



# Nove bioobnovljive sirovine i tehnologije za proizvodnju motornih goriva I hemikalija

Prof. dr Borivoj Adnađević

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu



## Zašto????

Rezerve nafte

Povećane potrebe

Cena nafte

Geopolitički interesi

Zaštita životne sredine (emisija CO<sub>2</sub>, biorazgradljivost)

Zakonska regulativa

Nove tehnologije i trka za profitom



# Razvoj biogoriva

Prva generacija: biodizel (uljana repica, soja)

bioetanol (zrno kukuruza, šećerna trska)

biogas

Druga generacija: biodizel (palmino ulje, jatrofa)

bioetanol (LCM)

Treća generacija: bioulja (alge, bakterije, kvasci)

Četvrta generacija: gasovi sagorevanja CO<sub>2</sub>



# Potrebe

Derivat	2011 (1000t/god)	2015 (1000t/god)
Tečni naftni gas	108	200
Primarni benzin	611	700
Motorni benzin	1360	1500
Mlazno gorivo	89	150
Dizel gorivo	1922	2500
Loživo ulje	616	500
Ostali	276	450
	4928	6000



## Poljoprivredni proizvodi (bioetanol)

Hrana ili proizvodi- zrno kukuruza → etanol

Prinos: 4- 6 t/ha

Količina u Vojvodini:  $6 \times 10^6$  t

Količina goriva:  $2 \times 10^6$  t/god. bioetanola  $\approx 1 \times 10^6$  t MG



BOM (kukurzovina, slama, rezanci šećerne repe)

Količina:  $4.2 - 7.0 \times 10^6$  t/god.,  $2 - 4 \times 10^6$  t/god.

Količina goriva:  $1 \times 10^6$  t/god.,  $0.5 \times 10^6$  t/god.,  $0.2 \times 10^6$  t/god

Slatki sirak



## Gasovi sagorevanja – fotokatalitička $\text{CH}_3\text{OH}$

Količina: 1.4 kg  $\text{CO}_2$  / 1 kWh

Količina goriva:  $10 \times 10^6$  t\god



## Potencijali

Alge- biodizel, bioetanol

Proteini, lipidi i ugljeni hidrati

Biodizel: 1.3 t\ha.... 150 t\ha





Ugalj

Rezerve:  $20 \times 10^9$  t

Ekvivalenti:  $4.3 \times 10^9$  t\nafte



## Uljni škriljci

4.7x 10<sup>9</sup> t (23 basena)

2.5x 10<sup>9</sup> t (Aleksinac)



1. Sagorevanje BOM (kogeneracija)
2. Biodizel
3. Energija vetra –vetrenjače
4. Biogas
5. Solarni paneli



## Sadržaj izlaganja

Biohemijska konverzija soka slatkog sirka u bioetanol

Transesterifikacija svinjske masti u biodizel

Biohemijska konverzija LCM u bioetanol

Transesterifikacija alginog ulja u biodizel

Katalitički kreking pirolitičkog ulja uljnog škriľjca u motorni benzin



# Sadržaj izlaganja

Hidrotermalna likvefakcija alginog ulja i stajnjaka u bioulja

Fotokatalitička konverzija  $\text{CO}_2$  u  $\text{CH}_3\text{OH}$  i motorna goriva

Tehnoekonomski pokazatelji proizvodnje bioobnovljivih  
motornih goriva i aditiva

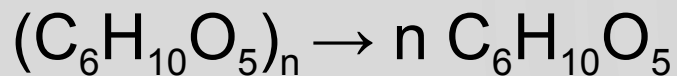
Zaključci i preporuke



## Osnovni problemi u proizvodnji bioetanola

Dostupna, visoko prinosna, lako preradiva sirovina

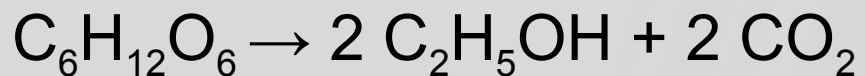
Jednostavna, brza i jeftina tehnologija hidrolize skroba, celuloze i hemiceluloze u monosaharide





## Osnovni problemi u proizvodnji bioetanola

Jednostavna, brza i jeftina tehnologija fermentacije monosaharida u etilalkohol



Koncentrovanje razblaženih rastvora etanola



## Osnovne karakteristike sirovina za proizvodnju bioetanola

Sirovina	Prinos t/ha	Sadržaj konv. sup. %	Spec. cena sirovine €/t	Prinos etanola l/ha
Zrno kukuruza	6	61-78	210 150 70	2564
<u>Sok slatkog sirka</u>	60	17	8	6528
Kukuruzovina	6			
	4	80	10	2100
	5			
Pšenična slama	3	67	10	2144
<u>Stabljika slatkog sirka</u>	25.5	70-75	5	12 240





	Hibrid NS šećerca	Keller
Prinos zelene mase	87.2 t/ha	140 t/ha
Prinos očišćene stabljike	62.4 t/ha	101 t/ha
Prinos soka	47.4 t/ha	84 t/ha
Sadržaj šećera	20 %	24 %
Sadržaj LCM		
Celuloza	30 %	15- 25 %
Hemiceluloza	45 %	35- 50 %
Lignin	25 %	23- 30 %



