

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

2020.10.27

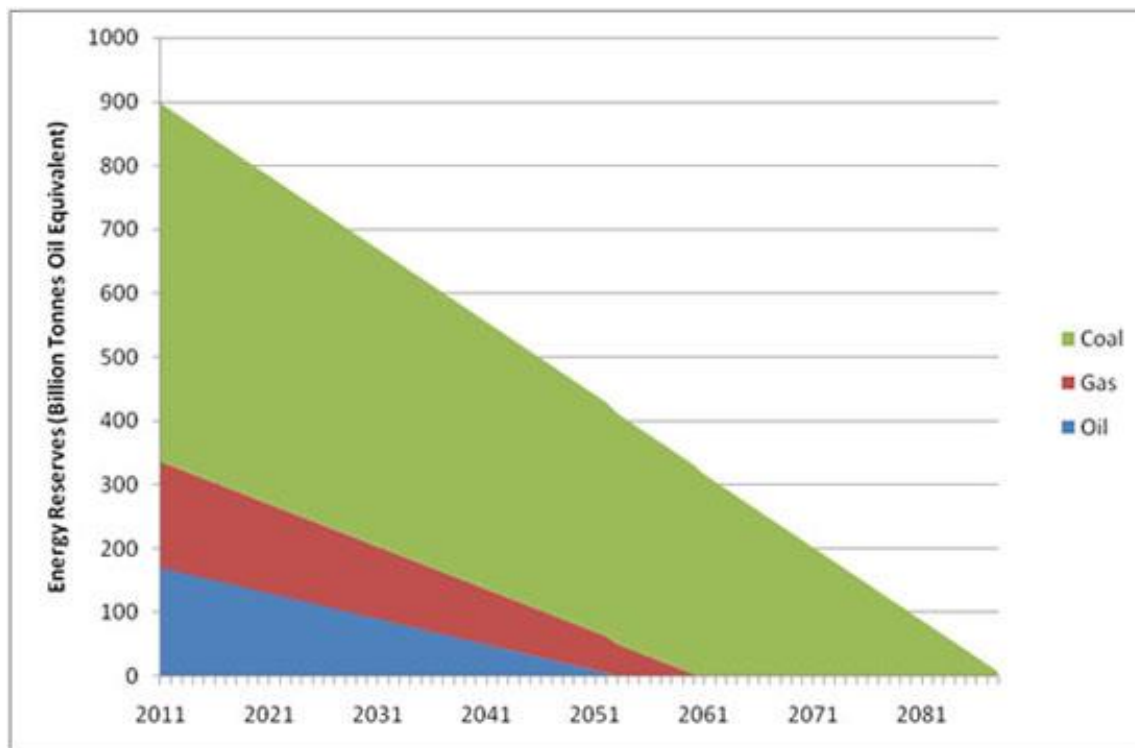
.

MIÉRT VAN RÁ SZÜKSÉG?



MIÉRT VAN RÁ SZÜKSÉG?

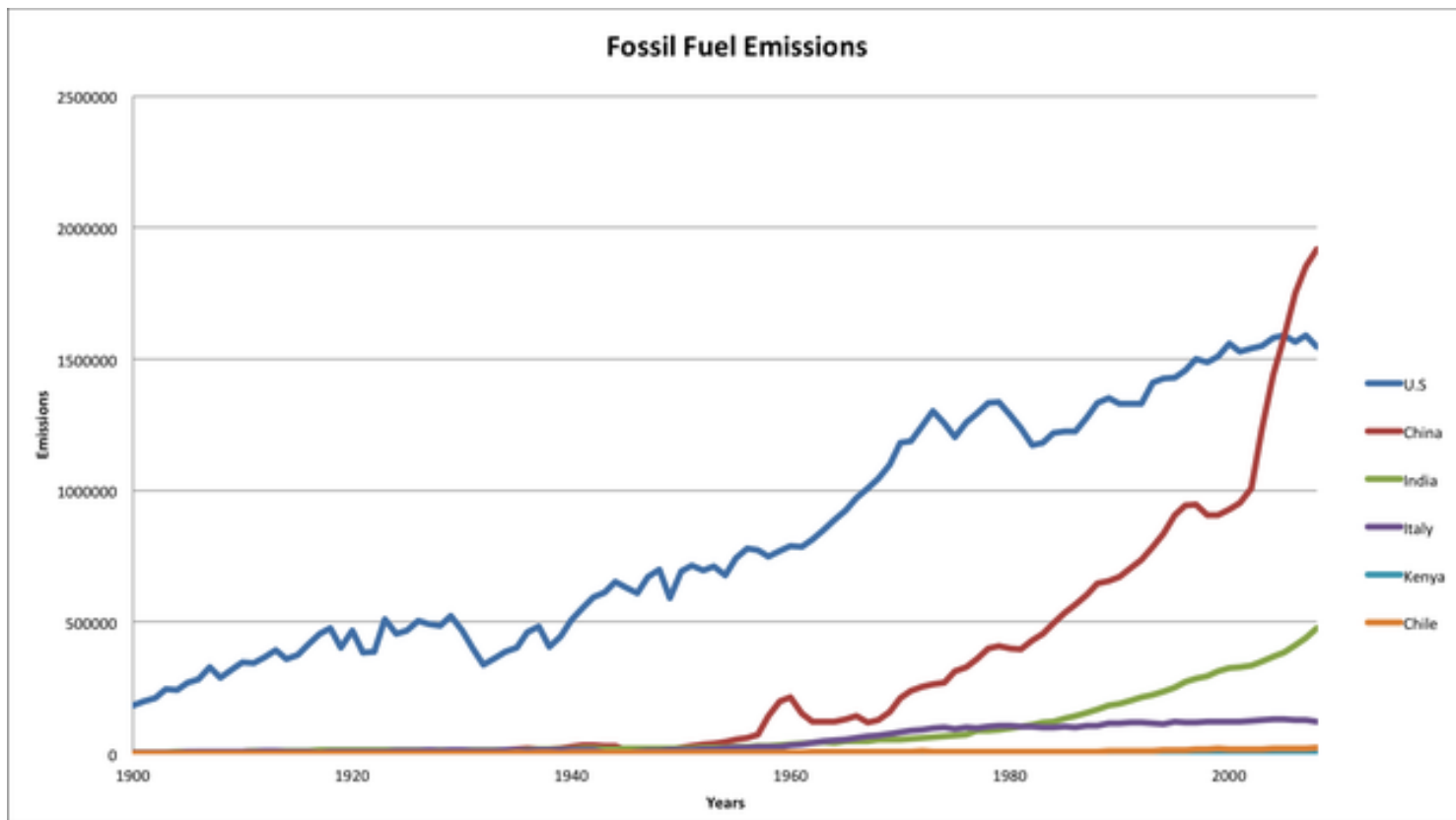
- Csökkenő fosszilis energiaforrás
- Ahhoz, hogy a hőmérséklet növekedés $1,5^{\circ}\text{C}$ alatt maradjon 80%-kal kéne csökkenteni a felhasználást



MIÉRT VAN RÁ SZÜKSÉG?

