



ОБНОВЉИВИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ (ОИЕ)

БИОМАСА

www.mas.bg.ac.rs

Проф. др Драгослава Стојиљковић
др Небојша Манић, ван. проф.
др Владимир Јовановић, доцент

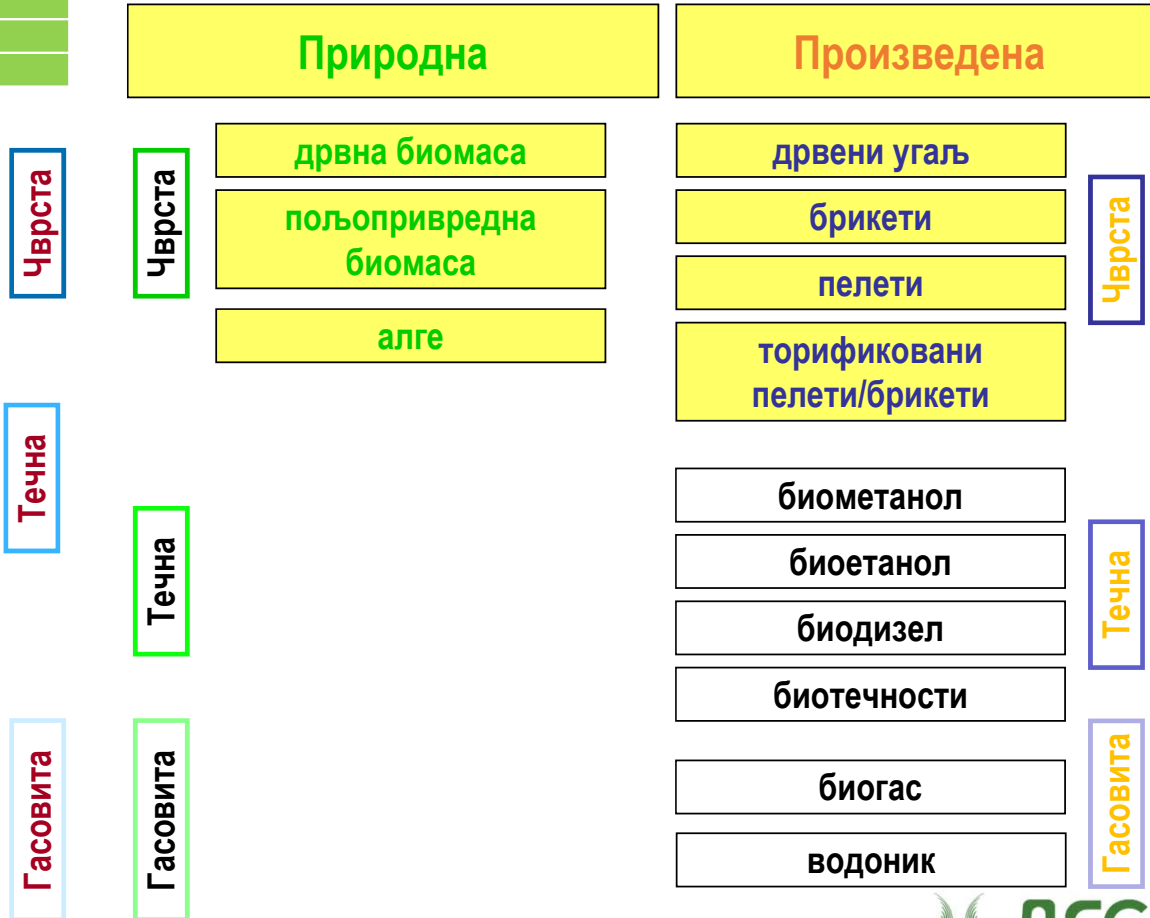


Горива

Обновљива горива

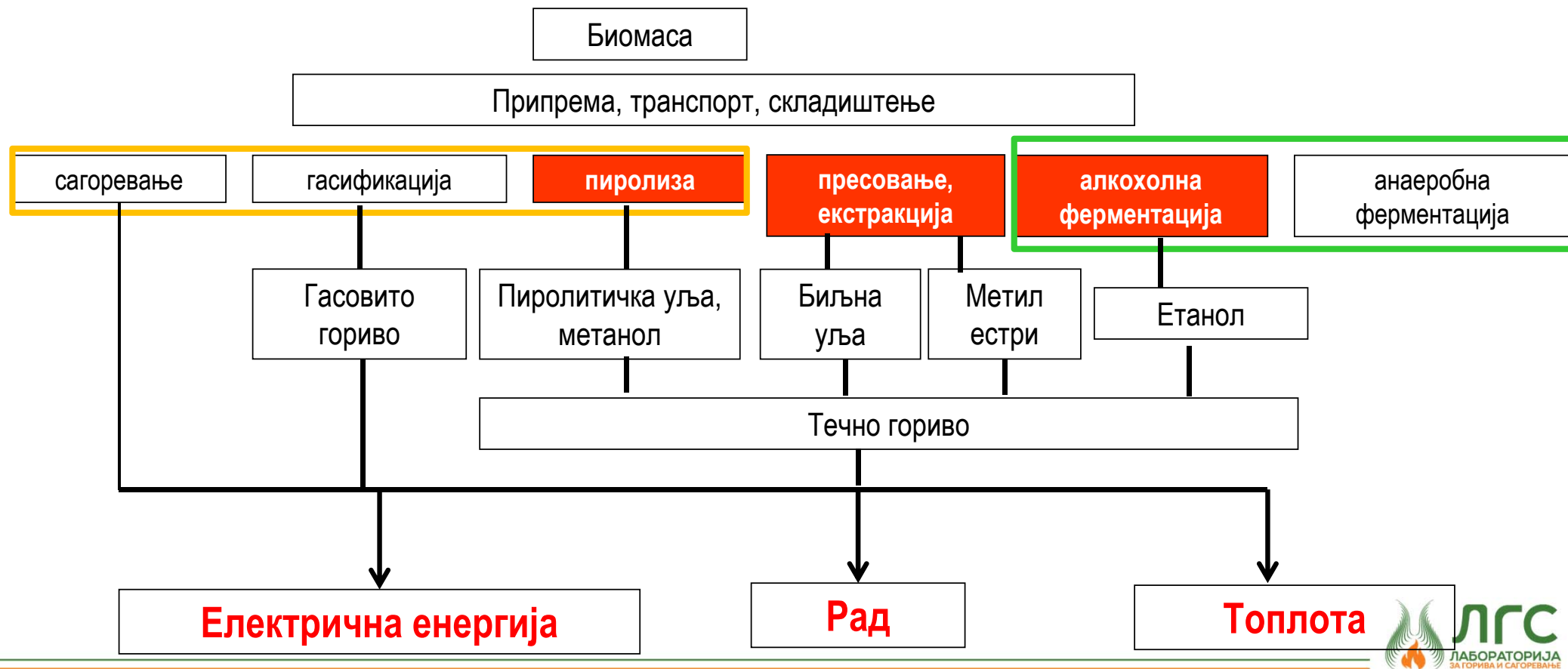


1 toe	41,87 GJ
1 toe	11.630 kWh
1 toe	11,63 MWh
1 toe	39.683.205,411 BTU
1 TPE (tonne petroluem equivalent)	45,217 GJ



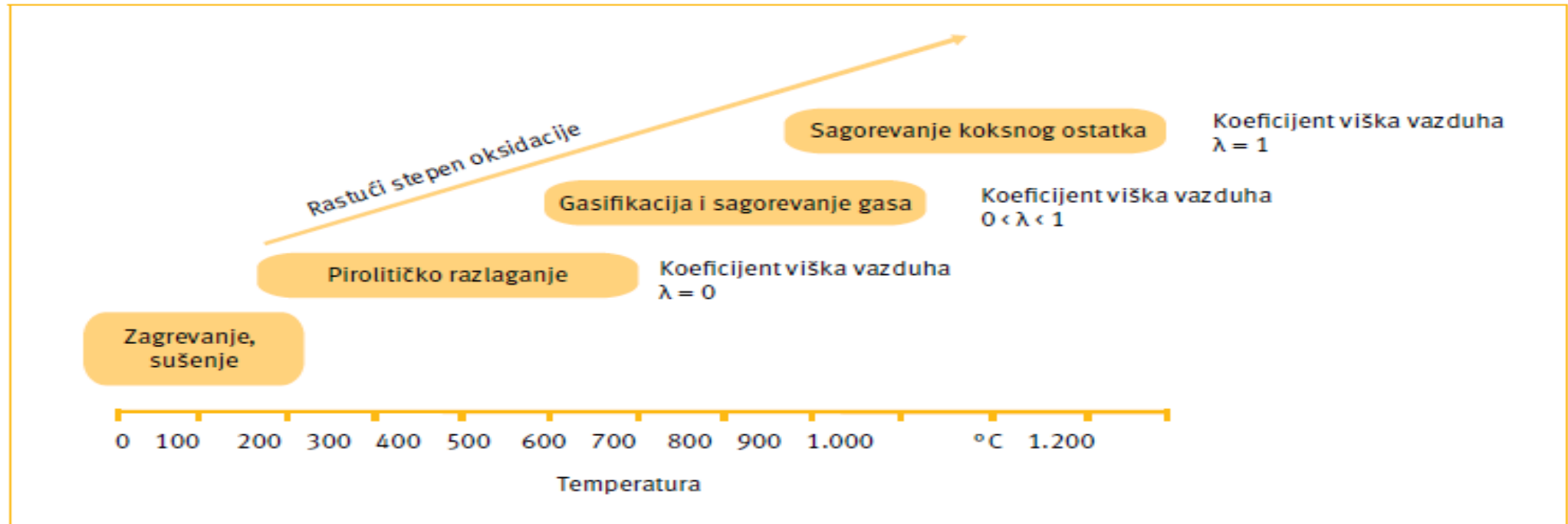


Конверзија биомасе



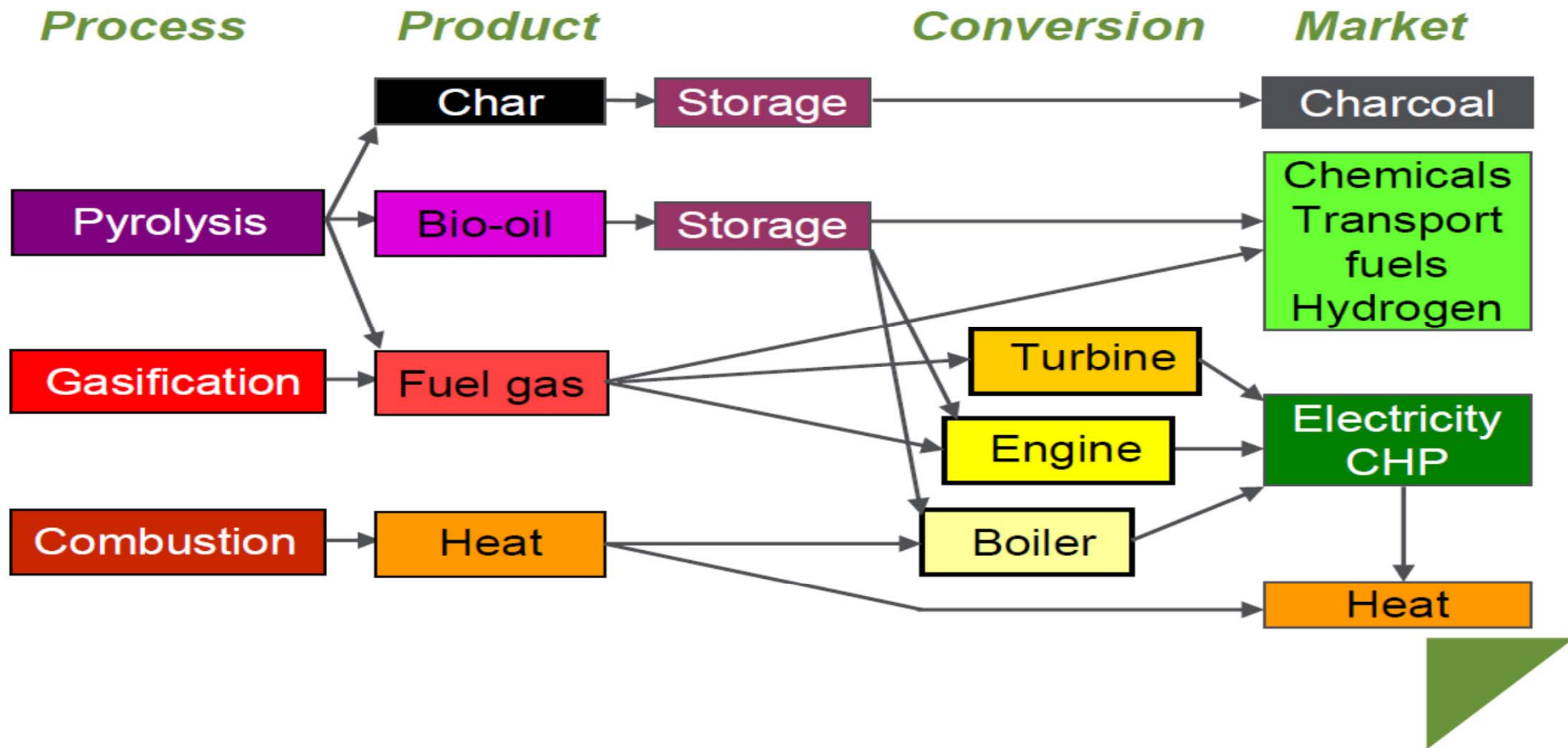


Конверзија биомасе





Thermal processes and products



What is pyrolysis?

- ▶ Heating in the complete absence of air or oxygen resulting in depolymerisation and decomposition of the constituents of biomass

Mode	Conditions	Wt %	Liquid	Char	Gas
Fast	~ 500°C, short hot vapour residence ~ 1 s		75%	12%	13%
Intermediate	~ 500°C, short hot vapour residence ~ 10-30 s		50%	20%	30%
Slow	~ 400°C, long vapour residence hrs → days		30%	35%	35%
Gasification	~ 800°C, long vapour residence times		5%	10%	85%



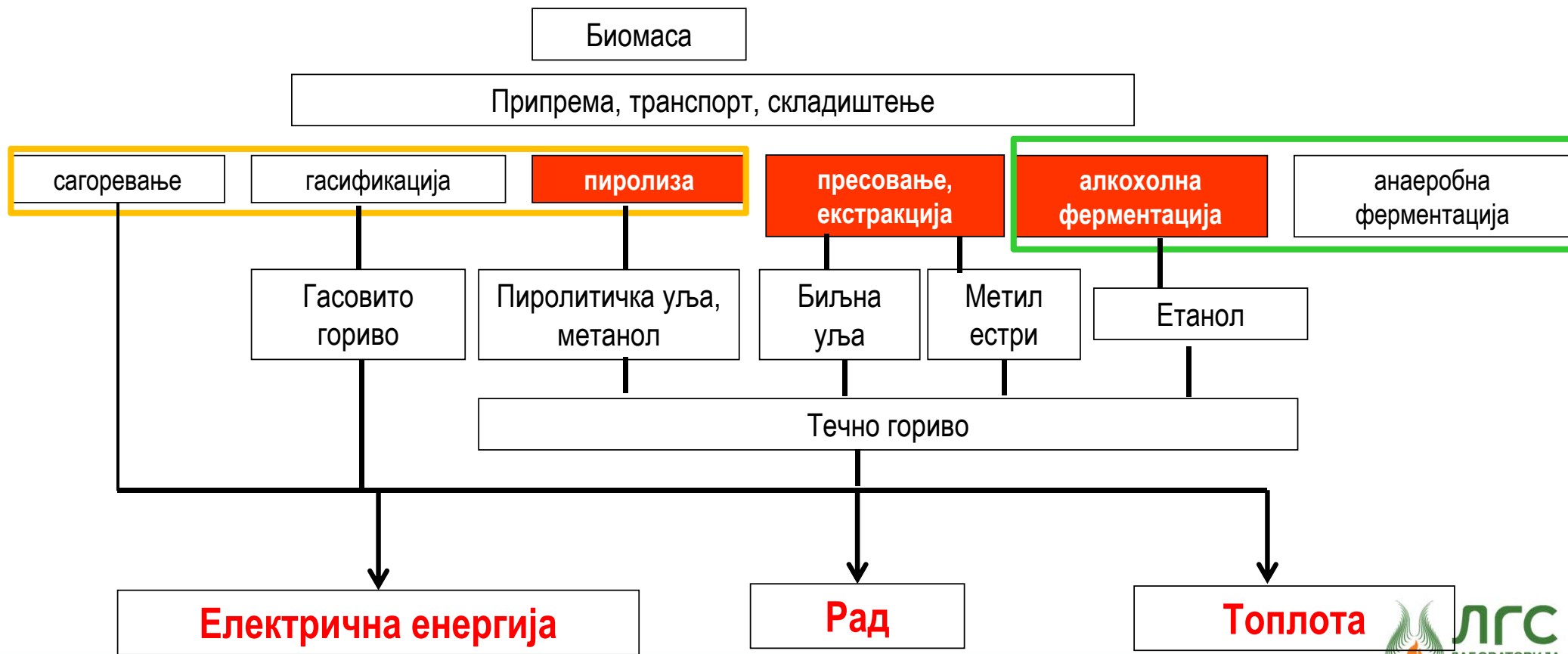


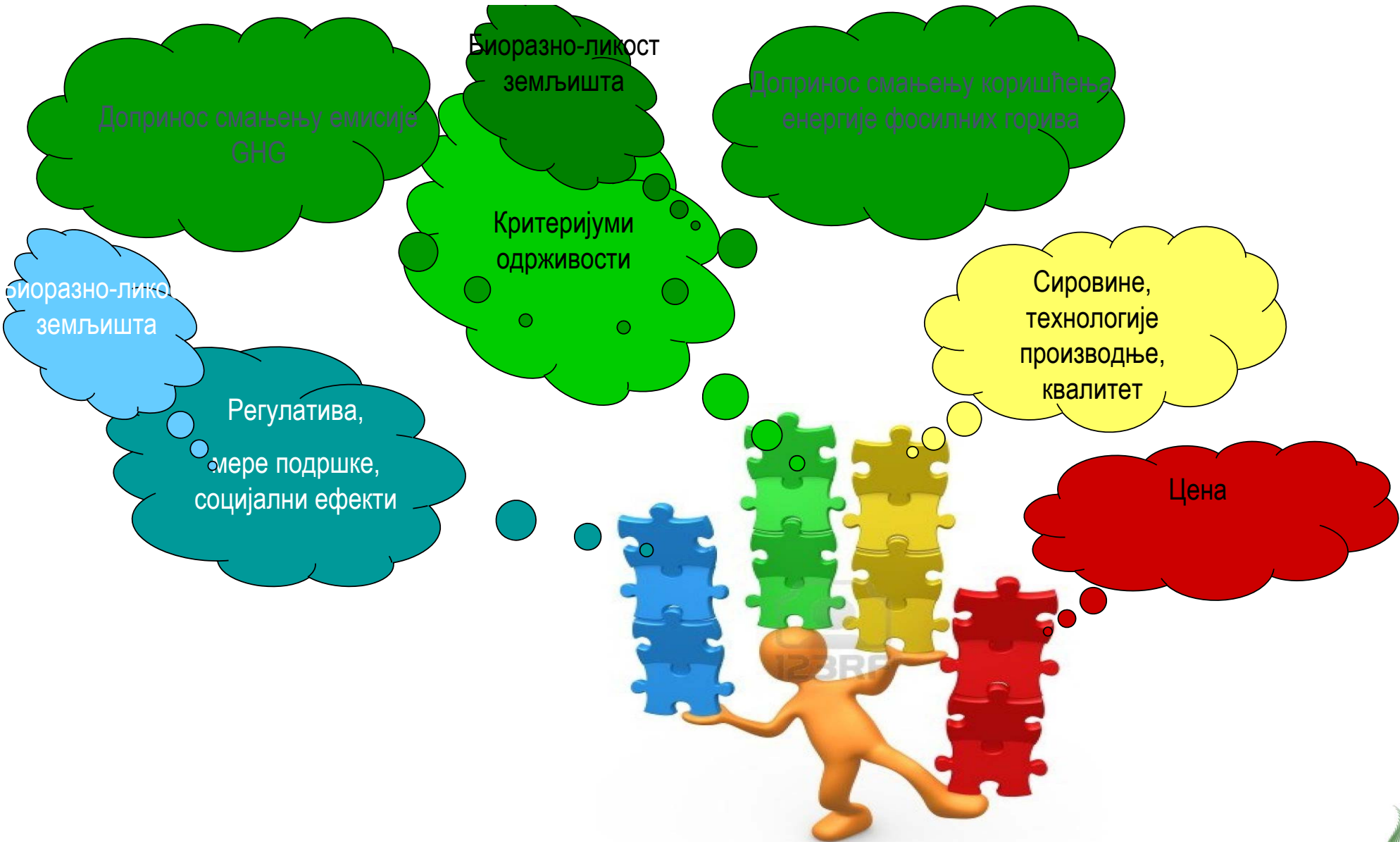
Историјат

- Ford, 1880. год.
 - Конструисао мотор који је користио само етанол као гориво за погон.
- Ford, 1908. год.
 - Конструисао мотор модел Т који је користио за погон и моторни бензин и етанол.
- Diesel, 1912. год.
 - Коришћење биљног уља у данашњем тренутку може се оценити безначајним. Међутим, током времена и овакви производи могу бити значајни као што су данас производи добијени прерадом нафте.



Конверзија биомасе







Дефиниције

- Биогорива
 - течна или гасовита горива за саобраћај, произведена из биомасе.
- Биотечност
 - течна горива за производњу електричне и топлотне енергије и енергије за грејање и хлађење, произведено из биомасе, осим за саобраћај.



Регулатива и биогорива у ЕУ

- 2003. год.: Директива 2003/30/ЕЗ - Директива о квалитету горива (Fuel Quality Directive – FQD)
 - дефинисала је циљеве о промоцији коришћења обновљивих горива пре свега у сектору саобраћаја.
- Захтеви за већим коришћењем биогорива у течном или гасовитом облику произведених од биомасе.
- Биогорива у ужем смислу
 - Етанол
 - Биодизел
 - Биогас
 - Биометанол
 - Биодиметилетар
 - био-ЕТБЕ и био-МТБЕ
 - Синтетичка биогорива (синтетички угљоводоници)
 - Биоводоник
 - Чиста биоуља која воде порекло искључиво од биљака.



Регулатива и биогорива у ЕУ

- 2009. год.: Директива 2009/28/EЗ - Директива о обновљивој енергији (Renewable Energy Directive – RED).
- Захтев који чланице ЕУ треба да испуне до 2020. године:
 - учешће од 20% енергије из ОИЕ и
 - обавезно учешће од 10% (у односу на садржај енергије) обновљиве енергије у сектору саобраћаја.