## Dobijanje bioetanola biohemijskom konverzijom soka slatkog sirka

Ceđenje soka

Prečišćavanje soka

Kontinualna enzimaska hidroliza

Neutralizacija

Kontinualna fermentacija

Koncentrovanje rastvora etanola



---

Optimalni tehnološki parametar

Vrednost

---

Koncentracija monosaharida u hidrolizovanom soku slatkog sirka

6.7 %

Temperatura

35°C

Vreme kontakta

1h

Stepen popunjenosti bioreaktora

80 %

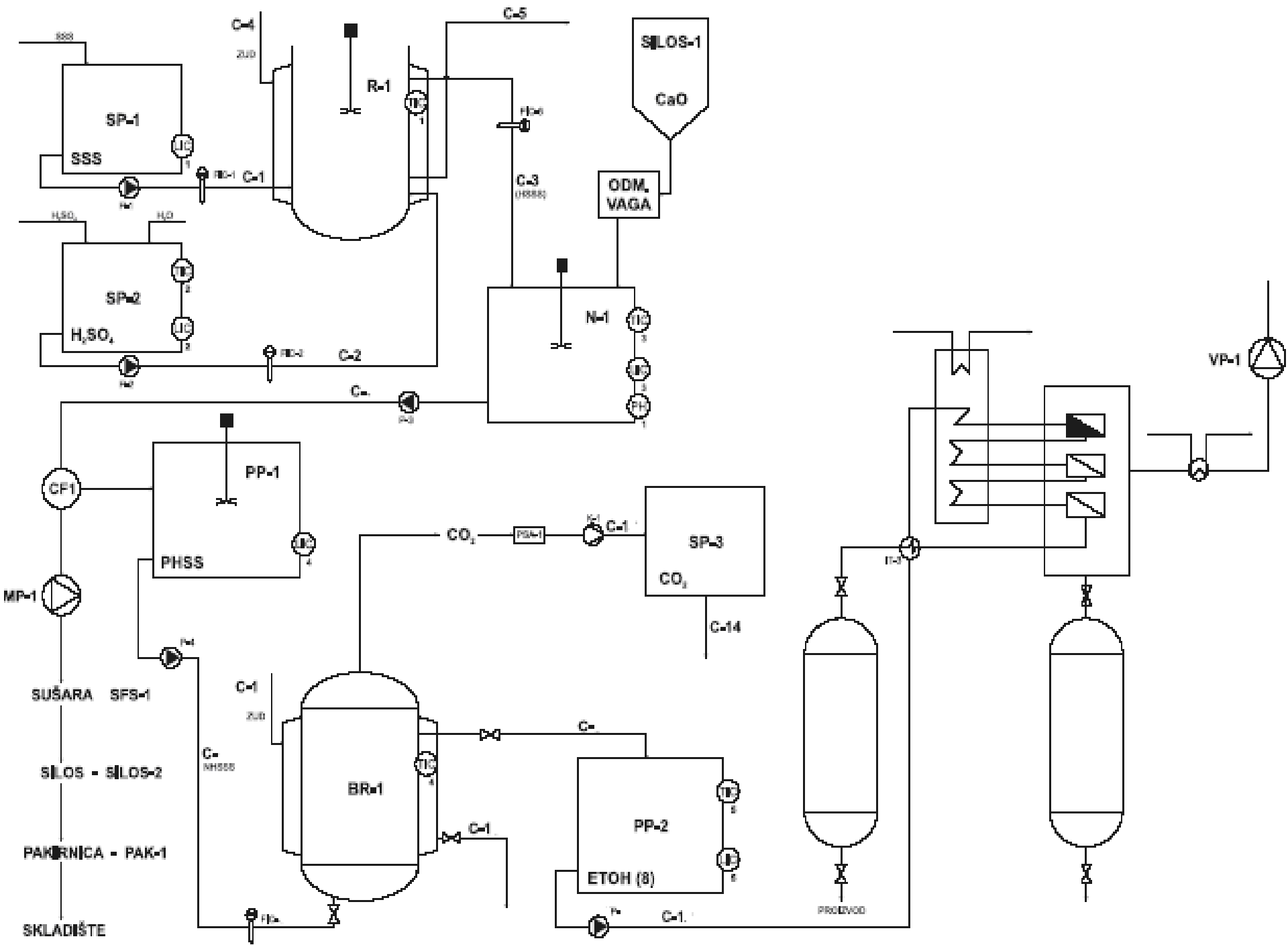
---



Optimalni tehnološki parametar	Vrednost
Koncentracija šećera u soku slatkog sirka	17 %
Ekvivalentan odnos kiselina/šećer	5
Temperatura	40°C
Vreme kontakta	1h
Kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25%, 3M)
Sredstvo za neutralizaciju	Ca(OH) <sub>2</sub> u prahu



Tehnološko svojstvo	Vrednost
Tip zeolita	USY, CMS
Tip matrice	PDMS
Koncentracija zeolita u membrani	50 mas%
Debljina membrane	100 $\mu\text{m}$
Propustljivost membrane	min 15.8 $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Selektivnost membrane	min 15





