasvaessa uusien energianlähteiden on pystyttävä vastaamaan kysyntään uusiutumattomien energianlähteiden siirtyessä pois käytöstä. Vety on yksi näistä tulevaisuuden polttoaineista. Se sopii energiasektorille sähkön- ja lämmöntuotantoon, energian varastointiin sekä liikenteeseen. Vetyä voidaan tuottaa kestävästi ja sen käyttäminen on puhdasta. Vety myös monipuolistaa energiantuotantoa ja tekee energian saatavuudesta luotettavampaa. Vetyteknologia on siis merkittävässä osassa meneillään olevassa energiamuutoksessa. (Ks. esim. Euroopan parlamentti 2021a; 2021b; 2021c.)

Vetyteknologia on vielä monilta osin tutkimus- ja kehitysvaiheessa. Opinnäytetyön toimeksiantaja, Jyväskylän ammattikorkeakoulu, oli kiinnostunut vedystä ja halusi selvityksen aiheesta. Vetyteknologiaa on tutkittu aiemmin opinnäytetöissä, mutta näkökulma aiheeseen on ollut rajatumpi. Esimerkiksi Kinnunen (2013) on tarkastellut vedyn kulutuksen mittausta hydrausreaktorissa, ja Vaija (2014) on tutkinut polttoaineen varastointia vetyautoissa. Tämän opinnäytetyön tehtävänä on luoda yleiskatsaus vetyteknologiasta. Tutkimuksen kohteena on vety tuotteena, sen tuotantomenetelmät ja kuinka vetyä varastoidaan ja kuljetetaan. Tarkastelun kohteena ovat myös vedyn käyttö sähkön- ja energiantuotannossa, magnesiumhydridin merkitys vetyteknologiassa ja vetyyn liittyvä taloudellinen kannattavuus. Opinnäytetyön näkökulma on rajattu Suomeen, joten tutkittavana ovat myös vedyn valmistuksen mahdollisuudet suomalaisen selluteollisuuden yhteydessä.

Opinnäytetyö tehdään kirjallisuuskatsauksena. Kirjallisuuskatsauksessa selvitetään, minkälaista tietoa tarkasteltavasta aiheesta löytyy. Tiedon selvittämällä etsitään vastausta tutkimusongelmaan. (Tuomi, Kunnela & Latvala 2021.) Opinnäytetyössä kerätään vetyteknologiaan liittyvää tietoa alaan liittyvästä kirjallisuudesta tavoitteena valmistaa selvitys, jota voi käyttää koulutusmateriaalina ja

perustana mahdollisille hankkeille. Opinnäytetyön kautta energia- ja ympäristötekniikan opettajat ja uudet opiskelijat saavat ajankohtaisen peruskäsityksen vetyteknologiasta.

Opinnäytetyössä esitellään aluksi joitakin käsitteitä, joita ei ole avattu tekstissä. Tämän jälkeen käsitellään vetyä yleisesti, minkä jälkeen siirrytään tarkastelemaan vedyn valmistusmenetelmiä, vedyn varastointia ja kuljetusta. Lisäksi selvitetään vedyn asemaa nykyhetkessä ja tulevaisuudessa, kuten vedyn käyttökohteita ja taloudellisuutta. Pohdinta kohdistuu opinnäytetyön tavoitteiden saavuttamiseen.

## 2 Käsitteitä

*Adiabaattinen:* Prosessi, jossa lämpö ei liiku tarkasteltavasta systeemistä ulos tai siihen sisään (Tieteen termipankki 2021a).

*Adsorptio:* Aineen partikkelien kiinnittyminen toisen aineen pintaan (Tieteen termipankki 2021b).

*Alkalinen:* Emäksisesti reagoiva aine (Tieteen termipankki 2021c).

*Amidi:* Ammoniakista valmistettu epäorgaaninen yhdiste, jossa ammoniakkin vetyatomi on korvattu toisella alkuaineella (Merriam-Webster 2021a).

*Amiini:* Aine joka sisältää aminoryhmän ( $\text{NH}_2$ ) (Merriam-Webster 2021b).

*Anioni:* Negatiivisesti varautunut ioni (Tieteen termipankki 2021d).

*Anodi:* Elektrodi jolla tapahtuu hapetusreaktio (IEC Electropedia 2021a).

*Dehydraus:* Vedyn poistaminen yhdisteestä (Termipankki 2021a).

*Desorptio:* Adsorption käänteisprosessi (Tieteen termipankki 2021e).

*Diffuusio:* Atomien lämpöliikkeestä johtuva aineiden sekoittuminen väliaineessa (Tieteen termipankki 2021f).

*Eksoterminen:* Lämpöenergiaa vapauttava reaktio (Tieteen termipankki 2021g).

*Endoterminen:* Lämpöenergiaa vaativa reaktio (Tieteen termipankki 2021h).

*Entalpia:* Paineesta, tilavuudesta ja systeemin sisäisestä energiasta koostuva energia (IEC Electropedia 2021b).

*Entropia:* Systeemin termodynaamisen epäjärjestyksen mitta (Tieteen termipankki 2021i).

*Entsyymi:* Biologinen katalyytti, usein proteiini, joka nopeuttaa, mahdollistaa tai säätelee kemiallisia reaktioita (Tieteen termipankki 2021j).

*Faasi:* Aineen olomuoto – kiinteä, nestemäinen tai kaasumainen (Tieteen termipankki 2021k).

*Hydraus:* Reaktio, jossa vety muodostaa sidoksen aineeseen (Termipankki 2021b).

*Hydridi:* Vetyä sisältävä yhdiste (Merriam-Webster 2021c).

*Hydrofobinen:* Vesipakoinen, vettä hylkivä (Tieteen termipankki 2021l).

*Hydroksidi:* Vedyn ja hapen muodostava anioni ( $\text{OH}^-$ ) (Cambridge Dictionary 2021a).

*Imidi:* Ammoniakista johdettu NH-ryhmän sisältävä yhdiste, jossa vetyatomit ovat korvattu metallilla tai happoryhmillä (Merriam-Webster 2021d).

*Inhibiittori:* Kemiallista reaktiota hidastava aine (Tieteen termipankki 2021m).

*Invertteri:* Vaihtosuuntaaja, joka muuntaa tasasähkön vaihtosähköksi (Tieteen termipankki 2021n).

*Ioni:* Negatiivisesti tai positiivisesti varautunut atomi tai molekyyli (Tieteen termipankki 2021o).

*Isentrooppinen:* Prosessi, jossa entropia ei muutu (Merriam-Webster 2021e).

*Karbonaatti:* Hiilestä ja hapesta koostuva suola ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Cambridge Dictionary 2021b).

*Katalyytti:* Kemiallista reaktiota nopeuttava aine, joka ei osallistu itse reaktioon (Tieteen termipankki 2021p).

*Katodi:* Elektrodi jolla tapahtuu pelkistysreaktio (IEC Electropedia 2021c).

*Komposiitti:* Materiaali, joka koostuu kahdesta tai useammasta toisistaan erottuvista aineista (Termipankki 2021c)

*Konsentraatio:* Seoksessa olevan aineen määrän suhde koko seoksen määrään (Tieteen termipankki 2021q).

*Krakkaus:* Raskaiden hiilivetyjen rikkominen kevyemmiksi hiilivedyiksi lämpöenergialla (Merriam-Webster 2021f)

*Mooli:* Ainemäärän yksikkö, joka on suhteellisen moolimassan osoittama grammamäärä ainetta (Tieteen termipankki 2021r).

*Oksidi-ioni:* Kahdesta happiatomista muodostuva anioni ( $\text{O}^{2-}$ ) (Kumar & Himabindu 2019).

*Polymeeri:* Samanlaisten molekyylien yhdiste (Tieteen termipankki 2021s).



*Puolijohde:* Aine, jonka sähkönjohtavuus on eristeitä parempi, mutta johteita huonompi (Tieteen termipankki 2021t).

*Reagenssi:* Aine, jolla toinen aine voidaan osoittaa, eristää tai määrittää, tai jonka avulla voidaan syntetisoida uusia aineita (Tieteen termipankki 2021u).

*Reformointi:* Lämmön ja katalyyttien aiheuttama hiilivetyjen rakennemuutos (Termipankki 2021d).

*Saanto:* Prosessissa syntyneen valmiin tuotteen määrä suhteessa käytettyyn raaka-aineeseen (Termipankki 2021e)

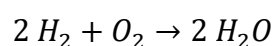
*Turbiini:* Voimakone, johon syötetty aine pyörittää koneen akseliin kiinnitettyä juoksupyörää. Turbiinit jaetaan virtaavan aineen mukaan kaasu-, höyry- ja vesiturbiineihin. (Termipankki 2021f.)

*Viskositeetti:* Nesteen tai kaasun virtausvastus (Tieteen termipankki 2021v).

### 3 Vety

Vety on jaksollisen järjestelmän yksinkertaisin alkuaine, joka on ominaisuuksiltaan mauton, hajuton, väritön ja palava. Vetyatomi koostuu ytimestä olevasta protonista ja ytimen ympärillä olevasta elektronista. Maan olosuhteissa vety esiintyy kaasuna molekyylinä  $H_2$  alhaisen sulamis- (–259,20 °C) ja kiehumispisteen (–252,77 °C) seurauksena – alhainen sulamis- ja kiehumispiste johtuvat vetymolekyylien heikoista sidosten välisistä voimista. Vetyä ei esiinny kuitenkaan puhtaana luonnossa. Vetyatomilla on hyvin korkea reaktiivisuus, sillä se on yhtä elektronia vailla täydestä elektronikuoresta, jolla saavutetaan aineelle pysyvä rakenne. Korkean reaktiivisuuden seurauksena vetyä esiintyy erittäin paljon sitoutuneena muihin aineisiin ja yhdisteisiin – sitä löytyy vedestä, eläin- ja kasvikudoksista ja maaöljystä. Kevyen molekyylimassan takia vetykaasu diffusoituu nopeammin kuin muut kaasut, mutta sen tiheys (0,090 kg/m<sup>3</sup>) on hyvin pieni. Vedyn palamisreaktiossa syntyy vettä ja energiaa. Tämä reaktio tapahtuu yli 300 °C:n lämpötilassa. (Jolly 2020; OVA-ohje: Vety 2017; Storing Hydrogen 2021.) Vedyn alempi lämpöarvo on 120,0 MJ/kg ja ylempi lämpöarvo on 141,7 MJ/kg (Fuels – Higher and Lower Calorific Values n.d.; Heat Values of Various Fuels 2021).

Vedyn palamisreaktio:

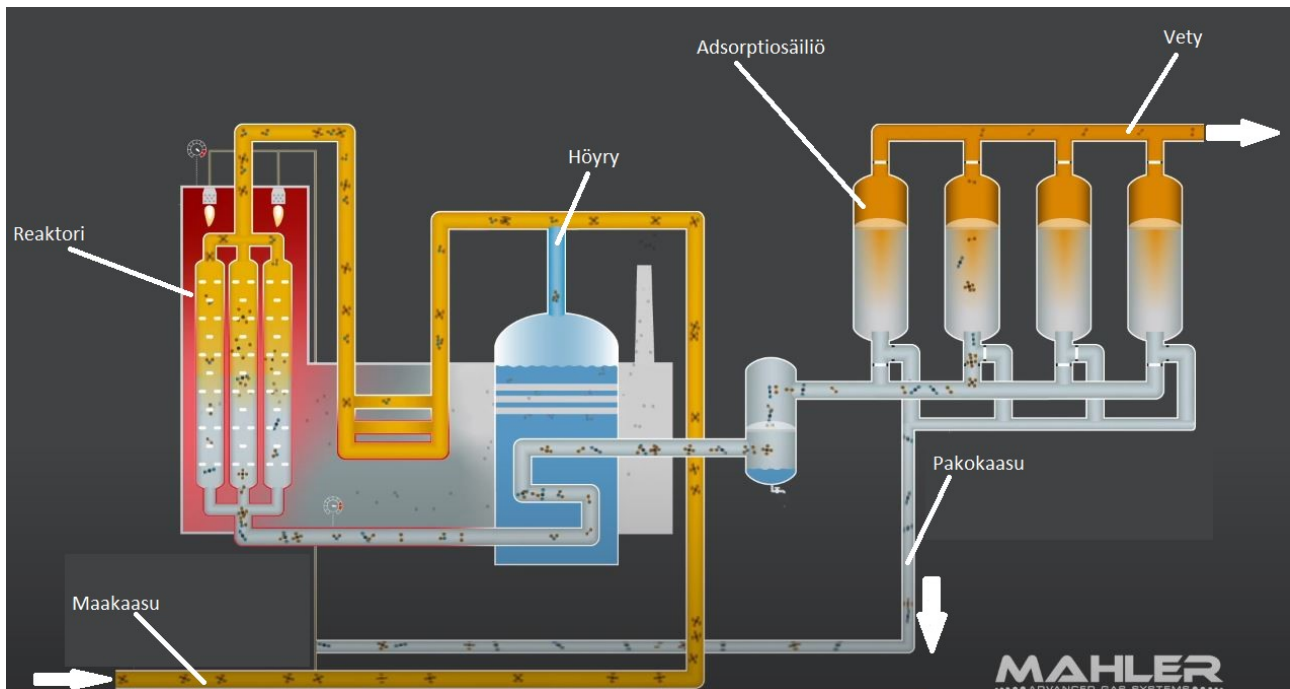


## 4 Vedyn valmistusmenetelmät

### 4.1 Reformointi

Vedyn tuotanto katalyyttisellä höyryreformoinnilla hiilivedyistä on yleisin vedyn valmistusmenetelmä. Prosessissa hiilivetyjen molekyyli-rakennetta muutetaan höyryn lämpöenergialla, joka rikkoo hiilen ja vedyn kemialliset sidokset. Reaktiotuotteena saadaan vetyä ja hiilipohjaisia yhdisteitä. (Hydrogen Generation by Steam Reforming n.d.; Steam methane reforming n.d.) Reformointia havainnollistaa kuvion 1 esittämä reaktori, jossa sinne syötetty höyry (700–1000°C) ja hiilivedyt reagoivat korkeassa lämpötilassa. Reaktorit ovat tavanomaisesti putkimaisia edullisuuden ja helppokäyttöisyyden vuoksi verrattuna kalvo- ja leijupetireaktoreihin. Reaktorin sisällä voi olla levymallinen rakenne, joka vähentää paineen putoamista ja parantaa lämpöenergian tasaisempaa jakautumista parantaen vedyn tuotantoa. Paine reaktorissa on käytettävästä raaka-aineesta riippuva: pääpiirteittäin käytetään maakaasua, jolloin paine on 3–25 baria. Tekemällä reaktorista monikanavainen saadaan vaikutettua paremmin lämpöenergian jakautumiseen ja tätä kautta lämpötilan säätämiseen. Reformointi vaatii toimiakseen ulkopuolista lämpöenergiaa. (Hydrogen Production: Natural Gas Reforming n.d.; Mohamedali, Henni & Ibrahim 2017; Steam methane reforming n.d.)

Reformoinnin kehittämisen kannalta kaasuja erottavien kalvojen asentaminen reaktoriin on parantanut järjestelmän tehokkuutta. Kalvo päästää läpi syntyneen vedyn ja tehostaa erottumista hiilivedyistä, minkä seurauksena reformointi pysyyttään suorittamaan alhaisemmissa lämpötiloissa (450–550 °C), mikä ylläpitää vedyn saantoa. Reaktorin jälkeen kaasut kulkevat lämmöntalteenoton kautta toiseen reaktoriin. Tässä jälkimmäisessä reaktorissa tapahtuu vesikaasureaktio, jossa höyry reagoi hiilimonoksidin kanssa tuottaen vetyä. (Nikolaidis & Poullikkas 2016, 600.)



Kuvio 1. Maakaasun höyryreformoinnin toimintaperiaate (Hydrogen Generation by Steam Reforming n.d., muokattu)

Lopputuotteena syntyvä vety ja hiilipohjaiset yhdisteet erotetaan toisistaan painevaihtelevalla adsorptiolla (Hydrogen Generation by Steam Reforming n.d.; Hydrogen Production: Natural Gas Reforming n.d.). Kuviossa 1 esiintyviin adsorptiosäiliöihin syötettävä kaasu suodatetaan sihtien läpi, jotka keräävät epäpuhtaudet paineenvaihtelun avulla, sillä epäpuhtauksien sitovat voimat ovat paineenvaihtelulle alttiita. Yhden adsorptiosäiliön toimintakyvyn heikentyessä kaasu ohjataan eri säiliöön, jolloin aikaisemmin käytetyn säiliön puhdistus voi alkaa. Puhdistus tapahtuu laskemalla säiliön painetta askeleittain, minkä jälkeen sitä puhdistetaan uudelleen paineistamalla säiliö vetyrikkaalla kaasulla. Kaasun vaikutuksesta epäpuhtaudet vapautuvat ja johdetaan pois. Lopuksi säiliö paineistetaan uudestaan. (Hydroswing n.d.; PSA Hydrogen Purification Plants n.d.)

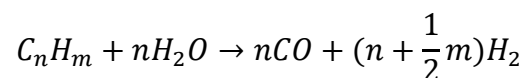
Puhdistuksessa erotettuja hiilipohjaisia yhdisteitä voidaan polttaa, ja niistä saadaan lämpöenergiaa reaktoria varten (Hydrogen Generation by Steam Reforming n.d.). Nikolaidis ja Poullikkas (2016) toteavat, että höyryreformoinnin hyötysuhde vedyn valmistuksessa on 74–85 prosenttia. Reaktiosta syntyvän vedyn saantoon ja puhtauteen vaikuttavat merkittävästi käytettävän katalyytin sekä hiilivedyn ominaisuudet ja kuinka nämä reagoivat keskenään. Raaka-aineeksi reformointiin

soveltuvat myös biometaani ja hapettuneet hiilivedyt kuten metanoli, etanoli ja glyseroli. Metaania raskaampia hiilivetyjä voidaan käyttää, mutta tällöin prosessin hyötysuhde laskee ja vedyn valmistuksen päästöt kasvavat. (Mohamedali ym. 2017.)

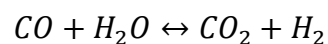
Reformoinnissa käytettävät katalyytit ovat yleisesti kupari- tai nikkelpohjaisia ja oleellisena kriteerinä on, että ne pystyvät vaikuttamaan hiilten sidosten hajoamiseen muodostamalla häkää, hiilidioksidia ja metaania. Katalyyttien pitää reformoida reaktioiden välituotteet vedyn valmistamiseksi. Reaktiossa katalyyttien on tuotettava sitoutumatonta happea ja minimoitava epäpuhtauksien muodostumista sekä vaikuttaa hiilen ja hapen välisen sidoksen muodostumiseen. Katalyytit on asennettu reaktoriin putkimaisin rakentein ja ne voidaan jakaa kolmeen osaan, jotka ovat aktiivimetalli, tuki ja metallituki. Säättämällä metallin ja tukiosan vuorovaikutusta pystytään parantamaan katalyytin aktiivisuuden dispersiota. Tätä kautta saavutetaan parempi reaktiivisuus ja täten myös vedyn saanto. Reaktorin likaantuminen noesta ja hiilestä vaikuttaa katalyyttien aktiiviseen pinta-alaan heikentäen reaktioita, lämmönsiirtoa ja painetta. (Mohamedali ym. 2017, 6–7.)

Alla on esitetty yleisiä reformoinnissa tapahtuvia reaktioita.

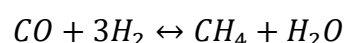
Hiilivedyn reformointi:



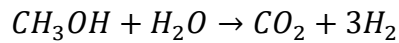
Vesikaasureaktio:



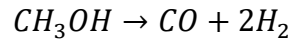
Metanointi:



Metanolin reformointi:



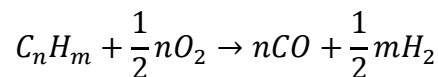
Metanolin hajoaminen:



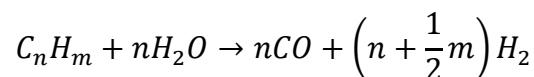
(Hydrogen Production: Natural Gas Reforming n.d.; Mohamedali ym. 2017, 37; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 600; Steam methane reforming n.d.)

Reformointi voidaan suorittaa myös osittaisella hapettumisella. Reaktiossa happi ja hiilivety reagoivat korkeassa lämpötilassa ja muodostavat vetyä ja hiilioksideja. (Partial Oxidation 2021.) Tämä menetelmä soveltuu raskaammille hiilivedyille, joissa vedyn suhde hiileen on pienempi, minkä seurauksena suurempi osa reaktion vedystä tulee höyrystä. Reformoinnin jälkeen kaasusta poistetaan rikki, minkä jälkeen prosessi etenee höyryreformoinnin kaltaisesti. Osittaisen hapettumisen vuoksi hiilivedyt muodostavat hiilimonoksidia aluksi, mutta hiilidioksidia syntyy vasta vesikaasureaktiossa. Rikin erottaminen ja puhtaan hapen tuominen reaktoriin monimutkaistaa laitteistoa sekä lisää kustannuksia. Osittainen hapettuminen jakautuu katalyyttiseen ja katalyyttittomaan menetelmään. Katalyytiton osittainen hapettuminen tapahtuu noin 950 °C:n lämpötilassa ja katalyytiton 1150–1315 °C:n lämpötilassa. Hyötysuhteeltaan osittainen hapettuminen on 60–75 prosenttia. (Hydrogen Production: Natural Gas Reforming n.d.; laquanuello, Antonetti, Cucchiella, Palo, Salladini, Guarinoni, Lainati & Basini 2012; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 600–601, 608.)