Напомена:

Важно је напоменути да само биогорива која су произведена у складу са **критеријумима одрживости** могу да се користе за испуњење постављених циљева јер се Директивом предлаже свеобухватна шема одрживости.



Биогорива

- **Биоетанол (C_2H_6O)**: етанол произведен из биомасе,
- **био-ЕТБЕ ($C_6H_{14}O$)**: етил-терцијарни-бутил-етар произведен од биоетанола,
- **Биометанол (CH_4O)**: метанол произведен из биомасе, за употребу као биогориво,
- **био-МТБЕ ($C_5H_{12}O$, $(CH_3)_3COCH_3$)**: метил-терцијарни-бутил-етар произведен од биометанола,
- **био-ДМЕ (C_2H_6O)**: диметилетар произведен из биомасе, за употребу као биогориво,



Биогорива

- **био-TAEE ($C_7H_{16}O$)**: терцијарни-амил-етил-етар произведен од биоетанола,
- **Биобутанол (C_4H_9OH)**: бутанол произведен из биомасе, за употребу као биогориво, биодизел: метил-естар масних киселина произведен из биљних или животињских уља, квалитета за дизел моторе, за употребу као биогориво,
- **Fischer-Tropsch дизел**: синтетички угљоводоници или смеше синтетичких угљоводоника, произведени из биомасе,
- **хидрогенизовано биљно уље**: биљно уље термохемијски обрађено са водоником,



Биогорива

- **чисто биљно уље**: уље произведено из уљаних биљака пресовањем, екстракцијом или сличним процесима, сирово или рафинисано, али хемијски непромењена, уколико испуњавају захтеве за тип мотора у коме се користе и одговарајуће захтеве о издувној емисији и
- **биогаз**: гасовито гориво, произведено из биомасе и/или биоразградиве фракције отпада, које се може пречистити до квалитета природног гаса, за употребу као биогориво или дрвни гас.



Подела биогорива

- **Основна подела** биогорива
 - биогорива као замена за моторни бензин
 - биогорива као замена за дизел гориво.
- **Друга подела**
 - према сировинама
 - према технологијама које се користе за производњу биогорива.



Поделе биогорива према 2. критеријуму

- **Биогорива 1. генерације**
 - Сировине:
 - Етанол
 - сировине на бази шећера и скроба
 - шећерна репа и шећерна трска,
 - житарице - кукуруз, пшеница.
 - Конвенционалне технологије



Поделе биогорива према 2. критеријуму

- **Биогорива 1. генерације**

- Сировине:

- Биодизел

- биљна уља, животињске масноће

- семена уљарица - сунцокрет, соја, уљана репица

- друге биљке које садрже знатну количина уља - плодови палме, јатрофа, кикирики и сл.

- Конвенционалне технологије



Биогорива 1. генерације

Врста	Сировина	Технологија
Биоетанол	шећерна репа, житарице	хидролиза и ферментација
Биоуље	уљана репица и др. уљане биљке	хладно цеђење и екстракција
Биодизел	уљана репица и др. уљане биљке	хладно цеђење, екстракција и трансестерификација
Биодизел	отпадна/јестива уља, животињске масноће	трансестерификација
Био-ЕТБЕ	биоетанол	хемијска синтеза



Сировине за добијање - биодизел

- уљана репица
- соја
- сунцокрет
- палма
- кокос
 - САД - сојино уље
 - Индонезија – палмино и кокосово уље
 - Европа - репичино и сунцокретово уље.



Биодизел

Земља	Сировина
ЕУ	репица
Норвешка	рибље уље
САД	соја, животињске масноће, коришћено јестиво уље
Канада	рибље уље, животињске масноће
Бразил/Аргентина	соја
Еквадор	палма
Азија	коришћено јестиво уље
Малезија/Индонезија	палма
Филипини	КОКОС
Аустралија	животињске масноће



Поделе биогорива према 2. критеријуму

- **Биогорива 2. генерације**

- Сировине

- различите врсте сировина које се не користе за исхрану
- отпадна биомаса, стабљике пшенице, кукуруза, дрво
- биомаса добијена из посебних енергетских засада.

- Технологије:

- хидрогенизована биљна уља (hydro treated vegetable oils – HVO) и
- биомаса у течност (biomass to liquid – BTL).



Биогорива 2. генерације

Врста	Сировина	Технологија
Биоетанол	лигноцелулозни материјал	савремени поступци хидролизе и ферментација
Синтетичка биогорива	лигноцелулозни материјал	гасификација и синтеза
Биодизел	биљна уља и животињске масноће	хидро-третмани
Биогас	гасификација	синтеза
Биоводоник	лигноцелулозни материјал	гасификација и синтеза или биолошки процеси



Поделе биогорива према 2. критеријуму

- **Биогорива 3. генерације (биогорива следећих генерација)**
 - Сировине: вишегодишње траве, брзо растуће дрвеће и алге.
 - Добијање биогорива 3. генерације захтева истраживања и у будућности са циљем да се освоји комерцијална производња.

Сировине,
технологије
производње,
квалитет

Сировинска основа за производњу биогорива

БИОДИЗЕЛ

1. ГЕНЕРАЦИЈА

- Уљана репица
- Сунцокрет
- Соја
- Уљани талози
- Коришћено јестиво уље (отпадно јестиво уље)

СЛЕДЕЋЕ ГЕНЕРАЦИЈЕ (3. ГЕНЕРАЦИЈА)

- Алге



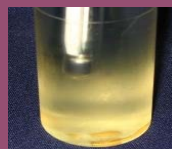
ЕТАНОЛ

1. ГЕНЕРАЦИЈА

- Шећерне сировине (меласа, шећерна репа)
- Скробне сировине (житарице, кромпир)

СЛЕДЕЋЕ ГЕНЕРАЦИЈЕ (2. ГЕНЕРАЦИЈА)

- Лигноцелулозне сировине (дрво, пољопривредни и шумски остаци, отпадни усеви)
- Отпадне сировине (стара хартија, отпадне воде)





Главне технологије за унапређење биомасе

Сировине,
технологије
производње,
квалитет

Биоетанол

Биогорива
типа дизел горива

Биометан

Остала горива
и адитиви

Водоник

	ОСНОВНА И ПРИМЕЊЕНА ИСТРАЖИВАЊА И РАЗВОЈ	ДЕМОНСТРАЦИОНА	РАНА КОМЕРЦИЈАЛНА	КОМЕРЦИЈАЛНА
Биоетанол		Лигноцелулозни етанол		Етанол из шећера и скробних усева
Биогорива типа дизел горива	Биодизел из микроалги	Синтетички дизел (из гасификације + FT ¹)	Дизел из обновљивих извора (хидрогенацијом)	Биодизел (трансестерификацијом)
Биометан		Гасификација + метанизација	Унапређење биогаза	
Остала горива и адитиви	Нова горива (нпр. фурани)	Биобутанол Горива добијена пиролизом	DME ² Метанол	
Водоник	Сви остали нови путеви	Гасификација са реформингом	Реформинг биогаза	

Течна горива Гасовита горива

¹Fischer-Tropsch; ²Dimethylether

Биогорива – технологије



Биогорива





Биометанол

- алкохол најједноставније структуре
- готово без мириса, боје и укуса
- користи се као растварач, екстракционо средство, сировина за органске синтезе или као гориво.



Биометанол

- производио се још од 1648. године сувом дестилацијом дрвета
- као гориво коришћен је на почетку XX века, када је производња бензина била скупља од производње метанола
- у току II светског рата масовно је коришћен у Немачкој као моторно гориво
- коришћен је као замена за бензин у више нафтних криза, посебно током седамдесетих година прошлог века.



Биометанол

- може да се користи као гориво директно или да се преведе у друге погодније облике (гориве ћелије)
- разрађена је и технологија дехидратације метанола из кога се могу добити сва остала угљоводонична горива, која се за сада добијају из фосилних горива
- технологија која највише обећава и у коју се улажу највећа средства на глобалном нивоу је примена метанола за добијање водоника (за директну примену као гориво или у горивим ћелијама).



Биометанол

- Сировине

- Угаљ
- Природни гас

метанол

биометанол

- Биомаса (посебно је интересантна производња из црног луга насталог у производњи целулозе и папира)



Био-МТБЕ

- производи се реакцијом биометанола (метанола) са изобутиленом на повишеним температурама и у присуству катализатора.



Биоетанол

- може се произвести хемијском синтезом или ферментацијом
- од укупне производње етанола преко 60 % се производи ферментацијом и представља биоетанол
- етанола се користи
 - у индустрији као сировина или растварач
 - за производњу алкохолних пића
 - као гориво.



Биоетанол

- примена етанола као горива је почела са развојем аутомобилске индустрије
- касније, етанол је потиснут јефтинијим горивима на бази нафте



Биоетанол

- због појаве нафтне кризе, крајем седамдесетих година, Бразил, а затим и Америка донели су националне програме производње етанола као горива.
- У складу са тим, у Америци се уводи коришћење смеша са додатим мањим процентом етанола гориву, док Бразилски програм (*ProAlcool*) промовише коришћење смеша са већом количином етанола.



Биоетанол

- Производња у 2004. години износила је 14 билиона литара
- Бразил је водећа земља у примени биоетанола (примењује се више од 25 година)
- САД је на другом месту у свету по производњи и потрошњи етанола као горива.

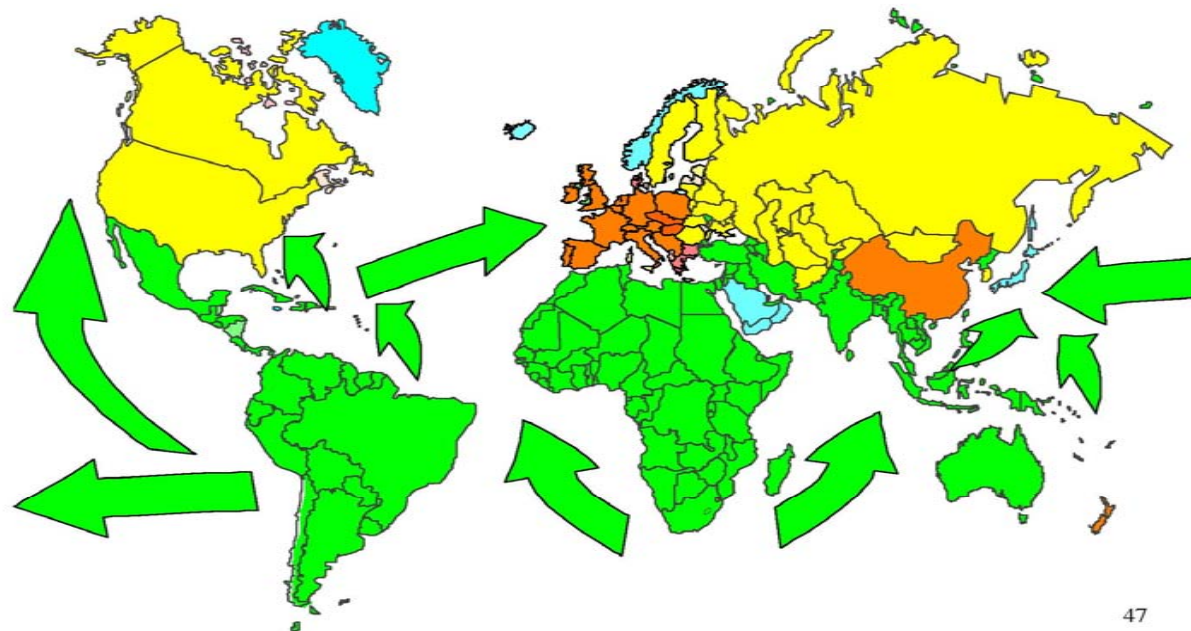


Биоетанол

- Осатале земље које производе и користе биоетнол као гориво
 - Аустралија, Канада, Кина, Колумбија
 - Домониканска Република, Француска, Немачка, Индија
 - Пољска, Јужна Африка, Шпанија
 - Шведска, Тајланд

Биоетанол - очекивања

World Trade in Fuel Ethanol in the Future



47



Биоетанол

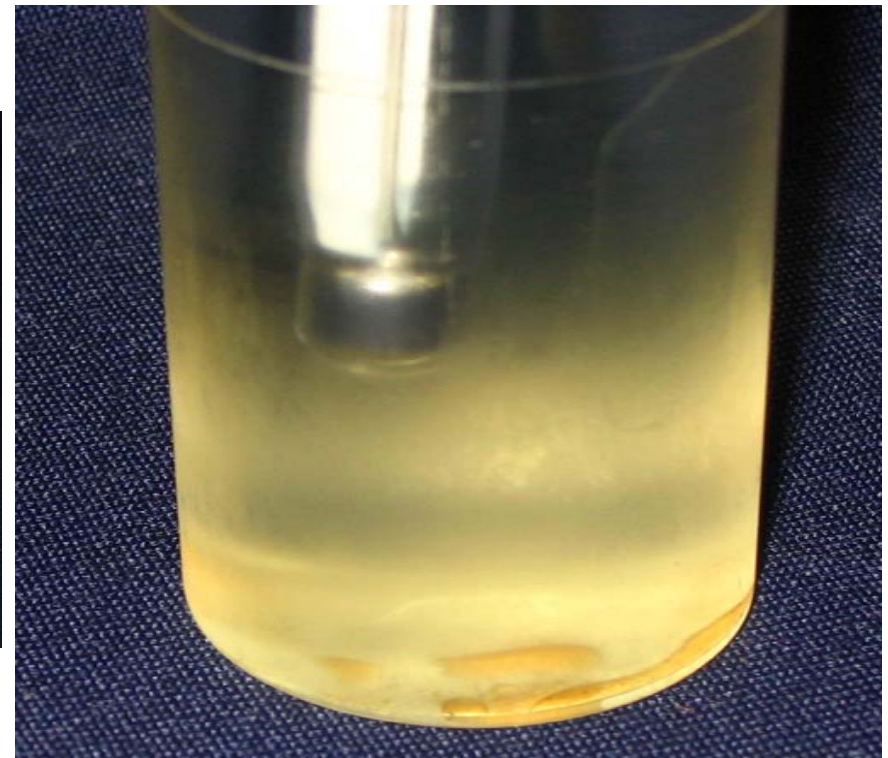
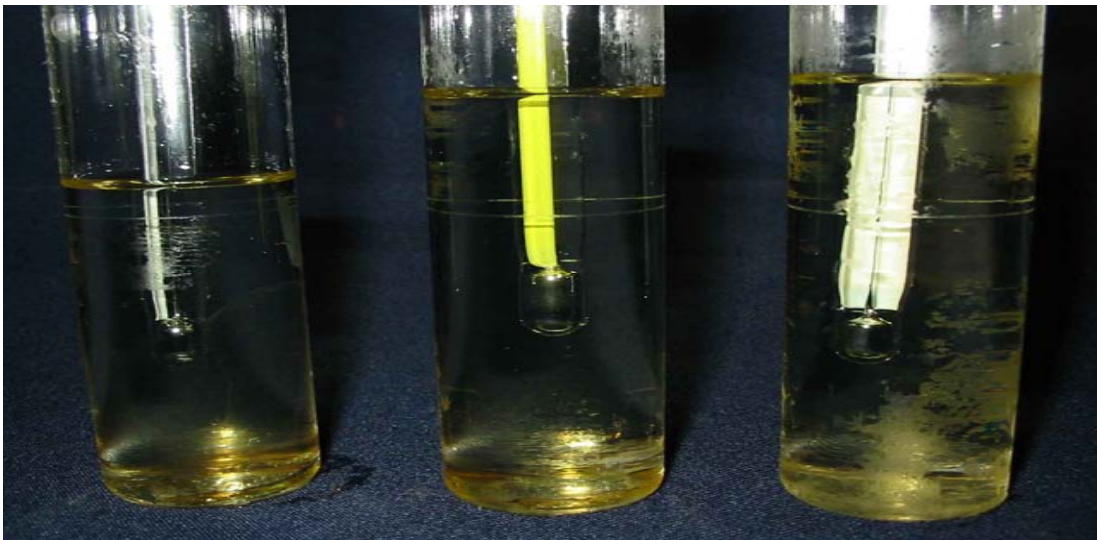
- Производња
 - ферментација (95%)
 - шећерна репа и шећерна трска
 - сировине богате скробом – кукуруз, пшеница, јечам, раж, кромпир
 - лигноцелулозне сировине
 - синтетички (5%)
 - угаљ
 - етилен
 - необновљиви извори.



Биоетанол

- Состав
 - неанхидровани
 - **85-95 % v/v етанола**
 - анхидрован
 - **мин. 99,5 % v/v етанола**

Резултати испитивања - појава раслојавања -





Резултати испитивања

Мешавина	БМБ95 + 1%ЕА	БМБ95 + 3%ЕА + 1%ТБА	БМБ95 + 5%ЕА + 1%ТБА
Температура замућења (°C)	-	-12	-2
Температура раслојавања (°C)	< -20	-26	-26



Технолошки аспекти примене биогорива у моторима СУС

- **Предности етанола:**

- велика испарљивост,
- релативно висока топлотна моћ по јединици масе или запремине,
- не садржи токсичне компоненте,
- релативно лак за манипулацију, складиштење и дистрибуцију,
- не захтева битније измене на мотору и возилу,
- релативно висока брзина сагоревања,
- добра отпорност на детонацију,
- омогућује потпуније сагоревање због присуства кисеоника у гориву,
- производи мању емисију CO и несагорелих HC.

Технолошки аспекти примене биогорива у моторима СУС



- **Недостаци етанола:**

- виша производна цена,
- ограничене количине,
- кородивност,
- осетљивост на присуство влаге,
- проблем раслојавања у мешавинама са горивима нафтног порекла.



Био-ЕТБЕ

- ЕТБЕ се производи из биоетанола и изобутилена (производ из рафинације сирове нафте)
- садржај обновљивљивих извора у био-ЕТБЕ-у је 37 %
- производња ЕТБЕ је релативно једноставна - смеша етанола и изобутилена се преводи у ЕТБЕ катализованом реакцијом, а затим се из реакционе смеше ЕТБЕ одваја фракционом дестилацијом.



Технолошки аспекти примене биогорива у моторима СУС

- **Предности бутанола:**

- физичко-хемијске карактеристике бутанола веома сличне бензину,
- висок октански број (преко 100),
- садржај бутанола у бензину до 20 % v/v не захтева модификације на мотору,
- бутанол и његове мешавине се могу користити у постојећој инфраструктури снабдевања,
- нижа емисија CO и HC,
- нетоксичан и лако биоразградив,
- није кородиван.

- **Недостаци бутанола:**

- релативно висока температура паљења,
- цена (виша од етанола).

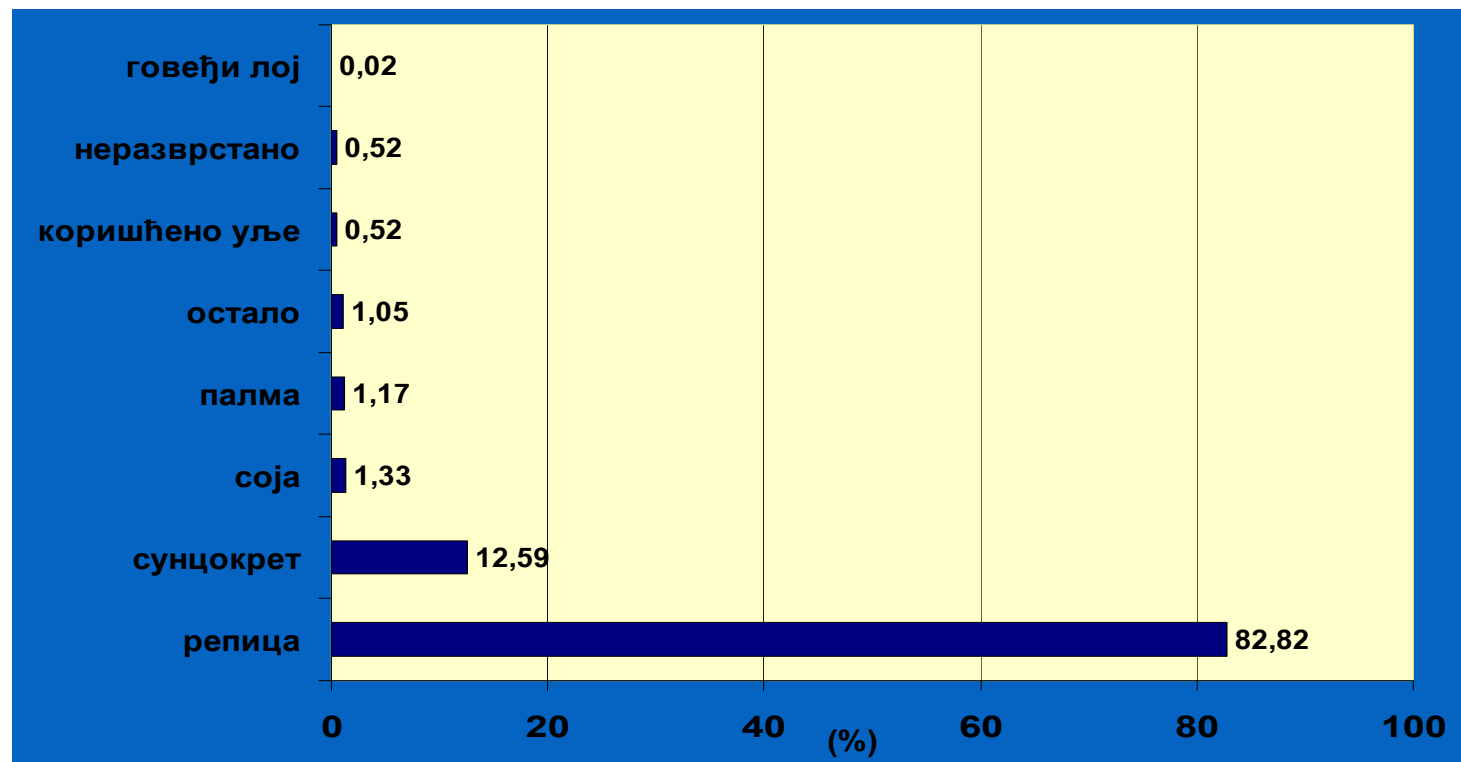


Биодизел - дефиниција

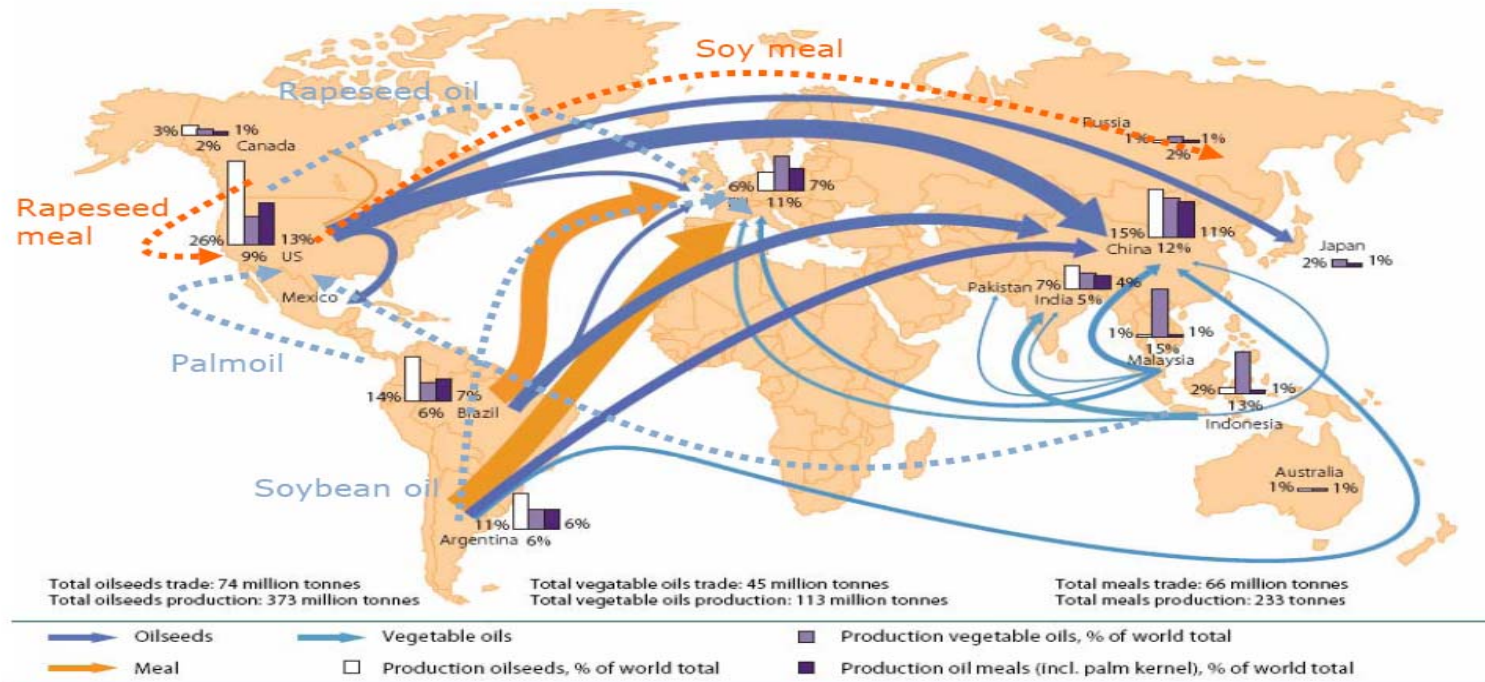
- гориво које је састављено од метил естара масних киселина (Fatty-Acid-methyl-Ester) биљних (животињских) уља.
- САД: моно-алкил естри масних киселина добијених трансестерификацијом пољопривредних масноћа алкохолима, као што су метанол или етанол.



