

# Szuperkritikus víz és hidrogén gazdaság

*Schiller Róbert*

MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézet Pf. 49 Budapest 1525,  
Tel: 392 2222, Fax:392 2299, E-mail: schiller@aeki.kfki.hu

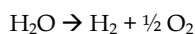
*Áttekintést adunk a szuperkritikus vízben lejátszódó folyamatok lehetőségeiről és szerepéről a hidrogén előállításában. A kritikus és szuperkritikus állapot általános jellemzése után összefoglaljuk a szuperkritikus víz néhány, a téma szempontjából fontos fizikai kémiai tulajdonságát. Ezután szó lesz az organikus anyagokból történő hidrogén előállításról. Végül áttekintjük a fissziós és fúziós erőműveknek ezekben a technológiai folyamatokban várható szerepét.*

## Bevezetés

A hidrogén gazdaság gondolata már évtizedekkel ezelőtt felvetődött. Természetesen vonzónak látszik egy kis fajlagos tömegű, nagy energiasűrűségű, stabilisan tárolható, nem szennyező energiahordozó használata. A tiszta vízzel elégő hidrogén pedig ilyen anyag. Ráadásul a természetben korlátlanul hozzáférhető. A gond vele csak annyi, hogy elemi állapotában nem fordul elő; víz vagy szénhidrogének formájában, tehát vegyületek alakjában ismerjük csak a Földön. Ez nyilván annyit jelent, hogy a hidrogénről csak mint másodlagos energiahordozóról, üzemanyagról lehet beszélnünk. Valamilyen elsődleges forrás: szén, szénhidrogén, víz, szél, nap, fisszió vagy fúzió energiája kell ahhoz, hogy vegyületeiből a hidrogént felszabadítsuk. Ebben azonban előny is rejlik. Az elsődleges források energiáját hagyományosan hővé szoktuk alakítani – kivétel csak a víz és a szél –, abból mechanikai energiát állítunk elő és annak a segítségével nyerünk elektromos energiát. A hidrogén nagy előnye, hogy alkalmas eljárások segítségével a hőt egy lépésben tudjuk a hidrogén kémiai energiájává alakítani, ebben a formában pedig korlátlan ideig tárolhatjuk, szállíthatjuk és a kívánt helyen és időben felhasználhatjuk.

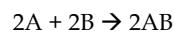
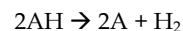
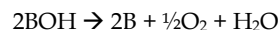
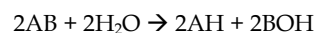
A hidrogén energetika ipari méretű megvalósításához két feladatot kell megoldani. Az egyik a hidrogén felszabadítása a természetben előforduló vegyületeiből, a másik a felszabadított hidrogén tárolása nagy tömegsűrűségű anyagok formájában. Ebben a rövid összefoglalásban az első kérdéskör egyetlen vonatkozásával foglalkozunk, a víz bontásának egy korszerű módszerével.

A víz termikus disszociációja során természetesen egyetlen lépésben hidrogén és oxigén elegye keletkezik:



Ahhoz azonban, hogy a bomlás számottevő mértékben végbemenjen, magas hőmérsékletre, legalább 3000 K körüli értékre van szükség. Ez nagyüzemi méretekben nehezen teljesíthető igény, nem szólva arról, hogy a keletkezett gázelegyet komponenseire is kell bontani.

Ezért inkább kerülő utat tanácsos választani, valamilyen katalitikus termokémiai ciklust igyekezzenek megvalósítani. Egy általánosságban AB összetétellel jelképezett vegyülettel reagáltatják a vizet olyan módon, hogy a reakció sorozat végén AB visszanyerhető legyen:



Ha a reakcióegyenleteket az általános kémiában szokásos módon, algebrai egyenletekként kezeljük, látható, hogy az eredő folyamat nem más, mint egy mólnyi víz bomlása. A hidrogén és oxigén egyensúlyi koncentrációit az AB katalizátor jelenléte nem befolyásolja. A reakciók sebességére, tehát a gyakorlatban szükséges térfogatokra és időegységre eső hozamokra azonban nagy lehet a hatása. Ezért ilyen katalitikus körfolyamatokat nagy gonddal tanulmányoztak, ma is folynak kutatások ebben az irányban. Több ígéretes reakciósorot leírtak már, a végső megoldás azonban még nincsen a kezünkben.

Van azonban a problémának más megközelítése is. Nemcsak a reaktánsokat lehet változtatnunk, hanem magának a reakció közegének, a víznek a tulajdonságait is befolyásolhatjuk a körülmények helyes megválasztásával. A következőkben ennek egy lehetséges útjáról írunk.

Beérkezett: 2008. április 1.

