
GYÚJTÓFOLYADÉKOK FENNTARTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA ENERGETIKAI ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI SZEMPONTBÓL

Dr. Cséfalvay Edit, Basit Wani, Ishfaq Bhat,
csefalvay@energia.bme.hu

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Gépészmérnöki Kar, Energetikai Gépek és Rendszerek Tanszék

CÉLOK

- Gyűjtőfolyadékok értékelése:
 - Energetikai
 - Biztonságtechnikai és emissziós szempontból
 - Toxicitás (emberi egészség szempontjából)
 - Etanol ekvivalens alapján
- A kidolgozott környezeti fenntarthatósági számítási módszer alkalmazása
 - a jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható gyűjtőfolyadékokra,
 - és potenciális biomassza alapú gyűjtőfolyadékokra

MOTIVÁCIÓ

■ Vegyipar “zöldítése”



- Az érdeklődés középpontjában a
 - Szennyezés megelőzés és a
 - Nyersanyagok megfelelő kiválasztása
- Megújuló források alkalmazása nyersanyagként
- **A VOLUMEN KULCSFONTOSÁGÚ**
- Gyűjtőfolyadékok előállítása és felhasználása: kilotonna mértékben, etilén – millió tonna mértékben

Dale, B. E. ‘Greening’ the Chemical Industry: Research and Development Priorities for Bio-based Industrial Products. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2003**, 78, 1093–1103.

GYÚJTÓFOLYADÉKOK

Szénhidrogén alapúak:

- Magas illékony szerves vegyület (VOC) kibocsátás
- Összetevők:
 - C_{10} - C_{13} alkánok és alkének keverékei
 - C_5 - C_6 szénhidrogének

- EPA Air and Energy Engineering Research Laboratory: megbecsülték a **párolgás**ból (gyújtás előtti áztatás) és az **égés**ből származó VOC emissziót
- Gyúlékonyság és illékonyosság → “Mellékhatás”: nemkívánt szag/illat → Illatosított gyújtófolyadékok?

GYÚJTÓFOLYADÉKOK

Növényi (biomassza) alapúak: Fenntartható, környezettudatos alternatíva

Biomassza eredetű komponensek	Víztar- talom	Egyebek
0.5-90 m% terpének, 0.5-98.5 m% rövid szénláncú alkohol	0.5-60 m%	0.05-10 m% felületaktív anyag, 0.1-10 m% sűrítő anyag
Gamma-valerolakton (GVL) 50-100 m%, Etanol 0-50 m%	nincs	nincs
70-50 m% n-butanol, 30-50 m% biodízel	nincs	nincs

Stephanos, P. P. Lighter Fluid Composition. U.S. Patent 7,632,318 B2, December 15, 2009.

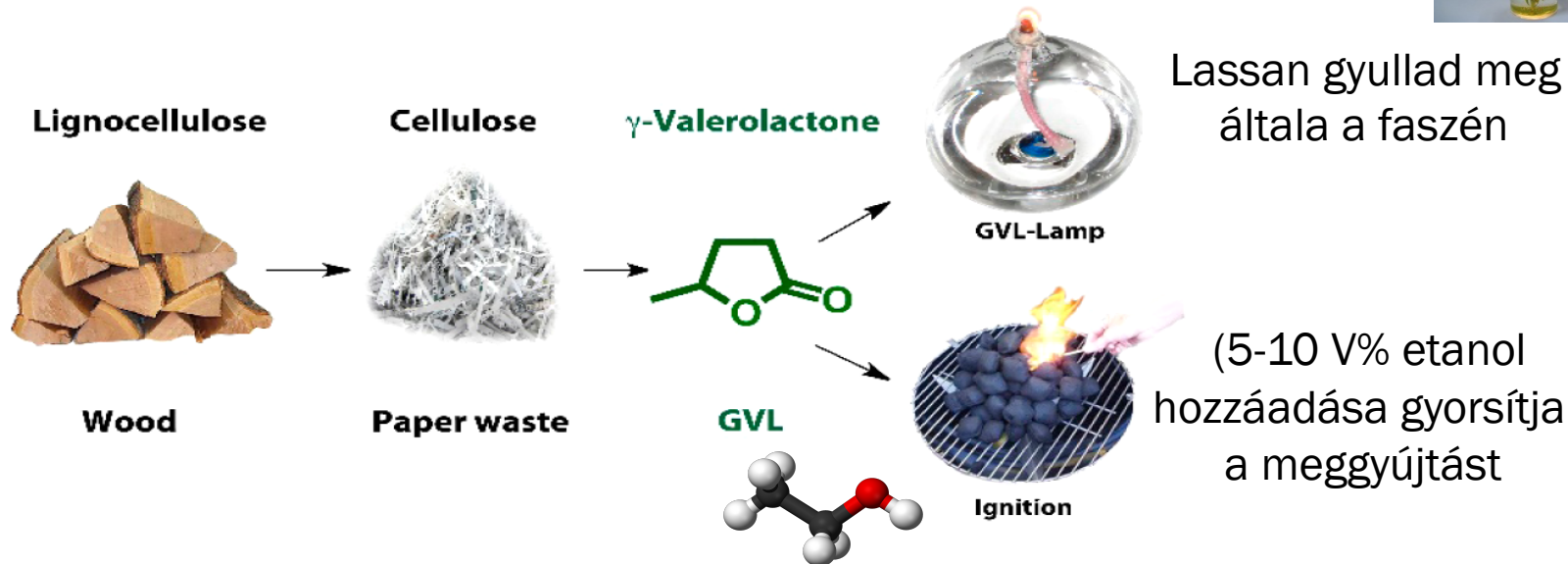
Horváth, I. T.; Fábos, V.; Mika, L. T. Igniting Liquid Comprising Gamma-Valerolactone and Its Use. WO 2009136213 A1, November 12, 2009.

