

BIODÍZEL TECHNOLÓGIA HULLADÉK ALAPANYAGOKBÓL

BIODIESEL PRODUCTION TECHNOLOGIES ON REFUSE BASIS

Dr. Kovács András¹ - Dr. Tolner László³ - Dr. Czinkota Imre³ - Tóth János²

¹ügyvezető. QS Biodiesel Kft, Budapest, Magyarország (andras@kukk.hu)

²kutató mérnök. QS Biodiesel Kft, Budapest, Magyarország

³egyetemi docens. Szent István Egyetem, Talajtani és Agrokémiai Tanszék, Gödöllő, Magyarország



Összefoglalás

A hulladék alapanyagból gyártott szabványos biodízel üzemanyag gyártás aktualitását tudományos indokokon túl, műszaki és társadalmi érdekek is indokolják. A hulladékok feldolgozásában a legnagyobb akadály az, hogy a szabad zsírsavakat is észterezni kell. A cikkben egy új technika, az apoláros oldószeres közegben végzett munka eredményéről számolunk be. A gyorsabb reakció, a szabályozott és szelektív anyagelválasztás eredményeképpen kisebb veszteséggel, megbízható minőségű biodízelt lehet előállítani, kisebb berendezésekben, jobb hatékonysággal, akár használt zsiradékból és egyéb másodlagos alapanyagból.

Kulcsszavak: biodízel, technológiai fejlesztés, gazdaságosság

Summary

In addition to scientific problems posed by producing standard bio-diesel fuel from refuse waste material is technical merits and social reasons make it actual and needs for credible answers. In processing refuse feedstock the obstacle consists mainly in dealing with the free fatty acids that must be esterified into bio-diesel fuel component. In the present article a new technique is explored by using non-polar solvent medium, results of esterification reactions are reported. The faster kinetics and controlled and selective separation makes that the loss of valuable materials is reduced and the overall process is made to output reliable quality of biodiesel in smaller plants at improved efficiency, in converting secondary raw material.

Keywords: biodiesel, technological development, feasibility

Bevezetés

A hulladék alapanyagból gyártott szabványos biodízel üzemanyag gyártás aktualitását és hitelességét tudományos indokokon túl, műszaki és társadalmi érdekek indokolják. A Világbank (2009) megerősítette, hogy a bioüzemanyagok jelentős megújuló energia kategóriát képviselnek, a mezőgazdasági termelőket jó piaci helyzetbe hozhatják, feltéve, hogy a környezetvédelmi szempontokat is figyelembe veszi a jobb és hatékonyabb termelési technológia. Ez volt kutatási munkánk egyik racionális iránytűje.

A megvalósult korai ipari technológiákat szokás első generációs üzemnek nevezni. Ezekben élelmiszer minőségű, erre a célra termesztett, kinyert és finomított növényi olajat alakították át dízel üzemanyaggá. A technika egyszerű átészterezés, amelyben a finomított növényolaj fő komponensét a trigliceridet (TG) fázistransfer katalízissel, megfordítható egyensúlyú reakcióban metanol hozzáadásával metil-észterekké és glicerines eleggyé alakították át.



Annak ellenére, hogy nincs egyértelmű definíciója a második generációs technológiáknak, alapvető ökológiai követelmény, hogy az alapanyagot ne vonja el az élelmiszer piactól, kevesebb környezetterhelést okozzon, mint amennyit gyártásával és használatával megtakarít. A piaci viszonyok miatt a világ biodízel kapacitásának mindössze egyharmadát használjuk (32.6 Mt/év (Világbank, 2008)) az első generációs üzemek gazdaságtalansága miatt. Az EU-ban a politikai támogatottság egyre jobb. A Parlament elfogadta a 3*20 Megújuló Energia Irányelvet 2020-ra. Ezek szerint az 1990-es szinthez képest 20%-kal csökkenteni az üvegházhatású gázok (GHG) kibocsátását. 2020-ra 20%-kal növelni a megújulók felhasználását, energiahatékonysággal 20%-kal csökkenteni az energiafogyasztást. Megfogalmazták, hogy a kötelező megújuló energia alapú komponens legalább 10% legyen a közlekedési üzemanyagban.

