

# BIOHIDROGÉN, BIODÍZEL



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

**Bioenergia, megújuló energiaforrások**

**zöld energia**

**2021.11.08**

.

# 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)
- 1959 – üzemanyag cella első gyakorlati használatai: „Bacon cell”,  
valamint egy 20 LE traktor
- 1994 – Mercedes Benz NECAR (New Electric Car) 1



# 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 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:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

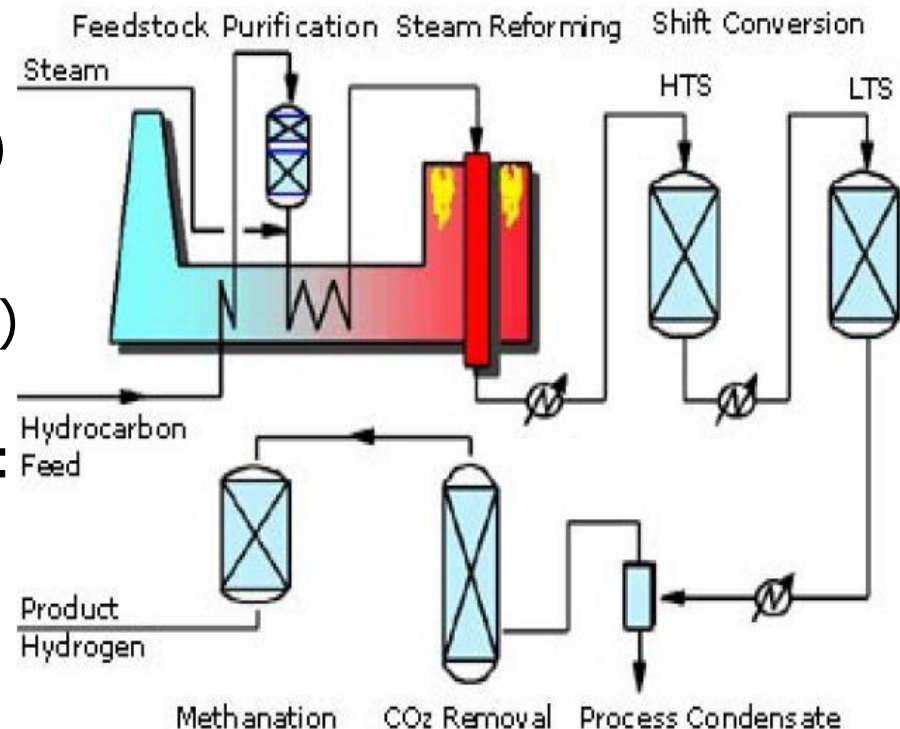
## Vízgázreakció:

- $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$   
(izzó,  $1000^\circ\text{C}$ , 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.



# HIDROGÉN ELŐÁLLÍTÁSA BIOMASSZÁBÓL

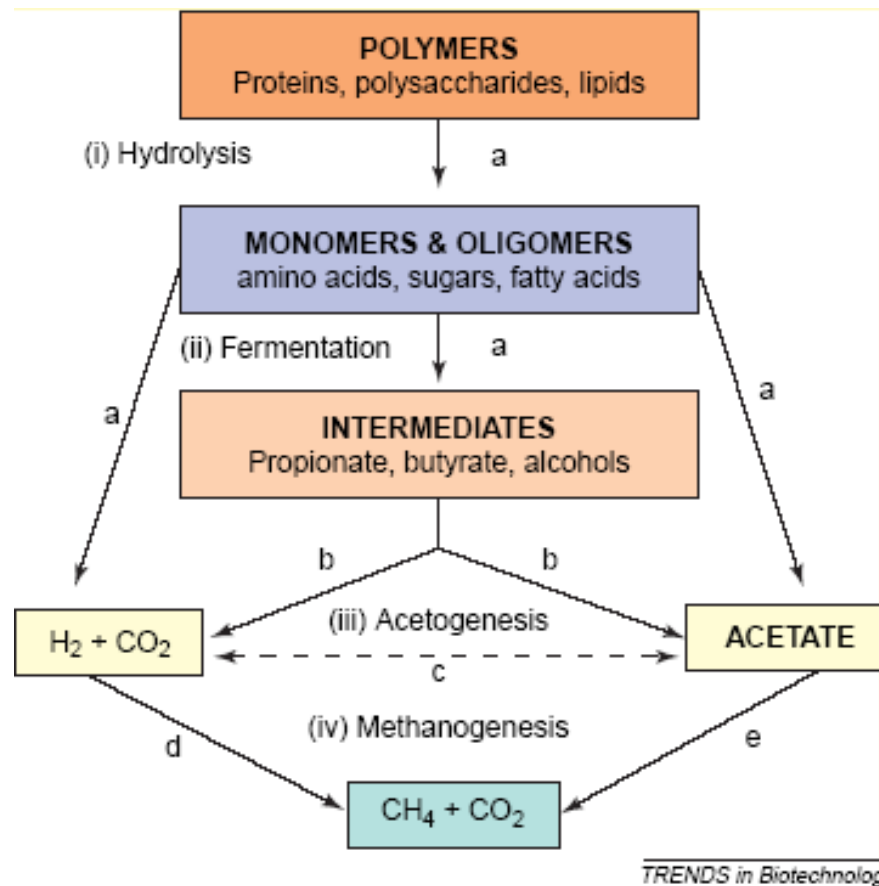
## ○ Emlékeztető :