Katalyyttinen osittain hapettuminen:



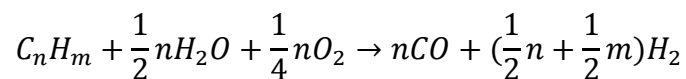
Katalyytiton osittain hapettuminen:



(Nikolaidis & Poullikkas 2016, 600.)

Autotermisessä reformoinnissa hiilivetyjä reformoidaan ja osittain hapetetaan samanaikaisesti höyryllä ja hapella. Aluksi järjestelmään syötettävästä hiilivedystä poistetaan rikki ja se esilämmitetään ennen syöttöä reaktoriin, jonka lämpötila on 700 °C. Reaktorissa hiilivety osittain hapettuu ja reformoituu tuottaen synteesikaasua, joka kulkee katalyyttipedin kautta reformoinnin viimeistelyksi. Synteesikaasun hiilimonoksidista saadaan lisää vetyä vesikaasureaktion kautta. Lopuksi synteesikaasu johdetaan suodatusyksikön läpi haluttujen lopputuotteiden, kuten vedyn, saamiseksi. Hyötysuhde autotermisessä reformoinnissa on 60–75 prosenttia. Reformointimenetelmät tuottavat hiilidioksidipäästöjä ja ovat paljolti riippuvaisia fossiilisista polttoaineista. Etuna on kuitenkin reformoinnin ajan kuluessa todistettu toimivuus ja laitteiston kehittyminen. (Autothermal Reforming (ATR) – Syngas Generation 2021; Auto-Thermal Refoming 2021; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 600–601, 608.)

Autotermisen reformointi (Nikolaidis & Poullikkas 2016, 601):



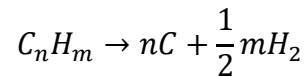
## 4.2 Pyrolyysi

Pyrolyysissä hiilivetyjä kuumennetaan hapettomissa olosuhteissa tarkoituksena rikkoa hiilivetyjen sidoksia. Aine hajoaa lämpöenergian vaikutuksesta palaviksi kaasuiksi, joista osa voidaan tiivistää nesteeksi ja hiileksi. Vetyä pyrolyysillä voidaan valmistaa uusiutuvista ja uusiutumattomista energianlähteistä, esimerkiksi metaanista sekä biomassasta. (Nikolaidis & Poullikkas 2016; What is Pyrolysis 2021.)

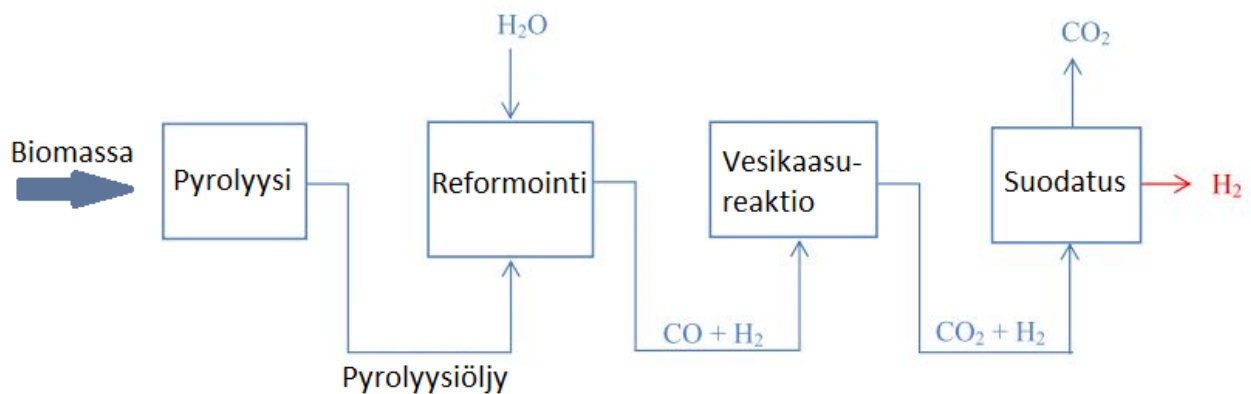
Pyrolyysi jakautuu hitaaseen ja nopeaan menetelmään. Hitaassa pyrolyysissä lämpötila kohoaa vähittäin (0,1–1 °C/s) ja raaka-aine viipyy reaktorissa tunneista päiviin. Syötettävä raaka-aine voi olla hiukkaskooltaan vaihtelevampaa hitaamman prosessin vuoksi. Reaktiotuotteet ovat suurilta osin hiiltä, koska maltillinen lämmitys mahdollistaa sidosten uudelleen muodostumisen. Nopeassa pyrolyysissä lämpötila puolestaan kohoaa pikaisesti (200–10<sup>4</sup> °C/s) ja lämpötila nousee 650 °C:seen saakka. Raaka-aineen hiukkaskoko on pientä, alle 2 mm, ja reaktorissa viipymisaika on alle 10 sekuntia. Nopean pyrolyysin tuotteena syntyy hiiltä ja kaasuja. Reaktortyyppinä ovat esimerkiksi leijupetireaktori, tyhjiöreaktori ja ruuvireaktori. Reaktortyypeillä on vaikutusta saatavien tuotteiden

suhteeseen johtuen reaktorien erilaisista toimintaperiaatteista, kuten viipymääjasta ja lämpötilasta. (Bizkarra, Barrio, Arias & Cambra 2017, 313–314, 327–331; What is Pyrolysis 2021.)

Hiilivedyn pyrolyysi (Nikolaidis & Poullikkas 2016, 602):

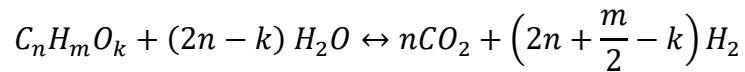


Bizkarra ym. (2017) korostavat pyrolyysiöljyn höyryreformoinnin kannattavuutta vedyn tuotannon kannalta, koska pyrolyysiöljyllä on suurempi energiatiheys verrattuna biohiileen tai pyrolyysikaasuun. Pyrolyysin aikana kaasuuntuvat yhdisteet eroavat hiileen jäävistä epäpuhtauksista tuottaen puhtaampaa raaka-ainetta reformointiin. (Ks. vedyn valmistus pyrolyysillä kuvioista 2.) Pyrolyysiin käytettävä raaka-aineet ovat monipuolisia vaihdellen maatalouden ja metsäteollisuuden ylijäämästä jätteisiin. Vaihtelevan raaka-aineen laadun vuoksi esikäsittely on tärkeä osa pyrolyysiä. Esikäsittelyä ovat esimerkiksi kuivaus, jauhatus ja kemialliset ja biologiset käsittelyt. Näillä raaka-aineeseen vaikuttavilla menetelmillä vaikutetaan pyrolyysin tehokkuuteen yhtenäistämällä hiukkaskokoa sekä poistamalla epäpuhtauksia ja vettä. Lopputuotteiden saanto kasvaa ja niiden laatu on parempi esikäsittelyn seurauksena. (Bizkarra ym. 2017, 308–315, 322–327.)



Kuvio 2. Vedyn valmistus pyrolyysillä (Nikolaidis & Poullikkas 2016, 602, muokattu)

Pyrolyysiöljyn reformointi (Bizkarra ym. 2017, 331):



Pyrolyysin haasteina ovat vaihteleva vedyn saanto raaka-aineiden laadun ja hajautetun hankintatavan vuoksi sekä tuotetun vedyn puhtaus. Reaktoreita ja reformointimenetelmiä tulisi kehittää, koska pyrolyysiöljyn reformointi likaa katalyyttejä, heikentää niiden toimivuutta ja vaikuttaa haitallisesti vedyn saantoon. Tuotetun pyrolyysiöljyn siirtäminen onnistuu putkistoa pitkin, mutta öljy tarvitsee kuitenkin lämmitystä pidemmillä matkoilla, koska sillä on korkea viskositeetti. Pyrolyysiöljyn pH-arvo on 2–3, joten se vaatii käytettäviltä materiaaleilta haponkestävyyttä. Öljy ikääntyy varastoinnissa kuivumisen ja kemiallisten reaktioiden vuoksi. Ikääntyminen nopeutuu erityisesti lämpötilan noustessa. Pyrolyysiöljyn koostumuksen muuttuessa faasit erottautuvat ja viskositeetti kasvaa, mikä vähentää vedyn saantoa. (Bizkarra ym. 2017, 315, 318, 346–347.)

Nikolaidis ja Poullikkas (2016) mainitsevat pyrolyysin hyötysuhteen olevan 35–50 prosenttia, kun vetyä tuotetaan biomassasta. Pyrolyysin etuina ovat raaka-aineiden monipuolisuus ja edullisuus, sekä mahdollisuus hiilidioksidineutraaliin toimintaan. Vedyn tuotannon ohella saadaan hiiltä ja synteesikaasua, jota voidaan käyttää pyrolyysin vaatiman lämpöenergian tuottamiseen. (Bizkarra ym. 2017; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 602.)

### 4.3 Elektrolyysi

Elektrolyysi vedyn tuotannossa tarkoittaa veden hajottamista sähköllä vedyksi ja hapeksi. Elektrolyysilaitteisto koostuu elektrodeista: positiivisesti varautuneesta anodista ja negatiivisesti varautuneesta katodista (Electrolysis 2020; Hydrogen Production: Electrolysis n.d.) Yleisiä elektrodimateriaaleja ovat platina, nikkeli ja metalliseokset (Electrodes and Electrode Materials Information 2021). Katodilla tapahtuu pelkistysreaktio eli aine vastaanottaa elektroneja, ja anodilla tapahtuu hapetusreaktio eli aine luovuttaa elektroneja. Nämä reaktiot ovat pakotettuja ulkoisen sähkövirran vaikutuksesta. Elektrodien välissä on elektrolyytti. Elektrolyytti on sähköä johtava aine, joka mahdollistaa ionien liikkumisen elektrodien välillä. Elektrodit erottaa toisistaan kalvo, jolla vaikutetaan ionien liikkeeseen erottamalla anodin ja katodin väliset reaktiot mahdollistaen samalla haluttujen ionien kulun kalvon läpi. Seurauksena saadaan puhtaampia reaktiotuotteita. Katodin ja anodin yhdistää ulkoinen sähköpiiri, jonka kautta elektronit kulkevat. (Electrolysis 2020; Hydrogen Production: Electrolysis n.d.)



Grigorievin ja Fateevin (2017) mukaan elektrolyysimenetelmät poikkeavat toisistaan pääasiassa käyttölämpötilan ja käytettävän elektrolyytin suhteen. Elektrolyysi voidaan luokitella matalan lämpötilan prosessiksi ( $T < 150\text{ °C}$ ), keskilämpötilan prosessiksi ( $200\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$ ) ja korkean lämpötilan prosessiksi ( $T > 600\text{ °C}$ ) (Grigoriev & Fateev 2017, 238–239).

Elektrolyysi tarvitsee energiaa veden hajottamiseksi sähkön ja lämmön muodossa. Gibbsin energia (ks. kaava alla) kuvaa vaadittavan sähkön ja lämmön suhdetta elektrolyysiä varten. Lämpötilan ja paineen arvot ovat vakioita, ja entropian arvo on positiivinen, mikä tarkoittaa epäjärjestyksen kasvua. Gibbsin energian voidaan ajatella olevan elektrolyysiä varten vaadittavan sähkön määrä, lämpötilan ja entropian kertolaskun voidaan ajatella olevan prosessia varten vaadittavan lämpöenergian määrä ja entalpian muutos edustaa vaadittavaa kokonaisenergian määrää. Elektrolyysissä voidaan siis säädellä lämpöenergian ja sähkön roolia veden hajottamisessa. Saavutettaessa 2250 °C:n lämpötilan veden hajoaminen tapahtuu luonnostaan lämpöenergian vaikutuksesta. (Grigoriev & Fateev 2017, 232–233.)

Gibbsin energia (Grigoriev & Fateev 2017, 232–233):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = \text{Gibbsin energia } \frac{J}{\text{mol}}, \Delta H = \text{entalpian muutos } \frac{J}{\text{mol}}, T = \text{lämpötila } K \text{ ja } \Delta S \\ = \text{entropian muutos } J/(\text{mol} * K)$$

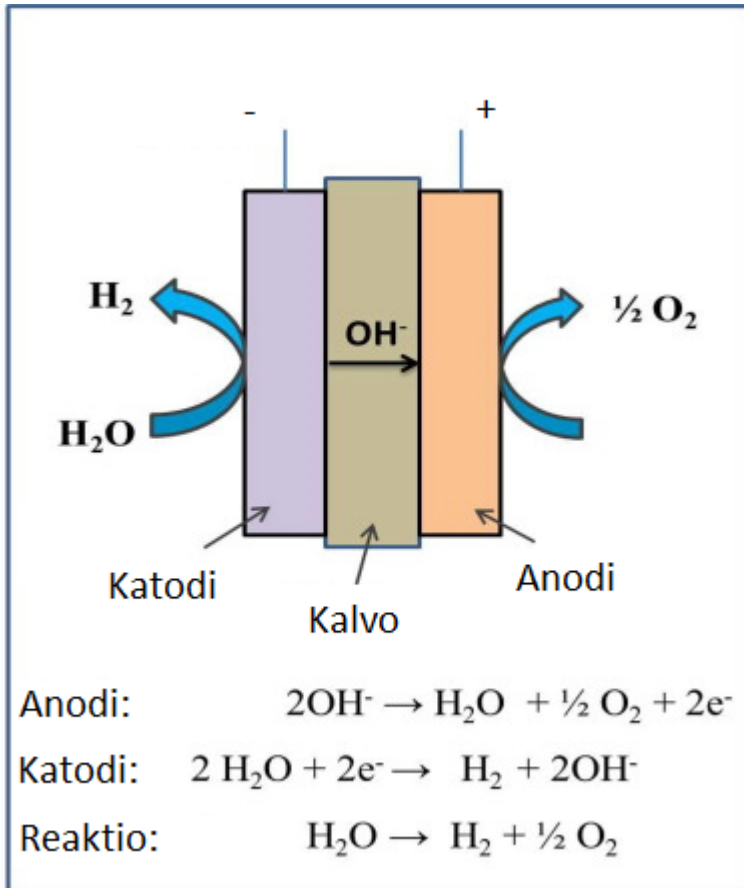
Elektrolyysin hyötysuhteeseen vaikuttavia tekijöitä ovat energian kuluminen elektrolyytin epäpuhauksien hajottamiseen, reaktiotuotteiden satunnainen yhdistyminen huonon erottautumisen takia ja laitteiston rappeutuminen. Elektrolyysin tehokkuuteen on huomioitava myös, miten ja mitä kautta sähkö ja lämpöenergia tuodaan. (Grigoriev & Fateev 2017, 238.) Tällä on merkittävä vaikutus hyötysuhteeseen, joka on noin 40–60 prosenttia. Elektrolyysin etuina ovat sen päästöttömät reaktiot, toiminnan mahdollisuus uusiutuvilla energianlähteillä ja veden saatavuus. Teknologia on testattua, ja olemassa oleva infrastruktuuri luo elektrolyysille mahdollisuuden saavuttaa vedyn tuotannossa vakaa pohja tulevaisuudessa. (Grigoriev & Fateev 2017, 238; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 606, 608.)

### 4.3.1 Alkalielektrolyysi

Alkalielektrolyysissä alkalisen liuoksen molekyylit reagoivat katodilla tuottaen vetyä ja hydroksidi-ioneja. Tuotettu vety poistuu prosessista katodilta ja yhdistyy kaasuna. Hydroksidit kulkevat anodille kalvon läpi sähköisen voiman vaikutuksesta kuvion 3 mukaisesti. Anodilla hydroksidit purkautuvat hapeksi ja vedeksi. Anodilla tapahtuva elektronien luovutus ulkoiseen piiriin puolestaan mahdollistaa katodilla tapahtuvan vedyn valmistumisen. (Grigoriev & Fateev 2017, 241; Kumar & Himabindu 2019; Hydrogen Production: Electrolysis. n.d.)

Elektrolyytinä alkalielektrolyysissä toimii usein natriumhydroksidi (NaOH) katodilla ja kaliumhydroksidi (KOH) anodilla. Käyttölämpötilat ovat alhaiset (30–80 °C). Tämän elektrolyysimenetelmän energiatehokkuus on 70–80 prosenttia. Haittana alkalielektrolyysissä on matala sähkövirran tiheys (> 400 mA/cm<sup>2</sup>). Sähkövirran tiheyden kasvaessa liian suureksi elektrolyysissä syntyy kaasukuplia kennon yläosaan. Nämä kuplat syrjäyttävät elektrolyyttiä ja muodostavat seinämän elektrodien pintaan rajoittaen reaktiota. Alkalielektrolyysistä saatava vety ei ole tarpeeksi puhdasta ilman

elektrodien välissä olevaa kalvoa, ja puhtauteen vaikuttavat elektrolyytistä muodostuvat karbonaatit. Karbonaatit muodostuvat elektrodien pintaan ja heikentävät elektrolyysin tehokkuutta rajoittamalla reaktiopinta-alaa. (Grigoriev & Fateev 2017, 244–247; Kumar & Himabindu 2019.)



Kuvio 3. Alkalielektrolyysikennon ja prosessissa tapahtuvat reaktiot (Kumar & Himabindu 2019, muokattu)

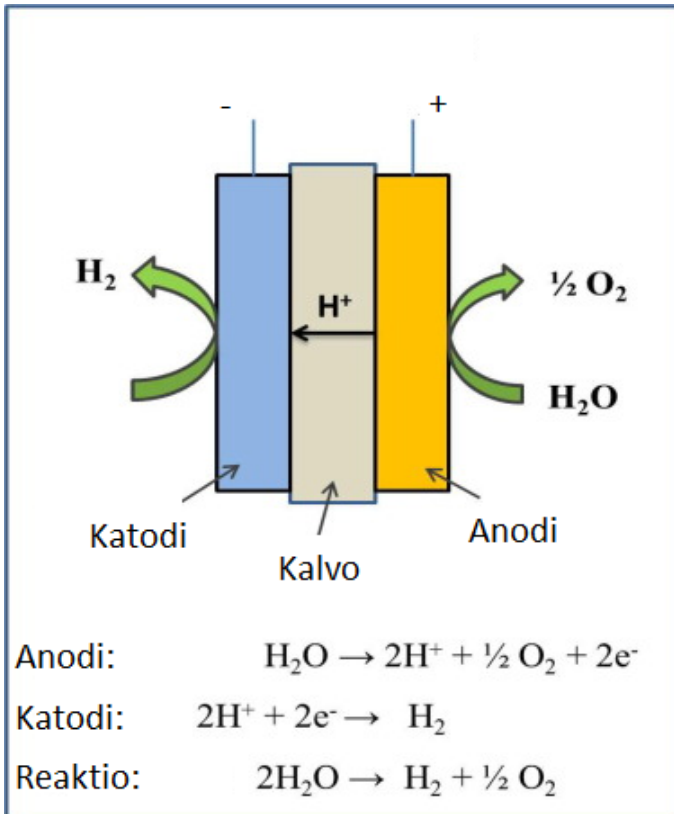
#### 4.3.2 Polymeerielektrolyysi

Polymeerikalvon toimiessa elektrolyytinä anodille pumpattu vesi hajoaa hapeksi, vetyioneiksi ja elektroneiksi. Vetyionit siirtyvät polymeerikalvon läpi kohti katodia, happi poistuu laitteistosta anodin puolelta ja elektronit kulkevat ulkoisen piirin kautta katodille. Elektronien liike tuottaa ano-

din ja katodin välille sähkövirran, joka ohjaa reaktiota. Katodin puolella vetyionit yhdistyvät elektroneihin tuottaen vetyä. (Grigoriev & Fateev 2017, 252–253; Himabindu & Kumar 2019; Hydrogen Production: Electrolysis. n.d.)

Polymeerielektrolyysin kustannukset ovat korkeat materiaalien vaatimuksien vuoksi. Itse kalvon on oltava kestävä, ja vetyionin johtokykyinen ja kemiallisesti vakaa, koska sen kautta kulkevat vetyionit ovat happoa. Korkea happopitoisuus aiheuttaa laitteiston korroosioita eli syöpymistä ja rajoittaa käytettävät katalyytit jalometallipohjaisiksi ja metalliseoksiksi. Polymeerielektrolyysillä saadaan kuitenkin erittäin puhdasta vetyä (99,99 %) ja energiatehokkuus on 80–90 prosenttia. Kuvion 4 mukaisella kennon rakenteella voidaan kasvattaa käytettävää sähkövirran tiheyttä, joka saavutetaan yhdistämällä elektrodit polymeerikalvoon katalyyttikerroksella. Tässä tapauksessa kaasut muodostuvat elektrodien takapuolella eivätkä täten rajoita reaktiota anodin ja katodin välillä. Ka-

talyyttikerros lisää reaktiopinta-alaa ja parantaa vedyn tuotantoa. Kenno on pienikokoinen ja käyttölämpötilat ovat matalat (20–90 °C). (Grigoriev & Fateev 2017, 254–256, 261–262; Himabindu & Kumar 2019.)



