

BIOHIDROGÉN, BIODÍZEL



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Bioenergia, megújuló energiaforrások

zöld energia

2019.11.05

.

HIDROGÉN

Hidrogén jellemzői

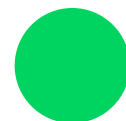
- a legelterjedtebb elemek közé tartozik a Földön
- kötött állapotban az oxigén után a második leggyakoribb elem: víz, föld gáz, kőolaj, biomassza
- elemi állapotban azonban igen ritka (vulkáni gázokban és nyomokban a levegőben (0,01 térf%) fordul elő)
- a legkönnyebb, színtelen, szagtalan gáz
- a hidrogénből égetés során nem keletkezik káros égéstermék, mert a levegő oxigénjével vízzé oxidálódik

Jövő energiahordozója? DE: előállítás, szállítás, tárolás?



HIDROGÉN MÚLTJA

- 1766 – Henry Cavendish azonosítja: $\text{Zn} + \text{HCl}$ reakció
- 1783 – hidrogénnel töltött ballon (J. A. C. Charles)
- 1788 – hidrogén név Antoine Lavoisier-től
(hydro – víz; genes – születni, görög)
- 1800 – elektrolízis (vízbontás) felfedezése (W. Nicholson & A. Carlisle)
- 1838 – üzemanyagcella alapjainak felfedezése (C. F. Schoenbein)
- 1845 – Sir William Grove: „gázelem”: „Father of Fuel Cell”
- 1889 – „fuel cell” elnevezés (L. Mond és C. Langer)
- 1994 – Mercedes Benz NECAR (New Electric Car) 1
- 1959 – üzemanyag cella első gyakorlati használatai: „Bacon cell”, valamint egy 20 LE traktor



JELEN ÉS JÖVŐ

Jelen

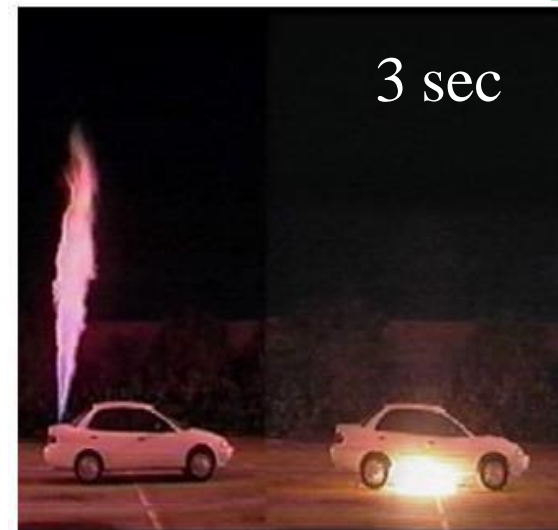
- Ammónia gyártás – műtrágya
- Olajfinomítás
- Élelmiszer ipar (E 949)

Jövő

- Közlekedés
 - Energetika – energia tárolás
-
- 1998 – Izland célja, hogy 2030-ra hidrogén gazdaság legyen
 - 2003 – USA: állami 1,2 milliárd \$ üzemanyagcella kutatásra
„the first car driven by a child born today could be powered by fuel cells”
(George W. Bush)

BIZTONSÁGI AGGÁLYOK

- Gyúlékony – könnyen gyullad és láthatatlan lánggal ég
 - Robbanás veszélyes – 4-74% közt levegővel
 - Fulladásveszély
 - Fagyásveszély – folyékony hidrogén $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$
-
- Hindenburg léghajó balesete (1937) – időjárással kapcsolatos légköri elektromos kisülés
 - Hidrogénbomba – trícium, csak magas hőmérsékleten és nyomáson
-
- A hidrogén nem mérgező, a külvilágba kerülve nagyon gyorsan elillan, viszont a levegővel robbanó elegyet alkot, s ez főleg zárt térben – például garázsban – igen veszélyes lehet.



HIDROGÉN ELŐÁLLÍTÁSA - HAGYOMÁNYOS

Víz elektrolízise:

- Az anódon a víz oxidálódik: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- A katódon a víz redukálódik: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$
- A nettó reakció: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

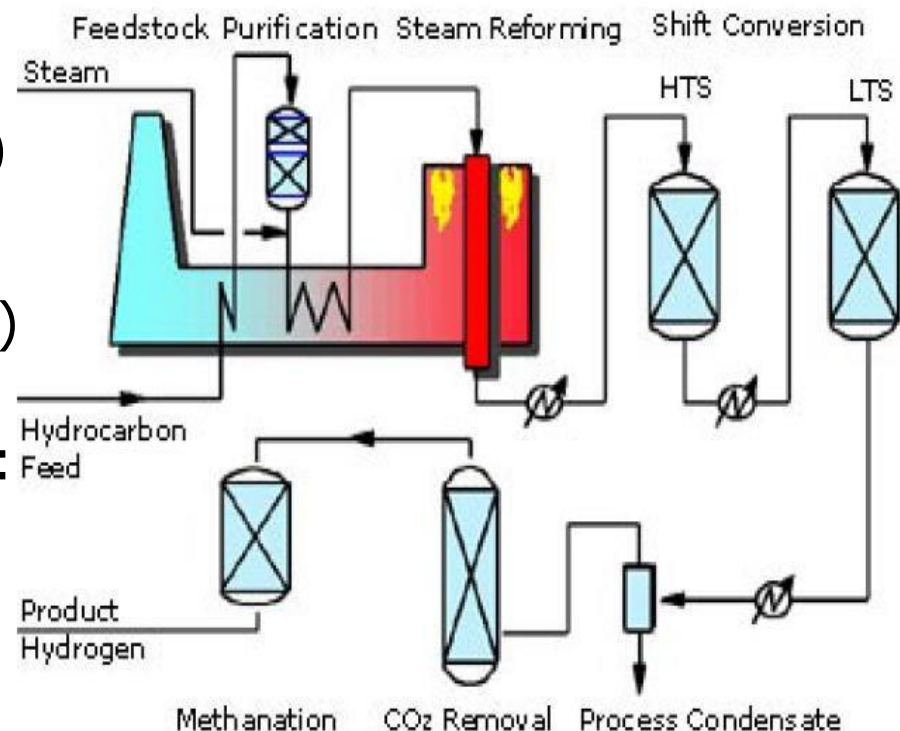
Vízgázreakció:

- $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
(izzó, 1000°C , szénre vízgőzt fújnak)
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
(water gas shift reaction)
(2 lépcsőben, fém-oxid katalizátorok)

Földgáz reformálás ($700 - 1100^\circ\text{C}$, Ni):

- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

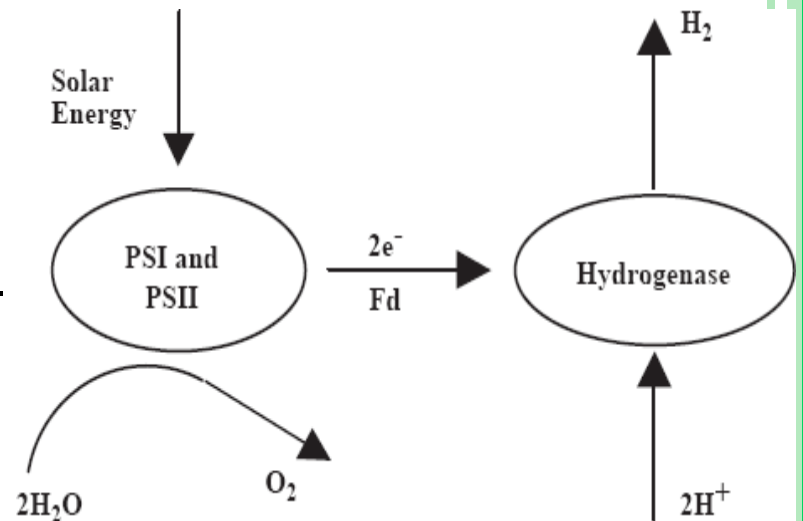
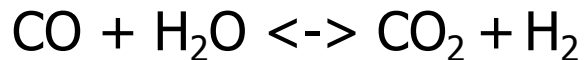
Jelenleg a leggazdaságosabb eljárás.



BIOLÓGIAI LEHETŐSÉGEK

Víz biofotolízise

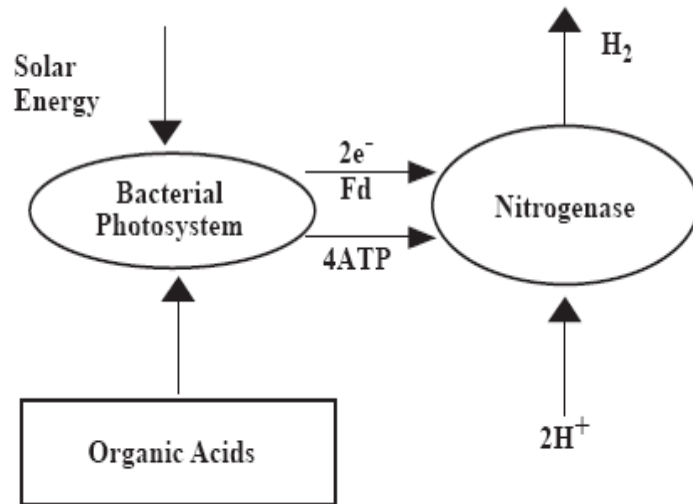
1. Direkt biofotolízis: nap energia hasznosítás: zöldalgák és cianobaktériumok (kék-zöld algák), szigorúan anaerob!
2. Indirekt biofotolízis: biomassza képződésén keresztül: cianobaktériumok, két külön lépés – 100% elméleti H₂ hozam
3. Biológiai víz-gáz reakció (water-gas shift), egyes baktériumok sötétben, anaerob viszonyok közt CO, mint egyedüli szénforrás segítségével tudnak ATP-t előállítani:



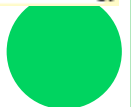
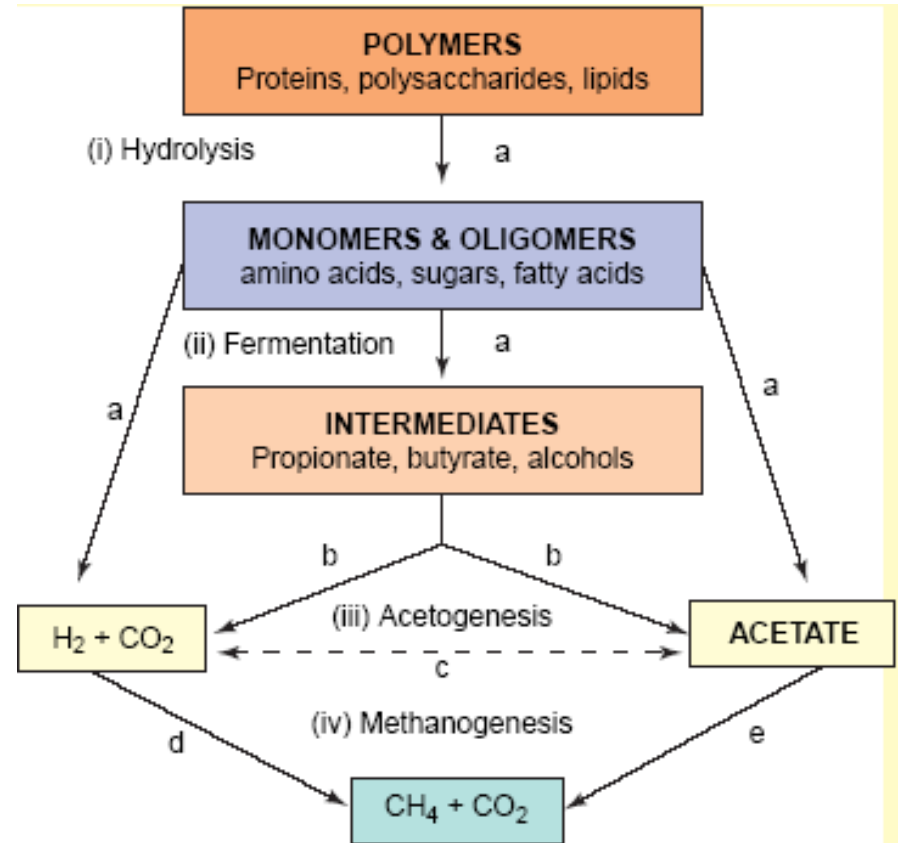
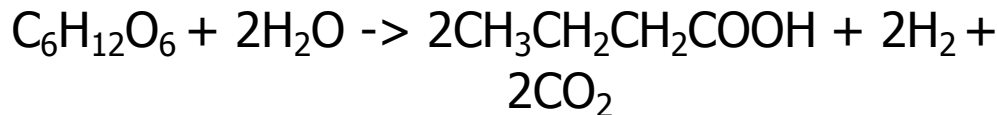
BIOLÓGIAI LEHETŐSÉGEK

