

Vedyn erotus ja puhdistus ammoniakin hajotusprosessin jälkeen

Konetekniikka/ Kone- ja materiaalitekniikan laitos

Kandidaatintutkielma

Emil Arfman

14.05.2026

Turku

Kandidaatintutkielma

Tutkinto-ohjelma, oppiaine: Konetekniikka

Tekijä(t): Emil Arfman

Otsikko: Vedyn puhdistus ja erotus ammoniakin hajotusprosessin jälkeen

Ohjaajat: M.Sc. Heidi Laitinen, D.Sc. Armin Wehrfritz

Sivumäärä: 25 sivua

Päivämäärä: 14.05.2026

Abstract

Vety (H) on lupaava puhtaan energianlähde sen korkean energiatiheyden ja päästöttömyyden ansiosta. Sen kuljettaminen ja varastointi kuitenkin tuottavat haasteita. Ammoniakin (NH_3) käyttäminen vedyn kantajana poistaisi nämä haasteet. Ammoniakin hajottaminen takaisin puhtaaksi vetykaasuksi on kuitenkin haastavaa. Tämän tutkielman tavoitteena on tarkastella vedyn erotus- ja puhdistusmenetelmiä ammoniakin hajotusprosessin jälkeen. Tutkielmassa käsitellään ammoniakin hajotusprosessia, hajotusprosessissa syntyvää kaasuseosta ja siihen liittyviä erotushaasteita, sekä käydään läpi ja vertaillaan keskeisimpiä vedyn puhdistusmenetelmiä ja niiden yhdistelmä ratkaisuja.

Avainsanat: Vedyn erotus- ja puhdistusprosessi, ammoniakin hajotusprosessi, vedyn kantaja

Sisällysluettelo

1	Johdanto	4
2	Vedyn puhtauden merkitys eri sovelluksissa	6
2.1	Energiantuotanto	6
2.2	Liikenne ja liikkuvuus	8
3	Hajotuksen jälkeinen kaasuseos ja erotuksen haasteet	9
3.1	Ammoniakin hajotusprosessi ja syntynyt kaasuseos	9
3.2	Vedyn erotuksen ja puhdistuksen haasteet	10
4	Vedyn puhdistus- ja erotusmenetelmät	13
4.1	Painevaihteluadsorptio (PSA)	13
4.2	Kalvoerotus	15
4.3	Hybridimenetelmät	18
5	Vertailu ja arviointi	20
5.1	Puhtaus ja talteenottoaste	20
5.2	Taloudelliset ja energiankulutukseen liittyvät näkökulmat	20
5.3	Soveltuvuus ammoniakin hajotuksen jälkeiseen erotukseen	21
6	Johtopäätökset	22
	Lähteet	24

1 Johdanto

Siirtymä pois fossiilisista polttoaineista on 2000-luvun tärkeimpiä globaaleja haasteita. 1970-luvun alun öljykriisin jälkeen tuli ajankohtaiseksi alkaa kehittää uusia ympäristöystävällisiä energia teknologioita, jotka perustuvat uusiutuvien energialähteiden, ydinenergian ja yleismaailmallisten ympäristöystävällisten energia teknologien käyttöön. Yksi näistä ympäristöystävällisistä energiantantajista on vety, joka on tärkeässä roolissa 2000-luvun kestävä kehityksen globaalissa strategiassa. Vedystä tuotettua energiaa pidetään tällä hetkellä tulevaisuuden energiana. Tieteellinen tutkimus vetyenergian ympärillä on lisääntynyt vuosi vuodelta. Vedyn tuotanto, varastointi, kuljetus ja käyttö energiantantajana ovat niitä osa-alueita, joita tulee kehittää vetyenergian käyttöönottamiseksi laajemmassa mittakaavassa globaalisti. [1]

Kestävä vedyn tuotannossa on saavutettu huomattavaa edistystä, mutta vedyn kuljetus ja varastointi ovat edelleen suuria haasteita kaupallisessa mittakaavassa. Nämä haasteet johtuvat vedyn alhaisesta tilavuusenergiatiheydestä ($8,5 \frac{MJ}{L}$), sekä hyvin matalasta ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$) nesteytymislämpötilasta. Yksi lupaavimmista ratkaisuista tähän ongelmaan on ammoniakkin (NH_3) käyttäminen vedynkantajana. [1,2]

Ammoniakki sisältää 17,8 m-% vetyä ja nestemäisen ammoniakkin tilavuusenergiatiheys ($12,69 \frac{MJ}{L}$) on huomattavasti suurempi kuin nestemäisellä vedyllä. Ammoniakin kuljettaminen ja varastointi on myös huomattavasti helpompaa ja vaatii normaali ilmanpaineessa vain $-33 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilan. Ammoniakin varastointiin ja kuljetukseen on myös olemassa maailmanlaajuinen infrastruktuuri lannoiteteollisuuden ansiosta, joten sen kuljettaminen ja varastointi onnistuu ilman uusia suuria alkukustannuksia. Vaikka ammoniakilla itsessään on korkea energiatiheys, sen palamisominaisuudet ovat melko huonot ja sen suora polttaminen tuottaa typen oksideja (NO_x). Jotta saadaan tuotettua puhdasta energiaa tehokkaasti ammoniakista, tulee siitä irrottaa vety. Vedyn irrottaminen tapahtuu ammoniakkin hajotusprosessin avulla, jossa ammoniakki molekyylillä hajoaa vedyksi (H) ja typeksi (N). Tästä syntyvästä kaasuseoksesta tarvitsee poistaa epäpuhtaudet ja typpi. Vedyn loppukäyttökohteissa on tarkat puhtausvaatimukset ja erityisesti polttokennosovellukset asettavat erittäin tarkat

standardin mukaiset puhtausvaatimukset, jonka takia ammoniakin hajotusprosessista syntyneestä kaasusta vedyn erottaminen ja puhdistaminen ovat erittäin tärkeitä prosesseja vedyn käyttämiseen puhtaana energian lähteenä. [2,3]