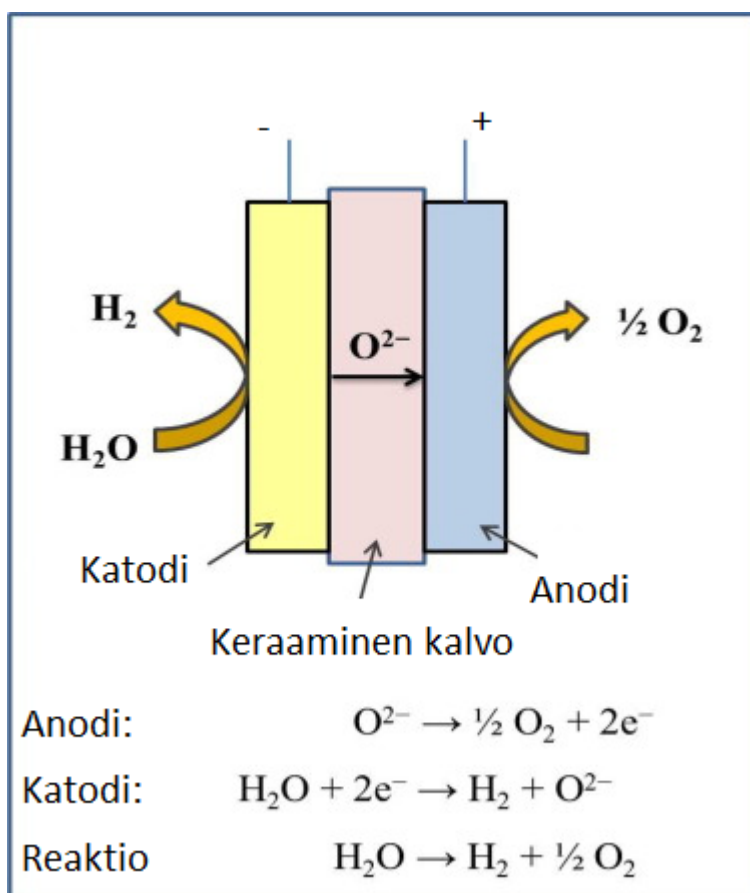
Kuvio 4. Polymeerielektrolyysikenno ja prosessissa tapahtuvat reaktiot (Kumar & Himabindu 2019, muokattu)

#### 4.3.3 Höyryelektrolyysi

Höyryelektrolyysissä elektrolyytinä toimii keraaminen materiaali. Korkeista käyttölämpötiloista johtuen (500–850 °C) vesi on höyrynä tässä prosessissa. Höyry muodostaa vetyä katodilla ulkoista piiriä pitkin tulevien elektronien kanssa. Reaktiosta syntyneet oksidi-ionit johtuvat keraamisia kalvoja pitkin anodille kuvion 5 osoittamalla tavalla. Anodilla oksidi-ionit tuottavat happea ja elektronit siirtyvät ulkoiselle piirille. Höyryelektrolyysissä voidaan käyttää suuria sähkövirran tiheyksiä, koska elektrodit kiinnittyvät elektrolyyttiin. Tällöin kaasuuntuvat reaktiotuotteet eivät ole elektrodien välissä rajoittamassa ionien liikettä. Prosessilla on hyvä hyötysuhde (90 %), ja lämpöenergiaa

voidaan hyödyntää muista lähteistä ja vähentää näin sähköenergian tarvetta elektrolyysiin. (Grigoriev & Fateev 2017, 262–263; Kumar & Himabindu 2019; Hydrogen Production: Electrolysis n.d.)

Grigoriev ja Fateev (2017) mainitsevat korkeiden lämpötilojen aiheuttavan laitteistossa lämpölaajenemista, joka edistää laitteiston rappeutumista. Testit 800 °C:n lämpötilassa 0,3 A/cm<sup>2</sup> sähkövirran tiheydellä osoittivat elektrodien välisen jännitteen laskevan noin 15 prosenttia 1 000 käyttötunnin aikana. Jännitteen lasku on saatu kuitenkin kehitettyä 5 prosenttiin 1 000 käyttötunnin aikana, 800 °C:n lämpötilassa ja sähkövirran tiheyden ollessa 0,6 A/cm<sup>2</sup>. Prosessin lämpötilan laskeamisen arvellaan olevan yhtenä vaikuttavista tekijöistä, mutta keraamisten kalvojen johtokyky heikkenee lämpötilan pudotessa, joten uusien materiaalien kehittämiseksi on tarvetta. Rappeutumisen minimointi vaatii vielä tarkempaa tutkimusta, sillä sitä aiheuttavat tekijät eivät ole täysin tiedossa testeistä huolimatta. (Grigoriev & Fateev 2017, 265–266.)

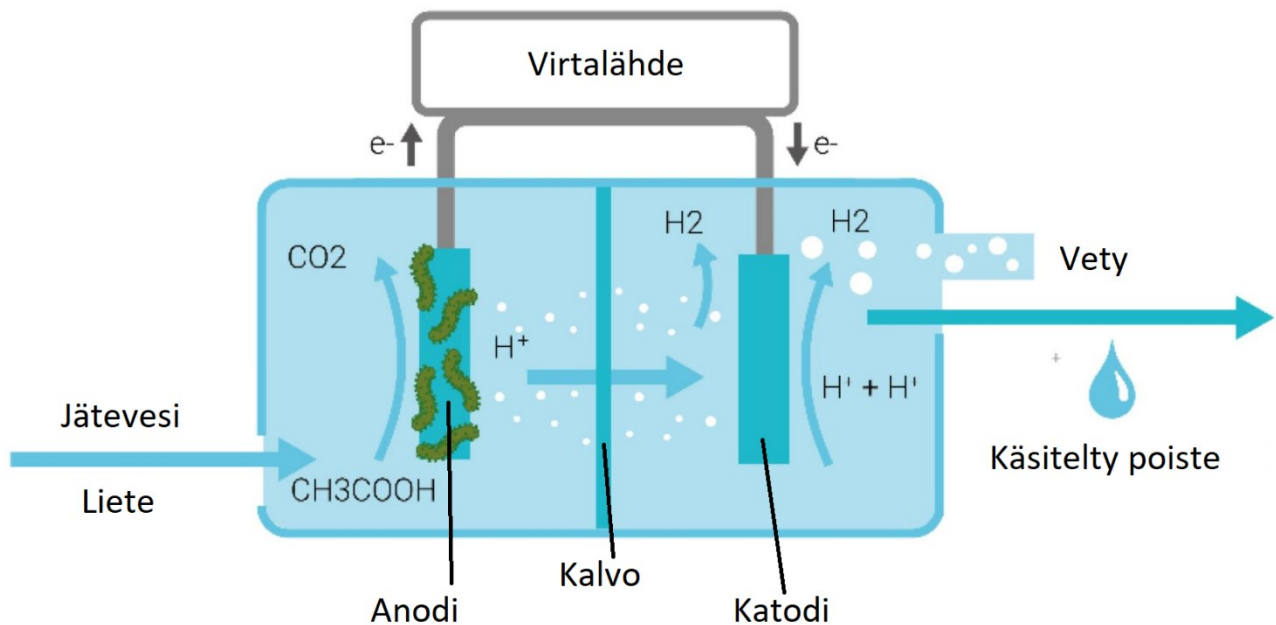


Kuvio 5. Höyryelektrolyysikenno ja prosessissa tapahtuvat reaktiot (Kumar & Himabindu 2019, muokattu)

#### 4.3.4 Mikrobielektrolyysi

Mikrobielektrolyysissä vetyä tuotetaan eloperäisistä aineista sähkövirran vaikutuksella. Kuviossa 6 esitetty anodilla olevan kasvualustan mikrobit hapettavat eloperäisen materiaalin ja tuottavat hiilidioksidia, vetyioneja ja elektroneja. Mikrobit pystyvät muuttamaan eloperäisen aineksen kemiallisen energian sähköksi. Solutoimintojen ja kasvun ylläpitämiseksi mikrobit vaihtavat anodin kanssa elektroneja. Vetyionit siirtyvät elektrolyyttiä pitkin kalvon läpi katodin puolelle. Elektronit kulkevat ulkoisen piirin kautta katodille pelkistäen vetyionit. Jätevedet ja biomassa ovat tavallisia raaka-aineita mikrobeille. Raaka-aineen orgaanisen määrän kasvaessa vedyn tuotantoaika pitenee tunteista vuorokausiin, mutta sen sisältämä energiamäärä on suurempi. Elektrolyysilaitteiston koko on suhteutettava orgaanisen aineksen määrään, pitoisuuteen ja tyyppiin laitteiston tehokkuuden optimoimiseksi. (Fudge, Bulmer, Bowman, Pathmakanthan, Gambier, Dehouche, Al-Salem & Constantinou 2021; Kadier, Simayi, Abdeshahian, Azman, Chandrasekhar & Kalil 2015; Kumar & Himabindu 2019.)

Mikrobikannan monipuolisuudella, prosessiin tuomisen ajankohdalla ja alkuperällä vaikutetaan vedyn tuotannon tehokkuuteen. Monipuolinen mikrobikanta lisää kaasujen tuotantoa, sillä se pystyy hyödyntämään useampaa raaka-ainetta. Hyvissä ajoin kasvualustaan tuodut mikrobit ehtivät sopeutua ympäristöön lyhentäen reaktion käynnistymistä. Mikrobien ottaminen käytettävästä raaka-aineesta varmistaa prosessiin aktiivisen kannan ja tekee prosessista vakaamman. Mikrobielektrolyysistä ei ole suuren kokoluokan laitoksia, mutta alustavat tulokset ovat osoittaneet tuotannon heikentyvän laitteiston skaalautuessa suuremmaksi. Mikrobien raaka-aineen käsittelynopeus rajoittaa vedyn tuotantoa ja tuotettu vety tarvitsee puhdistusta. Etuna on kuitenkin raaka-aineen saatavuus ja potentiaali integroitua osaksi jätteiden käsittelyä. (Fudge ym. 2021; Kadier ym. 2015.)

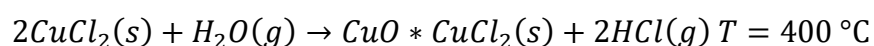


Kuvio 6. Mikrobielektrolyysikemno (Fudge ym. 2021, muokattu)

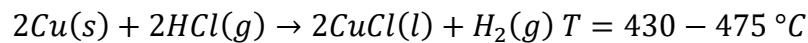
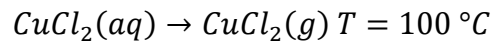
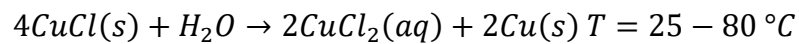
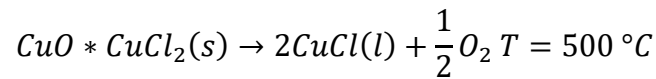
#### 4.4 Termolyysi

Termolyysissä vetyä valmistetaan hajottamalla vettä vedyksi ja hapeksi lämpöenergian avulla. Lämpötilan on oltava yli 2 500 °C vedyn erottamiseksi vedestä, mutta vaadittavaa lämpötilaa saadaan laskettua lämpökemiallisesti. Lämpöenergia käynnistää sarjan kemiallisia reaktioita, joiden lopputuloksena syntyy vetyä huomattavasti alemmissa lämpötiloissa. Esimerkiksi kuparikloridin (CuCl) monivaiheisella lämpökemiallisella kierrolla saadaan tuotettua vetyä termolyysillä 550 °C:n lämpötilassa. Tinaoksidikiertoa käytettäessä reaktiovaiheita on vähemmän, mutta lämpöenergian tarve on korkeampi lämpökemiallisten reaktioiden pienemmän määrän vuoksi. Kierrossa olevat kemikaalit muodostavat suljetun kierron eli ne voidaan käyttää uudestaan. (Hydrogen Production: Thermochemical Water Splitting n.d.; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 606.)

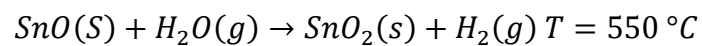
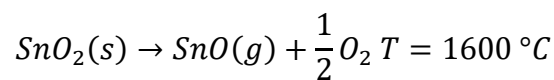
Kuparikloridikierto:





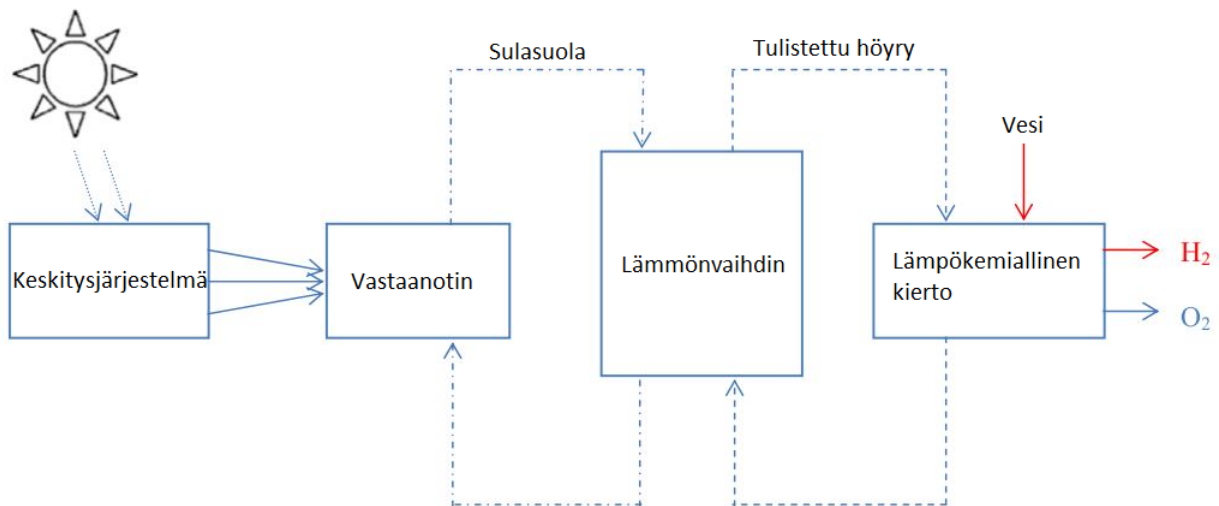


Tinaoksidikierto:



(Nikolaidis & Poulikkas 2016, 606.)

Termolyysiin vaadittava lämpöenergia voidaan hankkia ydinvoiman hukkalämmöstä tai kuvion 7 kaltaisella järjestelmällä, jossa auringonvaloa keskitetään vastaanottimeen. Vastaanottimesta lämpöenergia kulkee lämmönvaihtimen kautta tulistamaan höyryä, mikä käynnistää termolyysin. Termolyysin hyötysuhde on 20–45 prosenttia. Järjestelmässä haasteena on käytettävien materiaalien lämmön ja kemikaalien kestävyys sekä tästä aiheutuvat korkeat kustannukset. Tulevaisuuden kannalta hyötynä termolyysissä on päästötön ja kestävä vedyn tuotannon potentiaali. (Hydrogen Production: Thermochemical Water Splitting n.d.; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 606–608.)



Kuvio 7. Vedyn valmistus termolyysillä (Nikolaidis & Poullikkas 2016, 607, muokattu)

## 4.5 Fotolyysi

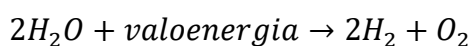
Vedyn tuotanto fotolyysillä perustuu veden hajottamiseen vedyksi ja hapeksi valoenergian avulla. Valoenergian absorboituessa puolijohteeseen, esimerkiksi titaanidioksiidiin ( $\text{TiO}_2$ ), valenssivyön elektronit siirtyvät johtavuusvyölle, jossa ne pystyvät liikkumaan materiaalissa vapaasti. Tämä synnyttää valenssivyölle positiivisesti varautuneita elektroniaukkoja ja elektronien liike muodostaa puolijohteeseen sähkövirran. Fotonien on tuotava puolijohteeseen valenssivyön ja johtavuusvyön välisen energiaraon verran energiaa elektronien vyöltä toiselle siirtymisen mahdollistamiseksi. Elektronit ja elektroniaukot siirtyvät puolijohteen pintoja kohti tehden johtavuusvyöstä negatiivisesti varatun ja valenssivyöstä positiivisesti varatun. Puolijohde pystyy hajottamaan vettä pelkistämällä vetyä negatiivisesti varautuneella puolellaan ja hapettamalla hapen positiivisesti varautuneella puolellaan. (Dharan, Hanania, Stenhouse & Donev 2018; Hydrogen Production: Photoelectrochemical Water Splitting n.d.; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 607; Wang, M., Ye, Iocozia & Lin 2017, 547–549.)

Fotolyysi voidaan suorittaa myös synnitetyn sähkövirran kautta elektrolyysin kaltaisesti. Anodille muodostuvat elektroniaukot hajottavat veden vetyioniksi ja hapeksi. Happi poistuu järjestelmästä anodin puolelta vetyionien kulkiessa katodille. Elektronit kulkevat ulkoista piiriä pitkin katodille, jossa ne tuottavat vetyä. Reaktio tehostuu käyttämällä ulkoista virtalähdettä, eikä vedyn tuotanto ole riippuvainen pelkästään valoenergiasta. Vedyn tuotantoa parannetaan käyttämällä uhrattavia

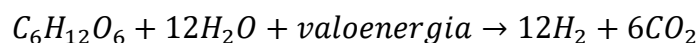
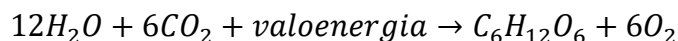
aineita, kuten sulfideja ja alkoholeja, jotka hapettuvat elektroniaukkojen toimesta lisäten elektronien määrää vedyn pelkistämiseksi. Elektrolyytin pH-arvolla on myös vaikutusta vedyn tuotantoon riippuen puolijohteesta. (Hydrogen Production: Photoelectrochemical Water Splitting n.d.; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 607; Wang, M. ym. 2017, 549–551.) Wang, M. ym. (2017) mukaan titaani-dioksidilla vedyn tuotanto hapokkaassa liuoksessa kasvaa, mikä johtuu vetyionien paremmasta imeytymisestä puolijohteen pintaan. Puolijohteen energiarako vaikuttaa liuoksen pH-arvosta, joten suhteuttamalla se käytettävään puolijohteeseen vetyä saadaan tuotettua pienemällä energialla (Wang, M. ym. 2017, 551).

Biofotolyysissä levät tuottavat vetyä hajottamalla vettä auringonvalon vaikutuksesta. Biofotolyysi jakautuu suoraan ja epäsuoraan menetelmään. Suorassa menetelmässä levän sisältävä vetyä tuottava entsyymi rikkoo veden hapeksi ja vedyksi valoenergian kautta. Reaktiossa syntyvä happi puolestaan hajottaa vetyä tuottavaa entsyymiä, joten niiden erottaminen toisistaan on tärkeää reaktion jatkumisen kannalta. Epäsuorassa menetelmässä levät tuottavat fotosynteesin kautta glukoosia eli sokeria ja happea. Syntynyt glukoosi reagoi veden ja valoenergian kanssa tuottaen vetyä ja hiilidioksidia. (Biophotolysis (direct and indirect) n.d.; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 604.)

Suora biofotolyysi:



Epäsuora biofotolyysi:



(Nikolaidis & Poullikkas 2016, 604.)

Vedyn valmistamiseen fotolyysillä vaikuttaa käytettävän valon intensiteetti. Suurempi intensiteetti varmistaa energiaraon ylittymisen ja mahdollistaa reaktion. Fotolyysissä vedyn tuotantoon käy-

tetty valon intensiteetti on  $1\,000\text{ W/m}^2$ . Fotolyysissä käytettävä lämpötila vaikuttaa saatavaan vedyn määrään. Titaanidioksidilla yli  $80\text{ °C}$ :n lämpötila vaikutti vetyionien adsorptioon vähentäen vedyn syntymistä. Lämpöenergia vaikuttaa kuitenkin suotuisasti elektronien siirtymiseen johtavuusvyölle ja näin myös elektroniaukkojen muodostumiseen tuomalla järjestelmään lisää energiaa. (Wang, M. ym. 2017, 551.)

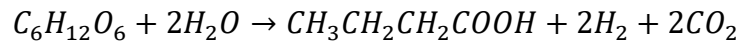
Fotolyysi vaatii kaupallistamisen suhteen vielä toimenpiteitä. Laitteiston komponenttien kustannukset täytyy laskea ja niiden kestävyyttä on parannettava reaktioiden kuluttamisen seurauksena. Menetelmän tehokkuutta on parannettava paremmalla valoenergian absorptiolla ja katalyyteillä, fotolyysireaktion hyötysuhteen ollessa vain 0,06 prosenttia. Biofotolyysissä hyötysuhde on puolestaan 10 prosenttia. Fotolyysi on kuitenkin reaktioltaan päästövapaa, vetenä toimiva raaka-aine on helposti saatavaa ja laitteisto toimii auringonvalolla. Riippuvuus auringonvalosta aiheuttaa laitteistolle suuren pinta-alan tarpeen, ja ongelmana on myös valon saatavuus sääolosuhteista riippuen. (Hydrogen Production: Photoelectrochemical Water Splitting n.d.; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 608; Wang, M. ym. 2017, 568–569.)

## 4.6 Fermentaatio

Vedyn valmistus fermentaatiolla tarkoittaa vetyä tuottavia käymisreaktioita hapellisissa tai hapettomissa olosuhteissa mikrobien avulla. Reaktiossa mikrobit hajottavat orgaanista raaka-ainetta energiakseen ja aineenvaihdunnan lopputuotteena syntyy vetyä ja muita yhdisteitä kuten alkoholeja. Reaktorit toimivat jatkuvalla syötöllä tai erissä. Syntynyt vety johdetaan pois reaktorista ja suodatetaan. Syötetty raaka-aine poistetaan reaktorista käymisajan tullessa päätökseen, minkä jälkeen raaka-aine korvataan uudella aineella. Fermentaatio jakautuu pimeäkäymisreaktioon ja valokäymisreaktioon. Pimeäfermentaatiossa mikrobit ovat pimeässä ja pääosin hapettomissa olosuhteissa. Valofermentaatiossa mikrobit tarvitsevat auringonvaloa aineenvaihduntaa ja kasvua varten. (Balachandar, Khanna & Das 2013, 106–109; Hallenbeck 2013, 145–146; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 604–605.)

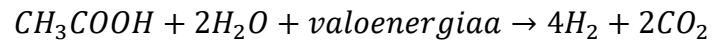
Pimeäfermentaatioreaktioita:





(Balachandar ym. 2013, 111; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 604.)