Moe, D. E.; Oshel, R. E. Method of Lighting a Fuel Source Comprising n-Butanol and Biodiesel. U.S. Patent 9084507 B2, July 21, 2015.



KORÁBBI EREDMÉNYEK

GVL üveg lámpásban füst- és szagmentesen ég



V. Fabos, M. Y. Lui, Y. F. Mui, Y. Y. Wong, L. T. Mika, L. Qi, E. Csefalvay, V. Kovacs, T. Szucs, and I. T. Horvath, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015, 3, 1899–1904

KERESKEDELMI FORGALOMBAN KAPHATÓ GYF

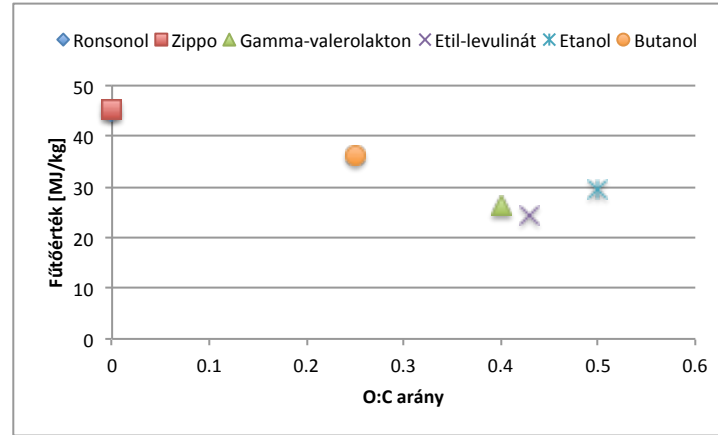
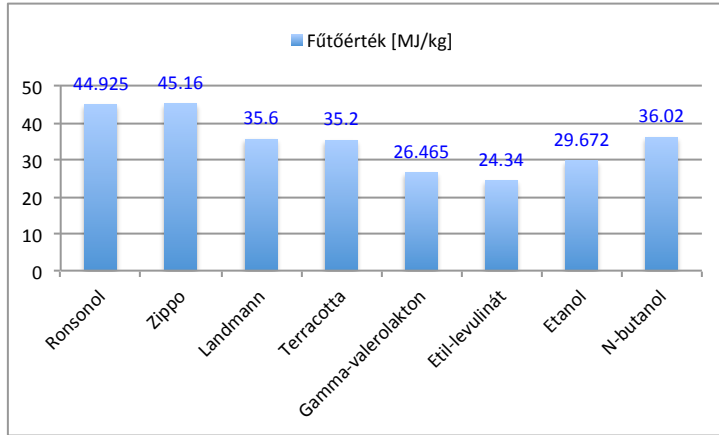
Gyújtófolyadék	Ronsonol	Zippo	Landmann	Terracotta
Összetétel	Alifás szénhidrogének keveréke	70 m% hidrogénezett könnyű desztillátum, 30 m% hidrogénezett könnyű benzin	Alifás, cikloparaffin alapú szénhidrogén	Hidrogénezett könnyű ásványolaj párlat
Lobbanáspont [°C]	4	< 23	> 61	
Forráspont [°C]	100 – 155	> 32	185-225	180-245
Sűrűség [kg/m ³] 15°C-on	730	706	793 ⁺	773 ⁺
Fűtőérték [MJ/kg]	44.925	45.16	35.6	35.2
Gőznyomás [kPa] 20°C-on	2.04	47.57	5233 [*]	4.908 [*]
Toxicitás: patkány, orális, LD50 [g/kg]	1-10 mg/L	25 [*]		



BIOMASSZA EREDETŰ GYF

Gyűjtőfolyadék	Gamma-valerolakton	Etil-levulinát	Etanol	N-butanol
Összetétel	$C_5H_8O_2$	$C_7H_{12}O_3$	CH_3CH_2OH	C_4H_9OH
Lobbanáspont [°C]	96	85 – 94, 90	13	35
Forráspont [°C]	207.5	205.8	78	118
Sűrűség [kg/m ³] 20°C-on	1043	1009.7	789	810
Égéshő [MJ/kg]		29.89 – 30.99	29.7 – 29.9	
Fűtőérték [MJ/kg]	26.465	24.34		36.02 ±0.27
Gőznyomás [kPa] 20°C-on	0.01	0.02	5.85	0.667
Toxicitás: patkány, orális, LD50 [g/kg]	66.75;	> 5	7.06	790
	> 5;			
	8.8			