## Osnovne prednosti nove tehnologije dobijanja bioetanola

Mogućnost rada sa različitim sirovinama na istom postrojenju

Značajna redukcija dimenzija i mase opreme

Novi proces koncentrovanja rastvora bioetanola

Novi proces prečišćavanja CO<sub>2</sub>

Novi proces sušenja čvrstog ostatka



## Osnovna dostignuća na unapređenju proizvodnje biodizela

Korišćenje novih sirovina (veća produktivnost, niža cena)

Usavršavanje tehnologije:

- katalizator
- transesterifikacija
- rekuperacija metanola
- separacija estarske od glicerinske faze
- iskorišćenje glicerinske faze
- esterifikacija
- zimski biodizel





## Fizičko-hemijska svojstva biljnih masti i ulja

Svojstvo	Ulje uljane repice	Ricinusovo ulje	Palmino ulje	Svinjska mast	Algino ulje
Gustina, T=25°C, kg/m <sup>3</sup>	915	952	923		915
Kinetička viskoznost, T=25°C, mm <sup>2</sup> /s	37.2	29.7	24.1		57.02
SMK %	0.1	1.0	0.1	5.0	1.21
Jodni broj, g/100g	94-106	81-90	52-57	46-70	123
Saponifikacioni broj, mgKOH/g	167-181	176-187	196-210	193-203	202
Tačka topljenja, °C	-10	-18	35	42	-40
Prinos m <sup>3</sup> /ha	1.19	1.43	5.95		136.9
Oksidaciona stabilnost na 110°C, h					4.2
C10				0.1	
C12			2.5	0.1	
C14	0.5		0.5-5.9	1.4	0.1
C16	5.0	0.8-1.8	32-47	25.5	8.2
C18	2.0	0.8-2.0	2-8	15.8	2.5
C18:1	61	82-95	34-44	47.1	39.9
C18:2	20	3.5-6.8	7-12	8.9	39.0
C18:3					



# Kavitacioni reaktor

Tipovi kavitacije:

Ultrazvučna  
(energetska efikasnost 5-46%)

Standardna hidrodinamska  
(homogenizator visoke brzine, Venturi  
i Laplasova cev, 40-60%)

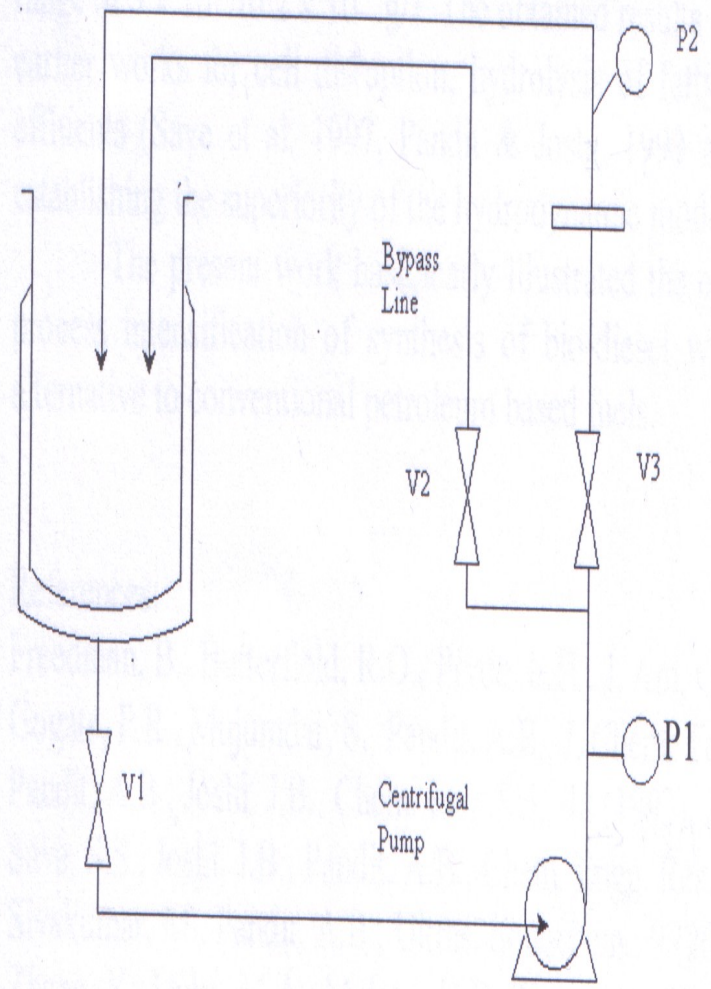
Magnetna (54-60)

Nova razvijena HDK 65-85 %

$$dk = 4.7 \cdot \gamma / \rho v^2$$

$$P_c = C_1 \{ R_o - 1.24 \cdot P^{12.2} \cdot (d/d_c) - 0.47 \}$$

$$T_c = C_2 \{ R_o - 0.29 \cdot P^{10.36} \cdot (d/d_c) - 0.47 \}$$





Brzina reakcije povećana 90-100 puta ( $t_r \sim 1'$ )