2 Vedyn puhtauden merkitys eri sovelluksissa

Vedyn puhtauden vaatimukset vaihtelevat merkittävästi sen käyttösovelluksen mukaan. Vetyenergian tehokkuus ja hyötysuhde riippuvat suoraan vedyn puhtaudesta. Tehokkuus ja hyötysuhde taas vaikuttavat suoraan suorituskykyyn erilaisissa sovelluksissa, kuten polttokennoissa, kemiallisessa synteesissä ja valmistusprosesseissa. Erilaiset vedyn käyttö sovellukset vaativat eri puhtaustason vetykaasua. Vedyn sovellukset jakautuvat energiantuotantoon, liikenteeseen ja liikkuvuuteen, sekä teollisuuteen. [4,5]

2.1 Energiantuotanto

Vetyä käytetään energiantuotannossa kiinteissä polttokennoissa, kaasuvoimalaitoksissa ja lämpösovelluksissa. Polttokennot muuttavat vedyn ja hapen kemiallisen energian sähköenergiaksi eksotermisen kokonaisreaktion avulla, jossa syntyy lopputuotteena vettä ja lämpöä. Kiinteiden polttokennojen puhtaus vaatimukset on esitetty Taulukossa 1. Kiinteissä polttokennoissa vedyn puhtaus riippuu tehovaatimuksesta ja tehokkuusvaatimuksesta. Kun tehovaatimus on pieni riittää, että vedyn puhtaus on 50 mol-%. Kun tehovaatimus on korkea, riippuu vedyn puhtausvaatimus tehokkuusvaatimuksesta. Kun tehokkuus vaatimuksella ei ole merkitystä vedyn puhtaudeksi riittää 50 mol-%, jos tehokkuusvaatimus on korkea, vaaditaan vedyn puhtaudeksi 99,9 mol-%. [5]

Taulukko 1. Kiinteiden polttokennojen puhtausvaatimukset [5]

Prosessi:	Kiinteät PEM-polttokennot		
	Matala	Korkea	Korkea
Tehovaatimus:	Matala	Korkea	Korkea
Tehokkuusvaatimus:	Korkea	-	Korkea
H_2	50 mol – %	50 mol – %	99,9 mol – %
N_2, Ar, He	$\sum \leq 50 \text{ mol} - \%$	$\sum \leq 50 \text{ mol} - \%$	$\sum \leq 50 \text{ mol} - \%$
NH_3	0,1 ppm	0,1 ppm	0,1 ppm

Kaasuvoimalaitoksissa vetyä voidaan käyttää sähkön ja lämmön tuottamiseen. Kaasuvoimalaitokset ovat yleisesti erittäin joustavia ja tehokkaita, mikä tekee niistä erityisen kiinnostavia käytettäväksi vaihtelevassa sähköverkossa.

Kaasuvoimalaitoksissa vedyn puhtaus on oltava ISO 146897:2019-standardin mukaisesti A-luokkaa. Taulukossa 2. on esitetty kaasuvoimalaitoksissa vedyn puhtauden vaatimukseksi 98,0 mol-%. [5]

Taulukko 2. Kaasu voimalaitosten puhtausvaatimukset [5]

Prosessi:	Kaasuvoimalaitokset
H_2	98,0 mol – %
H_2O, O_2, N_2, Ar	$\sum \leq 1,9 \text{ mol} - \%$

Vetyä voidaan myös käyttää lämmitykseen. Tähän kuuluvat pienimuotoisemmat sovellukset kuten rakennukset, sekä suuremmat sovellukset kuten teollisuuden prosessilämpö. Pienimuotoisemmissa lämpösovelluksissa vetyä käytetään lämmitysjärjestelmissä ja uuneissa. Pienemmät lämpösovellukset vaativat 98 mol-% puhtaista vetyä ja taulukon 3. mukaiset puhtausvaatimukset. Teollisella sektorilla tarvittava lämpötilataso on yleensä huomattavasti korkeampi kuin pienemmissä sovelluksissa. Usein vaaditaan yli 400 °C lämpötiloja. Jotta prosessilämpöä voidaan tuottaa näin korkeilla tasoilla, poltetaan vetyä perinteisissä polttimissa. Teollisella sektorilla vedyn puhtaus tason tulee olla 98,0 mol-%. [5]

Taulukko 3. Pienemmän mittakaavan lämpösovellusten puhtausvaatimukset [5]

Prosessi:	Kotitalouksien lämmityslaitteet
H_2	98,0 mol – %
Ar, N_2, He	$\sum \leq 2 \text{ mol} - \%$

2.2 Liikenne ja liikkuvuus

PEM-polttokennot (engl. *Proton Exchange Membrane*) ovat lupaava ja laajalti käytetty teknologia vetykäyttöisissä ajoneuvoissa, erityisesti henkilöautoissa. Niiden toiminta vastaa peruspiirteiltään kiinteitä PEM-polttokennoja. Liikennekäyttöön tarkoitettujen PEM-polttokennojen puhtausvaatimukset on määritelty tarkasti ISO 14687:2019-standardissa. Taulukossa 4. on esitetty puhtausvaatimukset, jotka koskevat liikenteessä käytettäviä PEM-polttokennoja. Puhtausvaatimukset kuuluvat standardin mukaan puhtausluokkaan D, jossa vedyn puhtausvaatimus on 99,97 mol-%. [5]

Taulukko 4. Liikennekäyttöön tarkoitettujen PEM-polttokennojen puhtausvaatimukset [5]