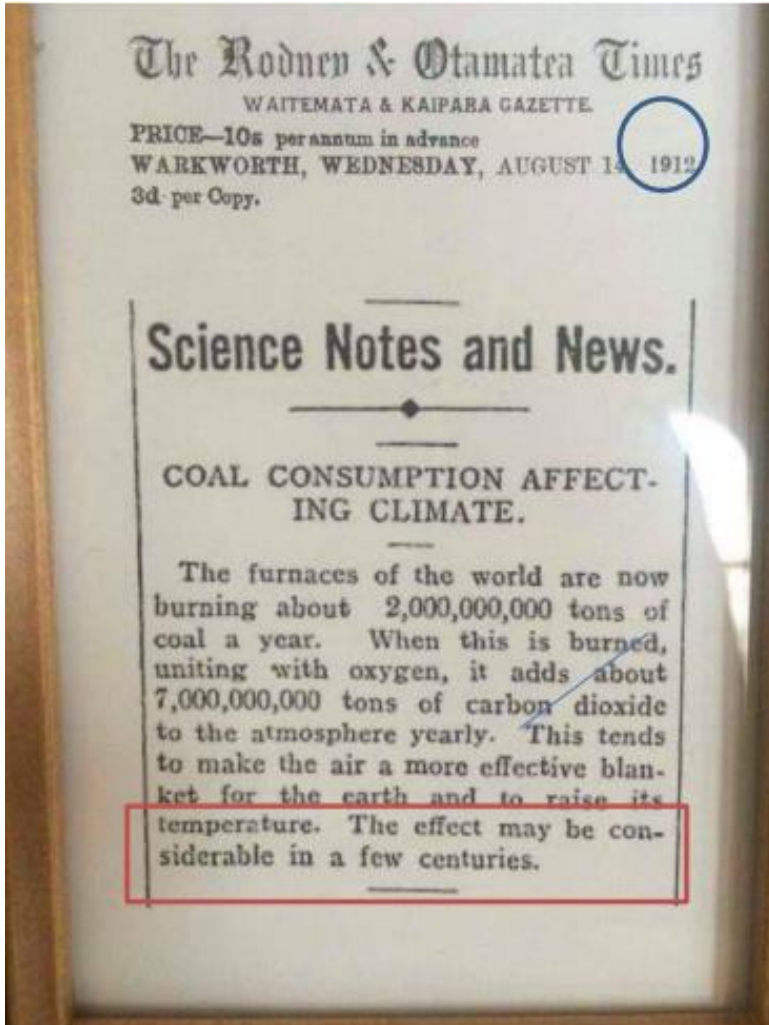
○ Kibocsátás:

- Fejlődő országok növekvő tendencia,
- Fejlett országok nem változik



September 2020
September 2020
September 2020
411.29

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
September 2020: 411.29 ppm

MI A BIOFINOMÍTÁS?



MI A BIOFINOMÍTÁS?

- Analóg a petrokkémiai 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%

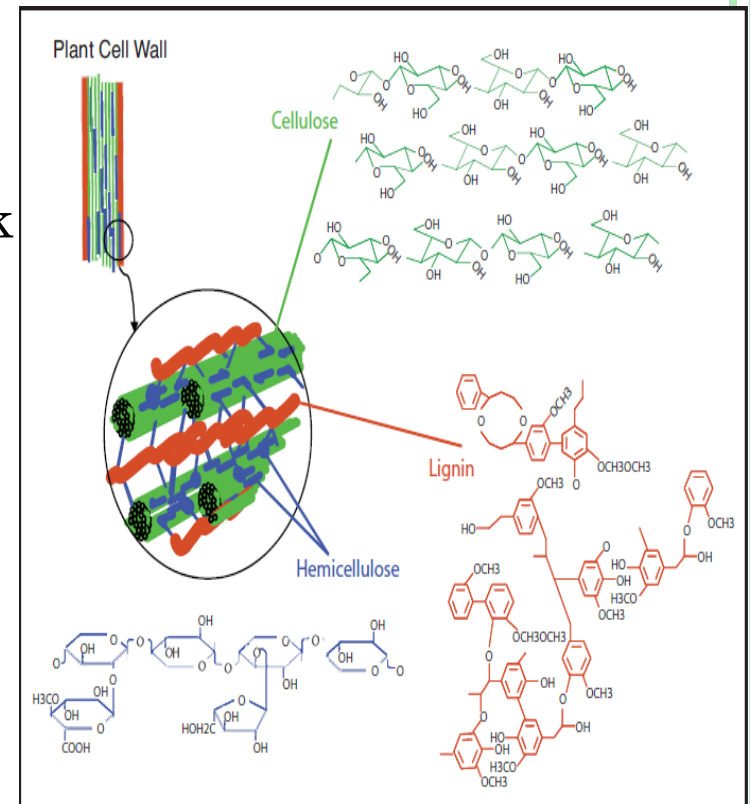


ALAPANYAGOK
MAGYARORSZÁG?



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.