A gazdaságossági és ökológiai igények miatt az üzemanyaggyártás alapanyaga a hulladék zsiradékok irányába tolódik el. Ezek az anyagok rendkívül különböző összetételűek, különféle szennyeződések tartalmaznak. Egyik közös alapvonásuk, hogy jelentős mennyiségben tartalmaznak szabad zsírsavat (10-60%). A szabad zsírsavak (FFA) az egyszerű alkáli katalizátorral nem észterezhetők, mivel a körülmények bonyolultabbak és sav katalízist igényelnek:



A reakciótermék víz csak hozzáadódik az alapanyaggal a rendszerbe behozott idegen anyagok rendszeréhez, hogy a gyártás ne legyen olyan egyszerű, mintha csak olajsavat észtereznénk!

A fő cél, hogy a legolcsóbban lehessen szabványos üzemanyagot előállítani. A fő költséget az alapanyag árak határozzák meg (Körbitz 1998, Razon 2009). A korai technológiák nem voltak képesek 1% feletti FFA tartalmú alapanyagot feldolgozni (Bacovsky 2007). Az észterezésben áttörő sikert heterogén katalízis (Tesser 2009) és az erőteljes hidrogénezés jelentette a hulladék anyagok üzemanyaggá alakítási technológiájában. Canmet's 90-es években szabadalmaztatott hidrogénezési technológiájára alapuló második generációs üzemek nagyon tiszta, nagyon jó minőségű gázolajat produkálnak (Craig 1991). A hidrodízelnak nevezett anyaggal csak az a baj, hogy kis és közepes üzemekben nem állítható elő gazdaságosan. A hagyományos észterezés költsége elsősorban a nagyon nagy reagens-alapanyag arány (akár 100-szoros sztöchiometrikus arány) miatt drága.

Munkánk célja a költségek csökkentése volt. Konkrétan oly módon mérve a sikerességet, hogy a reagens-alapanyag arány ne haladja meg a sztöchiometrikus érték 15-szörösét, a kapcsolt technológiai elemek se okozzanak szűk kapacitást, illetve technológia megvalósítható legyen kis és közepes méretű üzemekben is.

Munkamódszer, eredmények és értékelés

A kísérleti módszer leírását ld. az EP 1444191 szabadalom (Kovács 2006) kiviteli példáiban. A technika alapvetően abban különbözik bármely ismert biodízel technológia technikájától, hogy apoláros oldószerrel gyorsítjuk mind a reakció kinetikáját, mind a melléktermékek elválasztását, miként ugyanezzel akadályozzuk meg a termékek visszaalakulását, azaz toljuk el az egyensúlyt a kívánt irányba.

Az alapanyagok jellemzőit az 1. táblázatban mutatjuk be.