Fermentatív úton

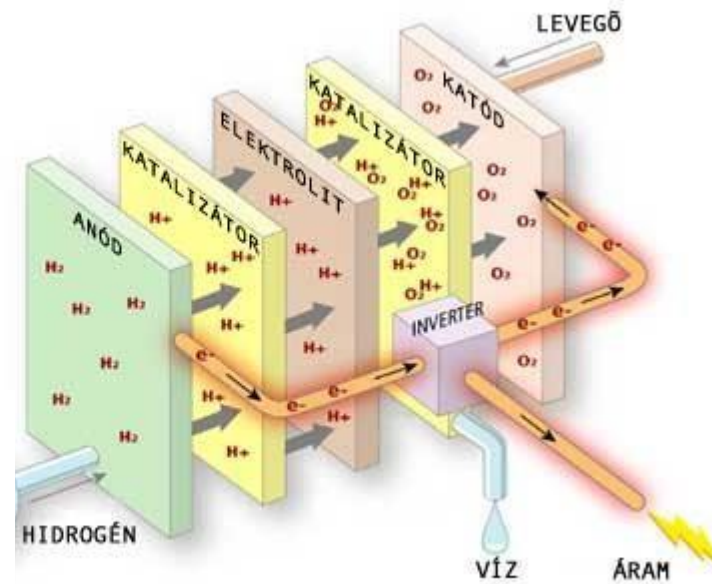
1. Fotófermentáció: fotoszintetikus baktériumokkal



2. Sötétfermentáció: anaerob



ÜZEMANYAGCELLA ALAPOK

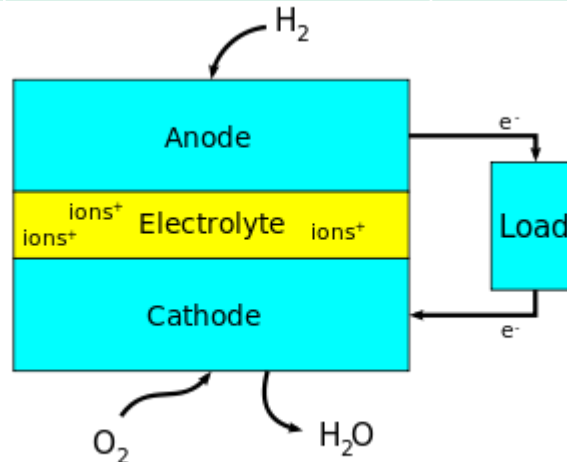


- Az anódon hidrogén, míg a katódon oxigén halad át.
- Katalizátor segítségével a hidrogénmolekulák protonokra és elektronokra bomlanak.
- A protonok keresztüláramlanak az elektroliton.
- A katódra érkező elektronok a katalizátor segítségével egyesülnek a protonokkal és az oxigénmolekulákkal, vizet hozva létre.



ÜZEMANYAGCELLA ALAPOK

| Anód | Elektrolit | Katód |
|--|----------------------------|--------------------------|
| Oxidáció, + | | - |
| Hidrogén (be) | Protonok (H ⁺) | Oxigén (be), víz (ki) |
| Üzemanyag (H ₂ , metán) Anyaga (platina) | Anyaga | Anyaga (nikkel) |



ÜZEMANYAGCELLA FAJTÁK

| | AFC | DMFC | MCFC | PAFC | PEMFC | SOFC |
|---------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|
| Electrolyte | Potassium hydroxide | Polymer membrane | Immobilised Liquid Molten Carbonate | Immobilised Liquid Phosphoric Acid | Ion Exchange Membrane | Ceramic |
| Operating Temperature | 60-90°C | 60-130°C | 650°C | 200°C | 80°C | 1,000°C |
| Efficiency | 45-60% | 40% | 45-60% | 35-40% | 40-60% | 50-65% |
| Typical Electrical Power | Up to 20 kW | < 10 kW | > 1 MW | > 50 kW | Up to 250 kW | > 200 kW |
| Possible Applications | Submarines, spacecraft | Portable applications | Power stations | Power stations | Vehicles, small stationary | Power stations |

AFC – Alkaline Fuel Cells, elektrolit pl.: KOH

DMFC – Direct Methanol Fuel Cells, hidrogén helyett metanol,
 anód: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- + \text{CO}_2$

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells

SOFC – Solid Oxide Fuel Cells



HIDROGÉN HAJTÁS – AZ ELSŐ

Mercedes NECAR 1 prototípus, 1994



...A TÖBBIEK

Mercedes NECAR 5



Ford



Mini



Mazda



Opel

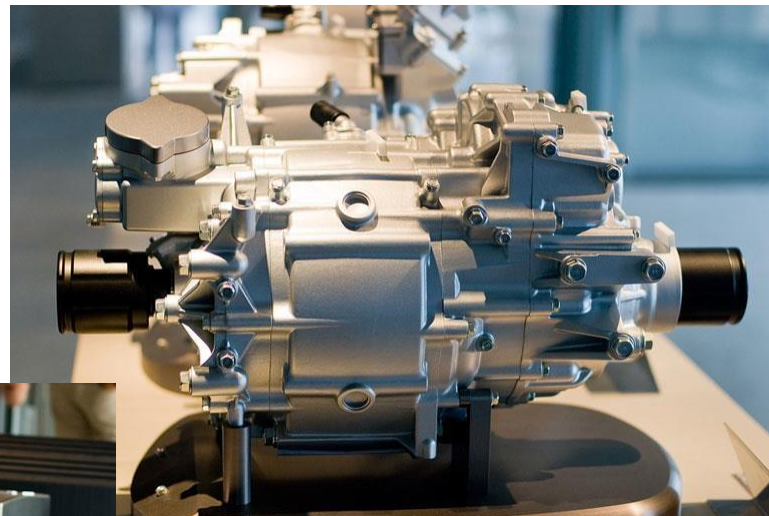


BMW

HIDROGÉN HAJTÁS – SOROZATBAN



Honda FCX Clarity - (2007 nyár)