Valofermentaatioreaktio:



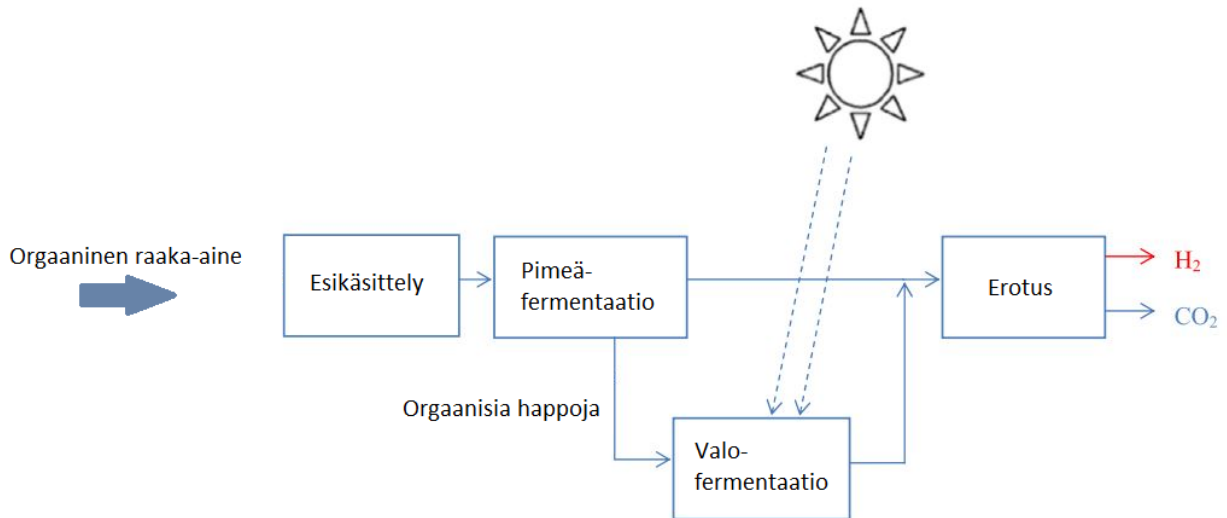
(Nikolaidis & Poullikkas 2016, 605).

Reaktorityypeistä yleisin on jatkuvalla sekoituksella toimiva reaktori. Reaktoriin syötetty orgaaninen aine sekoitetaan mikrobeihin mekaanisesti. Leijupetireaktorissa mikrobikannat ovat kiinnittyneet rakeisiin tai muodostavat kalvon, jonka läpi raaka-aine – esimerkiksi jätevesi – kulkee jättäen mikrobit suspensioon eli nesteeseen ja kiinteään aineeseen heterogeeniseen seokseen. Kalvoreaktorissa orgaanisen aineksen konsentraatiota pidetään reaktorissa tasaisena kalvoilla: myös mikrobit pysyvät reaktorissa eivätkä kulkeudu virran mukana pois. Reaktoreita toimii myös periaatteella, jossa mikrobeja sisältävän lietekerroksen läpi ajetaan raaka-ainetta. Mikrobien toiminnasta syntyvät kaasut aiheuttavat virtaukseen turbulenssia, jolla on sekoittava vaikutus. (Balachandar ym. 2013, 130–134; Tieteen termipankki 2021w).

Fermentaatioon vaikuttaa ympäristön pH-arvo, jonka ollessa 5–6 vetyä saadaan tuotettua optimaalisesti. Tämä johtuu orgaanisen aineksen hajoamisessa syntyvistä entsyymeistä, jotka toimivat katalyyttinä vedyn muodostumiseen. Syntyvät entsyymit ovat aktiivisia vain tietyllä pH-arvoilla vaikuttaen saatavaan vedyn määrään. Metallionit mahdollistavat entsyymien toiminnan, joten lisäämällä niitä reaktoriin parannetaan vedyn tuotantoa. Reaktoriin syntyvän vedyn paine rajoittaa käymisreaktiota. Vedyn paineen kasvaessa mikrobit alkavat tuottaa enemmän muita lopputuotteita, kuten alkoholia. Tuotetun vedyn poistaminen reaktorista on siis merkittävää vedyn tuotannon ylläpitämiseksi. Lämpötila vaikuttaa mikrobien aineenvaihduntaan ja kasvuvauhtiin sekä entsyymien toimivuuteen. Sopeuttamalla reaktion lämpötila käytettäviin mikrobeihin voidaan vedyn tuotantoa kasvattaa. Lämpötilat vaihtelevat mikrobikannasta riippuen 25–80 °C:n välillä, mutta korkeampia-kin lämpötiloja voidaan käyttää. Korkeissa lämpötiloissa entsyymien toiminta kuitenkin heikkenee. (Balachandar ym. 2013, 115–118, 119; Wang, J. & Yin 2018.)

Mikrobien aineenvaihdunnan lopputuotteista epävakaat rasvahapot heikentävät mikrobien toimintaa konsentraation kasvaessa. Ionien määrä liuoksessa kasvaa rikkoen mikrobien soluseiniä, minkä seurauksena mikrobien kasvu ja vedyn tuotanto heikkenee. Tästä syystä rasvahappojen poistaminen reaktorista on tärkeää. Käymisaika vaikuttaa mikrobien kasvutahtiin ja tyyppiin. Lyhyellä käymisajalla vetyä tuottavat mikrobit saavat valta-aseman kasvualustassa nopeamman kasvutahdin ansiosta. Lyhentämällä käymisaikaa saadaan siis enemmän vetyä tuottavia mikrobeja. Lisäämällä kasvualustaan ravinteita kuten fosfaattia, mineraaleja ja typpeä, mikrobien kasvua voidaan parantaa entisestään. (Balachandar ym. 2013, 118–119; Wang, J. & Yin 2018.)

Fermentaation haasteena on alhainen vedyn saanto ja orgaanisen aineksen vedyksi muuttamisen tehokkuus. Tilanteen parantamiseksi reaktoreista voidaan kehittää parempia optimoimalla mikrobeille suotuisat olosuhteet. Tutkimalla yhteensopivia raaka-aine- ja mikrobikantayhdistelmiä voidaan kasvattaa prosessin tehokkuutta. Mikrobikantojen jalostamisella saadaan valikoitua vetyä tehokkaimmin tuottavimmat mikrobit. Pimeäfermentaatio on hyötysuhteeltaan 60–80 prosenttia, ja toiminta on valosta riippumatonta, mikä tekee laitteistosta kompaktin. Valofermentaation hyötysuhde on 0,1 prosenttia, mikä johtuu heikosta valoenergian hyödyntämisestä – prosessi vaatii tuotannon kannalta paljon reaktoritilaa. Menetelmää vaikeuttaa myös riippuvuus auringonvalosta. Vedyn tuotannon potentiaalia saadaan hyödynnettyä tehokkaammin ketjuttamalla pimeäfermentaatio ja valofermentaatio yhteen, jolloin osa pimeäfermentaation tuotteista voidaan hyödyntää valofermentaatiossa tuottaen vetyä (ks. kuvio 8). Fermentaatio on prosessina hiilidioksidineutraali ja luo mahdollisuuden jätevirtojen hyötykäytölle. (Balachandar ym. 2013 119–121, 134–135; Hallenbeck 2013, 148, 154–155; Nikolaidis & Poullikkas 2016, 604–605, 608.)

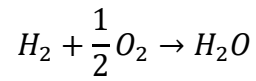
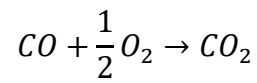
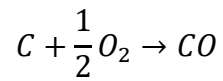


Kuvio 8. Vetyä tuottava fermentaatiojärjestelmä (Nikolaidis & Poullikkas 2016, 605, muokattu)

#### 4.7 Kaasuunnuttaminen

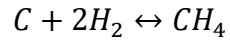
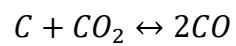
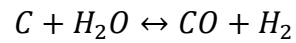
Kaasuunnuttamisessa vetyä tuotetaan hiilivedyistä käyttämällä lämpöenergiaa, höyryä ja happea. Raaka-aineeksi soveltuvat hiilivedyistä esimerkiksi maaöljy, biomassa ja jätteet. Raaka-aine syötetään kaasuttimeen, jossa se altistetaan hapelle ja höyrylle samanaikaisesti. Lämpötila kaasuttimessa on 700–1 500 °C. Raaka-aineesta poistuu ensimmäiseksi sen sisältämä vesi. Seuraavaksi hiilivedyille tapahtuu pyrolyysiä, jossa niistä vapautuu heikosti kiinni olevia yhdisteitä sekä palavia kaasuja. Pyrolyysissä vapautuvat palavat yhdisteet tuottavat lämpöenergiaa kaasuuntumisreaktioihin. Palamiseen annosteltava happi vaihtelee noin viidesosasta kolmasosaan täydellisestä palamisesta, joten hiilivety hapettuu vain osittain. Raaka-aineesta jäljelle jäävä hiili reagoi höyryn ja hiilidioksidin kanssa tuottaen vetyä ja hiilimonoksidia. Hiilimonoksidista valmistetaan vetyä johtamalla se vesikaasureaktioon. Syntyneet tuotekaasut erotetaan toisistaan ja puhdistetaan esimerkiksi adsorptiolla tai kalvoilla. Kaasuttimet ovat päätyypeiltään kiinteäpetisiä reaktoreita, leijupetireaktoreita ja yhteisen syötön reaktoreita, joissa raaka-aine, höyry ja happi kulkevat samasta väylästä (ks. kuvio 9). (Commercial Gasifiers n.d.; Gasification Introduction n.d.; Detailed Gasification Chemistry n.d.; Hydrogen Production: Biomass Gasification n.d.; Reactions & Transformations n.d.; Thermodynamics and Kinetics n.d.)

Palamisreaktiot:



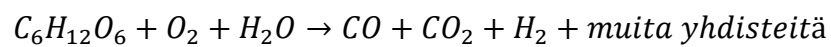
(Detailed Gasification Chemistry n.d.; Thermodynamics and Kinetics n.d.)

Kaasutuksen välivaiheita:



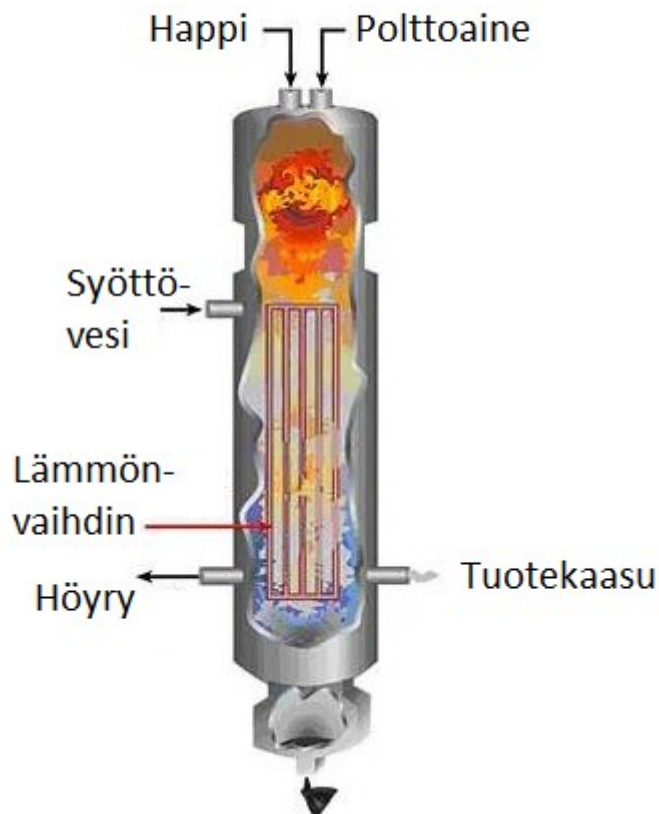
(Detailed Gasification Chemistry n.d.)

Yksinkertaistettu kaasuuntumisreaktio:



(Hydrogen Production: Biomass Gasification n.d.)





Kuvio 9. Kaasuttimen rakenne (Commercial Gasifiers n.d., muokattu)

#### 4.8 Vedyn valmistus selluteollisuudessa

Vedyn valmistamiselle on monipuoliset mahdollisuudet selluteollisuudessa. Sellutehtaat ovat toiminnassaan reilusti sähköomavaraisia, mikä tarjoaa tilaisuuden käyttää ylimääräinen sähkö vedyn valmistukseen elektrolyysillä. Tehtaille kuljetetaan säännöllisesti biomassaa ja tehtailta lähtevät jätevedet sisältävät orgaanisia aineita. Tämä luo edellytykset tuottaa vetyä biomassaa raaka-aineenaan käytävillä menetelmillä, kuten pyrolyysillä, kaasuunnuttamisella ja mikrobeilla.

Selluloosapohjaiset raaka-aineet tarvitsevat esikäsittelyä vedyn tuotantoa varten. Raaka-aineen mekaanisella, kemiallisella ja biologisella käsittelyllä vaikutetaan hiukkaskokoon, kosteuteen, sekä rikotaan pitkäketjuisista yhdisteistä yksinkertaisempia yhdisteitä. Esikäsittelyn seurauksena raaka-aineet ovat mikrobeille tehokkaammin käytettävissä ja tasalaatuinen raaka-aine on helpommin

ohjattavissa pyrolyysissä ja kaasuunnuttamisessa. (Balachandar ym. 2013; Bizkarra ym. 2017; Hal-  
lenbeck 2013.)

Vedyn valmistaminen tarjoaa sellutehtaan tuotannolle etuja. Tehtaan normaalin tuotannon häiri-  
öissä sellun syöttöä voidaan siirtää vedyn valmistukseen ja luoda lisäaikaa tuotannon palautta-  
miseksi. Massatornit saavat enemmän puskuria ajallisesti. Tämän puolestaan luo mahdollisuuden  
pientää sellukoneiden alasajojen ja ratakatkojen määrää. Samalla tehtaan tuotanto monipuolis-  
tuisi ja vedylle löytyisi käyttöä valmistuspaikassakin, esimerkiksi trukkien polttoaineeksi. Vedyn  
tuotantoon vaadittavan infrastruktuurin sovittaminen osaksi sellun tuotantoa ja toiminnan kannat-  
tavuus ovat kuitenkin vielä epäselviä. Vetyteknologiassa on vielä paljon kehittämisen tarvetta,  
mutta toisaalta selluteollisuudessa sitä voisi päästä kehittämään.

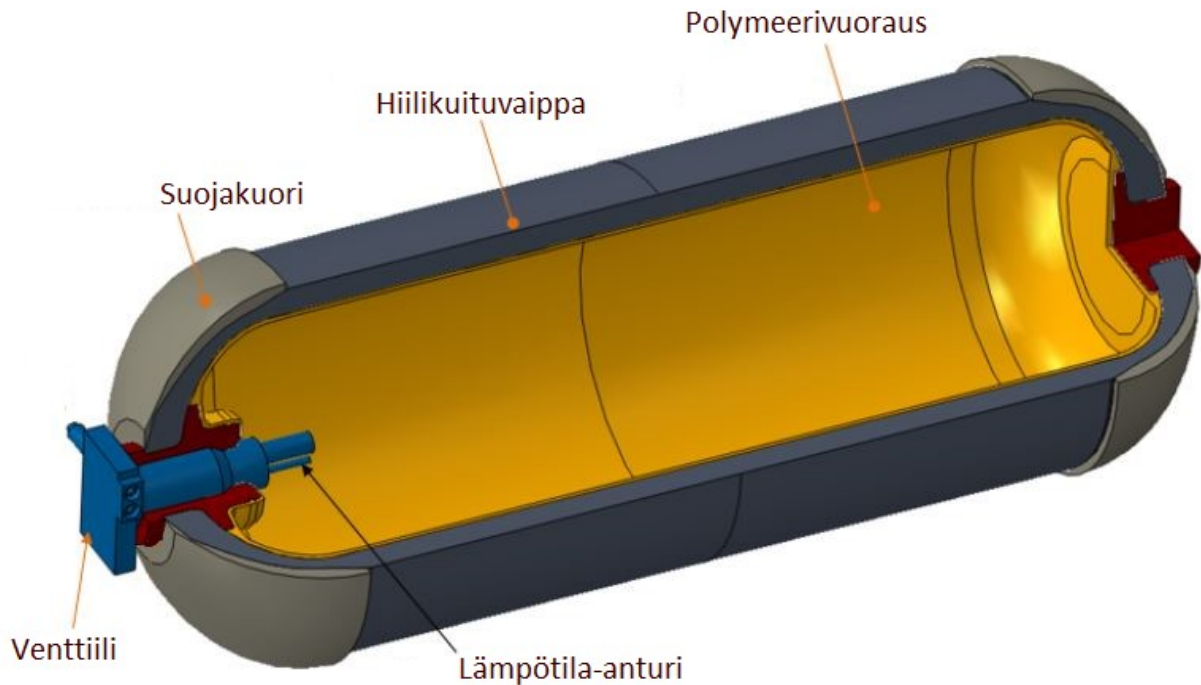
## **5 Vedyn varastointi ja kuljetus**

### **5.1 Vetykaasun varastointi**

Vedyn yleisin varastointitapa on paineistaa se kaasuna kompressorilla säiliöön. Vedyn alhaisesta  
tiheydestä johtuen varastointipaineet ovat suuria, noin 10–70 MPa. Säiliöt voidaan varastoida  
maan pinnalle tai maan alle. Maanpäälliset säiliöt ovat alttiita säälle, fyysisille vaurioille ja vievät  
tilaa. Maanalaiset säiliöt ovat vaikeampia tarkastaa ja alttiita korroosiolle, mutta maaperällä on  
eristävä ja suojaava vaikutus. Säiliöiden on oltava tilavuudeltaan isoja, jotta ne voivat kompen-  
soida vedyn alhaisen tiheyden. Alhaisella varastointipaineella kompressorin kuormitus on pie-  
nempi verrattuna korkeaan varastointipaineeseen, mutta säiliön sisältämän vedyn määrä on sen  
seurauksena vähäisempi. Korkeapaineisella säiliöllä on puolestaan valmistuksen kannalta tiukem-  
mat vaatimukset kestävyys suhteen ja kompressorityö kasvaa, mutta samalla kasvatetaan va-  
rastoitavan vedyn määrää. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 903; Gnakas & Khzouz 2018, 5–7;  
Zhang, Li, J., Li, Y. & Zhao 2014, 75–76.)

Säiliöiden rakennusmateriaalina olevat metallit haurastuvat vedylle altistumisesta ajan kuluessa,  
joten niiden sisäpinnat ovat vuorattava. Haurastuminen aiheutuu vedyn adsorptiosta metalliin,  
minkä jälkeen se diffusoituu metallin rakenteeseen muodostaen kuplia. Vetykuplien aiheuttama  
paine metallin rakenteeseen heikentää sen lujuutta. Tästä johtuen kuviossa 10 esitetyn säiliön si-  
sin kerros koostuu polymeeristä, joka vahvistetaan hiilikuituvaipalla. Näiden kerrosten ympärille

rakennetaan vielä vahvistetut suojakuoret. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 904; Gnakas & Khzouz 2018, 5; Hydrogen Embrittlement of Steel 2021; Zhang ym. 2014, 80–81.)



Kuvio 10. Vetykaasun varastosäiliö (Physical Hydrogen Storage n.d., muokattu)

Lämpötila vaikuttaa vedyn tiheyteen. Tiheys kasvaa lämpötilan laskiessa ja laskee lämpötilan noustessa. Varastoinnin kannalta alhaiset lämpötilat mahdollistavat tehokkaamman säiliön tilavuuden käytön, mutta jäähdyttäminen monimutkaistaa laitteistoa ja aiheuttaa lisäkustannuksia. Vedyn vapauttaminen säiliöstä synnyttää suuren paineen laskun, jonka seurauksena kompressorin työ määrä kasvaa. Kompressorin kuormitusta voidaan keventää jakamalla vedyn puristustyö vaiheisiin. Kaksivaiheinen kompressio käyttää noin puolet vähemmän energiaa kuin yksivaiheinen kompressio, mutta kolmivaiheisen kompression ylittäminen ei tarjoa enää merkittävää hyötyä. Vedyn paineen ja tiheyden suhde ei ole lineaarinen, joten paineen kasvaessa tiheys ei kasva yhtä tehokkaasti. 70 Mpa:n paineessa vedyn tiheys on noin  $42 \text{ kg/m}^3$ . (Andersson & Grönkvist 2019, 11 903–11 904; Gnakas & Khzouz 2018, 5; Storing Hydrogen 2021; Zhang ym. 2014, 81–84.)

## 5.2 Nestevedyn varastointi

Vedyn varastointi nesteenä kasvattaa sen tiheyttä huomattavasti: noin 100 kPa:n paineessa vedyn tiheys on  $70 \text{ kg/m}^3$ . Haasteena on vedyn tiivistyminen, mikä johtuu sen alhaisesta kiehumispisteestä ja siitä, että vedyn kuristaminen ei jäähdytä sitä yli  $-65,18 \text{ °C}$ :n lämpötilassa. Vedyn tiivistyminen vaatii Joule-Thomson-ilmion (JT) hyödyntämistä. Kaasu jäähtyy tai lämpenee, kun se levittäytyy pienestä reiästä matalapaineiseen ympäristöön. Järjestelmän entalpia pysyy vakiona ja jäähdytys tapahtuu työstä, joka kohdistuu kaasumolekyylien välisiin vetovoimiin, kun ne vapautuvat matalapaineiseen tilaan. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 904; Gnakas & Khzouz 2018, 5–6; Zhang ym. 2014, 84–85.)