Prosessi:	Liikenne käytössä olevat PEM-polttokennot
H_2	99,97 mol – %
N_2	300 ppm
NH_3	0,1 ppm

3 Hajotuksen jälkeinen kaasuseos ja erotuksen haasteet

3.1 Ammoniakin hajotusprosessi ja syntynyt kaasuseos

Ammoniakin hajotusprosessi on kemiallinen prosessi. Sen tarkoituksena on hajottaa ammoniakki alkuperäisiksi alkuaineiksi, vedyksi (H) ja typeksi (N). Ammoniakin hajotusprosessin reaktioyhtälö on muotoa:



Hajotusprosessi on endoterminen reaktio, eli se vaatii ulkopuolista lämpöenergiaa tapahtuakseen. Hajoaminen tapahtuu korkeassa lämpötilassa. Reaktion toteuttamiseksi apuna käytetään katalyyttiä nopeuttamaan prosessia, sekä alentamaan reaktion vaatimaa aktivaatioenergiaa. Katalyyttinä käytetään tyypillisesti suuripinta-alaisille metallioksidoille kiinnitettyjä metalli-nanohiukkasia. [6,7]

Ammoniakin hajotusprosessi on perusrakenteeltaan kolmivaiheinen. Ensimmäisenä on höyrystäminen ja esilämmitys, jossa nestemäisenä varastoitua ammoniakkia aletaan lämmittää ja höyrystää. Tämä vaihe vaatii 23 kilojoulea energiaa yhtä ammoniakkimoolia kohden. Seuraava vaihe on hajottaminen, jossa höyrystetty ammoniakki ohjataan hajotusreaktoriin, jossa sitä vielä kuumennetaan katalyytin läsnä ollessa. Tällä saadaan aikaan ammoniakin hajoaminen typeksi ja vedyksi. Lopuksi kaasuseos puhdistetaan, sillä näillä vaiheilla kaikki ammoniakki ei muutu suoraan typeksi ja vedyksi vaan reaktiosta jää jäljelle muuttumatonta ammoniakkia. Tämä muuttumaton ammoniakki poistetaan kaasuseoksesta erilaisten puhdistusmenetelmien avulla. [6]

Hajotusprosessin jälkeen jäljelle jäävä kaasuseos sisältää vetykaasua, typpikaasua ja muuttumatonta ammoniakkijäämää. Reaktioyhtälön 1. mukaisesti ammoniakki hajoaa pääasiassa vety- ja typpikaasuksi. Reaktio ei ole täydellinen, joten kaikki alkuperäinen ammoniakki ei hajoa prosessissa vaan sitä jää kaasuseokseen. Jotta tämän kaasuseoksen sisältämää vetykaasua voidaan hyödyntää eri käyttötarkoituksissa, tulee se käsitellä vielä erilaisin menetelmin. Näihin erotus- ja puhdistusmenetelmiin palataan myöhemmin tämän tutkielman luvussa 4.

3.2 Vedyn erotuksen ja puhdistuksen haasteet

Vedyn erotukseen ja puhdistukseen liittyy monia haasteita. Näistä suurimpia ja merkittävimpiä ovat äärimmäiset puhtausvaatimukset, talteenottoasteen ja puhtauden kompromissi, sekä taloudelliset haasteet. [8]

Suurin osa ammoniakkin hajotusprosessilla tuotetusta vedystä on tarkoitettu herkkiin sovelluksiin, kuten polttokennoihin. Tämä luo erotus- ja puhdistusprosesseille korkeita vaatimuksia. Otetaan esimerkiksi polttokennoissa polttoaineena käytettävä vety, jonka puhtaus vaatimus on vähintään 99,97 %, kansainvälisen ISO 14687 standardin mukaan. Jokaiselle epäpuhtaudelle on myös oma sallittu määrä, näitä on esitetty taulukossa 5. Epäpuhtaudet vaikuttavat polttokennoihin, tukkimalla katalyytin aktiivisia kohtia, vaurioittamalla protoninvaihtokalvoa (engl. Proton Exchange Membrane, PEM), sekä nopeuttamalla kalvon kulumista. Nämä alentavat kennojen hyötysuhdetta ja lyhentävät niiden käyttöikä. [5,8–10]

Taulukko 5. ISO 14687 standardin vedyn puhtausvaatimukset [5]

Epäpuhtaus:	Sallittu raja-arvo
<i>He</i>	300 ppm
<i>N₂</i>	300 ppm
<i>Ar</i>	300 ppm
<i>CH₄</i>	100 ppm
<i>H₂O</i>	5 ppm
<i>O₂</i>	5 ppm
Hiilivedyt yhteensä	2 ppm
<i>CO₂</i>	2 ppm
<i>CO</i>	0,2 ppm
<i>CH₂O (formaldehydi)</i>	0,2 ppm
<i>CH₂O₂ (muurahaishappo)</i>	0,2 ppm
<i>NH₃</i>	0,1 ppm
<i>H₂S</i>	0,004 ppm

Vedyn puhdistuksessa joudutaan usein uhraamaan puhdasta vetyä, jotta saavutetaan suuri puhtaustaso. Riippumatta siitä mitä menetelmää puhdistuksessa käytetään, joudutaan tasapainottelemaan vedyn puhtauden ja hukkaan heitetyn vedyn suhteen. Otetaan esimerkkinä PSA-prosessi, jossa saavutetaan noin 99 % puhtausaste, mutta vedyntalteenottoaste on yleisesti vain noin 75–85 %. Loput vedystä käytetään tässä tapauksessa muun muassa huuhteluun. Vetyä päätyy näin epäpuhtauksien joukkoon ja jää pois lopullisesta puhdistetusta vedystä. [11]