### BIOMASSZA TERMOKÉMIAI HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

- Biomassza elgázosítása
- Célja: éghető gázhalmazállapotú termékek előállítása biomasszából minimális kátrány és faszén képződése mellett
- Szén-monoxid (CO) és hidrogén (H<sub>2</sub>) keveréke, némi metánnal (CH<sub>4</sub>), szén-dioxiddal (CO<sub>2</sub>) és szénhidrogénekkal
- Magas hőmérséklet (750 – 1800 °C) szilárd széntartalmú tüzelőanyagok átalakítása éghető gázkeverékké
  
- Egyéb reakciótermékek is keletkeznek, mint a kátrány, hamu és egyéb szennyezőanyagok (szilikátok)  
A gázképződés endoterm  
Valahonnan külső energiára van szükség, például a nyersanyag egy részének elégetéséből

# BIOLÓGIAI LEHETŐSÉGEK

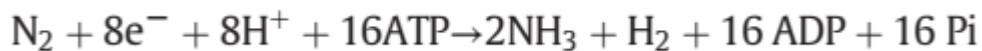
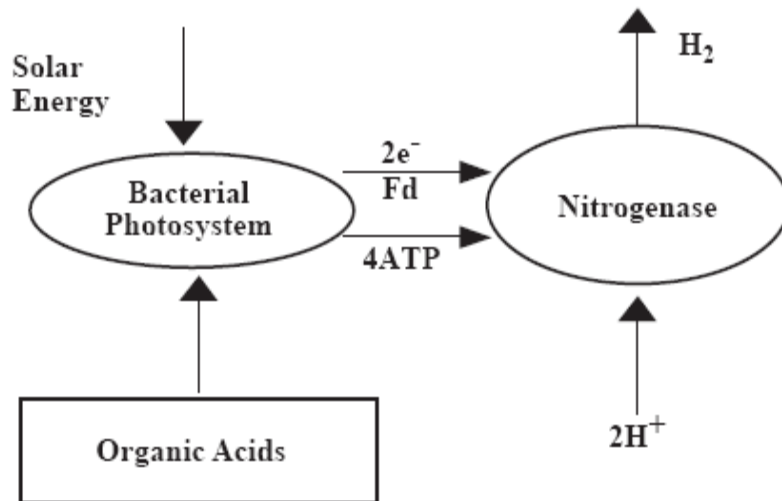
## 1. Sötétfermentáció: anaerob



# BIOLÓGIAI LEHETŐSÉGEK

## Fermentatív úton

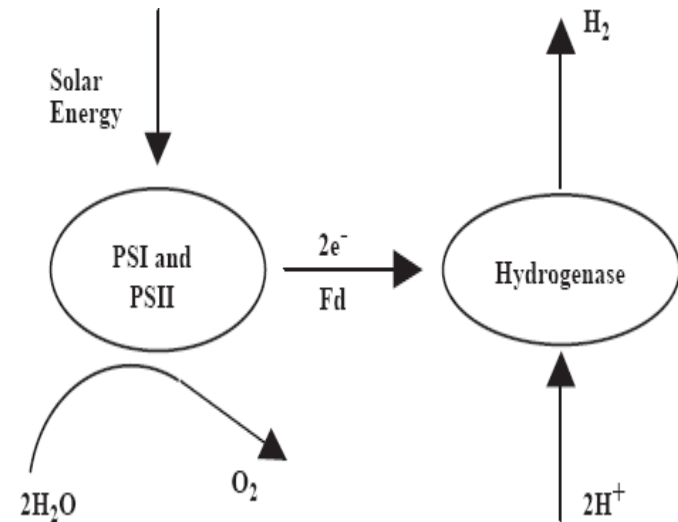
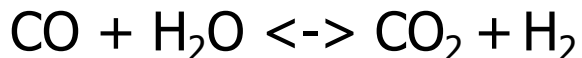
### 2. Fotófermentáció: fotoszintetikus baktériumokkal



# BIOLÓGIAI LEHETŐSÉGEK

## Víz biofotolízise

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





# JELLEN ÉS JÖVŐ

## Jelen

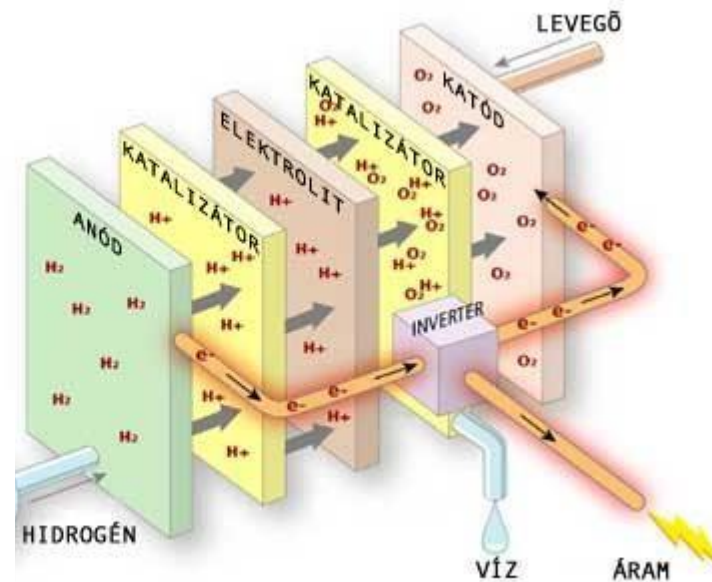
- Ammónia gyártás – műtrágya
- Olajfinomítás
- Élelmiszer ipar (E 949)