Joule-Thomson-kerroin (Zhang ym. 2014, 85):

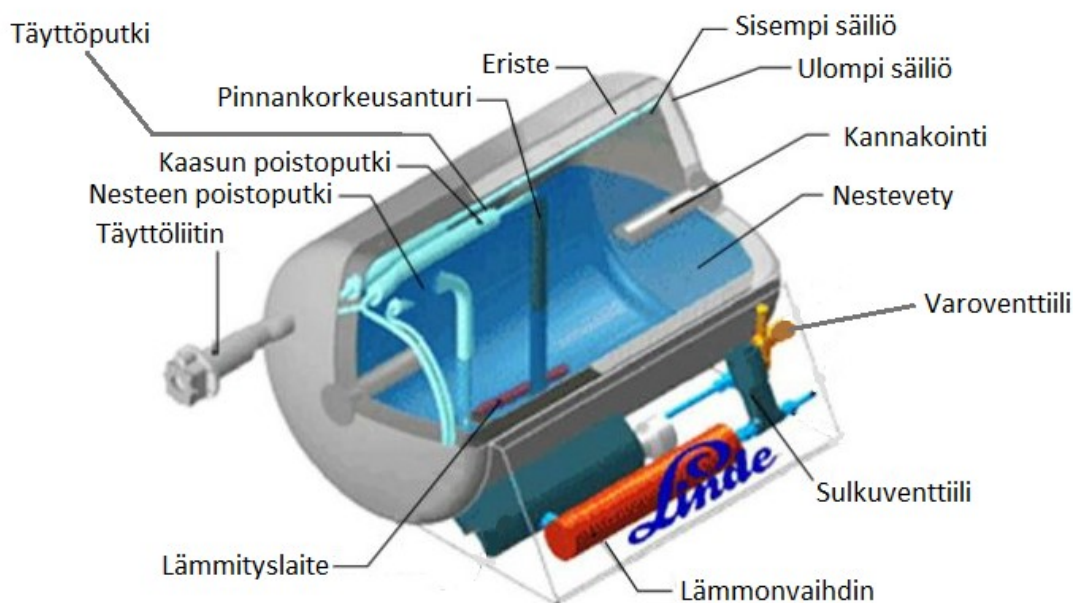
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

*T = lämpötila, P = paine ja H = entalpia*

Kertoimen ollessa positiivinen kaasu jäähtyy, ja kertoimen ollessa negatiivinen kaasu lämpenee. Vedyn tiivistymiseksi on siis tuotettava paineen ja lämpötilan yhdistelmä, jolla JT-kerroin saa positiivisen arvon. (Zhang ym. 2014, 85.)

Vedyn tiivistäminen kaasusta nesteeksi alkaa puristamisesta isotermissillä kompressoreilla, joissa se sekoittuu edellisen kierron tiivistymättömään kaasuun. Kompressorien jälkeen kaasu johdetaan lämmönvaihtimien läpi, joissa kaasun lämpöenergia siirtyy nestemäiseen tyypeen ja edellisen kierron tiivistymättömiin kaasuihin. Järjestelmästä riippuen lämmönvaihtimien välissä osa kaasusta voidaan johtaa laajennusputken kautta. Kaasun laajentuminen on isentroopinen ja viilentää kaasua. Laajennusputken kautta kulkenut kaasu johdetaan paluupuolen lämmönvaihtimille. Tiivistyvä kaasu johdetaan jäljellä olevien lämmönvaihtimien kautta kuristusventtiilille, jossa kaasun olosuhteet ovat JT-kertoimella positiivisia. Adiabaattisen laajenemisen seurauksena tulee kyläinen kaasun ja nesteen seos. Neste jää säiliöön ja tiivistymätön kaasu johdetaan paluulinjaa pitkin lämmönvaihtimien kautta uuteen kiertoon. (Zhang ym. 2014, 85–88.)

Nestemäisen vedyn varastointiin vaaditaan kuvion 11 kaltaisia kylmäteknisiä säiliöitä. Lämpöenergian siirtyminen säiliöön on minimoitava, jotta vedyn haihtuminen olisi vähäistä. Haihtuminen aiheuttaa menetyksiä saatavan nestemäisen vedyn määrässä ja sen tiivistymiseen käytetyissä resursseissa. Säiliössä haihtuva vety kasvattaa painetta, joka on purettava pois. Paine säiliössä on tavallisesti alle 5 MPa. Haihtunut vety voidaan syöttää takaisin jäähdytyskiertoon, sillä se on lähellä tiivistymislämpötilaa, tai sitten hyödyntää kaasuna muihin tarkoituksiin. Säiliöt ovat muodoltaan pyöreitä lämmönsiirtopinta-alan vähentämiseksi. Rakenteeltaan säiliöt ovat kaksiseinäisiä ja metallista valmistettuja. Sisempi säiliö on kannakoitu ulkoiseen säiliöön kiinni ja niiden välissä olevaan tilaan valmistetaan tyhjiö. Tyhjiön lisäksi säiliöiden väliin asennetaan monikerroksisia eristeitä, kuten polymeerilevyjä, alumiinikalvoja ja lasikuitua. Prosessina vedyn tiivistäminen on kuitenkin kallista ja energiaintensiivistä erityisesti kylmäteknisyyden vuoksi. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 904; Zhang ym. 2014, 87–90.)



Kuvio 11. Nestevedyn varastosäiliö (Zhang ym. 2014, 89, muokattu)

### 5.3 Adsorptio

Adsorptiossa vetymolekyyliä varastoidaan Van der Waalsin voimalla eli dispersiovoimalla materiaaliin, jolla on suuri pinta-ala. Varastoitavan vedyn tiheyttä saadaan kasvatettua korotetulla paineella (10–100 Mpa) ja matalalla lämpötilalla (–196 °C), joka on kylmäaineena käytettävän tyypin kiehumispiste. Dispersiovoimat ovat heikkoja molekyylien välisiä voimia ja vaativat hyvin läheistä etäisyyttä vedyltä ja adsorptiomateriaalilta toimiakseen, joten lämpötilan ja paineen säätäminen on varastoinnin tehokkuuden kannalta tärkeää. Liiallinen paineen kasvatus ja lämpötilan laskeminen ei ole kuitenkaan kannattavaa, koska muuten adsorptiomateriaali veisi tilaa paineistetulta vetykaasulta tai nestemäiseltä vedyltä. Adsorptiomateriaalina käytetään metalliorganisia rakenteita sekä huokoisia hiili- ja polymeeripohjaisia aineita. Esimerkiksi hiilipohjaiset materiaalit ovat edullisia, kemiallisesti vakaita ja niitä pystytään valmistamaan kestävästi. Ne ovat myös kevyitä ja pinta-alaltaan suuria. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 904–11 905; Sdanghi, Maranzana, Celzard & Fierro 2018, 264; Zhang ym. 2014, 121–122.)

Adsorptiomateriaalin huokoisuudella on vaikutusta varastoitavan vedyn tiheyteen. Suuri määrä kapeita huokosia kasvattaa adsorptiota, sillä molekyylit ovat lähempänä materiaalia, minkä seurauksena dispersiovoimat tulevat huokosen molemmista pinnoista. Tämä pidättää vetyä voimakkaammin ja kasvattaa samalla varastoitavan kaasun tiheyttä. Vedyn varastointia voidaan tehostaa metalleilla, epämetalleilla ja nanohiukkasilla, jotka toimivat katalyytteinä siirtäen vetyä adsorptiomateriaalin pinnalle. Adsorptio on eksotermistä, joten syntyvän lämpöenergian poisjohtaminen ympäristöstä siirtyvän lämmön lisäksi luo haasteita. Vedyn irrottaminen desorptiolla puolestaan vaatii energiaa. Tästä aiheutuva lämpötilan vaihtelu kuormittaa vedyn varastointia. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 904–11 905; Sdanghi ym. 2018, 265–266; Zhang ym. 2014, 123–126.)

### 5.4 Metallihydrit

Metallihydrideissä vety on varastoitu kemiallisesti metalliin. Sidosten voimakkuus kasvattaa vedyn tiheyttä, mutta vaatii myös enemmän energiaa vedyn irrottamiseen metallihydridistä. Metallin pinnassa oleva oksidi- tai vesikerros on rikottava vedyn sitoutumiseksi. Kerros rikotetaan lämpöenergialla ja hydrausta tehostetaan käyttämällä korkeaa painetta. Vedyn irrotus suoritetaan hydrolyysillä, eli hajottamalla aine osatekijöiksi vedellä, tai termolyyysillä. Hydrausta ja dehydrausta toistetaan metallihydridin aktivoimiseksi, jonka tarkoituksena on tehdä reaktiosta vakaa. Vedyn

sitoutuminen metalliin tapahtuu aluksi adsorptiolla. Tämän jälkeen paineen, lämpötilan ja katalyytin vaikutuksesta vetymolekyylit hajoaa siirtäen elektronin metalliin. Seuraavaksi vetyatomit siirtyvät metallin pinnan alle ja muodostavat metallihydridin. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 905; Zhang ym. 2014, 95–97, 99–100, 108.)

Prosessia hidastaa vedyn muodostama kerros metallin pintaan sen diffuusiossa. Vety leviää tästä syystä nopeammin metalliin kuin metallihydridiin. Pienentämällä metallin hiukkaskokoa vedyllä on lyhyempi matka tunkeutua metallin rakenteeseen ja sieltä pois. Pienemmälle hiukkaselle muodostuu vähemmän vedyn diffuusiokeskittymiä, joten vedyn muodostama kerros ei leviä yhtä nopeasti kuin suuremmalla hiukkasella. Vety pääsee siis siirtymään metallissa tehokkaammin. (Zhang ym. 2014, 97, 109.)

Metallihydridien hydraus ja dehydraus aiheuttaa materiaalille sisäistä ja ulkoista hajoamista. Fyysiset ja kemialliset rakenteen muutokset johtuvat altistumisesta korkeille lämpötiloille ja paineille. Nämä olosuhteet ja vedyn liike hajottavat hydridiä lämmölle vakaammiksi tuotteiksi ja mahdollistaa rakenteen epämuodostumien syntymisen. Metallihydridit hajoavat pieneksi jauheeksi hydrauskierrosta aiheutuvan tilavuuden muutoksen takia, mikä rajoittaa lämmönsiirtoa ja kaasujen liikettä säiliössä. Jauhe lisää vedyn epäpuhtautta sekä edistää säiliön kulumista. Metallihydridin ulkoinen hajoaminen johtuu kaasun epäpuhtauksista, kuten hapesta, hiilivedyistä ja hiilidioksidista. Epäpuhtaudet rajoittavat vedyn adsorptiota ja desorptiota. Puhdistus suoritetaan lämpökäsitellyllä ja puhtaalla vedyllä. Metallihydridin sisäinen hajoaminen on irreversiibeliä eli palautumatonta ja sen seurauksena vedyn varastokyky laskee. (Zhang ym. 2014, 100.)

Metallihydridit jaetaan alkuainehydrideihin, kompleksihydrideihin ja metalliseoshydrideihin. Alkuainehydridit koostuvat metallista ja vedystä. Alkuainehydrideista esimerkiksi alumiinihydridi ( $\text{AlH}_3$ ) ja magnesiumhydridi ( $\text{MgH}_2$ ) soveltuvat vedyn varastointiin. Kompleksihydrideissä vety on osa anionia, joka on sitoutunut metalliseen kationiin eli positiivisesti varautuneeseen ioniin. Kompleksihydridien rakenne koostuu jaksollisen järjestelmän ensimmäisen tai toisen ryhmän alkuaineesta, boronista, tyypeistä tai alumiinista, joiden perusteella ne jakautuvat borohydrideihin ( $\text{BH}_4^-$ ), alanaatteihin ( $\text{AlH}_4^-$ ) ja amideihin ( $\text{NH}_2^-$ ), sekä vedystä. Metalliseoshydridit rakentuvat vetyä sitovista metalleista. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 903, 11 906; Zhang ym. 2014, 100–102.)

### 5.4.1 Alkuainehydrit

Alumiinihydridissä vedyn teoreettinen osuus massasta voi olla 10,1 prosenttia ja se on suhteellisen heikosti sidottua (7 kJ/mol), minkä seurauksena vety irtoaa jo 100 °C:n lämpötilassa. Reaktio on kuitenkin käytännössä palautumaton, ellei alumiinia altisteta vedylle erittäin suurella paineella. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 906.)

Alumiinin vedyn varastokyky on uusittava termokemiallisesti tai sähkökemiallisesti. Sähkökemiallisen menetelmän kehittämättömyyden vuoksi termokemiallinen menetelmä on käytetympi. Termokemiallisessa alumiinin elvytyksessä alumiini reagoi vedyn ja tertiäärisen amiinin kanssa titaanin toimiessa katalyyttinä. Tästä reaktiosta syntyy alumiinihydridin tertiäärisen amiinin lopputuote, joka on liian vakaa vedyn varastointiin ja hajotessaan dehydraa alumiinihydridin. Vakaa amiinista tehdään epävakaa transaminaatiolla, jonka jälkeen se hajotetaan matalassa paineessa tuottaen alumiinihydridiä. Prosessin lämpötilojen ollessa matalia energiaa kuluu alhaisen paineen tuottaviin pumppuihin. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 905–11 906; Zhang ym. 2014, 100.)

Magnesiumhydridissä teoreettinen vedyn osuus massasta on 7,6 prosenttia. Magnesiumin ja vedyn välinen sidos on vahva (75 kJ/mol), ja tämän seurauksena vedyn irrottaminen magnesiumista vaatii yli 300 °C:n lämpötilaa. Vedyn reaktionopeus magnesiumin kanssa on hidas. Vety hajoaa hitaasti molekyylinä magnesiumin pintaan ja myös diffusoituu hitaasti irrotessaan. Reaktionopeuden kehittämiseksi lämmönjohtavuutta on parannettu metallien lisäyksellä ja hiukkaskokoa on pienennetty jauhattamalla magnesiumhydridiä. Magnesiumhydridi on vedyn pitkäaikaiseen varastointiin vakaa aine ja sen käytännöllisyyttä lisää magnesiumin edullisuus ja saatavuus. Rajoittavana tekijänä on hydraukseen ja dehydraukseen tarvittava korkea lämpötila. Puristetuilla magnesiumhydridipelleteillä voidaan saavuttaa vedylle jopa 86 kg/m<sup>3</sup> tiheys. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 905; Shahi 2018; 243–244; Shao, Xie, Li, J., Li, B., Liu & Li, X. 2018, 91; Zhang ym. 2014, 100.)

### 5.4.2 Kompleksihydrit

Borohydrideistä litiumborohydridillä (LiBH<sub>4</sub>) vedyn teoreettinen osuus massasta on 18,5 prosenttia, joka on suurin vedyn massaosuus kompleksihydrideistä. Vety on vahvasti sidottu (75 kJ/mol) ja

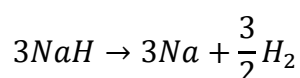
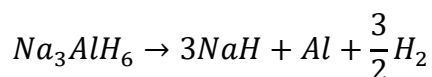
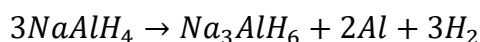


vaatii 300–600 °C:n lämpötilaa vedyn irrottamiseen. Dehydruuksessa syntyy alkuainehydridejä, kuten litiumhydridi (LiH), jotka vähentävät varastokykyä. Näistä tekijöistä johtuen litiumborohydridin suora käyttö vedyn varastointiin ei ole käytännöllistä. Potentiaalisina borohydridien hyödyntämismenetelminä ovat hydrolyysi sekä sekoittaminen muihin metallihydrideihin, minkä seurauksena muodostuu hydridikomposiitteja. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 907; Shahi 2018, 237.)

Hydrolyysissä borohydridi sekoitetaan alkaliseen liuokseen, joka johdetaan katalyyttiseen reaktoriin vedyn irrottamiseksi. Liuos koostuu massaosuuksiltaan natriumborohydridistä (20 %), natriumhydroksidista (10 %) ja vedestä (70 %). Natriumborohydridin konsentraatio liuoksessa on pidettävä matalana, jotta siitä syntyvät reaktiotuotteiden saostumat eivät peitä koboltti- tai rubidiumohjaisia katalyyttejä. Reaktiotuotteena syntyneet booriyhdisteet ovat myös hyvin vakaita ja tekevät borohydridin palauttamisesta hankalaa. Vaihtoehtona energiaa vaativiin natriumborohydridin palauttamismenetelmiin on ollut reaktiotuotteiden jauhatus magnesiumhydridin tai magnesiumin kanssa, mutta tuloksia ei ole riittävästi. Hydrolyysin etuna on yksinkertainen vedyn vapautuminen, huoneenlämmössä saavutettava hyvä reaktionopeus ja eksotermisyys. Prosessi on mahdollista käynnistää ilman suurempia toimenpiteitä. Vedyn tiheys liuoksessa on 42,3 kg/m<sup>3</sup> ja sen osuus massasta on 4,2 prosenttia. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 907.)

Hydridikomposiiteista tutkituin on sekoitus litiumborohydridiä ja magnesiumhydridiä. Hydridien sekoittaminen toisiinsa muuttaa dehydruuksen lopputuotteita hyödyllisesti. Vakaiden alkuainehydridien muodostumisen sijasta litiumborohydridin ja magnesiumhydridin dehydruuksesta saadaan magnesiumdiboridia (MgB<sub>2</sub>) ja litiumhydridiä. Reaktiosta tulee eksoterminen, mikä laskee endotermisen vedyn irrottamisen energiantarvetta (-29 kJ/mol). Katalyyteilla, kuten niobiumpentoksidilla (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ja titaanitrikloridilla (TiCl<sub>3</sub>), säilytetään vedyn varastokyky reaktioiden nopeuttamisen lisäksi. Magnesiumdiboridi ja litiumhydridi pystytään hydramaan takaisin magnesiumhydridiksi ja litiumborohydridiksi 350–400 °C:n lämpötilassa ja 5 MPa:n paineessa. Hydridikomposiiteista puristetuilla pelleteillä tiheys on 68 kg/m<sup>3</sup> ja katalyyteistä riippuen reversiibelin eli palautuvan varastoitavan vedyn osuus massasta on 7–9,1 prosenttia. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 907.)

Alanaateista käytetyin on natriumalumiinihydridi ( $\text{NaAlH}_4$ ) ja sitä on jo hyödynnetty vedyn varastoinnissa (Andersson & Grönkvist 2019, 11 906; Zhang ym. 2014). Natriumalumiinihydridin dehydraus koostuu kolmesta reaktiosta, joista ensimmäinen tapahtuu 170–230 °C:n lämpötilassa, toinen 230–260 °C:n lämpötilassa ja kolmas yli 400 °C:n lämpötilassa.



(Shahi 2018, 239.)

Reaktioista kolmas ei ole vedyn varastoinnissa kannattavaa johtuen natriumhydridin dehydruuksen vaatimasta lämpöenergian määrästä. Reaktiot ovat palautumattomia ja reaktionopeudeltaan hitaita ilman katalyyttia. Titaanipohjaisella katalyytilla, esimerkiksi titaanitrikloridilla, reaktioista saadaan reversiibeilejä sekä pystytään hydraamaan dehydruuksen reaktiotuotteita, kuten natriumhydridiä ( $\text{NaH}$ ) ja alumiinia korkeissa paineissa (10 MPa). Muita sopivia katalyytteja ovat skandiumia ja ceriumia sisältävät aineet. Titaanin avulla hydraus tapahtuu 170 °C:n lämpötilassa ja vedyn desorptio 120 °C:n lämpötilassa. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 907; Shahi 2018, 239–240; Zhang ym. 2014, 102.)

Vedyn varastointiin on järkevää käyttää vain toista reaktiota, vaikka sen dehydruuksen entalpia onkin korkeampi (47 kJ/mol) verrattuna ensimmäiseen (37 kJ/mol). Toisella reaktiolla on myös alhaisempi palautuva vedyn varastokyky, mutta sen hydruukseen tarvittava paine on noin neljäsosa natriumalumiinihydridin vaatimasta paineesta. Kompressiotyön määrä laskee ja säiliö yksinkertaistuu. Toisaalta trinatriumheksahydroaluminaattilla ( $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ ) saavutettava vedyn tiheys on 11,1 kg/m<sup>3</sup> ja vedyn osuus massasta on 1,8 prosenttia. Titaanivahvistetulla natriumalumiinihydridillä vedyn osuus massasta on puolestaan 3,5–4 prosenttia ja tiheys on noin 54 kg/m<sup>3</sup>. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 907; Shahi 2018, 239–240.)

Amidit rakentuvat alkuainehydridistä ja metalliamidista, jonka metalli on useimmiten natrium, litium tai magnesium. Toimivin yhdistelmä koostuu litiumamidista ( $\text{LiNH}_2$ ) ja magnesiumhydridistä. Hydrauksen ja dehydrauksen lämpötilaa lasketaan lisäämällä borohydridejä, alkalimetallihydridejä ja alkalimetallihydroksideja reaktioon. Hydraus suoritetaan  $150\text{ }^\circ\text{C}$ :n ja  $0,1\text{ MPa}$ :n paineessa, kun taas dehydraus suoritetaan  $150\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa ja  $7\text{ MPa}$ :n paineessa. Ilman alkuainehydridiä termolyysissä vapautuisi vedyn sijasta ammoniakkia, joka laskisi palautuvan varastokyvyn määrää materiaalimenetyksenä. Amidiyhdisteissä vedyn osuus massasta on  $4,5\text{--}5,2$  prosenttia. Litiumamidi- ja magnesiumhydridipelleteillä saavutettava tiheys on  $54\text{ kg/m}^3$ . (Andersson & Grönkvist 2019, 11 907–11 908.)