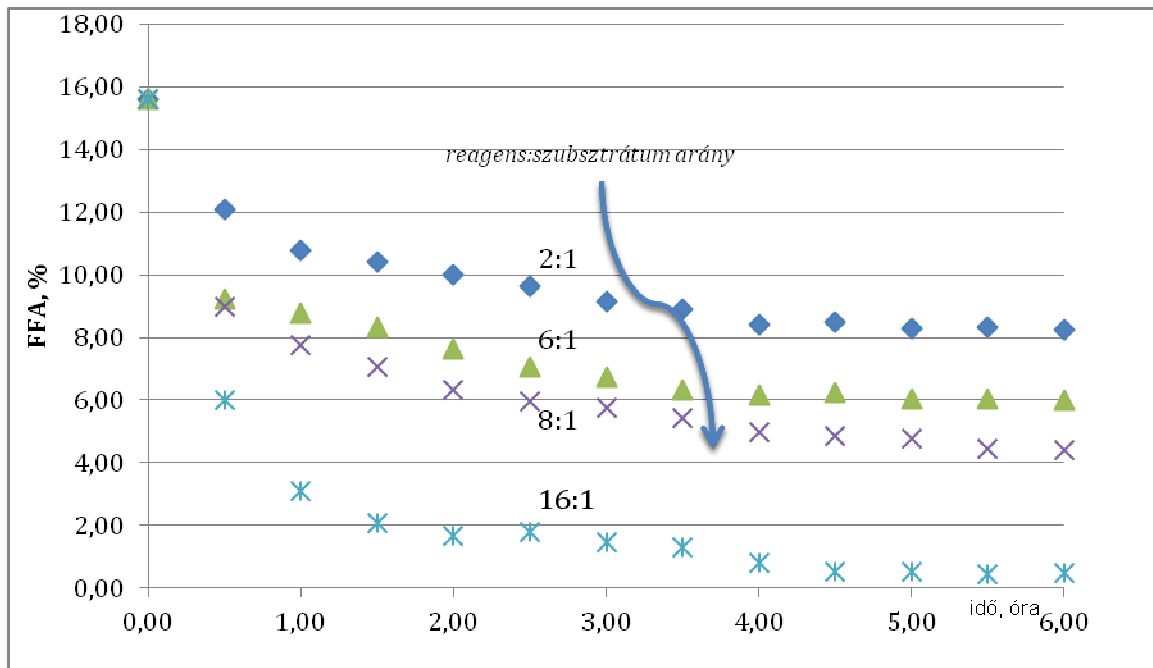
1. táblázat

Az alapanyag jellemzői

Jellemző	Mértékegység	Alapanyag-1	Alapanyag-2
Megnevezés		kukoricaolaj	Sárga zsír
Megjelenés		Vöröses, üledékes, folyékony	Sárga, megszilárdult, üledékes
Viszkozitás, 40° C-on	mm ² /s	31,8	38,4
Szabad zsírsavtartalom	%	12,5	15,8
Idegenanyag	%	1,8	2,7
Jódszám		131	107
Kéntartalom	mg/kg	307	178
Vízartalom	mg/kg	870	250
Trigliceridek, GC elemzés, észter formában			
C _{16:0}	%	0	8,5
C _{18:0}	%	2,02	4,8
C _{18:1}	%	25,57	34,2
C _{18:2}	%	51,45	43,8
C _{18:3}	%	1,11	0
C _{20:0}	%	0,38	0,6
C _{20:1}	%	1,45	0,5
C _{20:2}	%	1,23	0,3
C _{20:3}	%	1,56	3,1
C _{22:0}	%	0,52	1,6
C _{22:1}	%	0	7,8
C ₂₄₊ és nem azonosított	%	Mérleg szerint	Mérleg szerint

Az észterezési kísérletek összefoglalását a savszám csökkentése tükrében az 1. ábrán mutatjuk be

1. ábra

Észterezési kinetika, a reagens: sárga zsír szubsztrátum arány függvényében

A diagramon a párhuzamosan futó konverzió görbék a sztöchiometriai arányhoz képest alkalmazott többlet reagens mennyiségén túl azonos körülmények között született észterezés eredményei. A H_2SO_4 katalizátor mennyisége az alapanyaghoz képest 1%, az apoláros hexán mennyisége 42% volt. Ilyen körülmények között a reakcióhőmérséklet 54 és 68°C között volt, attól függően, hogy milyen erőteljesen fűtöttük a lombik tartalmát. A keverést lassú fordulatszámom végeztük.

Nyilvánvaló, hogy a szokásos 6 órás észterezési reakció kivitelezés mellett, a sztöchiometriai arányhoz képest 60-120-szoros reagens: szubsztrátum arány csökkentése 16-20:1 arányra jelentős eredmény. A kukoricaolajat a 12,5% szabad zsírsavtartalomról 1% alá ennél kisebb többlet reagenssel (12-szeres) tudtuk biztonságosan 1% alá csökkenteni. A kinetikai görbék az 1. ábrához hasonlóak, azzal a különbséggel, hogy az időtengelyt elégséges volt 4 óra maximummal meghúzni.