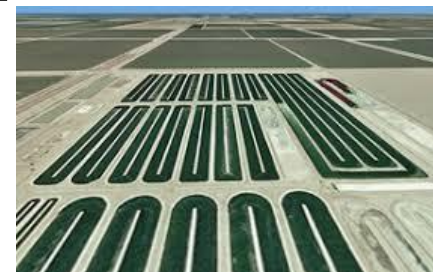
○ Második generációs termékek

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



○ Harmadik generációs alapanyagok

- Mikroalga és makroalga



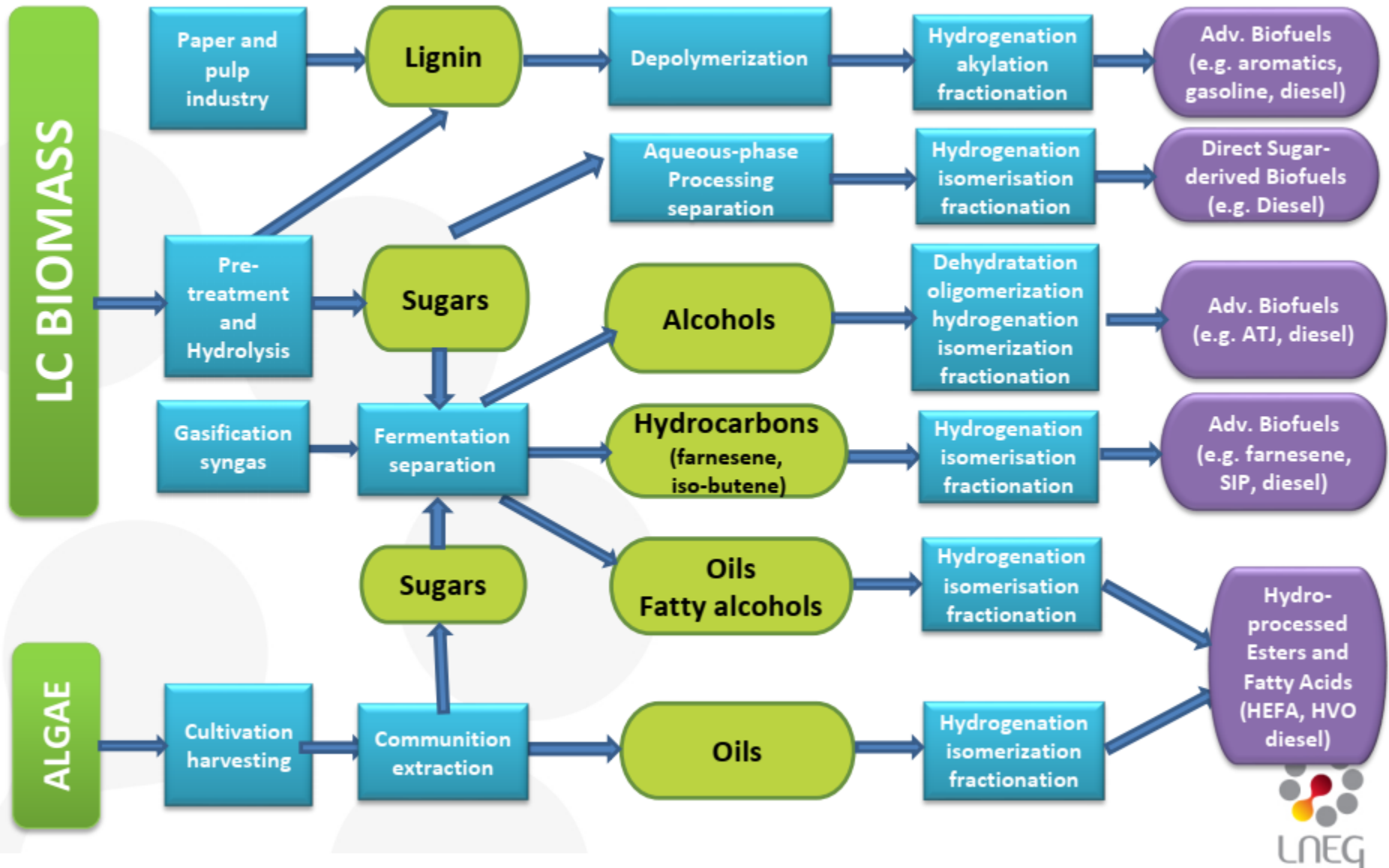
MAGYARORSZÁGON ELŐFORDULÓ ALAPANYAGOK

- Mezőgazdasági termékek többségben
- Sok potenciális hasznosítható melléktermék keletkezik

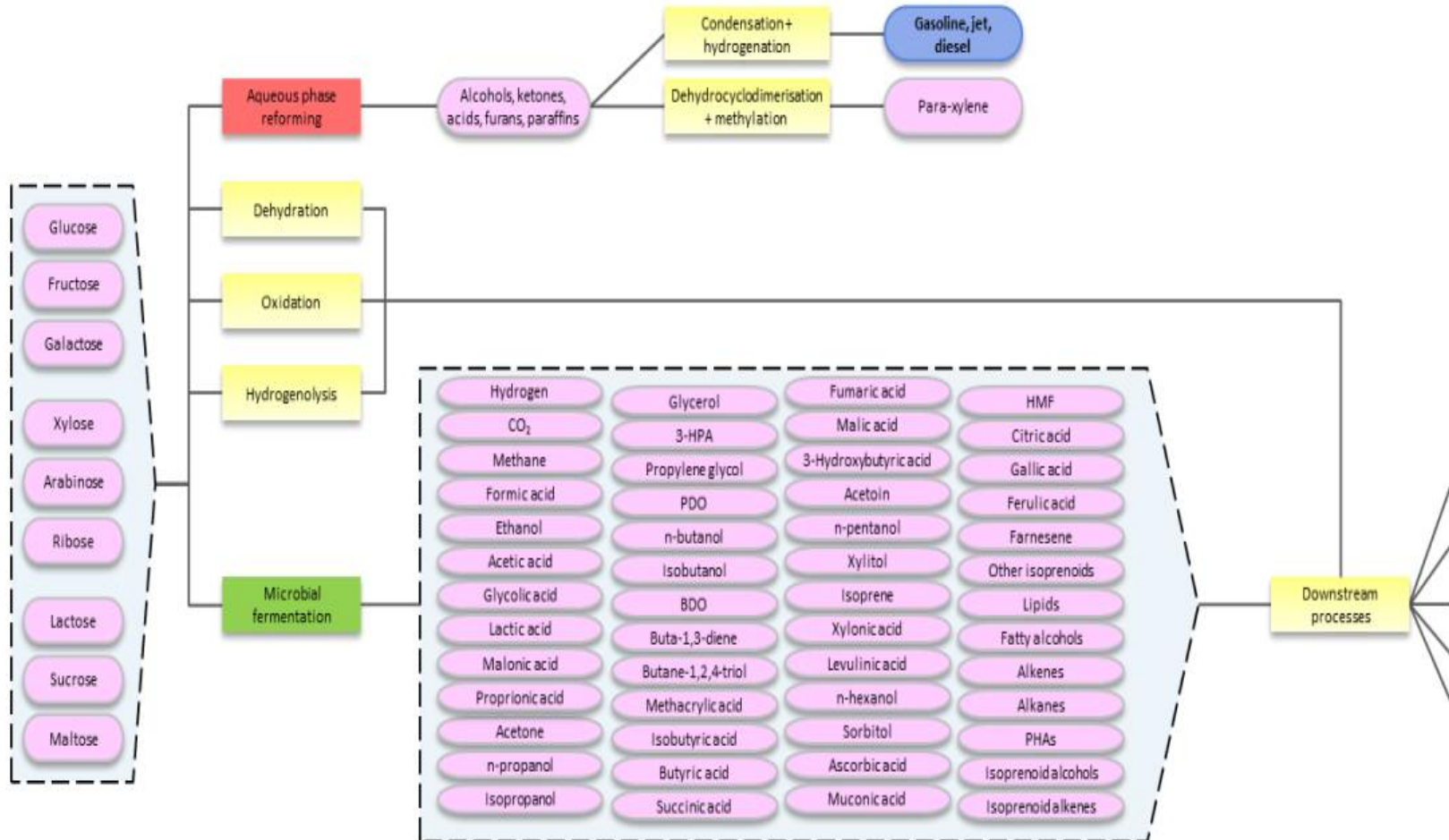
Gabonatermékek	Mennyiség (tonna/ év)
Összes gabona	15 698 131
Búza	5 377 707
Kukorica	8 277 813
Árpa	1 383 260
Tritikálé	338 344
Zab	70 307

