

1. ábra: Földgáz (metán) vízgőzös reformálása



# Katalizátor-kutatás hidrogén energetikai célú előállítására

Hidrogén előállítására biomassából számos technológia áll folyamatos fejlesztés alatt, melyekben a kémiai folyamatok mindegyike katalizátorok jelenlétében játszódik le.

A fenntartható fejlődés megköveteli, hogy a fosszilis tüzelőanyagok helyett új energiahordozót találjunk. Egyik lehetőség a hidrogén, melynek felhasználása tüzelőanyag-cellában lényegesen nagyobb hatásfokú, mint a jelenlegi robbanómotorok. A feladat, hogy a hidrogént a jövőben egyre növekedő mértékben tisztán, széndioxidmentesen, megújuló energiaforrások segítségével állítsuk elő. Magyarországon kiemelt szerepet kaphat a megújuló energiaforrások között a biomassa, mivel az évente újratermelődő biomassa tömege mintegy 350–360 millió tonna. A biomassának csak igen kis hányadát fordítjuk fosszilis széntartalmú anyagok helyettesítésére, miközben alternatív energiaforrásként is hasznosíthatnánk. A biomassából történő hidrogén-előállításakor a kémiai átalakulások első lépésében a kémiai kötések felbomlanak, ami mindig aktiválást, energia-befektetést igényel. Az aktiválási energiát a szobahőmérséklet rendszerint nem biztosítja, a folyamatok magasabb hőmérsékleten játszódhatnak csak le, és a reakció ez esetben magas hőmérsékleten toródik el a hidrogén-képződés irányába. A túl magas hőmérséklet alkalmazásának azonban számos hátránya van, nem kívánatos reakciók is lejátszódhatnak, amelyek melléktermékek keletkezéséhez vezetnek, csökkentve ezáltal az előállítani kívánt termék szelektivitását. Nyilvánvaló, hogy a magasabb hőmérséklet alkalmazása jelentősen növeli a hidrogén-előállítás költségeit. A katalizátorok alkalmazásával új reakcióutak nyílnak meg, amelyek aktiválási energiái kisebbek, mint a katalizátor nélküli folyamaté. A technológiai fejlesztésekben alapvető cél a (i) minél alacsonyabb hőmérsékleten aktív, (ii) a céltermékre szelektív, (iii) hosszú élettartamú, (iv) olcsó katalizátorok tervezése.

Az alábbiakban a megújuló energiaforrásokból történő katalitikus hidrogéntermelési eljárásokat tekintjük át.

## A BIOGÁZ KATALITIKUS ÁTALAKÍTÁSAI

A biomassa anaerob erjedése során képződő főleg metán- ( $\text{CH}_4$ ) és széndioxid-tartalmú ( $\text{CO}_2$ ) gázt nevezük biogáznak. A szerves anyagok rothadása légmentesen elzárt térben, nedves környezetben, mikroorganizmusok segítségével megy végbe. A biomassa majdnem minden formájának szerves része – beleértve a szenny-

víziszapot, az állati melléktermékeket és az üzemi szennyvizet – anaerob emésztéssel metánra és szén-dioxidra bontható. Biogázképződés spontán is lejátszódik a természetben, mesterséges beavatkozással azonban növelhető a gáztermelés.

A biogáz vízgőzös reformálásával hasonló úton tudunk hidrogént előállítani, ahogyan azt a földgázból tesszük (lásd: 1. ábra). A biogáz minőségét elsősorban az éghető metán ( $\text{CH}_4$ ) és a „haszontalan”  $\text{CO}_2$  aránya határozza meg. Az elérhető metánkoncentráció 50-75%-os. A biogáz emellett 25-48% szén-dioxidot és 1-2% egyéb gázt, kén-hidrogént ( $\text{H}_2\text{S}$ ), szén-monoxidot ( $\text{CO}$ ) és nitrogént ( $\text{N}_2$ ) tartalmaz. A további átalakítás előtt ezt tisztítani kell, hiszen a  $\text{H}_2\text{S}$  elérheti az 1000 ppm-et. A tisztítás után jöhet csak a reformálás, például nikkel-katalizátor jelenlétében 600–700°C-on. A folyamat további lépéseiben a magas és alacsony hőmérsékletű vízgáz reakcióban (water-gas shift reaction – WGSR) a  $\text{CO}$ -t  $\text{CO}_2$ -dá alakítják, amelynek során további  $\text{H}_2$  képződik.

A biogáz szennyezőinek ( $\text{H}_2\text{S}$  és  $\text{CO}$ ) jelenléte lényegesen lecsökkenti a jelenlegi katalizátorok élettartamát, ezért mind a reformáló, mind a vízgázreakció katalizátorainak fejlesztése során elsősorban új, szennyezéstűrő kompozíciók felfedezésére kell koncentrálni.

