

BIOFINOMÍTÁS ÉS EGYÉB MÓDSZEREK BIOÜZEMANYAG ÉS ÉRTÉKNÖVELT TERMÉKEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Bioenergia, megújuló energiaforrások

zöld energia

2019.11.05

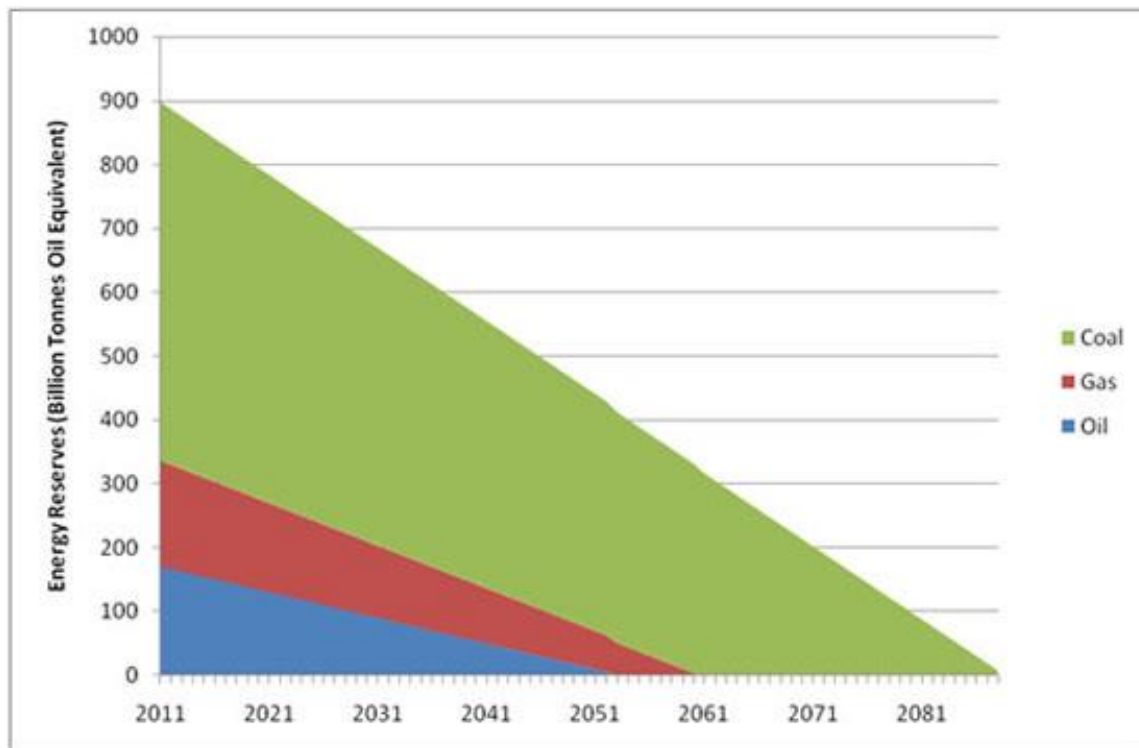
.

MIÉRT VAN RÁ SZÜKSÉG?



MIÉRT VAN RÁ SZÜKSÉG?

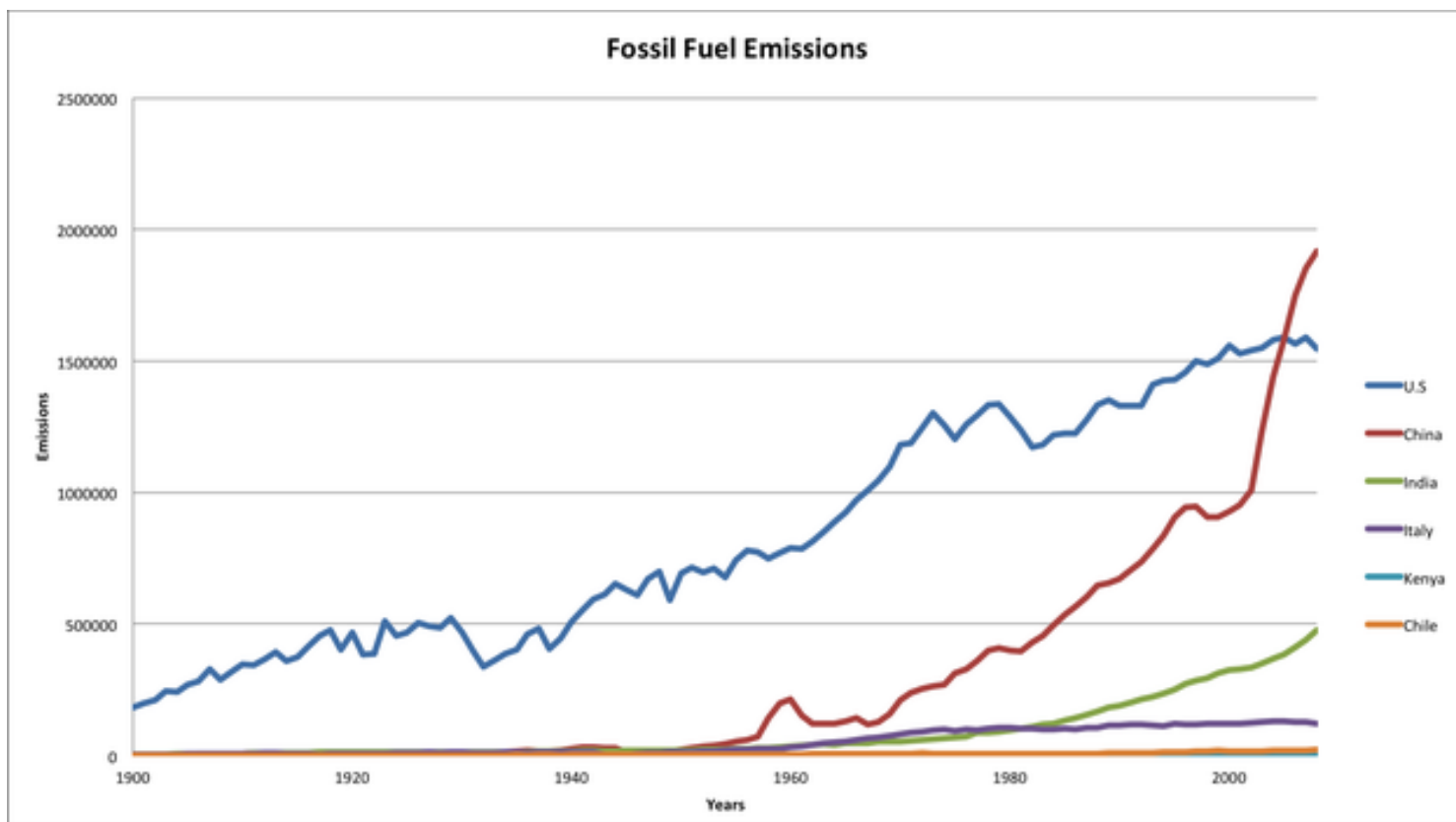
- Csökkenő fosszilis energiaforrás
- Ahhoz, hogy a hőmérséklet növekedés $1,5^{\circ}\text{C}$ alatt maradjon 80%-kal kéne csökkenteni a felhasználást



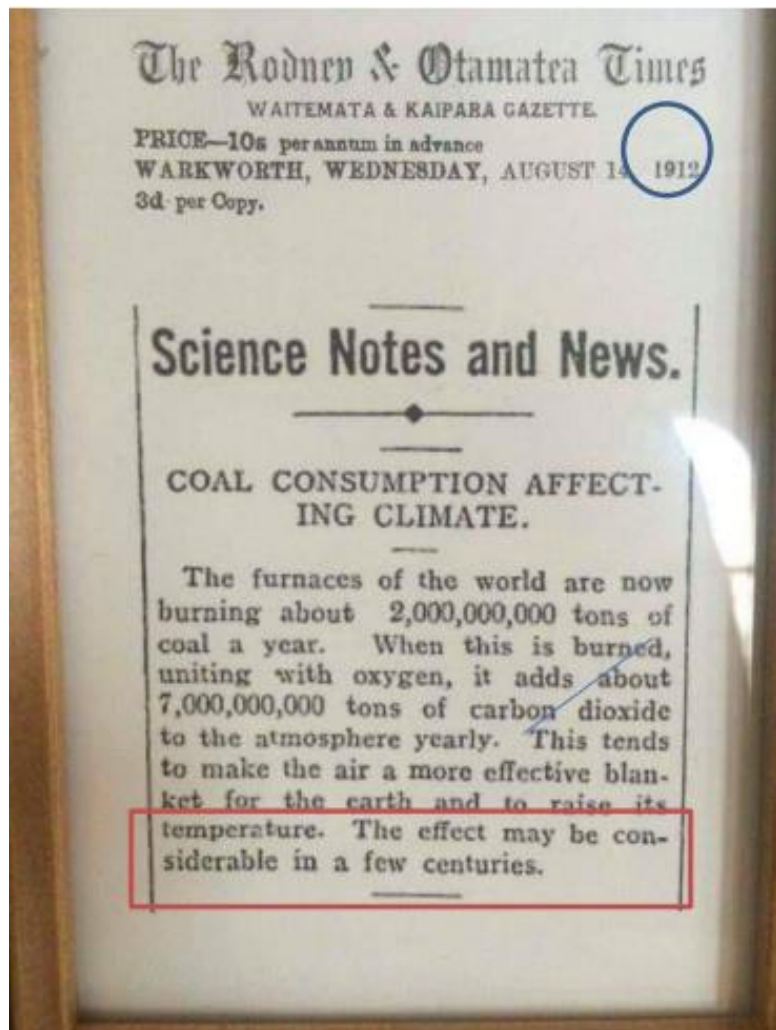
MIÉRT VAN RÁ SZÜKSÉG?

○ Kibocsátás:

- Fejlődő országok növekvő tendencia,
- Fejlett országok nem változik



MIÉRT VAN SZÜKSÉG?