A választott technika további előnyös tulajdonsága volt, hogy az átészterezést a szokásos két lépcsős technika helyett egy lépésben tudjuk elvégezni. Mindezek eredményeképpen kis, közepes üzemi technológiai megvalósításban a hulladék alapanyag biodízellé alakításának idő szükségességét a technológiai elemek függvényében a 3. ábra szerint tudtuk javítani. Az ábra megértéséhez közöljük a 2. ábrán az egyszerűsített technológiai műveleti sorrendet. Ezen az ábrán szerepeltetjük mind az olaj kinyerésének, mind a végső adalékolásának műveletét, valamint az egyes műveletekben mérhető veszteségeket.

A teljesség igénye nélkül az egyes veszteségforrásokhoz tartozó jellemző okokat a szokásos és a javasolt technológiai sorban a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az anyagjellegű veszteségek mértéke első sorban attól függ, hogy a fő és melléktermékek elválasztása milyen szelektív, függetlenül attól, hogy a vegyi folyamat hatásos-e vagy sem. Példaképpen: az étolajgyártási technikában a friss olajokból elégséges a szabad zsírsav semlegesítése és kimosása, mert a nagyon kis szabad zsírsavtartalomnál az ötszörös veszteség nem olyan jelentős, hogy technológiai eszközzel érdemes legyen csökkenteni, mert a ráfordítás nagyobb költséget jelentene. 10% feletti szabad

zsírsavtartalomnál azonban az anyag több mint felének elvesztése az egész csődbe sodorná a gyárat. Minden egyes veszteség kategória alkalmas saját kutatási téma indítására.

Következtetések

Az új technikával kisebb veszteséggel, megbízható minőségű biodízelt lehet előállítani, kisebb berendezésekben, jobb hatékonysággal, akár használt zsiradékból és egyéb másodlagos alapanyagból.