Производња биодизела - сировине



Биодизела - трговина



Source: Rabobank analysis based on Oil World and FAPRI, 2006

Технолошки аспекти примене биогорива у моторима СУС



- **Предности биодизела:**

- виши цетански број,
- одсуство сумпора,
- присуство кисеоника (око 11%),
- побољшање мазивости горива,
- смањење емисија чврстих честица, CO, SO₂, биоразградљивост и др.

Технолошки аспекти примене биогорива у моторима СУС



- **Недостаци биодизела:**

- перформансе мотора (снаге, економичност и емисија),
- манипулација и складиштење,
- талози у мотору,
- нискотемпературске карактеристике биодизела,
- компатибилност са моторним уљем,
- век мотора,
- компатибилност са материјалима,
- мирис.

Стандарди квалитета за биогорива

➤ SRPS EN 228 – Горива за моторна возила – Безоловни бензин – Захтеви и методе испитивања (EN 228 – Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods)



➤ SRPS EN 15376 – Етанол као компонента која се намешава у бензин – Захтеви и методе испитивања (Automotive fuels – Ethanol as a blending component for petrol – Requirements and test methods)

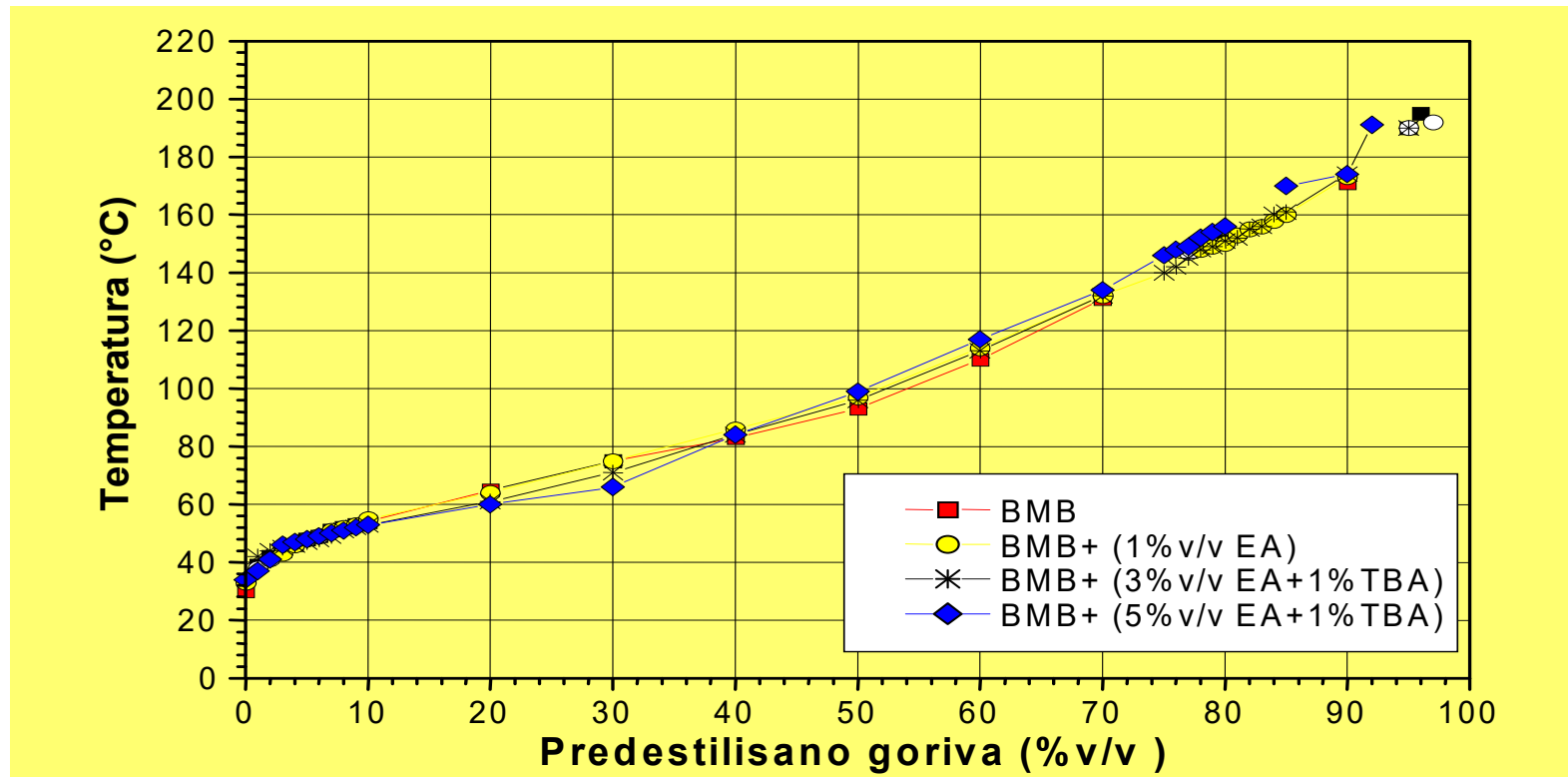
SRPS EN 228:2010 – Горива за моторна возила – Безоловни бензин – Захтеви и методе испитивања

Директива 2009/28/ЕЗ

највише, % (V/V)

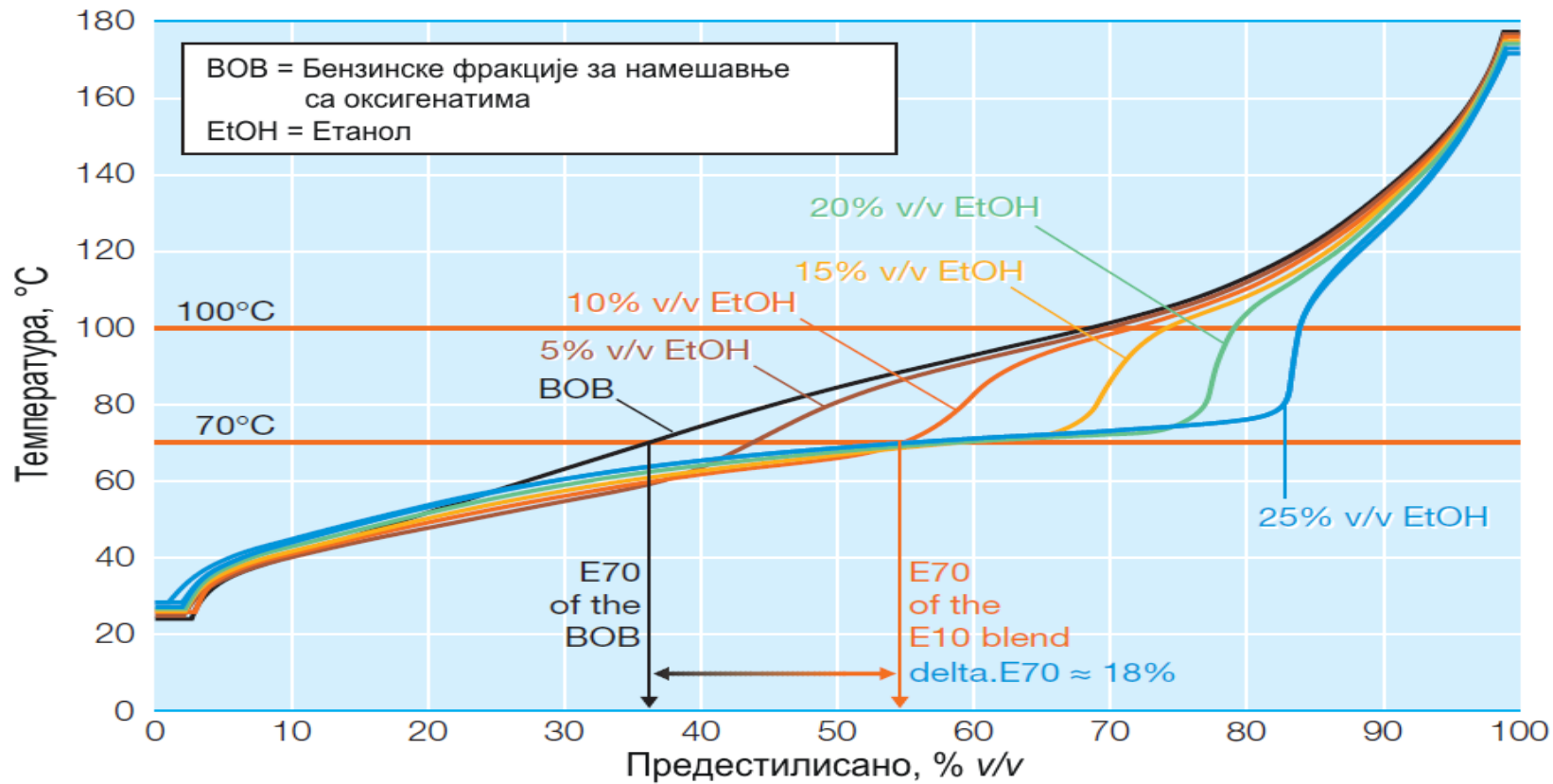
➤ Садржај кисеоника	2,7	3,7
➤ Садржај оксигената		
▪ Метанол	3,0	3,0
▪ Етанол	5,0	10,0
▪ Изопропил-алкохол	10,0	12,0
▪ Изобутил-алкохол	10,0	15,0
▪ Терцбутил-алкохол	7,0	15,0
▪ Етри (5 или више С-атома)	15,0	22,0
▪ Други оксигенати	10,0	15,0

Резултати испитивања - крива дестилације -

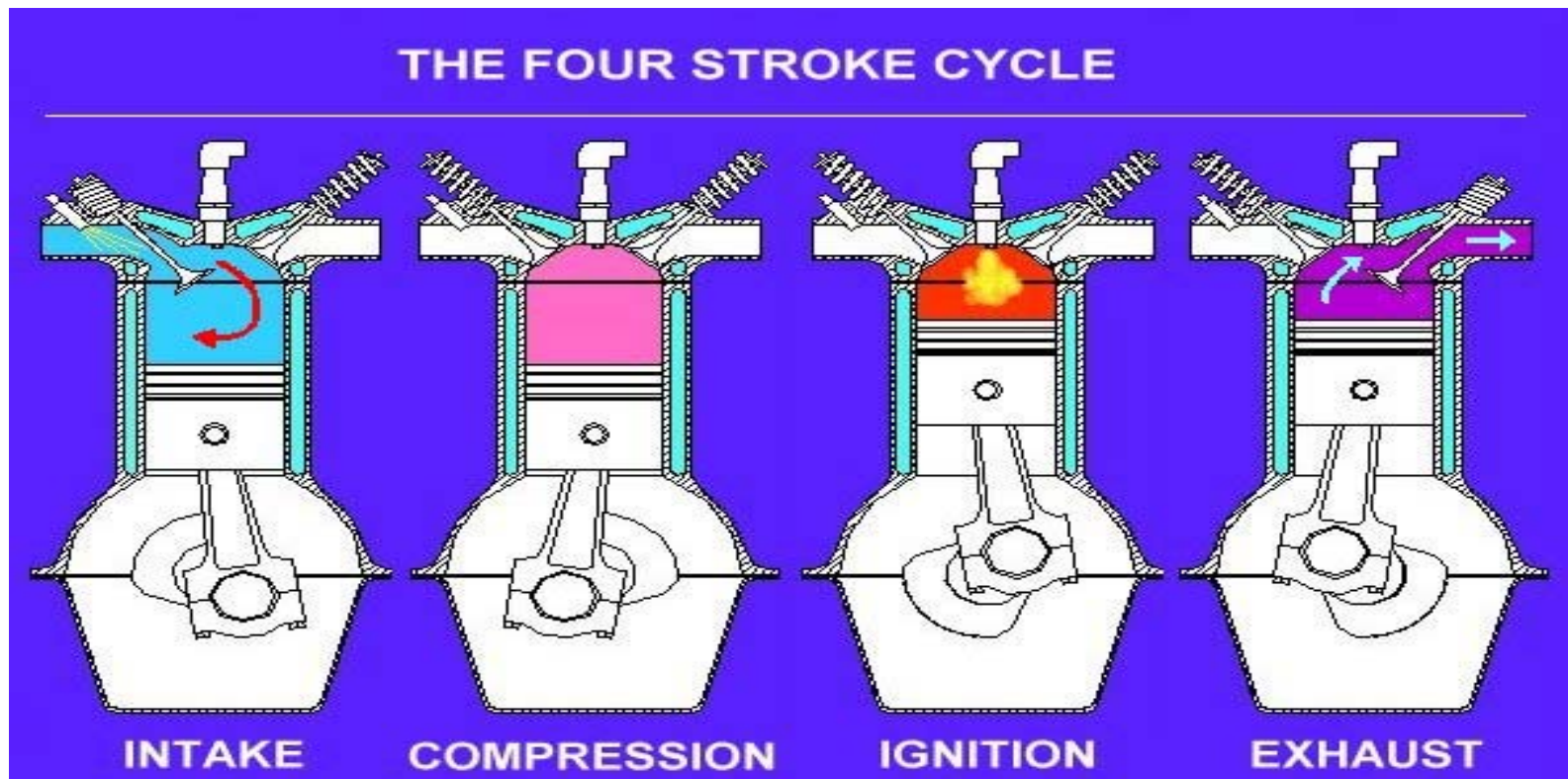




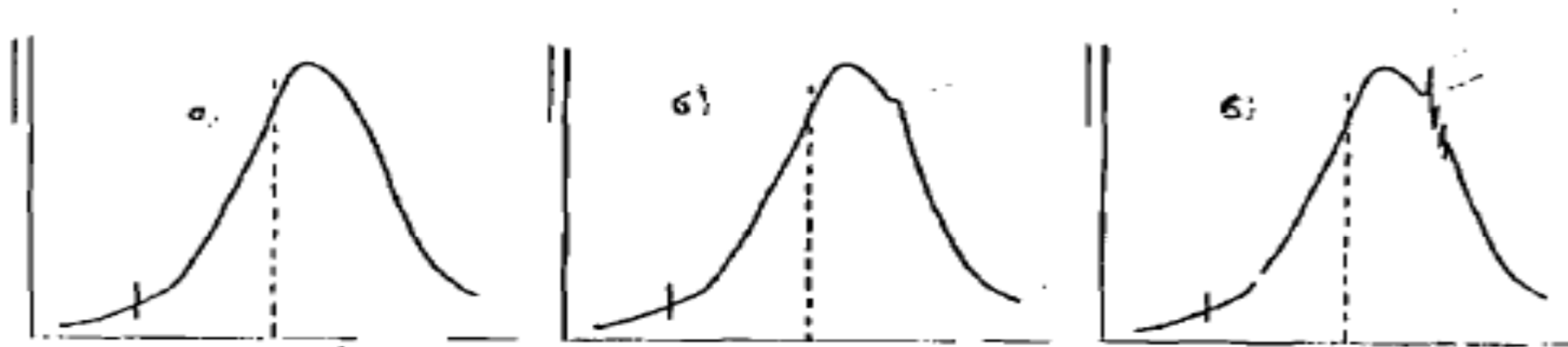
Резултати испитивања - крива дестилације -



Сагоревање у ото мотору



Сагоревање у ото мотору



Слика 5.28: Снимљени индикаторски дијаграми нормалног (а), и дејонацијског (б, в) сагоревања у мотору



ИОБ - МОБ

ИОБ
600 min⁻¹

>

МОБ
900 min⁻¹

услови градске вожње
услови мањег топлотног оптерећења

услови вожње на отвореном путу
услови већег топлотног оптерећења



Садашње и будуће мешавине

- Будућност биомешавина на тржишту ЕУ ће зависити од сложених међуодноса између тржишних сила и законских оквира које буду постављале земље чланице да би испуниле њихове обавезе према Директиви о обновљивим изворима – RED и било које друге, садашње или касније европске директиве које се односе на сектор горива за транспорт.
- Без икаквих ограничења намешавање се већ обавља:
 - са 7 % v/v биодизела,
 - са 5 % v/v етанола.
- У припреми су за увођење на тржиште мешавине:
 - са до 30 % v/v биодизела,
 - са до 10 % v/v етанола,
 - са до 85 % v/v етанола.



Садржај естара

- Садржај метилестара масних киселина (МЕМК) је мера чистоће МЕМК.
- МЕМК настали реакцијом масноћа и уља са метанолом се разликују у зависности од дужине ланаца и броја двогубих веза. Састав МЕМК зависи од врсте полазне сировине.
- Стандард за биодизел захтева минимални садржај естара од 96,5 %m/m са циљем да се дозволи употреба само потпуно трансестерификованог производа и да се спречи намешавање са другим производима.



Тачка паљења

- Тачка паљења биодизела је веома важна јер указује и на квалитет пречишћавања од метанола који се користи у процесу производње.
- Захтев стандарда EN 14214:2005 за тачку паљења је био најмање 120 °C.
- Захтев стандарда EN 14214:2009 за тачку паљења је био најмање 101 °C.



Јодни број

- Јодни број представља меру садржаја незасићених масних киселина у биодизелу.
- Јодни број се мења у зависности од врсте сировине која је коришћена за производњу биодизела.
- Уља са јодним бројем већим од 120 и мањим од 150 се класификују као полу-сува. Ако је јодни број већи од 150, уља се класификују као сува. Оваква класификација уља се користи због њихове тенденције ка полимеризацији и очвршћавању при излагању ваздуху.