## 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)



# ÜZEMANYAGCELLA ALAPOK

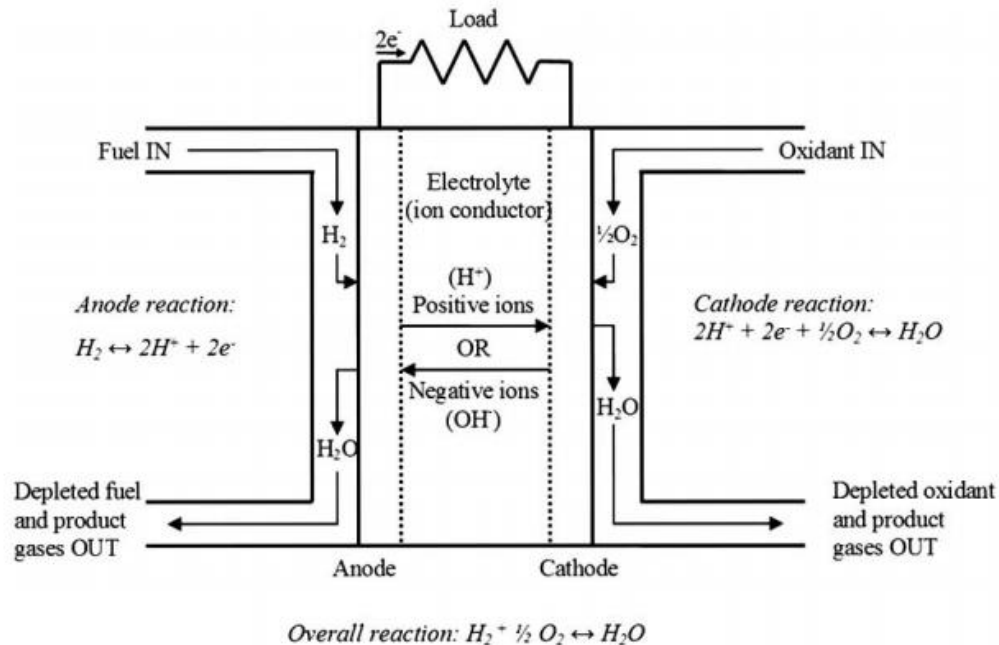


- Az anódon hidrogén, míg a katódon oxigén halad át.
- Katalizátor segítségével a hidrogénmolekulák protonokra és elektronokra bomlanak.
- A protonok keresztüláramlanak az elektroliton.
- A katódra érkező elektronok a katalizátor segítségével egyesülnek a protonokkal és az oxigénmolekulákkal, vizet hozva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



# ÜZEMANYAGCELLA ALAPOK

Anód	Elektrolit	Katód
Oxidáció, +		-
Hidrogén (be)	Protonok (H <sup>+</sup> )	Oxigén (be), víz (ki)
Üzemanyag (H <sub>2</sub> , metán) Anyaga (platina)	Anyaga	Anyaga (nikkel)



# ÜZEMANYAGCELLA FAJTÁK

Fuel Cell	Electrolyte	Operating Temperature	Electrical Efficiency	Fuel 'Mixture'
Alkaline Fuel Cell (AFC)	Potassium hydroxide (KOH) solution	Room temperature to 90°C	60-70%	H <sub>2</sub> - O <sub>2</sub>
Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	Proton exchange membrane	Room temperature to 80°C	40-60%	H <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> or Air
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)	Proton exchange membrane	Room temperature to 130°C	20-30%	CH <sub>3</sub> OH - O <sub>2</sub> or Air
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	Phosphoric acid	160-220°C	55%	Natural Gas, Biogas, H <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> or Air
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	Molten mixture of alkali metal carbonates	620-660°C	65%	Natural Gas, Biogas, Coalgas, H <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> or Air
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	Oxide ion conducting ceramic	800-1000°C	60-65%	Natural Gas, Biogas, Coalgas, H <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> or Air

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

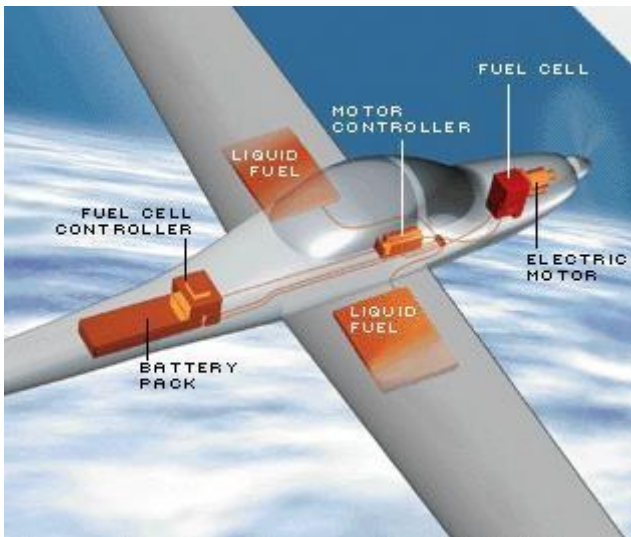


# HIDROGÉN HAJTÁS REPÜLŐGÉP

## Kísérleti egyszemélyes gép Boeing

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

Probléma: hidrogén tárolása!!!  
Azóta is folynak kutatások



## Utasszállító repülőgép Airbus

2035-re tervezik a bevezetést  
3 típus gyártása

- Tisztán hidrogén hajtás
- E-fuel létrehozása
- Döntés 2025



# HIDROGÉN HAJTÁS – AZ ELSŐ

Mercedes NECAR 1 prototípus, 1994



- Maximális sebesség: 90 km/h
- Megtett kilométer: 130 km
- Ezt követően még számos prototípus



