

Bioeconomy II – hidrogén, biodízel, biofinomító

Gyalai-Korpos Miklós



Zöld kémia előadások

1. Klímaváltozás - mi a klímaváltozás és mik a tünetek ?
2. Klímaváltozás – okok, kezelés (mitigáció és adaptáció), célok, stratégiák és kezdeményezések
3. Bioeconomy I – közlekedés, biogáz
4. Bioeconomy II – hidrogén, biodízel, biofinomító



1. Bioeconomy definíció
2. Hidrogén
3. Biodízel
4. Biofinomító



Bioeconomy

*"The bioeconomy [...] encompasses the production of **renewable biological resources** and the conversion of these resources and **waste streams** into value added products, such as food, feed, bio-based products and bioenergy. Its sectors and industries have **strong innovation potential** due to their use of a **wide range of sciences**, enabling and industrial technologies, along with local and tacit **knowledge**."*

(European Commission: Innovating for Sustainable Growth: A Bioeconomy for Europe, 2012)

*"A bioeconomy involves three elements: **biotechnological knowledge**, **renewable biomass**, and **integration across applications**."*

(OECD: The Bioeconomy to 2030: Designing a policy agenda, 2009)

*"The bioeconomy has emerged as an Obama Administration priority because of its tremendous potential for growth as well as the many other societal benefits it offers. It can allow Americans to live longer, healthier lives, reduce our dependence on oil, address key environmental challenges, **transform manufacturing processes**, and increase the productivity and scope of the **agricultural sector** while growing new jobs and industries."*

(The White House: National Bioeconomy Blueprint, 2012)



An economic vision that

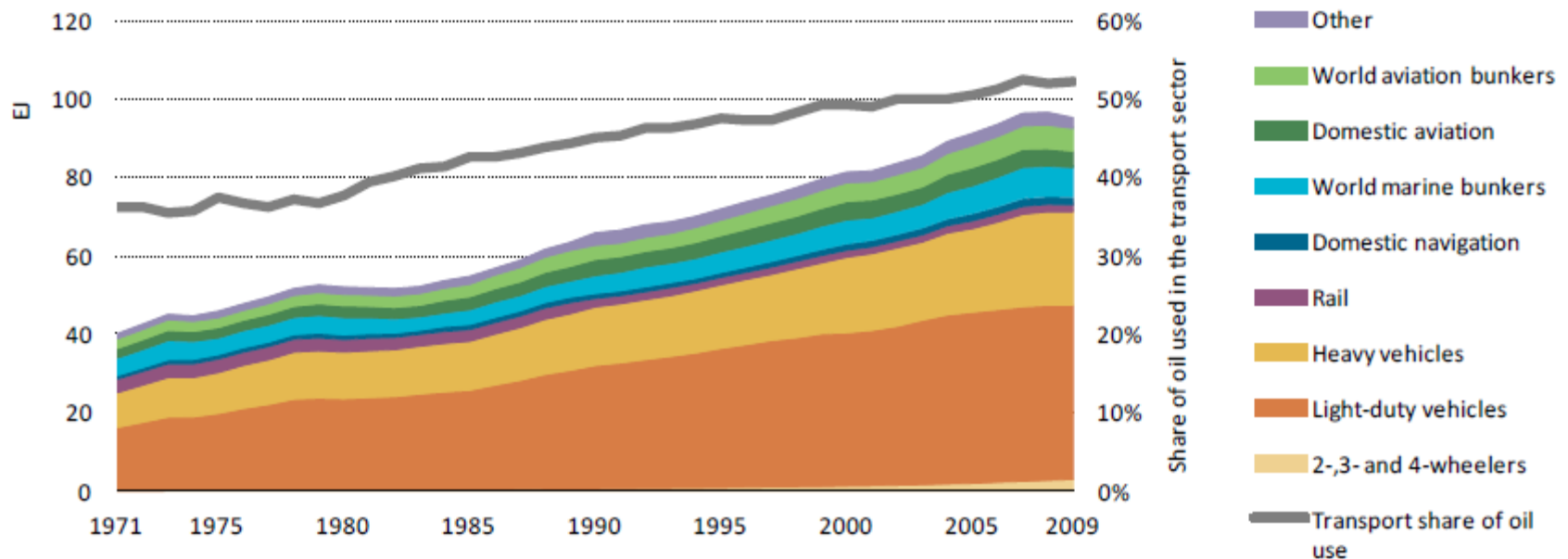
- builds on renewable feedstock including waste streams – sustainable
- integrates a wide spectrum of knowledge and technologies – multidisciplinary
- leads to numerous multiplicative benefits and change along the society, industry and environment – innovative

Climate impacts

- substituting fossil based energy carriers and materials,
- utilizing feedstock otherwise wasted (in ideal case...),
- avoiding transport emissions by local production (in ideal case...).



World transport energy use has doubled in past 30 years



http://www.iea.org/media/workshops/2013/egrdrmobility/DULAC_23052013.pdf



Lehetőségek a közlekedésben

- Technológiai:
 - Belső égésű motorok fejlesztése
 - NGV (Natural Gas Vehicle): CNG, LNG – metán
 - LPG (Liquid Petroleum Gas) – propán
 - Bioüzemanyagok: etanol, biogáz, biodízel
 - Hidrogén
 - Elektromos/hibrid (EV, PHEV – Plug-in hybrid electric vehicle)
- Magatartásbeli:
 - „nem közlekedés”
 - Közlekedési mód váltás



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: $Zn + HCl$ 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
- Űrkutatás

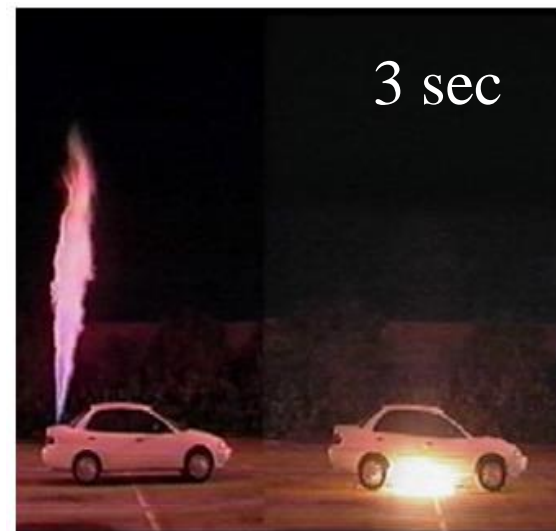
Jövő

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

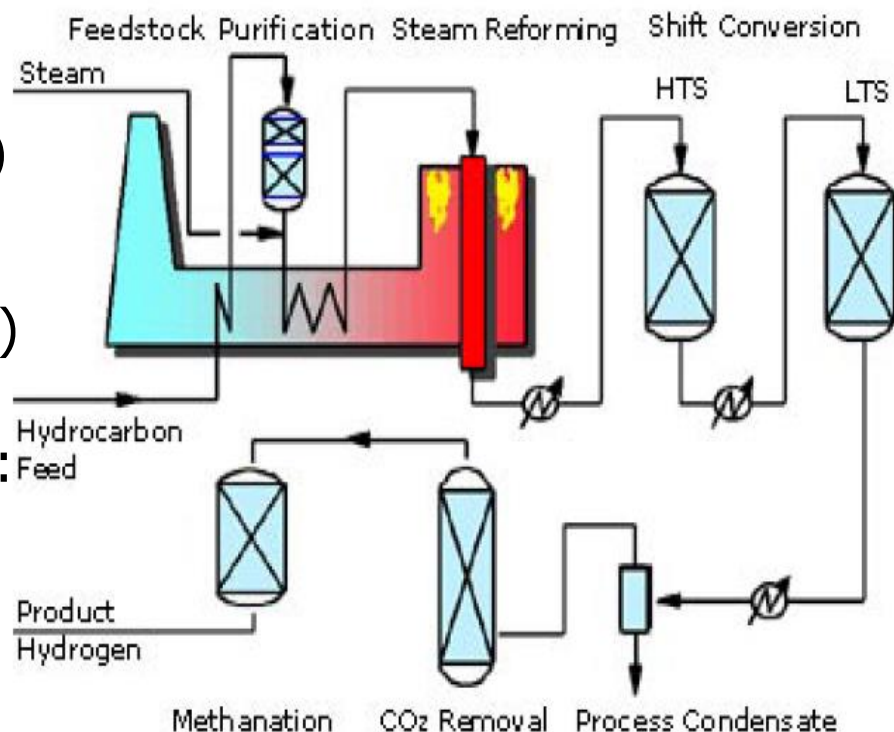
Vízgázreakció:

- $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
(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):

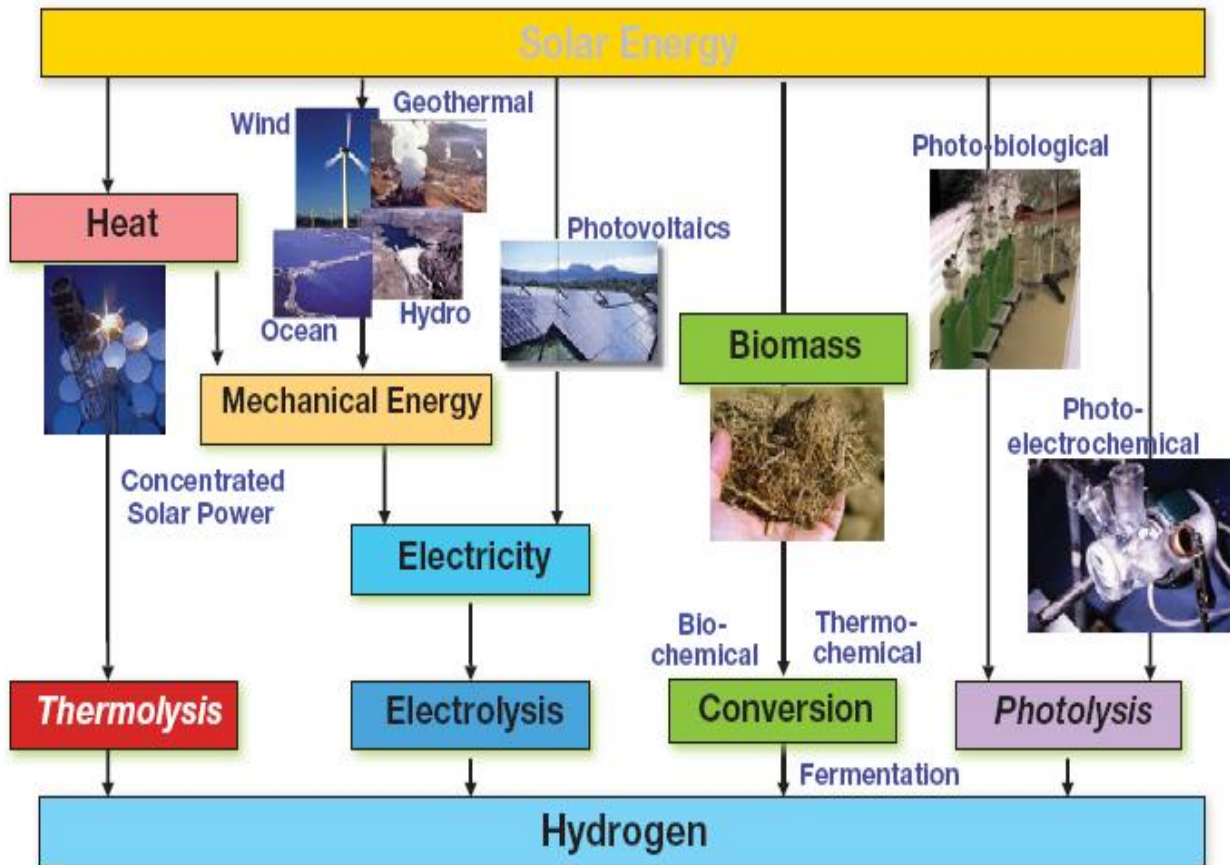
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Jelenleg a leggazdaságosabb eljárás.