Vedyn erotus- ja puhdistusjärjestelmien alkuinvestoinnit ja ylläpitokustannukset ovat suuria. Nämä vaikuttavat suoraan puhtaan vedyntuotannon kustannuksiin. Moni erotusmenetelmä vaatii toimiakseen jatkuvaa kaasuvirtaa ja voimakasta paineistamista. Näiden ylläpitäminen vaatii suuren määrän energiaa ja tämä puolestaan luo suuret ylläpitokustannukset. [12]

4 Vedyn puhdistus- ja erotusmenetelmät

4.1 Painevaihteluadsorptio (PSA)

Vuoden 1960 jälkeen painevaihteluadsorptio (engl. Pressure Swing Adsorption, PSA) on kehittynyt yhdeksi tehokkaimmista kaasunerotusprosesseista. PSA:ta käytetään paljon erilaisissa kaasunerotusprosesseissa, mutta tässä tutkielmassa käydään läpi sen käyttöä vedyn erotuksessa ja puhdistuksessa. [13]

Painevaihteluadsorptiota käytetään kaasujen erotukseen ja puhdistukseen. Noin 85 % kaikesta tuotetusta vedystä on puhdistettu PSA prosessia hyödyntäen. PSA-prosessi erottaa kaasuseoksesta vedyn syöttämällä seoksen korkeassa paineessa adsorbenttipatjan läpi, jolloin epäpuhtaudet tarttuvat adsorbenttiin ja puhdas vety virtaa läpi, minkä jälkeen painetta lasketaan, jotta adsorbentti regeneroituu vapauttaen sitoutuneet komponentit. Tätä vapautumista kutsutaan desorbtoitumiseksi.

Adsorbentti on adsorboivasta materiaalista valmistettu kiinteä aine, jonka pinnalle kaasu tai nestemäinen aine tarttuu eli adsorboituu. Yleisimmin käytettyjä adsorptiomateriaaleja vedyn erotuksessa ja puhdistuksessa ovat zeoliitti ja aktiivihili. Muita adsorptiomateriaaleja ovat esimerkiksi aktiivinen alumiinioksidi ja silikageeli. [14,15]

PSA-prosessia voidaan käyttää vetykaasun erotukseen kaasuseoksesta ammoniakkin hajotusprosessin jälkeen. Vety molekyyli on pieni ja ei polaarinen, jonka ansiosta se kulkee hyvin adsorbentin läpi, kun taas ammoniakkin korkea polaarisuus ja typpimolekyylin suuri koko saavat ne tarttumaan helpommin adsorbenttiin, nämä ominaisuudet on kuvattu taulukossa 6. [15,16]

Taulukko 6. H_2 , N_2 ja NH_3 – molekyylien fysikaaliskemialliset ominaisuudet [16]

Molekyyli	Kineettinen halkaisija	Dipolimomentti
H_2	0,289 nm	0 D
N_2	0,364 nm	0 D
NH_3	0,260 nm	1,4718 D

PSA-prosessin yleisimmät vaiheet vedyn erotuksessa:

1. Adsorptio: Adsorptiokerrokseen syötetään raaka- H_2 -virta korkeassa paineessa. Epäpuhtaudet adsorboituvat adsorbenttipatjaan ja puhdas H_2 poistuu patjan läpi säiliön tuotepäästä. Tämä vaihe tapahtuu PSA-prosessin korkeimmassa paineessa.
2. Myötävirtainen paineentasaus (paineenalennus): Säiliön painetta lasketaan myötävirtaisesti välipaineeseen. Tuotepäästä saatava vetytoinen virta ohjataan toiseen säiliöön, joka on samanaikaisesti paineentasauksen paineistusvaiheessa.
3. Myötävirtainen huuhtelu: Säiliön painetta lasketaan edelleen myötävirtaisesti välipaineeseen. Tuotepäästä saatava vetytoinen virta ohjataan toiseen huuhteluvaiheessa olevaan säiliöön.
4. Vastavirtainen paineenpurku: Säiliön painetta lasketaan vastavirtaisesti PSA-prosessin alimpaan paineeseen. Syöttöpäästä poistuva virta sisältää jo osan desorboituneista epäpuhtauksista.
5. Vastavirtainen huuhtelu: Säiliö huuhdellaan vastavirtaisesti matalassa paineessa H_2 rikkaalla virralla, joka tulee myötävirtaisessa huuhtelu vaiheessa olevasta toisesta säiliöstä. Tämäkin vaihe tapahtuu prosessin alimmassa paineessa.
6. Vastavirtainen paineentasaus (paineistus): Säiliö paineistetaan vastavirtaisesti välipaineeseen. Tuotepäähän ohjataan H_2 -rikas virta myötävirtaisen paineentasauksen vaiheessa olevasta toisesta säiliöstä.
7. Vastavirtaisen tuotepaineistus: Säiliö paineistetaan vastavirtaisesti adsorptiopaineeseen syöttämällä tuotepäähän osa adsorptiovaiheessa saadusta H_2 -tuotteesta.