Molski odnos ROH/TG=3, nema viška  $\text{CH}_3\text{OH}$

Brzina razdvajanja povećana 100-200 puta,  $t_r \sim 2'$ , Nepotpuna centrifuga

Smanjen sadržaj glicerina i sapuna u sirovom biodizelu

Olakšano prečišćavanje sirovog glicerina

Umanjena dimenzija i cena postrojenja

Povećanje energetske efikasnosti postrojenja

# Kavitacioni reaktor

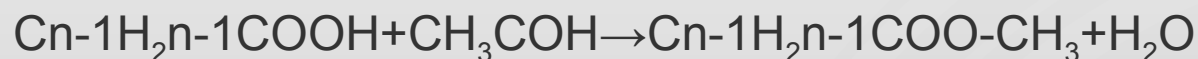




## Fizičko-hemijska svojstva biodizela

Svojstvo	Ulje uljane repice	Ricinusovo ulje	Palmino ulje	Svinjska mast	Algino ulje	EN 14214
Sadržaj estara %	99	99.5	99.5	99.5	98.3	96.5 min
Sadržaj MG %	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	0.8 max
Gustina, T=15°C, kg/m <sup>3</sup>	875	861	867	877	840	860-900
Tačka paljenja, °C	180	170	161	158	180	120 min
Kinetička viskoznost, cSt na 40°C	4.6	4.45	3.9	4.1	4.02	3.5-5.0
Temperatura očvršćavanja, °C	-9.0	-12	6.0	12	-30	
Kalorična vrednost, kJ/kg	41.55	41.45	41.3	41.34	41.25	
Kiselinski broj	0.12	0.1	0.2	0.1	0.3	0.5 max
Sadržaj CH <sub>3</sub> OH %	0.05	0.1	0.1	0.15	0.1	0.2 max
Sadržaj GL tot %	0.12	0.05	0.1	0.08	0.2	0.25 max
Cetanski broj	54.4	58	62	58	60	51 min

Esterifikacija SMK sa  $\text{CH}_3\text{OH}$



Uslovi:

- $T=20-200^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SMK}=5-20$ ,  $C_{\text{kat}}=1-5\%$ ,
- $p=1-10$  atm

Rezultat

- $\text{SK}=90-95\%$ ,  $t=2-70\text{h}$ , rešen problem  $\text{H}_2\text{O}$

HDK-tehnologija

- Uslovi:  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $M=10$ ,  $C_{\text{kat}}=2\%$ ,  $p=1$  atm,  $t=5'$ ,  $\text{SK}=99,2\%$ ,



## Dobijanje bioetanola biohemijskom konverzijom otpadnog lignoceluloznog materijala

Sitnjenje materijala

Diskontinualna kiselinska hidroliza celuloze i hemiceluloze

Odvajanje lignina

Kontinualna separacija monosaharida od kiseline

Neutralizacija rastvora monosaharida

Kontinualna fermentacija monosaharida do bioetanola

Kontinualno koncentrovanje bioetanolskog rastvora



Proizvodnja etanola iz otpadnog ligno celuloznog materijala realizuje se kroz 5 međusobno povezanih procesa:

Priprema materijala (prijem, sitnjenje, mlevenje, skladištenje)

Kiselinom hidrolizovana razgradnja celuloze i hemiceluloze do monosaharida (KHLKM)