A szén-dioxid koncentrációjának változása

Preindustrial: about 278 ppm



Jan 1979: 336 ppm

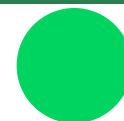


Jan 2017: 406 ppm

September 2019: 408.54 ppm

September 2018: 405.51 ppm

Last updated: October 7, 2019



MI A BIOFINOMÍTÁS?



MI A BIOFINOMÍTÁS?

- Analóg a petrokémiai finomítással
- Biofinomítás során olyan integrált rendszert kell felépíteni, melyben az egyes technológiai lépések melléktermékei egy másik folyamat kiindulási anyagaként szolgálnak. Ily módon a biomassza minden komponense felhasználásra kerül, és nem keletkezik hulladék



→	C	84% -87%
→	H	11-14%
→	O	0%- 2%
→	other	-



→	C	44% - 49%
→	H	5 - 6%
→	O	40%-47%
→	other	2%- 8%

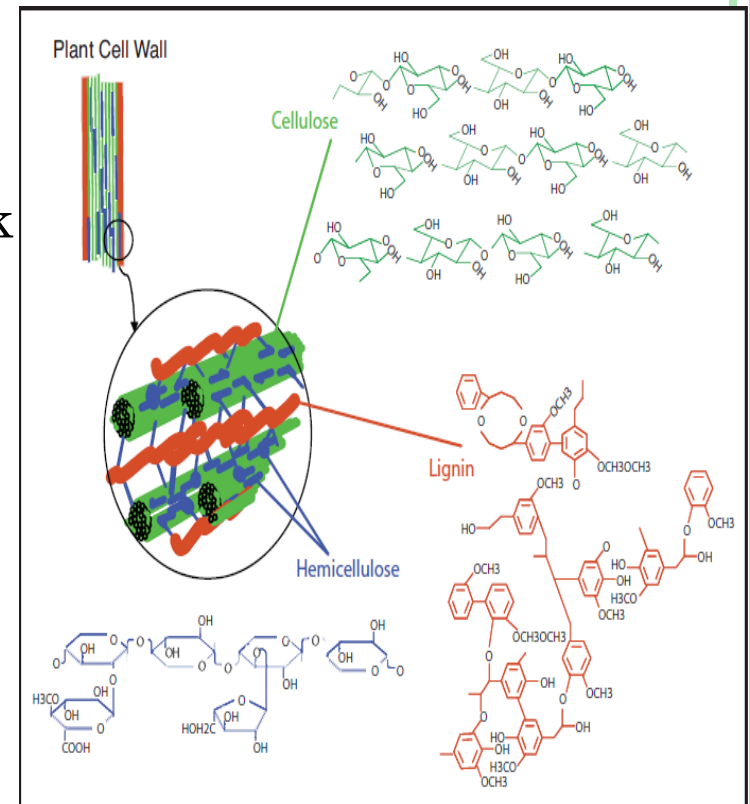


ALAPANYAGOK
MAGYARORSZÁG?



LEHETSÉGES ALAPANYAGOK I.

- Lignocellulóz alapú biomassza
 - Cellulóz
 - Glükóz monomer 1,4 β -D kötések
 - Hemicellulóz
 - Heteropolimer
 - Többféle cukoregységből épülnek fel
 - Lignin
 - Fenolos komponensek
 - Egyéb komponensek
 - Fehérje
 - Zsírok
 - Ásványi anyagok



LEHETSÉGES ALAPANYAGOK II.

○ Első generációs alapanyagok:

- Magas cukortartalmú alapanyagok
 - Cukorrépa
 - Cukornád
 - Cukorcirok



- Keményítőben gazdag takarmánynövények
 - Gabonatermékek



- Olajban gazdag takarmánynövények
 - Napraforgó
 - Repce
 - Szójabab



LEHETSÉGES ALAPANYAGOK III.

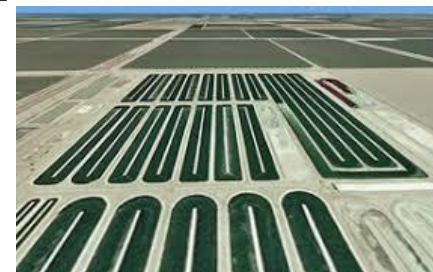
○ Második generációs termékek

- Fás szárú növények (gyorsan növekvő növények)
- Lágyszárú növények
- Erdészeti melléktermékek
- Mezőgazdasági melléktermékek



○ Harmadik generációs alapanyagok

- Mikroalga és makroalga



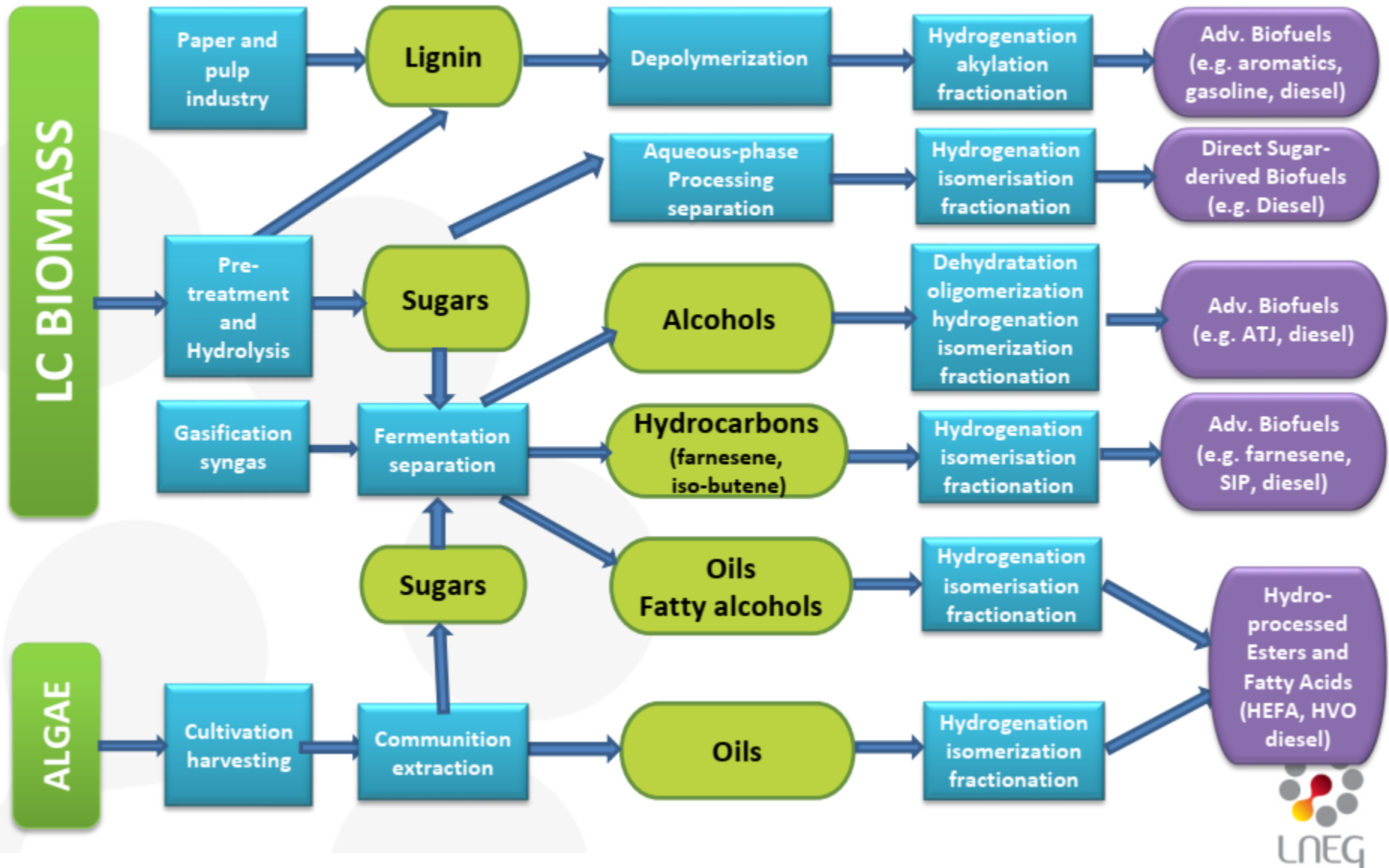
MAGYARORSZÁGON ELŐFORDULÓ ALAPANYAGOK

- Mezőgazdasági termékek többségben
- Sok potenciális hasznosítható melléktermék keletkezik