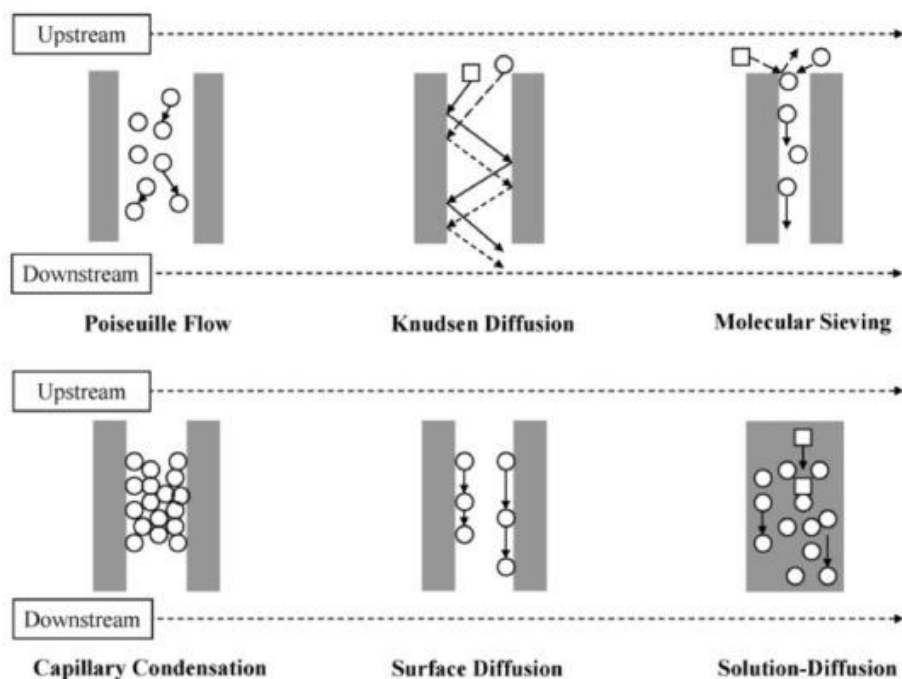
8. Lepotila: Säiliö eristetään muusta järjestelmästä ja käytetään tarvittaessa eri vaiheiden synkronointiin.

Edellä mainitut vaiheet ovat yleisimmin käytettyjä vaiheita PSA-prosessissa vedyn erotukseen. PSA-prosessin tehokkuutta voidaan parantaa lisäämällä vaiheita ja säiliöiden määriä. PSA-prosessin parantaminen ja optimointi ovat ratkaisevia keinoja vedyn puhdistustehokkuuden parantamiseksi. [13,14]

4.2 Kalvoerotus

Kalvoerotusprosessi on lupaava vaihtoehto perinteisille vedyn erotusprosesseille. Kalvoerotus toimii osapaineen tai sähköpotentiaalieron avulla. Kalvo on ohut selektiivinen este, joka päästää selektiivisen komponentin, eli tässä tapauksessa vedyn läpäisemään kalvon. Kalvoerotus tarjoaa korkean energiatehokkuuden, monipuolisen käytettävyyden, kompaktin rakenteen, pienen hiilijalanjäljen, alhaiset käyttökustannukset, helpon laajennettavuuden ja helpon integroitavuuden aktiivisiin teollisiin prosesseihin. Vedyn puhdistukseen on kehitetty ja käytetty erilaisia kalvotyyppisiä, kuten metallikalvoja, epäorgaanisia kalvoja, sekä polymeerikalvoja. Vedyn puhdistukseen käytetään pääasiassa, metallikalvoja, epäorgaanisia kalvoja, sekä polymeerikalvoja. [17]

Kalvoerotus voidaan jakaa neljään pää läpäisymekanismiin 1. Knudsenin diffuusio (engl. *Knudsen diffusion*), 2. molekyyliseulonta (engl. *molecular sieving*), 3. liukenemisdiffuusio (engl. *solution diffusion*) ja 4. helpotettu kuljetus (engl. *facilitated transport*). Päämekanismien yleiskatsaus on esitetty kuvassa 1. Kalvomateriaalista, morfologiasta ja eroteltavan kaasun tyypistä riippuen, mikä tahansa näistä mekanismeista tai niiden yhdistelmistä voivat olla hallitsevia erotusmekanismeja. [18]



Kuva 1. Kalvoerotuksen läpäisymekanismit [18]

Epäorgaanisten kalvojen päämekanismeja ovat Knudsenin diffuusio, kapillaarikondensaatio (engl. *capillary condensation*), adsorptioselektiivisyys (engl. *adsorption selectivity / surface concentration*) sekä molekyyliseulonta (engl. *molecular sieving*). Mekanismit määräytyvät ensisijaisesti kalvon huokoskoon ja siitä läpäisevien kaasumolekyylien välisen kokosuhteen perusteella. [18]

Knudsenin diffuusio on hallitseva, kun kalvon huokoskoko on pienempi kuin kaasumolekyylien keskimääräinen vapaa matka. Tällöin molekyylit törmäävät useammin huokosten seinämiin kuin toisiinsa, jolloin erottelu perustuu molekyylin moolimassan eroon: kevyemmät molekyylit kulkevat raskaampia nopeammin. [18]

Kapillaarikondensaatioissa kondensoituva kaasukomponentti muuttaa faasiaan ja tiivistyy nesteeksi kalvon huokosissa tietyissä paine- ja lämpötilaolosuhteissa (Kelvinin yhtälön mukaisesti). Muodostunut nestekerros tukkii huokokset ja estää ei-kondensoituvien kaasujen läpäisyn, mikä mahdollistaa korkean selektiivisyyden. [18]

Adsorptioselektiivisyudessa kaasumolekyylit adsorboituvat kalvon huokosten seinämille ja kulkeutuvat pintaa pitkin pintadiffuusiona. Erottelu syntyy siitä, että

vahvemmin adsorboituva komponentti saavuttaa korkeamman pintapitoisuuden ja siten suuremman läpäisyn kuin heikommin adsorboituvat kaasut. [18]

Molekyyliseulonta korvaa Knudsenin virtauksen, kun huokosten halkaisija lähestyy läpäisevien molekyylien kokoa. Erotus perustuu suoraan molekyylien kokoeroihin: pienemmät molekyylit mahtuvat huokosista läpi, kun taas suuremmat estyvät kokonsa vuoksi. [18]