# HIDROGÉN HAJTÁS – SZOROZATBAN

## Honda FCX Clarity - (2007 nyár)

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)

Első „kereskedelmi” forgalomba helyezett  
tüzelőanyagcellás autó

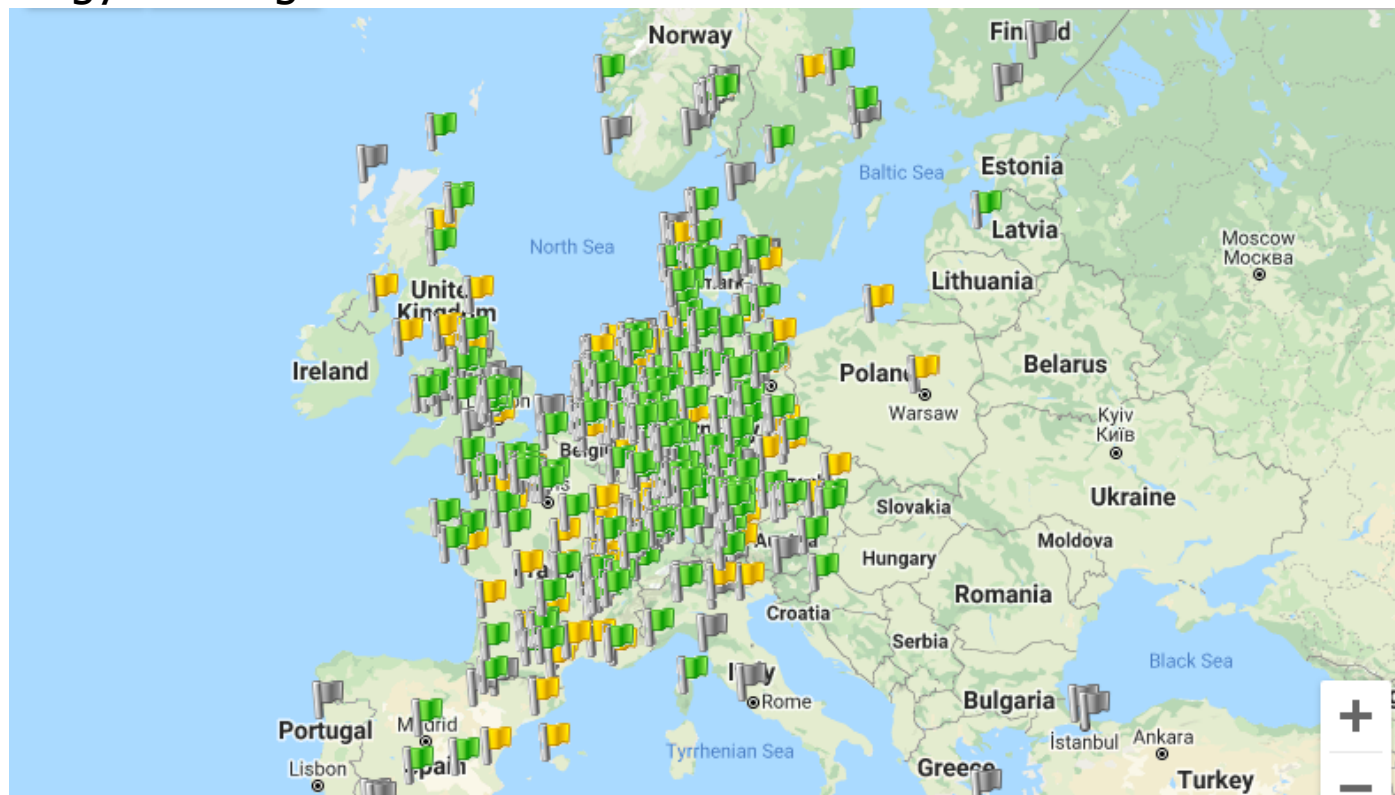
Azóta több megjelent más gyártó koncepciója

Ez a jövő? (Toyota Mirai)



# HIDROGÉN INFRASTRUKTÚRA

- A hidrogén töltőállomások száma folyamatosan nő.
- Ár?
- Európában (?)
- Vezető ország : Németország
- Magyarország?