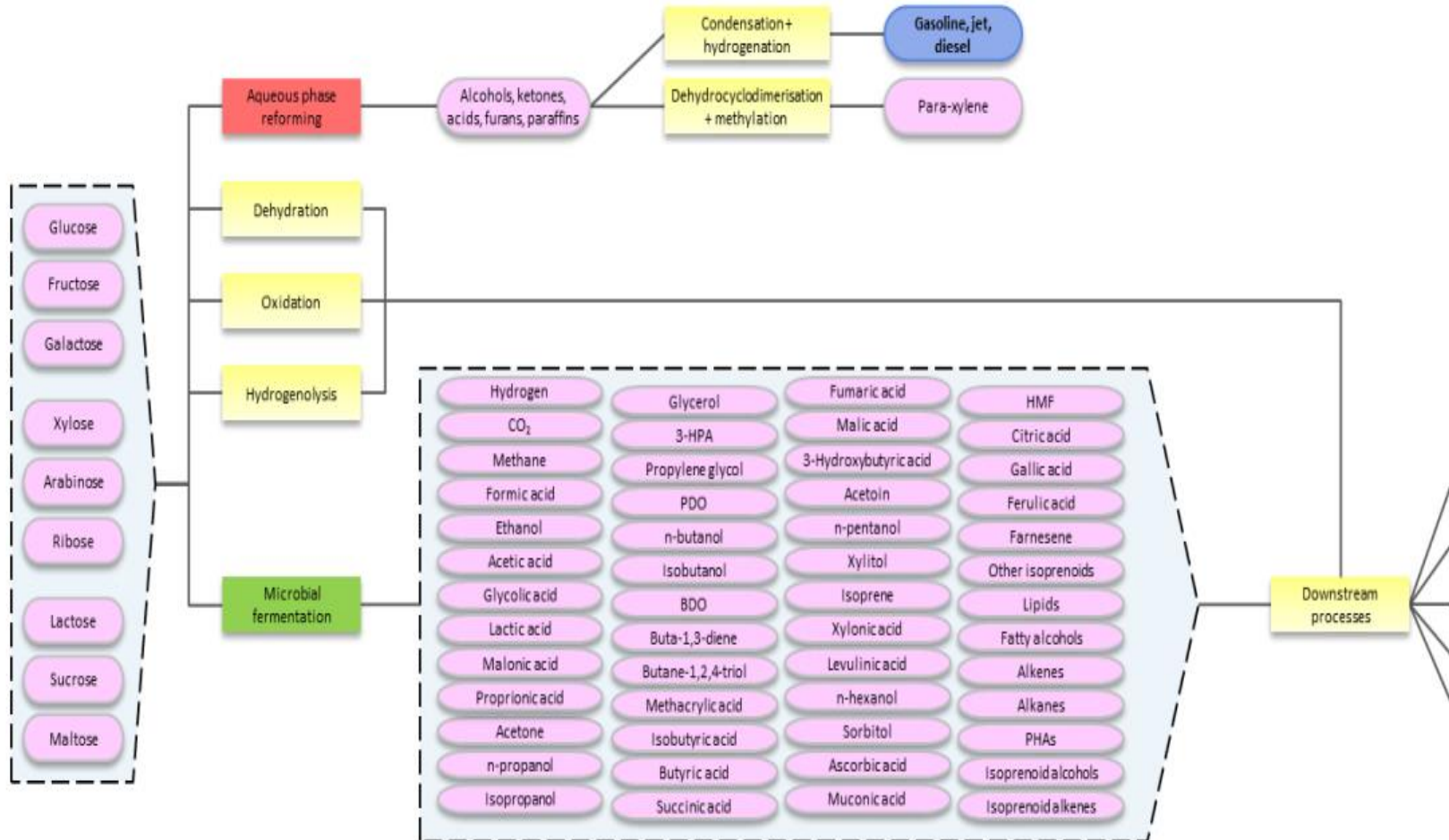
Gabonatermények	Mennyiség (tonna/ év)
Összes gabona	14 931 927
Búza	5 258 432
Kukorica	7 976 941
Árpa	1 145 544
Tritikálé	328 664
Zab	59 310

Hasznosítható biomassza	Mennyiség (ezer tonna/év)
Gabonaszalmák	2400-2800
Kukoricaszár	4000-5000
Szőlővenyige, gyümölcsfahasadék	350-400
Energetikai faapríték	1200-1800
Szarvasi energiafű	500-600

BIOÜZEMANYAG ELŐÁLLÍTÁSI LEHETŐSÉGEK

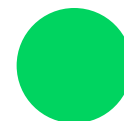


EGYÉB TERMÉKEK ELŐÁLLÍTÁSA BIOMASSZÁBÓL



LIGNINBŐL ELŐÁLLÍTHATÓ TERMÉKEK

Lignin				
Syngas products	Hydrocarbons	Phenols	Oxidized products	Macromolecules
Methanol DME Ethanol Mixed alcohols Fischer-Tropsch liquids C1-C7 gasses	Benzene Toluene Xylene Cyclohexane Styrenes Biphenyls	Phenol Substituted phenols Catechols Cresols Resorcinols Eugenol Syringols Coniferols Guaiacols	Vanilin Vanilic acid DMSO Aromatic acids Aliphatic acids Syringaldehyde Aldehydes Quinones Cyclohexanol β -keto adipate	Carbon fibre fillers Polymer extenders Substituted lignins Thermoset resins Composites Adhesives Binders Preservatives Pharmaceuticals Polyols



ELŐKEZELÉSEK

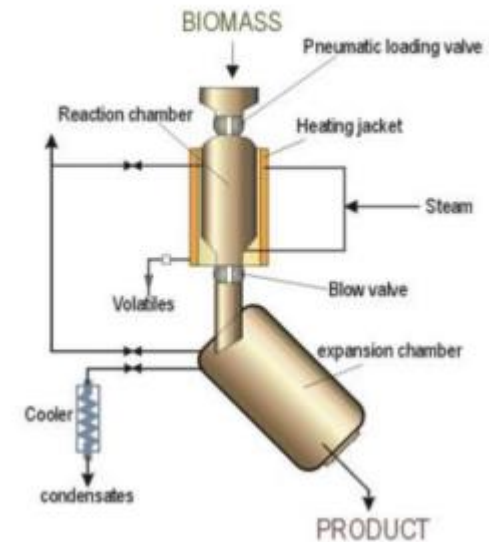
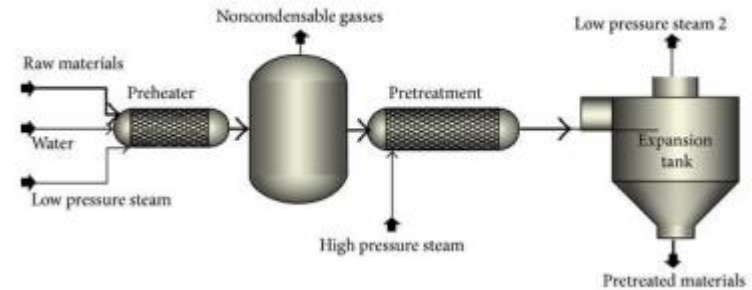
- Fizikai előkezelések
 - Őrlés, préselés, szonikálás, mikrohullámú sugárzás,
- Kémiai előkezelések
 - Savas, lúgos, oxidáció, ózonizálás
- Fiziko-kémiai előkezelések
 - Gőzrobbantás, AFEX, Szuperkritikus CO₂
- Biológiai előkezelések
 - Gombák, baktériumok
- Enzimes vagy savas hidrolízis



IPARBAN HASZNÁLATOS FŐBB ELŐKEZELÉSI MÓDSZEREK

Gőzrobbantás

- Telített gőz
- 240°C alatt, sec-min
- A biomassa nedvesedik magas nyomáson a gőz segítségével majd egy robbanás történik amikor a nyomás hirtelen leesik
- Szétválasztja a lignocellulóz mátrixot
- Felbontja az intra és intermolekuláris kötéseket
- Szerkezeti változást okoz ezek által



IPARBAN HASZNÁLATOS FŐBB ELŐKEZELÉSI MÓDSZEREK

Autohidrolízis

- Nincs szükség katalizátor és más vegyszer felhasználására
- Az autohidrolízis során a nyersanyaghoz vizet adnak nagy hőmérsékleten, túlnyomás melletti kezelés
- Katalizátor:
 - 1. víz autoprotolíziséből származó oxóniumion
 - 2. Az az ecetsavból származó oxóniumion hidrolízisé.
- Oligoszaharidok, monoszaharidok, ecetsav és furánszármazékok (pl. furfurol) keletkeznek
- Hőmérséklet: 160-240°C közötti



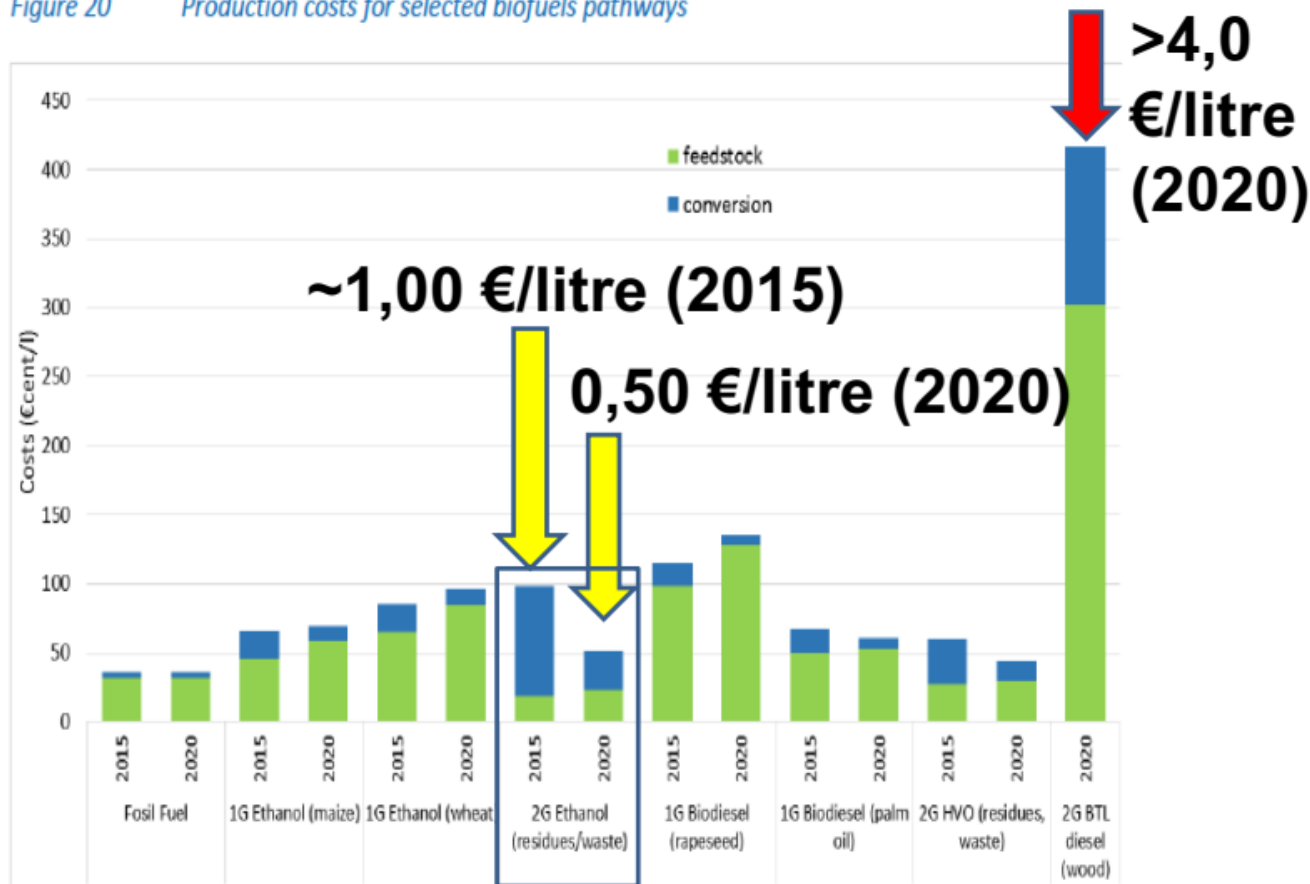
TERMÉK ELŐÁLLÍTÁS

- A lignocellulóz alapú biomasszából számos értéknövelt termék állítható elő
- Ezen termékek előállítása azonban nagyon költséges
- Számos termékre folynak kísérletek legtöbb csak laborméreteken valósult meg
- Elengedhetetlen a különböző gazdasági elemzések
- Kevés koncepció valósult még meg akár félüzemi szinten is