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

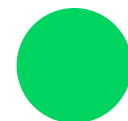


○ Lignoboost (Valmet)



ELŐKEZELÉSEK

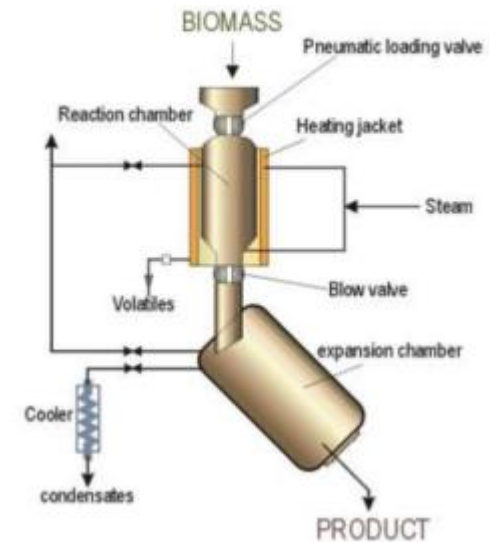
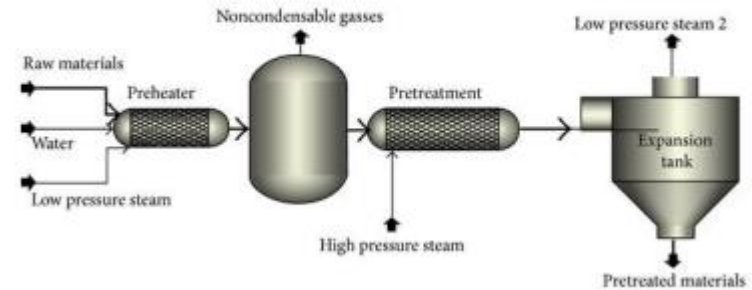
- Fizikai előkezelések
 - Őrlés, préselés, szonikálás, mikrohullámú sugárzás,
- Kémiai előkezelések
 - Savas, lúgos, oxidáció, ózonizálás
- Fiziko-kémiai előkezelések
 - Gőzrobbantás, AFEX, Szuperkritikus CO₂
- Biológiai előkezelések
 - Gombák, baktériumok
- Enzimes vagy savas hidrolízis