További kihívást jelent, hogy a vízgázreakció népszerű, hagyományos katalizátora vasat és az igen mérgező krómot tartalmazza. A hidrogén előállítása során a katalizátor folyamatosan krómmal szennyezi a környezetet, a katalizátor kimerülése után pedig költséges kezelési eljárásokat kell alkalmazni. Nagy energiákat fordítanak a krómot helyettesítő komponensek kutatására.

A folyamat végén kinyerhető hidrogén rendszerint még mindig tartalmaz  $\text{CO}$ -t. A hidrogén tisztítása ( $\text{CO}$ -mentesítése) szintén katalitikus eljárást, az úgynevezett preferenciális  $\text{CO}$ -oxidáció (PROX) alkalmazását teszi szükségessé. A PROX reakcióban a  $\text{CO}$ -t katalitikus oxidációval távolítjuk el a hidrogén mellől. A cél tehát szelektív katalizátorok fejlesztése, amelyek csak a  $\text{CO}$ -t égetik, a hidrogént viszont nem alakítják át vízzé.

## A BIOMASSZA PIROLÍZISE

A biomassából történő közvetlen hidrogéntermelés a jövőben várhatóan nagyon fontos, meghatározó folyamat lesz. A különböző eljárások jelenleg még fejlesztés alatt állnak. Már több kísérleti üzem működik, de az előállítható  $\text{H}_2$  ára ma még lényegesen magasabb, mint a metán reformálásával nyerhető hidrogéné.

A biomassa elgázosításának egyik módszere szerint a kiindulási anyagot közepes hőmérsékletű (általában 500 °C-ig terjedő) pirolízisnek vetik alá. A termék kokszt, pirolízisolajat, egy vizes fázist, valamint könnyű szénhidrogéneket (metán, etán, etilén) és szén-monoxidot tartalmazó gázt. A  $\text{H}_2$ -t – a 1. ábrán bemutatott eljárással analóg mó-

don – a gázfázisú anyagok vízgőzös reformálásával állítják elő. A katalizátorfejlesztés megoldandó feladatai is ugyanazok, amelyeket a biogáz reformálásánál láthattunk.

## HIDROGÉN ELŐÁLLÍTÁSA ALKOHOLOKBÓL

A metanol és az etanol különböző mezőgazdasági termékekből fermentációval viszonylag könnyen előállíthatók, így ezek is megújuló energiaforrásként tekinthetők. Az etanolt közvetlenül is használhatjuk, és a világban több helyen használják is az üzemanyagba keverve adalékanyagként. Ennek az eljárásnak az a hátránya, hogy vízmentes

alkoholt kell felhasználni, az égése során a motorban több nem kívánatos melléktermék képződhet, és a benzinmotorok hatásfoka is lényegesen elmarad a tüzelőanyag-cellák hatásfokától.

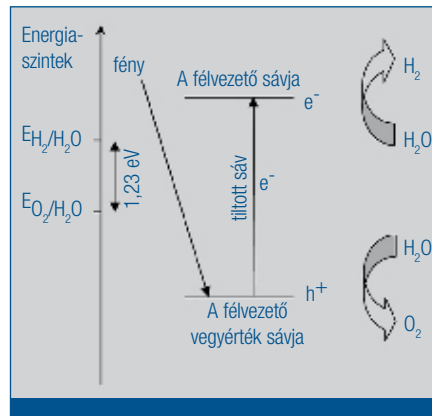
Sokkal célszerűbbnek tűnik hidrogént előállítani az alkoholokból, és azt tüzelőanyag-cellában elektromos energia-termelésre felhasználni. Különösen vonzó lehetőség az alkoholok úgynevezett fedélzeti reformálása, azaz amikor közvetlenül a gépjárműben történne a hidrogén-előállítás. Ekkor nem szükséges nagyméretű hidrogéntartály, hiszen a termelődő hidrogén közvetlenül a tüzelőanyag-cellára kerülne. A H<sub>2</sub>-tartály alkalmazásának határt szab annak magas ára, a jelentős párolgási veszteség, a ritka töltőállomás-hálózat, a gyártókapacitás és szervizhálózat hiánya és a tankolásnál felmerülő problémák lehetősége. Ezek kiküszöbölhetők, ha a hidrogént a gépjárműben állítjuk elő. Azonos térfogatban még 700 bár nyomású gáz esetén is csak közel fele annyi H<sub>2</sub> tárolható, mint amennyi az azonos térfogatú etanol-víz elegyből előállítható.

Az alkoholok reformálása során az alkohol-víz elegyet egy előmelegítőn keresztül vezetik a katalitikus reformáló egységbe. A kilépő gáz viszonylag sok CO-t tartalmaz, amely lemergezné a tüzelőanyag-cellát, ezért a CO-koncentrációt egy magas és egy alacsony hőmérsékletű vízgázreakcióval csökkentik. Ez növeli a hidrogéntermelést is. Az utolsó lépésben a CO-tartalmat preferenciális oxidációval eliminálják.