Textil: kukoricarost



ADATOK

| | | |
|----------------------|---------------|---|
| Number of passengers | | 4 |
| Motor | Max. Output | 95kW (129PS, 127 horsepower) |
| Fuel cell stack | Type | PEFC (proton exchange membrane fuel cell) |
| | Output | 100kW |
| Fuel | Type | Compressed hydrogen |
| | Storage | High-pressure hydrogen tank (350atm) |
| | Tank Capacity | 171 liters |
| Max. Speed | | 160km/h (100 mph) |
| Energy Storage | | Lithium Ion Battery |
| Vehicle Range* | | 380 km (240 miles) |



"Basically, we can mass produce these now," Kazuaki Umezu, head of Honda's New Model Center, was quoted in the June 17 *New York Times* as saying. "We're waiting for the infrastructure to catch up." Added his boss, Honda president Takeo Fukui, "this is a must-have technology for the future of the earth [...] Honda will work hard to mainstream fuel cell cars."



HIDROGÉN HAJTÁS REPÜLŐGÉP

Kísérleti egyszemélyes gép Boeing

A hidrogént a szárnyakban tárolják,
és a törzsben termelt
elektromosság hajtja a
propellereket

Probléma: hidrogén tárolása!!!



Utasszállító repülőgép Airbus

2035-re tervezik a bevezetést
3 típus gyártása



HIDROGÉN TÁROLÁS

| fuel | specific energy (kWh kg ⁻¹) | energy density (kWh dm ⁻³) |
|-----------------------|---|--|
| liquid hydrogen | 33.3 | 2.37 |
| hydrogen (200 bar) | 33.3 | 0.53 |
| liquid natural gas | 13.9 | 5.6 |
| natural gas (200 bar) | 13.9 | 2.3 |
| petrol | 12.8 | 9.5 |
| diesel | 12.6 | 10.6 |