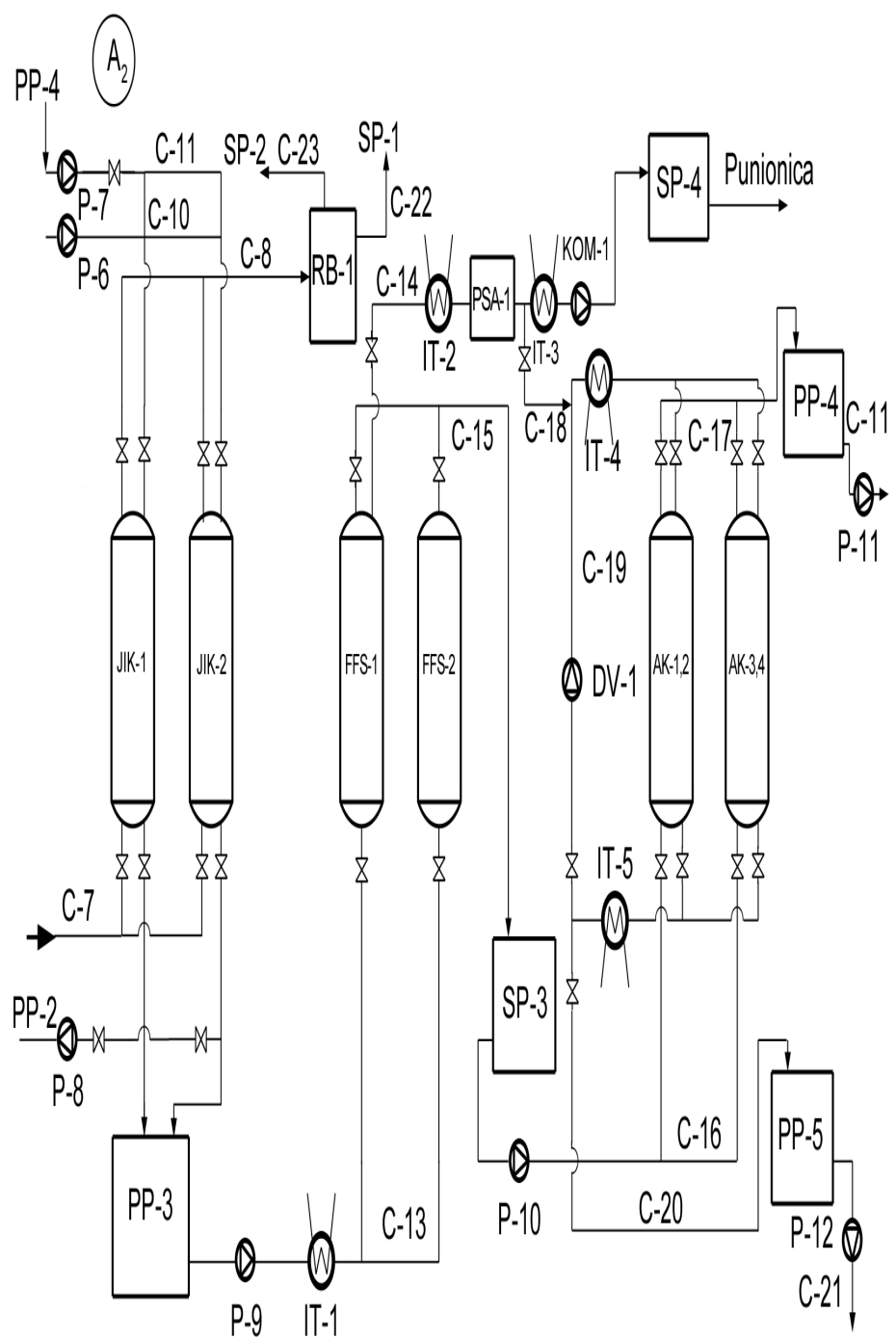
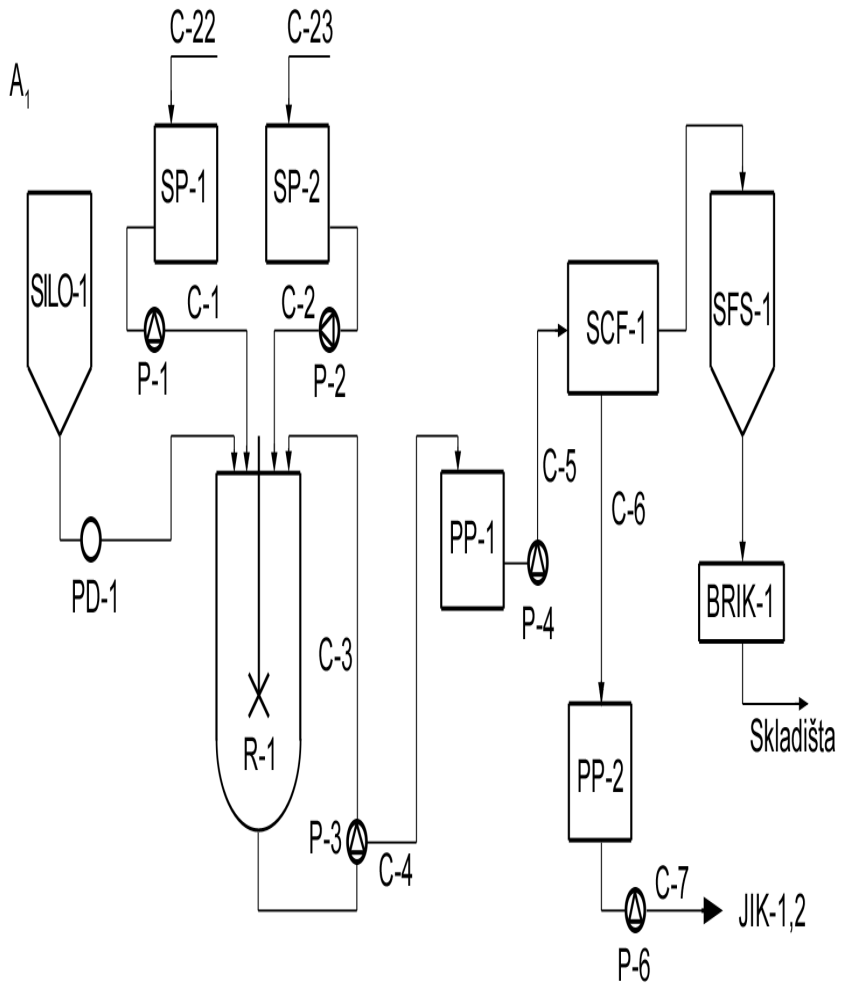
Odvajanje kiseline od monosaharida (SMSK)

Fermentacija monosaharida do etanola (FMS)

Adsorpciono koncentrovanje vodenih rastvora etanola (AKE).