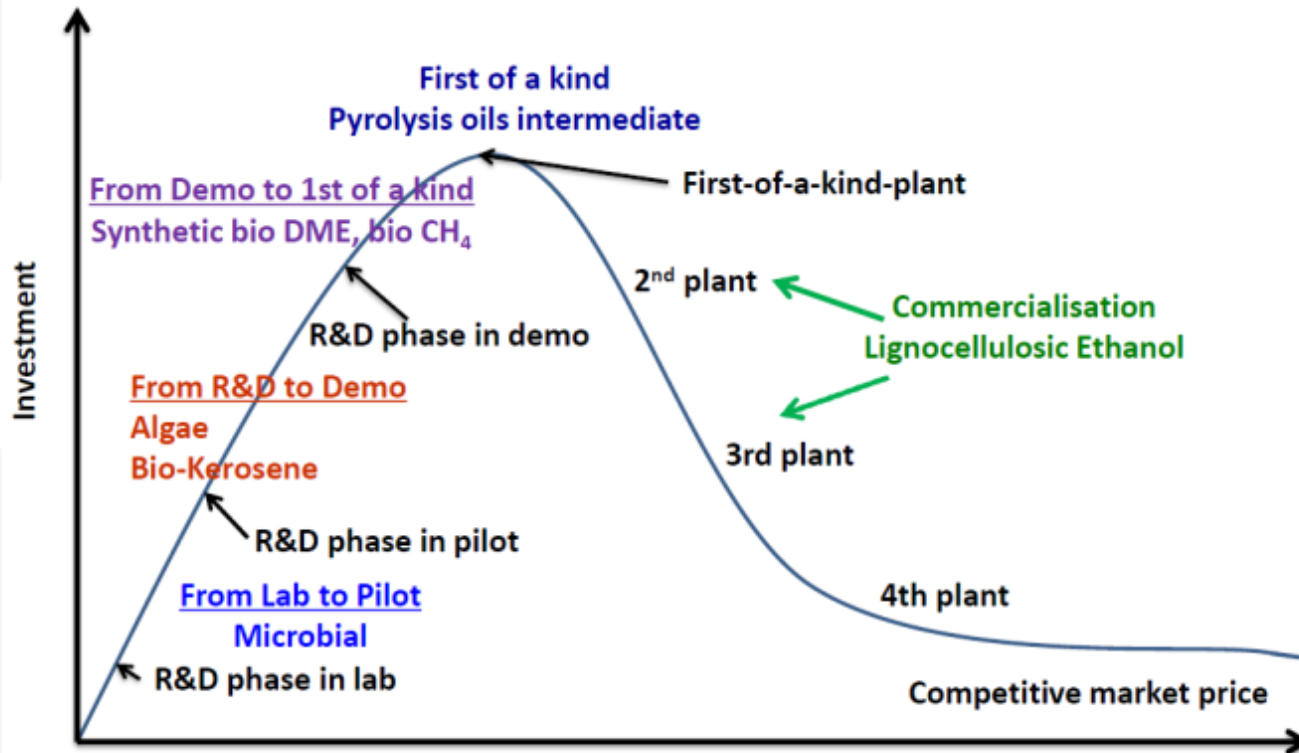
KÜLÖNBÖZŐ ÜZEMANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSI KÖLTSÉGEI

Figure 20 Production costs for selected biofuels pathways



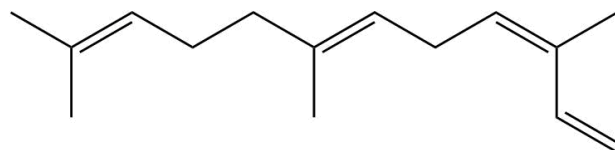
EGYES TERMÉKEK BEFEKTETÉSI KÖLTSÉGEI ÉS HELYZETE A PIACON

Technology Valley of death: Positioning of FP7 supported technologies

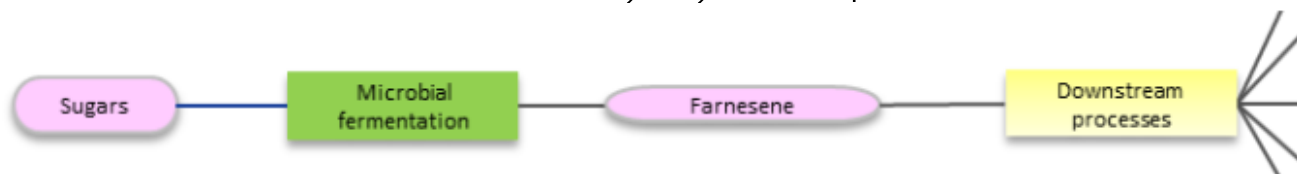


ESETTANULMÁNYOK I.

Farnezen



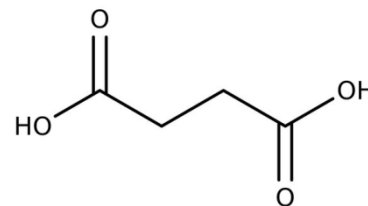
- Terpének csoportjába tartozó molekula, csak biológiailag (fermentációs úton) előállított
- Piaca: 122 000 t/ év, 5,500 \$/t



- Genetikai módosítással acetil-koenzimA-ból keletkezik
 - izopentil-pirofoszfát → farnezil-foszfát
- Felhasználása: Kozmetikumok, Üzemanyag, Gumiipar, Élelmiszeripar
- Egyedüli előállító: Amirys (számos termékfejlesztés)

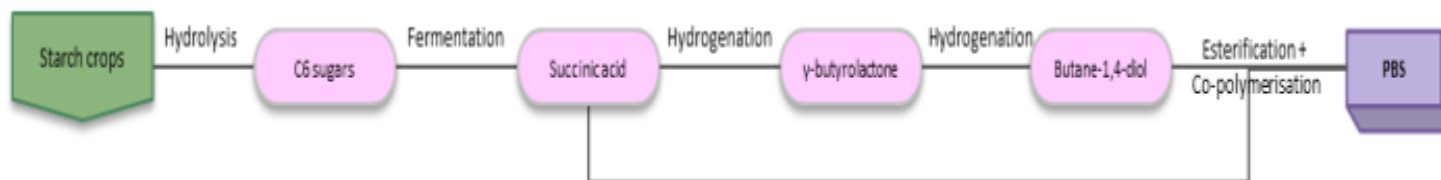


ESETTANULMÁNYOK II.

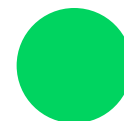


Borostyánkősav

- Platform vegyület
- Petrolkémiai és biológiai úton is előállítható



- Piaca:
 - Fosszilis: 40 000 t/év 2,5 \$/kg
 - Biológiai alapú: 38 000 t/év 2,86 \$/kg
- Felhasználása: bio-műanyagként (polibutirén-szukcinát) lakkok, észterek, színezékek, oldószerek, bevonók
- Cégek: Reverdia, BioAmbent, Myriant (főleg félüzemi méretekben) jelenleg folynak a bővítések



MEGVALÓSULT BIOFINOMÍTÓ KONCEPCIÓK I.

- **Versalis**
- Crescentino, Olaszország
- Második generációs bioetanol üzem
 - Alapanyaga: szalma
 - Előkezelés módja: gőzrobbantás
 - Enzimes hidrolízis és a C5 és C6 cukrok ko-fermentációja
 - 270 000 t/év szalma → 60 000 t/év etanol
 - Lignin elégetése hőenergia előállítására céljából
 - 2013-tól működőképes
- Ez volt az első kereskedelmi célból épített második generációs bioetanol üzem



MEGVALÓSULT BIOFINOMÍTÓ KONCEPCIÓK

- **Poet/DSM**
- Emmetsburg, Iowa, Usa
- Második generációs bioetanol üzem
 - Alapanyag: kukoricacsutka
 - Előkezelés: Két lépcsős híg savas kezelés
 - Ko-fermentáció (C5-C6)
 - 285 000 t/év kukoricacsutka → 60 000 t/év etanol
 - Biogáz+ CHP előállítás
 - 2014től működik
- Első generációs száraz őrléses eljárással történő bioetanol üzem mellett működik



MEGVALÓSULT BIOFINOMÍTÓ KONCEPCIÓK III.

○ **Clariant**

○ Straubing-München, Németország

○ Félüzemi koncepció bioetanol gyártásra

- 500 t/év etanol, főleg gabonaszalma alapanyagból
- Lignin hasznosítása CHP céljából

○ **Raízen**

○ Piracicaba, Brazília

○ Sav katalizált autohidrolízis

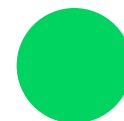
○ Alapanyag cukornád bagasz

- 32 000 t/ év etanol + elektromosság
- Meglévő első generációs üzem mellé épült



MAGYARORSZÁGI BIOFINOMÍTÓK I

- **Hungrana Kft.** (Szabadegyháza)
- Kukorica feldolgozó üzem
- Főbb termékek
 - Natív keményítő
 - Glükóz-fruktóz szirupok
 - Bioetanol
 - Egyéb takarmányok
- Termelés: 3500 t/nap
- GMO-mentes kukorica
(~ 1 millió tonna/év)



MAGYARORSZÁGI BIOFINOMÍTÓK II.