Hidrogén megújulóból

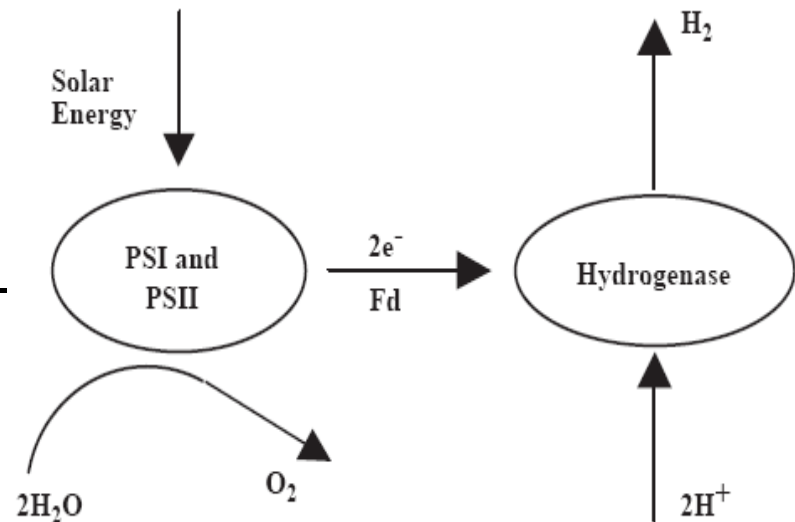
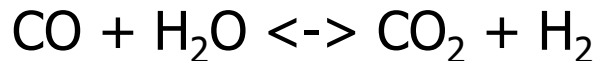




Biológiai lehetőségek

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:

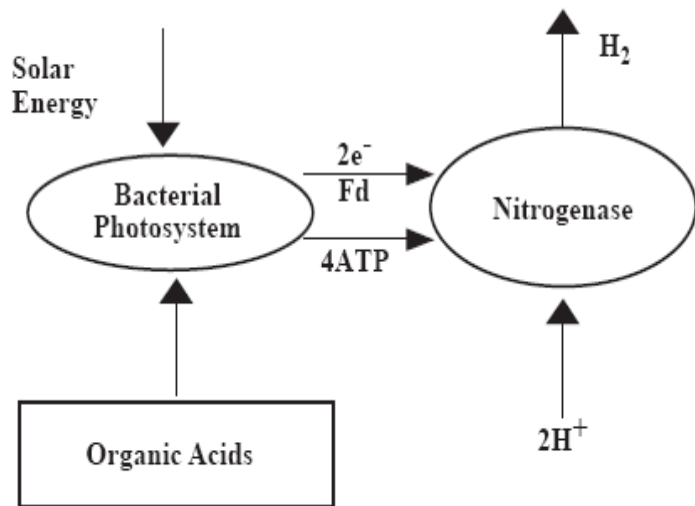




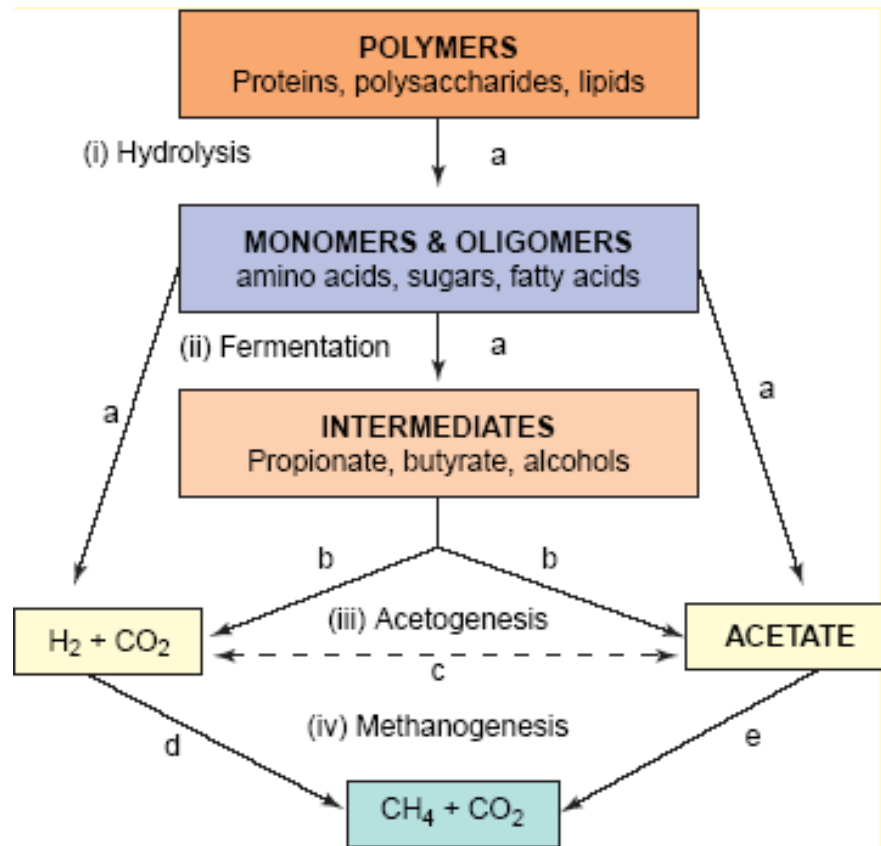
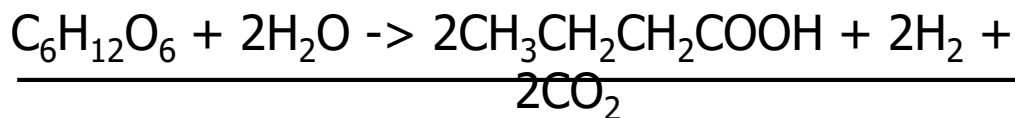
Biológiai lehetőségek

Fermentatív úton

1. Fotófermentáció: fotoszintetikus baktériumokkal

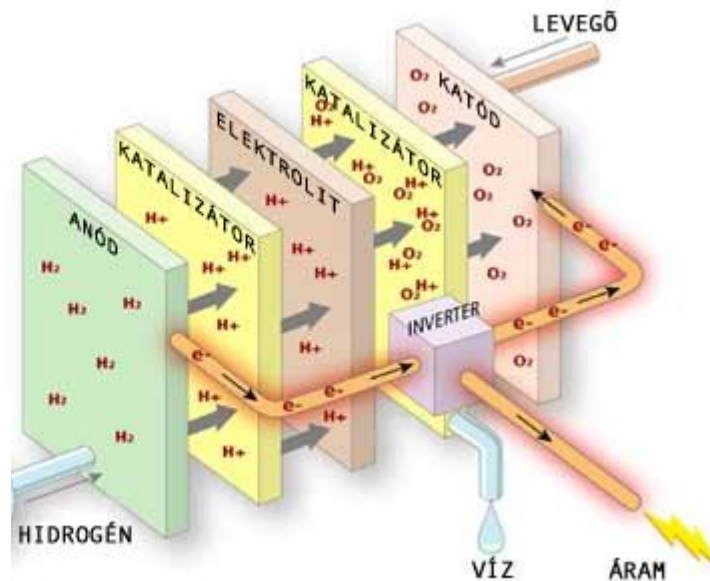


2. Sötétfermentáció: anaerob



TRENDS in Biotechnology

Üzemanyagcella alapok

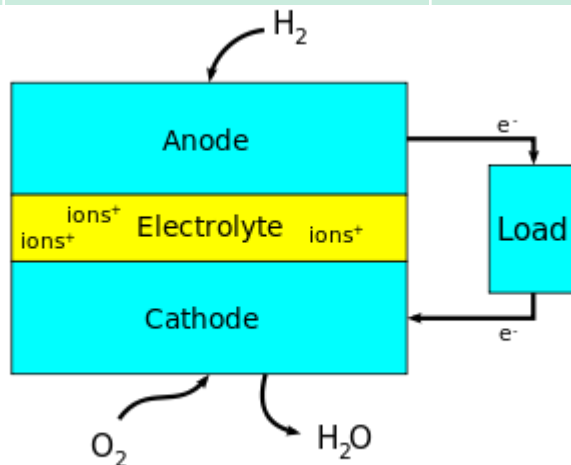


- Az anódon hidrogén, míg a katódon oxigén halad át.
- Katalizátor segítségével a hidrogénmolekulák protonokra és elektronokra bomlanak.
- A protonok keresztüláramlanak az elektroliton.
- A katódra érkező elektronok a katalizátor segítségével egyesülnek a protonokkal és az oxigénmolekulákkal, vizet hozva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



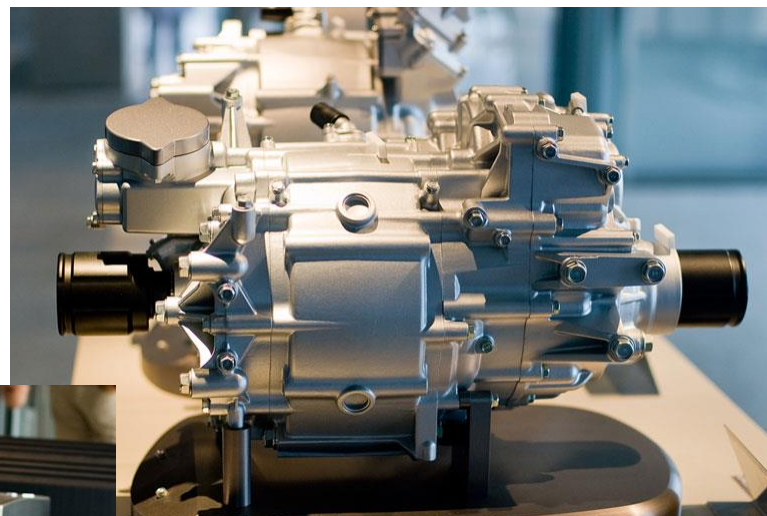
BMW

(AP PHOTO)

Hidrogén hajtás – sorozatban



Honda FCX Clarity - (2007 nyár)



Textil: kukoricarost





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)

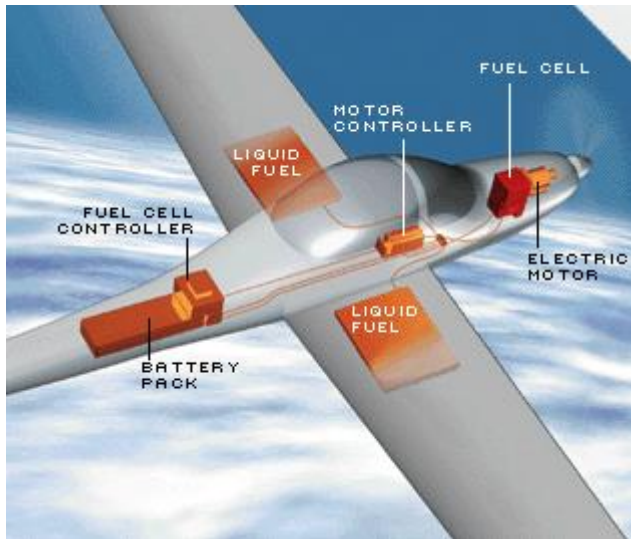


"Basically, we can mass produce these now," Kazuaki Umezu, head of Honda's New Model Center, was quoted in the June 17 *New York Times* as saying. "We're waiting for the infrastructure to catch up." Added his boss, Honda president Takeo Fukui, "this is a must-have technology for the future of the earth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



Hidrogén hajtású repülő

Kísérleti egyszemélyes gép - Boeing



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

Probléma: hidrogén tárolása!!!