Tehnološki parametar	Vrednost
Tip procesa	dvofazni
Kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Koncentracija kiseline u I fazi	70 %
Koncentracija čvrste materije u polaznoj suspenziji I faze	10 %
Temperatura I faze	50° C
Vreme interakcije I faze	20 min
C <sub>kis</sub> III faze	33 %
C <sub>c</sub> II faze	4.7 %
Temperatura II faze	70° C
Vreme interakcije II faze	40 min







## Osnovne prednosti nove tehnologije dobijanja bioetanola

Kontinualni proces hidrolize skroba i lignoceluloznog materijala

Kontinualni proces fermentacije

Znatno skraćenje vremena procesa

Veći stepen konverzije sirovine

Mogućnost istovremene konverzije pentoza i heksoza



## Usavršavanje proizvodnje bioetanola

Hidrodinamična kavitaciona kiselinska hidroliza:  
celuloze, hemiceluloze i skroba u monosaharide

Uslovi:

- $T = 25^{\circ}\text{C}$
- $p = 2\text{-}8 \text{ bar}$
- $t = 1\text{-}5 \text{ min}$
- Stepen konverzije = 99%



## Nove sirovine u proizvodnji bioetanol

Kanalizacioni mulj

Rezanci šećerne repe

Algin ostatak



## Hemijski sastav ispitivanih sirovina (suva osnova)

Sirovine	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)	Pepeo
Kanalizacioni mulj	58	17	18	7
Ostaci šećerne repe (baggase)	38.9	26.1	23	1.1



## Prosečan sastav čvrstog komunalnog otpada

Komponenta	BG (%)	USA (%)
Organska	30	74
Papir i karton	27	
Drvo	3	
Tekstil	4	
Plastika	6	5
Staklo	8	10
Metalna	4	7.5
Inertna	3	15
Ostalo	15	
Produktivnost	386 kg/č.god.	

Celuloza- 55%, Hemiceluloza- 9%, Lignin- 19%, Pepeo- 18%



## Uporedni pregled hemijskog sastava namirnica i algi (% suve materije)

	Proteini	Ugljeni hidrati	Masti
Meso	43	1	34
Mleko	26	38	28
Pirinač	8	77	2
Soja	37	30	20
Kvasac (p)	39	38	1
<i>Chlorella vulgaris</i>	51-58	12-17	14-22
<i>Porphyridium cruentus</i>	28-39	40-57	9-14
<i>Spirulina maxima</i>	60-71	13-16	6-7