# HIDROGÉN TÁROLÁS

fuel	specific energy (kWh kg <sup>-1</sup> )	energy density (kWh dm <sup>-3</sup> )
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



MgH<sub>2</sub>  
52.6 kg

Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>  
111.3 kg

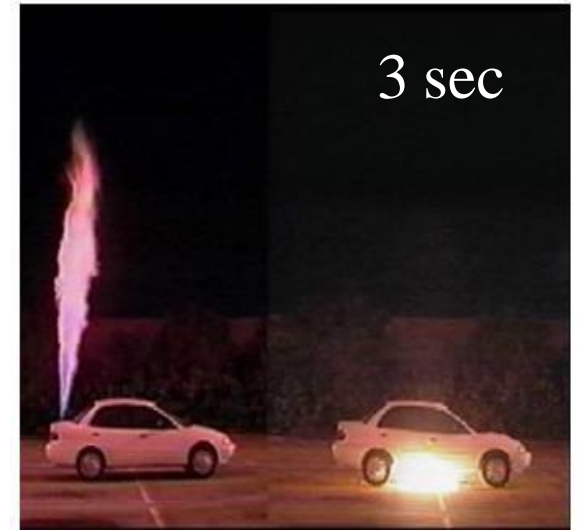
H<sub>2</sub> (liquid)  
4 kg

H<sub>2</sub> (200 bar)  
4 kg



# 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.



# BIODÍZEL



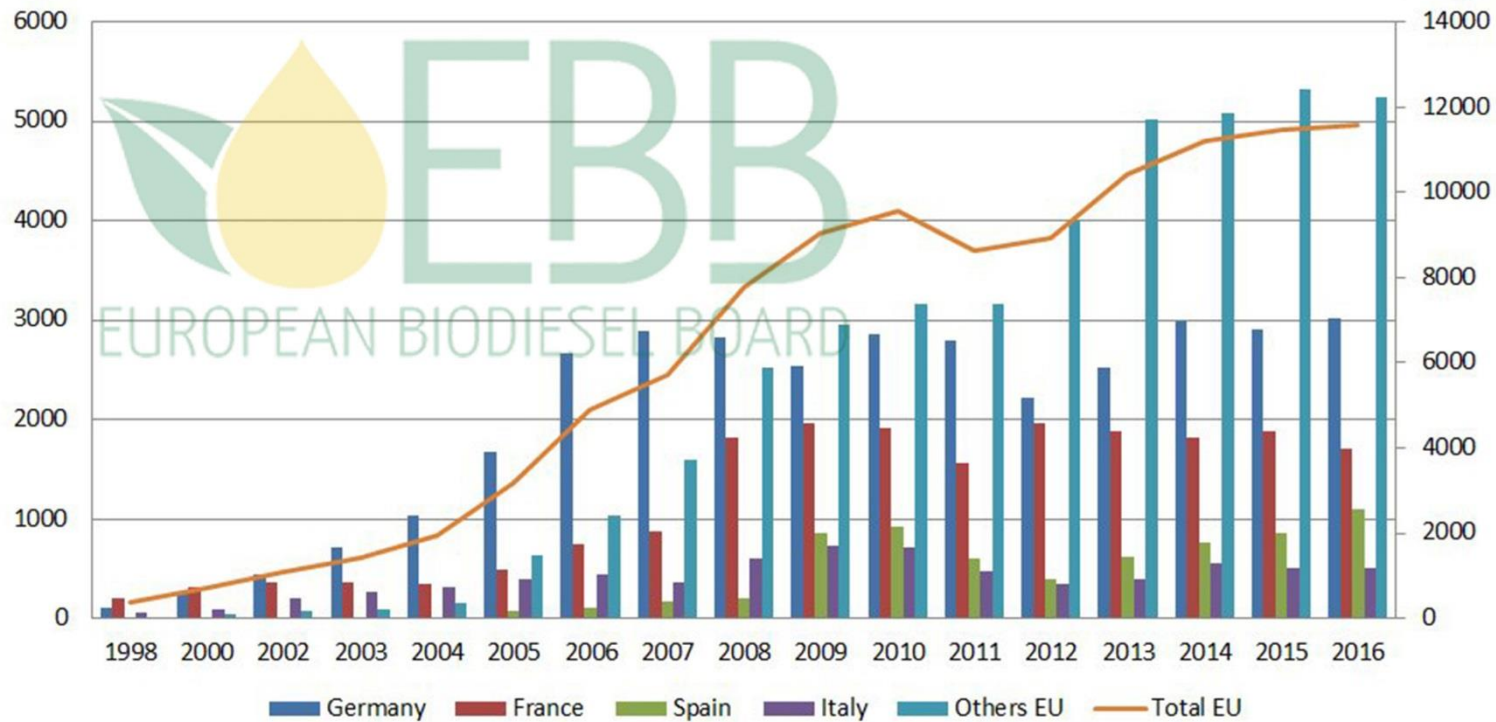
# BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁS

- 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

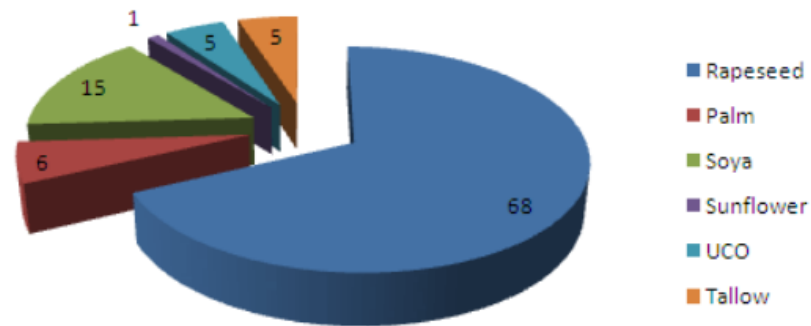
- **Pálmaolaj**
- Szója
- Jatrofa
- Kókusz
- **Repce/canola**
- **Napraforgó**
- **Állati zsiradékok**
- **Használt sütőolaj**