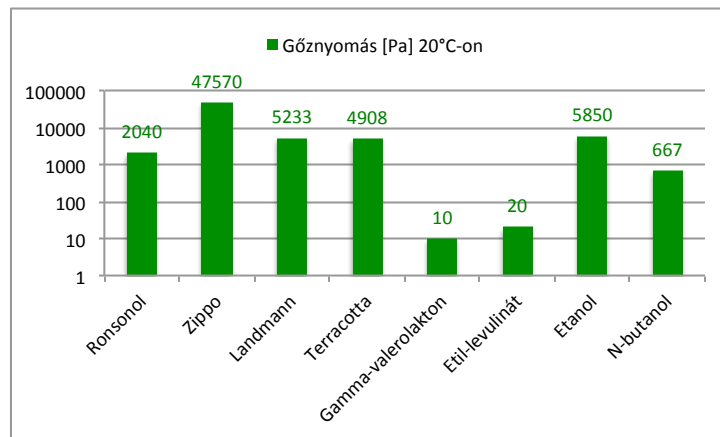
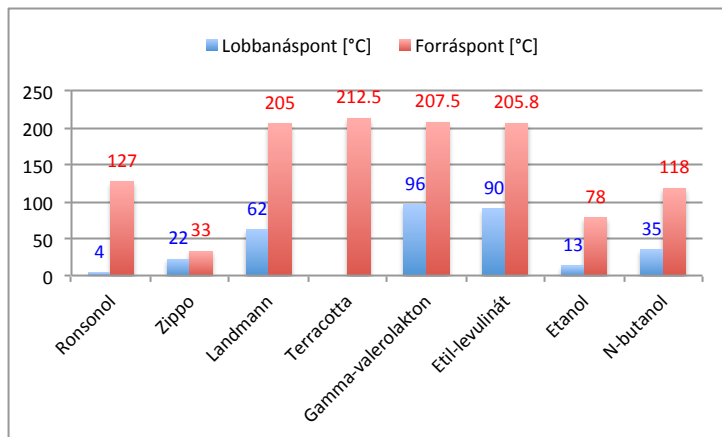
ÉRTÉKELÉS ENERGETIKAI SZEMPONTBÓL FŰTŐÉRTÉK ALAPJÁN



- Etil-levulináté a legkisebb
- Zippo, Ronsonol a legnagyobb

- Oxigéntartalom növelése → kisebb fűtőérték
- Azonos oxigéntartalom mellett nagyobb széntartalom → nagyobb fűtőérték (EtOH, ButOH)

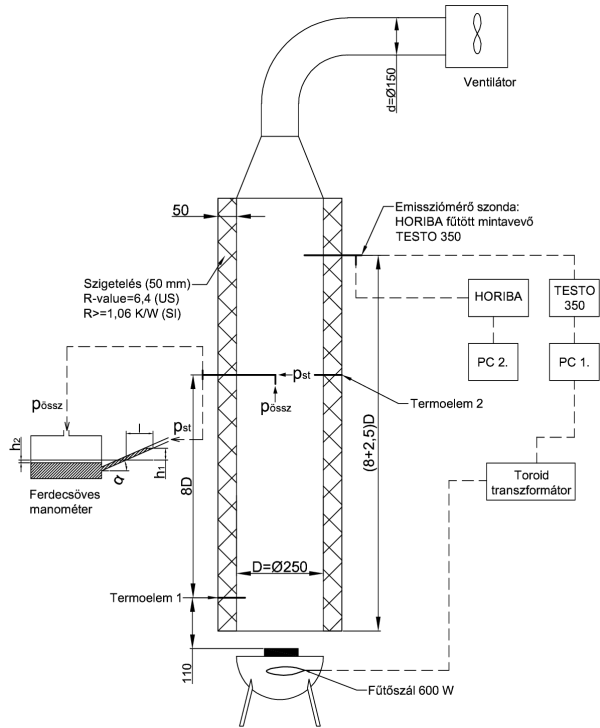
ÉRTÉKELÉS BIZTONSÁGTECHNIKAI SZEMPONTBÓL



- Magas lobbanáspont → nehezebb gyújthatóság, biztonságosabb tárolás
- Alacsony lobbanáspont → körütekintőbb meggyújtás (rövidebb áztatási idő)
- Magas forráspont → biztonságosabb tárolás

- Landmann, Terracotta: 100°C-on mért érték
- Nagysárendi eltérések
- Nagyobb gőznyomás → nagyobb levegőszennyezés (üveg nyitása, áztatási idő)