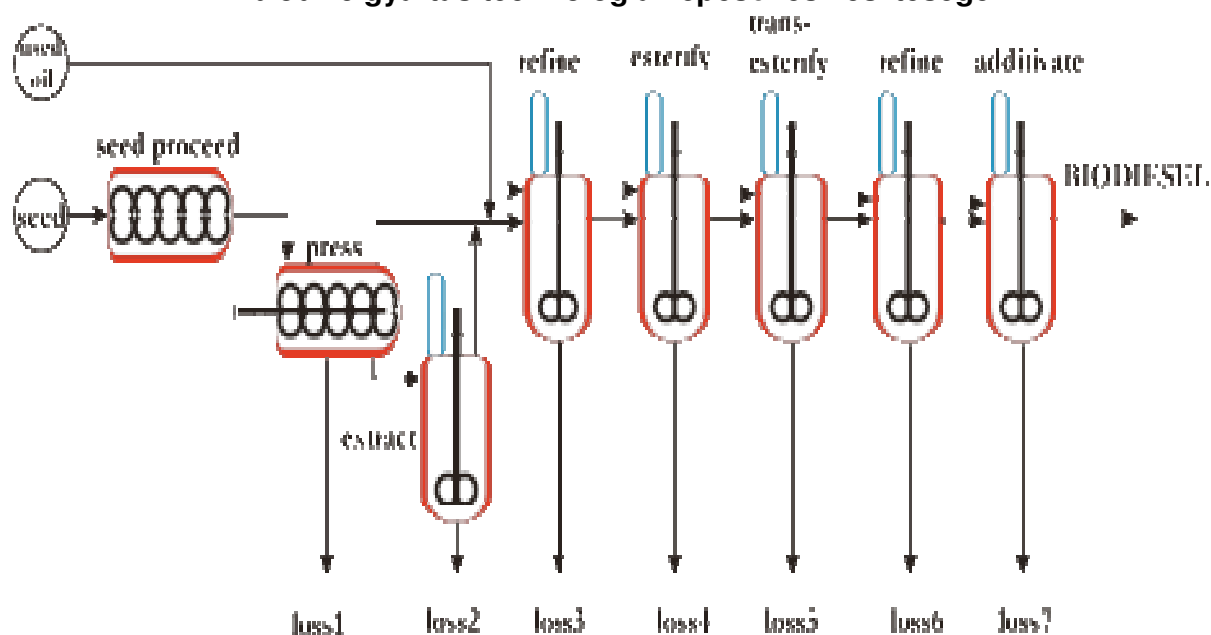
2. táblázat

Veszteségforrások jellemzése

Sorszám	Szokásos	A javasolt technikában	Ok-okozat
1.	Kis prések, gyenge sajtolási képessége	Nem jellemző	Nagy áramfelvétel, gyenge hatékonyság
2.	A magban marad az olajtartalom közel 1/3-a, ha nincs extrakció	Szükségszerűen része, azonos az oldószer	Közös oldószer a n-hexán
3.	A szabad zsírsavtartalomhoz képest 5-szörös veszteség	Ezt a lépést az észterezéssel együtt végezzük	Az észterezés egyben finomítás is
4. észterezés	Diszperz rendszerben a céltermék a melléktermékkel távozik	Szelektív elválasztás	Hasznos komponens betokozása, oldása
5. észterezés	Diszperz rendszerben biodízelt a glicerint melléktermékkel távozik	Szelektív elválasztás	Hasznos komponens betokozása, oldása
6. finomítás	Diszperz rendszerben biodízelt a glicerint melléktermékkel távozik	Szelektív elválasztás	Hasznos komponens betokozása, oldása
7 adalékolás	Melléktermék szennyezés miatt túladagolás	Stabilabb minőség	Kevesebb adalékra van szükség

2. ábra

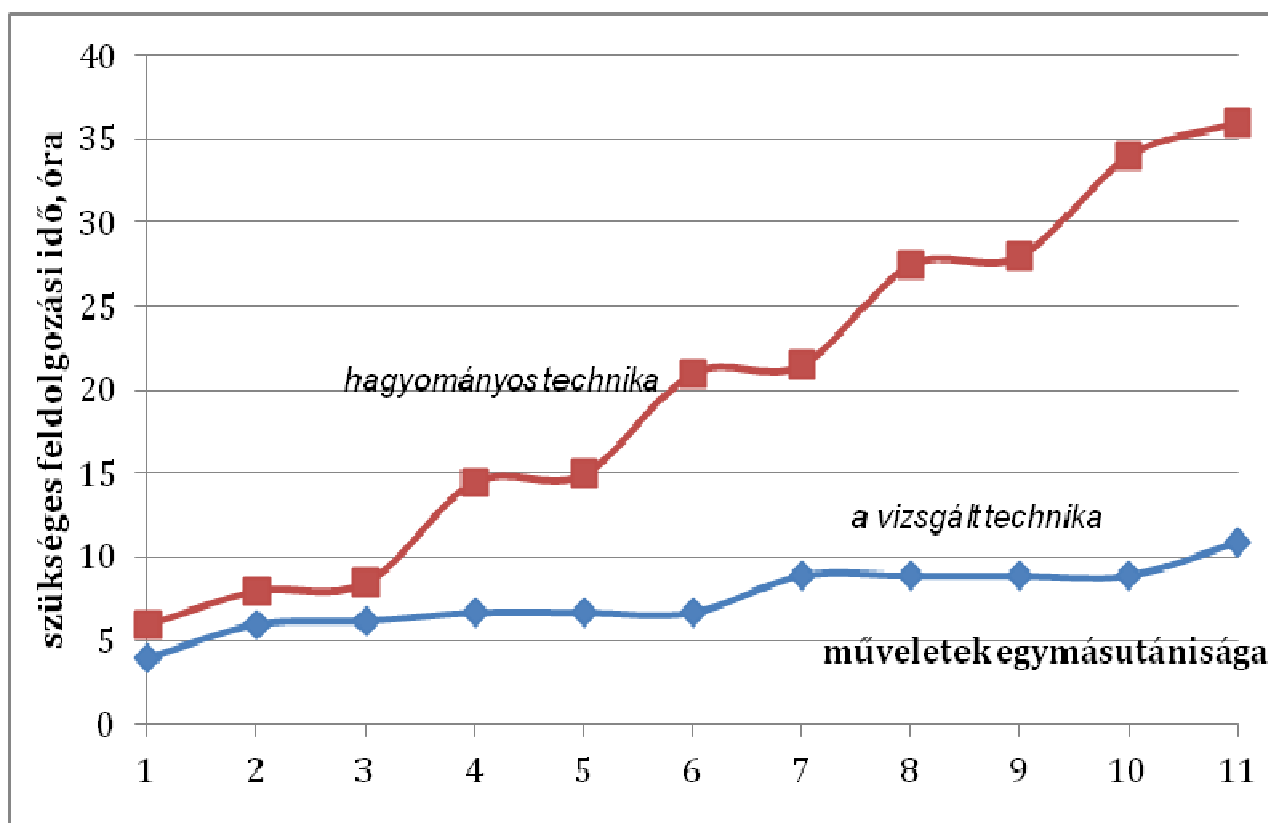
A biodízeltgyártás technológiai lépései és veszteségei