Hidrogén: 122 kJ/g

Metán: 50,1 kJ/g

Etanol: 26,5 kJ/g



MgH₂
52.6 kg

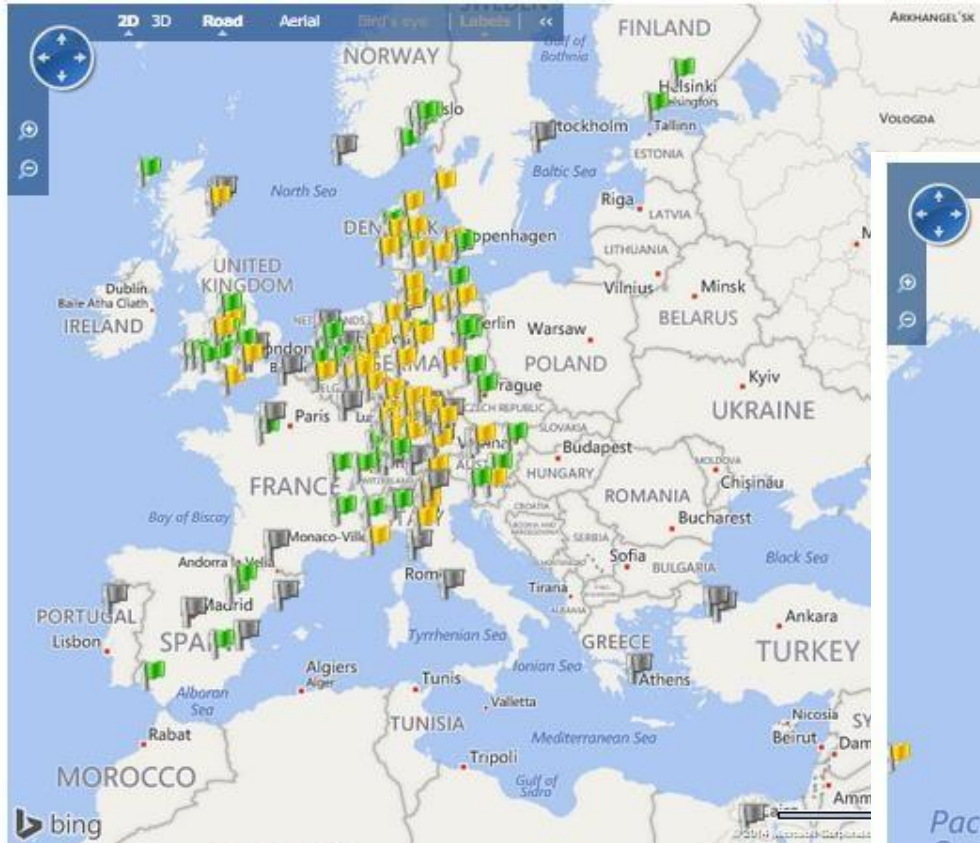
Mg₂NiH₄
111.3 kg

H₂ (liquid)
4 kg

H₂ (200 bar)
4 kg

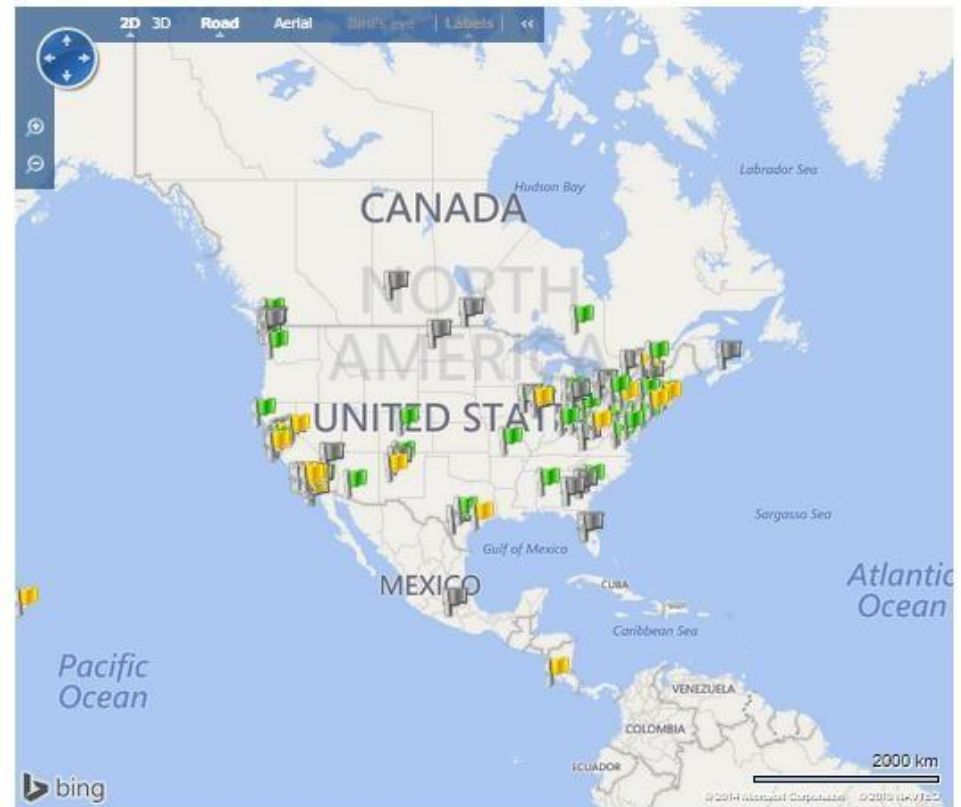


HIDROGÉN INFRASTRUKTÚRA



Km Miles ■ in operation ■ planned ■ out of operation © Copyright Ludwig-Bölkow-Systemtechnik

www.h2stations.org



bing © 2014 Microsoft Corporation 2/2014 (4/1/2014) 2000 km

BIODÍZEL



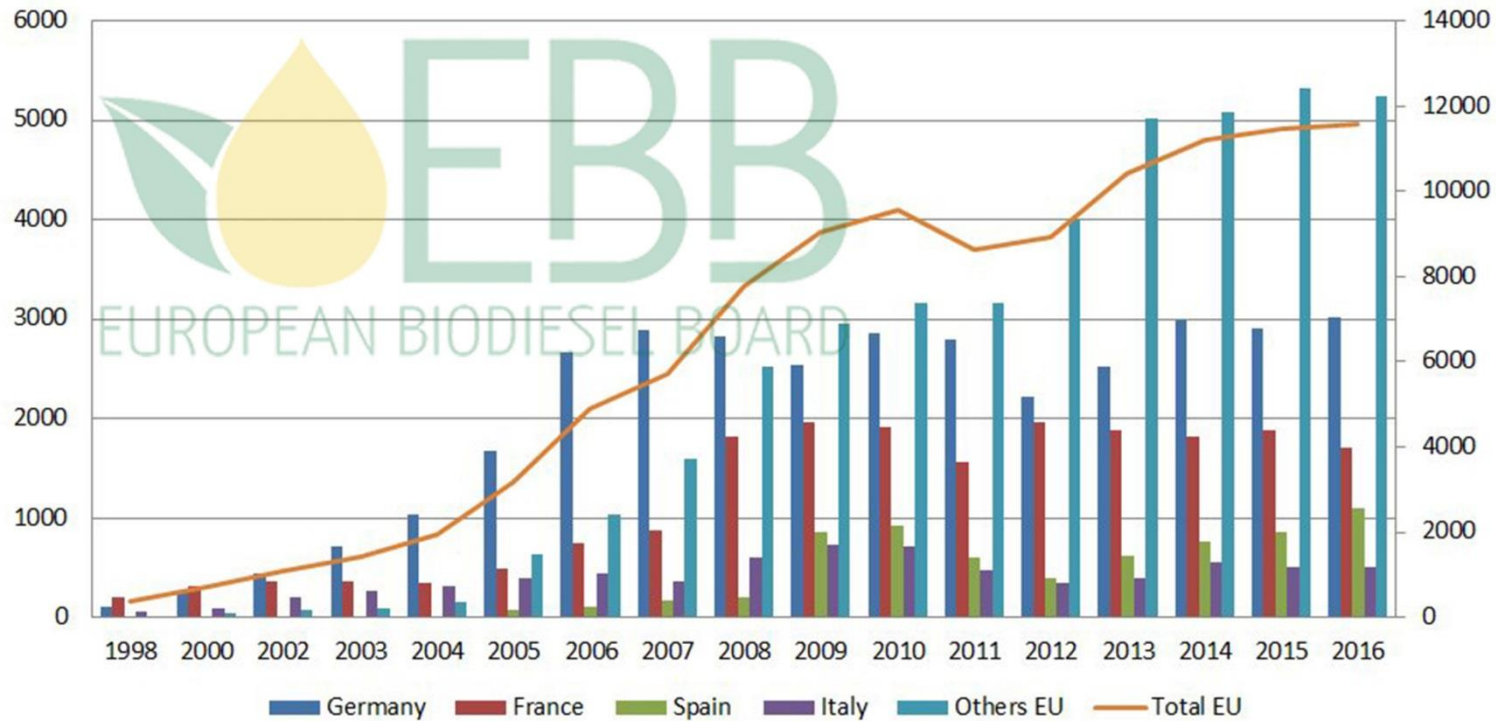
BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁS

- Európában benzin túltermelés és dízel hiány van
- Olajfinomító szektor egyik súlyos problémája:
 - Dízel import
 - Benzin export
 - Export-import egyensúly
 - A biodízel termelés csökkentheti a dízel hiányt
- A 2000-es évek elején egyre növekvő biodízel termelés
- A 2010-es évektől azonban ez a tendencia egyre jobban lecsökkent



BIODÍZEL TERMELÉS EURÓPÁBAN

EU production (in ,000 tonnes)



ELSŐ GENERÁCIÓS BIODÍZEL

- Alternatív motorhajtóanyag dízelmotorokba
- Zsírsav-metilészterek (FAME)
- Megújuló növényi olajokból vagy állati zsíradékokból állítható elő
- Minősége nagyban függ a nyersanyagtól és az előállítási technológiától

- 100%-os felhasználás (B100)
- 20%-ban hozzákeverve az ásványi dízelhez (B20)