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

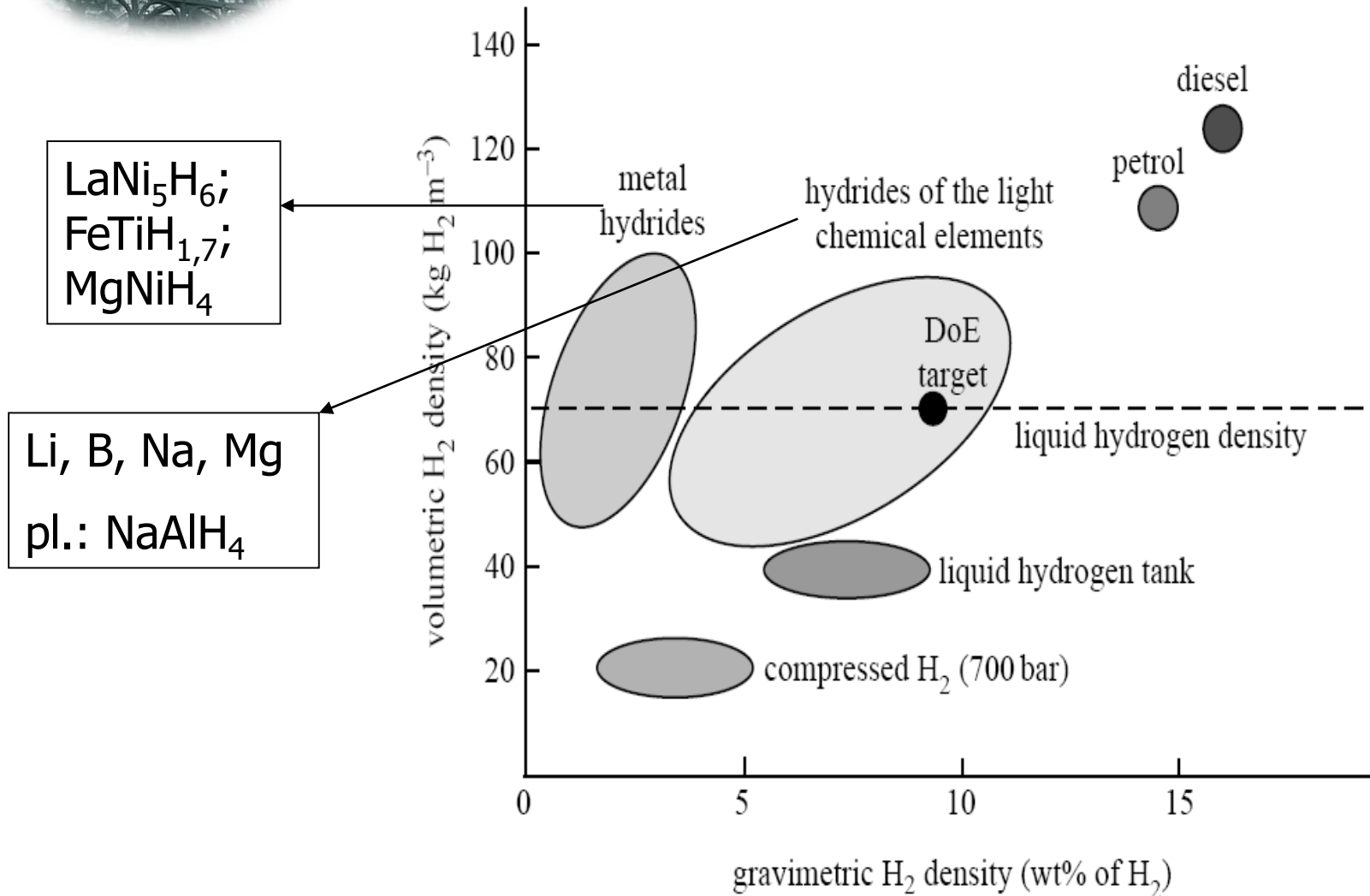
H₂ (liquid)
4 kg

H₂ (200 bar)
4 kg

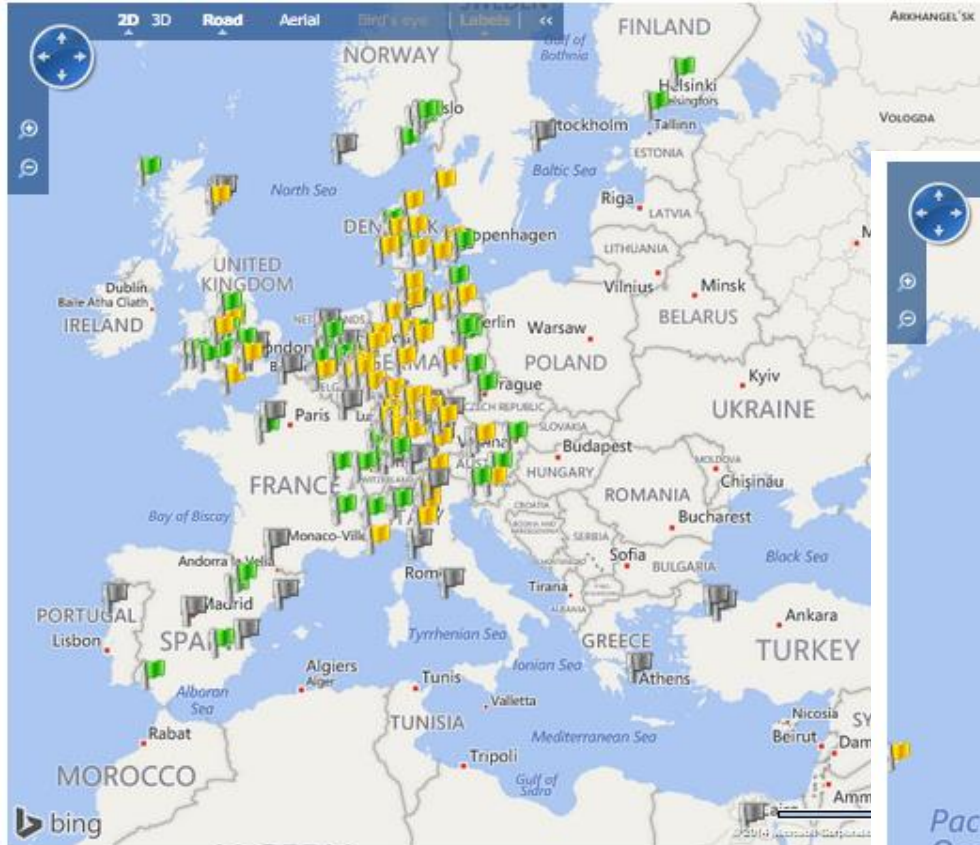




Hidrogén tárolás

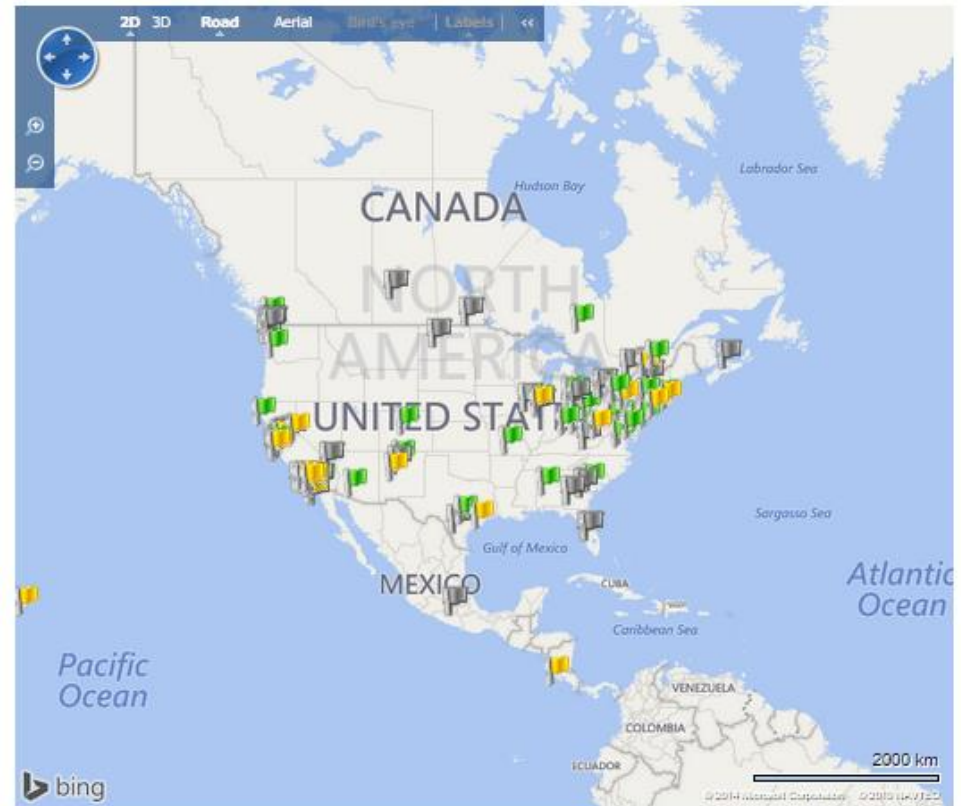


Hidrogén infrastruktúra



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

www.h2stations.org





- 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
- EU2020 – 20% megújuló energia arány, 10% a közlekedésben



Biodízel története

Növényolajok metilészterei

Alapanyagai – növényi olajok

- repce-, napraforgó- vagy pálmaolaj,
- használt (sütő) olajok

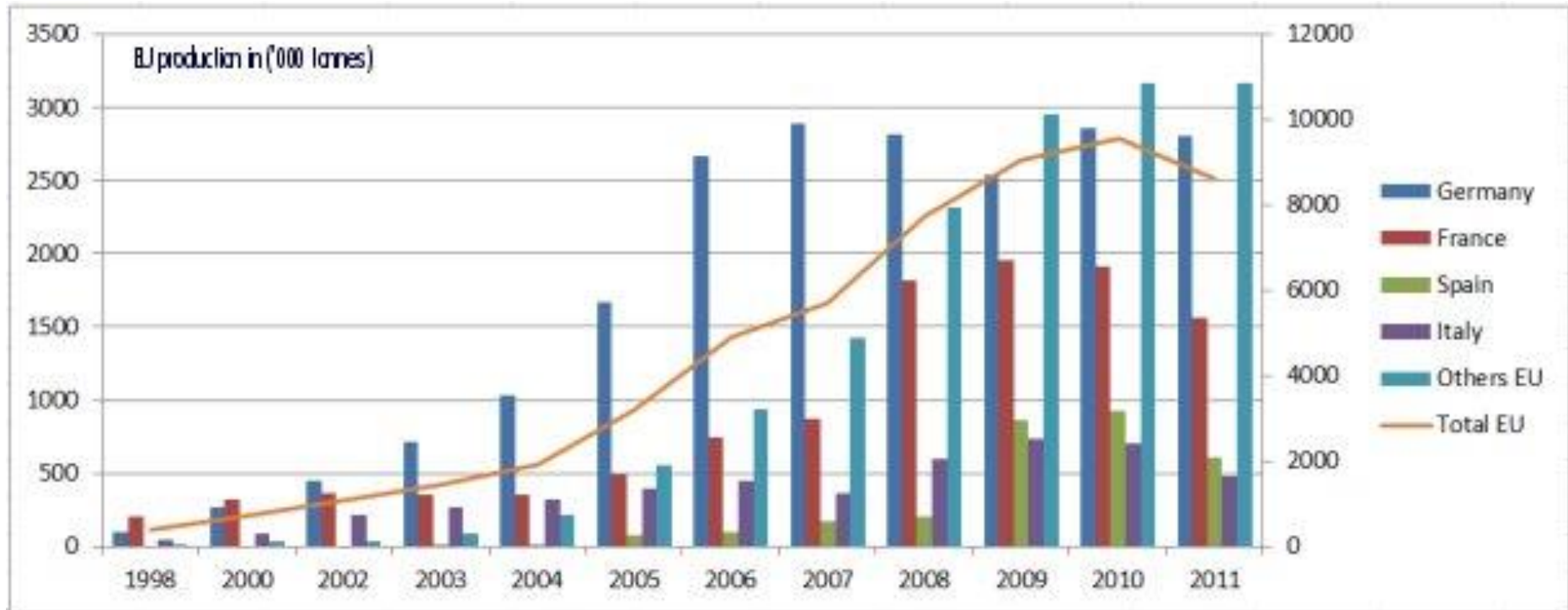


(1858-1913)

- 1900 Párizs - Diesel motor bemutatása mogyoró olajjal
- 1912 Rudolf Diesel: „A növényi olajok üzemanyagként történő felhasználása ma értelmetlen lenne, idővel azonban éppen olyan jelentőségre tehetnek szert, mint ma a kőolajszármazékok.”
- 1982 Németország – az első európai motor tesztek biodízelrel
- 1994 USA – első biokút átadása (B20), ekkor az EU évi 30 000 t biodízelt állít elő
- 2005 EU – a kibővült EU 2.25 millió t biodízelt állít elő (80% repce)
- 2010 EU – a célkitűzések szerint az összes üzemanyag 5.75%-a biológiai alapanyagot tartalmaz*



EU biodízel termelés



<http://www.ebb-eu.org/stats.php>



Első generációs biodízel


- Alternatív motorhajtóanyag dízelmotorokba
- Zsír-sav-metilészterek (FAME)
- Megújuló növényi olajokból vagy állati zsiradékokból állítható elő
- Minősége nagyban függ a nyersanyagtól és az előállítási technológiától
- Nemzetközi minőségi szabványok (ASTM & EN)