Карактеристике – цетански број

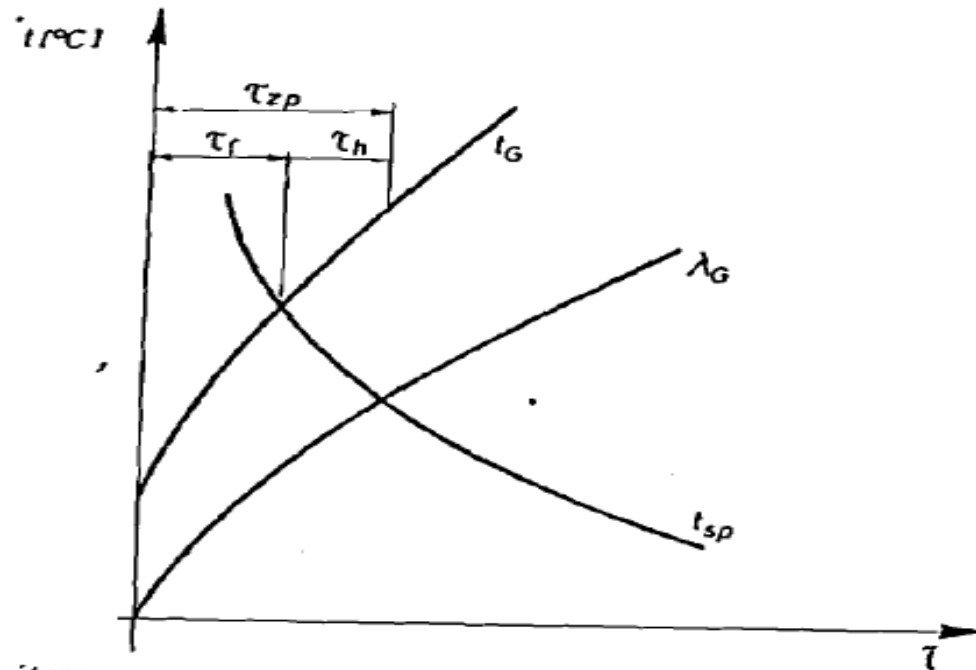
- биодизела од репичиног уља: ЦБ = 56-60
- биодизела од сојиног уља: само је нешто виши од уобичајеног за дизел горива
- повећање цетанског броја – адитивирање (додавање оксигената и нитрата)



Горива за дизел моторе

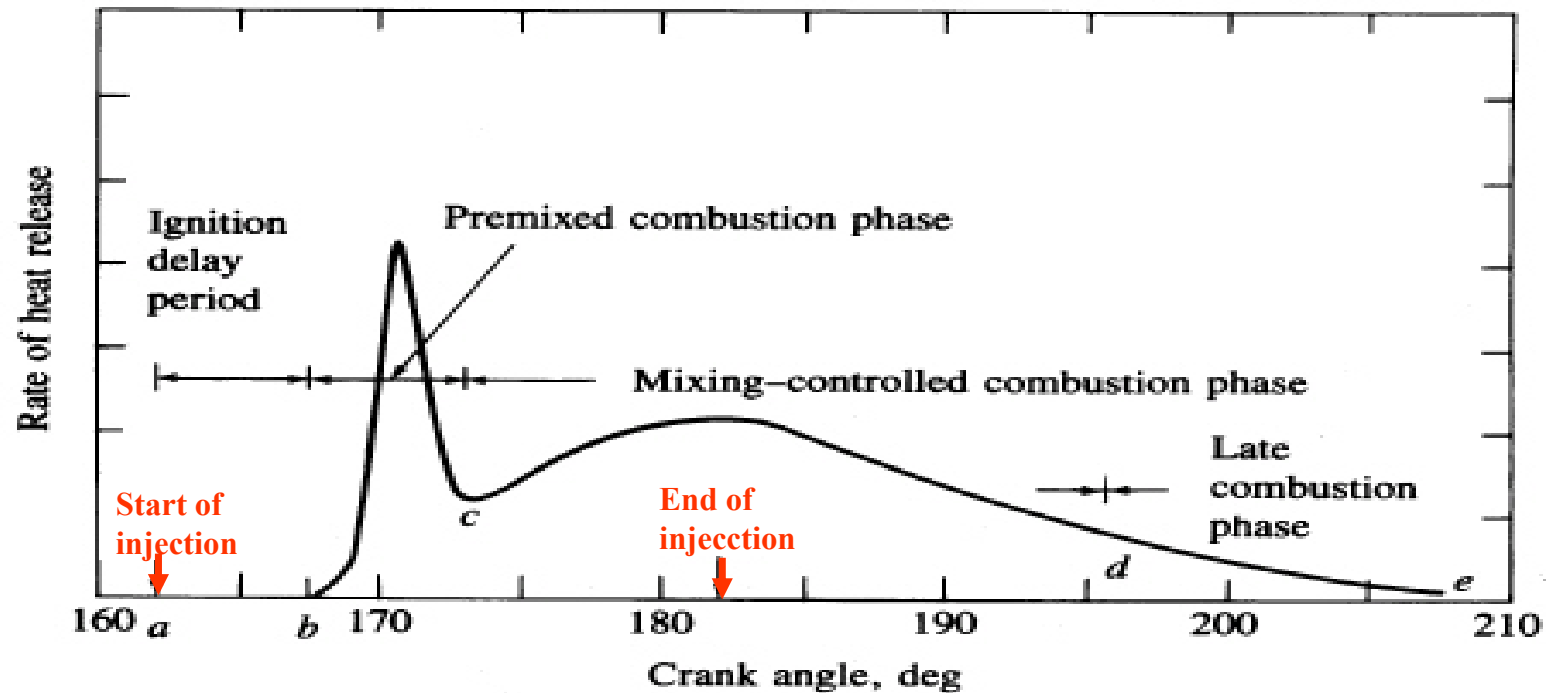
- Фазе сагоревања
 - Распршивање горива
 - Самопаљење горива
- Распршивање горива
 - Образовање млаза горива, као резултат истицања кроз бризгачку под притиском
 - Поремећај млаза услед трења са околним ваздухом и стварање великог броја капи
 - Испаравање.

Горива за дизел моторе



Слика 5.44: Зависности промене температуре горива (t_g), температуре самопалења (t_{sp}) и коефицијента вишка горива (λ_g) током времена: τ_f - физички период закашњења палења, τ_h - хемички период закашњења палења, τ_{zp} - период закашњења палења [27]

Горива за дизел моторе





Дефиниције



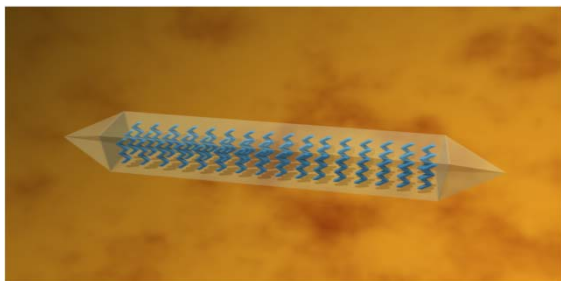
- **Температура филтрабилности** је највиша температура при хлађењу горива при којој у лабораторијским условима испитивани узорак дизел горива не пролази кроз прописани филтер (прописане вредности: највише $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ за зимску градацију дизел горива, односно $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$ за летњу).
- **Температура паљења** је најнижа температура при загревању горива при којој паре горива у смеши са ваздухом, при приношењу пламена, се пале и тренутно сагоре.

Дизел горива

дејство адитива на температура филтрабилности

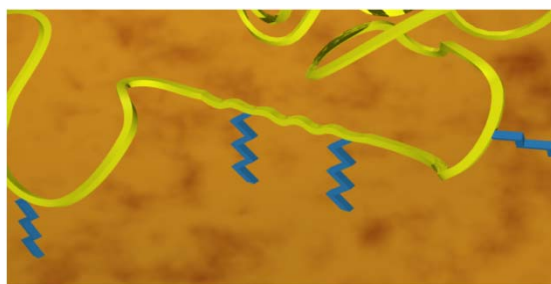
Temperature Cooling

Wax Crystal Growth



Wax Crystal Association
Hinders Low Temp Flow

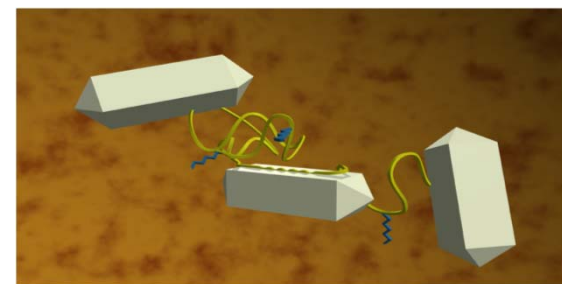
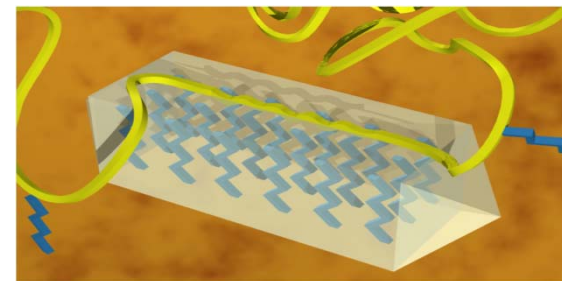
+



Polymeric additive
(eg PAMA)

=

Controlled Growth



Dramatic Improvement of
Low Temp Performance

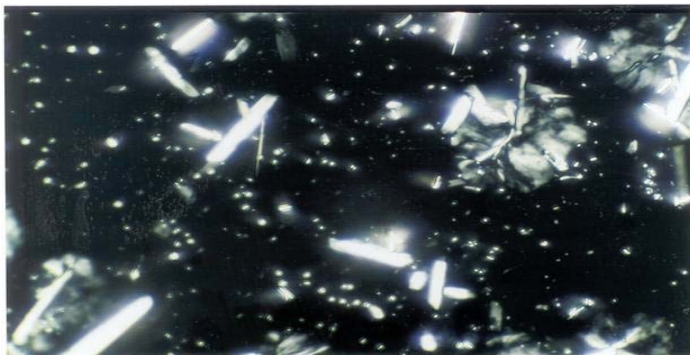


Дизел горива

дејство адитива на температуру филтрабилности

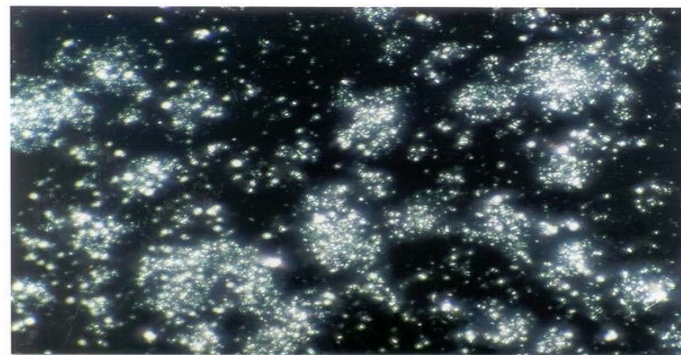


Without
PAMA



non-treated - crystals $>50\mu\text{m}$

With
PAMA



0.5% VISCOPLEX[®] 10-305
crystallites $<5\mu\text{m}$

Cloud Point



Cloud Point

CFPP

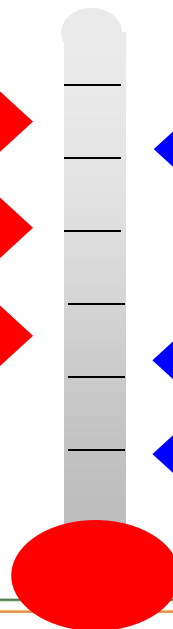


CFPP

Pour Point



Pour Point





Карактеристике – нискотемпературске

- при хлађењу постаје гушћи и нема издвајања чврсте фазе
- утицај садржаја метилестара палмитинске и стеаринске киселине
- температура филтрабилности за метил естар репичиног уља: око $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$
- температура филтрабилности за метил естар од соје: око $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
- проблеми на температурама околине од око $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- решавање проблема
 - конструктивне мере (коришћење грејача блока, филтера за гориво и резервоара)
 - додавање адитива за ниске температуре
 - мешање са дизел горивом



Цетански број

- **Цетански број** је бројно једнак процентуалном учешћу **цетана** ($C_{16}H_{34}$) у смеши са **α -метилнафталином** ($C_{11}H_{10}$) која је еквивалентна по упаљивости са испитиваним горивом у прописаним условима испитивања.

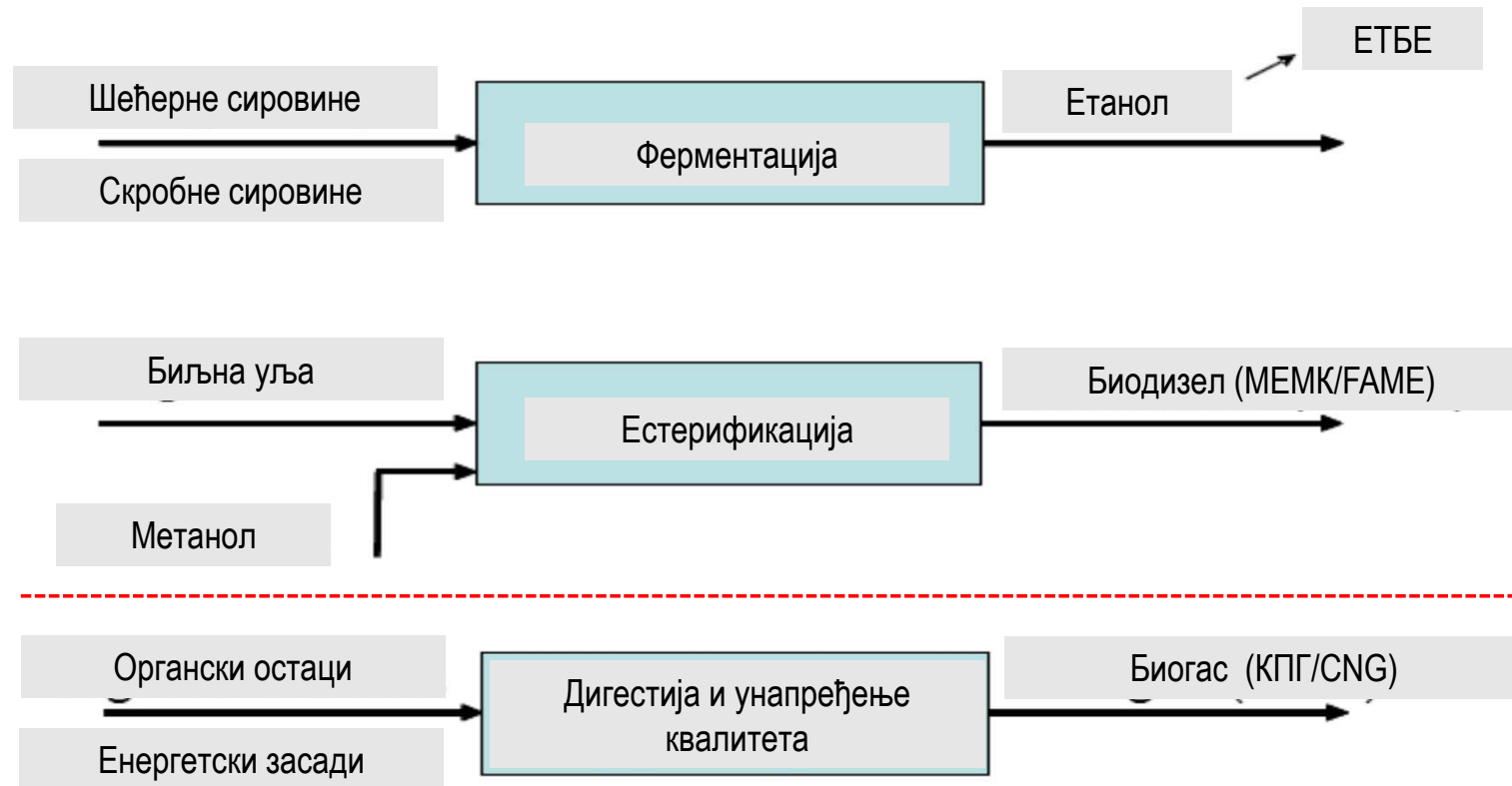


Карактеристике – садржај воде и температура паљење

- садржај воде - биодизел је хигроскопан
- температура паљења изнад 160 °C
- температура паљења опада на 35 ° C при садржају метанола (из производног процеса) у концентрацији од око 0,5 %
- температура паљења опада на 25 ° C при садржају метанола у концентрацији од 1 %



Постојеће технологије производње биогорива





Етанол

- Сировине:
 - скробне и шећерне сировине - житарице (кукуруз, пшеница, раж, јечам, тритикале, сирак), шећерна репа, шећерна трска, топинамбур, кромпир и касава
 - Лигноцелулозниесировине: дрвна и биљна биомаса, пољопривредни и комунални чврсти отпад

•



Производња етанола 1. и 2. генерације

- Претходна обрада супстрата (припрема сировине)
- Ферментација супстрата
- Издвајање производа (дестилација, ректификација, пречишћавање и обезводњавање).



Производња етанола 1. и 2. генерације

1. Претходна обрада

Скроб
Шећери

Амилазе

2. Ферментација

Глукоза

Квасац

3. Издвајање производа

Етанол

Лигноцелулозна
биомаса

Целулазе

Хексозе (C₆):
Глукоза
Галактоза
Маноза

Пентозе (C₅):
Ксилоза
Арабиноза

Бактерије

Етанол



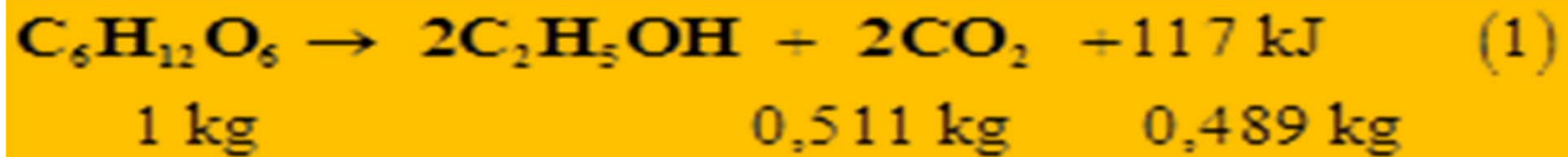
Обрада супстрата

- скробне компоненте из биомасе преводе се у ферментабилне шећере
- хидролиза помоћу ензима или киселина
- ферментабилни шећери - шећери које микроорганизми могу ферментисати до етанола
- моносахариди са шест или пет угљеникових јединица



Алкохолна ферментација

- Биохемијска трансформација угљених хидрата (моносахарида) у етанол и угљен диоксид
- анаеробни услови
- ослобађање одређене количине енергије коју је потребно одводити из система





Алкохолна ферментација

- Изводи се најчешће уз помоћ квасца, на температурама од 30 °C
- Реакција се одвија у специјално конструисаним судовима – ферменторима

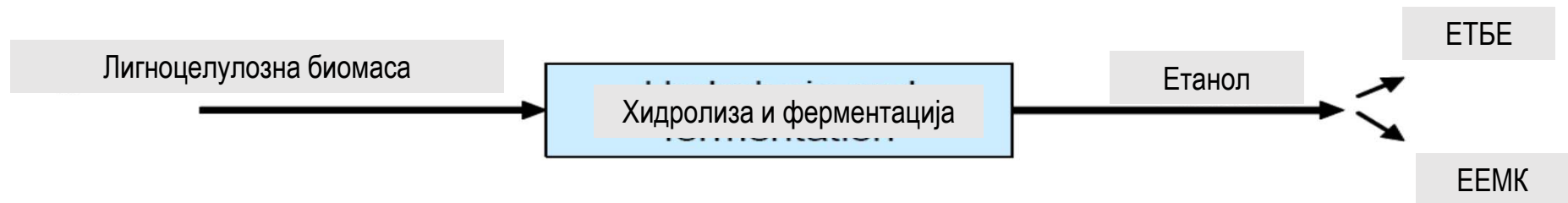


Издајање производа

- Неанхидровани етанол - 85-95%v/v етанола, намењен је за погон мотора који користе чист етанол
- анхидрован етанол - за намешавање са бензином и има минимално 99,5% чистоћу
- дехидратација етанола је енергетски најзахтевнији корак у производњи



Производња биогорива 2. генерације





Етанол 2. генерације

- Производња етанола из лигноцелулозних сировина састоји се од четири фазе:
 - Предтретман
 - Хидролиза
 - Ферментација
 - Раздвајање и пречишћавање етанола



Предтретман

- Због комплексне структуре лигноцелулозних сировина, претходна припрема сировине је од изузетног значаја.
- Предтретман побољшава разградњу сировине, врши уклањање лигнина, доводи до делимичне или потпуне хидролизе хемицелулозе.

Споредни производи у производњи етанола 1. генерације



- споредни производи у производњи етанола из угљенохидратних сировина:
 - џибра
 - угљен диоксид.

Споредни производи у производњи етанола 2. генерације



- споредни производи који се добијају у производњи етанола из лигноцелулозне биомасе:
 - ксилитол - заслађивач (замена шећера за дијабетичаре)
 - 2,3-бутандиол - хемијска сировина као прекурсор за синтетичке полимере
 - калцијум магнезијум ацетат – одлеђивање путева
 - фурфурал - сировина за синтезу других значајних хемикалија
 - SCP (микробна биомаса) – исхрана животиња
 - лигнин – адитив гориву.



ЕТБЕ

- производи из биоетанола и изобутилена (производ из рафинације сирове нафте)
- садржај биоетанола у био-ЕТБЕ-у је нормално 47 %
- производња је релативно једноставна
- смеша етанола и изобутилена се преводи у ЕТБЕ катализованом реакцијом, а затим се из реакционе смеше ЕТБЕ одваја фракционом дестилацијом



Бутанол

- Већа топлотна моћ и мања испарљивост у односу на етанол
- Токсичан
- у односу на етанол 1. генерације има мањи утицај на сектор производње хране
- може бити конкурентан нафти при цени нафте од 80 USD по барелу

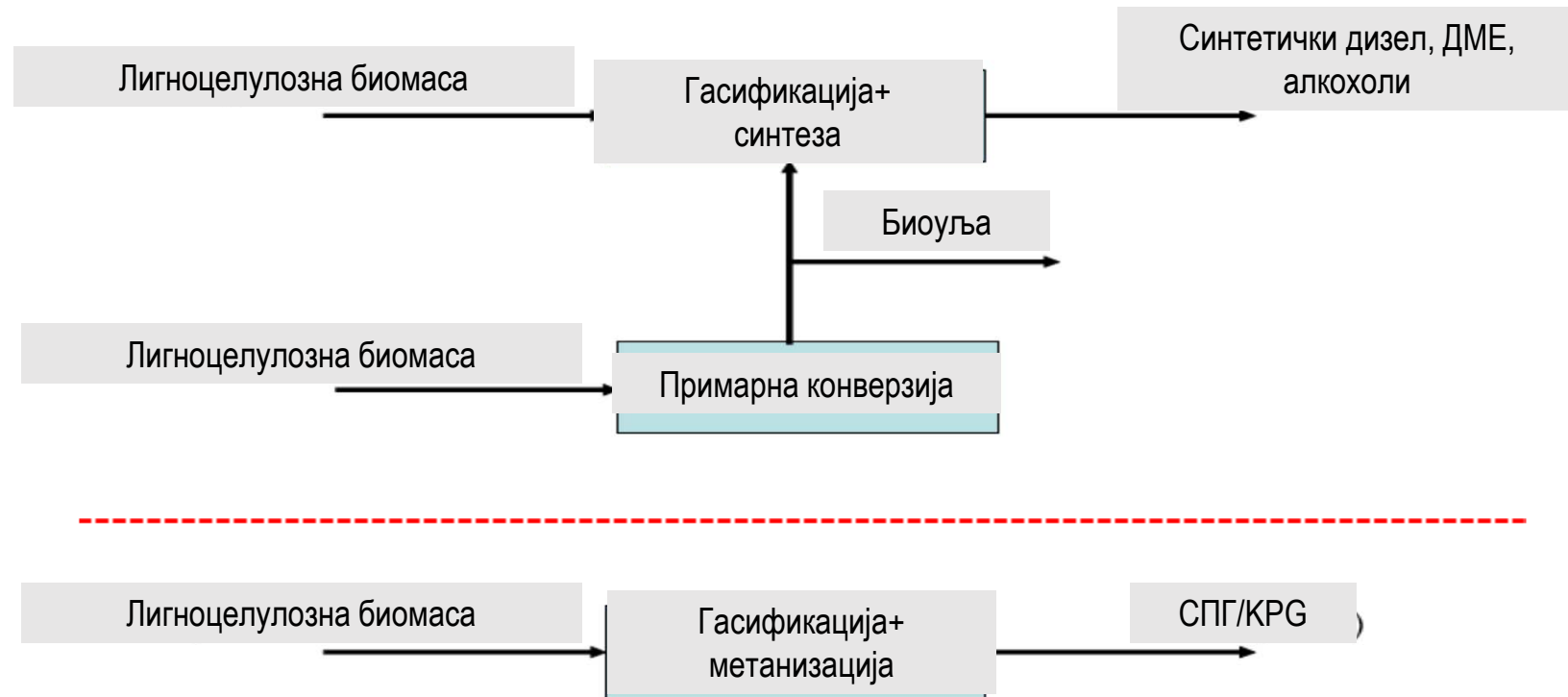


Бутанол

- производња биобутанола:
 - ферментација шећера, скроба и друге биомасе (лигноцелулозне) и
 - пиролиза и реформулација биомасе
- Нема комерцијалних поступака (од 1 до 6 година потребно за комерцијализацију)



Производња биогорива 2. генерације





Производња биогорива 2. генерације

- Термохемијски процеси конверзије
 - Прва фаза у процесу - гасификација биомасе коришћењем високих температура до синтетског гаса
 - Синтетски гас може трансформисати у различите врсте течних или гасовитих горива, тзв. "синтезна горива"
 - био-сингас
 - BTL или BTL -дизел (BTL – скраћеница од енгл. biomass to liquid, често се само назива течно биогориво).