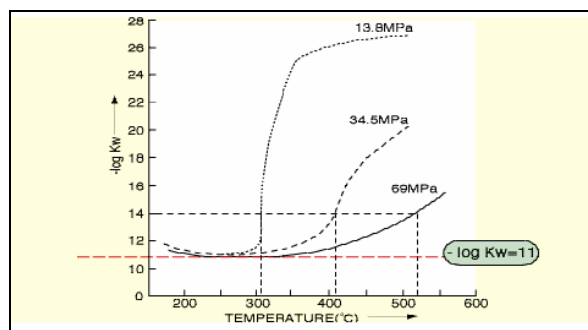
## Szuperkritikus víz

Egy kémiai reakció egyensúlyát is, sebességét is befolyásolják az intenzív termodinamikai állapotjelzők: a hőmérséklet, a nyomás és a komponensek koncentrációi. Ezeknek a hatásoknak a mértéke azonban minden rendszerben más és más. A közeg és a reaktánsok tulajdonságai döntenek itt. A közeg fajhője, kompresszibilitása, dielektromos tulajdonságai, a reagáló vegyületek polaritása, ionos disszociációja mind szerepet játszhat. Nagy előny ezért, ha olyan módszert találunk, amelynek segítségével ezeket a tulajdonságokat lehetőleg szabadon tudjuk változtatni anélkül, hogy minden reakcióhoz más és más közeget kellene találnunk. Vízről beszélünk: nagy előny, ha a víz tulajdonságait tudjuk könnyen, a kérdéses reakció javára megváltoztatni. Ezt megtehetjük, ha a vizet szuperkritikus állapotba hozzuk [1-3].

Az alapelv több mint egy évszázada ismert. Nem túl magas hőmérsékleten a folyékony víz egyensúlyban áll a saját gőzével. Emelkedő hőmérséklettel egyre nagyobb lesz a gőz térfogatának a részaránya a folyadékéhoz képest és egyre nagyobb lesz a gőz nyomása is. A hőmérséklet egy kritikus értékénél és az ehhez tartozó, kritikus egyensúlyi nyomásnál a folyadék és a gőz közti fázishatár eltűnik. Ennél magasabb hőmérsékleten semmilyen nyomás hatására sem lehet a gőzt cseppfolyósítani. A víz szuperkritikus állapotba került. A víz kritikus nyomása  $p_{crit} = 22,05$  MPa, kritikus hőmérséklete  $T_{crit} = 374$  °C és ebben az állapotban a sűrűsége  $\rho_{crit} = 0,32$  g/cm<sup>3</sup>.

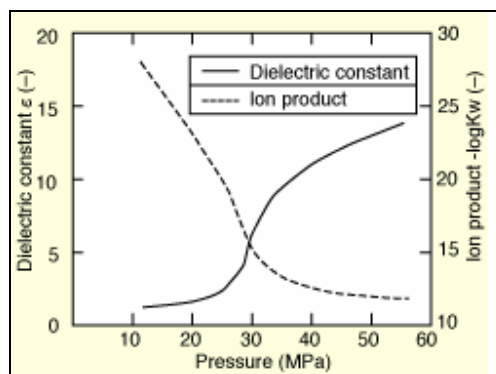
A nyomás növelésével a sűrűség természetesen növekszik, ennek megfelelően változik, a folyékony vízéhez közelít a szuperkritikus fluidum nem egy tulajdonsága, azonban nem veszíti el hasonlatosságát a gőzhöz. Kompresszibilitása a gőzéhez áll közel, a diffúzió vagy hővezetés sebessége hasonló a vízgőzben fellépőhöz. Ugyanakkor az anyagsűrűsége megközelítheti a folyadékét. A legnagyobb előnye talán az, hogy dielektromos tulajdonságait könnyű a nyomás és a hőmérséklet változtatásával befolyásolni. Ez azért fontos, mert egymástól eltérő polaritású anyagokat egyaránt fel lehet benne oldani. Kis relatív permittivitású állapotában jól old apoláros vegyületeket, pl. szénhidrogén származékokat vagy műanyagokat, míg nagy relatív permittivitás esetén jól old közönséges állapotú vízben oldódó sókat. A körülmények egyszerű változtatásával így az oldási és kicsapási folyamatokat nagy változtatossággal lehet megvalósítani.

Példaként az 1. ábrán a víz ionszorzatának, tehát a H<sup>+</sup> és OH<sup>-</sup> ionok koncentrációjából alkotott  $K_w = [H^+][OH^-]$  szorzatnak a hőmérsékletfüggését tüntetjük fel. Szobahőmérsékleten és 100 kPa (1 atm) nyomáson  $-\log K_w = 14$ . A kritikus nyomás alatt elpárolgó víz ionszorzata ennél sok nagyságrenddel kisebb, a gőz szigetelőként viselkedik. A kritikus nyomás és hőmérséklet fölött azonban az ionszorzat nagyra nőhet, a közönséges víznél sokszorta több iont tartalmaz a fluidum.



1. ábra: A víz ionszorzata a hőmérséklet függvényében, három különböző nyomáson [4]

Hasonló drasztikus változásokra készíthető a relatív permittivitás (dielektromos állandó) is a 2. ábra tanúsága szerint. Ez a paraméter a teljesen apoláros állapotnak megfelelő, 1 körüli értékről a poláros alkoholokra jellemző, 30 körüli értékre növelhető a nyomás növelésével.