B100 = tiszta biodízel

B20 = 20% biodízel ásványi biodízelben

Biodízel minőségi standardok

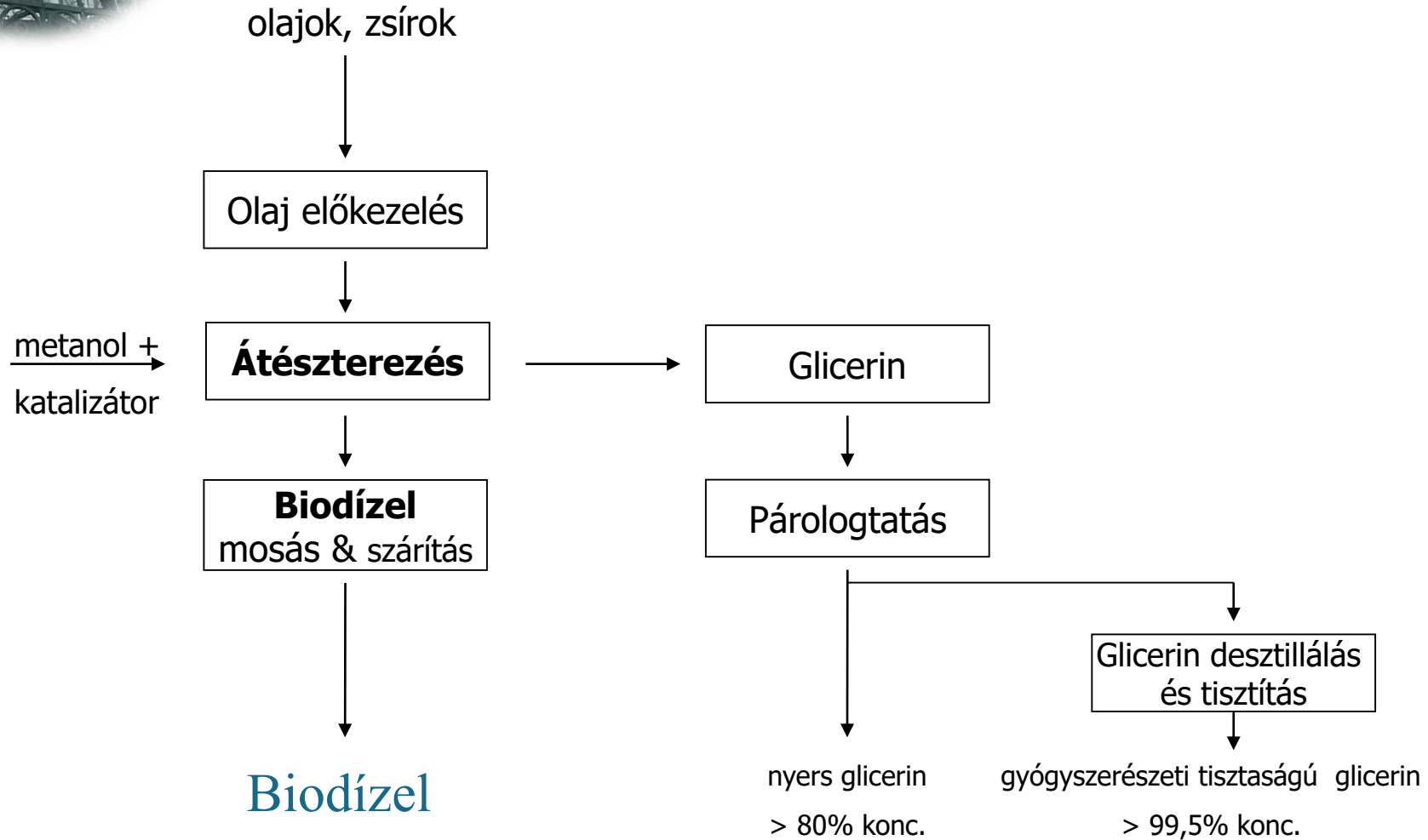
EN 14214, ASTM D6751



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

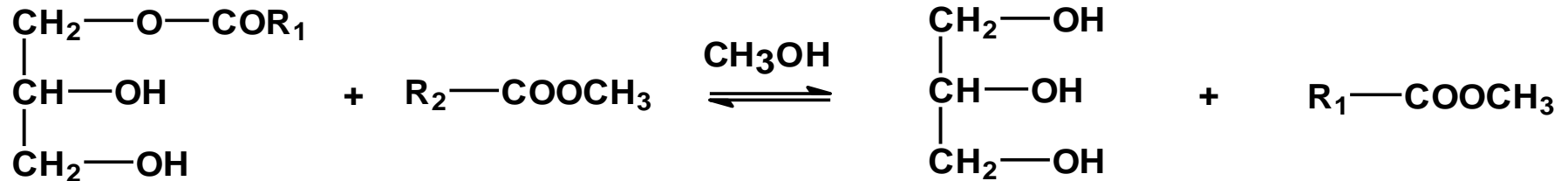
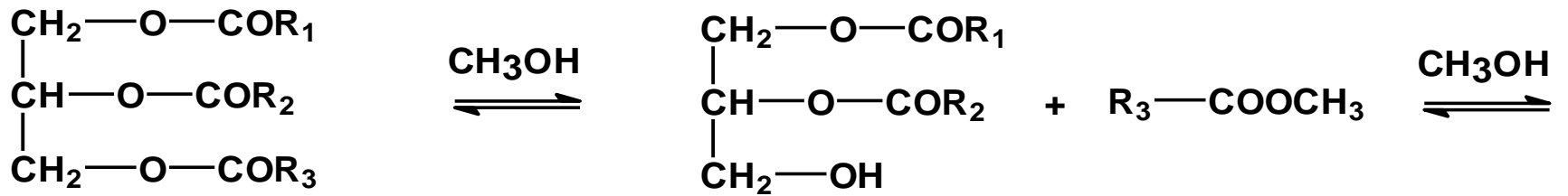


Biodízel előállítás (Lurgi)





Trigliceridek átészterezése



Triglicerid + 3 MeOH = 3 FAME + 1 Glicerin

Anyagmérleg: 1000 + 100 1000 + 100



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: **glicerín**



- **Pálmaolaj**
- Szója
- Jatropha
- Kókusz
- **Repce/canola**
- **Napraforgó**

- **Állati zsiradékok**
- **Használt sütőolaj**



Nyersanyagok

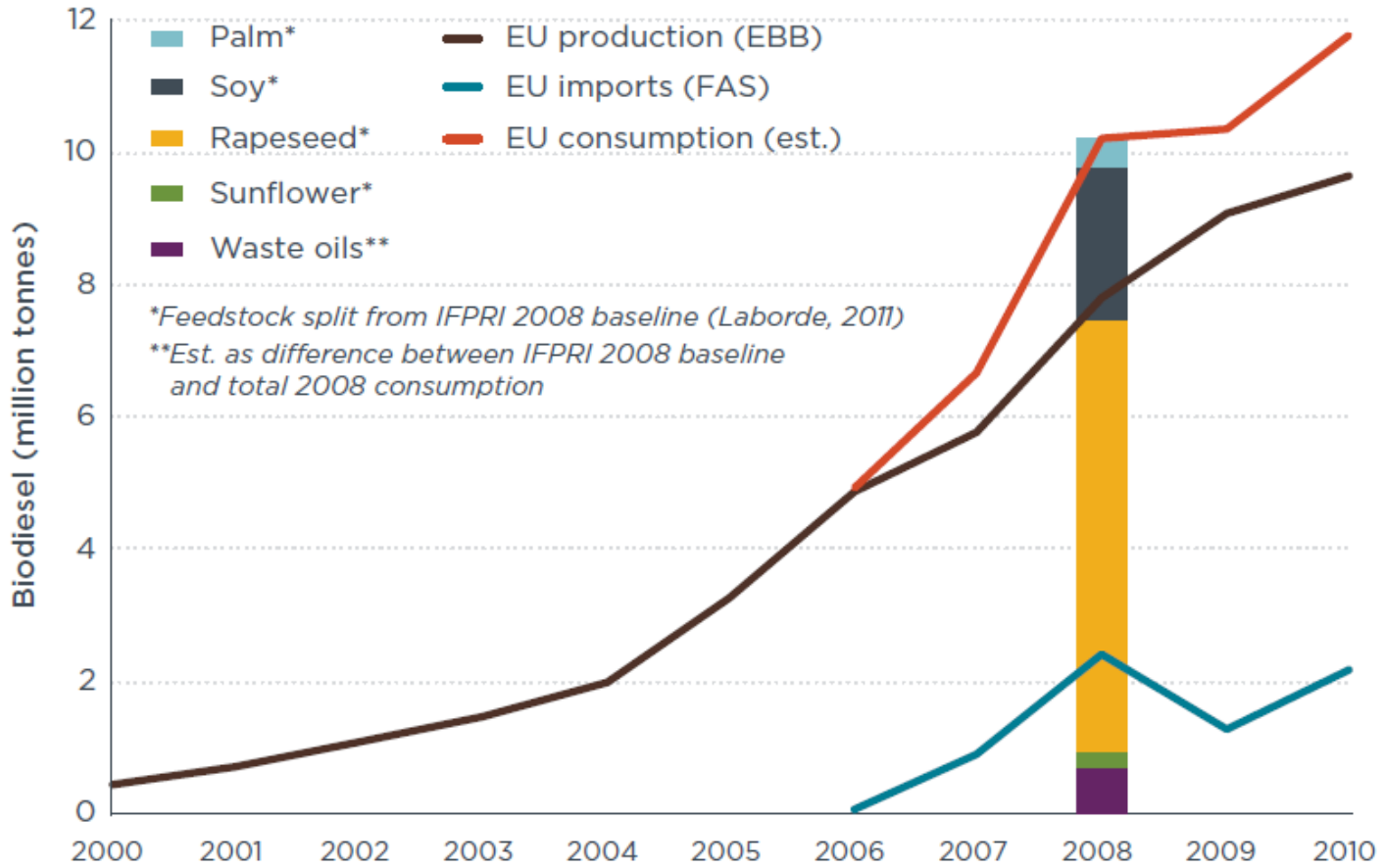


Figure 1. EU biodiesel production, imports and consumption 2000-2010, with 2008 feedstock mix (FAOstat, FAS, EBB)

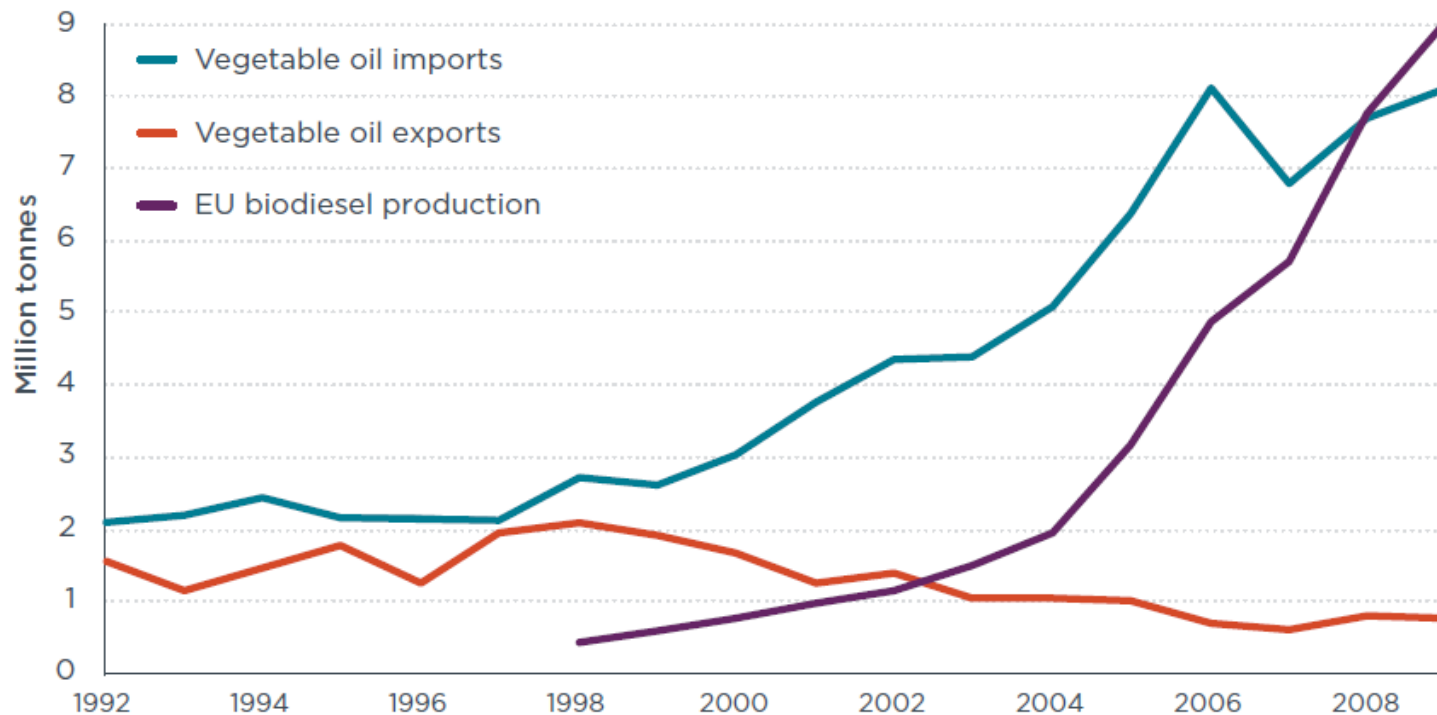


Figure 3. EU vegetable oil imports, exports and biodiesel production (FAOstat, EBB)*

* Vegetable oils included: sunflower, rapeseed, soy, palm, palm kernel



Rapeseed oil consumption for food in the EU (tons/year)

Sweden : 180,000 tons

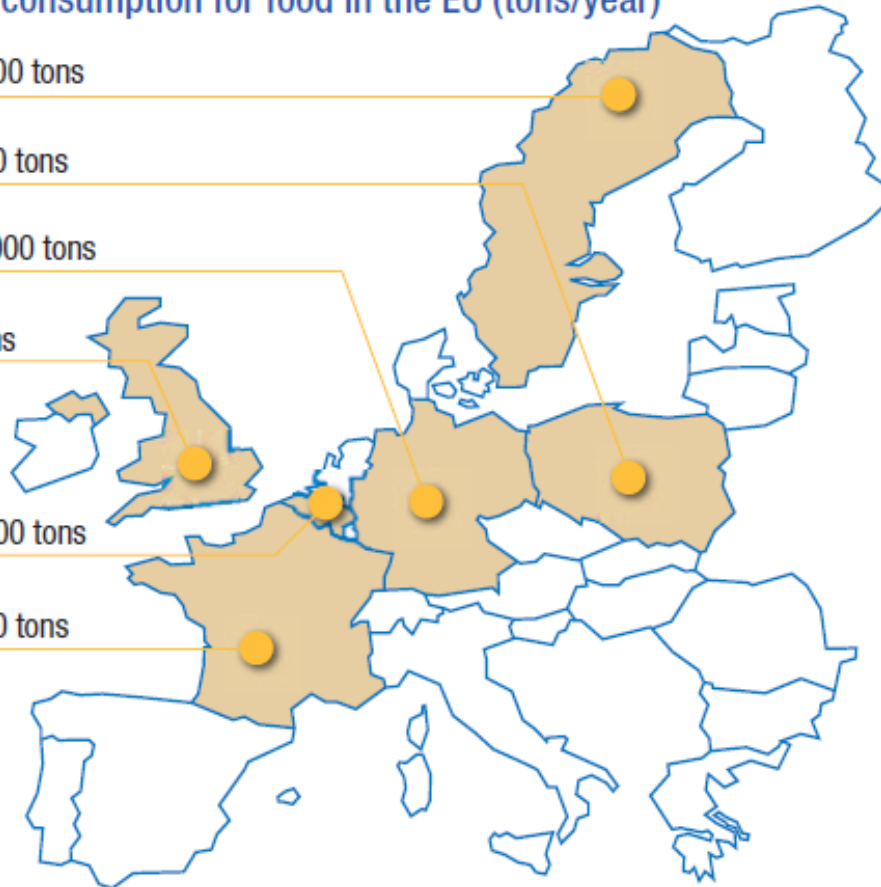
Poland : 400,000 tons

Germany : 570,000 tons

UK : 400,000 tons

Belgium : 240,000 tons

France : 240,000 tons



(Source: FEDIOL statistics 2011, Oil World Database 2011)