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



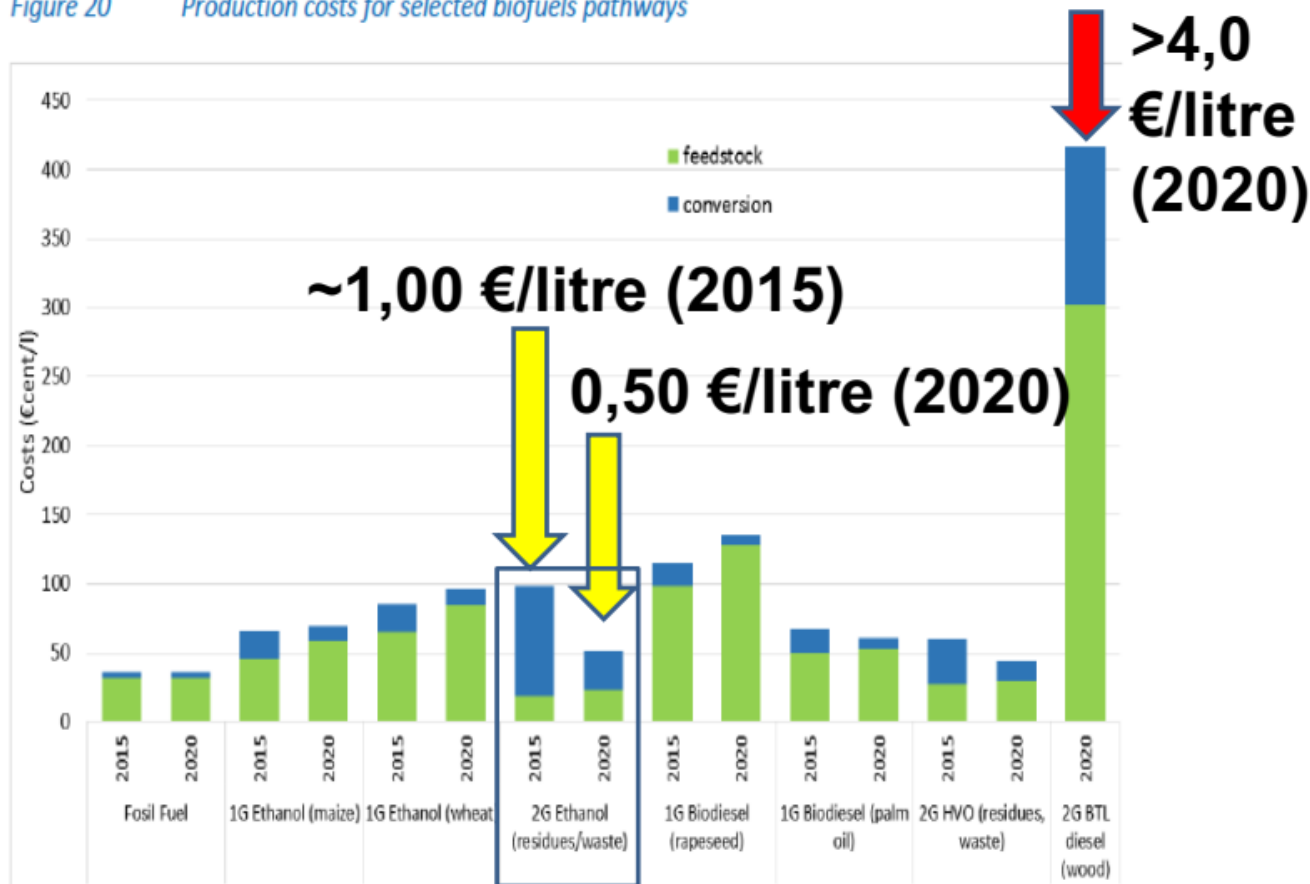
TERMÉK ELŐÁLLÍTÁS

- 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



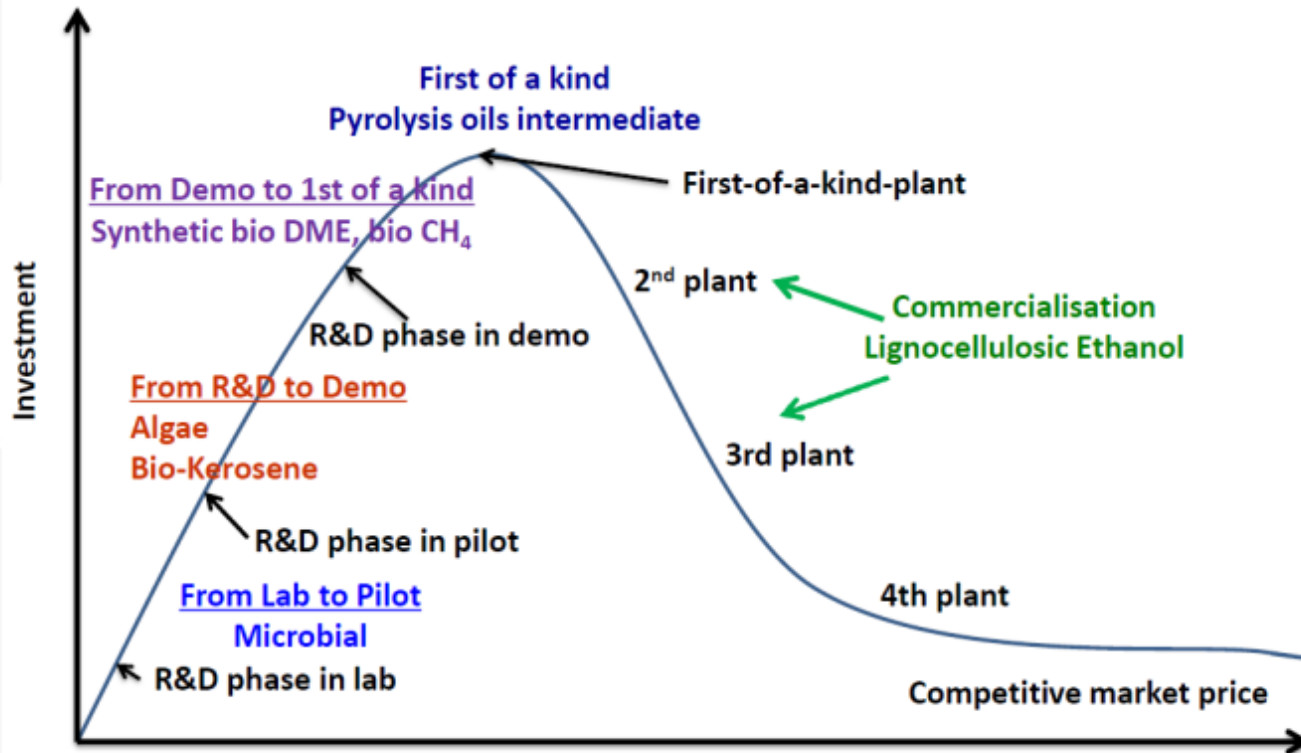
KÜLÖNBÖZŐ ÜZEMANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSI KÖLTSÉGEI

Figure 20 Production costs for selected biofuels pathways



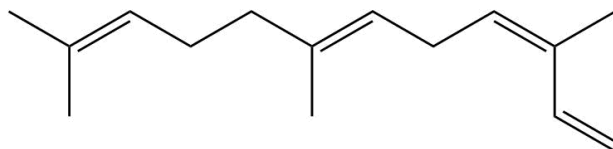
EGYES TERMÉKEK BEFEKTETÉSI KÖLTSÉGEI ÉS HELYZETE A PIACON

Technology Valley of death: Positioning of FP7 supported technologies

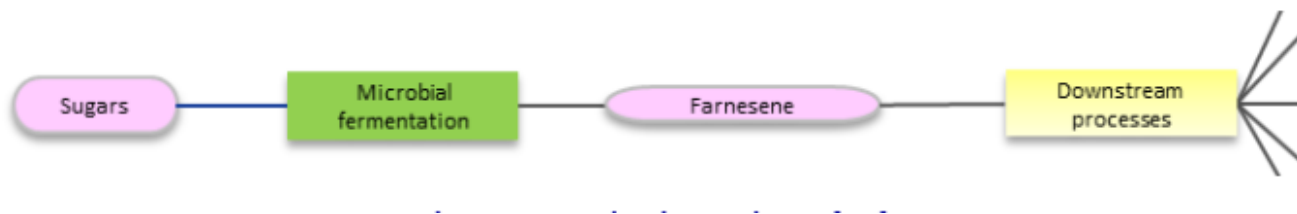


ESETTANULMÁNYOK I.