Az alkoholreformálás katalizátoraiként a nemesfémek terjedtek el leginkább, amit nagy aktivitásuknak és stabilitásuknak köszönhetnek. Azonban a nemesfémek igen drágák is, ezért olyan nemesfémmentes katalizátorok tervezése és fejlesztése jelenti a célt, amelyek aktivitása és stabilitása eléri a nemesfém-katalizátorokét.

## A VÍZ FOTOKATALITIKUS BONTÁSA

Jelenleg ezzel a módszerrel még nem lehet gazdaságosan nagy volumenben hidrogént előállítani. A napenergia közvetlen felhasználása víz bontására azonban rendkívül vonzó lehetőség. A fotokatalizátorok fejlesztése új típusú félvezető-anyagok előállítását jelenti. A félvezetőket a vegyérték és a vezető sávjuk közötti energiakülönbséggel, az úgynevezett „tiltott sáv” szélességével jellemezhetjük (lásd: 2. ábra). Hosszú távú cél, hogy olyan félvezetőket fejlesszünk ki, amelyek tiltottsáv-szélessége lehetővé teszi a látható fénnel történő gerjeszthetőségüket. Például a TiO<sub>2</sub>, amely a leginkább vizsgált félvezető, tiltottsáv-szélessége 3.2 eV, azaz csak az ultraibolya fény energiája elég a TiO<sub>2</sub> gerjesztésére. A fotokatalitikus vízbontásban fontos továbbá, hogy a vezetési sáv magasabb energiaszintet jelentsen, mint ami a hidrogén-képződéshez szükséges. Harmadik kritikus feltétel a töltéshordozók szétválásának hatékonyabbá tétele, azaz az elektronlyuk rekombináció-gátlása, amelynek révén a hosszabb élettartamú szabad elektronok végrehajtják a víz redukcióját, amely hidrogénfejlődéshez vezet. A 2. ábrából kitűnik, hogy besugárzó fény hatására a félvezető vegyértéksávjáról elektronok (e<sup>-</sup>) gerjesztődnek a félvezető vezetősávjára. Látható, hogy a H<sub>2</sub>-képződés energiaszintje az



2. ábra: Fotokatalitikus vízbontás mechanizmusa félvezető katalizátorokon

ábrán feltüntetett optimális esetben a vezetősáv energiaszintje alatt helyezkedik el, így az elektron alacsonyabb energiaszintre juthat, amennyiben a vizet redukálja. A víz oxidálódik is, hiszen a vegyértéksávban maradt pozitív töltésű lyukak (h<sup>+</sup>) elektronokat „szívhatnak” el a vízből. A teljes folyamatban a besugárzó fény hatására a víz oxigénre és hidrogénre bomlik.

Talán sikerült érzékeltetni, hogy a katalizátorok kulcsfontosságúak a „zöld technológiák” bevezetésében, s bár fejlesztésük kétségkívül nagy kihívást és sok költséget jelent, megfelelő katalizátorokkal elérhetjük, hogy a hidrogén előállítása is környezetbarát módon és költséghatékonyan menjen végbe.

**TOLOS ANDRÁS**

MTA Kémiai Kutatóközpont, Nanokémia és Katalízis Intézet, Hidrogén Energia Laboratórium

**ERDŐHELYI ANDRÁS**

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Katalízis és Anyagszerkezeti Csoport

## Savas ólomakkumulátorok gyártói felelősség teljesítésének koordinálása

### Szolgáltatóink:

- Összesen gyűjtik össze a gyártók visszatérő tevékenységének teljesítését
- Gyűjtési tevékenységükért (181/2008. Kormányrendelettel)
  - Először a gyártók által előírt módon és időpontban
  - Kötelezően visszatérő, azaz tartósan és folyamatosan működő és folyamatosan tevékenységük megújítását szolgáló
  - Folyamatosan működő és folyamatosan tevékenységük megújítását szolgáló

Használt akkumulátor leadásáról érdeklődjön Társaságunknál!

**Hungária**  
1143 Budapest, Széchenyi út 75.  
Telefon: 422-1581 • Fax: 273-1818  
E-mail: hungaria@hungia.kkt.hu  
Web: www.hungia.kkt.hu

- ☐ Hungária országos központok
- ☐ Hungária megyei partnerek
- ☐ Hungária partnerek

### Figyelem! Új előírás!

2009. június 1. után a kereskedő köteles a felhasználóval a használták vizet bontóanyag-, gépjármű és ipari akkumulátorok elszállítását és gyűjtését egyben gyűjteni. Gyűjtési igényével kapcsolatban érdeklődjön Társaságunknál!