ÉRTÉKELÉS EMISSZIÓS SZEMPONTBÓL

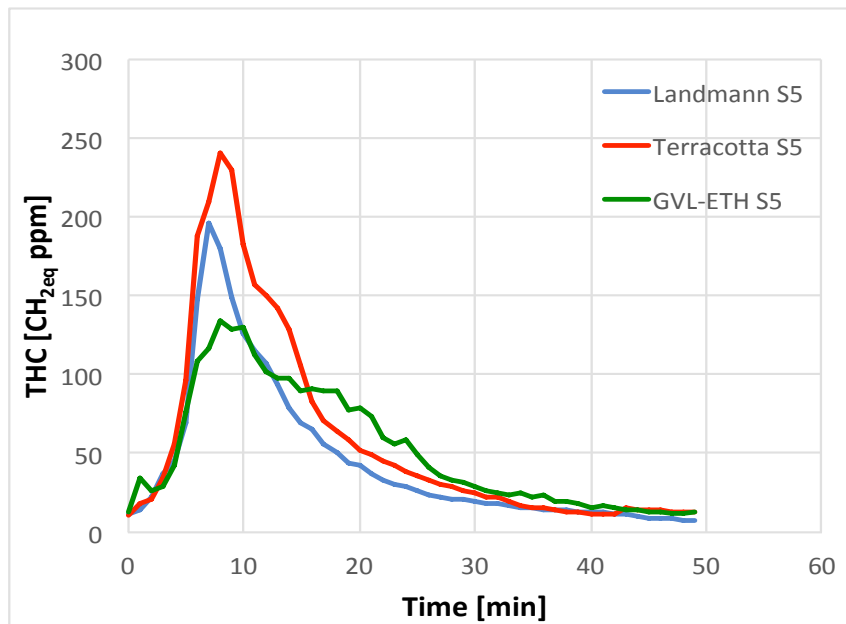


Mérőberendezés

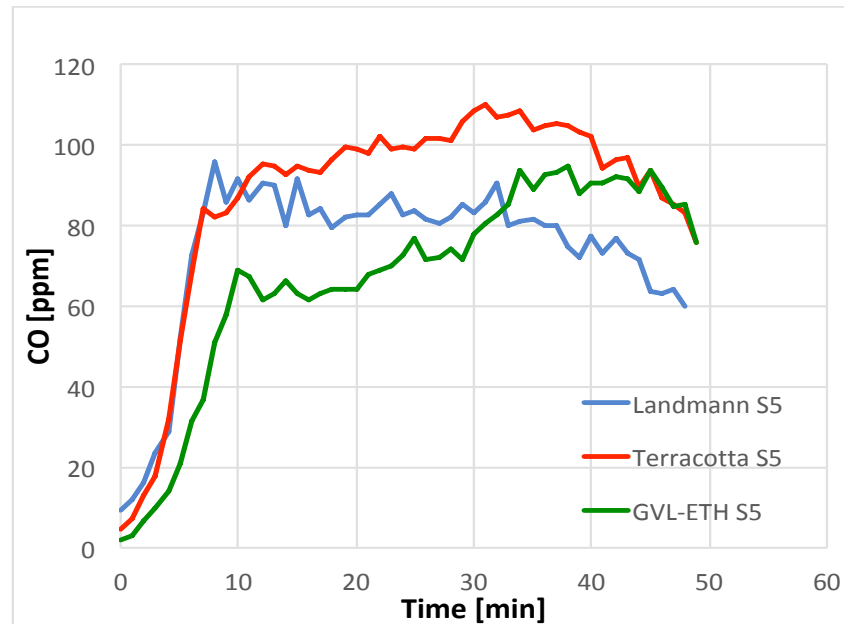
- US EPA protokoll alapján épített berendezés
- 900 g szénbrikett és 100 ml gyújtófolyadék
- Elszívás: 3-4-5-ös fokozaton
- HORIBA MEXA-8120 F (pontossága $\pm 2,1\%$)
- Kontroll: Testo 350 Combustion & Emission Analyzer füstgázelemzők.
- Háttér mérés: 600W elektromos fűtés mellett mért THC és CO