HTU DIZEL – HydroThermal Upgrading (HTU)

- производња биогорива из извора као што је мокра биомаса животињског порека
- на температури од 300 - 350 °C и високом притиску биомаса се претвара у органску течност која садржи мешавину угљоводоника.
- после процеса каталитичке хидродеоксигенације (ХДО) може се произвести течно биогориво, слично фосилним горивима.



FISCHER – TROPSCH DIZEL

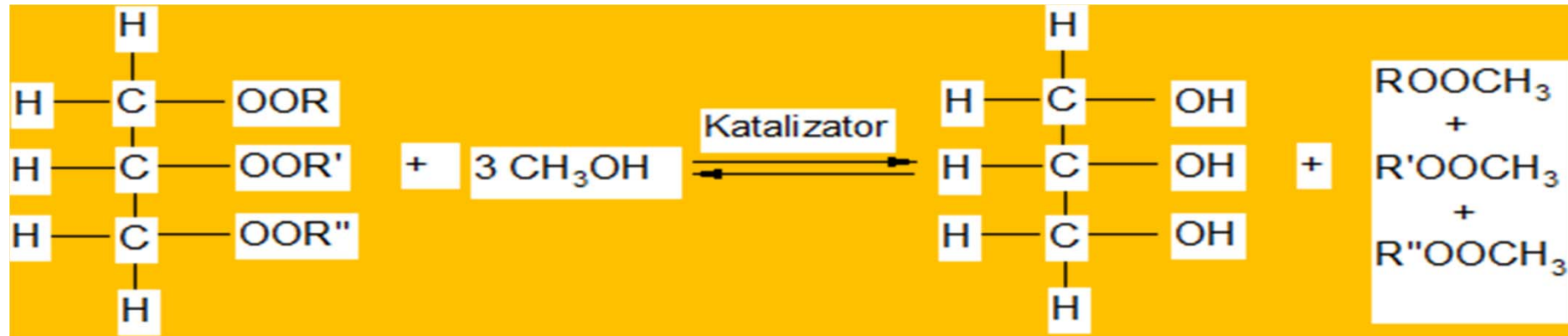
- процес је каталитичка хемијска реакција приликом које се **угљен моноксид и водоник претварају у течне угљоводонике**.
- Као катализатори се користе гвожђе или кобалт.
- Основни циљ овог процеса је продукција синтетичке замене за нафту, првенствено од угља или природног гаса.



Производња биодизела - фазе

- производња уља –добивање сировог уља
 - пресовање и екстракцијом
- производња метилестра
 - мешање уља са метанолом уз додавање натријум или калијум хидроксида као катализатора (процес се врши из више корака) и издвајања глицерина у таложницима
- прерада остатака
 - неутрализација, издвајање воде и одвајање метанола.

Производња биодизела



триглицерид

метанол

глицерин

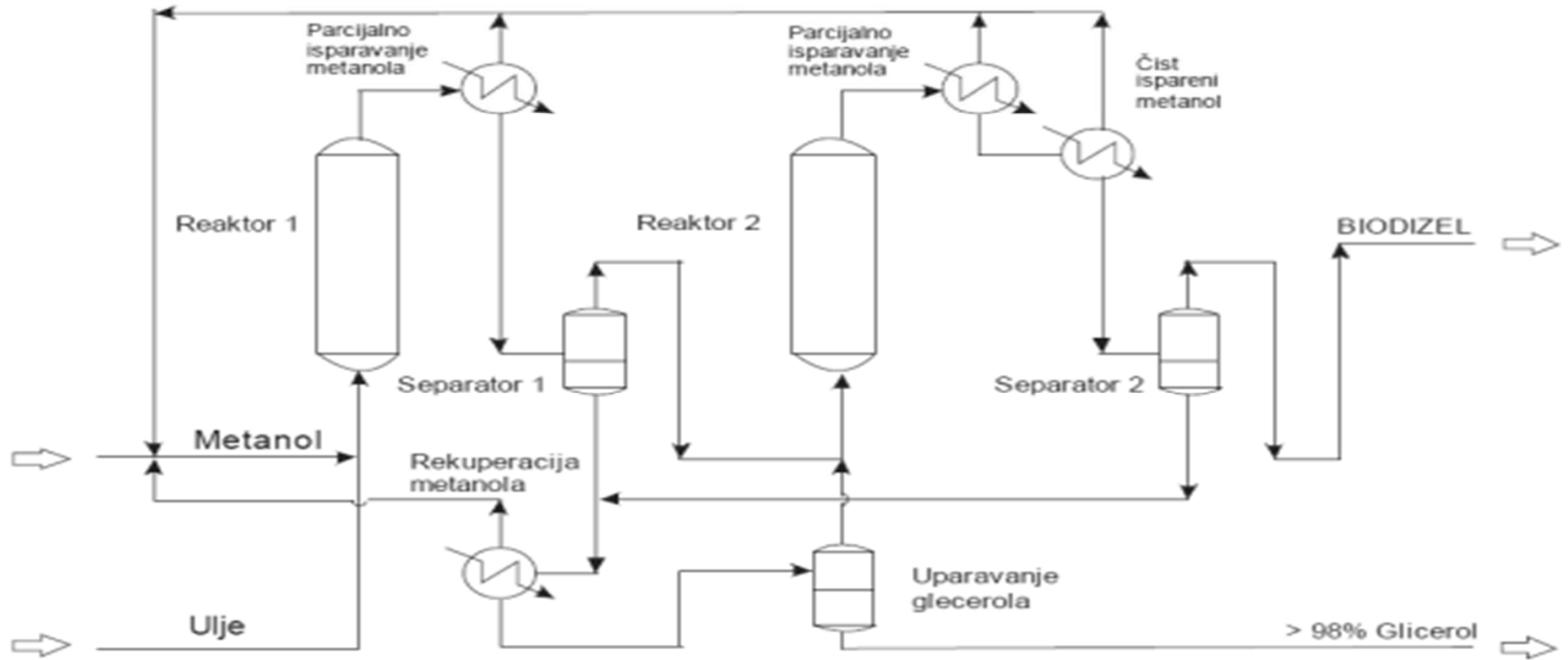
метил естри
масних киселина
(БИОДИЗЕЛ)

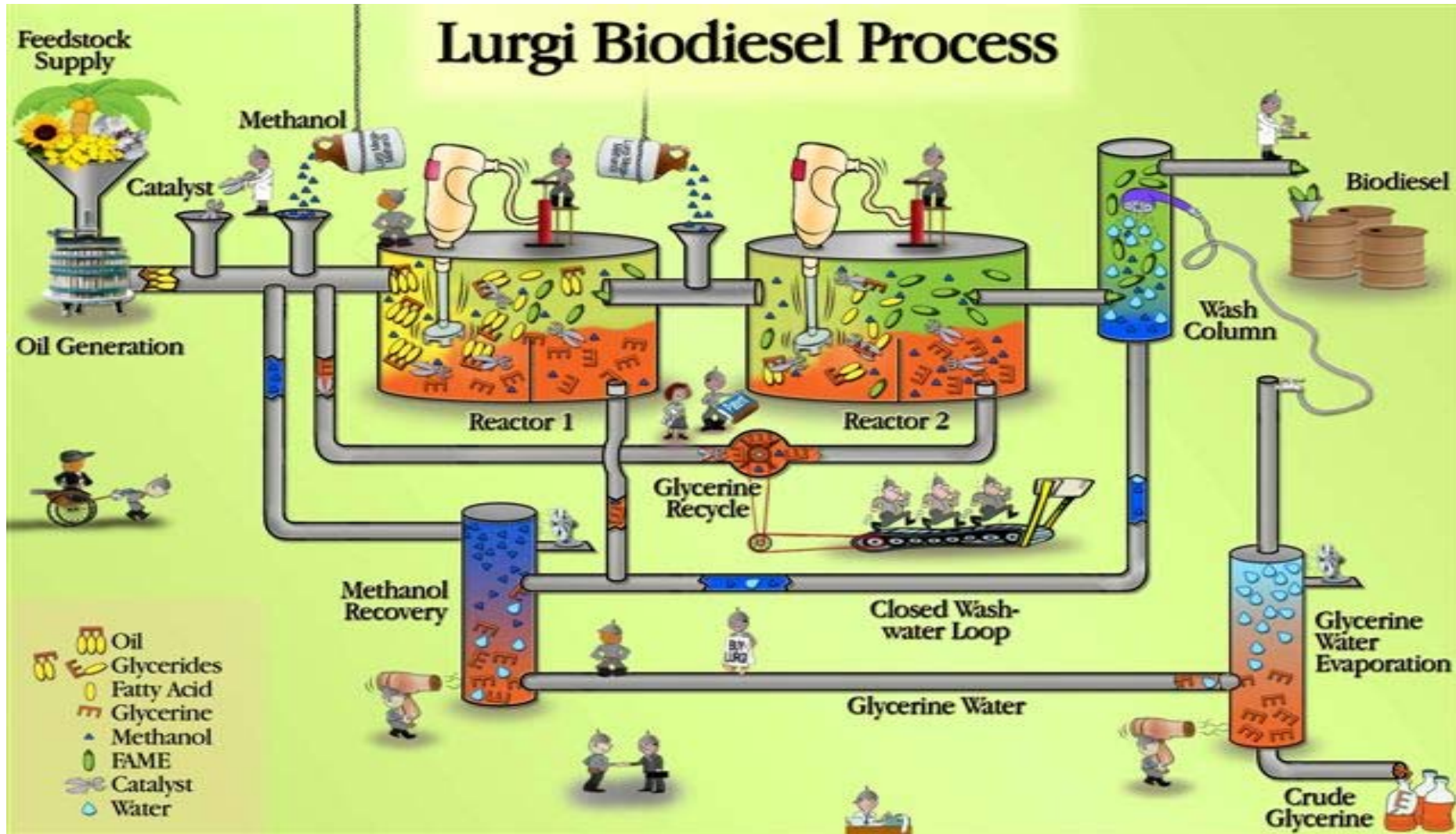


Производња биодизела

- Трансестерификација уља алкохолима може да се врши:
 - у присуству катализатора (хемијски или базни) – катализоване процеси
 - без катализатора – некатализоване процеси.
- Технолошки процеси могу бити:
 - шаржни
 - континуални
 - некаталитички – у развоју.









Споредни производи

- уљана сачма и уљане погаче - важан извор протеина за исхрану домаћих животиња
- глицерол 10% од улазне количине уља, може се користити у различите сврхе
- ђубриво - 15-20 kg/t биодизела.



Споредни производи

- континуалним поступком, од 1000 kg семена уљане репице добија се:
 - око 1000 kg биодизела,
 - 128 kg сировог глицерола,
 - око 93 kg глицерола за употребу у фармацеутској индустрији и
 - око 5 kg техничког глицерола.



Хидрогенизована биљна уља

- Каталитичка хидрогенизација и крековање уља није нов процес
- ако се као сировине користе јестиве масти и уља, овако добијен производ је биогориво 1. генерације
- Овим процесом се триглицериди хидрогенизацијом водоником (који настаје као споредни производ у рафинеријама нафте) преводе у смешу течних угљоводоника која се може користити као високо квалитетно гориво.

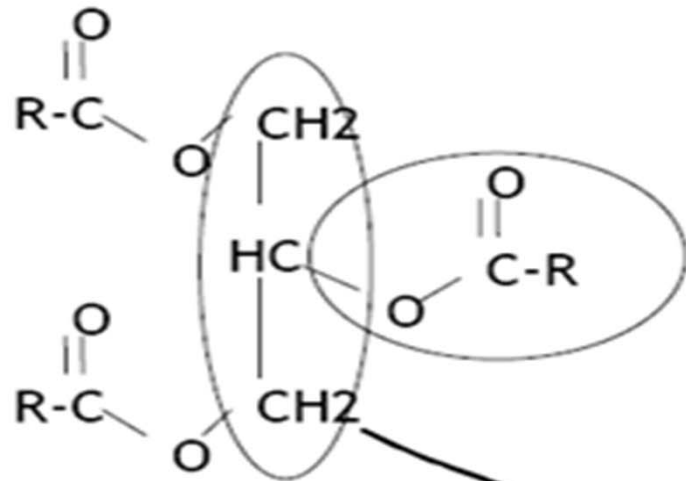


Хидрогенизована биљна уља

- уља и масти се подвргавају претретману са киселинама и базама
- уједначава се квалитет
- хидрогенизација - незасићене везе у масним киселинама преводе се у засићене, а масне киселине редукују до одговарајућих угљоводоника.



сировина



триглицерид $R = nC$

катализатор

реакција и производи реакције

H_2



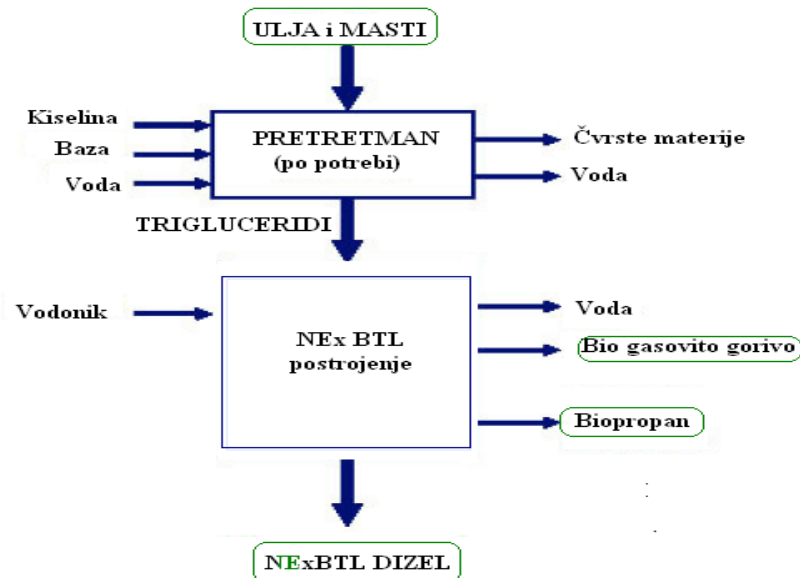
NExBTL biodiesel, $R' = (n-1)C$



пропан (гасовито гориво)

Хидрогенизована биљна уља

- гориво изузетног квалитета
 - СВ: 84 - 99
- производ - стабилан и има дуг рок трајања.





Хидрогенизована биљна уља

- прво постројење NExBTL у Финској 2007. године – инвестиција око 100 милиона €, а капацитет је 170.000 t/год.
- После две године, пуштено је у рад у Финској још једно постројење истог капацитета, а 2010. једно у Аустрији капацитета 200.000 t, и 2011. по једно у Ротердаму и Сингапуру капацитета по 800.000 t. Очекује се брзо ширење ове технологије у свету.

Зелени дизел против биодизела



NExBTL зелени дизел (HVO)	Традиционални биодизел (FAME)
<ul style="list-style-type: none">➤ Меша се у било ком односу (0 – 100 % v/v).➤ Меша са фосилним дизелом, традиционалним биодизелом (FAME), или да се чист користи у дизел моторима.	<ul style="list-style-type: none">➤ Мешавина горива може да садржи највише 5-7 % v/v традиционалног биодизела може да се користи без проблема.➤ Мешавине са већим уделом могу да изазову проблеме у раду мотора (потребне су одређена прилагођавања).
<ul style="list-style-type: none">➤ Помаже у задовољавању националних обавеза за биогорива и смањења емисије гасова са ефектом стаклене баште и значајно смањује издувну емисију (тј. чврсте честице, NO_x, CO, HC).➤ Испуњава захтеве најстрожијих стандарда квалитета, законских, логистичких и дистрибутивних, као и произвођача аутомобила.➤ Може да се користи у мешавинама горива за побољшање укупног квалитета горива.	<ul style="list-style-type: none">➤ Помаже у задовољавању националних обавеза за биогорива, али ограничења за мешање у погледу FAME усмерена на спречавање проблема са мотором ограничавају користи које мешавина горива нуди.➤ Достицање прописаних обавеза за биогорива за саобраћај (у оквиру ЕУ 10% ОИЕ у саобраћају до 2020.) није могуће само са традиционалним биодизелом осим ако се спецификације производа не измене како би се омогућило коришћење дизел горива лошијег квалитета.➤ Повећава NO_x емисију у поређењу са фосилним дизел горивом.

Зелени дизел против биодизела

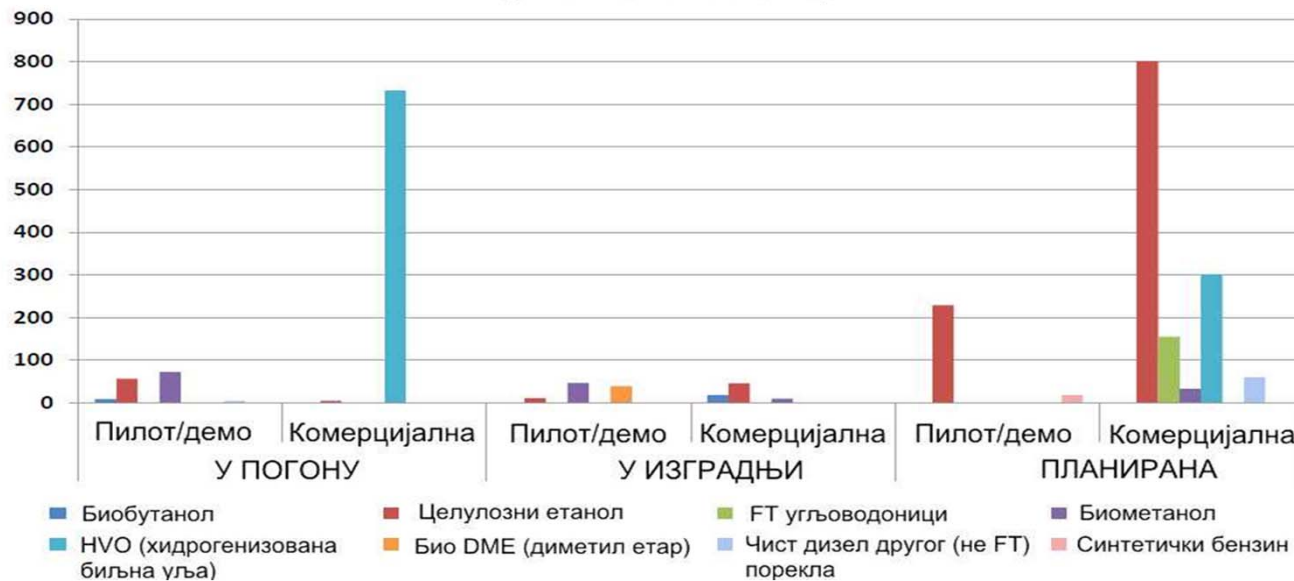


NExBTL зелени дизел (HVO)	Традиционални биодизел (FAME)
<p>➤Нуди савршене карактеристике у погледу складиштења.</p>	<p>➤Мора да се искористи до одређеног рока трајања.</p>
<p>➤Његова употреба не захтева измене мотора или промене у систему за снабдевање горивом.</p>	<p>➤Може да изазове проблеме са мотором.</p>

Хидрогенизована биљна уља

- Неки од познатијих процеса који користе ову технологију су H-Bio, Canadien Super-cetane process и NExBTL компаније Nestle Oil.