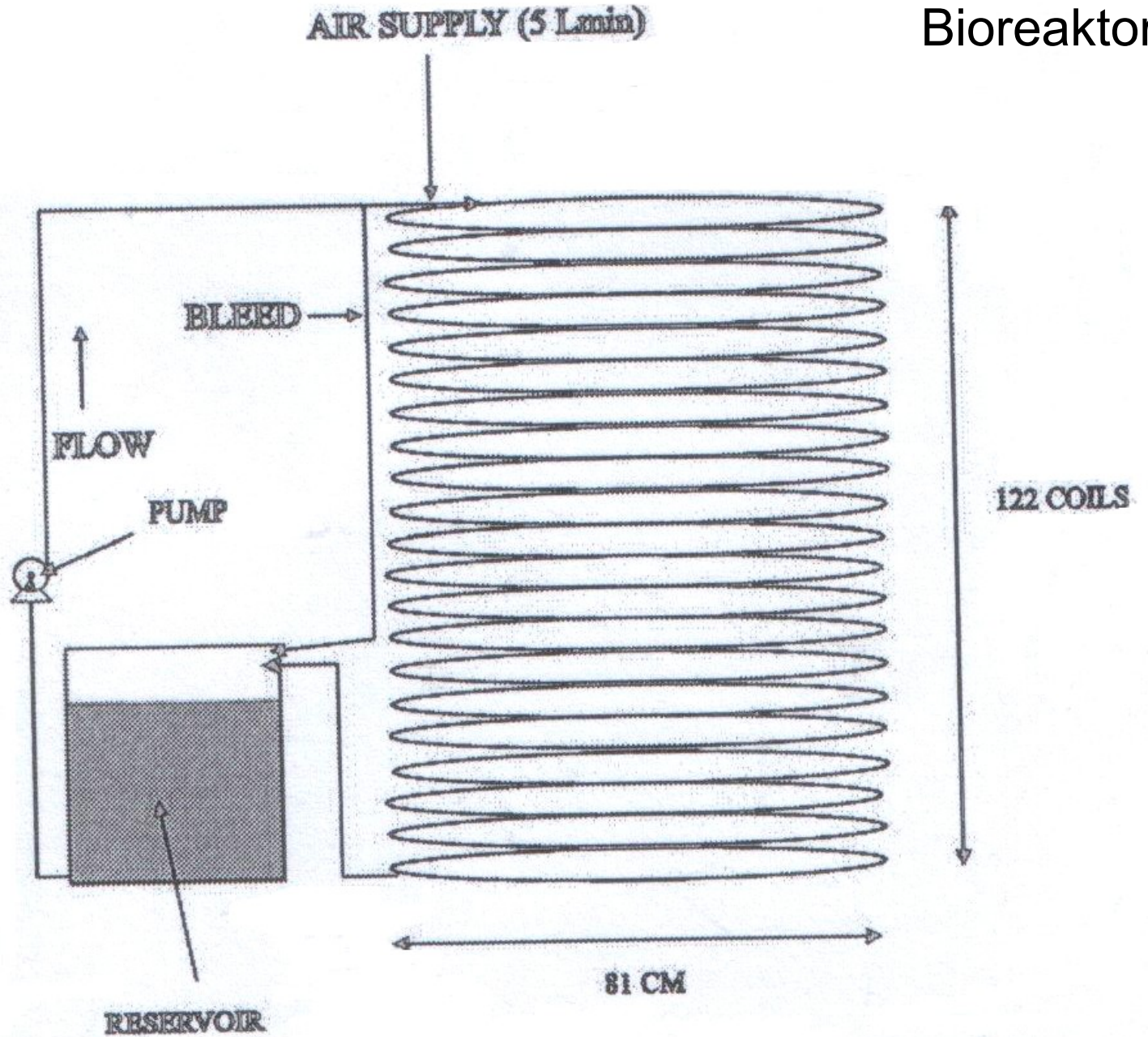


## Uporedni pregled sadržaja masti u mikroorganizmima

Mikroorganizam	Sadržaj masti (% suve materije)
Mikroalge	
<i>Nitzschia sp</i>	45- 47
<i>Schizochytrium sp</i>	50- 77
Kvasci	
<i>Rhodotorula glutinia</i>	72
<i>Candida albicans</i>	58
Gljive	
<i>Mortierella isabellina</i>	86
<i>Humicola lamuginosa</i>	75



# Bioreaktor





## Fizičko-hemijska svojstva biljnih masti i ulja

Svojstvo	Ulje uljane repice	Ricinusovo ulje	Palmino ulje	Svinjska mast	Algino ulje
Gustina, T=25°C, kg/m <sup>3</sup>	915	952	923		915
Kinetička viskoznost, T=25°C, mm <sup>2</sup> /s	37.2	29.7	24.1		57.02
SMK %	0.1	1.0	0.1	5.0	1.21
Jodni broj, g/100g	94-106	81-90	52-57	46-70	123
Saponifikacioni broj, mgKOH/g	167-181	176-187	196-210	193-203	202
Tačka topljenja, °C	-10	-18	35	42	-40
Prinos m <sup>3</sup> /ha	1.19	1.43	5.95		136.9
Oksidaciona stabilnost na 110°C, h					4.2
C10				0.1	
C12			2.5	0.1	
C14	0.5		0.5-5.9	1.4	0.1
C16	5.0	0.8-1.8	32-47	25.5	8.2
C18	2.0	0.8-2.0	2-8	15.8	2.5
C18:1	61	82-95	34-44	47.1	39.9
C18:2	20	3.5-6.8	7-12	8.9	39.0
C18:3					

# Fizičko-hemijska svojstva biodizela

Svojstvo	Ulje uljane repice	Ricinusovo ulje	Palmino ulje	Svinjska mast	Algino ulje	EN 14214
Sadržaj estara %	99	99.5	99.5	99.5	98.3	96.5 min
Sadržaj MG %	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	0.8 max
Gustina, T=15°C, kg/m <sup>3</sup>	875	861	867	877	840	860-900
Tačka paljenja, °C	180	170	161	158	180	120 min
Kinetička viskoznost, cSt na 40°C	4.6	4.45	3.9	4.1	4.02	3.5-5.0
Temperatura očvršćavanja, °C	-9.0	-12	6.0	12	-30	
Kalorična vrednost, kJ/kg	41.55	41.45	41.3	41.34	41.25	
Kiselinski broj	0.12	0.1	0.2	0.1	0.3	0.5 max
Sadržaj CH <sub>3</sub> OH %	0.05	0.1	0.1	0.15	0.1	0.2 max
Sadržaj GL tot %	0.12	0.05	0.1	0.08	0.2	0.25 max
Cetanski broj	54.4	58	62	58	60	51 min



Uljni škriljci - sedimentne stene sastavljene od finih zrnaca:

- neorganskog materijala: 67%
- organskog materijala : 30%
- bitumena: 3%



Pirolitičko ulje – sirovina za dobijanje nafte ili proizvodnju toplotne ili električne energije (Estonija, Kina, Brazil)

Mikrotalasna piroliza uljanih škriljaca

Katalitička konverzija pirolitičkog ulja u VOB



## Problem: visok sadržaj S i N u pirolitičkom ulju!

Faze prerade	S mas%	N mas%	Konradson koks %
Pirolitičko ulje	2.97	2.83	2.31
Izdvajanje koksa i pepela	0.19	1.85	0.2
Izdvajanje koksa i hidroobrada	0.001	0.1	0.01

Hidroobrada:  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $p=100\text{ atm}$ ,  $ZB=0.8\text{ h}^{-1}$ , Hz/sirovina 200, Zeolitski katalizator



## Katalitički kreking u fluidnom sloju pirolitičkog ulja

Faza obrade	Stepen konverzije (%)	Prinos benzinske frakcije (%)	Prinos koksa (%)
Pirolitičko ulje	25	30	12
Izdvajanje pepela i koksa	38	41	7
Izdvajanje pepela, koksa i hidroobrada	78	70	3
Gasno ulje	75	68	3.5