NYERSANYAGAI

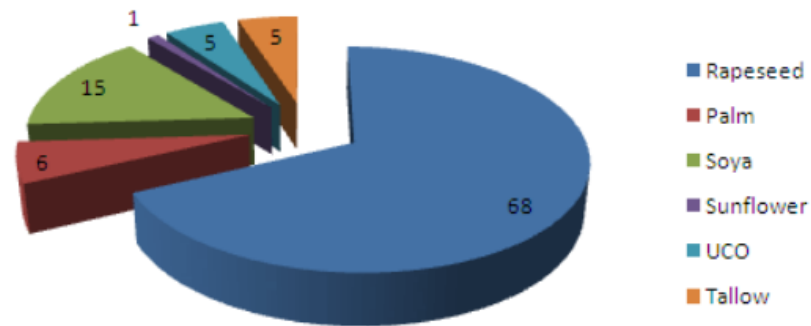
- **Pálmaolaj**
- Szója
- Jatrofa
- Kókusz
- **Repce/canola**
- **Napraforgó**
- **Állati zsiradékok**
- **Használt sütőolaj**



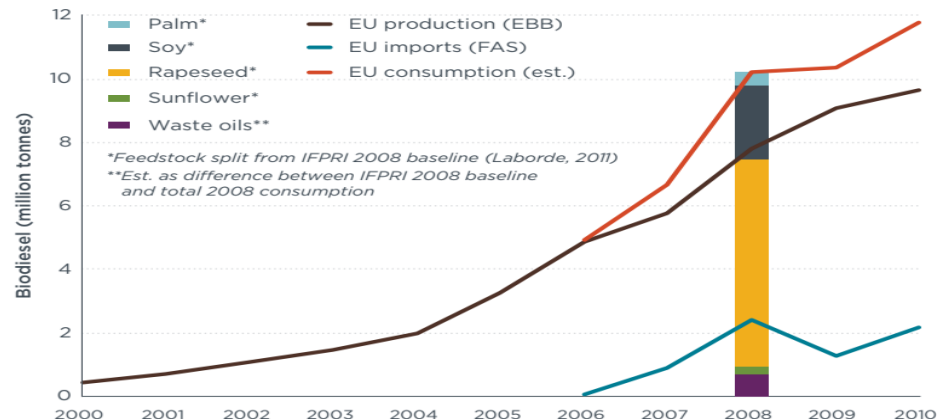
NYERSANYAGOK

- Különböző alapanyagok felhasználási arányai biodízel előállítására céljából

Oil feedstock for biodiesel worldwide



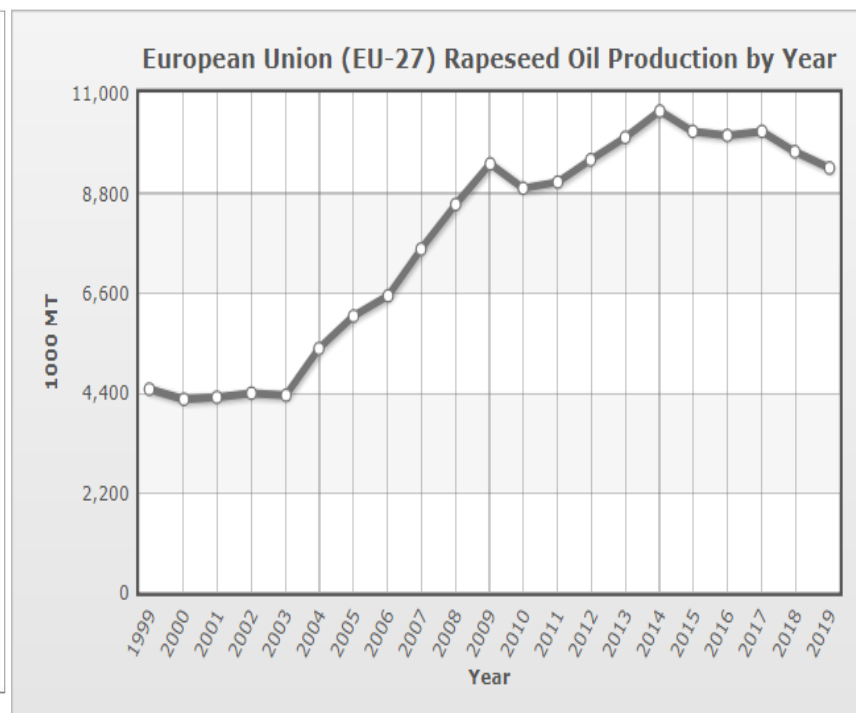
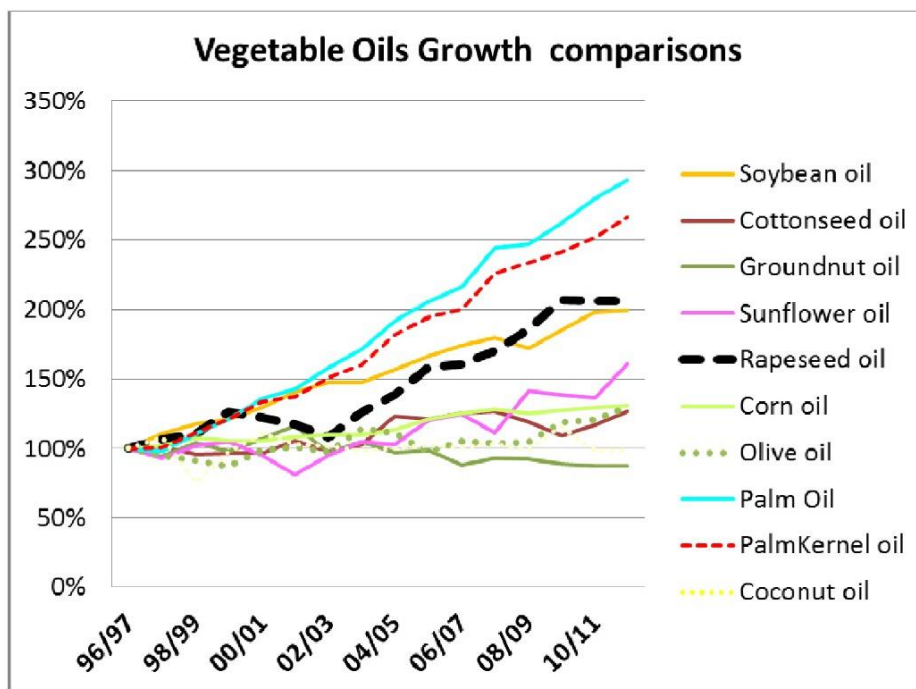
- Európai helyzet:



- A megnövekedő biodízel gyártás következtében az EU-nak importra van szüksége

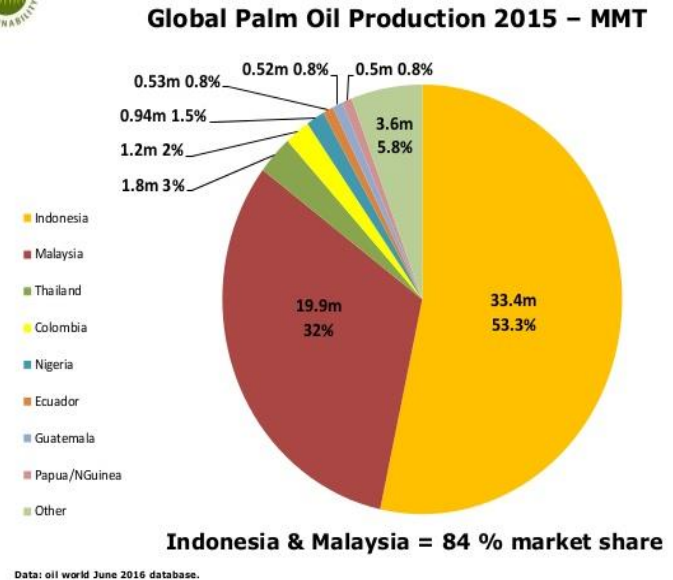
REPCEOLAJ

- A repceolaj termelés növekedésében szintén hasonló tendencia látszik mint a biodízel termelés során

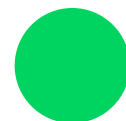
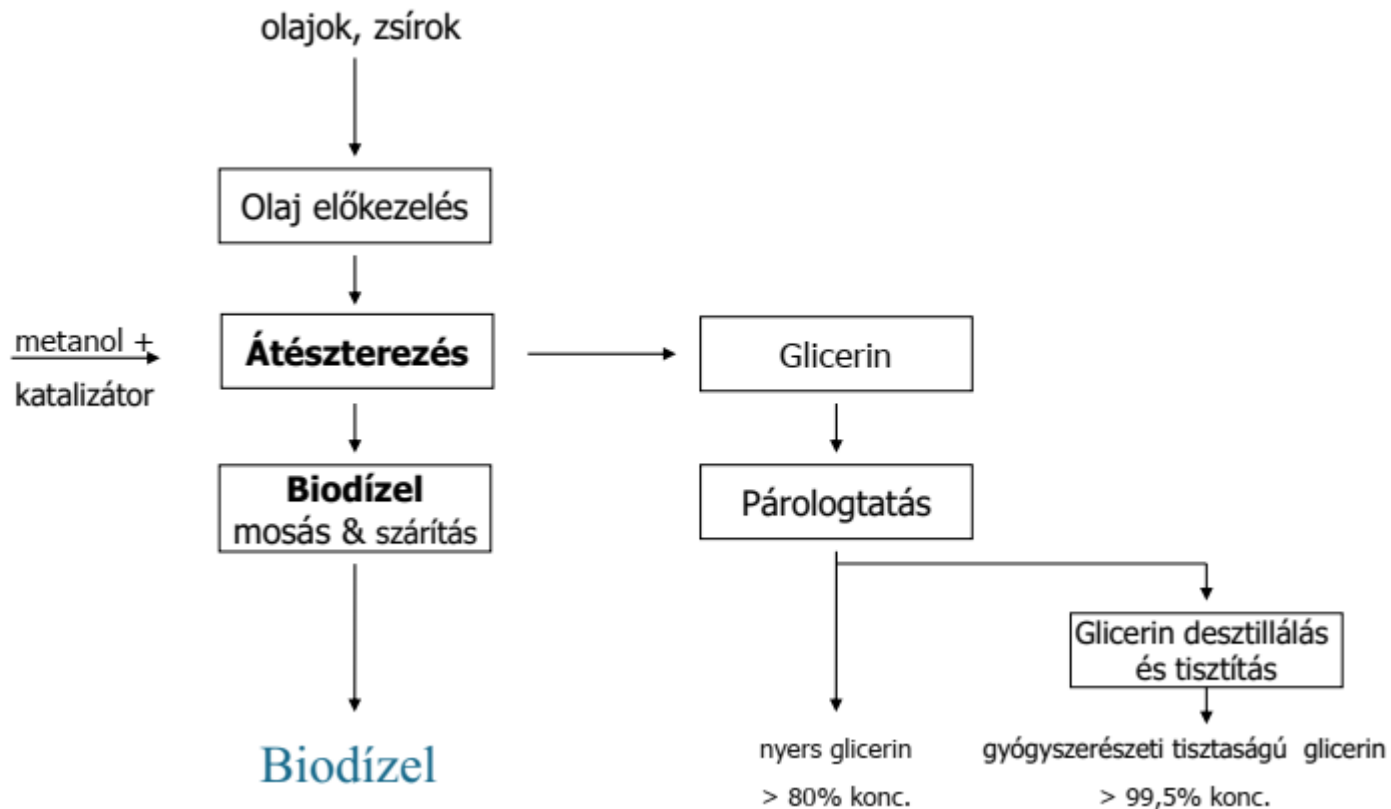


PÁLMAOLAJ

- Előny:
 - Magas hozam
- Hátrány:
 - Fenntarthatósági kérdések
 - Importfüggőség
 - Összetétel – dermedés pont (cloud point)



BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁS



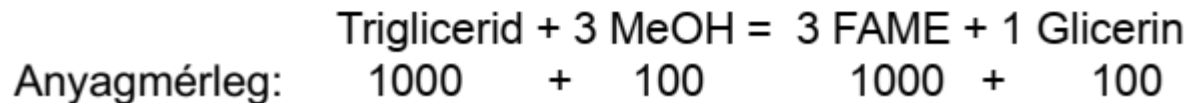
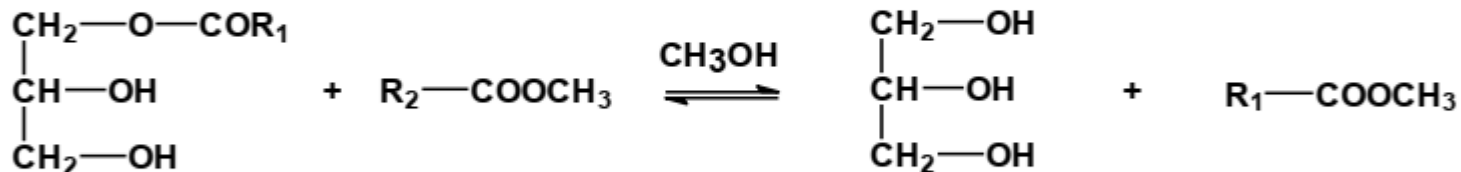
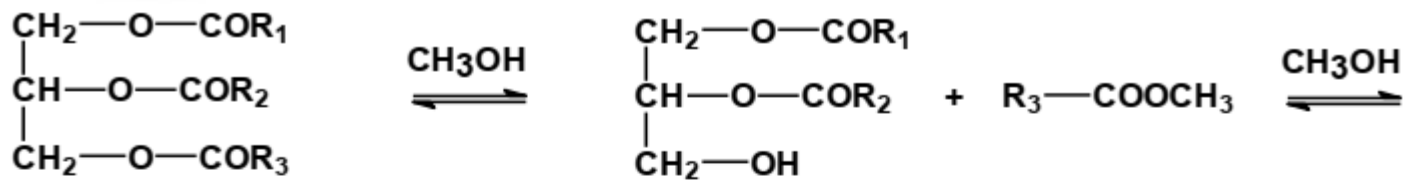
ÁTÉSZTEREZÉS

- Az egyik kulcslépés a trigliceridek átészterezése
- Technológia
 - Szakaszos vagy folyamatos technológia
 - 60°C, légköri nyomás, 2-3 óra
- Katalitikus reakció
 - **Homogén katalizátor (NaOH, KOH, NaOMe)**
 - Heterogén katalízis (ipari léptékben nem használják)
 - Enzimes katalízis
 - Katalizátor nélkül: szuperkritikus eljárás
 - Melléktermék: **glicerin**
(számos iparban hasznosítják)



ÁTÉSZTEREZÉS

- Az egyik kulcslépés az olajok átészterezése



BIODÍZEL DERMEDÉSPONT

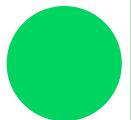
- Az a hőmérséklet, ahol a tiszta biodízel (B100) elkezd gélesedni, **zavarosodni**.
 - **Szénatom-szám növelésével** emelkedik
 - **Telítetlen kötések** számával csökken
 - Elágazó zsírsavak hatására alacsonyabb
 - **Oldható szennyeződések hatására alacsonyabb** (desztilláció káros hatása)
 - **Minél alacsonyabb, annál jobb**
- Egyes nyersanyagok dermedési pontjai:
 - Repce-ME: -2 °C
 - Szója-ME: 2 °C
 - Napraforgó-ME: 0 °C
 - Pálmaolaj-ME: 15 °C



ÉRTÉKES NYERSANYAGOK (BIOFINOMÍTÁSRA)

| | Szója | Napraforgó | Repce | Gyapot | Mogyoró |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|-------------------------------|
| Olaj (%) | 17-27 | 40-60 | 38-52 | 16-28 | 50 |
| Fehérje (%) | 34-52 | 13,5-25,5 | 17-28 | 21-31 | 25 |
| Rost (%) | 5-7 | 20-25 | 6,5-7,5 | 34-59 | |
| típusok | Normál, nagy olajsavas (GMO) | Normál, nagy és közepes olajsavas | Erukasavas, dupla nullás | | Eltérő olaj és linolsav arány |

- Megfelelő frakcionálással biofinomító koncepció megvalósítása
 - Magas olaj tartalom mellett egyéb hasznos komponensek
 - Magas fehérje tartalom
 - Magas rost tartalom (többnyire szénhidrátok)



FENNTARTHATÓ NYERSANYAGOK

○ Használt sütő olaj

- Hulladék kezelés
- Begyűjtés: éttermek, egyéb gyűjtőpontok (MOL kutak)
- Hagyományos biodízel üzemben feldolgozás (Komárom)



○ Alga

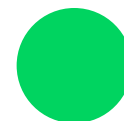
- Magas hozam
- Nem igényel termőterületet
- CO₂ megkötés
- Magas lipid tartalom – extrakció
- Magas nedvesség tartalom szárítás szükséges
- Egyéb értékes komponensek



ÉRDEKESSÉG

○ Biodízel minőségi standardok (EN 14214, ASTM D6751)

| Tulajdonság | Mértékegység | Alsó határ | Felső határ |
|-----------------------------|--------------------|------------|-------------|
| Észter-tartalom | % (m/m) | 96,5 | - |
| Sűrűség (15°C) | kg/m ³ | 860 | 900 |
| Viszkozitás (40°C) | mm ² /s | 3,5 | 5,0 |
| Lobbanáspont | °C | > 101 | - |
| Kéntartalom | mg/kg | - | 10 |
| Cetánszám | - | 51,0 | - |
| Víz-tartalom | mg/kg | - | 500 |
| Oxidatív stabilitás (110°C) | hours | 6 | - |
| Savszám | mg KOH/g | - | 0,5 |
| Metanol-tartalom | % (m/m) | - | 0,2 |
| Szabad glicerín | % (m/m) | - | 0,02 |
| Teljes glicerid | % (m/m) | - | 0,25 |
| Alkáli fémek(Na+K) | mg/kg | - | 5 |
| Foszfortartalom | mg/kg | - | 10 |



BIODÍZEL ÖSSZEFOGALÁS

○ Előnyök

- Megújuló nyersanyagból
- Alacsonyabb káros anyag kibocsátás (CO, SO₂, CH, korom, aromás)
- Hasznosítható melléktermékek
- Gyorsabban bomlik le
- Magasabb gyulladáspont

○ Hátrányok

- Magas előállítási költség
- Magasabb Nox
- Gumitömlők-PE-re csere (B20-ig gond nélkül)
- Biodiverzitás, földhasználat változás