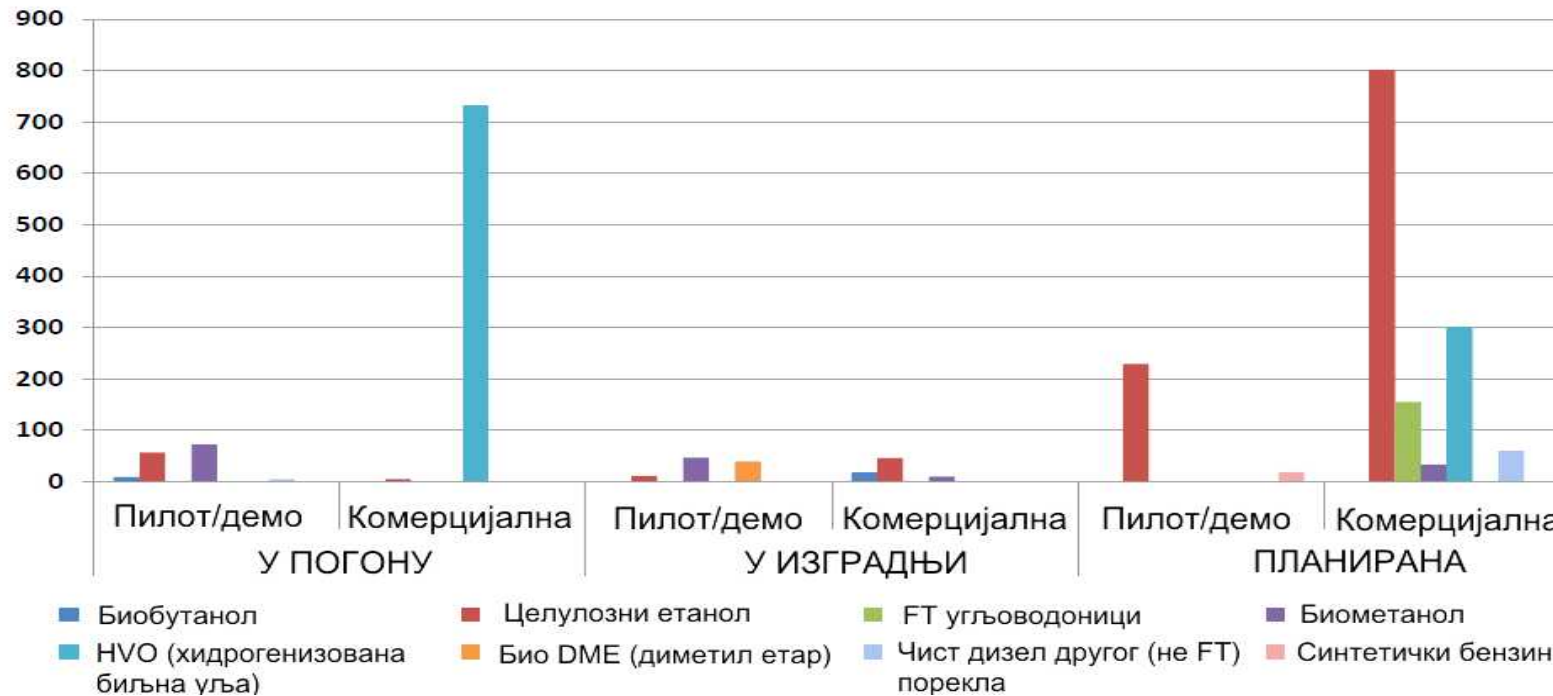
Развој капацитета за производњу биогорива следеће (нове) генерације
(милиона галона)



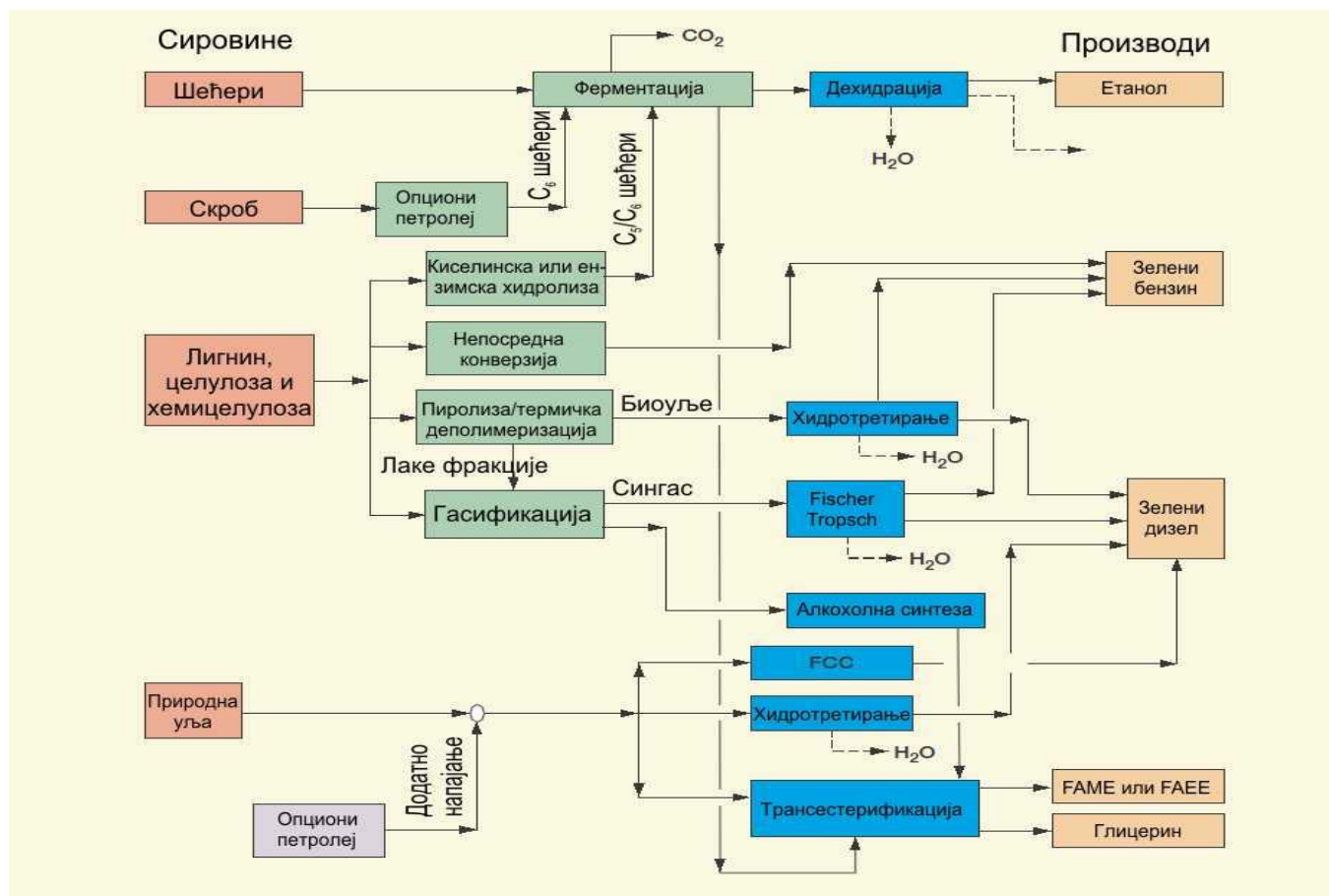


Напредне технологије за унапређење биомасе

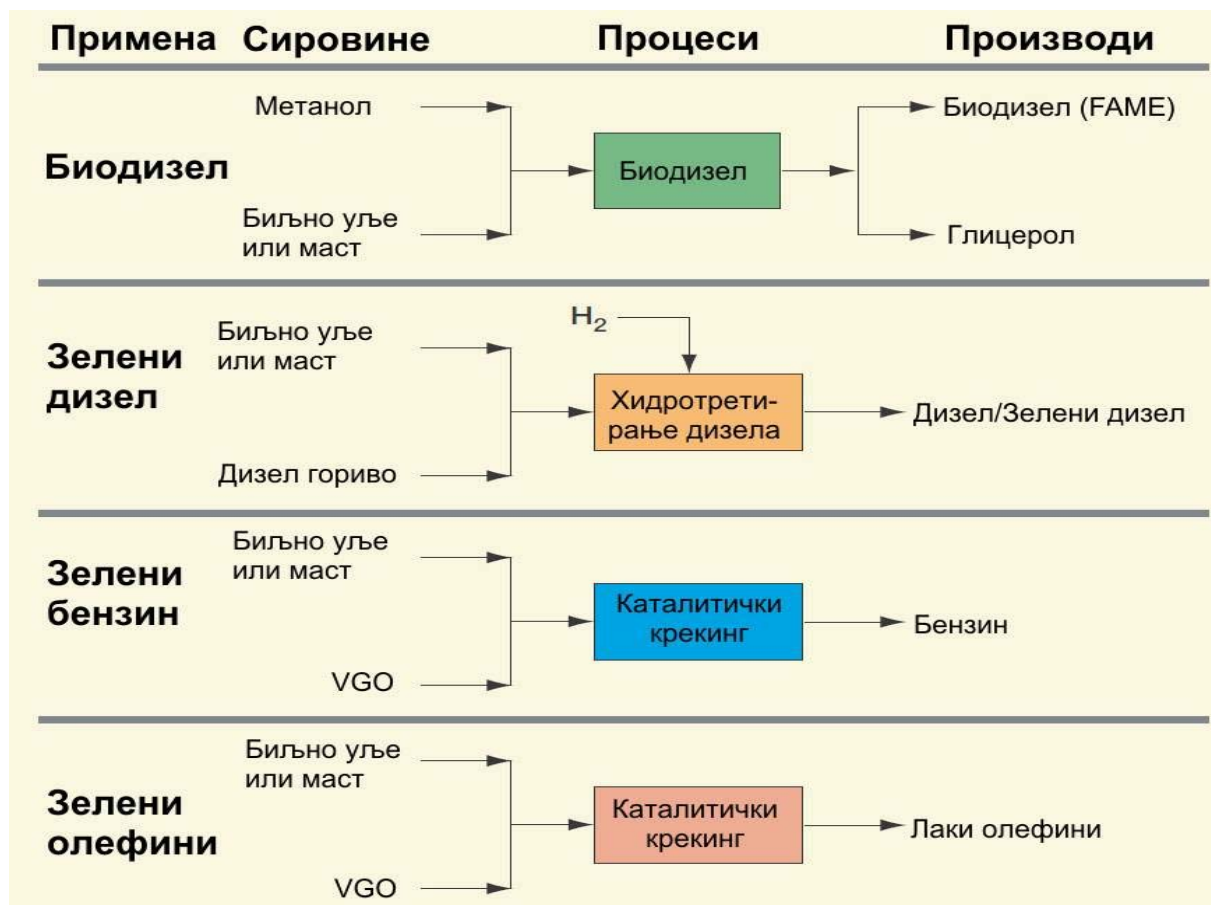
Развој капацитета за производњу биогорива следеће (нове) генерације (милиона галона)



Сировинска основа и процеси за производњу биогорива

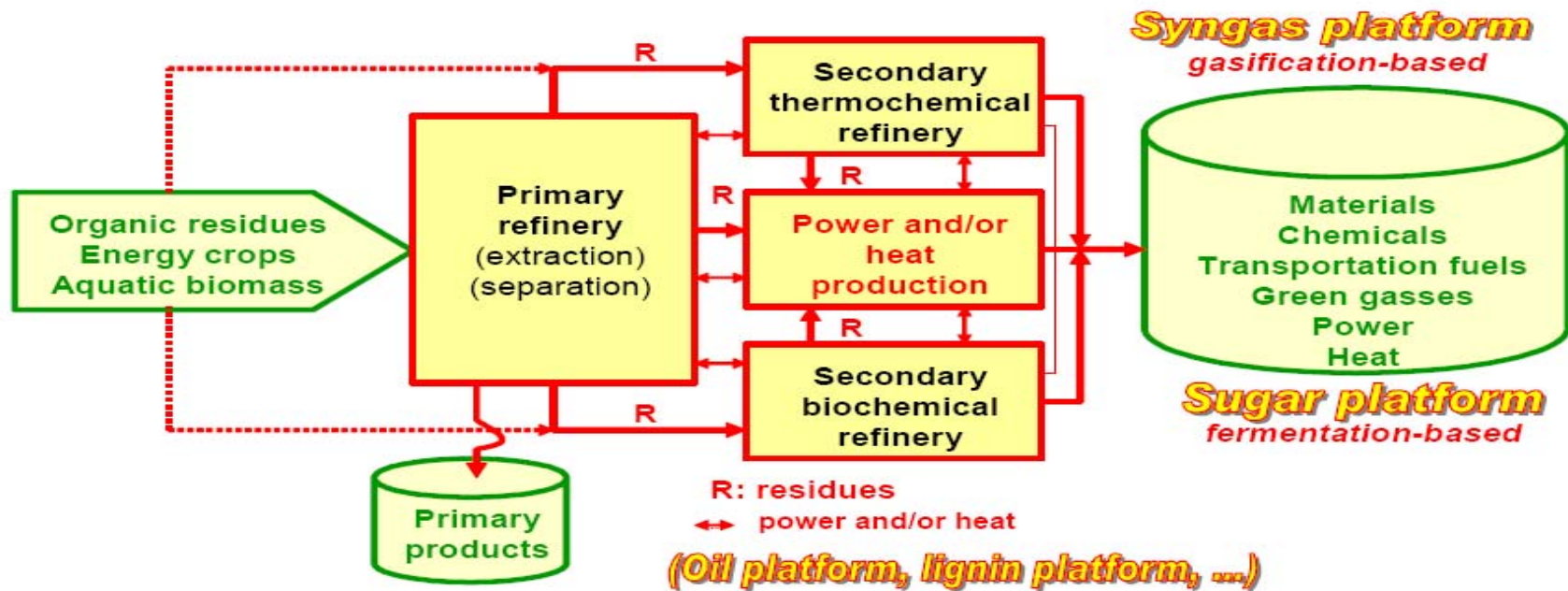


Процеси за производњу биогорива од биљних уља и масти



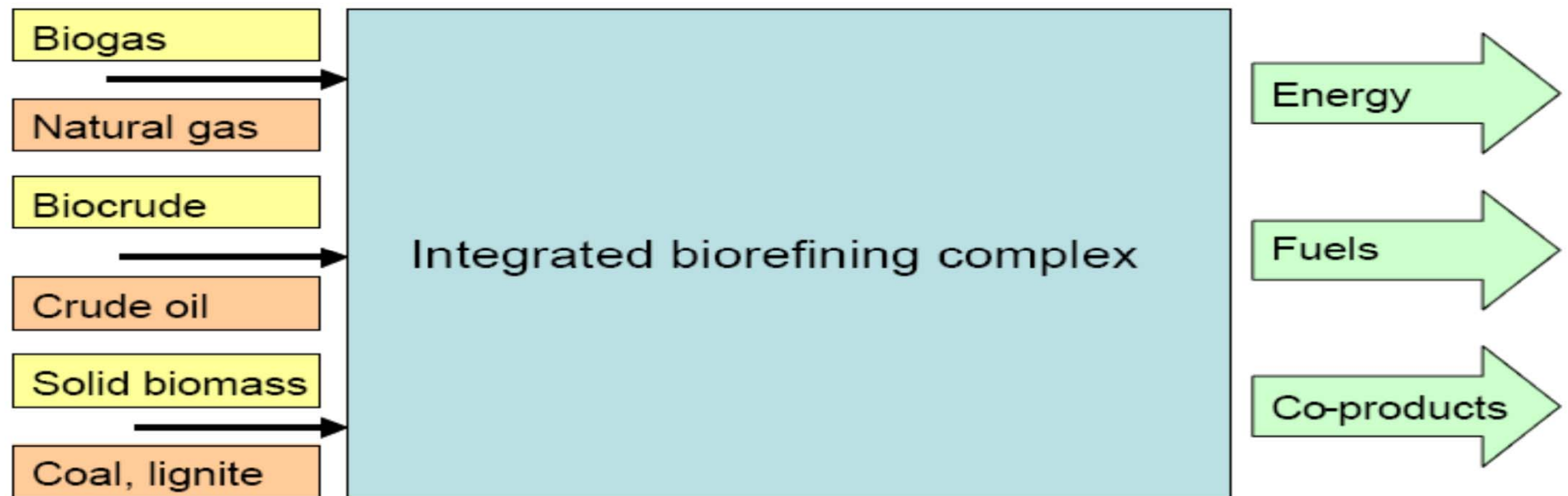


Интегрисана биорафинеријска производња (биохемијска и термохемијска)





Интегрисани биорафинеријски комплекс

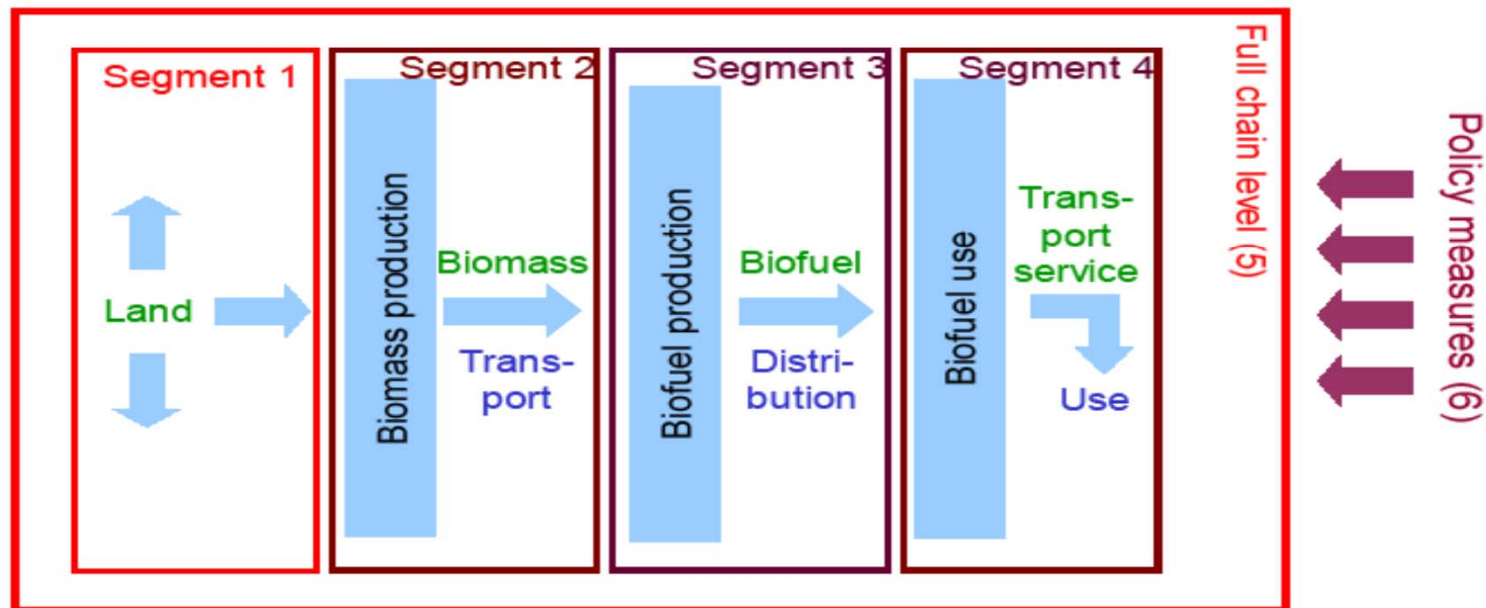




Биогорива

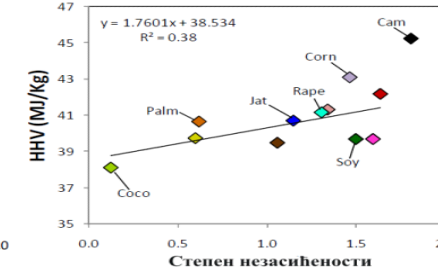
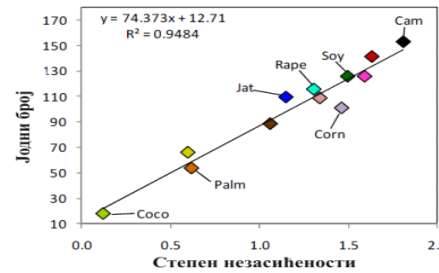
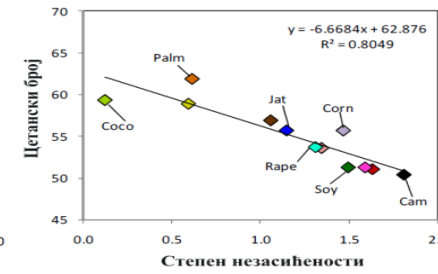
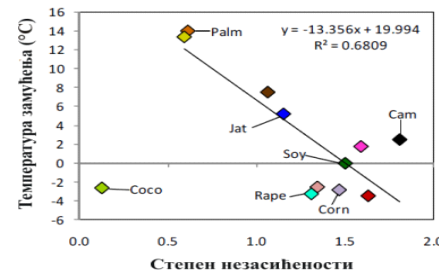
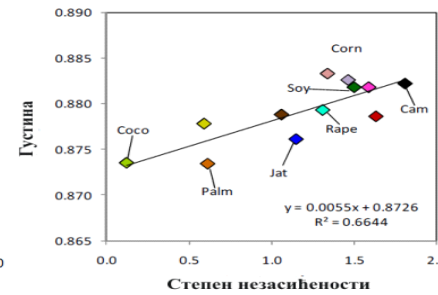
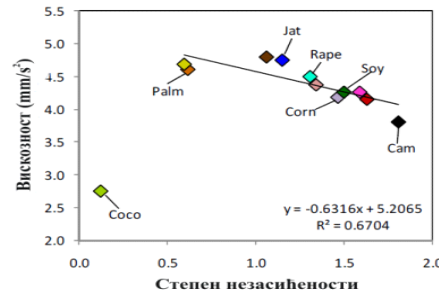


Basic Ideas (II)

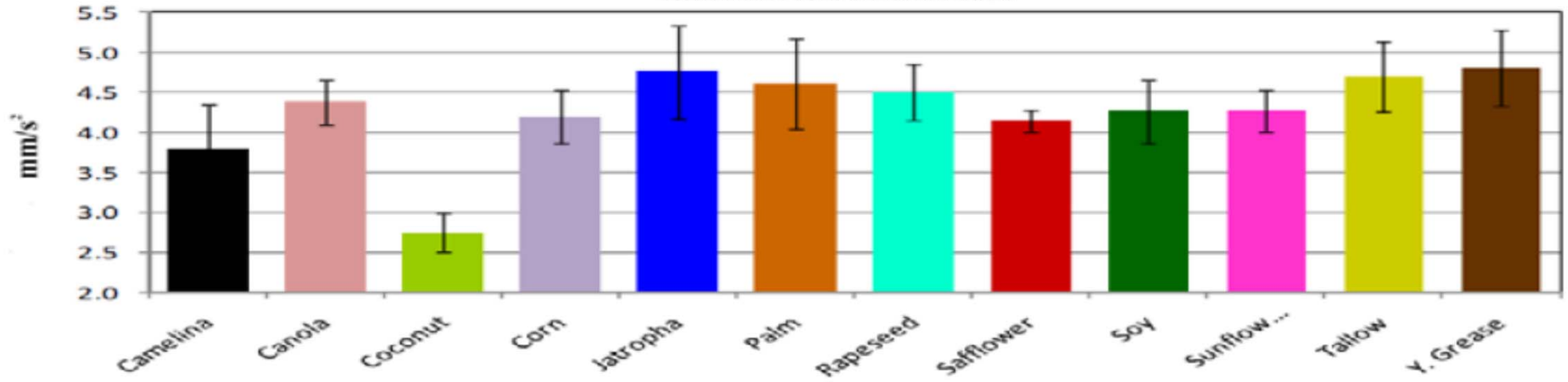


6

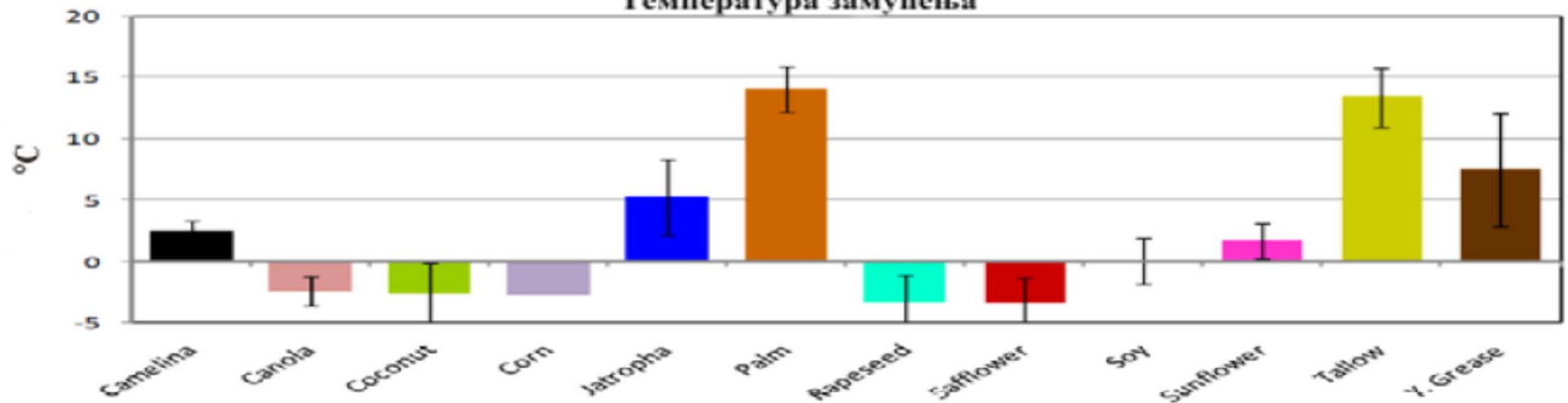
Утицај квалитета сировина на карактеристике биодизела