Polymeerikalvot ovat saaneet runsaasti huomiota kaasujenerotusmenetelmänä, mutta niiden keskeinen haaste on läpäisevyyden ja selektiivisyyden välinen kompromissi — korkea läpäisevyys saavutetaan usein selektiivisyyden kustannuksella ja päinvastoin. Polymeerikalvojen kuljetusilmiöt eroavat olennaisesti epäorgaanisten huokoisten kalvojen mekanismeista, sillä polymeerikalvoissa ei ole pysyvää huokosrakennetta, vaan kuljetus tapahtuu polymeeriketjujen välisten väliaikaisten vapaiden tilavuuksien kautta. Erotus perustuu liukenemis-diffuusiomekanismiin (engl. *solution-diffusion*), joka etenee kolmessa vaiheessa seuraavasti: Ensin kaasumolekyylit liukenevat kalvon syöttöpuolella polymeerimatriisiin ja asettuvat polymeeriketjujen väliin. Tämän jälkeen molekyylit diffundoituvat vapaan tilavuuden alueilla konsentraatiogradientin ohjaamana kalvon läpi. Lopuksi kaasu desorboituu eli vapautuu kalvon permeaattipuolelta. [18]

Metallikalvot koostuvat pääasiassa palladiumista (Pd) ja nikkelistä (Ni), joiden ohella käytetään myös vanadiinia (V), niobia (Nb) ja tantaalia (Ta). Niiden keskeisiä etuja ovat korkea läpäisevyys, vedyn spontaani permeaatio ja korkea tuotepuhtaus. Näistä Pd-kalvot ovat saaneet eniten huomiota. Erotusmekanismi: Pd:n ja Ni:n hilarakenne mahdollistaa vedyn diffuusion metallihilan läpi, mutta estää muiden molekyylien kulun. Erotus perustuu liukenemis-diffuusiomekanismiin, jossa vetymolekyylit dissosioituvat eli hajoavat vetyatomeiksi (H) kalvon syöttöpuolella ja vetyatomit diffundoituvat metallihilan läpi permeaattipuolelle. Toisella puolella vetyatomit rekombinoituvat takaisin vetykaasuksi (H₂). Tämä mekanismi on luonteeltaan selektiivinen ja vain vety pystyy dissosioitumaan kalvon pinnalla, mikä takaa erittäin korkean puhtauden. [18,19]

4.3 Hybridimenetelmät

Yksittäisillä puhdistusmenetelmillä kohdataan merkittäviä rajoitteita puhtaustason, talteenottoasteen ja tehokkuuden kanssa. Näiden rajoitteiden poistamiseksi voidaan käyttää hybridimenetelmiä. Hybridimenetelmällä tarkoitetaan menetelmää, jossa on yhdistetty kaksi tai useampi yksittäinen menetelmä. Ammoniakin hajotusprosessin jälkeiseen vedyn erotukseen- ja puhdistukseen hybridimenetelminä voidaan käyttää muun muassa: kalvoerotus/PSA, PSA/kalvoerotus ja ammoniakkipesuri + PSA/kalvoerotus. [11,20]

PSA/kalvoerotus hybridimenetelmä yhdistää paineenvaihteluadsorption ja kalvoerotuksen. Tällä menetelmällä saadaan yhdistettyä kalvoerotus-prosessin korkea talteenottoaste 90 % ja PSA-prosessilla saavutettava korkea vedyn puhtausaste 99,9 %. Menetelmässä kaasuseos syötetään PSA yksikköön, jossa saavutetaan 99,9 % puhtaustason vetykaasu. Saadaan erotettua ammoniakki jäämät, sekä typpi tyhjätilaan, johon jää myös vety. Tämän jälkeen tyhjätilassa oleva jäljelle jäänyt kaasuseos pusketaan kalvoerotusyksikköön. Kalvoerotusyksikössä suurin osa epäpuhtauksista jää kalvon toiselle puolella, kun taas suurin osa vetymolekyyleistä, sekä pieni määrä epäpuhtauksia läpäisee kalvon, jolloin ne voidaan syöttää taas tuoreen kaasuseoksen mukana PSA-yksikköön. Näin saadaan säilytettyä PSA-prosessin tuoma korkea puhtausaste ja kalvoerotus-prosessin korkea talteenottoaste. [20]

Toinen potentiaalinen hybridimenetelmä on kalvoerotus/PSA. Tämä menetelmä on vastaavanlainen kuin edellinen, mutta käänteisessä järjestyksessä. Kaasuseos syötetään ensin kalvoerotusyksikköön, jossa saadaan erotettua suurin osa epäpuhtauksista. Suurin osa vetykaasusta ja pieni määrä epäpuhtauksia läpäisee kalvon. Tämän jälkeen kalvon läpäissyt kaasuseos paineistetaan ja lämmitetään PSA-prosessin vaatimiin tasoihin ja ohjataan PSA-yksikköön. PSA-yksikössä epäpuhtaudet saadaan erotettua tyhjätilaan ja saavutetaan korkea puhtausaste vedylle. Tyhjätilaan jääneet epäpuhtaudet ja jäännösvety paineistetaan ja jäähdytetään kalvoerotuksen vaatimille tasolle, minkä jälkeen se kierrätetään takaisin kalvoerotusyksikön syöttökaasun sekaan. [20]