Repceolaj

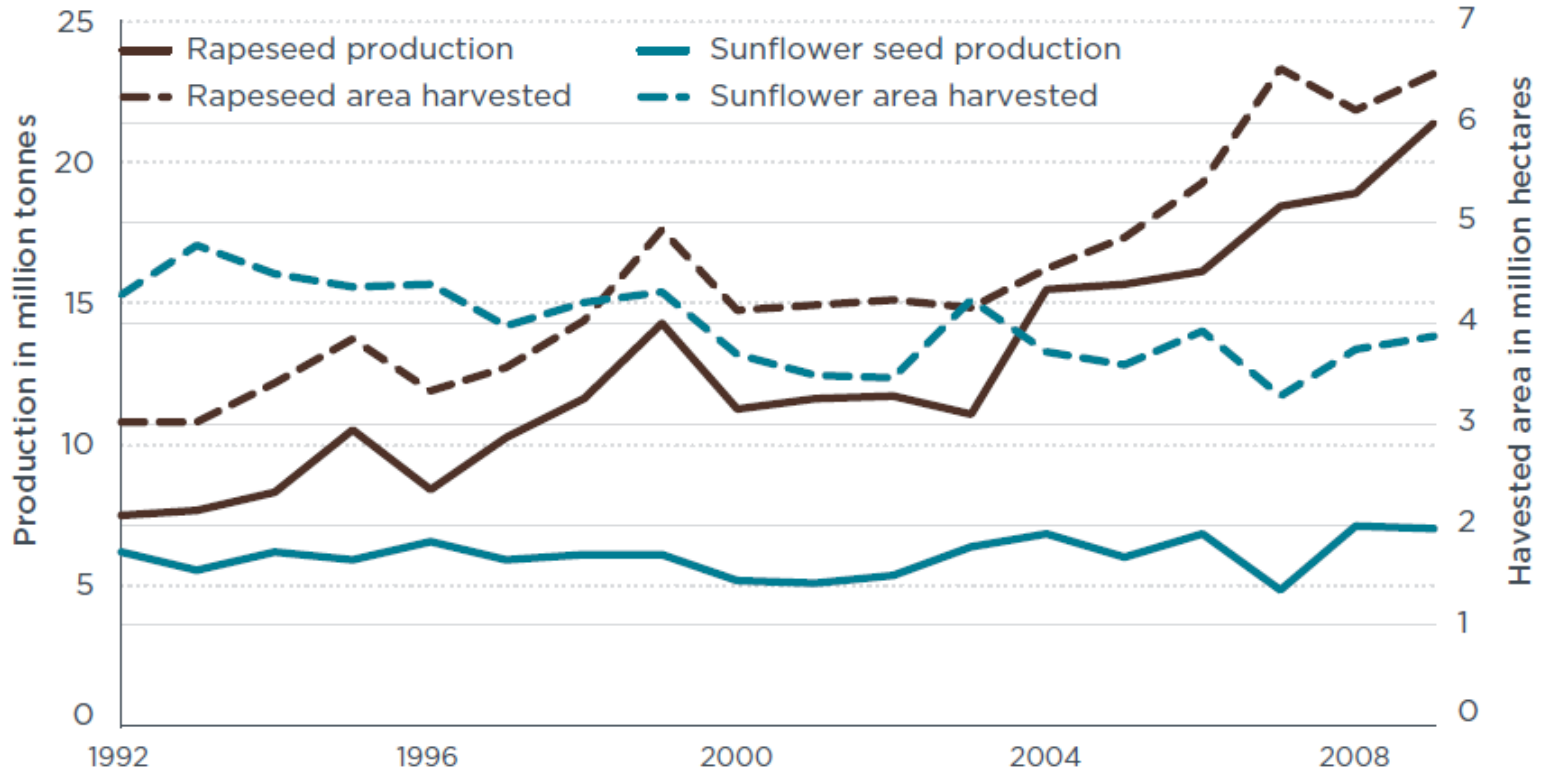


Figure 2. EU oilseed production and harvested area (FAOstat)



Előny:

- Magas hozam

Hátrány:

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

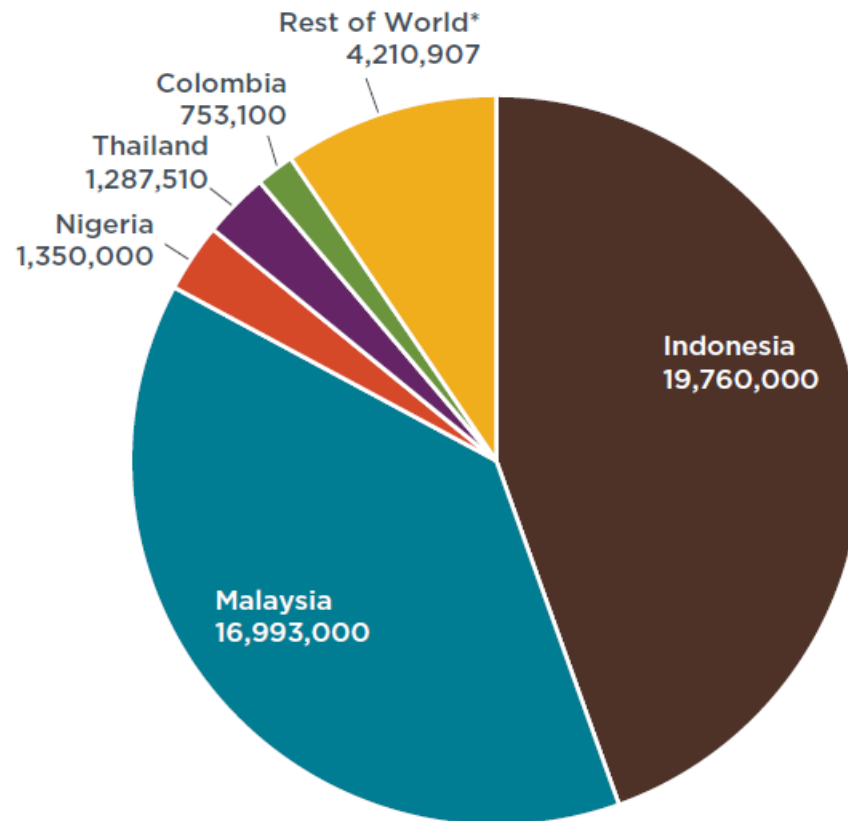


Figure 5. Global palm oil production (tonnes), 2010



Biodízel tulajdonságok

Cloud point, °C

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

- Repce-ME: -2 °C
- Szója-ME: 2 °C
- Napraforgó-ME: 0 °C
- Pálmaolaj-ME: 15 °C



Olajos magvak összetétele

	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
[mt]	223	30	48	44	24

BIOFINOMÍTÁSI LEHETŐSÉGEK

Biodízel előnyei és hátrányai



Előnyök

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

Hátrányok

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



Fenntartható alapanyagok

Használt sütő olaj

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

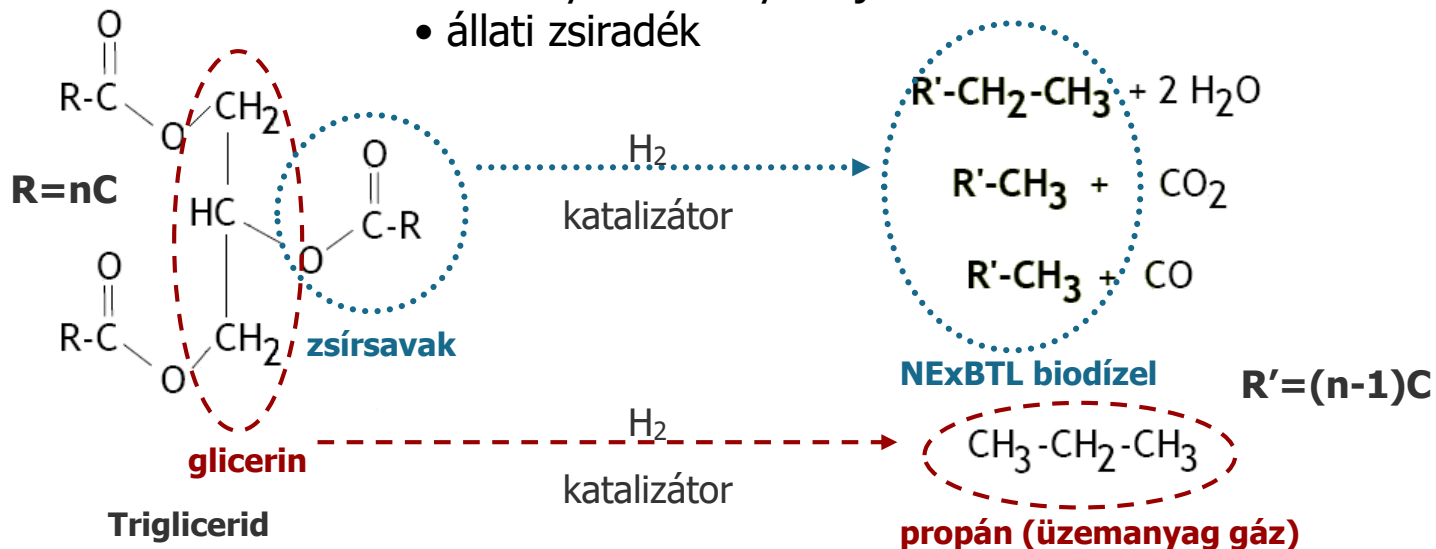
Alga

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

NExBTL – szintetikus dízel

A Neste Oil eljárásával készülő üzemanyag alapanyaga

- bármilyen növényi olaj
- állati zsiradék



A „klasszikus” biodízelrel szembeni előnyei:

- **bármilyen arányban keverhető** hagyományos (fosszilis eredetű) dízel-üzemanyagokhoz
- téli körülmények között jobban alkalmazható
- kisebb a károsanyag-kibocsátása
- **nincs probléma a melléktermék hasznosításával**

Második generációs biodízel

 BTL
Biomass to liquid

Zsírsavak



Biodízel

Átészterezés

Extrakció



Szintézisgáz
CO/H₂

Elgázosítás



Biomassza

Pirolízis



Bioolajok
(biocrude)

Fermentáció



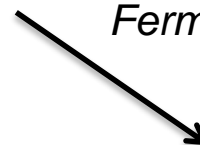
Biohidrogén

Fermentáció



Biogáz

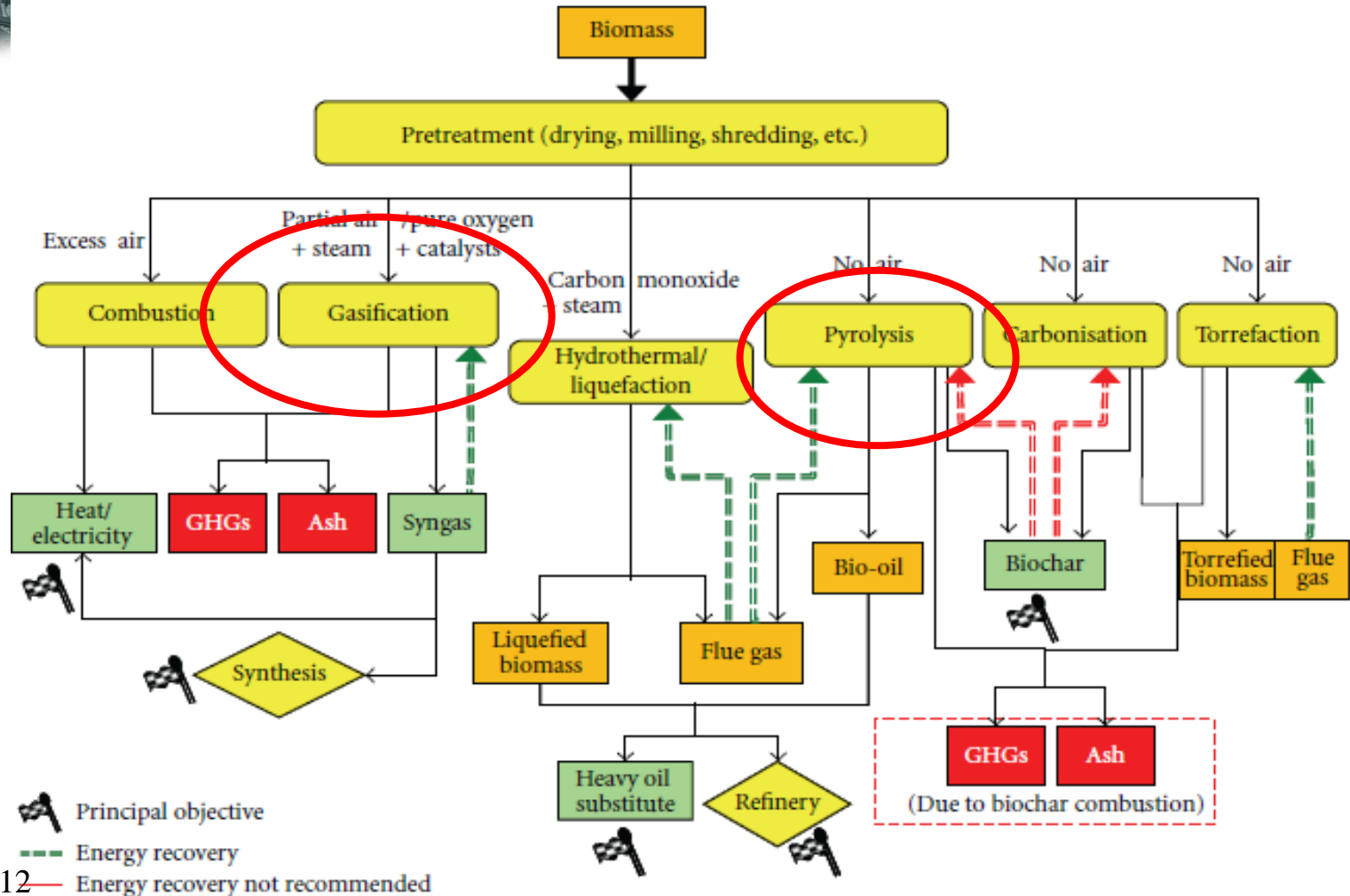
Fermentáció



Bioetanol



Termokémiai folyamatok



Verma et al., 2012



BTL: Biomass to liquid

Teljes biomassából folyékony üzemanyagot állít elő

- Első lépés: **gázosítással** (a szén gázosításához hasonlóan magas hőmérséklet 700-800 °C, szabályozott oxigénbevitel) szintézisgáz keletkezik **CO+H₂**
- Második lépés: **Fischer-Tropsch szintézis** melynek során a szintézisgázból paraffinok keveréke „**biocrude**” keletkezik
- Harmadik: **hidrokrakkolás**: BTL folyadék(dizel), könnyű benzin, kenőolajok keletkeznek