Farnezen



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

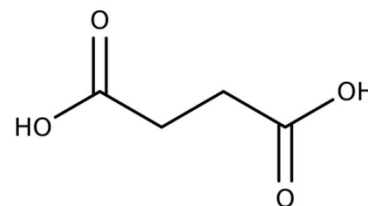


keletkezik

- izopentil-pirofoszfát → farnezil-foszfát
- Felhasználása: Kozmetikumok, Üzemanyag, Gumiipar, Élelmiszeripar
- Egyedüli előállító: DSM (Amirys)
(számos termékfejlesztés)

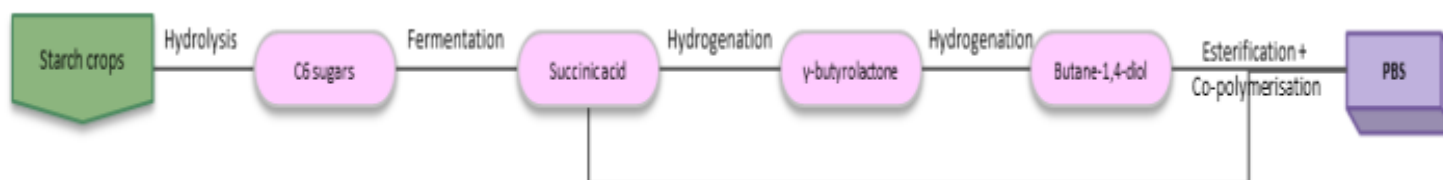


ESETTANULMÁNYOK II.

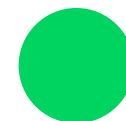


Borostyánkősav

- 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 Hungranához
- 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

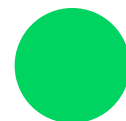
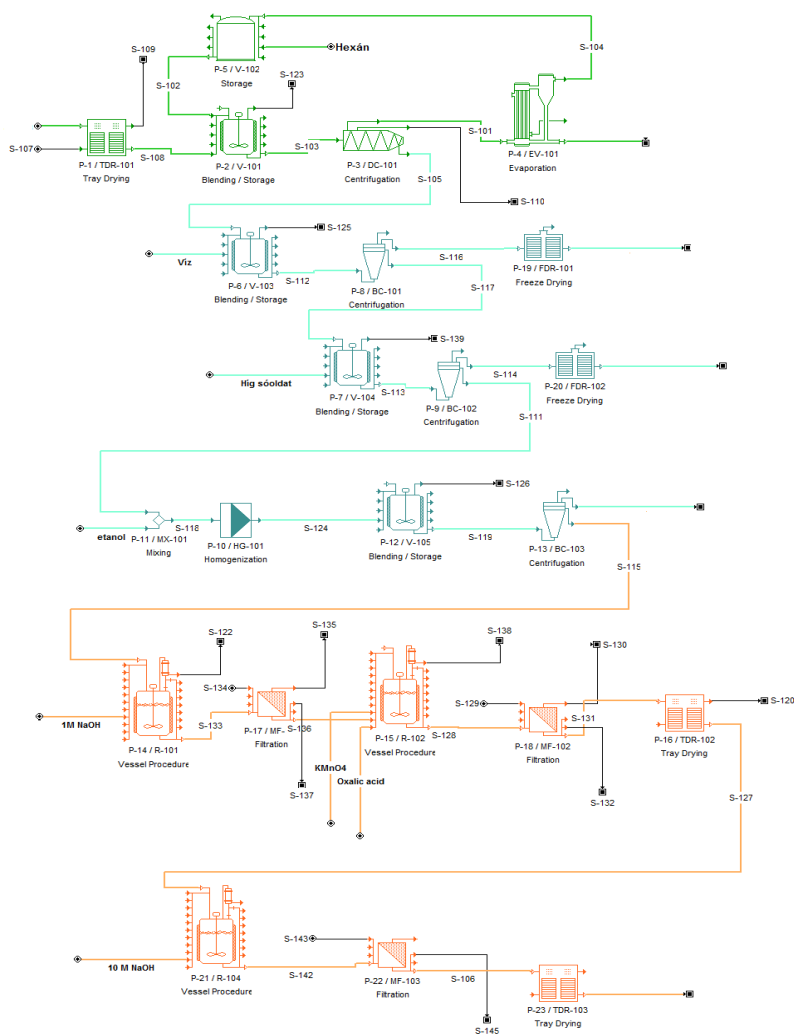


KUTATÓCSOPORTUNKBAN ZAJLÓ MUNKA

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



MILYEN BIOFINOMÍTÓ EZ?

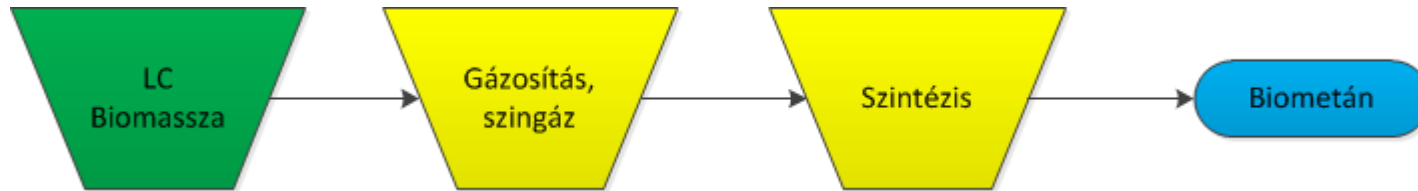


BIOMASSZA TERMOKÉMIAI HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

- 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)

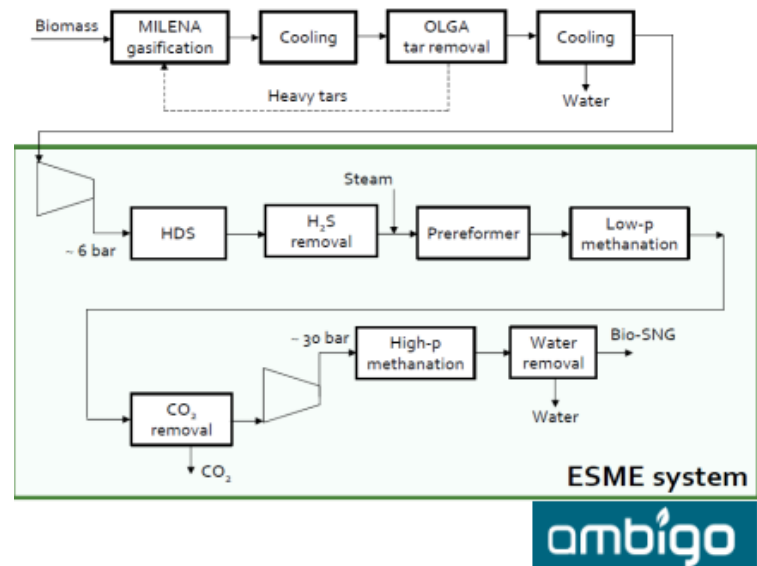
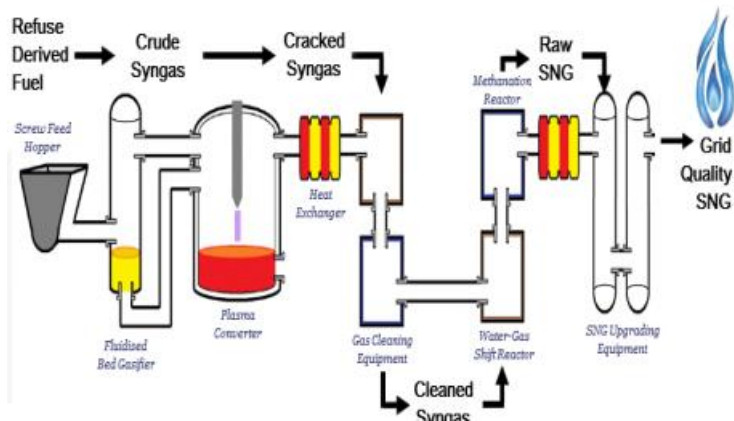