### 5.4.3 Metalliseoshydritit

Metalliseoshydritit rakentuvat alkalimetallista tai maa-alkalimetallista, joka sitoo vetyä vahvasti, ja siirtymämetallista, joka sitoo vetyä heikommin. Yhdisteenä metalliseoshydritit muodostavat vakaudeltaan keskitason rakenteen vedyn varastointiin. Vedyn osuus metalliseoshydridin massasta on kuitenkin pieni, useimmiten alle  $2$  prosenttia, ja raaka-aineet ovat kalliita valmistuskustannuksien lisäksi. Hydrauksen ja dehydrauksen entalpiat ovat suhteellisen alhaisia ( $15,7\text{ kJ/mol}$  ja  $15,1\text{ kJ/mol}$ ), kuten myös reaktioissa käytettävä paine. Metalliseoshydrideillä on pitkäaikainen vedyn varastokyky ja vakaus.  $1\text{ }300$  syklin aikana vedyn sitomiskapasiteetti laskee noin  $5$  prosenttia. Metalliseoshydrideillä saavutettava vedyn tiheys on  $65\text{ kg/m}^3$ . (Andersson & Grönkvist 2019, 11 906; Zhang ym. 2014, 100–101.)

## 5.5 Kemialliset hydritit

Kemialliset hydritit koostuvat kevyistä alkuaineista ja niissä oleva vety on sidottu kemiallisesti. Useat kemialliset hydritit ovat tavallisesti käytettäviä kemikaaleja, kuten ammoniakkia ( $\text{NH}_3$ ) ja metanolia ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Tavallisuuden lisäksi etuina ovat myös olemassa oleva infrastruktuuri ja kokemus niiden käsittelystä. Nämä aineet ovat normaaleissa olosuhteissa nesteinä, mikä tekee niiden käsittelystä yksinkertaista sekä parantaa massan ja lämpöenergian siirtymistä hydrauksessa ja dehydrauksessa. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 908.)

Ammoniakkia valmistetaan vedyllä ja typellä käyttäen Haber-Bosch-menetelmää. Ammoniakin syntetisointireaktio on eksotermiäinen, mutta tarvitsee  $300\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilaa ja korkeaa painetta

(20–40 MPa) typen kolmoissidoksen hajottamiseksi. Suuressa tuotannossa kompressiotyön energiatarpeet saadaan tasattua reaktion eksotermisuudella tuottamalla höyryä. Dehydraus on puolestaan haasteellisempi prosessi. Ammoniakin spontaania hajoamista tapahtuu 200 °C:n lämpötilassa, mutta täydellinen konversio tapahtuu yli 900 °C:n lämpötilassa. Katalyyteillä saadaan alennettua termolyysin lämpötilaa huomattavasti. Aktiivisimmat katalyytit, kuten ruteniumiin perustuvat, ovat liian kalliita. Tästä syystä käytetään vähemmän aktiivisia katalyyttejä, kuten koboltti- ja nikkelipohjaisia katalyyttejä. Edullisina katalyytteinä toimivat myös imidit ja metalliamidit, mutta ne vaativat yli 500 °C:n lämpötilan, eikä niitä ole tutkittu tarpeeksi. Korkeat lämpötilat vaativat paljon energiaa ja asettavat tarkat vaatimukset rakennusmateriaaleille. Nämä seikat kasvattavat kustannuksia. Vedyn massan osuus ammoniakissa on 17,7 prosenttia ja 1 MPa:n paineessa vedyn tiheys on 123 kg/m<sup>3</sup>. Ammoniakkia varastoidaan tavallisesti 0,1 MPa:n paineessa ja –33 °C:n lämpötilassa. Ammoniakki on kuitenkin myrkyllistä, mikä luonnollisesti vaikeuttaa sen käyttöä, mutta sitä voidaan varastoida kiinteänä aineena yhdistämällä se esimerkiksi borohydridien kanssa. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 908–11 909; Jain, Ichikawa & Agarwal 2018, 62–63, 69, 71; OVA-ohje: Ammoniakki 2017.)

Metanolia valmistetaan hydraamalla hiilidioksidia 220–280 °C:n ja 1–8 MPa:n paineessa katalyyttisesti. Eksotermisessä reaktiossa syntyy metanolia ja vettä. Vettä ei tarvitse erottaa metanolista varastointia varten, sillä metanolin dehydraus tapahtuu höyryreformoinnilla, osittaisella hapettumisella tai termolyysillä. Höyryreformointi on näistä vaihtoehdoista tehokkain, sillä se tuottaa kolme moolia vetyä yhtä moolia metanolia kohden. Tämä johtuu reformoinnissa käytettävästä vedestä, joka tuo yhden moolin vetyä lisää reaktioon. Dehydrauksessa syntyvä hiilidioksidi voidaan kierrättää uudestaan absorboimalla se amiiniliuokseen. Metanolista vedyn massan osuus on 12,5 prosenttia ja siinä olevan vedyn tiheys on 99 kg/m<sup>3</sup>. Koska metanoli on myrkyllistä ja palavaa, se vaatii huolellista käsittelyä. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 908; OVA-ohje: Metanoli 2017.)

## 5.6 Orgaaniset kantajanesteet

Orgaaniset kantajanesteet pysyvät nestemäisessä olomuodossa dehydrattuina ja hydrattuina, mutta ne voivat olla reaktioiden aikana kaasuna. Vedyn varastoinnin suhteen orgaaniset kantajanesteet ovat reversiibelejä, mikä saavutetaan tekemällä hiilten välisistä sidoksista tyydyttyneitä ja tyydyttymättömiä. Kantajanesteiden käytännöllisyys vedyn varastoinnissa riippuu sidosten pit-

käaikaisesta vakaudesta, voimakkuudesta sekä alusaineiden syntetisoinnin kustannuksista. Tutkituista kantajanesteistä ovat hydrattuna ja dehydrattuna metyyliisykloheksaani ( $C_7H_{14}$ ) ja tolueeni ( $C_7H_8$ ) sekä dibensyyliitolueeni ( $C_{20}H_{21}$ ) ja perhydro-dibensyyliitolueeni ( $C_{21}H_{32}$ ). Dehydraus on endotermistä (55–68 kJ/mol) ja jalometallikatalyyteillä avustettua. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 910; Hydrogen storage in Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) 2021.)

Lämpötilat vedyn irrottamisessa ovat orgaanisista kantajanesteistä riippuvia vaihdellen 200–350 °C:n välillä. Vetykaasu erotetaan tiivistämällä kantajaneste. Reaktio-olosuhteista aiheutuva liikaantumisen huomioidaan ajoittaisella hapettamisella käyttäen ilmaa tai vettä. Hydraus suoritetaan myös jalometallikatalyytin vaikutuksella lämpötilan ollessa 130–200 °C ja paineen ollessa 1–5 MPa. Dehydrausta ja hydrausta testataan samassa reaktorissa vaihdellen lämpötilaa ja painetta tavoitteena yksinkertaistaa prosessia. Orgaanisen kantajanesteen dehydratulla ja hydratulla muodolla on kannattavaa olla matala jäätymispiste. Matala jäätymispiste helpottaa nesteen pumppausta ja estää laitteiston tukkeutumista. Vedyn massan osuus nesteorgaanisesta alusaineesta on 5,8–6,2 prosenttia ja vedyn tiheys siinä on 47–64 kg/m<sup>3</sup>. (Andersson & Grönkvist 2019, 11 910; Hydrogen storage in Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) 2021.)

## 5.7 Vedyn kuljetus

Vedyn kuljetus tuotantopaikasta käyttöpisteeseen tapahtuu putkistolla tai kulkuneuvoilla. Putkistot on tarkoitettu siirtämään suuria määriä vetyä pitkäaikaisesti. (Hydrogen Delivery n.d.; Hydrogen Pipelines n.d.) Vetyputkiston rakentaminen on kustannuksiltaan ja työmäärältään suuri hanke, jota voidaan suoraviivaistaa hyödyntämällä maakaasuputkistoa. Ajan kuluessa maakaasuputkistojen kunto on heikentynyt ja niihin on kertynyt epäpuhtauksia, joten ne on uudistettava vedylle sopiviksi. (Barckholtz, Burgunder, Casey, Dillich, Elgowainy, Merritt, Parks, Pawel, Simnick, Soto & Sutherland 2013, 9.)

Maakaasuputkiston uudistamiseen on useita vaihtoehtoja. Ongelmana on teräsputkien ja hitsaussaumojen haurastuminen vedylle. Verkostoa voidaan tehdä kuituvahvistetusta polymeeristä, joka on pidempi elementti, joten seurauksena putkistoon tulee vähemmän saumoja. Toinen vaihtoehto on sekoittaa vetyvirtaan inhibiittoria, joka estää vedyn adsorption putkeen. Inhibiittorit, kuten hiiliimonoksidi ja rikkidioksidi, ovat kuitenkin myrkyllisiä ja tarvitsevat erillisen puhdistusvaiheen ve-

dystä erottamiseksi. Kolmas vaihtoehto on pinnoittaa putki, jolloin vety ei pääse suoraan kontaktiin teräksen kanssa. Pinnoittaminen vaatii kuitenkin putkien esiin kaivamisen. Uusi vetyputkisto on myös mahdollista sovittaa nykyisen maakaasuverkoston kanssa yhteen asentamalla vetyputki maakaasuputken sisään. Vetyputki saa maakaasuputkesta suojarakenteen, mutta tämäkin vaihtoehto edellyttää putkiston esiin kaivamista. Korkeammista paineista johtuen putkistoa on vahvistettava rakenteellisesti ja venttiilit ja tiivisteet ovat uusittava vuotojen minimoimiseksi. (Barckholtz ym. 2013, 9–10; Cerniauskas, Chavez Junco, Grube, Robinus & Stolten 2021, 4–5, 9; Gillette & Kolpa 2007, 3–4; Hydrogen Pipelines n.d.)

Kokonaan uuden vetyputkiston rakentaminen on myös vaihtoehto. Putkisto ja sen komponentit voitaisiin mitoittaa tarpeen mukaisiksi, ja rakennusmateriaalit voitaisiin valmistaa kestäväksi vetyä. Kääntöpuolena vanhan infrastruktuurin potentiaalia ei hyödynnettäisi ja kustannukset olisivat korkeat. Tekniset haasteet eivät olisi ainoita esteitä putkistolle. Rakennuslupien hankkiminen saattaisi osoittautua hankalaksi, kuten myös uuden putkiston sijoittaminen olemassa olevien rakenteiden sekaan. (Barckholtz ym. 2013, 9–10; Gillette & Kolpa 2007, 3; Hydrogen Delivery n.d.; Hydrogen Pipelines n.d.)

Vedyn siirtäminen asettaa käytettävälle laitteistolle erilaisia vaatimuksia kuin maakaasu. Maakaasun energiatiheys on noin kolminkertainen verrattuna vetyyn samassa paineessa, mutta vedyn virtausnopeus on noin kolminkertainen verrattuna maakaasuun. Maakaasuputkiston käyttäminen vedyn siirtämiseen vaatii siis tehokkaampia kompressoreita saman energiamäärän siirtämiseen. Kompressoreista yleisimmät ovat ruuvi-, mäntä ja keskipakokompressorit. Putkiston pituudesta riippuen puristusvaiheita on 3–5, minkä lisäksi painetasot vaihtelevat verkoston eri vaiheissa. Putkistossa paineet ovat 2–10 MPa ja pääteasemilla 35–70 MPa. (Barckholtz ym. 2013, 22; Gillette & Kolpa 2007, 3–6).

Rekka-, juna- ja laivaliikenteellä voidaan kuljettaa vetyä kaasuna tai nesteinä vapaammin eri sijainteihin kuin putkistolla. Kaasuna vety kuljetetaan putkimaisissa säiliöissä 18–25 MPa:n paineessa. Rekan perävaunuun saadaan lastattua 380 kg vetyä teräsrakenteisilla säiliöillä, ja uudemmilla komposiittisäiliöillä perävaunuun saadaan lastattua 560–900 kg vetyä. (Barckholtz ym. 2013, 16–18; Hydrogen Tube Trailers n.d.) Nesteenä vetyä pumpataan kylmätekniiseen säiliöön 3 000–4 000 kg. Junilla ja laivoilla pystytään kuljettamaan useampia säiliöitä kuin rekoilla. (Barckholtz ym.

2013, 16–18; Liquid Hydrogen delivery n.d.) Aineeseen sidotun vedyn kuljetus tarvitsee kuitenkin lisää tutkimus- ja kehitystyötä aineeseen sidotun vedyn valmistamisen haasteiden sekä laitteiston kokeellisuuden vuoksi. Kustannus- ja energiatehokkuus rajoittavat myös aineeseen sidotun vedyn kuljetusta. (Novel Hydrogen Carriers n.d.)

## 6 Vedyn asema nykyhetkessä ja tulevaisuudessa

### 6.1 Kemialliset prosessit

Vetyä käytetään polttoaineena ja kemiallisissa prosesseissa. Kemiallisista prosesseista tunnetuin on ammoniakkin ja lannoitteiden valmistaminen Haber-Bosch-menetelmällä. Tärkeä kemiallinen prosessi on myös raakaöljyn hydrokrakkaus. Reaktiossa suuren moolimassan hiilivetyjä rikotaan vetykaasulla katalyyttien avustuksella pienemmän moolimassan tyydyttymättömiksi hiilivedyiksi. Syntyneet hiilivedyt hydrataan tyydyttyneiksi hiilivedyiksi, kuten dieseliksi ja bensiiniksi. Krakkaukseen käytettävä vety voidaan kierrättää prosessiin uudestaan. Tavallisia katalyyttejä ovat platina, koboltti ja nikkeli. Maakaasun ja öljytuotteiden epäpuhtauksia, kuten rikkiä ja typpeä voidaan puhdistaa hydraamalla. Epäpuhtaudet muodostavat palaessaan typen oksideja ( $\text{NO}_x$ ) ja rikin oksideja ( $\text{SO}_x$ ), jotka aiheuttavat happosateita. Lisäksi epäpuhtaudet heikentävät polttoaineiden laatua. Hyrdauksen lopputuotteena muodostuu rikkivetyä ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ja ammoniakkia. (Hydrocracking is an important source of diesel and jet fuel 2013;; Zhang ym. 2014, 177–182.)

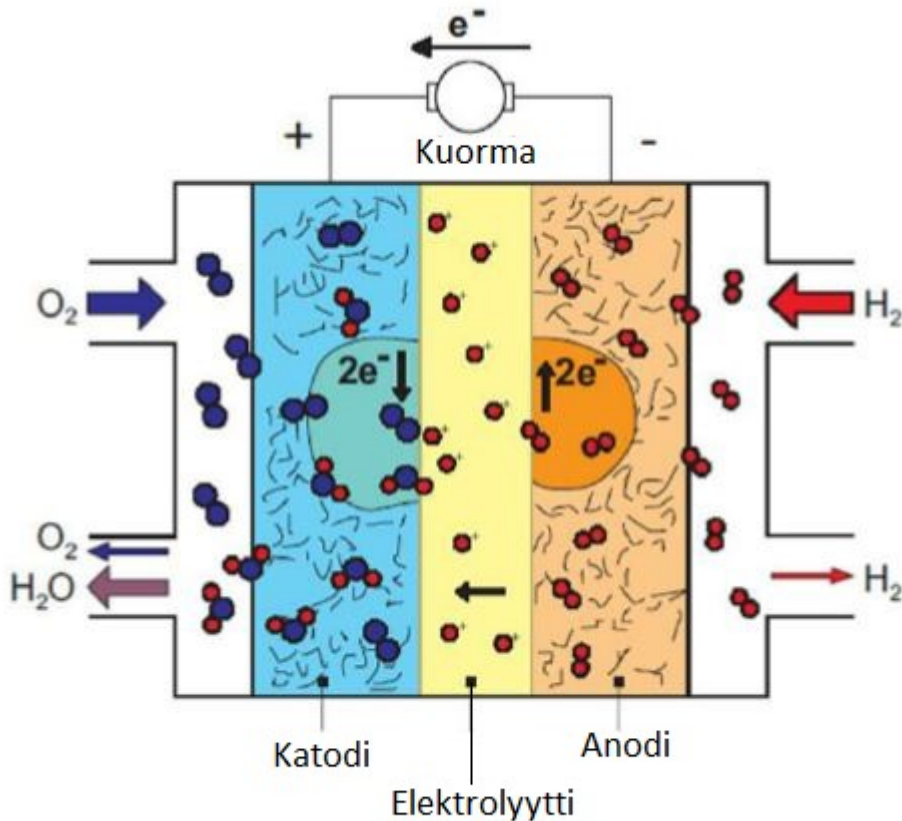
Vedyllä on käyttökohteita useilla eri teollisuuden aloilla. Sitä on käytetty laajalti hitsauskaasuna ja nostekaasuna – toki syttyvyydestä johtuen vedyn käyttö nostekaasuna on loppunut. Metallien erottamiseen malmista käytetään vetyä. Käyttö kohdistuu erityisesti volframin ja molybdeenin erottamiseen pelkistämällä niiden oksideja. Reaktiossa syntyy puhdas alkuaine ja vettä. Vaikuttavina tekijöinä reaktioissa ovat lämpötila, kosteus, lämmitysaika ja vedyn syöttö. Vety sopii myös hyvin jäähdytysaineeksi. Sillä on alhainen viskositeetti ja tiheys, hyvä lämmönjohtavuus ja korkea ominaislämpökapasiteetti. Näillä ominaisuuksilla vety käy jäähdytysaineeksi hyvin matalia lämpötiloja tarvitseville suprajohteille. Vedyllä vaikutetaan lisäksi puolijohdeiden ominaisuuksiin toimimalla epäpuhtautena, joka luovuttaa tai vastaanottaa elektronin muuttaen aineen sähkönjohtavuutta. (Hydrocracking is an important source of diesel and jet fuel 2013; Hydrogen explained 2021; Zhang ym. 2014, 182–188.)

## 6.2 Energiantuotanto

Energiantuotannossa vetyä käytetään polttokennoissa, joissa vedyn kemiallinen energia muutetaan sähköksi tuottaen samalla pieni määrä lämpöä (Fuel Cells n.d.; Zhang ym. 2014, 153). Polttokenno rakentuu kahdesta elektrodista, negatiivisesta anodista ja positiivisesta katodista, sekä elektrodit erottavasta kalvosta ja elektrolyytistä (ks. kuvio 12). Kalvon molemmilla puolilla olevat katalyyttikerrokset ovat tavallisimmin platinaa tai palladiumia. Elektrodien ja katalyyttikerroksien välissä on kaasun diffuusiokerros. Nämä kerrokset rakentuvat hiilipaperista, joka on pinnoitettu hydrofobisella aineella. Hydrofobisuus pitää paperin huokoset auki mahdollistaen reagenssien liikkeen elektrodilta toiselle. Paperiin on lisätty useasti ohut kerros suuripinta-alaista hiiltä, joka pidättää riittävän määrän vettä elektrolyytin johtavuuden säilymiseksi (Parts of a Fuel Cell n.d.; Zhang ym. 2014, 154.)

Vety hajoaa anodilla katalyytin avustuksella, ja elektronit kulkevat ulkoista piiriä pitkin katodille ja tuottavat sähkövirran samalla kun vetyionit kulkevat elektrolyytin kautta katodille. Katodilla vety reagoi elektronien ja hapen kanssa katalyytin vaikutuksella ja tuottaa vettä. Yksittäinen polttokenno tuottaa noin 0,7 voltia, joten kennoja kytketään toisiinsa halutun energian saavuttamiseksi. Tuotettu sähkö on tasavirtaa, joten invertterit ovat olennainen osa järjestelmää. Kompessoreilla saadaan kasvatettua reagoivien kaasujen painetta, mikä puolestaan kasvattaa polttokennojen tehokkuutta. (Fuel Cell Systems n.d.; Fuel Cells n.d.; Zhang ym. 2014, 154-155.)





Kuvio 12. Polttokennon toimintaperiaate (Zhang ym. 2014, 155, muokattu)

Zhang ym. (2014) tuovat esille, että vetyä käyttäviä polttokennoja on useita. Alkalipolttokennon elektrolyytinä käytettävä kaliumhydroksidi kasvattaa reaktionopeutta hapen kanssa, toimii jäähdytysaineena kennolle ja estää reaktiossa käytettävien kaasujen vuotoa. Tämä polttokenno on tehokkuudeltaan parhaimpia mutta toimii vain hyvin puhtailla kaasuilla. Käyttölämpötila alkalipolttokennossa on alle 100 °C. Kiinteäoksidipolttokennossa lämpötila on puolestaan 500–1 000 °C. Korkea lämpötila mahdollistaa useiden polttoaineiden käytön. Elektrolyytinä toimii kiinteä oksidimateriaali, joten riskiä nestemäisen elektrolyytin vuotamisesta ei ole. (Zhang ym. 2014.)

Polymeeripolttokennossa elektrolyytinä toimii polymeerinen kalvo, joka siirtää protoneja. Lämpötila kennossa on käytön aikana 60–120 °C. Polymeeripolttokennot tuottavat muita kennoja suuremman tehokkuuden, mikä johtuu kalvon hyvästä johtavuudesta ja reaktioiden erottamisesta. Kalvon johtavuus saadaan kosteuttamalla se. Kalvon kosteana pitäminen vaatii kennoon johdettavan kaasun kosteuttamista tai kastelujärjestelmän asentamista. (Zhang ym. 2014.)

Fosforihappopolttokennossa käyttölämpötila on 160–220 °C ja elektrolyytinä käytetään fosforihappoa. Fosforihappo on elektrolyytinä konsentraatioiltaan korkea, mikä tekee siitä syövyttävää, ja polttokennon tehosiheys on suhteellisen pieni. Sulakarbonaattipolttokennossa elektrolyytinä on sula alkalinen karbonaattiseos. Käyttölämpötila on 600–800 °C. Polttokennojen korkea lämpötilaa voidaan hyödyntää esimerkiksi lämmöntuotannossa. (Zhang ym. 2014.)