- **KALL Ingredients Kft.** (Tiszapüspöki)
- Kukorica feldolgozó üzem
- Hasonló termékpaletta Hungránához
- GMO-mentes hazai kukorica feldolgozása
- Termelés: 530ezer tonna/év kukorica



MAGYARORSZÁGI BIOFINOMÍTÓK III.

- **Viresol Kft.** (Gyöngyösvisonta)

- Búza feldolgozó üzem

- Főbb termékek

- Keményítő
- Maltodextrin
- Alkohol
- Takarmány



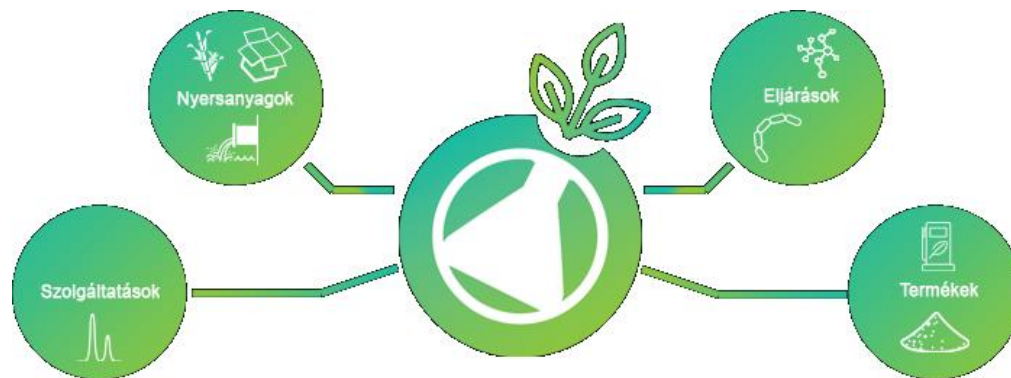
- Magyar búzából szintén hulladékmentes technológia

- ~ 250 ezer tonna/év búza feldolgozása

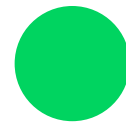
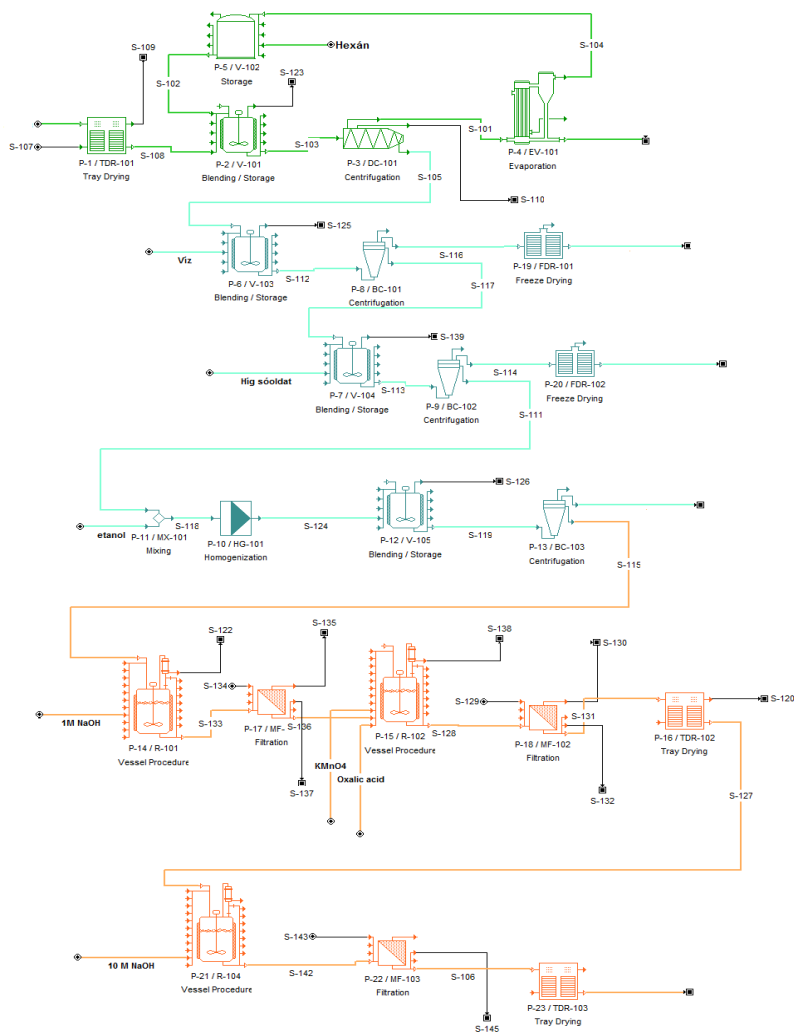


KUTATÓCSOPORTUNKBAN ZAJLÓ MUNKA

- Kutatócsoportunk lignocellulóz alapú biomassza hasznosításával foglalkozik
- Alapanyagok:
 - Kukoricarost
 - Búzakorpa
 - Sörtörköly
 - Egyéb
- Értéknövelt termékek előállítása pl. bioetanol, xilit, arabinóz
- Előkezelések, Enzimes hidrolízis, Fermentáció vizsgálata
- Gazdasági elemzések szimuláció



MILYEN BIOFINOMÍTÓ EZ?

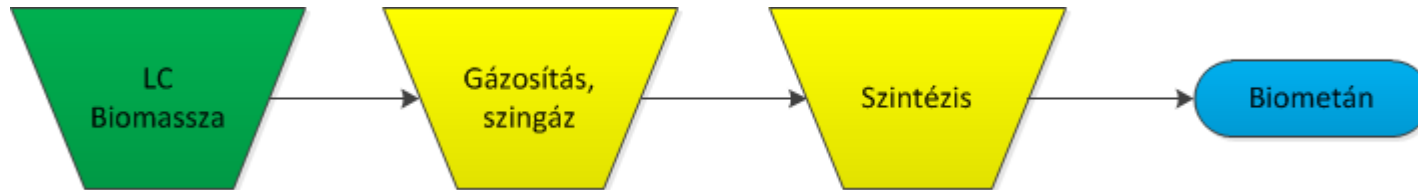


BIOMASSZA TERMOKÉMIAI HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

- Biomassza elgázosítása
- Célja: éghető gázhalmazállapotú termékek előállítása biomasszából minimális kátrány és faszén képződése mellett
- Szén-monoxid (CO) és hidrogén (H₂) keveréke, némi metánnal (CH₄), szén-dioxiddal (CO₂) és szénhidrogénekkel
- 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



LEHETSÉGES VÉGTERMÉKEK I.



- A szintézis gáz után metanizációs folyamat során biometán keletkezik
 - A metanizáció segítségével hidrogénből és széndioxidból illetve szénmonoxidból szintetikus metán állítható elő.
- Többféle megvalósítási mechanizmus létezik, amelynek alapanyaga eltérő lehet például biomassza vagy hulladék (RDF)

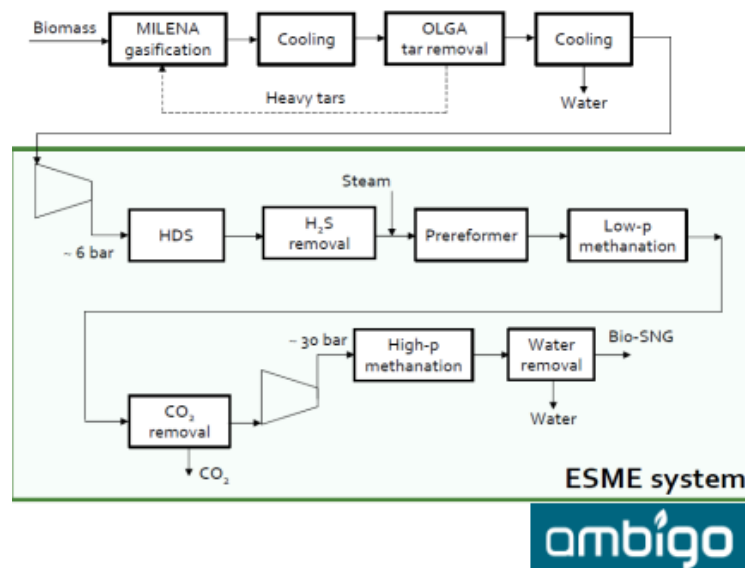
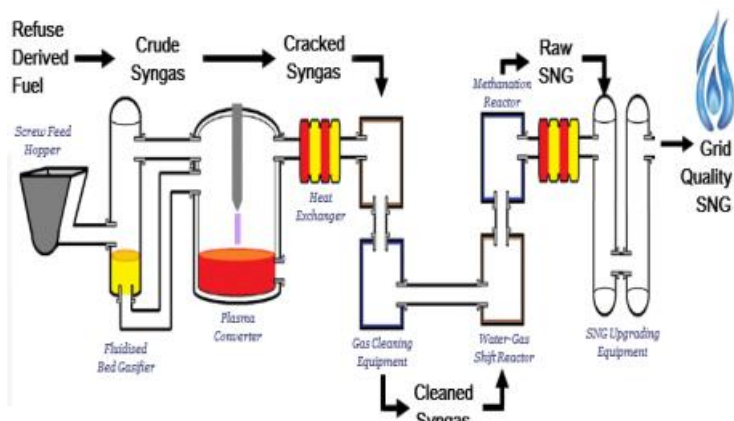


- A keletkező termék általában az **SNG** (Szintetikus földgáz)

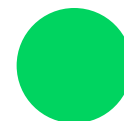
RDF: Másodlagos tüzelőanyag, amit a kevert települési hulladék illetve a szelektív hulladékgyűjtés maradék hulladékának kiválogatása után nyernek.

LEHETSÉGES VÉGTERMÉKEK I.