- Miután teljes növényt dolgoz fel jobbak a hozamok
- Jobb a CO₂ egyensúly
- Igen jó hatékonyságú a gázosítással az „energia kivonása” a biomasszából
- Nemcsak biomassza, de **műanyag hulladékok** is jó hatásfokkal gázosíthatók

- **HÁTRÁNYOK:** a gazdaságos termeléshez igen nagy lépték kell, melyhez gond a kis sűrűségű biomassza odaszállítása



A biomassza gázosítása

- **Célja:** éghető gázhalmazállapotú termékek előállítása biomasszából minimális kátrány és faszén képződése mellett

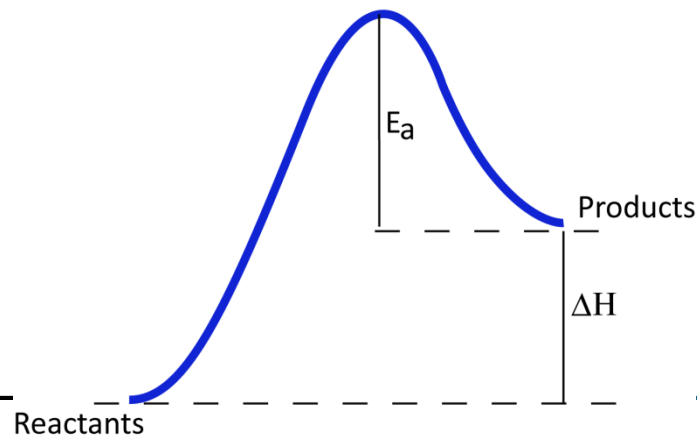
- Az **1800-as** években már csináltak szintézis gázt (többnyire kőszénből), ez volt az un. **városi gáz**, melyet fűtésre és főzésre is használtak (Budapesten is)

A biomassza gázosítása

- Magas hőmérséklet(750 – 1800 °C) szilárd széntartalmú tüzelőanyagok átalakítása éghető gázkeverékké
 - Egyéb reakciótermékek is keletkeznek, mint kátrány, hamu és egyéb szennyezőanyagok (szilikátok)

A gázképződés endoterm

- Valahonnan külső energiára van szükség, pl.: a nyersanyag egy részének elégetéséből



Biomassza elgázisító,
BECON, Nevada, IA



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2



- Többnyire elgázosítás terméke, de egyéb termokémiai átalakítás (nem kívánatos) mellékterméke is lehet
- Szén-monoxid (CO) és hidrogén (H₂) keveréke, némi metánnal (CH₄), szén-dioxiddal (CO₂) és szénhidrogénekkal
- Generátorgáz (ha sok nitrogén van mellette, többnyire légfúvósos gázgenerátorokból származik)

Számos alkalmazás:

- Hőenergia
- Elektromos áram termelés
- Folyékony üzemanyagok és vegyszerek szintézise



Fischer-Tropsch szintézis

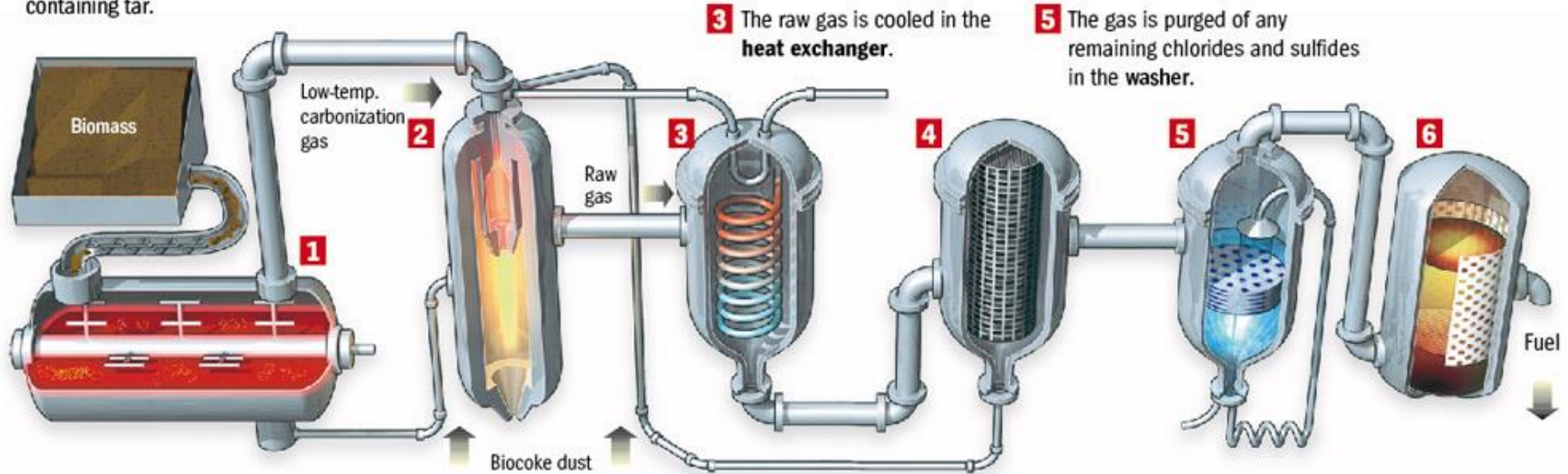
- Katalizált (Fe, Co alapú) kémiai reakcióban $\text{CO} + \text{H}_2$ –ből **folyékony üzemanyagot** hozunk létre
- **1920**-as években a kőszénben gazdag és kőolajban szegény **Németországban** találták ki abból a célból, hogy folyékony üzemanyagot állítsanak elő.
- Németországban **1944-ben 6,5 millió tonna „ersatz”** üzemanyagot állítottak elő 25 gyárban
- Rendkívül magas beruházási, üzemeltetési és karbantartási költség
- Nagy léptékben lehet csak gazdaságos



SunDiesel

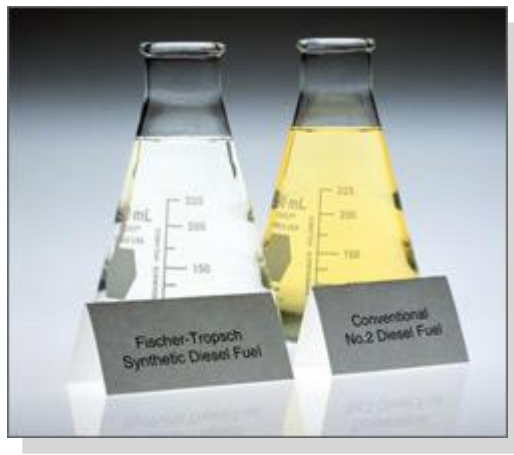
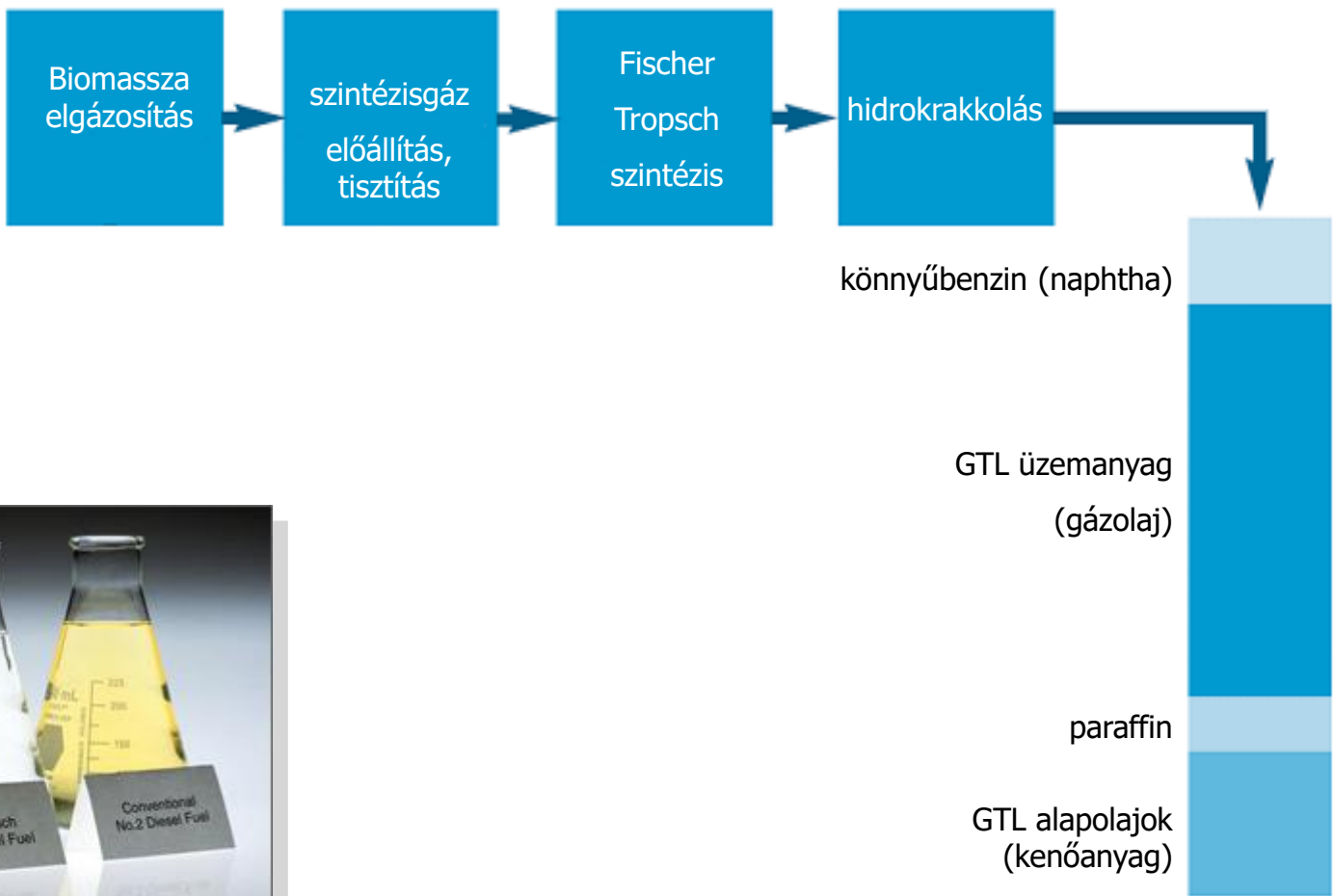
The production of synthetic fuel from biomass using the Choren process

- 1** In a **low temperature gasifier**, the biomass is broken down at temperatures between 400°C and 500°C into biocoke and low-temperature carbonization gas containing tar.
- 2** In the **combustion chamber**, the low-temperature carbonization gas is oxidized at temperatures exceeding 1,400°C and the biocoke is blown in.
- 3** The raw gas is cooled in the **heat exchanger**.
- 4** The **deduster** removes any remaining coke dust particles.
- 5** The gas is purged of any remaining chlorides and sulfides in the **washer**.
- 6** The **Fischer-Tropsch reactor** uses catalysts to transform the gas into liquid fuel.





BTL - GTL



Choren Biofuels – FT-dízel üzem



- Sun diesel előnyei
 - Magas cetánszám
 - Nincs aromás vegyületek vagy kén-kibocsátás
- Évi 200 000 t BTL gyártására alkalmas üzemeket terveznek létesíteni
- 1998 Pilot: Freiberg-ben (Németország) sok különböző lignocellulóz nyersanyagot teszteltek (gázosítás+ FT) 2004-ig működött, a termék üzemanyagot a Daimler-Chrysler és VW tesztelték
- 2003-méretnövelés: 1MW-os gázosítót 45 MW-ra
- 2005-től Shell a fő beruházó (Daimler és V W is)
- 68000 tonna/ év biomassza (sz.a) feldolgozását tervezték 18 millió liter dízel és 45 MW villamos energia termelés
- 2011 júliusában tönkrementek




Szintézisgáz fermentáció



- CO, CO₂ és H₂ **fermentációja** folyékony bioüzemanyagokká
- Előny a cellulóz→etanol fermentációhoz képest:
 - A szénhidrátok mellett a ligninből is szintézisgáz lesz
 - Kevésbé érzékeny a nyersanyag-összetételre
- Előny a FT-hez képest:
 - Kevésbé érzékeny szervesetlen szennyeződésekre
 - Könnyebb a termékek specifikálása
 - Nem igényel specifikus CO:H₂ arányt
- Problémák:
 - Gáz-folyadék anyagátadás hatékonysága
 - Egyes kátrány-termékek inhibitorok

Szintézisgáz fermentáció

- 
- A mikroorganizmusok a szintézisgázt **szén** és **energiaforrásként** hasznosítják
 - Fő termékek:
 - Etanol
 - Butanol
 - Ecetsav
 - Vajsav
 - Metán

Szintézisgázt felhasználó mikroorganizmusok:

- *Clostridium ljungdahlii*
- *Clostridium autoethanogenum*
- *Eurobacterium limosum*
- *Clostridium carboxidivorans*
- *Peptostreptococcus törzsek*
- *Butyribacterium methylotrophicum*



□ A pirolízis a szerves anyag gyors hőbontása oxigén hiányában. **Gázok, koks és bio-olaj** keletkezik a folyamat végén.