ÉRTÉKELÉS EMISSZIÓS SZEMPONTBÓL

Ventilátor 5. fokozat, THC

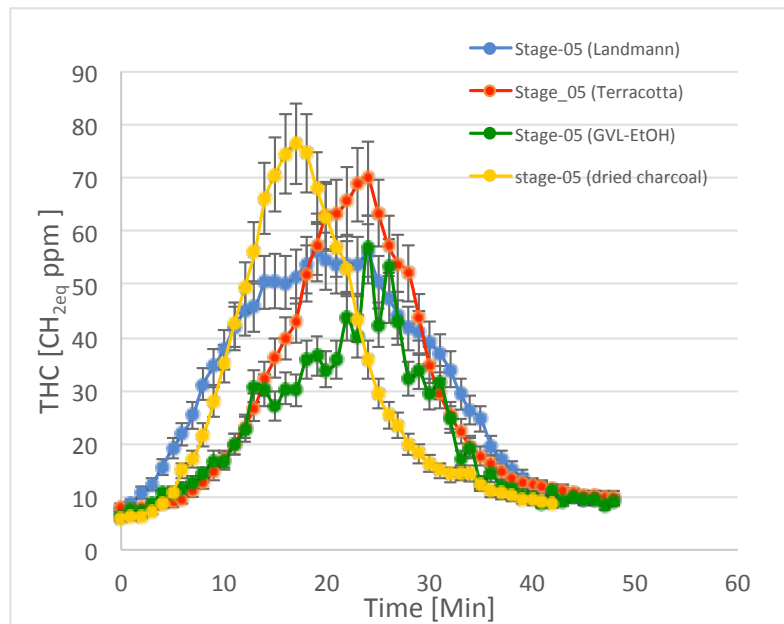


CO

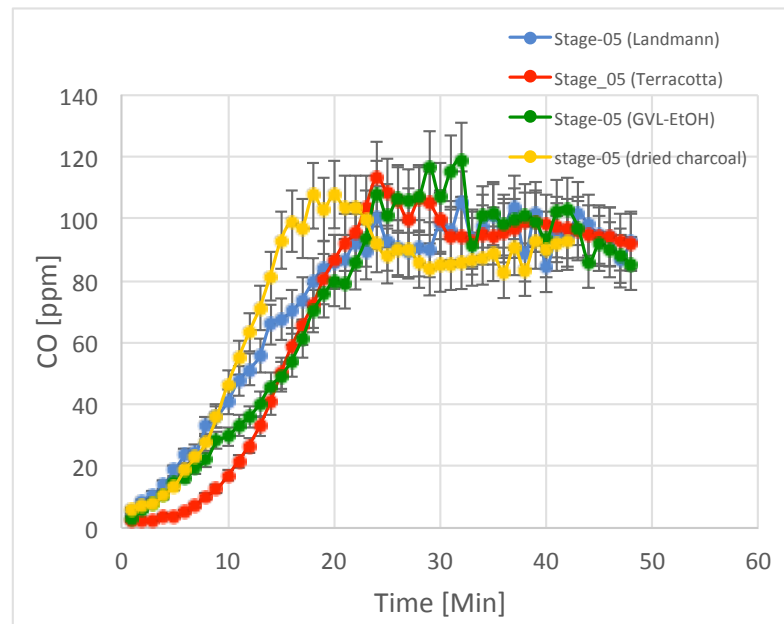


HÁTTÉRMÉRÉSEK, ELEKTROMOS FŰTÉSSEL

Ventilátor 5. fokozat, THC

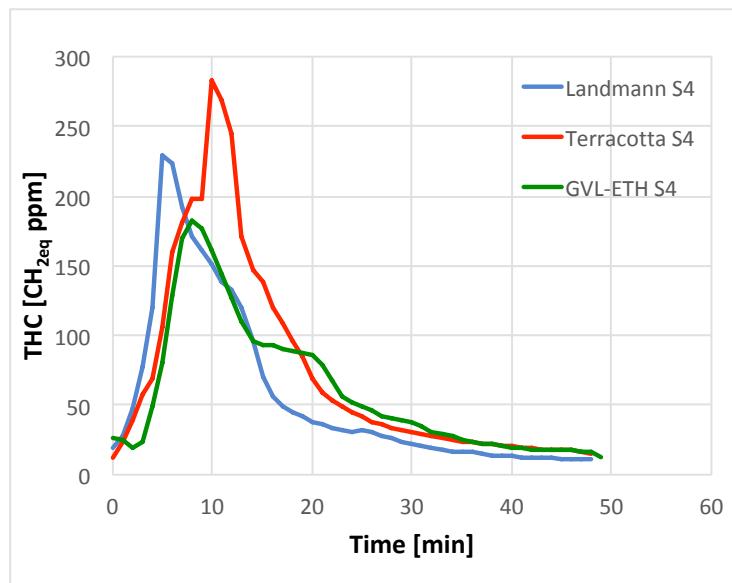


CO háttérmérések

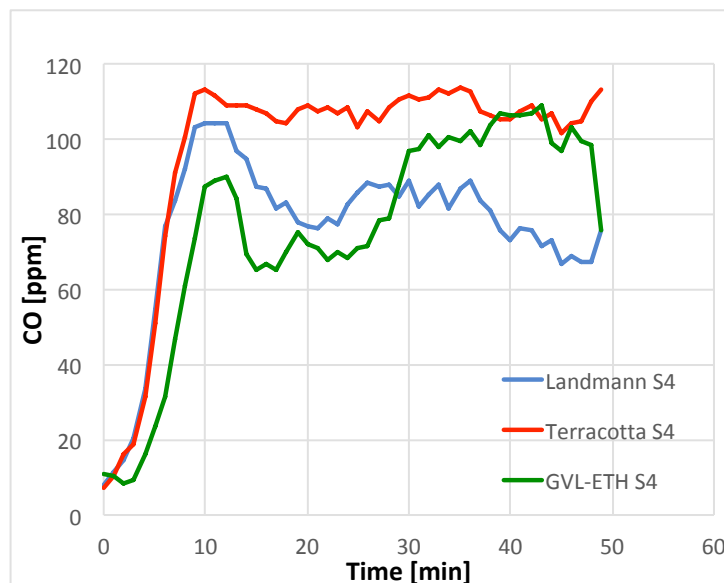


ÉRTÉKELÉS EMISSZIÓS SZEMPONTBÓL

Ventilátor 4. fokozat, THC

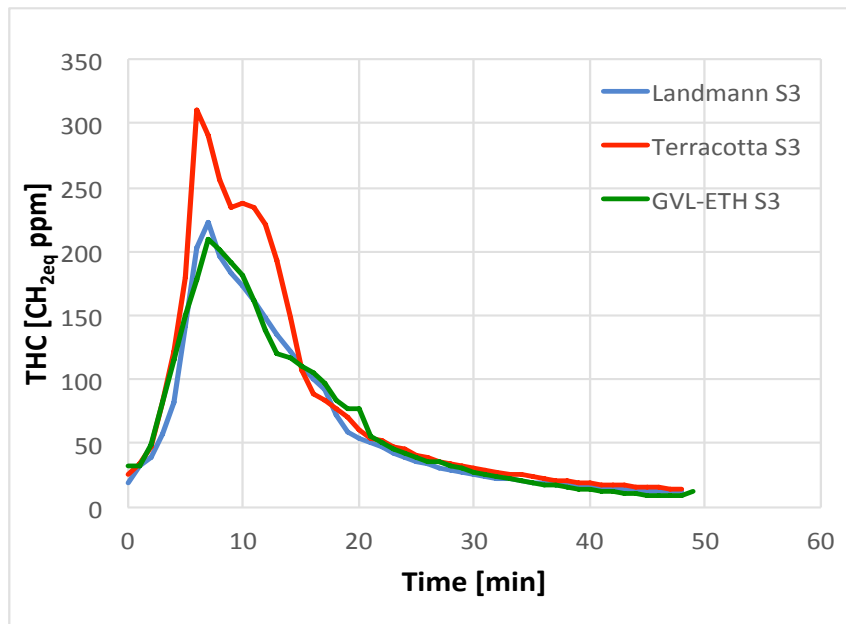


CO

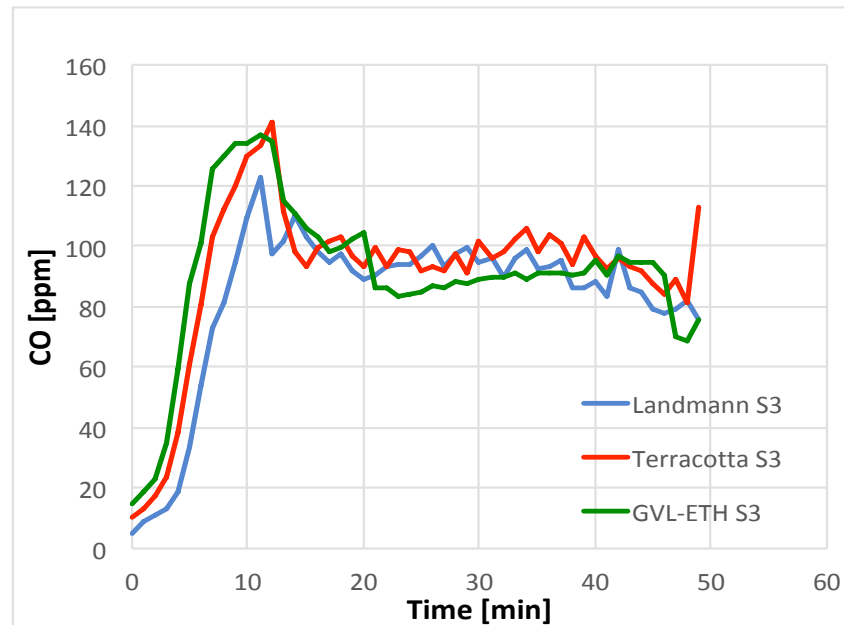


ÉRTÉKELÉS EMISSZIÓS SZEMPONTBÓL

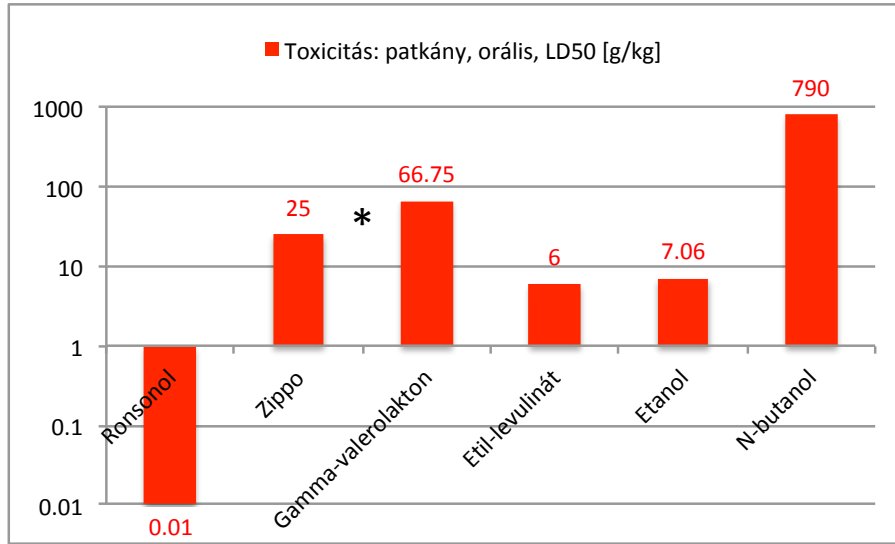
Ventilátor 3. fokozat, THC



CO



ÉRTÉKELÉS TOXICITÁS ALAPJÁN



- Nincs adat: Landmann, Terracotta
- Nagyságrendi eltérések
- Logaritmikus lépték
- Patkány testtömeg kg-ra vonatkoztatott mennyiség g-ban: egyedek 50% elhalálozott
- Legkevésbé toxikus: n-butanol
- Kedvező: GVL
- Leginkább toxikus: Ronsonol
- * ökototoxicitás vízi környezetben LC50, 6h halakra tesztelve

KÖRNYEZETI FENNTARTHATÓSÁGI ÉRTÉKELÉS

- A nemrégiben kidolgozott új mérőszám, az Etanol Ekvivalens (EE) alkalmazása gyújtófolyadékok környezeti értékelésére
- EE ipari méretekben előállított kukoricakeményítő alapú etanol fermentáción alapul → meghatározható egy „kukorica ekvivalens” (KE)
- Kukorica terméshozamok → „földterület ekvivalens” (FE)
- **Környezeti Fenntarthatósági értékelés (SUSind) két alappillér alapján**
 - Az alapanyagok újratermelődésének kinetikája (SVrep)
 - a hulladék lebomlásának kinetikája (SVwaste)