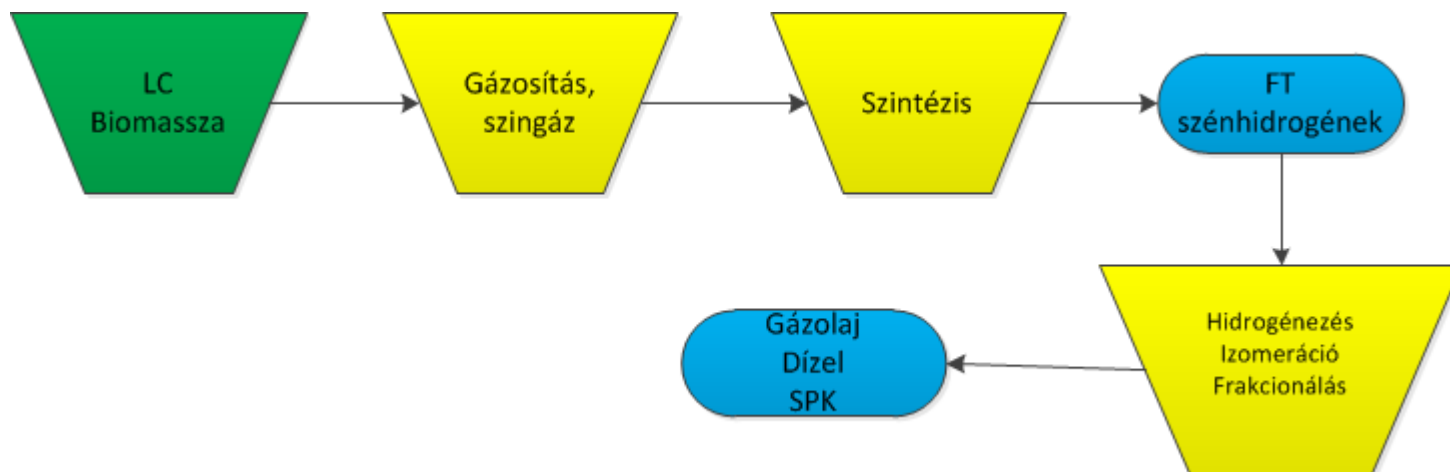
- Jelenleg egy ilyen üzem sem működik, mindegyik konstrukció még építés és tervezés alatt áll még fél-üzemi szinten is



- Fél-üzemi megoldások mindegyik 4 MW energia termelésére eltérő alapanyaggal



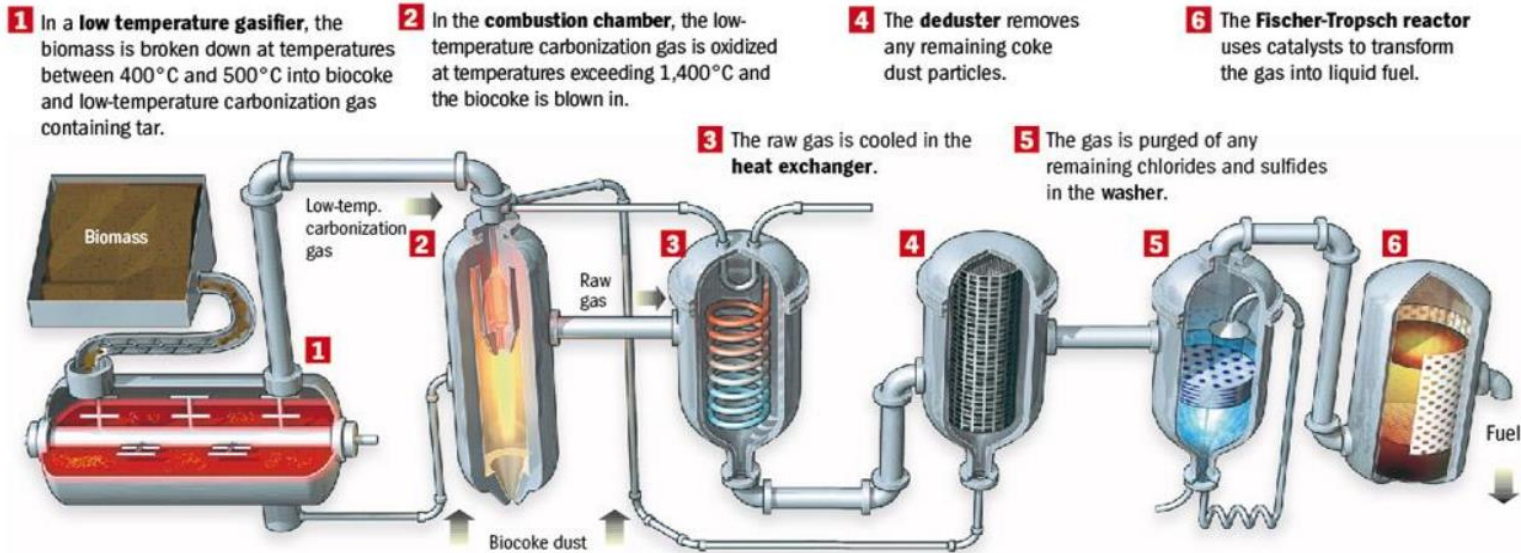
LEHETSÉGES VÉGTERMÉKEK II.



- Fischer-Tropf szintézis: Katalizált (Fe, Co alapú) kémiai reakcióban $\text{CO} + \text{H}_2$ -ből **folyékony üzemanyagot** hozunk létre
- Németországban fejlesztették ki folyékony üzemanyag létrehozására
- Csak nagy mennyiségben lehet gazdaságos
 - Magas üzemeltetési és karbantartási költség



LEHETSÉGES VÉGTERMÉKEK II.

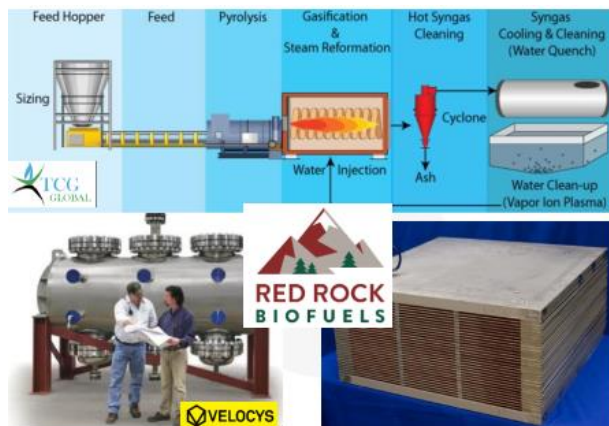


- Choren technológia
- Dízel előállítására tervezték
 - Magas cetánszám, kén és aromás vegyületeket nem bocsájt ki
- 68000 t/ év biomassza feldolgozására tervezték,
- 18 millió l dízel előállítása és 45MW energiatermelés
- Ennek eléréséhez komoly beruházások (2011-ben tönkrement)



LEHETSÉGES VÉGTERMÉK II.

- Fischer-Tropf szintézisen alapuló üzemek tervezetek

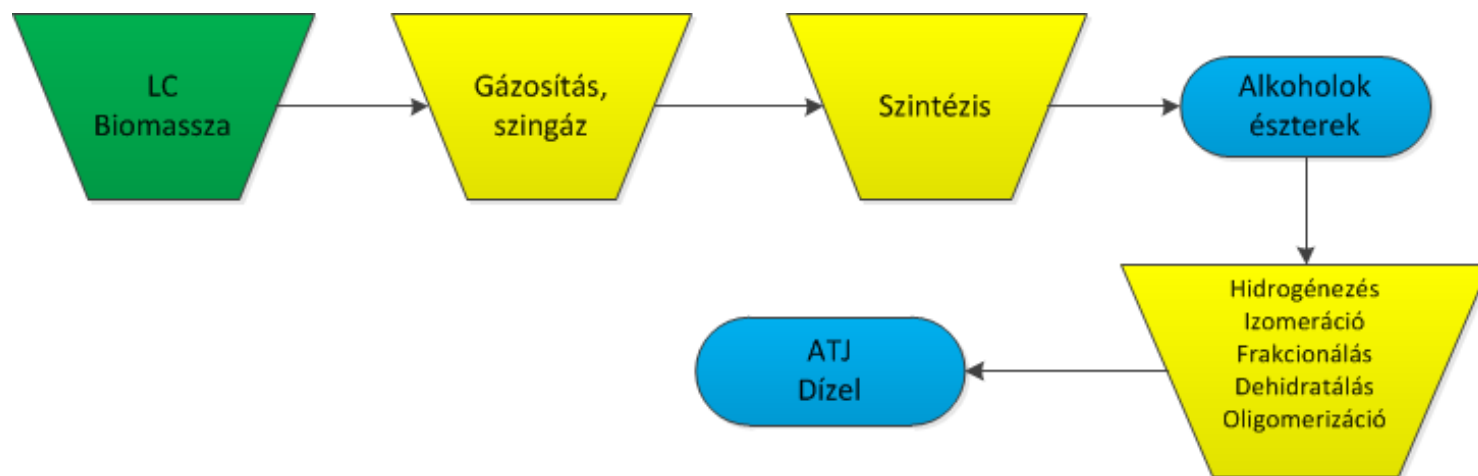


- 150 000 t/év biomassza
- 57 000 m³/év BTL termék
- 150 000 t/év MSW
- 40 000 m³/év BTL termék

- Komoly beruházási költségek történtek ezek megvalósítására
- Egyenlőre ezek csak tervezetek



LEHETSÉGES VÉGTERMÉKEK III.