Polttokennot voivat tuottaa energiaa monipuolisiin käyttötarkoituksiin. Suurikokoiset polttokennot soveltuvat energiantuotantoon, varavirtalähteiksi ja kulkuneuvojen voimalähteiksi, kun taas pienemmät polttokennot voivat toimia kodinelektroniikan tai työkalujen virranlähteenä. Kiinnostus vedyn käyttöön ajoneuvoissa on kasvussa. Polttokennot ovat parhaimmillaan noin kolme kertaa tehokkaampia hyötysuhteeltaan (60 %) verrattuna bensiinillä toimiviin polttomoottoreihin ja ovat käytöltään teoriassa päästöttömiä. (Fuel Cells n.d.; Hydrogen explained 2021; Satyapal 2017.) Vety sopii polttoaineeksi myös polttomoottoreihin. Crosse (2021) toteaa vedyn sekoittuvan ja palavan hyvin, mutta se vaatii muokkauksia moottoriin, kuten kestävämpiä osia. Haittapuolena ovat palamisreaktiosta syntyvät typen oksidit. Vedyllä toimivan polttomoottorin päästöt ovat silti vähäisemmät kuin perinteisillä polttoaineilla. (Crosse 2021.) Mattilan (2021) mukaan vetyautojen käytännöllisyyttä rajoittaa kuitenkin tankkausasemien puute, erityisesti Suomessa.

Vedyn palamisreaktiota käytetään energiantuotantoon. Vety soveltuu rakettipolttoaineena toimimisen lisäksi myös kaasuturbiineihin, joilla tuotetaan sähköä ja lämpöä (Gas Turbine for Power Generation: Introduction 2021; Hydrogen explained 2021.) Kaasuturbiini toimii johtamalla kompressorilla paineistetun ilman ja polttoaineen sekoitusta turbiiniin. Sekoitus sytytetään polttokammiossa. Palamisesta syntyvä kuuma kaasu laajenee ja kulkee turbiinin akseliin kiinnitettyjen paikallaan olevien ja pyörivien lapojen kautta pyörittäen akselia. Turbiinin akseli on kiinnitetty sinne ilmaa syöttävään kompressoriin sekä generaattoriin. Turbiinista poistuvan kaasun lämpötila on jopa 600 °C, ja hyödynnettäessä lämpöenergiaa turbiinin hyötysuhde on 60 prosenttia. (Gas Turbine for Power Generation: Introduction 2021; What is a gas turbine, and how does it work 2021.)

Vedyn ominaisuudet edellyttävät muutoksia turbiiniin. Turbiinin polttojärjestelmä, polttoaineen varastointi ja syöttö on muutettava vedylle sopivaksi muiden toimenpiteiden lisäksi. Vety on hel-

pommin syttyvää kuin maakaasu, ja tämän seurauksena turbiinin kotelo ja ilmastointi on uudistettava, ettei vedyn konsentraatio pääse räjähdyspisteeseen. Vedyn polttamiseen tehtävät muutokset ovat kuitenkin sellaisia, että maakaasua polttavat turbiinit pystytään päivittämään vedylle sopiviksi. Tällä hetkellä turbiinit polttavat vedyn ja maakaasun sekoitusta, mikä kasvattaa vedyn osuutta seoksessa lähes 100 prosenttiin. (Hydrogen fueled gas turbines 2021.)

### 6.3 Vetyteknologian taloudellisuus

Vetyteknologian taloudellisuuden suurin haaste on vedyn hinnan laskeminen kilpailukyiseksi verrattuna muihin energianmuotoihin, kuten sähköön ja fossiilisiin polttoaineisiin. Tässä haasteena ovat vedyn tuotantoon, varastointiin ja käsittelyyn liittyvät useat vaiheet. Vedyn tuotantokustannukseksi fossiilisilla raaka-aineilla muodostuu 0,78–2,76 €/kg, joten se on kustannustehokkaampi vaihtoehto verrattuna uusiutuvilla menetelmillä valmistettuun vetyyn, jonka hinta on 2,59–6,48 €/kg. Fossiilisilla menetelmillä valmistetun vedyn hinta on tiukasti sidottu raaka-aineiden hintaan, minkä seurauksena alttius hinnan kasvamiselle on suuri. Hyötysuhteeltaan fossiilisten raaka-aineiden vedyn valmistusprosessit ovat parhaimpia, mutta haittapuolena ovat hiilidioksidipäästöt ja niiden käsittelyyn tarvittavat kustannuksia kasvattavat laitteistot. Hiilidioksidipäästöiltään neutraalit valmistusmenetelmät, kuten raaka-aineenaan biomassaa käyttävät prosessit, ovat houkuttelevia vaihtoehtoja. Raaka-aineen saatavuus ja edullisuus laskevat valmistuskustannuksia. Biomassan kaasuunuttaminen ja pyrolyysi ovat tehokkaita tapoja valmistaa vetyä verrattuna biologisiin menetelmiin, jotka integroituisivat paremmin osaksi jätteen käsittelyä. Biologisten vedyn valmistusprosessien tuotantoa voidaan kasvattaa suurikokoisilla reaktoreilla, mutta pinta-ala puolestaan kasvattaa kustannuksia aluksi. Pinta-alakustannukset vaikuttavat myös auringonvaloa käyttäviin prosesseihin. Elektrolyysillä valmistetun vedyn kustannuksiin vaikuttaa sähkön hinta ja tehokkuutta laskee tuotetun sähkön hyötysuhde yhdistettynä elektrolyysin omaan hyötysuhteeseen. Vedyn valmistamisen kannalta edulliset fossiiliset raaka-aineet eivät ole kestäviä ratkaisuja, joten uusiutuvia energianlähteitä hyödyntäviä vedyn valmistusprosesseja tulisi tutkia ja kehittää. (Nikolaidis & Poulikkas 2016; Satyapal 2017.)

Varastoinnin kustannukset koostuvat varastojärjestelmän valmistamisesta, toiminnan vaatimista hyödykkeistä ja ylläpidosta. Vedyn varastoivaan muotoon saattaminen kuluttaa energiaa, esimerkiksi kaasun kompressiossa, tiivistymisessä tai metallin hydruuksessa. Nesteeksi varastoitavan ve-

dyn energiankulutus on 15,2 kWh/kg ja kaasun tarvitsema energia on yli 2,21 kWh/kg. Vedyn dehydraus vaatii myös energiaa ja kun vety on sidottu muihin aineisiin, se tarvitsee useasti vielä puhdistusvaiheen ennen käyttöä. Hankalan varastoinnin lisäksi vedyn jakeluverkoston alkeellisuus rajoittaa sen kilpailukykyä verrattuna sähkön ja fossiilisten polttoaineiden jakeluverkostoihin. (Andersson & Grönkvist 2019; Nikolaidis & Poullikkas 2016.)

Vedyn asema ajoneuvojen polttoaineena on yleistymässä. Maakaasun ja biokaasun hinta tankkausasemilla on noin 1,5 €/kg (Maa- ja biokaasun hinnat tankkausasemilla 2021). Granströmin (2016) mukaan kaasuauton keskikulutus sadalla kilometrillä on noin 4,5 kg, joten matkan hinnaksi tulee 6,75 euroa. Bensiinin ja dieselin hinta on kasvussa ja se on noin 1,7–1,9 €/l (Tankille 2021). Bensa-auto kuluttaa noin 6 litraa sataa kilometriä kohden, joten matkan hinnaksi tulee noin 12 euroa. Sähkö siirtohintoinen maksaa noin 15–20 snt/kWh, jolloin hinta 100 kilometrin matkalta on noin 3 euroa. (Pietiläinen 2021). Vedyn hinta tankkausasemilla Saksassa on 9,5 €/kg. Vetyauto kuluttaa noin yhden kilogramman vetyä sataa kilometriä kohden. Hinnaksi matkalle tulee siis 9,5 euroa. (Vetyauto on osa tulevaisuuden liikkumista n.d.) Vety on henkilöautojen polttoaineena siis edullisempaa kuin bensiini ja diesel, mutta kalliimpaa kuin kaasu ja sähkö. Vedyllä on kuitenkin suurempi lämpöarvo verrattuna bensiinin ja dieselin lämpöarvoon, noin 43 MJ/kg, sekä maakaasun ja biokaasun lämpöarvoon 50 MJ/kg (Kysymyksiä ja vastauksia kaasuautoilusta 2021; VTT 2017).

Energiantuotanto myötäilee samankaltaista linjaa kuin ajoneuvojen polttoaineet. Nykyiset voimalaitospolttoaineet ovat edullisempia kuin vety. Sähköntuotannossa kallein polttoaine on maakaasu, hinnaltaan 30 €/MWh, ja edullisin on kivihiihi, joka maksaa noin 9 €/MWh. (SVT 2021a.) Uraanipolttoaineen hinta on puolestaan 2,2 €/MWh, joka tekisi siitä edullisimman sähköntuotannossa (Holm, Ollikainen & Kerkelä 2011). Lämmöntuotannossa edullisin polttoaine on jyrshinturve, joka maksaa noin 18 €/MWh, ja hinnaltaan 53 €/MWh maksava maakaasu on kallein (SVT 2021b). Vedyn hinnaksi arvioidaan 60–235 €/MWh. Valmistustavalla on vaikutusta vedyn hintaan, mutta siitä huolimatta vety on kallista verrattuna muihin polttoaineisiin. (Guinea, D. M., Martín, García-Alegre, & Guinea, D. 2010; Hydrogen Production Costs 2021, 2021.)

## 6.4 Tulevaisuus

Tulevaisuuden kannalta vetyteknologialle vaikuttaisi olevan kysyntää. Energiateollisuus kehittyä jatkuvasti kestävämpään ja ympäristöystävällisempään suuntaan. Vetyenergia korostuu erityisesti EU:n asettamien tavoitteiden toteuttamisessa. Euroopasta on tarkoitus tehdä ilmastoneutraali vuoteen 2050 mennessä noudattamalla Euroopan parlamentin vihreän kehityksen ohjelmaa. Tavoitteen saavuttaminen tarkoittaa muutoksia energiasektorilla, jossa puhtaan vedyn käyttämistä on painotettu suuresti. Vedyn valmistusmenetelmistä erityisesti elektrolyysi on suosiossa. (Euroopan parlamentti 2021c.) Vihreän kehityksen ohjelma edellyttää suuria investointeja ympäristöystävällisiin energiategnologioihin. Tarkoituksena on luoda vetyinfrastruktuuria ja kehittää siihen liittyvää teknologiaa sekä kannustaa siirtymään hiilidioksidineutraaliin suuntaan. Investoinneilla pystytään tukemaan fossiilisista polttoaineista riippuvaisia alueita ja helpottaa muutoksesta aiheutuvia vaikutuksia yrityksiin ja työntekijöihin. Varakkaimpien valtioiden olisi tarkoitus rahoittaa kehittyviä maita muutosten keskellä. (Blom 2021; Euroopan parlamentti 2021a; 2021b.)

Energiantuotannon monipuolistaminen on kannattavaa. Monipuolisuus laskee riippuvuutta tietyistä raaka-aineista ja energiantuotannon vaatimista olosuhteista, kuten sään vaikutuksesta aurinkovoimaan ja tuulivoimaan. Esimerkkinä energiantuotannon yksipuolisuudesta on Kiinan energiakriisi. Hiilamon (2021) mukaan hiiltä polttavat voimalaitokset ovat lopettaneet tuotannon hiilen hinnan noususta johtuen. Vaikuttavana tekijöinä tähän ovat koronaviruksen aiheuttamien tuotannon sulkujen raukeaminen ja maailmantalouden kasvaminen. Sähkön kysyntä on kasvanut, mutta Kiinassa sähkön hintaa säännöstellään, minkä takia voimalaitokset tekevät tappiota. Tilanteesta aiheutuvat sähkökatkot vaikuttavat hidastavasti Kiinan talouden kasvuun, ja seuraukset tuntuvat myös Kiinan kanssa kauppaa tekevissä maissa. (Hiilamo 2021.)

Suomessa vetyteknologian rooli tulee kasvamaan. Suunnitteilla on Eurooppaa yhdistävä vetyputkisto, joka ulottuisi myös Suomeen. Tämän kaltainen suuri investointi tarjoaa edellytykset uudistaa Suomen energiantuotantoa vetypohjaiseksi. Putkisto tarjoaisi mahdollisuuden viedä energiaa ulkomaille ja samalla se kasvattaisi tällä hetkellä vedyn melko mitätöntä jakelua maan sisäisesti. (Laatikainen 2021.) Keski-Euroopassa vedyn tankkauspisteitä on useita verrattuna Suomeen, jossa niitä on vasta suunnitteilla. Ilmastotavoitteiden saavuttaminen vaatii myös liikenteen päästöjen vähentämistä, ja vedystä olisi erityisesti raskaan liikenteen polttoaineeksi. Vetyä polttoaineenaan käytävä rekka on käytännöllisempi kuin sähkörekka. Sähkörekan akuston massa olisi useita tonneja,

latausajat pidempiä kuin vedyllä ja kylmät olosuhteet heikentävät akkujen toimivuutta. (Mattila 2021.) Suomessa raskas liikenne on merkittävä osa metsäteollisuutta, jossa vedylle olisi huomattavasti potentiaalia.

Meneillään oleva energiamuutos ja EU:n myönteisyys vetyteknologiaa kohtaan tulevat vaikuttamaan suuresti sen kehitykseen. Euroopan parlamentin tavoitteiden tekeminen laillisesti sitoviksi vahvistaa vedyn asemaa entisestään. (Euroopan parlamentti 2021a.) Vetyteknologian yleistyessä se tulee myös kehittymään paljon. Kustannustehokkuuden tavoittelu ajaa alalla toimivia yrityksiä kehittämään ja suoraviivaistamaan prosesseja sekä etsimään optimaalisia materiaaleja. Tämän voidaan arvella kasvattavan vedyn saatavuutta ja energiatehokkuutta tulevaisuudessa. Infrastruktuurin valmistuttua ja toimintatapojen vakiinnuttua vedyn hintakin todennäköisesti laskee ja tekee puhtaan energian käyttämisestä edullista ja turvallista. Toisaalta EU:n näkemys puhtaan vedyn tuotannosta elektrolyysillä tarkoittaa myös sähköntuotannon kasvua (Euroopan parlamentti 2021c). Laajamittainen puhtaan sähkön tuotanto tapahtuisi mahdollisesti tuuli- ja aurinkovoimaa lisäämällä, mutta nämä ovat tuotannon suhteen epävakaita. Ydinvoimalla ja biomassasta tuotettu vety olisivat kuitenkin hiilidioksidineutraaleja vaihtoehtoja vakaamman tuotannon suhteen. Toki vaikuttavana tekijänä vedyn asemaan on myös se, pidetäänkö asetetuista tavoitteista kiinni. Tarve puhtaalle energialle kuitenkin kasvaa ja vety voisi olla yksi vastaus kysyntään.

## 7 Pohdinta

Opinnäytetyön tehtävänä oli luoda katsaus vedystä: sen valmistusmenetelmistä, varastoinnista ja kuljetuksesta sekä sen asemasta nykyhetkessä ja tulevaisuudessa. Lisäksi työn tavoitteena oli selvittää, kuinka vetyä käytetään sähkön- ja energiantuotannossa, mikä on magnesiumhydridin merkitys vetyteknologiassa ja tarkastella vetyteknologian taloudellista kannattavuutta sekä vedyn tuottamisen mahdollisuutta selluteollisuudessa.

Opinnäytetyölle asetetut tavoitteet saavutettiin, ja tuloksena on katsaus vedyn käytöstä energiajärjestelmissä. Vetyteknologiasta löytyy kattavasti tietoa, sitä on tutkittu laajasti ja vetyä halutaan hyödyntää ominaisuuksiensa takia, mutta sillä ei ole toistaiseksi kovin suurta asemaa energiantuotannossa ja energianlähteenä. Tämä johtunee siitä, että aiemmin fossiiliset polttoaineet ovat olleet edullisempia ja niiden päästörajat ovat olleet varsin löyhiä. Vetyteknologiaa kohtaa vähäisesti

myös arjessa, mikä kertoo sen nykyisestä asemasta kehitteillä olevana teknologiana. Kehitys vaikuttaa kuitenkin myönteiseltä, minkä huomaa Euroopan parlamentin (2021a; 2021b; 2021c) tavoitteista sekä vetyautojen yleistymisestä. Vedyn valmistamisen suhteen erityisesti päästöttömät ja hiilidioksidineutraalit menetelmät tulevat normalisoitumaan, vaikka vedyn käsittely onkin toistaiseksi hankalaa ja vaatii enemmän kehitystyötä ennen vetyteknologian yleistymistä.

Vetyteknologian kehittymisestä johtuen osa opinnäytetyön tiedoista tulee muuttumaan ajan kuluessa. Esimerkiksi vetyteknologiassa käytettävät materiaalit voivat muuttua, kuten myös vedyn hinnat ja hyötysuhteet sekä mahdollisesti prosessit. Vallitsevassa tilanteessa tiedot ovat kuitenkin käyttökelpoisia, tulevista muutoksista huolimatta. Tiedonkeruumenetelmät rajoittuivat tiedonhakuun ja kirjallisen aineiston tutkimiseen, mikä tuotti vedystä varsin teoreettisen näkemyksen. Opinnäytetyöhön olisi ollut hyvä saada myös käytännönläheisyyttä esimerkiksi vierailamalla jossakin vetyä käsittelevässä yrityksessä, mutta koronaviruksen aiheuttamat rajoitukset estivät tämän.

Opinnäytetyön tuloksia voidaan hyödyntää opetusmateriaalien pohjana energiaa käsittelevillä kursseilla ja toimeksiantajan mahdollisille vetyteknologiaan liittyville hankkeille. Jatkossa vetyteknologian kannalta tutkimisen arvoisia olisivat raaka-aineenaan vettä käyttävät elektrolyysilaitteet ja polttokennot, joiden avulla vetyä voidaan tuottaa ja käyttää puhtaasti. Nämä ovat tällä hetkellä ajankohtaisia vetyteknologiassa ja raaka-aineiden puolesta tutkimus olisi helppoa. Lisäksi Jyväskylän ammattikorkeakoulu voisi hankkia laitteistoa, jolla näyttäisi olevan tulevaisuudessa kysyntää ja tarjota opiskelijoille käytännön kokemusta niiden parissa.

## Lähteet

Andersson J. & Grönkvist, S. 2019. Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 23, 11901–11919. Viitattu 5.10.2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919310195>.

Auto-Thermal Reforming. 2021. Artikkele Global Syngas Technologies Council -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://globalsyngas.org/syngas-technology/syngas-production/auto-thermal-reforming/>.

Autothermal Reforming (ATR) – Syngas Generation. 2021. Artikkele Air Liquide Engineering & Construction -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://www.engineering-airliquide.com/autothermal-reforming-atr-syngas-generation>.

Balachandar, G., Khanna, N. & Das, D. 2013. Biohydrogen Production from Organic Wastes by Dark Fermentation. Julkaisussa *Biohydrogen*. Toim. A. Padney, J. S. Chang, P. Hallenbeck & C. Larroche. 103–144. Burlington: Elsevier. Viitattu 25.9.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Barckholtz, T., Burgunder, A., Casey, D., Dillich, S., Elgowainy, A., Merritt, J., Parks, G., Pawel, S., Simnick, J., Soto, H. & Sutherland, E. 2013. Hydrogen Delivery Technical Team Roadmap. Etenemissuunnitelma U.S Department of Energy sivustolla. Viitattu 28.10.2021. [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f8/hdtt\\_roadmap\\_june2013.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f8/hdtt_roadmap_june2013.pdf).

Biophotolysis (direct and indirect). N.d. Artikkele CSIRO sivustolla. Viitattu 30.9.2021. <https://www.csiro.au/en/work-with-us/ip-commercialisation/hydrogen-technology-marketplace/biophotolysis-direct-and-indirect>.

Bizkarra, K., Barrio, V. L., Arias, P. L. & Cambra, J. F. 2017. Biomass Fast Pyrolysis for Hydrogen Production from Bio-Oil. Julkaisussa *Hydrogen Production Technologies*. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 307–362. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 21.9.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Blom, J. 2021. Glasgow'n ilmastoneuvotteluissa löydettiin sopu – listasimme viisi tärkeää päätöstä ja eniten kitkaa neuvotteluissa aiheuttaneet kysymykset. Uutinen Ylen sivustolla. Viitattu 16.11.2021. <https://yle.fi/uutiset/3-12187055>.

Cambridge Dictionary. 2021a. Hydroxide. Viitattu 7.12.2021. <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/hydroxide>.

Cambridge Dictionary. 2021b. Carbonate. Viitattu 7.12.2021. <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/carbonate>.



Cerniauskas, S., Chavez Junco, A. J., Grube, T. Robinus, M. & Stolten, D. 2021. Options of Natural Gas Pipeline Reassignment for Hydrogen: Cost assessment for a German Case Study. Tapaustutkimus engrXiv sivustolla. Viitattu 26.10.2021. <https://engrxiv.org/gr5t7/>.

Commercial Gasifiers. N.d. Artikkele National Energy Technology Laboratory -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/types-gasifiers>.

Crosse, J. 2021. Under the skin: Will hydrogen combustion engines become viable?. Uutinen Autocar-sivustolla. Viitattu 15.11.2021. <https://www.autocar.co.uk/car-news/technology-news/under-skin-will-hydrogen-combustion-engines-become-viable>.

Detailed Gasification Chemistry. N.d. Artikkele National Energy Laboratory -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/gasification-chemistry>.

Dharan, G., Hanania, J., Stenhouse, K. & Donev, J. 2018. Conduction band. Artikkele Energy Education -sivustolla. Viitattu 17.9.2021. [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Conduction\\_band](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Conduction_band).