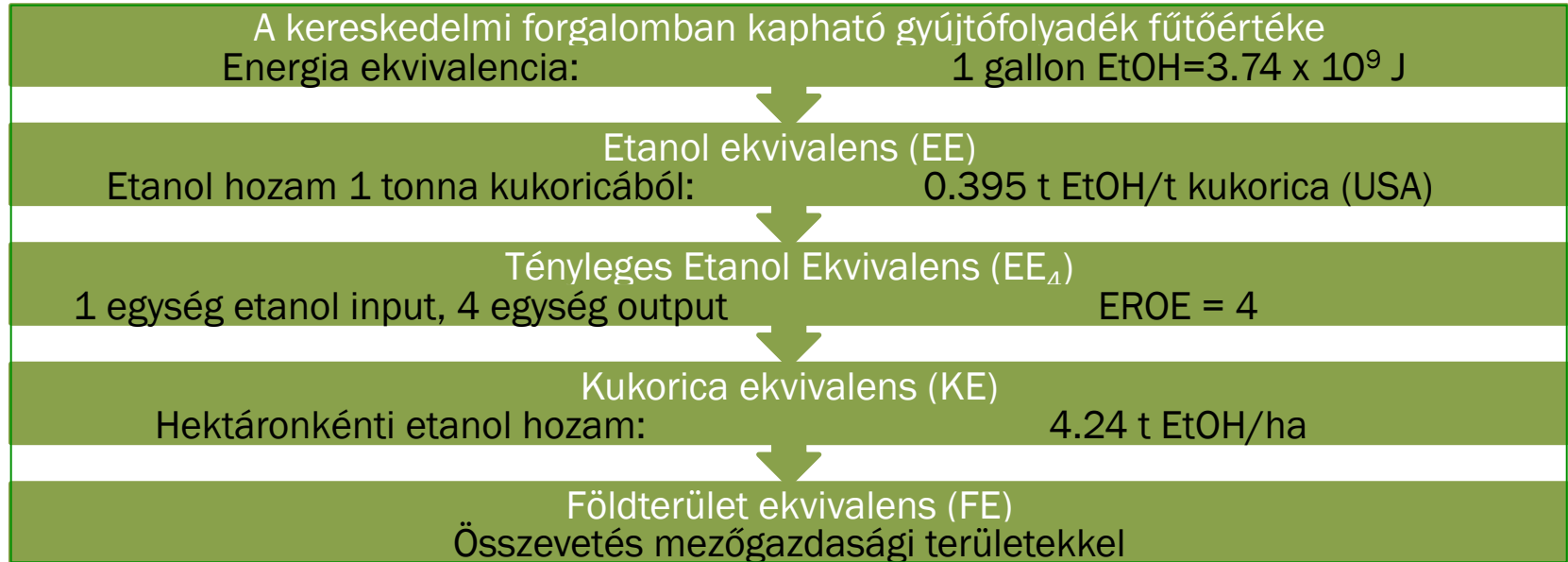
E. Cséfalvay et.al, *Catal. Today*, **2015**, 239, 50-55.

Horváth, I. T. et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 2734–2740.



AZ ETANOL EKVIVALENS SZÁMÍTÁSI MÓDSZERTANA

ENERGIA ALAPÚ MEGKÖZELÍTÉS



Hatékonyság az ún. **EROE: Ethanol return on ethanol (Energy return of ethanol production):** 1 egység bioetanol felhasználásra jutó előállított bioetanol egységek száma 4 (USA, 2016-tól).

ÉRTÉKELÉS EE, KE, FE EKVIVALENSEK ALAPJÁN

Gyújtó- folyadék	Fűtőérték kJ/kg	EE kt	EE ₄ kt	KE kt	FE 1000 ha	FE km ²	Monaco X- szerese
RONSONOL	44501	7.463	9.329	23.6	2.200	22	10.9
ZIPPO	45297	7.597	9.496	24.0	2.239	22.39	11.1
LANDMANN	35.6	5.979	7.474	18.9	1.763	17.63	8.7
TERRACOTTA	35.2	5.912	7.390	18.7	1.743	17.43	8.6
GVL	26465	4.439	5.548	14.0	1.308	13.08	6.5
EtOH	29673	4.977	6.221	15.7	1.467	14.67	7.3
GVL – EtOH	26712	4.480	5.6	14.2	1.321	13.21	6.5
EL	30988	5.197	6.5	16.4	1.532	15.32	7.6
EL – EtOH	30884	5.180	6.475	16.4	1.527	15.27	7.6
N-BUTANOL	36022	6.041	7.552	19.1	1.781	17.81	8.8

A KÖRNYEZETI FENNTARTHATÓSÁG KÉT ALAPPILLÉRE EGYENLETEKBEN

ÚJRATERMELŐDÉSI MUTATÓ

$$SV_{\text{rep}} = \frac{\frac{ERoE}{1+ERoE} \cdot \frac{ERoE}{2.3} \cdot EE_{\text{available resource}} + EE_{\text{secondary resource}}}{\frac{t_{\text{replacement}}}{\frac{EE_{\text{necessary resource}}}{t_{\text{consumption}}}}}$$

A referencia technológiára EROE = 2.3. USA, 2008-ban ipari léptékű etanol előállításra vonatkozóan.