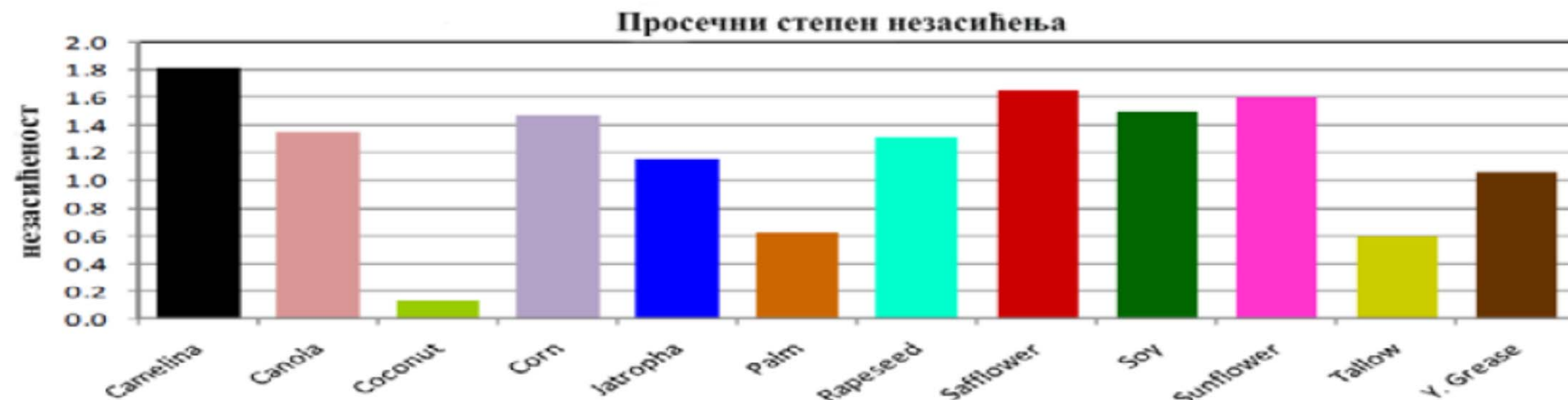
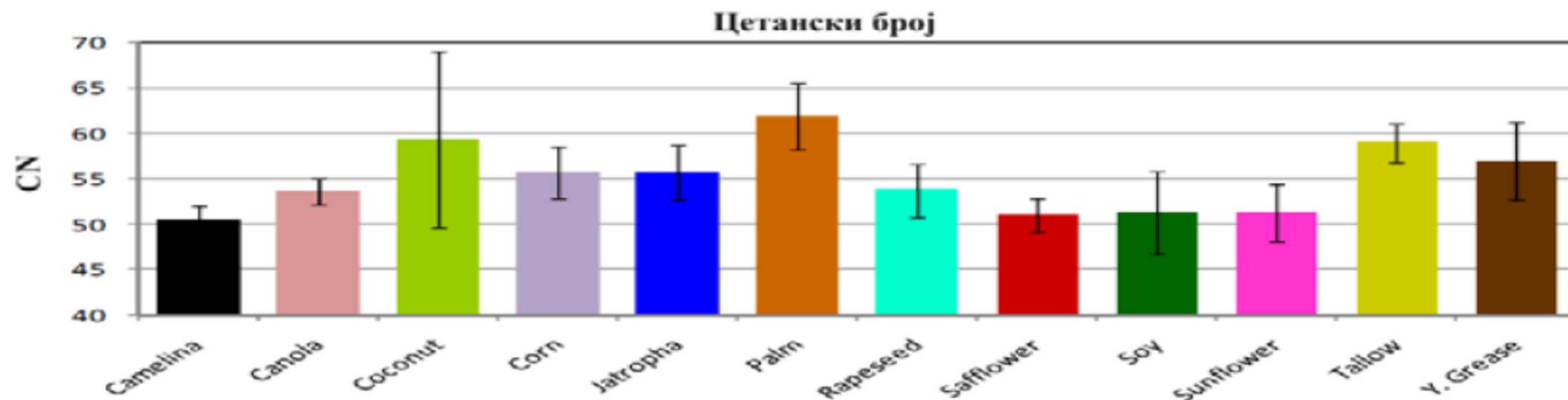


Кинематска вискозност



Температура замућења





Средње вредности карактеристика биодизела од различитих сировина

Карактеристика	Репица	Соја	Сунцокрет
Садржај сумпора, ppm	4 ± 3	2 ± 2	2 ± 2
Вискозност на 40 °C, mm ² /s	4,50 ± 0,35	4,26 ± 0,39	4,42 ± 0,26
Тачка замућења, °C	-3 ± 2	0 ± 2	2 ± 1
Тачка кристализације, °C	-10 ± 3	-4 ± 3	-2 ± 2
Тачка филтрабилности, °C	-12 ± 6	-4 ± 2	-2 ± 1
Тачка паљења, °C	169 ± 16	159 ± 18	175 ± 9
Цетански број	53,7 ± 2,9	51,3 ± 4,6	51,1 ± 3,2
Цетански индекс	54,7 ± 5,0	52,3 ± 5,7	55,0 ± 8,4
Јодни број	116,1 ± 6,7	125,5 ± 5,4	128,7 ± 4,6
Густина, g/cm ³	0,879 ± 0,010	0,882 ± 0,007	0,878 ± 0,011
Доња топлотна моћ, MJ/kg	37,6 ± 1,6	37,0 ± 1,9	35,3 ± 2,1
Горња топлотна моћ, MJ/kg	41,1 ± 2,3	39,7 ± 0,8	40,6 ± 2,4
Просечна дужина ланца	17,90	17,90	18,10
Просечни степен незасићености	1,31	1,50	1,59

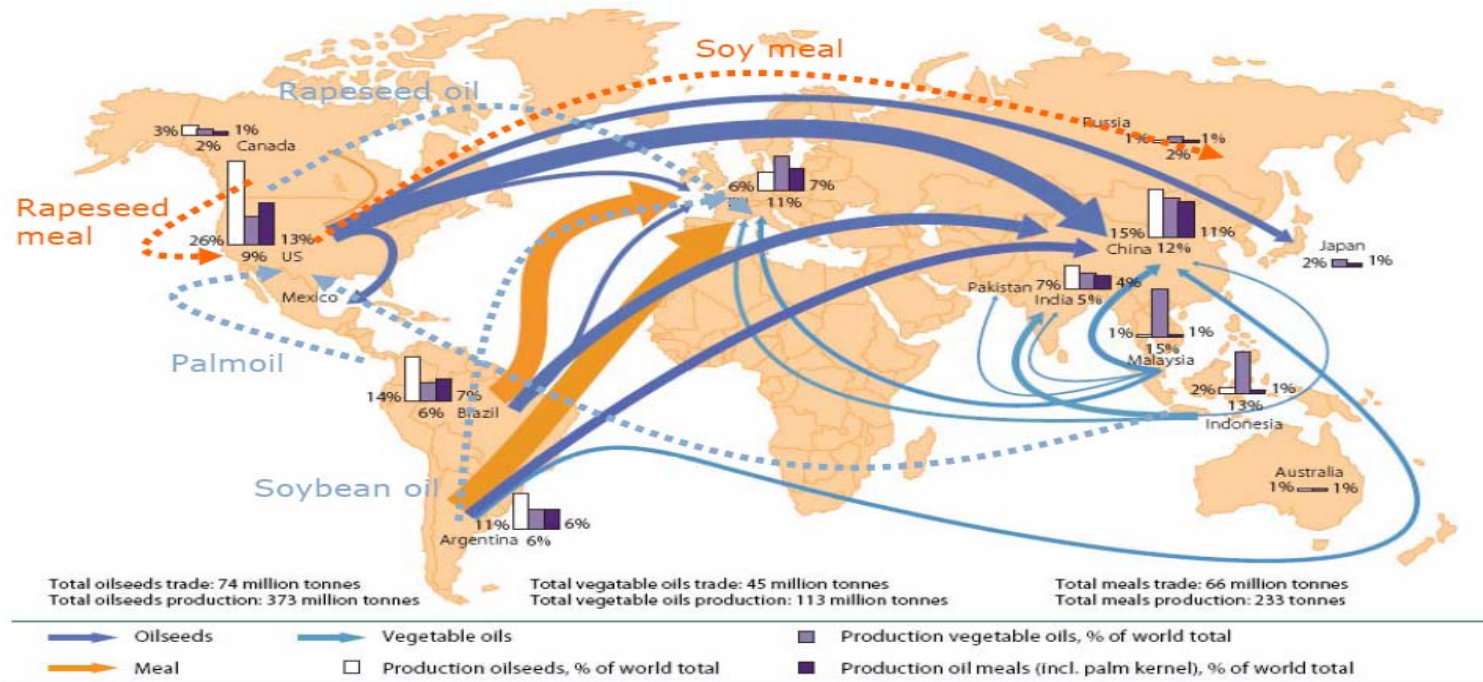
Табела 4.1.3: Везе између састава и карактеристика FAME и карактеристика горива [2]

FAME Састав \ FAME Карактеристика	Вискозност	Густина	CP, PP, CFPP	Цетански број	Јодни број	Топлотна моћ	Мазивост	Оксидациона стабилност
FAME ниво намешавања (од B0 до B20)	↑	↑	↑	↓↑	↑	↓	↑	↓
Просечна дужина ланца	↑	-	↑	↑		↑		
Рачвање ланца			↓	↓				
Степен незасићености	↓	↑	↓	↓	↑	↓	-	↓
Дужина ланца алкохола и рачвање	↑		↓	-				

Оксидациона стабилност биодизела произведеног од различитих узорака сојиног уља

Биодизел од	Оксидациона стабилност [min]	
	на 105 °C	на 100 °C
Неутрализованог сојиног уља	277	488
Рафинисаног сојиног уља	132	238
Отпадног сојиног уља	20	32
Делимично хидрогенизованог сојиног уља	48	80

Биодизела - трговина

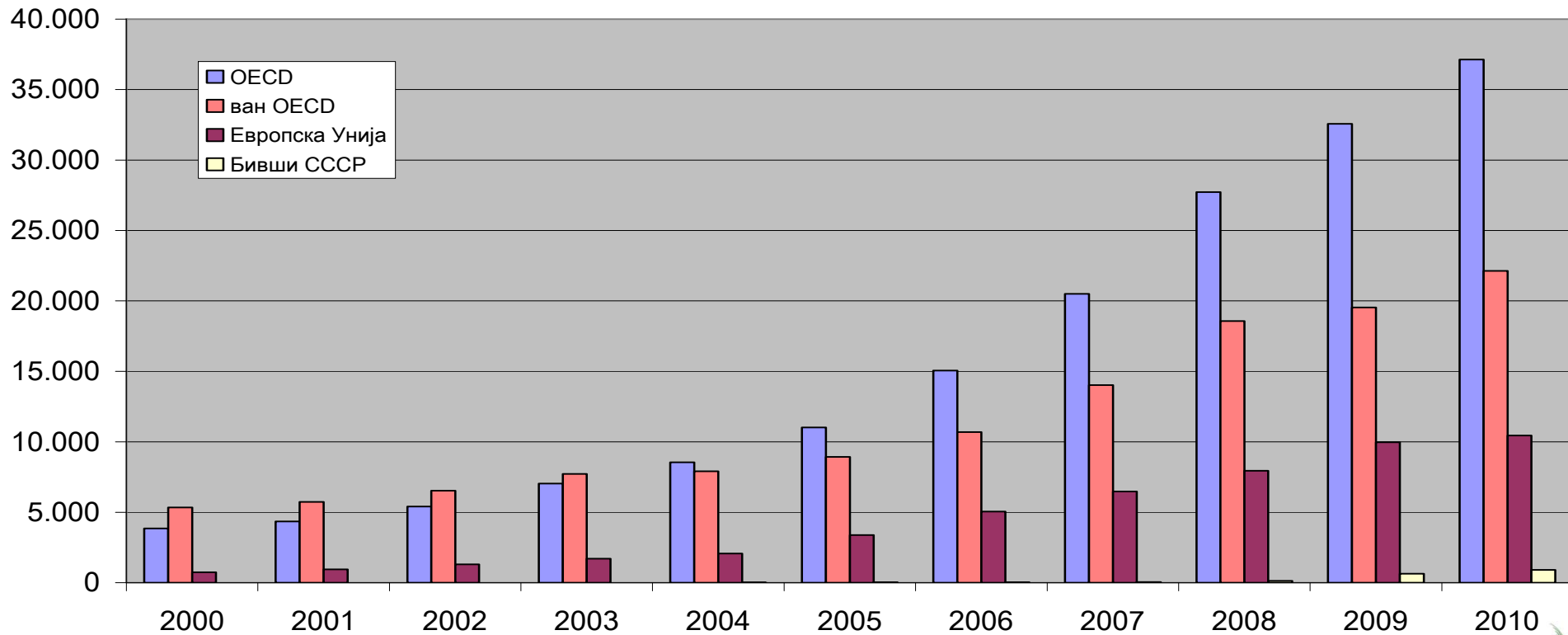


Source: Rabobank analysis based on Oil World and FAPRI, 2006



Потрошња биогорива у свету у периоду од 2000. до 2010.

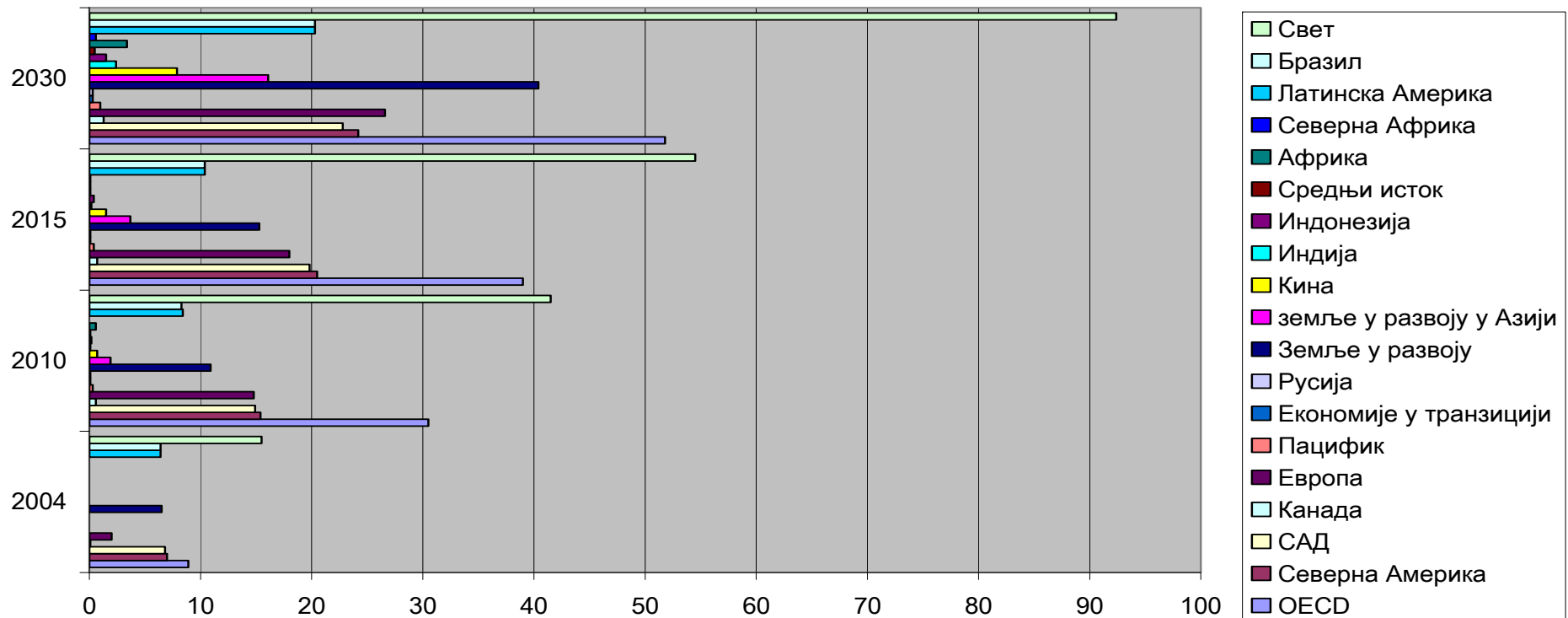
Потрошња биогорива у свету (хиљада тое)





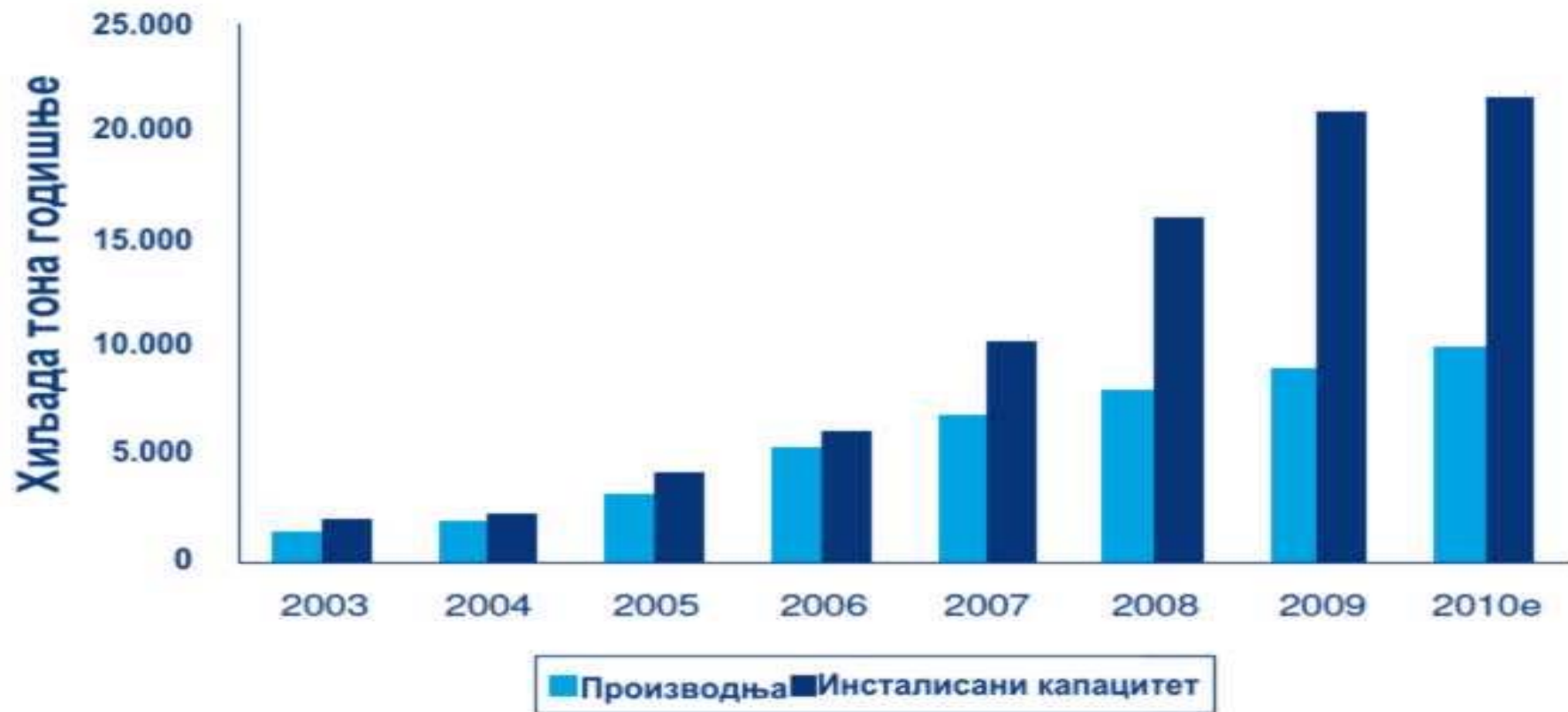
Пројекција потрошње биогорива у свету у периоду до 2030.