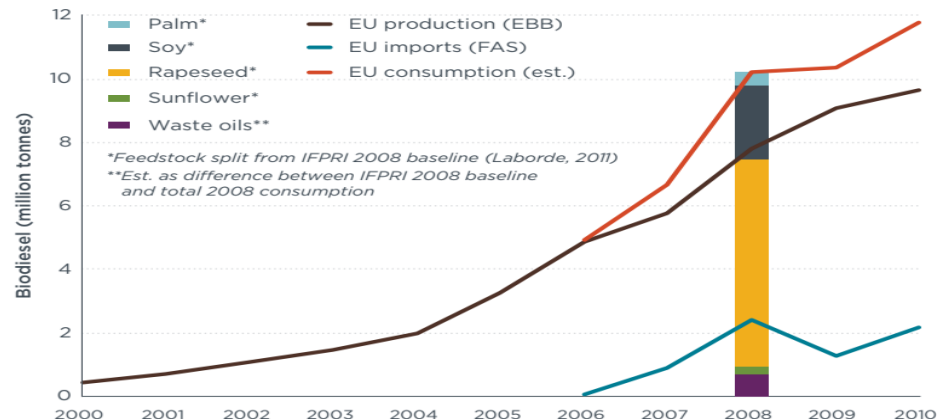
# NYERSANYAGOK

- Különböző alapanyagok felhasználási arányai biodízel előállítására céljából

Oil feedstock for biodiesel worldwide



- Európai helyzet:

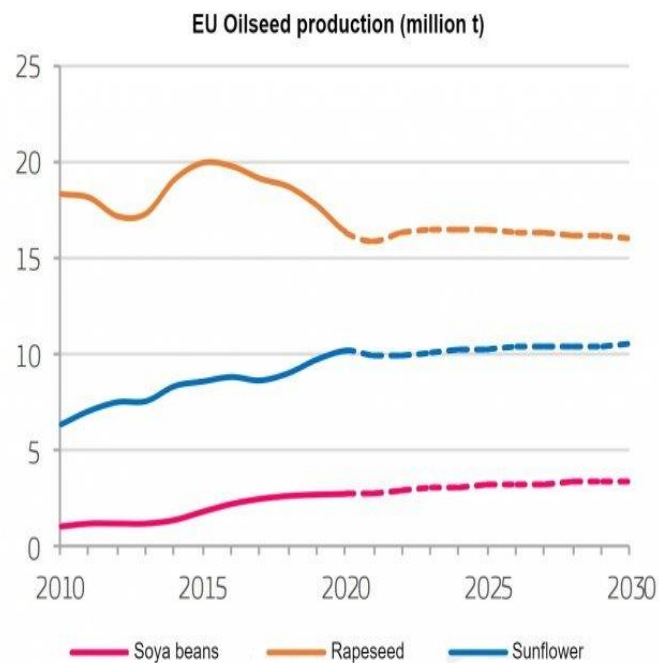
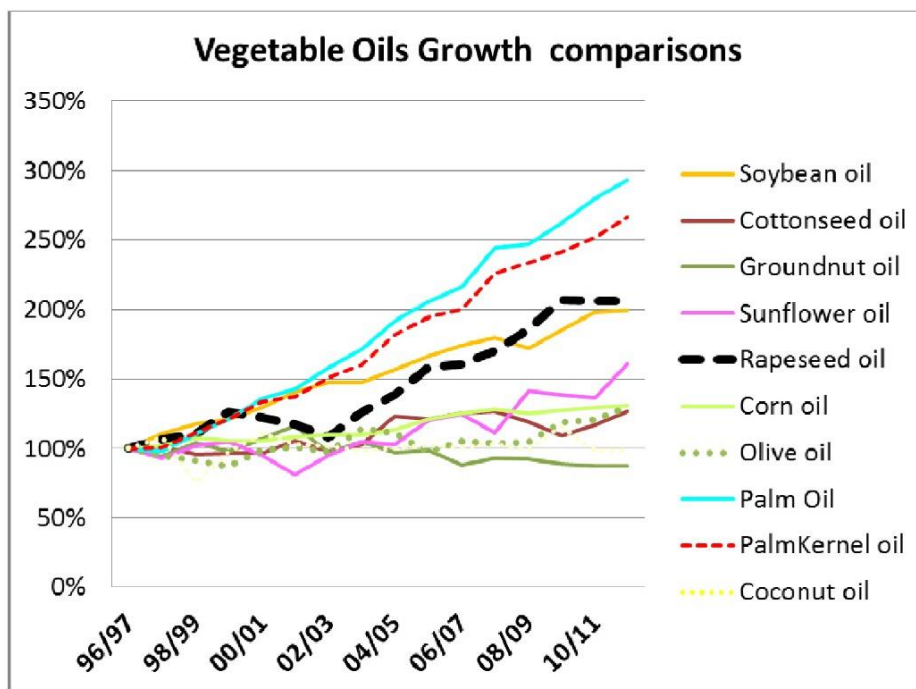