2. ábra: A víz dielektromos állandójának és ionszorzatának nyomásfüggése 400 °C-on [4]

Hasonló rugalmassággal változtathatók transzport tulajdonságok, például a hővezetési együttható vagy a diffúziós állandó is a szuperkritikus állapotok tartományában.

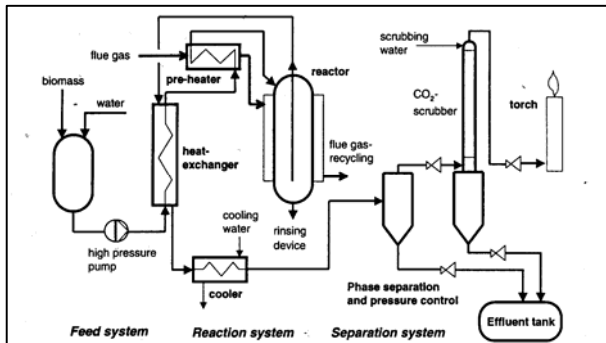
A szuperkritikus állapotú víz esetleg hűtőközege lehet a jövőben kialakítandó fissionos reaktorok egyik vagy másik típusának is. Ezzel a reaktortechnika szempontjából fontos kérdéssel nem foglalkozunk a jelen rövid áttekintésben.

## Hidrogén előállítás szuperkritikus vízben

A szuperkritikus állapotú víznek ezeket a tulajdonságait előnyösen tudjuk a hidrogén gazdaságban felhasználni. Ezek a kutatások mostanában kezdődtek, a lehetőségeknek csak kis részét ismerték meg fel. Jelenlegi ismereteink szerint a legkönnyebb sikert a biomasza vagy a szerves hulladékok hidrogénre vezető elbontása ígéri. Az eljárást jellemző módon 700 °C és 30 MPa mellett, a víz nagy feleslegével célszerű végrehajtani. A módszernek sok előnye van a hagyományos eljárásokkal szemben [5]:

- a termikus hatásfok nagyon kedvező,
- alig keletkezik szén-monoxid, korom vagy kátrány,
- a kén-, nitrogén- és halogén-tartalmú vegyületek oldatban maradnak,
- a nagy nyomás miatt oldatban marad a szén-dioxid is,
- a hidrogén a tárolás és felhasználás szempontjából előnyös nyomáson keletkezik.

Egy kísérleti üzem folyamatábráját a 3. ábrán mutatjuk be.



3. ábra: Biomassza elgázosító üzem egyszerűsített folyamatábrája[6]

A kémiai kutatásnak is, a nukleáris technológiának is sok, fontos feladatot kell még megoldania ahhoz, hogy ezek a

sokat ígérő eljárások ipari realitássá váljanak. Keveset tudunk még a szuperkritikus körülmények között végbemenő reakciókról. A vegyészeknek [7]

- fel kell deríteniük a megfelelő kémiai egyensúlyokat szuperkritikus vizes fluidumokban,
- meg kell határozniuk a reakciók sebességét ezekben a rendszerekben,
- vizsgálniuk kell az ionizáló sugárzások kémiai hatásait,
- katalitikus vízbontási folyamatokat kell keresniük.

A nukleáris technológiának, akár fisszióra, akár fúzióra gondolunk, a hidrogén előállítás vonatkozásában egyetlen, alapvető kérdésben kell előre lépnie. A jelenlegi reaktorok hőmérséklete túl alacsony az ipari hidrogén előállítás igényeihez mérten. Ez így van, akár az eddigi, hagyományosnak tekinthető eljárásokat, akár a most tárgyalt szuperkritikus közegre alapozott módszereket tekintjük. Itt nem (nem csak) a Carnot hatásfok növeléséről van szó. A kémiai folyamatok követelik meg a magasabb hőmérsékleteket.

Talán a fém hűtésű vagy a magas hőmérsékletű gázhűtésű (HTGR) reaktorok hozzák meg ennek a feladatnak a megoldását. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a hidrogén ipari előállításához szükséges magas hőmérsékletek létrehozása rendkívüli igényeket támaszt a primer körök szerkezeti anyagaival szemben.

## Irodalomjegyzék

- [1] C.A. Eckert, B.L. Knutson and P.G. Debenedetti, *Nature* 383, 313 (1996)
- [2] [http://www.ct.chemie.tu-darmstadt.de/ak\\_vogel/scf\\_en.html](http://www.ct.chemie.tu-darmstadt.de/ak_vogel/scf_en.html)
- [3] E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 820 (1984)
- [4] <http://www.kobelco.co.jp/eneklap/p14/sfe04.htm>
- [5] K. Pinkwart, T. Bayha, W. Lutter and M. Krausa, *J. Power Sources* 136, 211 (2004)
- [6] E. Dinjus and A. Kruse, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 1161 (2004)
- [7] Y.J. Lu, L.J. Guo, C.M. Ji, X.M. Zhang, X.H. Hao and Q.H. Yan, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 822 (2006)