Kolmas esiteltävä hybridimenetelmä on ammoniakkipesuri + PSA/kalvoerotus. Koska jopa häviävän pienet määrät (ppm-taso) ammoniakkia voivat pilata polttokennojen lisäksi myös itse PSA-laitteiston adsorbentit (esim. zeoliitit) ja kalvoerotimien kalvot, prosessiin lisätään erillinen ammoniakkin poistovaihe ennen vedyn ja typen erotusta. Ennen varsinaista erotusketjua kaasuseos ajetaan erillisen vesiadsorption läpi, joka sitoo itseensä yksinomaan ammoniakkiämmät sen korkean vesiliukoisuuden ansiosta. Jäljelle jäävä puhtaampi H_2/N_2 -seos ohjataan tämän jälkeen PSA-laitteistoon ja sieltä kalvoerotuslaitteistoon. Tämä monivaiheinen hybridiketju takaa, ettei laitteisto vaurioidu pitkäaikaisessa käytössä ja että polttokennojen vaatima 0,1 ppm ammoniakkiraja alittuu varmasti. [21]

5 Vertailu ja arviointi

Tässä luvussa vertaillaan luvussa 4 esitettyjä vedyn erotus- ja puhdistusmenetelmiä kolmen keskeisen kriteerin perusteella: saavutettava puhtausaste, talteenottoaste sekä taloudelliset ja energiankulutukseen liittyvät tekijät. Lisäksi arvioidaan menetelmien soveltuvuutta nimenomaan ammoniakkin hajotusprosessista saatavan kaasuseoksen käsittelyyn.

5.1 Puhtaus ja talteenottoaste

Painevaihteluadsorptio on edelleen teollinen perusratkaisu vedyn puhdistuksessa, ja sillä saavutetaan korkein yksittäisellä menetelmällä saavutettava puhtaustaso, jopa 99,999 mol-%. Tämän menetelmän heikkoutena on kuitenkin rajallinen talteenottoaste, joka jää tyypillisesti 75–85 %:n välille. Loppuosa vedystä päätyy huuhtelu- ja paineenpoistovirtoihin. [11,14,15]

Kalvoerotus puolestaan tarjoaa korkean talteenottoasteen yli 90 % ja toimii jatkuvatoimisesti ilman PSA:n syklistyyttä. Kalvoerotuksen heikkoutena on kuitenkin permeabiliteetin ja selektiivisyyden välinen kompromissi: yhden ominaisuuden parantaminen heikentää tyypillisesti toista. Polymeerikalvoilla saavutetaan harvoin polttokennovaatimukset täyttävää puhtausvaatimusta yksinään, joten kalvoerotus toimii usein esikäsittelyvaiheena, kun vaaditaan korkean puhtausasteen vetyä. [17]

Hybridimenetelmät yhdistävät molempien lähestymistapojen vahvuudet. Erityisesti PSA/kalvoerotus-yhdistelmä saavuttaa samanaikaisesti korkean puhtauden ($\geq 99,9$ mol-%) ja yli 90 %:n talteenottoasteen, mikä tekee siitä tällä hetkellä lupaavimman vaihtoehdon ammoniakkin hajotuksen jälkeiseen vedynerotukseen. [20]

5.2 Taloudelliset ja energiankulutukseen liittyvät näkökulmat

Investointi- ja käyttökustannukset ovat keskeinen tekijä erotusmenetelmän valinnassa. PSA-prosessin investointikustannukset ovat kohtalaiset, mutta sen käyttö vaatii jatkuvaa kompressointia, mikä lisää energiakustannuksia. Kalvoerotuksen etuna on kompakti rakenne ja matalampi käyttöenergia, mutta korkealaatuiset kalvot —

erityisesti palladiumpohjaiset metallikalvot — ovat kalliita ja niiden elinikä rajallinen.
[12]

5.3 Soveltuvuus ammoniakin hajotuksen jälkeiseen erotukseen

Ammoniakin hajotuksesta saatavan kaasuseoksen erityispiirteet pääasiassa H_2/N_2 -seos, jossa on ppm-tason NH_3 -jäämiä vaikuttavat menetelmän valintaan.

Ammoniakkijäämät ovat erityisen ongelmallisia, sillä ne voivat vaurioittaa sekä PSA-laitteiston adsorbentteja että kalvoerotuksessa käytettäviä kalvoja. Tästä syystä pelkkä yksittäinen menetelmä ei ole optimaalinen, vaan hybridi ratkaisu, joka sisältää erillisen ammoniakinpoistovaiheen ennen varsinaista H_2/N_2 -erotusta olisi parempi vaihtoehto.

Polttokennosovelluksiin (99,97 mol-% puhtausvaatimus) PSA/kalvoerotus-hybridimenetelmä tarjoaa parhaan kokonaisratkaisun: korkea puhtaus täyttyy PSA-vaiheessa, ja kalvoerotus kierrättää vetyä takaisin prosessiin nostoen kokonaistalteenottoastetta. Energiantuotantosovelluksiin (98 mol-%) yksinkertaisempi PSA-prosessi tai jopa kalvoerotus yksinään voi olla riittävä ja taloudellisesti edullisempi vaihtoehto. [12,17,20]

6 Johtopäätökset

Ammoniakki on tällä hetkellä yksi lupaavimmista vedyn kantaja-aineista, ja sen hajotusprosessi avaa väylän vedyn maailmanlaajuiseen kuljetukseen sekä varastointiin olemassa olevaa infrastruktuuria hyödyntäen. Hajotuksen jälkeisen vedyn erotus ja puhdistus ovat kuitenkin teknisesti vaativia vaiheita, joissa on tasapainotettava puhtauden, talteenottoasteen ja kustannusten välillä.

Tässä tutkielmassa tarkasteltiin keskeisimpiä erotusmenetelmiä — painevaihteluadsorptiota, kalvoerotusta sekä näiden hybridiratkaisuja. Tarkastelun perusteella voidaan tehdä seuraavat johtopäätökset:

Yksittäinen erotusmenetelmä ei ole optimaalinen ratkaisu kaikkiin sovelluksiin. PSA tarjoaa korkeimman saavutettavissa olevan puhtauden mutta kärsii rajallisesta talteenottoasteesta, kun taas kalvoerotus tarjoaa korkean talteenottoasteen, mutta vaatimattomamman puhtaustason. Hybridimenetelmät, erityisesti PSA/kalvoerotus, yhdistävät molempien lähestymistapojen vahvuudet ja ovat tämän hetken lupaavin teknologinen ratkaisu vaativiin sovelluksiin.