- Reakcióidő: 0.5 - 2 s
- Hőmérséklet: 400-600 °C
- Hozam (olaj): akár 75 wt-%
- Koks: ~15 wt-%





- 350-550° C, 1 sec alatti reakcióidő
- **Gyors pirolízissel** a biomasszából (oxigén jelenlétében) közvetlenül folyékony üzemanyagot lehet előállítani
- A gyors felfűtéshez **apróra őrölt biomassza** kell, s a szemcsék felületén képződő szigetelő faszén réteget folyamatosan el kell távolítani
- Miután a pirolízis enyhén endoterm reakció, a szükséges hőenergiát biztosítani kell, **fluidágyas komplex reaktorok** a legjobbak



Első és második generációs biodízel

	Első generációs biodízel	Második generációs biodízel
Nyersanyag	Növényi vagy állati zsiradék	Lignocellulóz, szerves kommunális hulladék
Összetétel	Zsír-sav-észterek	Telített szénhidrogének
Technológia	Átészterezés	Pirolízis, elgázosítás, FT szintézis, hidrokrakkolás
Probléma	Nyersanyaga élelmiszer alapanyag	nem gazdaságos egyenlőre



Biofinomító



Olajfinomítás

Olaj összetétel

C - 83 – 87%

H - 10 – 14%

**Akár 350 féle különböző
vegyület!**

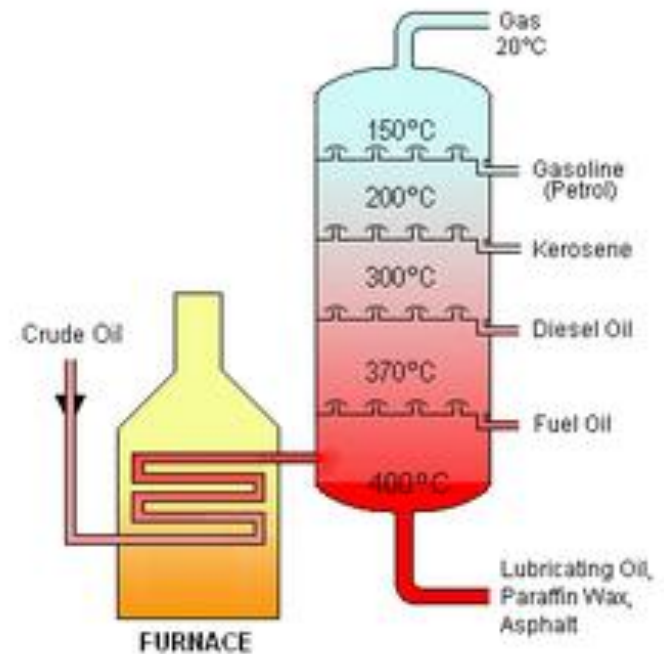
C1-C3 gáz

C4 – folyadék:

C4-C10: benzin

C10-C40: bármi...

C40 felett: aszfalt



Kőolaj – frakcionált
desztilláció.
MINDEN terméket
felhasználnak.





Olajfinomítás történelem

- 1859 - Edwin Drake: az első olajkút, használat: világítás
- 1859 – 1900: termelés exponenciális felfutása
(1900 egy évnvi termelés = mai 2 napi globális használat...)
- DE: 1879 – villanykörte, Edison
- Aztán: 1876 Nikolas August Otto – belső égésű motor
- 1892: Rudolf Diesel – dízel motor
- DE: utak? 1902: aszfalt gyártás – 1910 olaj alapú aszfalt az útkészítésben

Probléma: csak az olaj 11%-át tudnák üzemanyagnak használni, maradék világításra lett volna jó – 1913-ra több üzemanyag kellett volna...

1913: William Merriam Burton: termikus krakkolás – 25% üzemanyag

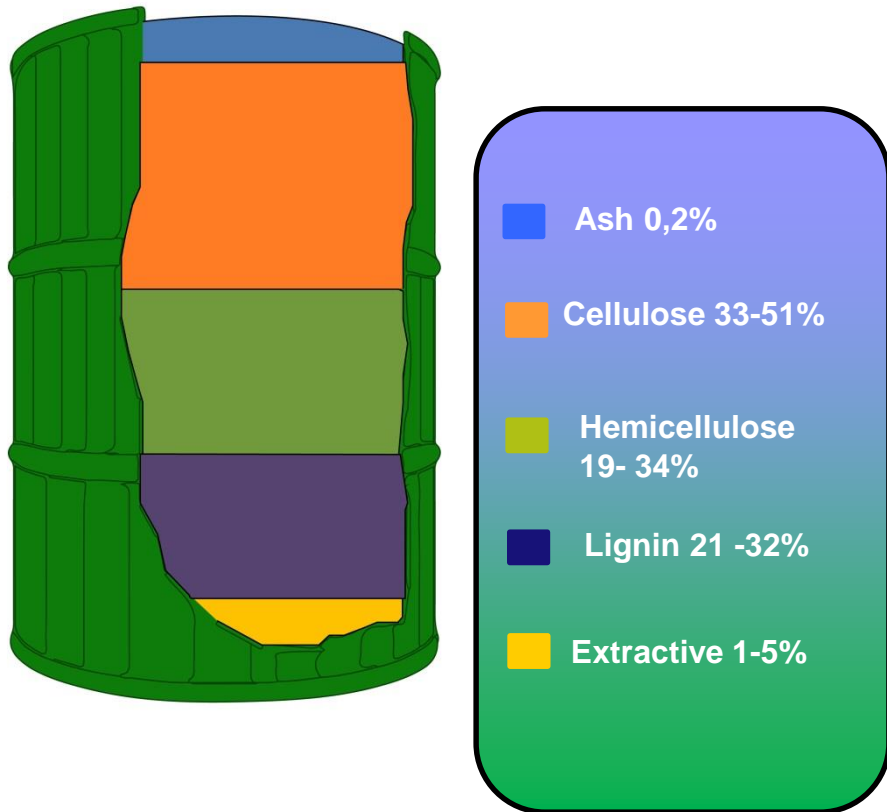
1933: Eugéne Jules Houdry: katalitikus krakkolás – 40-50% üzemanyag

Minden egyes százalékkal, új termékkel és teljesebb hasznosítással az iparág versenyképesebbé vált!

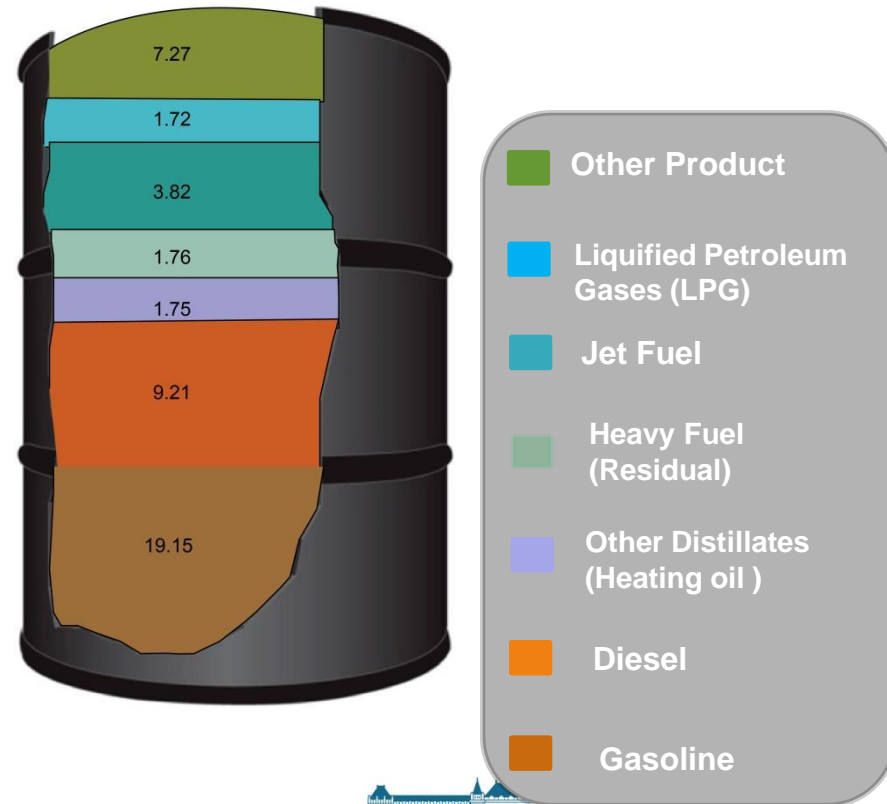


Olaj vs. biomassza

Egy „hordó” biomassza

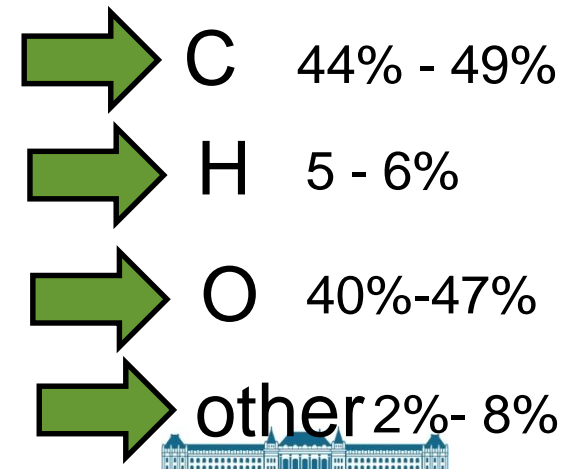
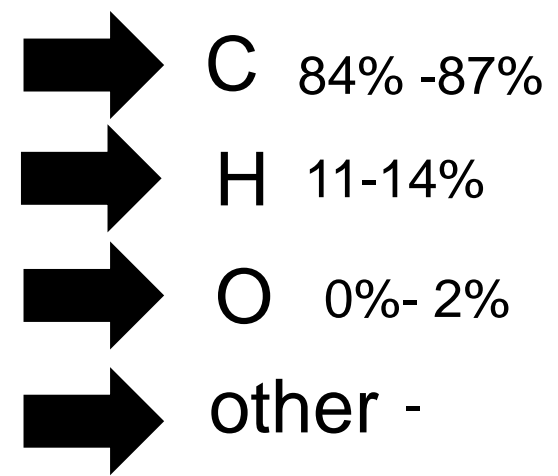
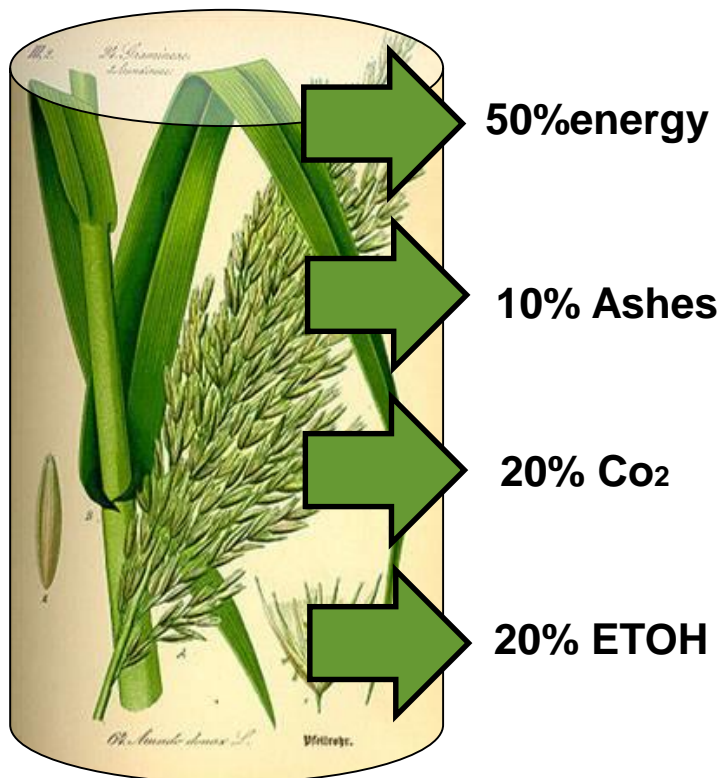


Egy hordó olaj





Biofinomítás





Milyen termékeket?