Потрошња биогорива у свету (милиона toe)



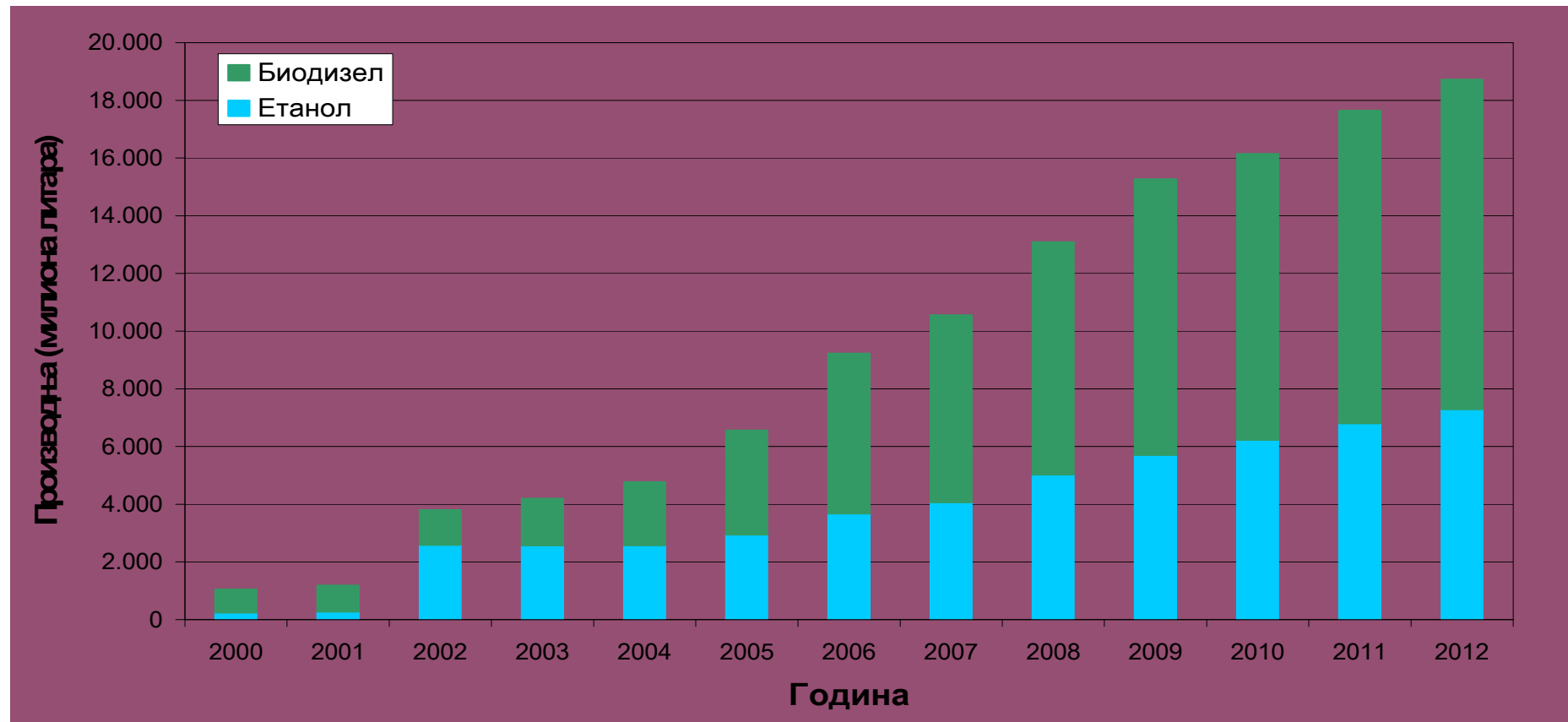


Производња и инсталирани капацитети за производњу биогорива у ЕУ



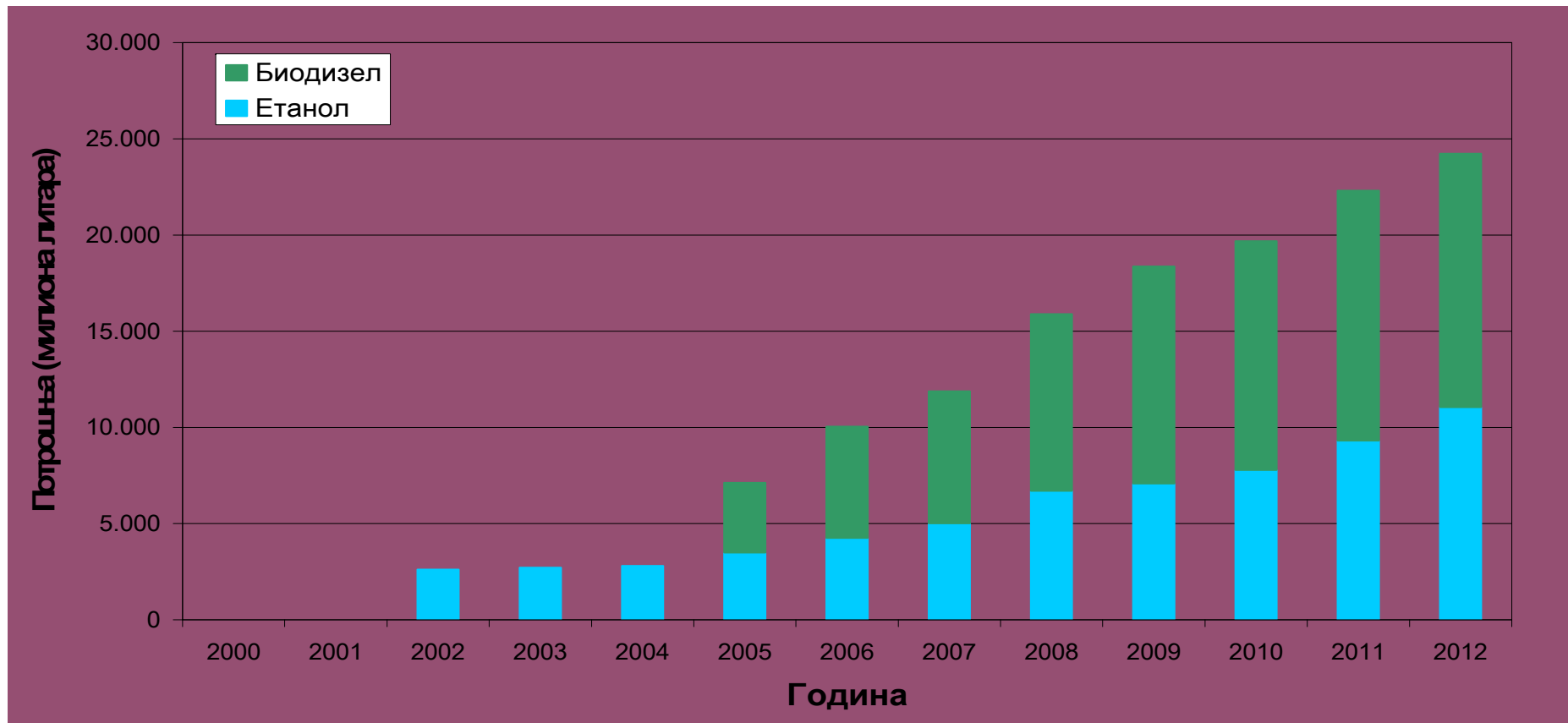


Производња биогорива у ЕУ у периоду 2000. до 2012.



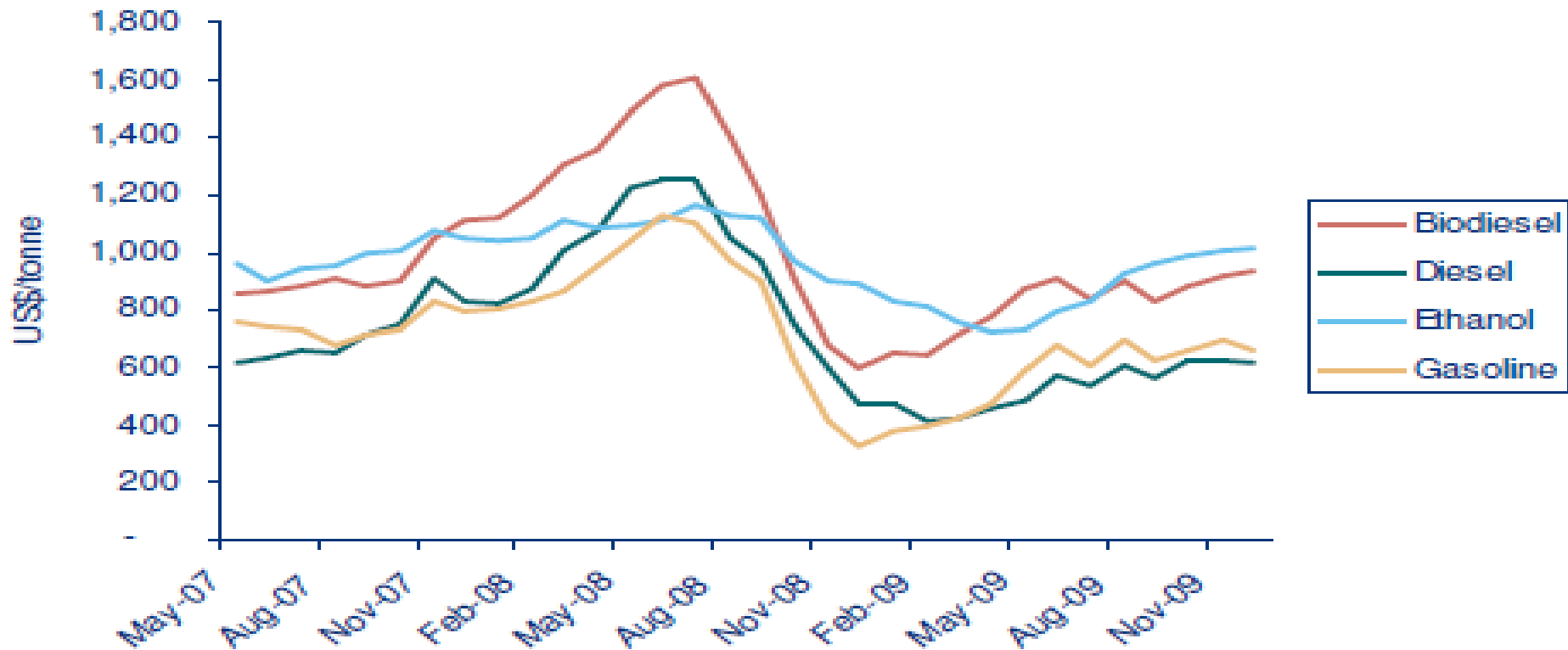


Потрошња биогорива у ЕУ у периоду 2000. до 2010.



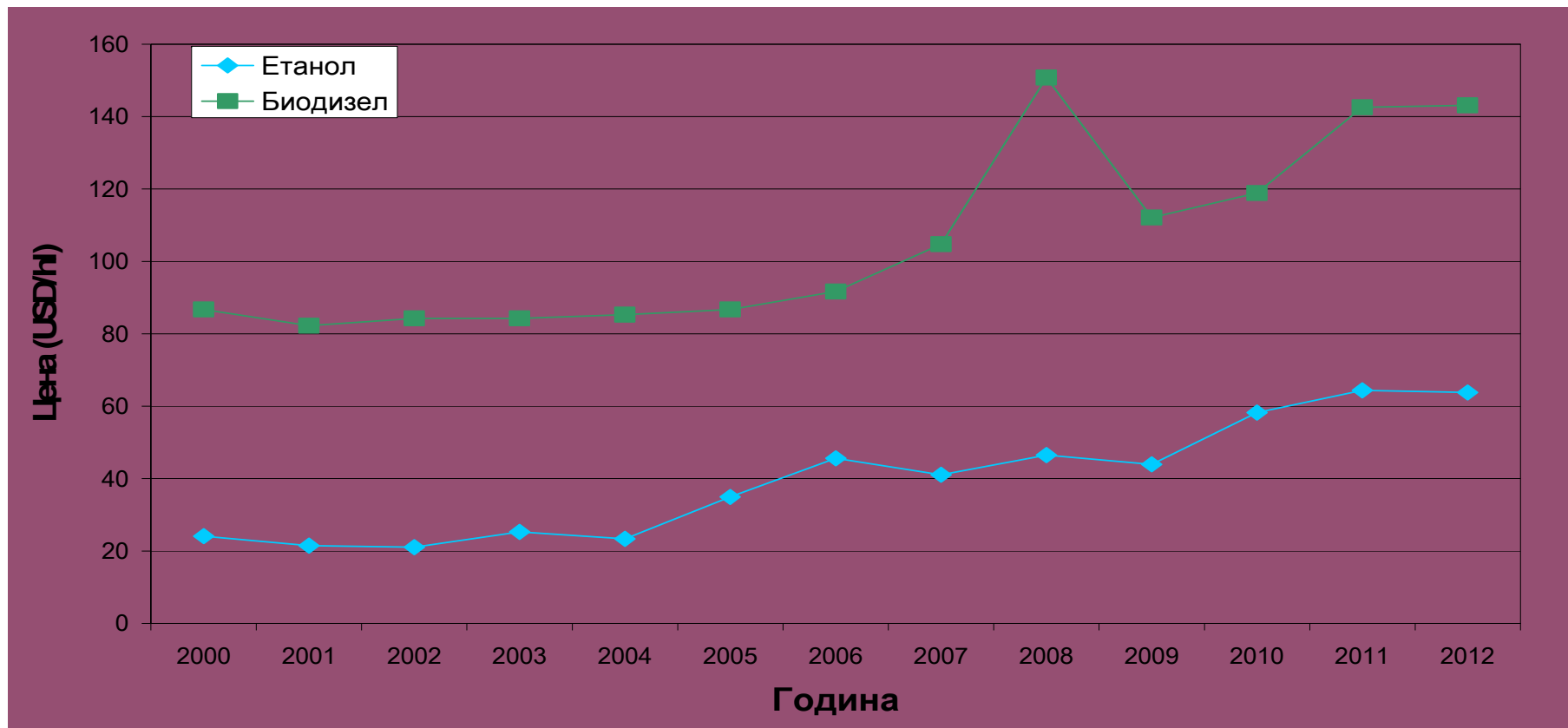


Тржишне цене биогорива и горива нафтног порекла у северозападној Европи за период 2007. до 2009.





Цене биогорива у периоду 2000. до 2012.



What is pyrolysis?

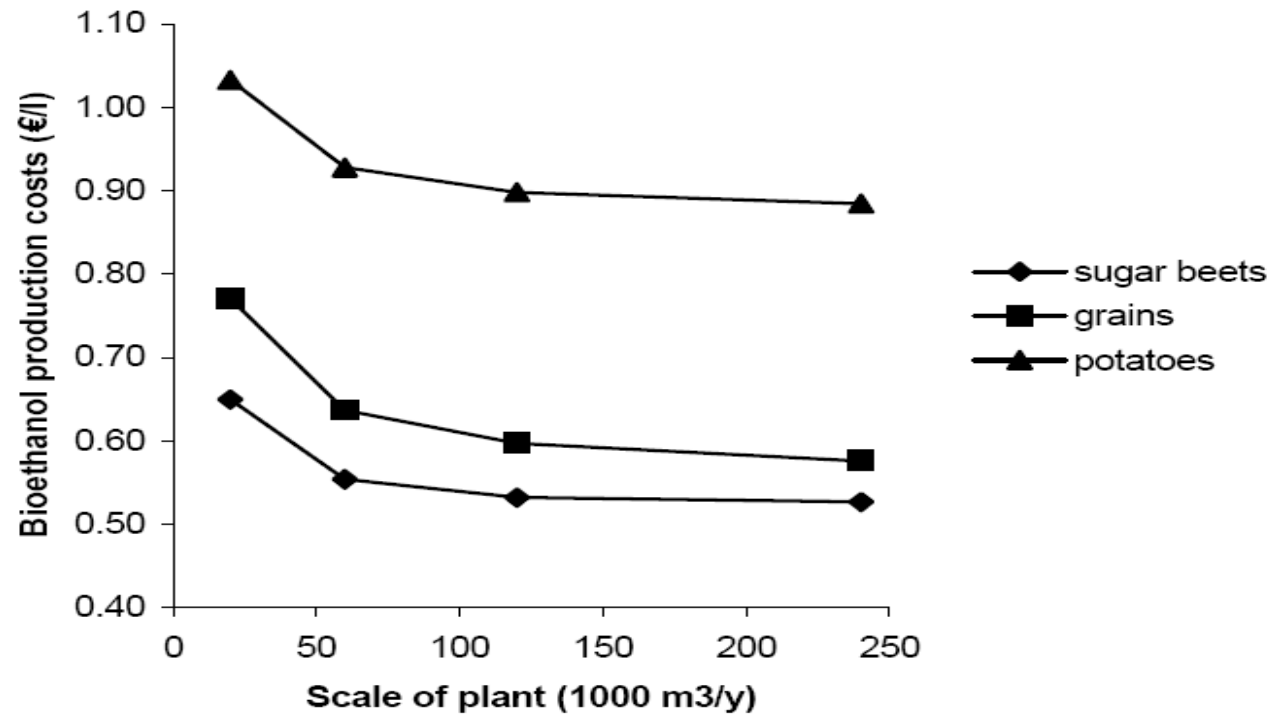
- ▶ Heating in the complete absence of air or oxygen resulting in depolymerisation and decomposition of the constituents of biomass

Mode	Conditions	Wt %	Liquid	Char	Gas
Fast	~ 500°C, short hot vapour residence ~ 1 s		75%	12%	13%
Intermediate	~ 500°C, short hot vapour residence ~ 10-30 s		50%	20%	30%
Slow	~ 400°C, long vapour residence hrs → days		30%	35%	35%
Gasification	~ 800°C, long vapour residence times		5%	10%	85%



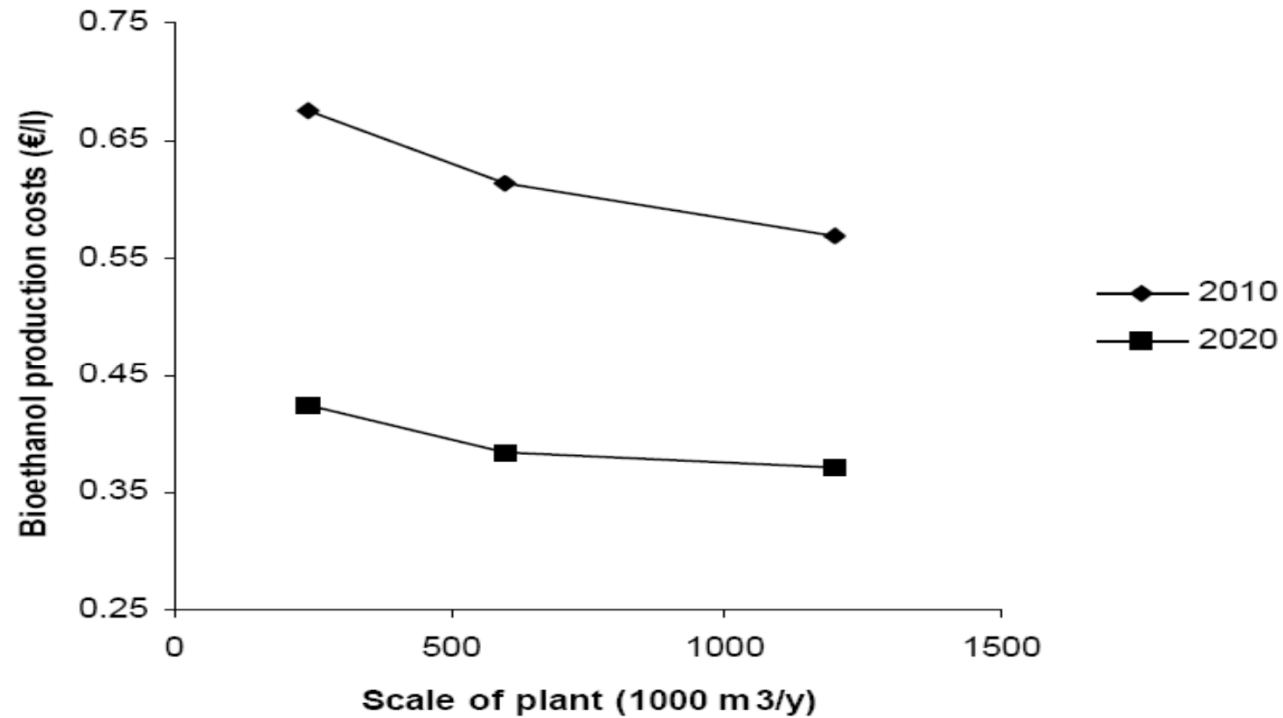


Troškovi proizvodnje bioetanolola



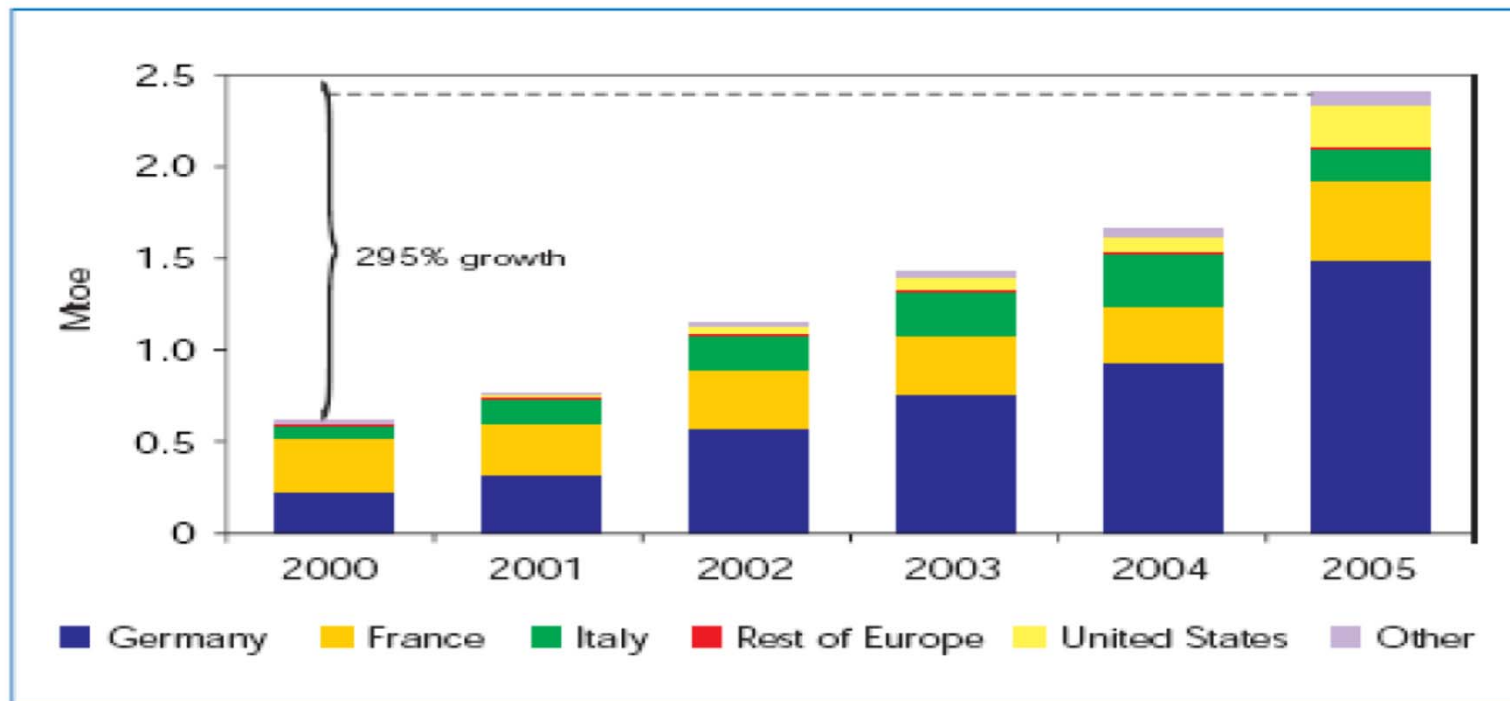


Troškovi proizvodnje bioetanol iz lignocelulozne biomase



Biodizel - proizvodnja

Biodiesel





Proizvodnja - količine

- Evropa
 - 2000. godina – 1.025.000 t
 - 2003. godina – 2.048.000 t
- Francuska - prva zemlja u Evropi u kojoj je započeta proizvodnja i korišćenje biodizela
- najveći proizvođači biodizela su Nemačka, Francuska i Italija



Производња биоетанола у САД

Actual and Projected U.S. Ethanol Production 1999-2012
Billion Gallons of Production

Source: December 2005 *Ethanol Today Magazine*