Used oil: használt olaj, seed: mag, press: sajtolás, extract: extrakció, loss-i: veszteség-i, refine:finomítás, esterify: észterezés, trans-esterify: átészterezés, additive: adalékolás, biodiesel: biodízelt

3. ábra.

Hulladék alapú biodízelgyártás időigényességének összehasonlítása



Az észterezést követő semlegesítés és átészterezés mindkét alapanyagból szabványos minőségű biodízel gyártását lehetővé tette. Egy szűk termékjellemzést a 3. táblázatban mutatunk be.

3. táblázat

Biodízel jellemzők

Jellemző	Módszer, mértékegység	követelmény, EN14214 szerint	Kukorica-olaj alapon	Sárga zsír alapon
Észtartalom, %	EN 14103	Min 96,5	98,4	97,3
Viszkozitás 40 °C-on, mm ² /s	ISO 3104	3,5-5,0	4,31	4,28
Kéntartalom, %	ASTM D 5453	Max. 0,01	<0,01	<0,01
(szulfát) Hamutartalom, %	ISO 3987	Max. 0,02	<0,01	<0,01
Mechanikai szennyeződés, mg/kg	EN 12662	Max. 24	<0,01	<0,01
Vízartalom, mg/kg (ppm)	ISO 12937	Max. 500	37	143
Semlegesítési szám, mg KOH/g	EN14104	Max. 0,5	0,12	0,21
Metanoltartalom, %	EN14110	Max. 0,2	<0,1	<0,1
Glicerintartalom				
Monoglicerid %	EN14105	Max. 0,8	0,2	0,2
Diglicerid, %	EN14105	Max. 0,1	0,06	0,08
Triglicerid, %	EN14105	Max. 0,1	0,02	0,02
glicerín, %	EN14105/6	Max. 0,02	<0,01	<0,01

Irodalomjegyzék

- Bacovsky, D., Körbitz, W., Mittelbach, M., Wörgetter, M. (2007): Biodiesel Production: Technologies and European Providers. IEA Task 39 Report T39-B6, 104 pp.
- Craig, Soveran (1991): Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating, US Patent 4992605
- Kovács et al. (2006): Improvements in and related to transesterification, EU szabadalom, EP 1444191
- Körbitz, W (1998): Multi feed stick biodiesel: the modern and profitable FAME production plant, Intl. Liquid Biofuels Congress, Brasil, July 19-22.
- Razon, L.F. (2009): Alternative crops for biodiesel feedstock, CAB Reviews: Perspectives in agriculture, veterinary science, nutrition and natural resources, vol. 4, 56.
- Tesser et al (2009): Kinetics of free fatty acids esterification: batch and loop reactor modeling, Chemical Engineering Journal, vol 154, 2533
- World Development Report (2008): Agriculture for Development, <http://econ.worldbank.org> és a Gallagher összefoglaló a bioüzemanyag gyártás közvetett hatásairól <http://www.dft.gov.uk>

Köszönetnyilvánítás

Kutató munkánkat a TECH-09-A4-2009-0133, BDREVAM2 „Fenntartható biodízel technológia és hozzáadott értékű melléktermékek” című pályázat támogatta.