Olajfinomító analógiája

F-létra (F-ladder):

- High volume – low value
- High value – low volume

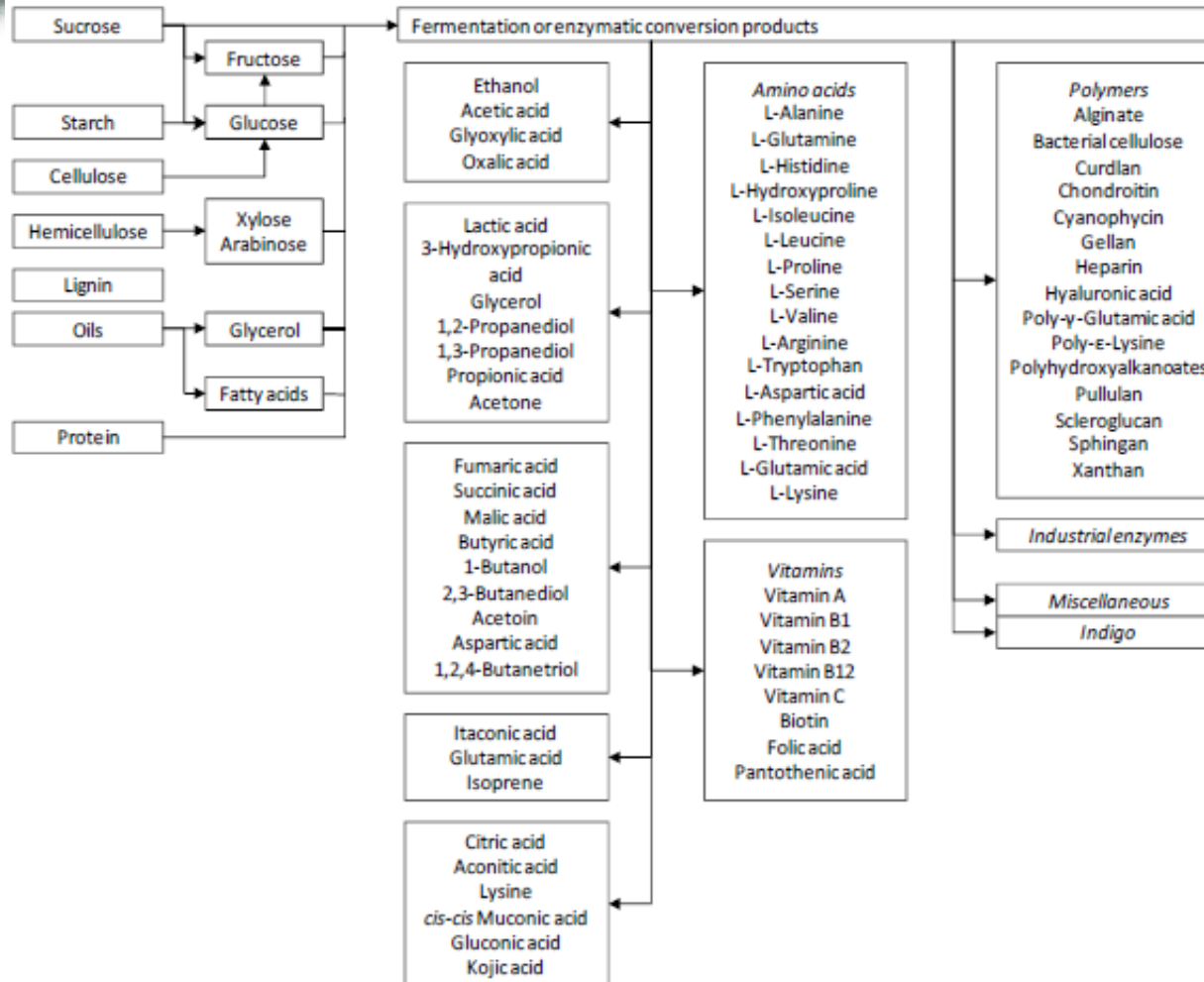
Biomassza

- Cukrok (cellulóz, hemicellulóz, keményítő)
- Fehérje
- Olajok
- Egyéb értékes anyagok (vitamin)

	€/ton
Farma	High
Fun	High
Food ingredients	5 - 20000
Food nutritional	100-500
Feed young	100-500
Feed pigs	100-300
Feed cattle	50-250
Functional chemical	500-800
Fibre	500
Fermentation	150-400
Fermentation bulk	100-300
Fuel	100-300
Fertilizer	-/- 200-100
Fire	50-150
Flare	0
Fill	-/- 300



Enzimes reakció utak



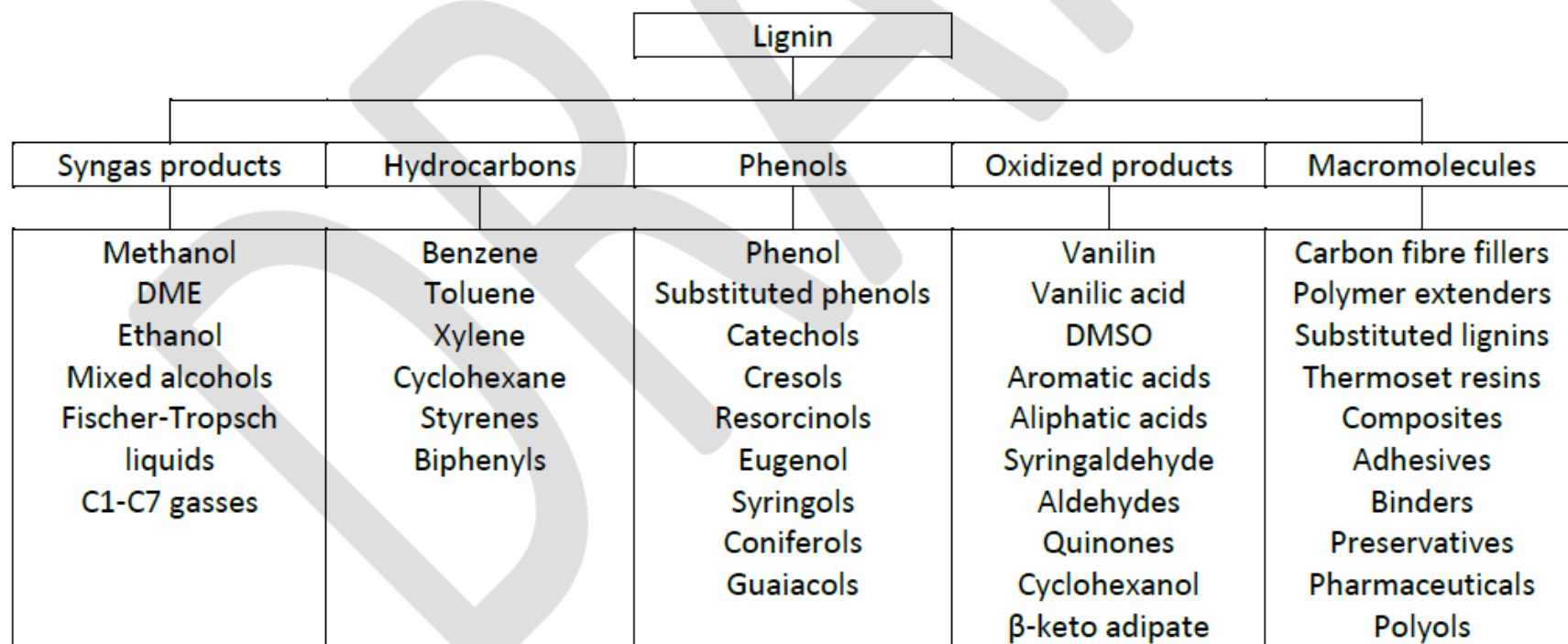


Figure 2. – Potential chemicals originated from lignin, from de Jong et al., 2012



Drop-in vegyületek

Chemicals	Possibility to deliver it from biomass	Uses with further processing	Note
BTX xylene, toluene and benzene	components of lignin further processed	B – nylon, polystyrene, resins, solvent, chemicals, plastics. T – foam polyuretanes X – polyesters fibers and films	cutting edge, non-selective technology needed to depolymerize lignin bonds (once they are accessible)
Butadiene	further chemical conversion of ethanol (from fermentation of C5/C6)	polybutadiene rubbers, resins, chemicals, solvents, plastics.	potential chemical route via dehydrogenation, alcohol condensation and dehydration
Ethylene		HDPE, LDPE, LLDPE, PET, antifreeze, PVC, polyesters	no technological barrier: high temperature dehydration of ethanol (key: cheap and available bioethanol)
Propylene	C5/C6 fermentation	polypropylene, fibers, plastics, resins, solvents, epoxy resins, polyols	only theoretical possibilities: fermentation or alternative, multistep route via ABE fermentation from acetone



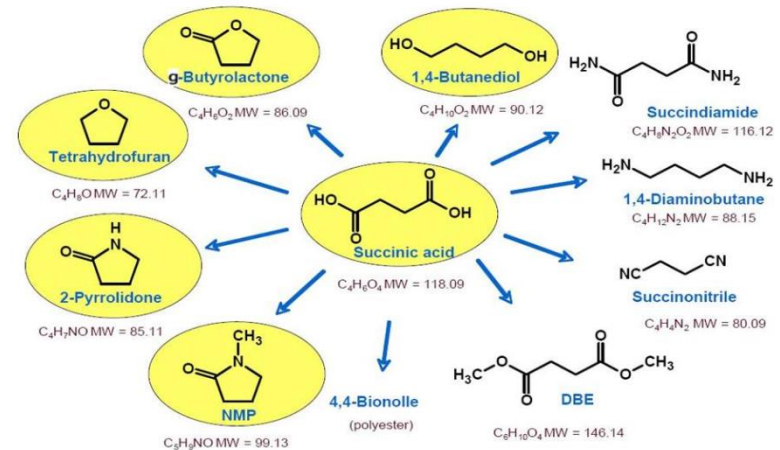
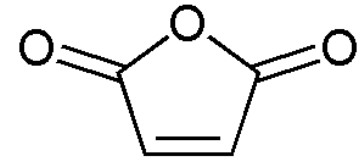
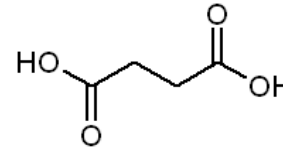
Új vegyületek

Original DOE top 12, 2004	DOE authors update, Bozell & Petersen, 2010	Biofuel Digest check, 2013	Production route
1,4-dicarboxylic acids (succinic, fumaric and malic)	Succinic acid	HOT	Fermentation of C6 sugars
2,5-Furan dicarboxylic acid	Furanics	HOT	Decomposition of glucose to HMF processed further either chemically or microbiologically
3-Hydroxy-propionic acid	Hydroxypropionic acid/aldehyde	HOT	
Glycerol	Glycerol and derivatives	WARM	Biodiesel production by-product further processed to derivatives
Sorbitol	Sorbitol	COLD	Catalytic dehydrogenation of glucose
Xylitol/Arabinitol	Xylitol	COLD	Fermentation of C5 sugar
Levulinic acid	Levulinic acid	WARM	Decomposition product of hemicellulose
Aspartic acid	-	WARM	
Glucaric acid	-	WARM	
Glutamic acid	-	COLD	
Itaconic acid	-	COLD	
3-hydroxybutyrolactone	-	COLD	



Borostyánkősav

- Egyik legígéretesebb termék lehet, jelentős piaci potenciál (évi 100 000 tonna 2015-re)
- Fosszilis eredetű malein sav anhidrid alternatívája
- Platform termék (lakkok, észterek, színezékek, oldószerek, bevonók, műanyagok), élelmiszeripar
- Bioműanyag: poly(1,3-propylene succinate) és poly(butylene succinate) (PBS).
- Fermentáció közben CO₂ fixálás történik, jelenleg még nem gazdaságos
- Cégek: Myriant, BioAmber, BASF-Purac (Succinity), and Reverdia (DSM-Roquette).





"Azt gondolom hogy majd egy nap a vizet használják üzemanyagként, és alkotóelemei, a hidrogén és az oxigén együtt vagy külön-külön kimeríthetetlen forrásai lesznek a melegnek és fénynek."

Jules Verne, 1874

"The Stone Age didn't end for lack of stone, and the oil age will end long before the world runs out of oil."

Sheik Ahmed Zaki Yamani

(Saudi oil minister during the 1970's)






https://www.ted.com/talks/eben_bayer_are_mushrooms_the_new_plastic

Eben Bayer:

Are mushrooms the new plastic?

TEDGlobal 2010 · 9:05 · Filmed Jul 2010

Subtitles available in 28 languages

 View interactive transcript



A zöld kémia 12 alapelve



1. Jobb megelőzni a **hulladék** keletkezését, mint keletkezése után kezelni.
2. Szintézisek tervezésénél törekedni kell a kiindulási anyagok maximális felhasználására.
3. Lehetőség szerint már a szintézisek tervezésénél olyan reakciókat célszerű választani, melyekben az alkalmazott és a keletkező anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak.
4. Kémiai termékek tervezésénél törekedni kell arra, hogy a termékekkel szembeni elvárások teljesítése mellett mérgező hatásuk minél kisebb mértékű legyen.
5. Segédanyagok használatát minimalizálni kell, s amennyiben szükséges, ezek "zöldek" legyenek.
6. Az **energiafelhasználás** csökkentésére kell törekedni.



A zöld kémia 12 alapelve



7. Az **energiafelhasználás** csökkentésére kell törekedni.
8. **Megújuló nyersanyagokból** válasszunk vegyipari alapanyagokat.
9. A felesleges származékkészítést kerülni kell.
10. Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni.
11. A kémiai termékeket úgy kell megtervezni, hogy használatuk végeztével ne maradjanak a környezetben és bomlásuk környezetre ártalmatlan termékek képződéséhez vezessen.
12. Új és érzékeny analitikai módszereket kell használni a vegyipari folyamatok in situ ellenőrzésére, hogy a veszélyes anyagok keletkezését idejében észleljük.
13. A vegyipari folyamatokban olyan anyagokat kell használni, amelyek csökkentik a vegyipari balesetek valószínűségét.