HULLADÉKKEZELÉSI MUTATÓ

$$SV_{\text{waste}} = \frac{\frac{EE_{\text{treated waste}} + EE_{\text{untreated waste}}}{t_{\text{waste treatment}} + t_{\text{waste natural decomposition}}}}{\frac{EE_{\text{generated waste}}}{t_{\text{waste generation}}}}$$

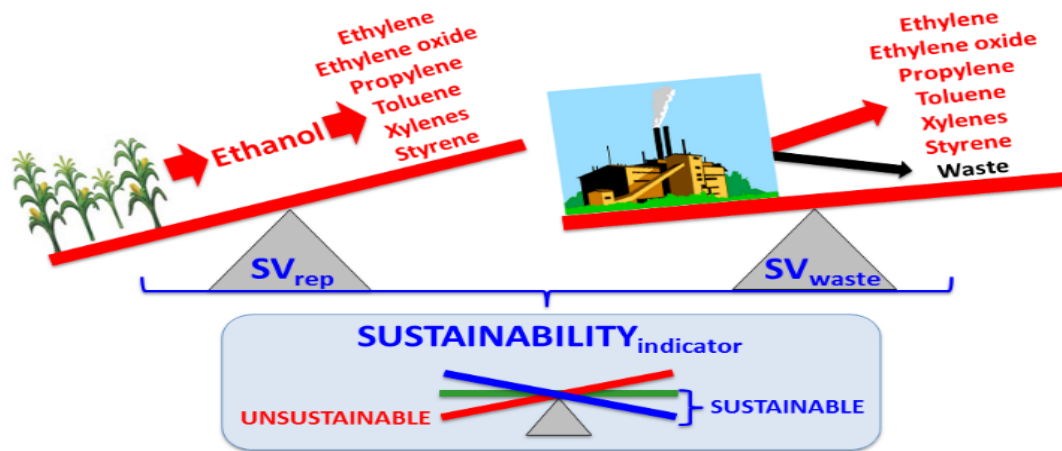
Horváth, I. T.; Cséfalvay, E. et al. Sustainability Metrics for Biomass-Based Carbon Chemicals. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 2734–2740.

Dr. Cséfalvay Edit | © 2022



FENNTARTHATÓSÁGI MUTATÓ: SUS_{IND}

Aggregálás: párhuzamos ellenállások elve alapján



$$SUS_{ind} = \frac{SV_{rep} \cdot SV_{waste}}{SV_{rep} + SV_{waste}}$$

$SV_{rep} = 1$ minden erőforrás helyettesíthető etanollal

$SUS_{ind} \geq 0.5$ éppen fenntartható, vagy még kedvezőbb; $SUS_{ind} < 0.5$ nem fenntartható

$SV_{waste} = 1$ minden hulladék újrahasznosítható, vagy adott időn belül kezelhető.

Horváth, I. T.; Cséfalvay, E.; Mika, L. T.; Debreczeni, M. Sustainability Metrics for Biomass-Based Carbon Chemicals. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 2734–2740.



ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELÉS

Gyújtófolyadék	LP	FP	TOX	VP	EE ₄	THC	Σ
RONSONOL	9	7	8	6	9	n.a.	39
ZIPPO	7	10	4	10	10	n.a.	41
LANDMANN	5	4	n.a.	8	7	6	30
TERRACOTTA	n.a.	1	n.a.	7	6	7	21
GVL	1	2	2	1	1	4	11
EtOH	8	9	5	9	3	n.a.	34
GVL – EtOH	3	5	3	3	2	5	21
EL	2	3	7	2	5	2	21
EL – EtOH	4	6	6	4	4	3	27
N-BUTANOL	6	8	1	5	8	1*	29
legjobb: 1 pont, legrosszabb: 10 pont	legmagasabb a legjobb			legalacsonyabb a legjobb			



A KÖRNYEZETI ÉRTÉKELÉS KITERJESZTÉSE, ÖSSZEFOGLALÁS

- 90 V/V% GVL - 10 V% EtOH
- 90 V/V% EL - 10 V% EtOH elegyekre.
- Biomassza eredetű gyújtófolyadékok alkalmasak fosszilis eredetűek alternatívájaként.
- Magas lobbanáspont →
 - Biztonságtechnikailag kedvező (pl. tárolás)
 - Nagy illékonyágú etanollal keverendők a megfelelő gyújthatóság eléréséhez.
- Kis gőznyomás →
 - Biztonságtechnikailag kedvező (pl. tárolás)
 - Nagy illékonyágú etanollal keverendők a megfelelő gyújthatóság eléréséhez.
- Toxicitás szempontjából mindenképp előnyös az n-butanol vagy GVL alkalmazása.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Magyar Tudományos Akadémia, “Gyermekek Nevelő Kutatók számára”
ösztöndíj, 89/2/2022/KP.

OTKA, FK-143215

Köszönet illeti munkatársaimat:

Dr. Bereczky Ákos, Dr. Józsa Viktor, Dr. Kovács Viktória Barbara,

és korábbi hallgatóimat:

Aranyosi Anett, Csanádi József, Fejes Imre, Donkó Hajnalka

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!