- A keletkező termék általában az **SNG** (Szintetikus földgáz)

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

LEHETSÉGES VÉGTERMÉKEK I.

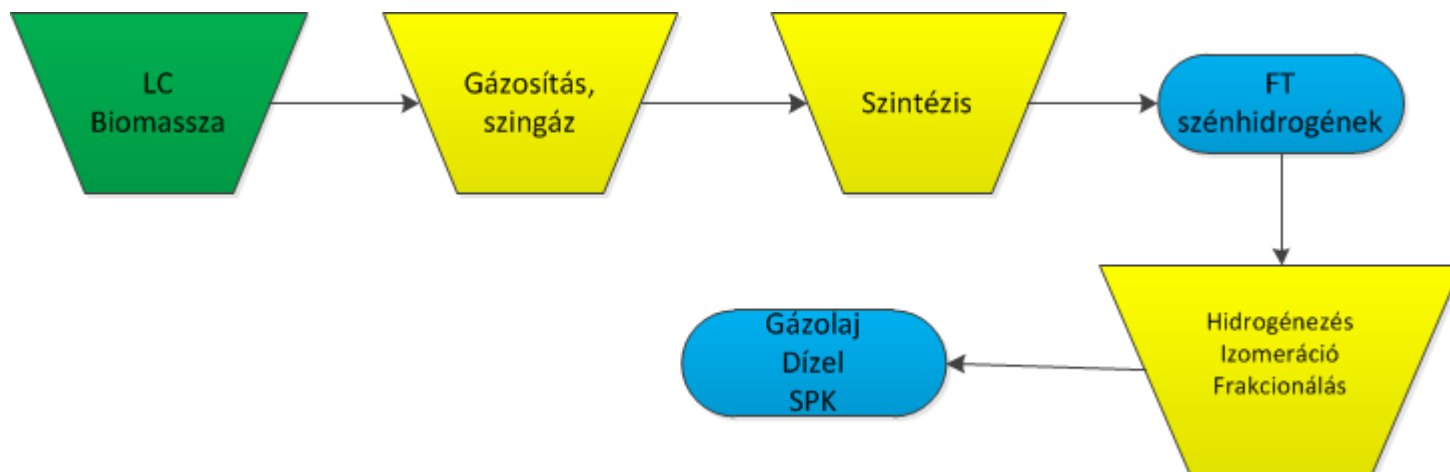
- Jelenleg egy ilyen üzem sem működik, mindegyik konstrukció még építés és tervezés alatt áll még fél-üzemi szinten is



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



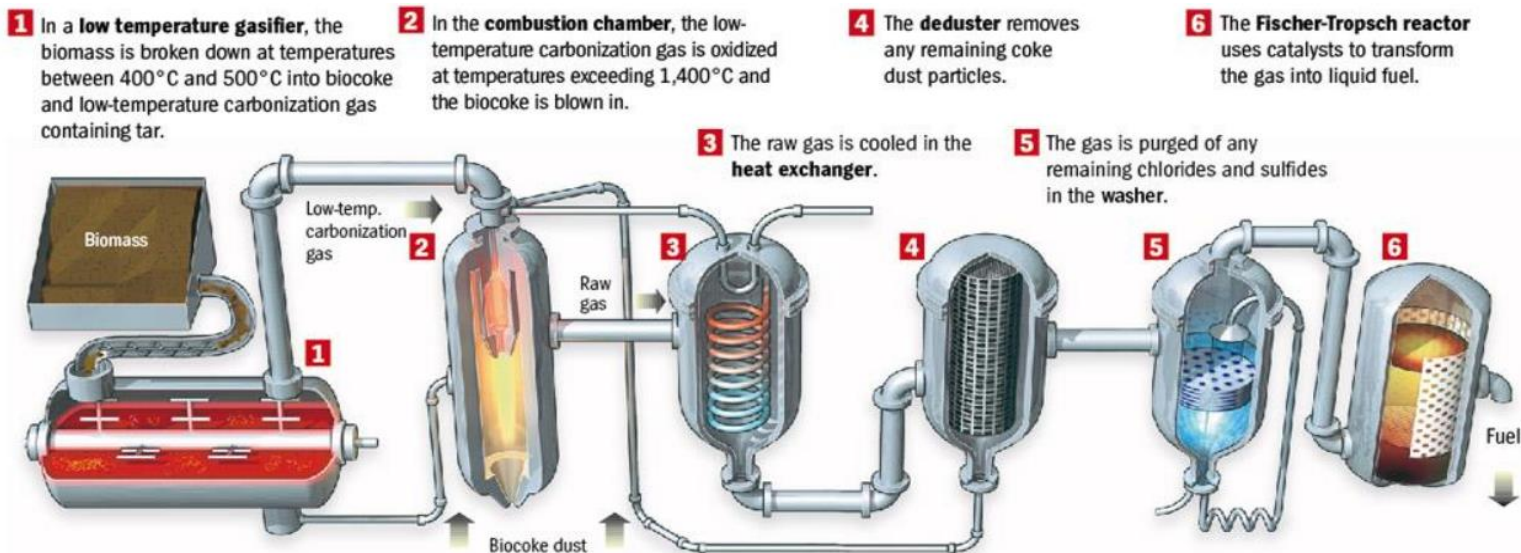
LEHETSÉGES VÉGTERMÉKEK II.



- 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.