- A megnövekedő biodízel gyártás következtében az EU-nak importra van szüksége



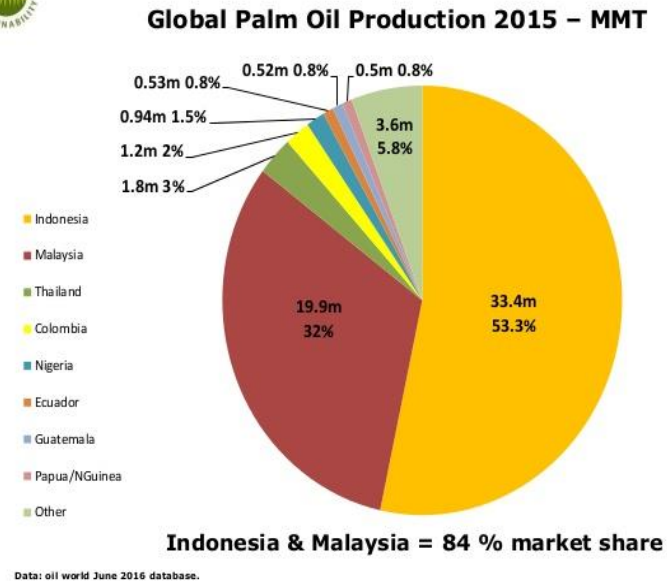
# REPCEOLAJ

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

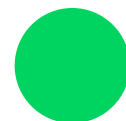
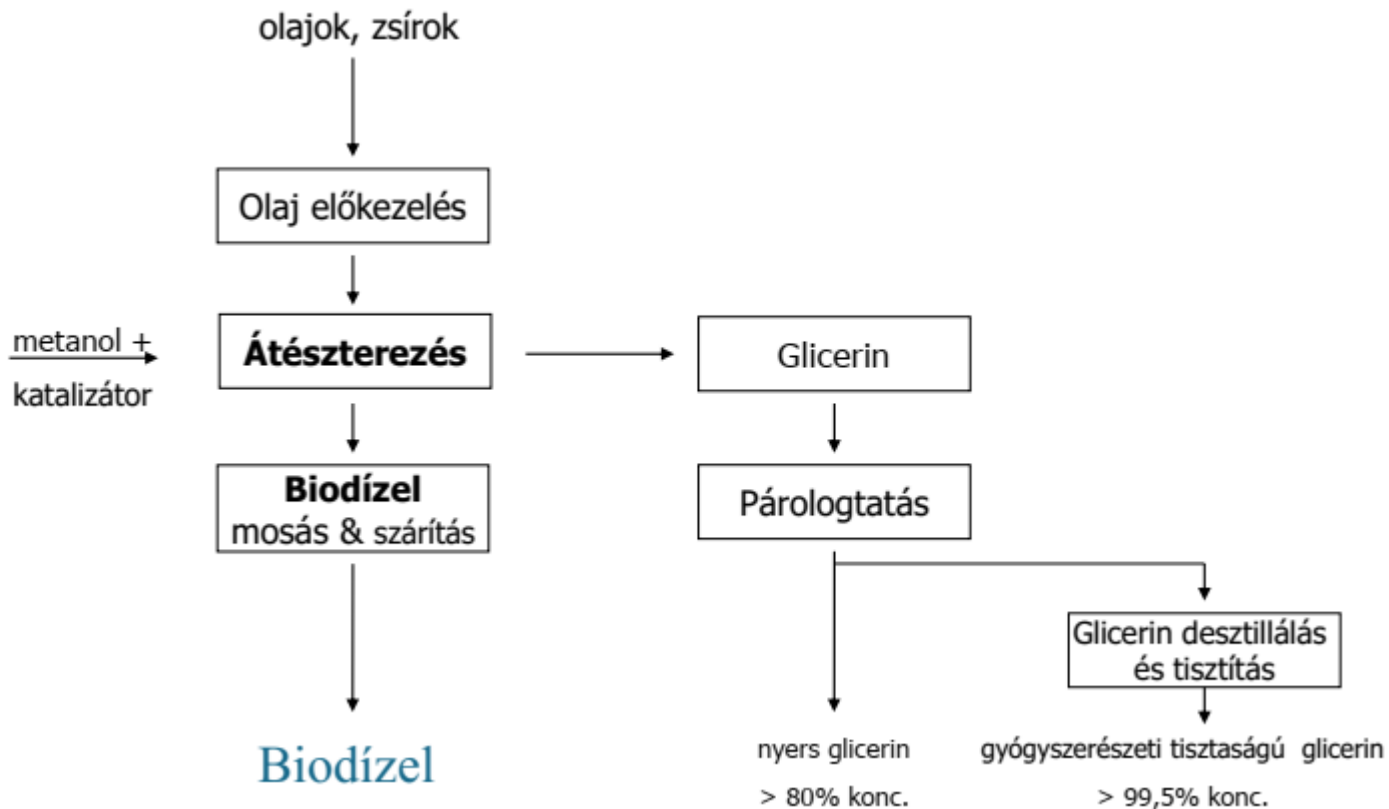