- 100 000 t/év RDF feldolgozása
- 38 000 m³/ év metanol-etanol
- 2014-ben indult a projekt
- Szintén komoly befektetések történtek

2018-ban már telepítve lett az metanol-etanol üzemrész



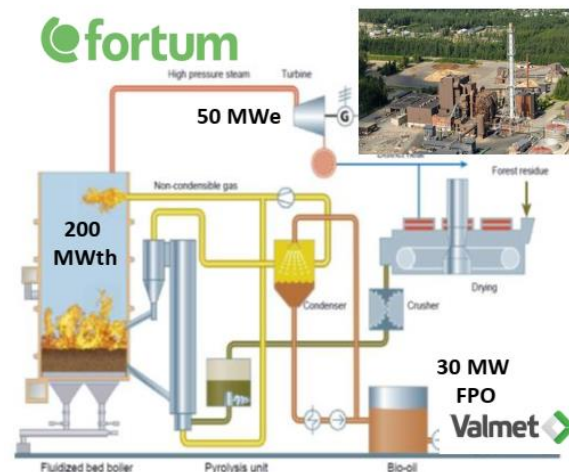
PIROLÍZIS

- A pirolízis a szerves anyag gyors hőbontása oxigén hiányában.
- **Gázok, kokszt és bio-olaj** keletkezik a folyamat végén.
- **Átlagos körülmények:**
 - Reakcióidő: 0.5 - 2 s
 - Hőmérséklet: 400-600 °C
 - Hozam (olaj): akár 75 wt-%
 - Kokszt: ~15 wt-%



PIROLÍZIS FAJTÁI

- Gyors pirolízis amely 450-550°C-on megy keresztül 1-2 másodperc alatt
- Már üzemi szinten megvalósított



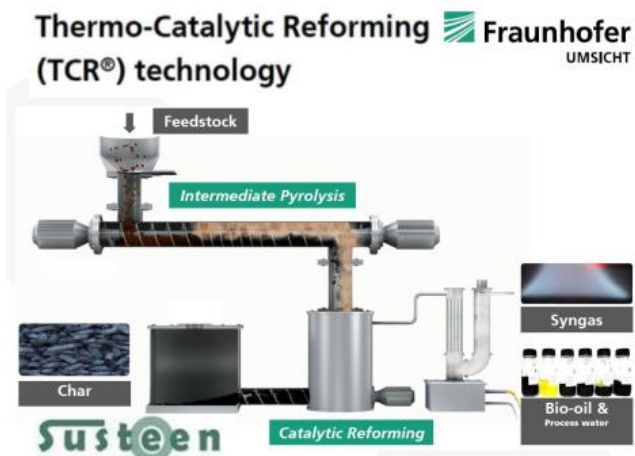
- 40 000 t/év fás biomassza
- 20 000 m³/év FPO termékek

- 100 000 t/év fás biomassza
- 50 000 m³/év FPO termékek



EGYÉB PIROLÍZIS

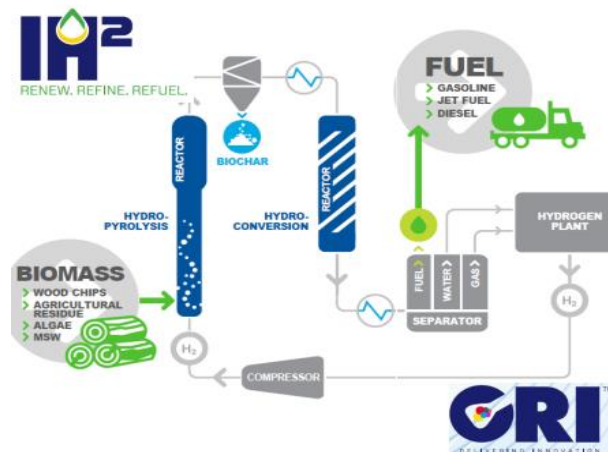
○ Katalitikus pirolízis



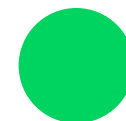
- Lassú pirolízis 450°C 4-10 perc
- Katalitikus reakció faszénnel (750°C)
- 80 kg/h (félüzem) 300 kg/h (üzemi)

○ Egyelőre ezek megvalósulása szintén csak félüzemi szinten valósultak még meg

○ Hidropirolízis



- Katalitikus hidropirolízis hidrogénben
- 400-550°C 2-3 MPa túlnyomás
- 5t/ nap adagolás (félüzem) 2017-ben



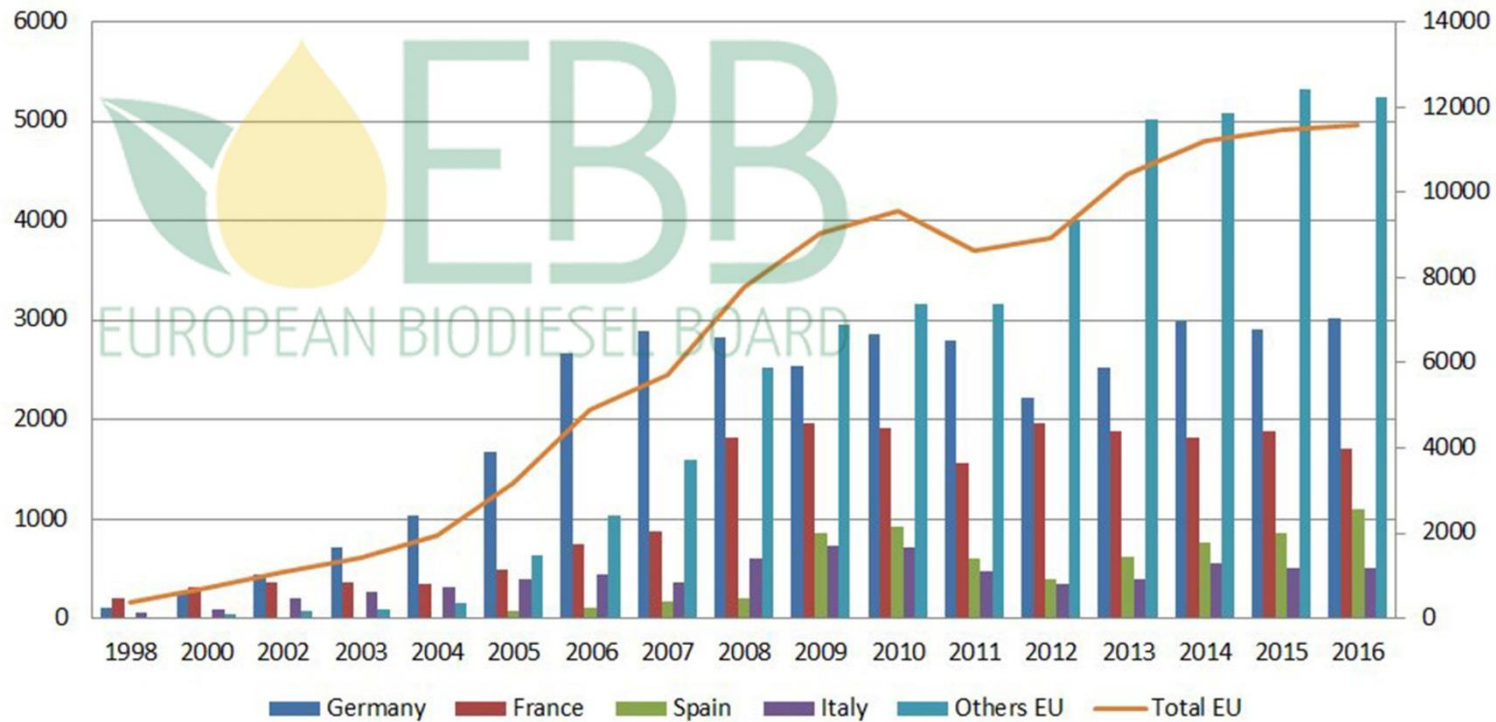
BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁS

- 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)



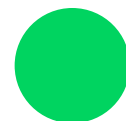
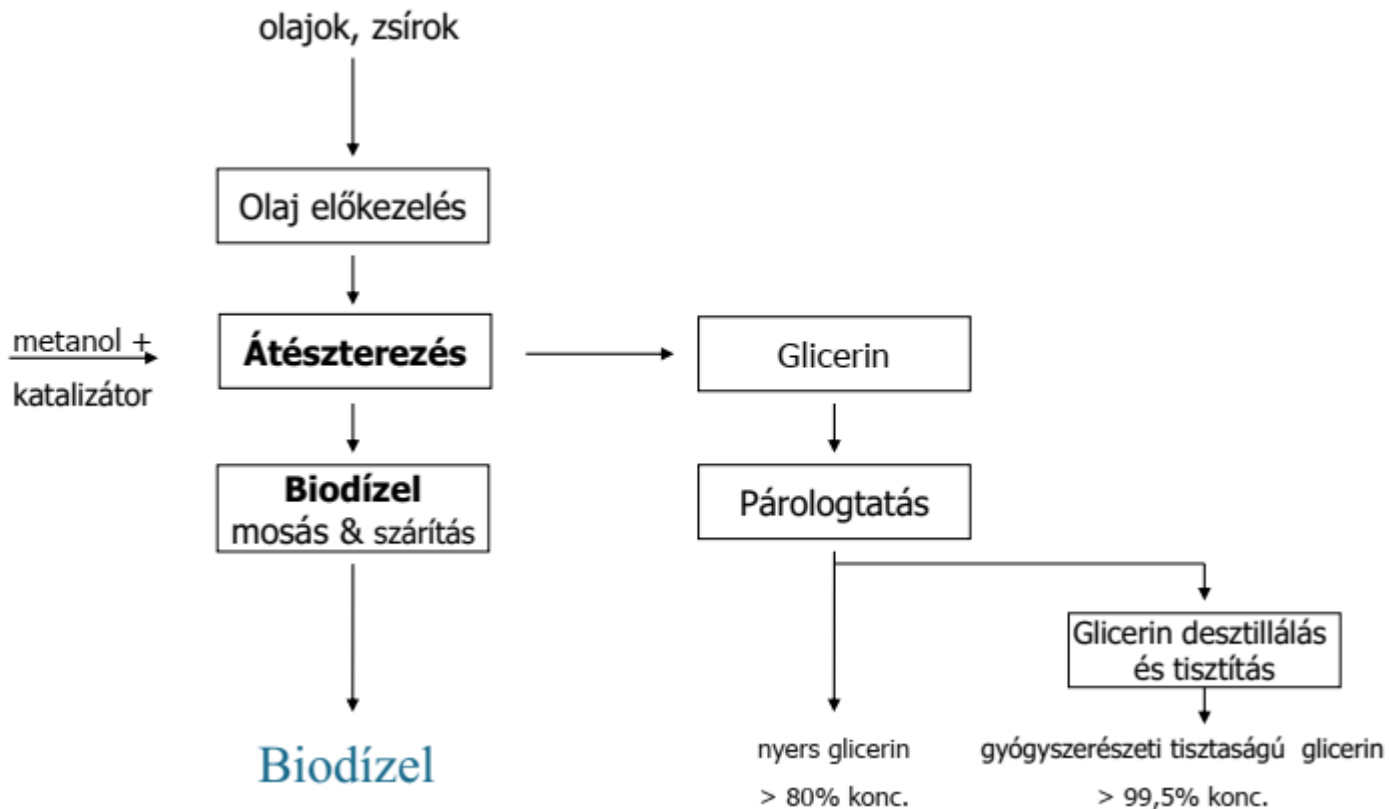
ELSŐ GENERÁCIÓS BIODÍZEL