Electrodes and Electrode Materials Information. 2021. Artikkele Engineering360-sivustolla. Viitattu 1.11.2021. [https://www.globalspec.com/learnmore/materials\\_chemicals\\_adhesives/electrical\\_optical\\_specialty\\_materials/electrical\\_contact\\_electrode\\_materials/electrical\\_contact\\_electrode\\_materials](https://www.globalspec.com/learnmore/materials_chemicals_adhesives/electrical_optical_specialty_materials/electrical_contact_electrode_materials/electrical_contact_electrode_materials).

Electrolysis. 2020. Artikkele Britannica-sivustolla Viitattu 9.9.2021. <https://www.britannica.com/science/electrolysis>.

Euroopan parlamentti 2021a. Euroopan vihreän kehityksen ohjelma: avain ilmastoneutraaliin EU:hun. 2021. Artikkele Euroopan parlamentin sivustolla. <https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/society/20200618STO81513/euroopan-vihrean-kehityksen-ohjelma>.

Euroopan parlamentti 2021b. EU:n tuhannen miljardin euron ilmastopaketti. 2021. Artikkele Euroopan parlamentin sivustolla. Viitattu 16.11.2021. <https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/society/20200109STO69927/eu-n-tuhannen-miljardin-euron-ilmastopaketti>.

Euroopan parlamentti 2021c. Vetyenergian hyödyt EU:lle. 2021. Artikkele Euroopan parlamentin sivustolla. Viitattu 19.11.2021. [https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2021/5/story/20210512STO04004/20210512STO04004\\_fi.pdf](https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2021/5/story/20210512STO04004/20210512STO04004_fi.pdf).

Fudge, T., Bulmer, I., Bowman, K., Pathmakanthan, S., Gambier, W., Dehcouche, Z. Al-Salem, S. M. & Constantinou, A. 2021. Microbial Electrolysis Cells for Decentralised Wastewater Treatment: The Next Steps. Water, 13,4, 445–466. Viitattu 10.9.2021. <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/4/445/htm>.

Fuel Cell Systems. N.d. Artikkele U.S Department of Energy -sivustolla. Viitattu 31.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-systems>.

Fuel Cells. N.d. Artikkele U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 31.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>.

Fuels – Higher and Lower Calorific Values. N.d. Taulukko The Engineering ToolBox -sivustolla. Viitattu 24.8.2021. [https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d\\_169.html](https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html).

Gas Turbine for Power Generation: Introduction. 2021. Artikkele Wärtsilän sivustolla. Viitattu 4.11.2021. <https://www.wartsila.com/energy/learn-more/technical-comparisons/gas-turbine-for-power-generation-introduction>.

Gasification introduction. N.d. Artikkele National Energy Technology Laboratory -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/intro-to-gasification>.

Gillette, J. L. & Kolpa, R. L. 2007. Overview of Interstate Hydrogen Pipeline Systems. Katsaus. Argonne National Laboratory. Viitattu 26.10.2021. <https://publications.anl.gov/anlpubs/2008/02/61012.pdf>.

Gnakas, E. I. & Khzouz M. 2018. Metal Hydride Hydrogen Compression Systems – Materials, Applications and Numerical Analysis. Julkaisussa Hydrogen Storage Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 3–38. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 5.10.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Granström, T. 2016. Skoda Octavia G-TEC -kaasuauto ei kirpaise tankilla. Autotesti Iltalehden sivustolla. Viitattu 24.11.2021. <https://www.iltalehti.fi/autotestit/a/2016110322560514>.

Grigoriev, S. & Fateev, V. 2017. Hydrogen Production by Water electrolysis. Julkaisussa Hydrogen Production Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 231–276. Beverly & Hoboken Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 6.9.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Guinea, D. M., Martín, D., García-Alegre, M.C. & Guinea, D. 2010. Raportti. World Hydrogen Energy Conference. Viitattu 15.11.2021. <https://www.osti.gov/etdweb/servlets/purl/21400987>.

Hallenbeck, P. 2013. Photofermentative Biohydrogen Production. Julkaisussa Biohydrogen. Toim. A. Padney, J. S. Chang, P. Hallenbeck & C. Larroche. 145–184. Burlington: Elsevier. Viitattu 26.9.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Heat Values of Various Fuels. 2021. Taulukko World Nuclear Association -sivustolla. Viitattu 24.8.2021. <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>.

Hiilamo, E. 2021. Kiinassa on meneillään energiakriisi, jonka vaikutukset uhkaavat tuntua täälläkin - "Tämä on yllättävän iso asia", sanoo ekonomisti. Uutinen Ylen sivustolla. Viitattu 16.11.2021. <https://yle.fi/uutiset/3-12149207>.

Holm, P., Ollikainen, M. & Kerkelä, L. 2011. Uraaniveron käyttöönotto Suomessa. Selvitys. Työ- ja elinkeinoministeriö. Viitattu 24.11.2021. <https://tem.fi/documents/1410877/3346190/Uraaniveron+k%C3%A4ytt%C3%B6nC3%B6notto+Suomessa+14042011.pdf>.

Hydrocracking is an important source of diesel and jet fuel. 2013. Artikkelin U.S. Energy Information Administration -sivustolla. Viitattu 28.10.2021. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=9650>.

Hydrogen Delivery. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 26.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-delivery>.

Hydrogen Embrittlement of Steel. 2021. Artikkelin Industrial Metallurgist -sivustolla. Viitattu 26.10.2021. <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/>.

Hydrogen explained. 2021. Artikkelin U.S. Energy Information Administration -sivustolla. Viitattu 29.10.2021. <https://www.eia.gov/energyexplained/hydrogen/use-of-hydrogen.php>.

Hydrogen fueled gas turbines. 2021. Artikkelin GE Gas Power -sivustolla. Viitattu 4.11.2021. <https://www.ge.com/gas-power/future-of-energy/hydrogen-fueled-gas-turbines>.

Hydrogen Generation by Steam Reforming. N.d. Tuote-esite Mahler AGS -sivustolla. Viitattu 3.9.2021. <https://www.mahler-ags.com/hydrogen/hydroform-c/>.

Hydrogen Pipelines. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 26.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-pipelines>.

Hydrogen Production: Biomass Gasification. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification>.

Hydrogen Production: Electrolysis. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 5.9.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>.

Hydrogen Production: Microbial Biomass Conversion. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 23.9.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-microbial-biomass-conversion>.

Hydrogen Production: Natural Gas Reforming. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 3.9.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>.

Hydrogen Production: Photoelectrochemical Water Splitting. N.d. Artikkele U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 17.9.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-photoelectrochemical-water-splitting>.

Hydrogen Production: Thermochemical Water Splitting. N.d. Artikkele U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 13.9.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-thermochemical-water-splitting>.

Hydrogen Production Costs 2021. 2021. Raportti. U.K. Department for Business, Energy & Industrial Strategy. Viitattu 15.11.2021. [https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/1011506/Hydrogen\\_Production\\_Costs\\_2021.pdf](https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/1011506/Hydrogen_Production_Costs_2021.pdf).

Hydrogen storage in Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). 2021. Tuote-esite Bronkhorstin sivustolla. 25.10.2021. <https://www.bronkhorst.com/int/markets/renewable-energy/a122-lohc/>.

Hydrogen Tube Trailers. N.d. Artikkele U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 26.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-tube-trailers>.

Hydroswing. N.d. Tuote-esite Mahler AGS -sivustolla. Viitattu 3.9.2021. [https://www.mahler-ags.com/fileadmin/user\\_upload/pdf/Process\\_descr\\_Flow\\_H2\\_PSA.pdf](https://www.mahler-ags.com/fileadmin/user_upload/pdf/Process_descr_Flow_H2_PSA.pdf).

Iaquanello, G., Antonetti, E., Cucchiella, B., Palo, E., Salladini, A., Guarinoni, A., Lainati, A. & Bassigni, L. 2012. Natural Gas Catalytic Partial Oxidation: A Way to Syngas and Bulk Chemicals Production. Julkaisussa Natural Gas. Toim. S. Gupta. IntechOpen. Viitattu 30.9.2021. <https://www.intechopen.com/chapters/40565>.

IEC Electropedia. 2021a. Anode. Viitattu 8.12.2021. <https://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=482-02-27>.

IEC Electropedia. 2021b. Enthalpy. Viitattu 8.12.2021. <https://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=113-04-21>.

IEC Electropedia. 2021c. Cathode. Viitattu 8.12.2021. <https://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=482-02-28>.

Jain, A., Ichikawa, T. & Agarwal, S. 2018. Nitrogen-Based Hydrogen Storage Systems: A Detailed Overview. Julkaisussa Hydrogen Storage Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 39–88. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 25.10.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Jolly, W. 2020. Hydrogen. Artikkele Britannica sivustolla. Viitattu 18.8.2021. <https://www.britannica.com/science/hydrogen#ref80844.j>

Kadier, A., Simayi, Y., Abdesahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K. & Kalil, M. S. 2015. A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55, 1, 427–443. Viitattu 10.9.2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016815001635>.

Kinnunen, I. 2013. Vedyn kulutuksen mittaus hydrausreaktorissa – Vedyn kulutuksen mittaus esterilaitoksella. Opinnäytetyö, AMK. Turun ammattikorkeakoulu, kone- ja tuotantotekniikka, koneautomaatio. Viitattu 4.12.2021. [https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/67369/Kinnunen\\_Ivan.pdf?sequence=1](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/67369/Kinnunen_Ivan.pdf?sequence=1).

Kumar, S. S. & Himabindu, V. 2019. Hydrogen production by PEM water electrolysis. *Materials Science for Energy Technologies*, 2, 3, 442–454. Viitattu 5.9.2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299119300035>.

Kysymyksiä ja vastauksia kaasuautoilusta. 2021. Tietopaketti Gasumin sivustolla. Viitattu 12.11.2021. <https://www.gasum.com/yksityisille/valitse-kaasuauto/kysymyksiä-kaasuautoilusta/>.

Laatikainen, T. 2021. Suomessa kaavaillaan laajaa vetyputkistoa. *Uutinen Keski-suomalaisessa*. Viitattu 22.11.2021.

Liquid Hydrogen Delivery. N.d. Artikkelit U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 26.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/liquid-hydrogen-delivery>.

Maa- ja biokaasun hinnat tankkausasemilla. 2021. Taulukko Gasumin sivustolla. Viitattu 2021. <https://www.gasum.com/yksityisille/tankkaa-kaasua/tankkaushinnat/>.

Mattila, R. 2021. Vedyllä kulkevat autot jopa sähköautoja ympäristöystävällisempiä - Suomessa niillä ei ajeta, sillä tankkausasemia ei ole. *Uutinen Ylen sivustolla*. Viitattu 15.11.2021. <https://yle.fi/uutiset/3-12079587>.

Merriam-Webster. 2021a. Amide. Viitattu 7.12.2021. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/amide>.

Merriam-Webster. 2021b. Amine. Viitattu 7.12.2021. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/amine>.

Merriam-Webster. 2021c. Hydride. Viitattu 7.12.2021. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/hydride>.

Merriam-Webster. 2021d. Imide. Viitattu 7.12.2021. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/imide>.

Merriam-Webster. 2021e. Isentropic. Viitattu 7.12.2021. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/isentropic>.

Merriam-Webster. 2021f. Cracking. Viitattu 7.12.2021. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/cracking>.

Mohamedali, M., Henni, A. & Ibrahim, H., 2017. Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons: Review of Catalyst Development, Reaction Mechanism and Reactor Modeling. Julkaisussa Hydrogen Production Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 3–76. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 4.9.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Nikolaidis, P. & Poullikkas A. 2016. A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67, 597–611. Viitattu 8.9.2021. [https://www.researchgate.net/publication/308309135\\_A\\_comparative\\_overview\\_of\\_hydrogen\\_production\\_processes](https://www.researchgate.net/publication/308309135_A_comparative_overview_of_hydrogen_production_processes), ResearchGate.

Novel Hydrogen Carriers. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 28.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/novel-hydrogen-carriers>.

OVA-ohje: Ammoniakki. 2017. Turvallisuusohje työterveyslaitoksen sivustolla. Viitattu 25.10.2021. <https://www.ttl.fi/ova/ammoni.html>.

OVA-ohje: Metanoli. 2017. Turvallisuusohje työterveyslaitoksen sivustolla. Viitattu 25.10.2021. <https://www.ttl.fi/ova/metanoli.html>.

OVA-ohje: Vety. 2017. Turvallisuusohje työterveyslaitoksen sivustolla. Viitattu 18.11.2021. <https://www.ttl.fi/ova/vety.html>.

Partial Oxidation. 2021. Artikkelin Global Syngas Technologies Council -sivustolla. Viitattu 30.9.2021. <https://globalsyngas.org/syngas-technology/syngas-production/partial-oxidation/>.

Parts of a Fuel Cell. N.d. Artikkelin U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 31.10.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/parts-fuel-cell>.

Physical Hydrogen Storage. N.d. U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 24.11.2021. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/physical-hydrogen-storage>.

Pietiläinen, P. 2021. Sähköauton lataus – Kuinka paljon se maksaa?. Blogi VertaaEnsin-sivustolla. Viitattu 11.11.2021. <https://www.vertaaensin.fi/blog/sahkoauton-lataus>.

PSA Hydrogen Purification Plants. N.d. Tuote-esite Mahler AGS -sivustolla. Viitattu 3.9.2021. <https://www.mahler-ags.com/hydrogen/hydroswing/>.

Reactions & Transformations. N.d. Artikkele National Energy Technology Laboratory -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/reaction-transformations>.

Satyapal, S. 2017. Hydrogen: A Clean, Flexible Energy Carrier. Artikkele U.S. Department of Energy -sivustolla. Viitattu 2.11.2021. <https://www.energy.gov/eere/articles/hydrogen-clean-flexible-energy-carrier>.

Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A. & Fierro, V. 2018. Hydrogen Adsorption on Nanotextured Carbon Materials. Julkaisussa Hydrogen Storage Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 263–310. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 5.10.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Shahi, R. R. 2018. Beneficial Effects of Graphene on Hydrogen Uptake and Release from Light Hydrogen Storage Materials. Julkaisussa Hydrogen Storage Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 229–262. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 20.10.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Shao, H., Xie, X., Li, J., Li, B., Liu, T. & Li, X. 2018. Nanostructured Mg-Based Hydrogen Storage Materials: Synthesis and Properties. Julkaisussa Hydrogen Storage Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 89–116. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 20.10.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Steam methane reforming. N.d. Artikkele Student Energy -sivustolla. Viitattu 27.8.2021. <https://studentenergy.org/production/steam-methane-reforming/>.

Storing Hydrogen. 2021. Artikkele Air Liquide -sivustolla. Viitattu 18.11.2021. <https://energies.airliquide.com/resources-planet-hydrogen/how-hydrogen-stored>.

Suomen virallinen tilasto (SVT). 2021a. Energian hinnat. 2. vuosineljännes. Liitekuvio 4. Voimalaitospolttoaineiden hinnat sähköntuotannossa. Helsinki: Tilastokeskus. Viitattu 15.11.2021. [https://www.stat.fi/til/ehi/2021/02/ehi\\_2021\\_02\\_2021-09-09\\_kuv\\_004\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/ehi/2021/02/ehi_2021_02_2021-09-09_kuv_004_fi.html).

Suomen virallinen tilasto (SVT). 2021b. Energian hinnat. 2. vuosineljännes. Liitekuvio 3. Voimalaitospolttoaineiden hinnat lämmöntuotannossa. Helsinki: Tilastokeskus. Viitattu 15.11.2021. [https://www.stat.fi/til/ehi/2021/02/ehi\\_2021\\_02\\_2021-09-09\\_kuv\\_003\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/ehi/2021/02/ehi_2021_02_2021-09-09_kuv_003_fi.html).

Tankille. 2021. Taulukko Tankille-sivustolla. Viitattu 11.11.2021. <https://www.tankille.fi/suomi/>.

Teknologian tutkimuskeskus (VTT). 2017. Yksikköpäästötaulukkoissa esitettyjen polttoaineiden tunnusluvut 2016. Viitattu 12.11.2021. <http://lipasto.vtt.fi/yksikkopaastot/tunnusluvut/tunnusluvut-tie.htm>.



Termipankki. 2021a. Dehydraus. Viitattu 7.12.2021. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/dehydraus>.

Termipankki. 2021b. Hydraus. Viitattu 7.12.2021. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/hydraus>.

Termipankki. 2021c. Komposiitti. Viitattu 7.12.2021. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/komposiitti>.

Termipankki. 2021d. Reformointi. Viitattu 7.12.2021. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/reformointi>.

Termipankki. 2021e. Saanto. Viitattu 7.12.2021. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/saanto>.

Termipankki. 2021f. Turbiini. Viitattu 8.12.2021. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/turbiini>.

Thermodynamics and Kinetics. N.d. Artikkel National Energy Technology Laboratory -sivustolla. Viitattu 4.10.2021. <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification/thermodynamics-kinetics>.

Tieteen termipankki. 2021a. Ilmatiede: adiabaattinen. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Ilmatiede:adiabaattinen>.

Tieteen termipankki. 2021b. Ympäristötieteet: adsorptio. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:adsorptio>.

Tieteen termipankki. 2021c. Biologia: alkalinen. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Biologia:alkalinen>.

Tieteen termipankki. 2021d. Ympäristötieteet: anioni. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:anioni>.

Tieteen termipankki. 2021e. Ympäristötieteet: desorptio. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:desorptio>.

Tieteen termipankki. 2021f. Ympäristötieteet: diffuusio. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:diffuusio>.

Tieteen termipankki. 2021g. Biologia: eksoterminen. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Biologia:eksoterminen>.



Tieteen termipankki. 2021h. Biologia: endoterminen. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Biologia:endoterminen>.

Tieteen termipankki. 2021i. Ympäristötieteet: entropia. Viitattu 8.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:entropia>.

Tieteen termipankki. 2021j. Biologia: entsyymi. Viitattu 8.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Biologia:entsyymi>.

Tieteen termipankki. 2021k. Ympäristötieteet: olomuoto. Viitattu 8.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:olomuoto>.

Tieteen termipankki. 2021l. Ympäristötieteet: hydrofobinen. Viitattu 7.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:hydrofobinen>.

Tieteen termipankki. 2021m. Ympäristötieteet: inhibiittori. Viitattu 7.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:inhibiittori>.

Tieteen termipankki. 2021n. Sähkötekniikka: invertteri. Viitattu 8.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/S%C3%A4hk%C3%B6tekniikka:invertteri>.

Tieteen termipankki. 2021o. Ympäristötieteet: ioni. Viitattu 8.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:ioni>.

Tieteen termipankki. 2021p. Ympäristötieteet: katalyytti. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:katalyytti>.

Tieteen termipankki. 2021q. Ympäristötieteet: konsentraatio. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:konsentraatio>.

Tieteen termipankki. 2021r. Biologia: mooli. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Biologia:mooli>.

Tieteen termipankki. 2021s. Ympäristötieteet: polymeeri. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:polymeeri>.

Tieteen termipankki. 2021t. Sähkötekniikka: johde. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/S%C3%A4hk%C3%B6tekniikka:johde>.

Tieteen termipankki. 2021u. Ympäristötieteet: reagenssi. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:reagenssi>.

Tieteen termipankki. 2021v. Ympäristötieteet: viskositeetti. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:viskositeetti>.

Tieteen termipankki. 2021w. Biologia: suspensio. Viitattu 6.12.2021. <https://tieteentermi-pankki.fi/wiki/Biologia:suspensio>.

Tuomi, S., Kunnela, A. & Latvala, E. 2021. Opinnäytetyön ohjaajan käsikirja. Käsikirja Jyväskylän ammattikorkeakoulun sivustolla. Jyväskylä: Jyväskylän ammattikorkeakoulu. Viitattu 22.11.2021. <https://oppimateriaalit.jamk.fi/yamk-kasikirja/kirjallisuuskatsaukset/>.

Vaija, M. 2014. Polttoaineen varastointi vetyautoissa. Opinnäytetyö, AMK. Mikkelin ammattikorkeakoulu, auto- ja kuljetustekniikka. Viitattu 4.12.2021. [https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/75645/Vaija\\_Mia.pdf?sequence=1](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/75645/Vaija_Mia.pdf?sequence=1).

Vety. 2020. Artikkelit Motivan sivustolla. Viitattu 1.9.2021. <https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava-liikenne-ja-liikkuminen/nain-liikut-viisaasti/valitse-auto-viisaasti/energialahteet/vety>.

Vetyauto on osa tulevaisuuden liikkumista n.d. Artikkelit Hyundain sivustolla. Viitattu 24.11.2021. <https://www.hyundai.fi/vety/>.

Wang, M., Ye, M., Iocozzia, J. & Lin, Z. 2017. Photocatalytic Hydrogen Generation Enabled by Nanostructured TiO<sub>2</sub> Materials. Julkaisussa Hydrogen Production Technologies. Toim. M. Sankir & N. D. Sankir. 545–578. Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley. Viitattu 17.9.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.

Wang, J. & Yin, Y. 2018. Fermentative hydrogen production using pretreated microalgal biomass as feedstock. Microbial Cell Factories, 17, 22. Viitattu 26.3.2021. <https://microbialcellfactories.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12934-018-0871-5>.

What is a gas turbine, and how does it work?. 2021. GE Gas Power -sivustolla. Viitattu 4.11.2021. <https://www.ge.com/gas-power/resources/education/what-is-a-gas-turbine>.

What is Pyrolysis?. 2021. Artikkelit U.S. Department of Agriculture -sivustolla. Viitattu 21.9.2021. <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/wyndmoor-pa/eastern-regional-research-center/docs/biomass-pyrolysis-research-1/what-is-pyrolysis/>.

Zhang, J. Z., Li, J., Li, Y. & Zhao Y. 2014. Hydrogen Generation, Storage and Utilization. Hoboken: Wiley. Viitattu 5.10.2021. <https://janet.finna.fi/>, ProQuest Ebook Central.