Hybridimenetelmän lisäksi ammoniakin hajotuksesta saatavan kaasuseoksen ppm-tason ammoniakkijäämät vaativat lähes aina erillisen ammoniakinpoistovaiheen ennen varsinaista H_2/N_2 -erotusta. Ilman tätä esikäsitteilyä sekä adsorbentit että kalvomateriaalit vaurioituvat, jolloin prosessin tehokkuus, käyttöikä ja taloudellisuus heikkenevät.

Sopiva menetelmävalinta riippuu kuitenkin loppukäyttökohteen vaatimuksista. Polttokennosovelluksissa vaaditaan korkean puhtaustason hybridiratkaisuja, kun taas energiantuotannossa ja teollisuuden lämpösovelluksissa yksinkertaisemmat ja edullisemmat ratkaisut voivat olla riittäviä.

Tulevaisuudessa keskeisiä kehityskohteita ovat kalvomateriaalien selektiivisyyden ja kestävyysparantaminen, hybridiprosessien kokonaisoptimointi sekä ammoniakkijäämien poistoon soveltuvien edullisten ja regeneroitavien adsorbenttien kehittäminen. Näiden edistysaskelten myötä ammoniakkipohjainen vedyn kuljetusketju

voi saavuttaa kaupallisesti kilpailukykyisen aseman vetytalouden infrastruktuurissa, mikä tukee laajempaa siirtymää kohti vähähiilistä energiantuotantoa.

Lähteet

- [1] Bondarenko V L, Ilyinskaya D N, Kazakova A A, Kozlovstev P S, Lavrov N A and Razenko E A 2022 Introduction to Hydrogen Energy *Chem Petrol Eng* **57** 1008–14
- [2] Asif M, Sidra Bibi S, Ahmed S, Irshad M, Shakir Hussain M, Zeb H, Kashif Khan M and Kim J 2023 Recent advances in green hydrogen production, storage and commercial-scale use via catalytic ammonia cracking *Chemical Engineering Journal* **473** 145381
- [3] Technology Collaboration Programme by IEA: Ammonia Fuel Properties
- [4] Kim Y and Yang H 2025 Hydrogen Purity: Influence of Production Methods, Purification Techniques, and Analytical Approaches *Energies* **18** 741
- [5] Busch T, Derichs J, Klütz T, Linßen J and Stolten D 2025 The hydrogen supply chain — A comprehensive literature review incorporating purity analysis *International Journal of Hydrogen Energy* **164** 149367
- [6] Maninder Jit Singh 2024 Getting to know the basics of ammonia cracking, Topsoe
- [7] Trangwachirachai K, Rouwenhorst K, Lefferts L and Faria Albanese J A 2024 Recent progress on ammonia cracking technologies for scalable hydrogen production *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **49** 100945
- [8] ESSNA 2025 Understanding Fuel Cell Hydrogen: Purity Standards Explained
- [9] ISO 14687:2025 Hydrogen Fuel Quality — Product Specification, International Organization for Standardization, 2025
- [10] Process Insights Hydrogen Purity 2026 Advanced Analytical Solutions for Fuel Cell Hydrogen Analysis
- [11] Rey J C, Nobre C, Rijo B, Longo A, Brito P and Mateos-Pedrero C 2026 Recent Advances in Renewable Hydrogen Purification Technologies: A General Review *Clean Technologies* **8**
- [12] Rodrigues Yan V. S., Santana Leonardo O. S., Dos Santos Gustavo S., Dias Victor L. S., De O. S. Cavalcante Jonatas, and Pessoa Fernando L. P. 2025 Comparative Performance Analysis of Green Hydrogen Purification via Pressure Swing Adsorption and Supersonic Separation *Chemical Engineering Transactions* **119** 103–8
- [13] Luberti M and Ahn H 2022 Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification *International Journal of Hydrogen Energy* **47** 10911–33
- [14] Du Z, Liu C, Zhai J, Guo X, Xiong Y, Su W and He G 2021 A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles *Catalysts* **11** 393
- [15] Król A, Gajec M, Holewa-Rataj J, Kukulska-Zajac E and Rataj M 2024 Hydrogen Purification Technologies in the Context of Its Utilization *Energies* **17** 3794
- [16] Yarema G, Yang J, Warty A, Liu Z, Hu L and Liu D 2025 Membrane Reactors for Ammonia Production: Insights into Ammonia-Separative Membranes, Synthesis Catalysts, and Their Integration *ACS Nano* **19** 39535–63

- [17] Bhalani D V and Lim B 2024 Hydrogen Separation Membranes: A Material Perspective *Molecules* **29** 4676
- [18] Karousos D S, Qadir D, Sapalidis A A, Ahmad F and Favvas E P 2023 Polymeric, metallic and carbon membranes for hydrogen separation: A review *Gas Science and Engineering* **120** 205167
- [19] Li P, Li T and Xiao R 2025 A review of catalytic hydrogen production using metallic membrane reactors *International Journal of Hydrogen Energy* **130** 176–90
- [20] Li B, He G, Jiang X, Dai Y and Ruan X 2016 Pressure swing adsorption/membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery *Front. Chem. Sci. Eng.* **10** 255–64
- [21] Cechetto V, Di Felice L and Gallucci F 2023 Advances and Perspectives of H₂ Production from NH₃ Decomposition in Membrane Reactors *Energy Fuels* **37** 10775–98