# PÁLMAOLAJ

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



# BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁS



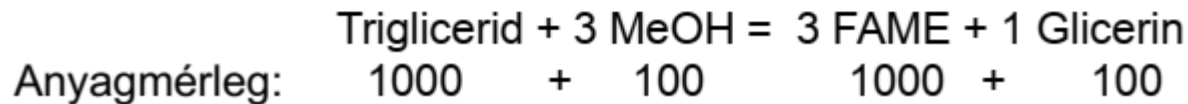
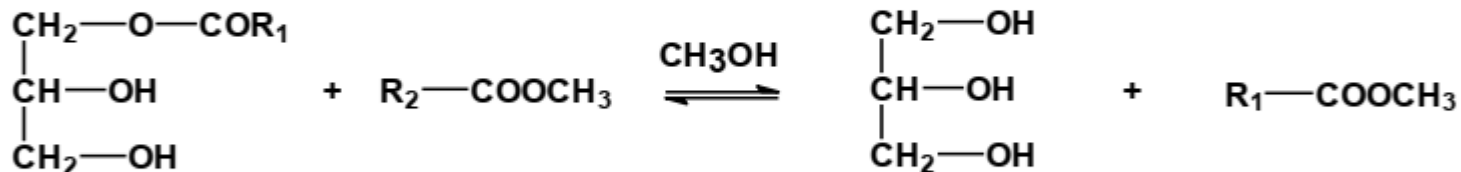
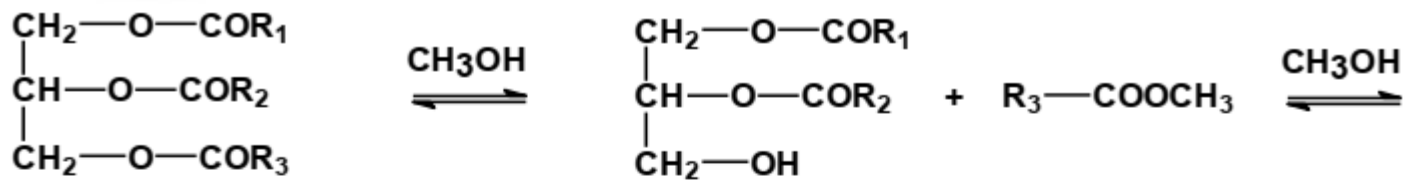
# ÁTÉSZTEREZÉS

- 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)

	<b>Szója</b>	<b>Napraforgó</b>	<b>Repce</b>	<b>Gyapot</b>	<b>Mogyoró</b>
<b>Olaj (%)</b>	17-27	<b>40-60</b>	<b>38-52</b>	<b>16-28</b>	50
<b>Fehérje (%)</b>	34-52	13,5-25,5	17-28	<b>21-31</b>	25
<b>Rost (%)</b>	5-7	20-25	6,5-7,5	<b>34-59</b>	
<b>típusok</b>	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
- CO<sub>2</sub> megkötés
- Magas lipid tartalom – extrakció
- Magas nedvesség tartalom szárítás szükséges
- Egyéb értékes komponensek

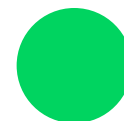




# ÉRDEKESSÉG

## ○ Biodízel minőségi standardok (EN 14214, ASTM D6751)

Tulajdonság	Mértékegység	Alsó határ	Felső határ
Észter-tartalom	% (m/m)	96,5	-
Sűrűség (15°C)	kg/m <sup>3</sup>	860	900
Viszkozitás (40°C)	mm <sup>2</sup> /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, SO<sub>2</sub>, 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



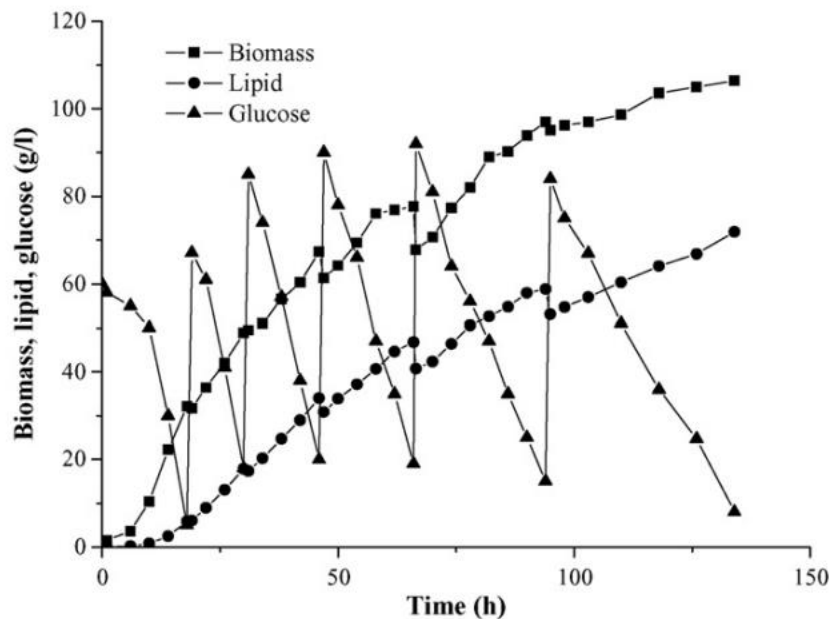
# EGYÉB LEHETŐSÉG BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁSÁRA

- Mikrobiális lipid akkumuláció
- Egyes törzsek képesek rá (élesztők)
- Fontos a C:N arány
- Egyes esetekben egyéb értéknövelt termék
- Termék?



# EGYÉB LEHETŐSÉG BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁSÁRA

- Nagy sejttömeg elérése
- Megfelelő fermentációs technológia
- Extrakciós lépések
- FAME arány befolyásolja a biodízel minőségét



Fatty acid	Weight % <sup>a)</sup>
C14:0	1.0
C16:0	16.6
C16:1	1.9
C18:0	1.9
C18:1 cis	26.9
C18:1 trans	3.7
C18:2	22.8
C18:3	16.1
C20:0	1.5
10-keto 16:0	2.5
10-OH 16:0	5.0