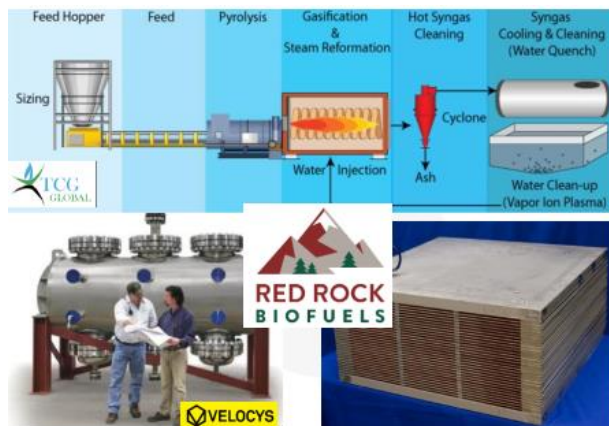


- Choren technológia
- Dízel előállítására tervezték
 - Magas cetánszám, kén és aromás vegyületeket nem bocsájt ki
- 68000 t/ év biomassza feldolgozására tervezték,
- 18 millió l dízel előállítása és 45MW energiatermelés
- Ennek eléréséhez komoly beruházások (2011-ben tönkrement)



LEHETSÉGES VÉGTERMÉK II.

- Fischer-Tropf szintézisen alapuló üzemek tervezetek

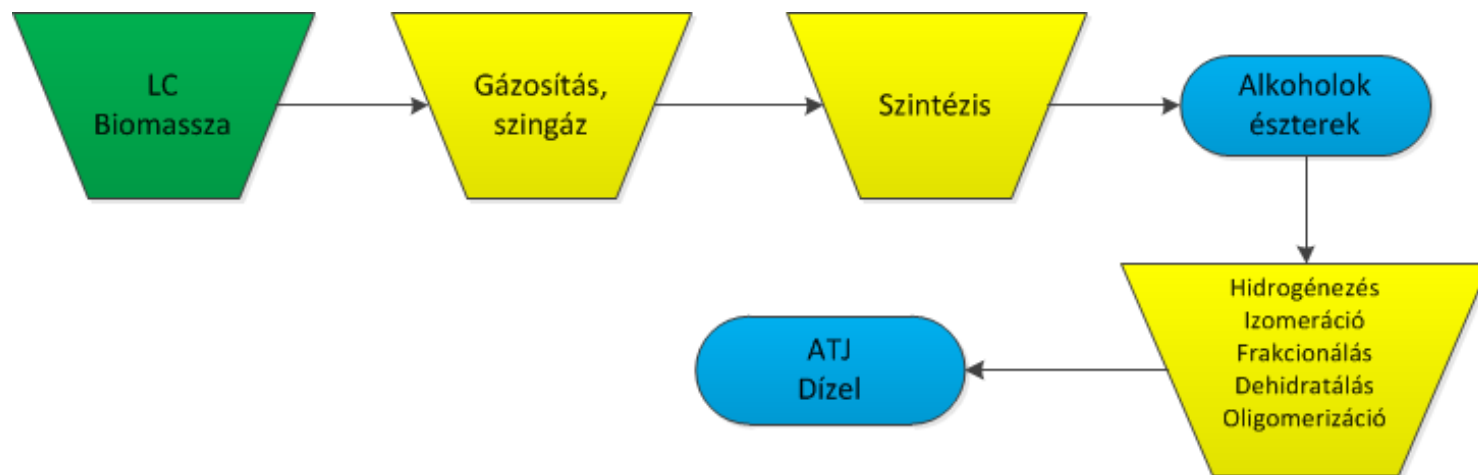


- 150 000 t/év biomassza
- 57 000 m³/év BTL termék
- 150 000 t/év MSW
- 40 000 m³/év BTL termék

- 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



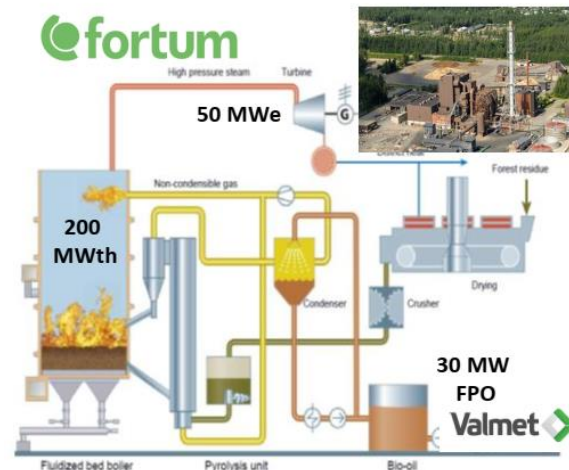
PIROLÍZIS

- 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



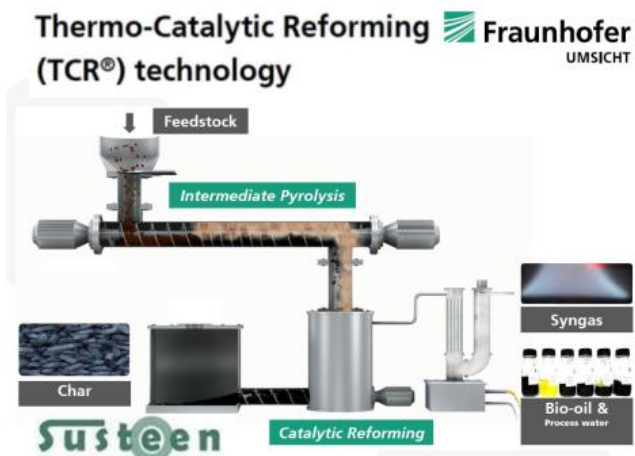
- 40 000 t/év fás biomassza
- 20 000 m³/év FPO termékek

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



EGYÉB PIROLÍZIS

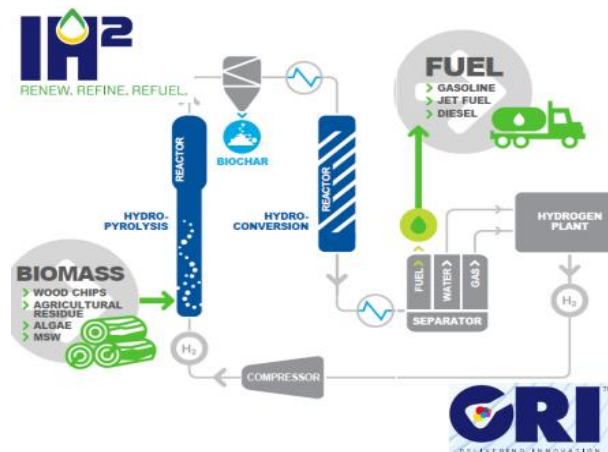
○ Katalitikus pirolízis



- 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