- 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)



BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁS



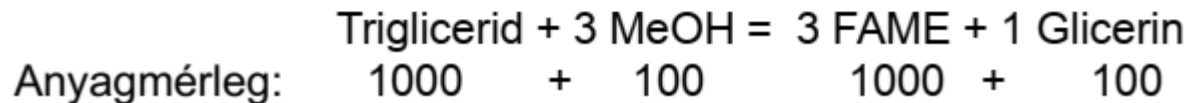
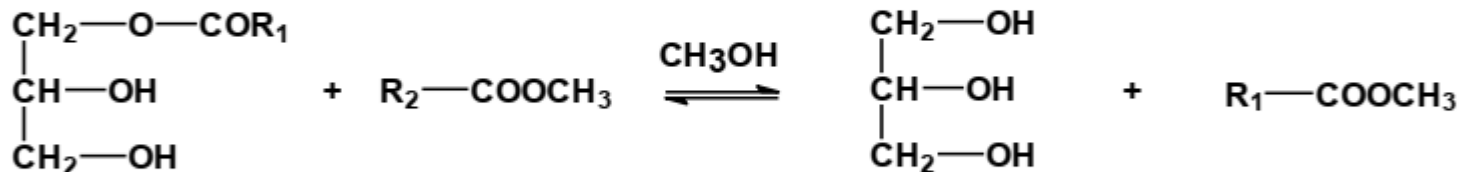
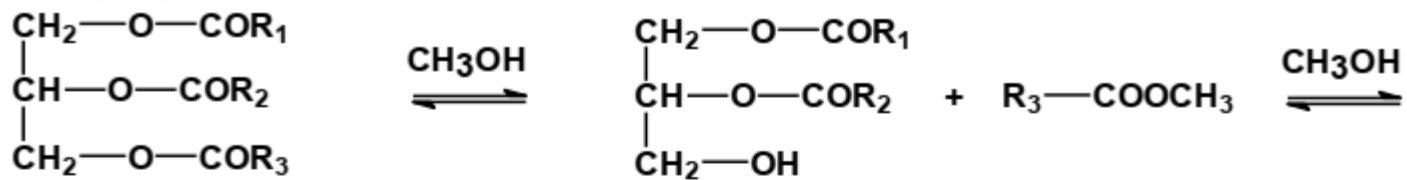
ÁTÉSZTEREZÉS

- 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



NYERSANYAGAI

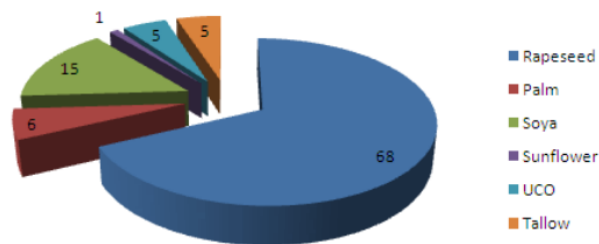
- **Pálmaolaj**
- Szója
- Jatrofa
- Kókusz
- **Repce/canola**
- **Napraforgó**
- **Állati zsiradékok**
- **Használt sütőolaj**



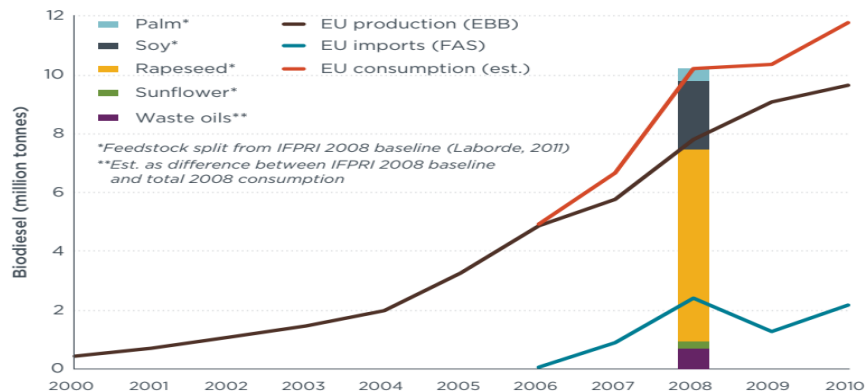
NYERSANYAGOK

- Különböző alapanyagok felhasználási arányai biodízel előállítására céljából

Oil feedstock for biodiesel worldwide



- Európai helyzet:

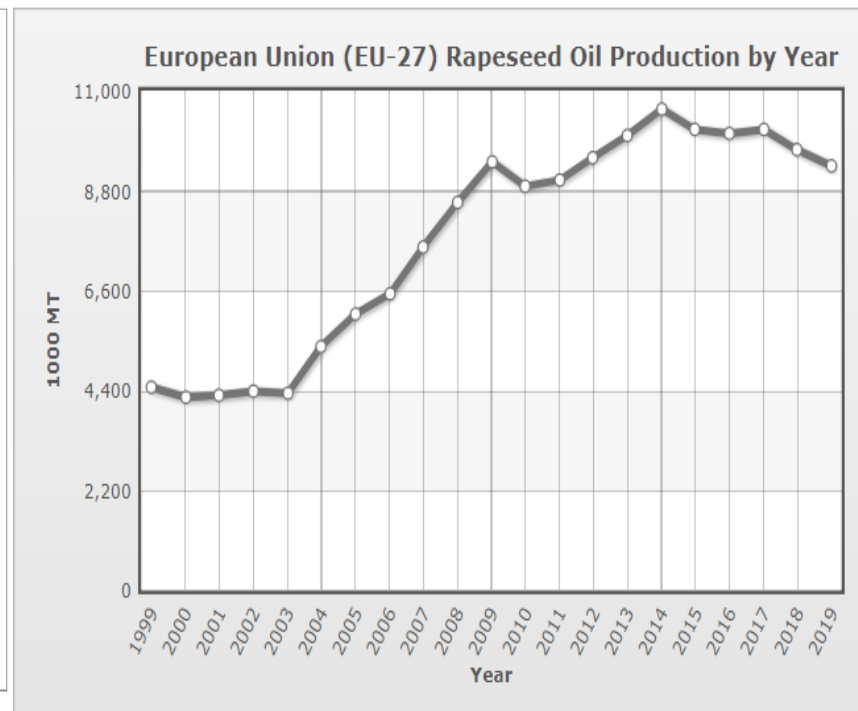
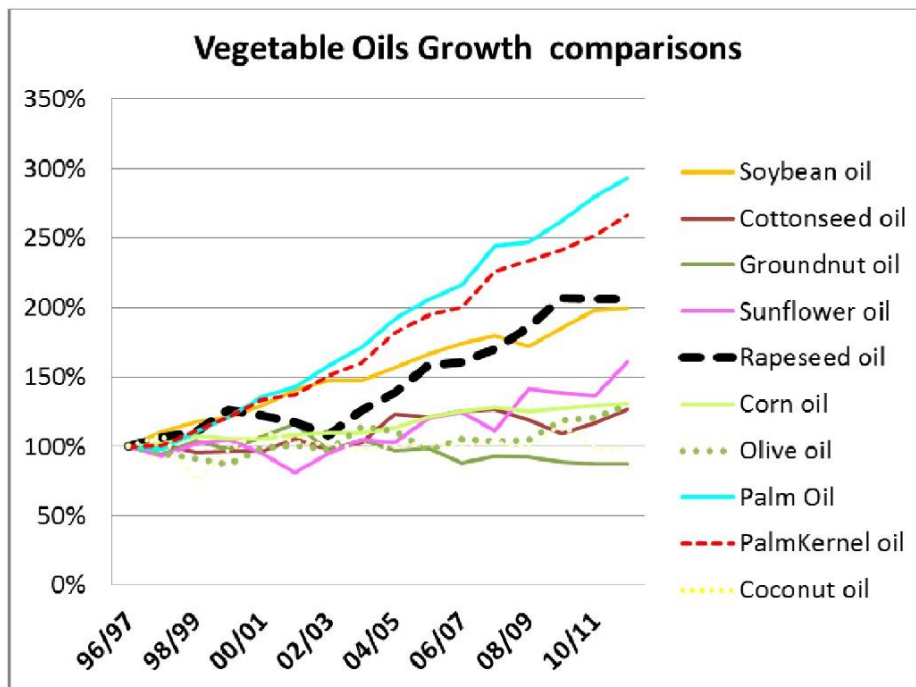


- A megnövekedő biodízel gyártás következtében az EU-nak importra van szüksége



REPCEOLAJ

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



PÁLMAOLAJ

○ Előny:

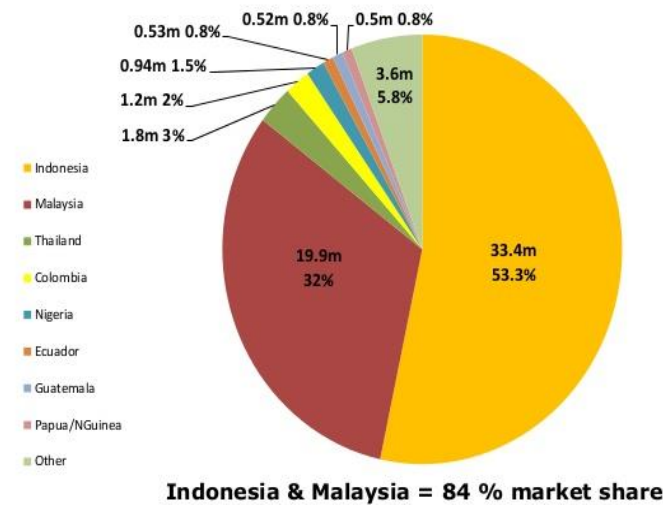
- Magas hozam

○ Hátrány:

- Fenntarthatósági kérdések
- Importfüggőség
- Összetétel – dermedés pont (cloud point)



Global Palm Oil Production 2015 – MMT



Data: oil world June 2016 database.



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