MAT-test:  $T=510^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1\text{atm}$ , zapreminska brzina= $14\text{h}^{-1}$



## Hidrotermalna likvefakcija mikroalge *Botryococcus braunii* uzgajanje, separacija, sušenje, destrukcija

### Fizičko-hemijska svojstva *B. braunii*:

Vlažnost:	89 mas%
Sadržaj organskih materija u suvom ostatku:	98 mas%
Pepeo:	2 mas%

### Elementarna analiza:

Ugljenik	65%
Vodonik	12 %
Azot	3%
Kiseonik	20%





## Tehnološki parametri:

T (200-350°C), p (10- 30MPa), CKAT (0-5%)

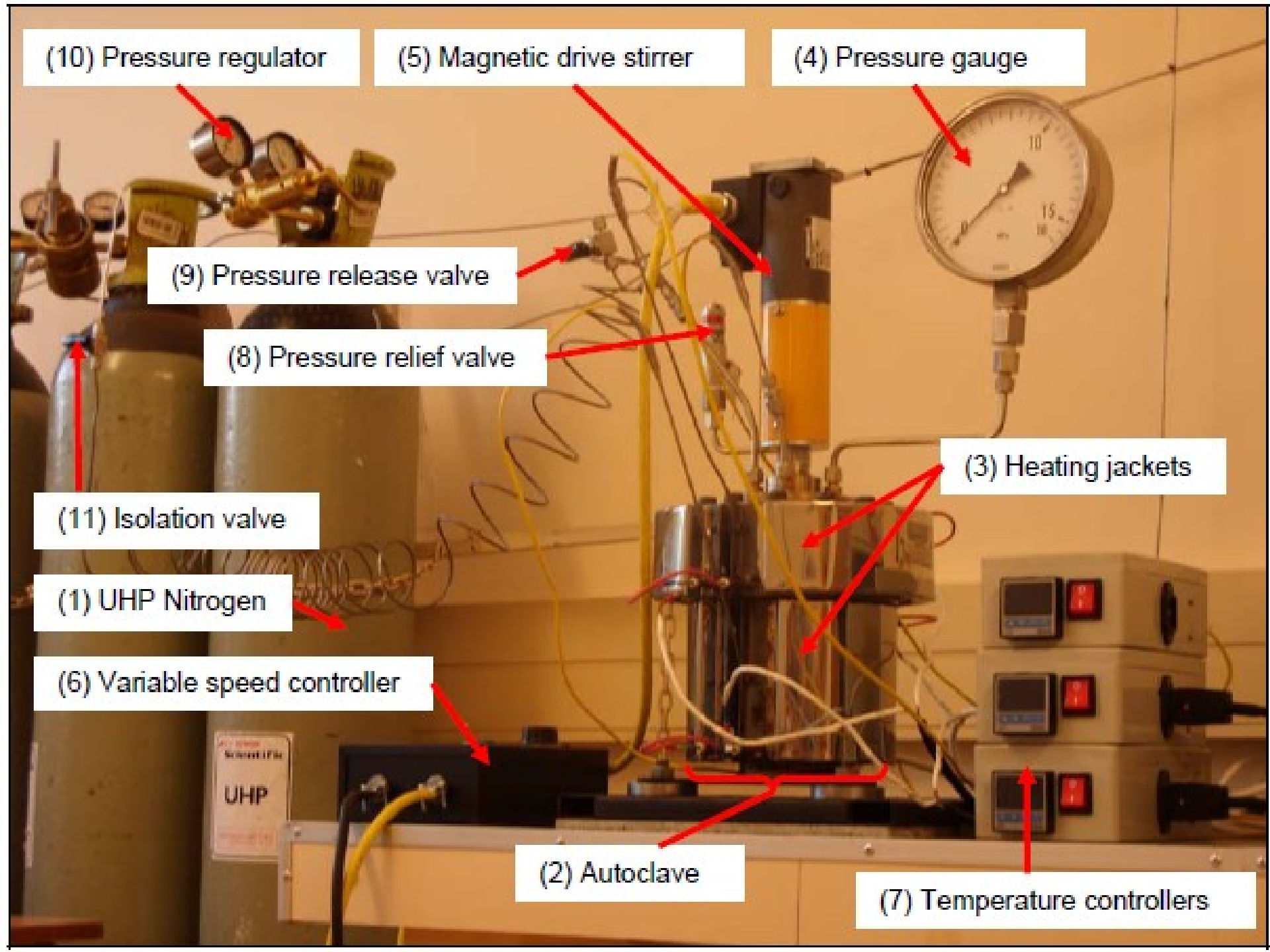
Faze procesa:

Likvefakcija (gas, tečnost, čvrsto)

Filtracija (odstraniti čvrsti deo)

Rastvoreni deo





(10) Pressure regulator

(5) Magnetic drive stirrer

(4) Pressure gauge

(9) Pressure release valve

(8) Pressure relief valve

(3) Heating jackets

(11) Isolation valve

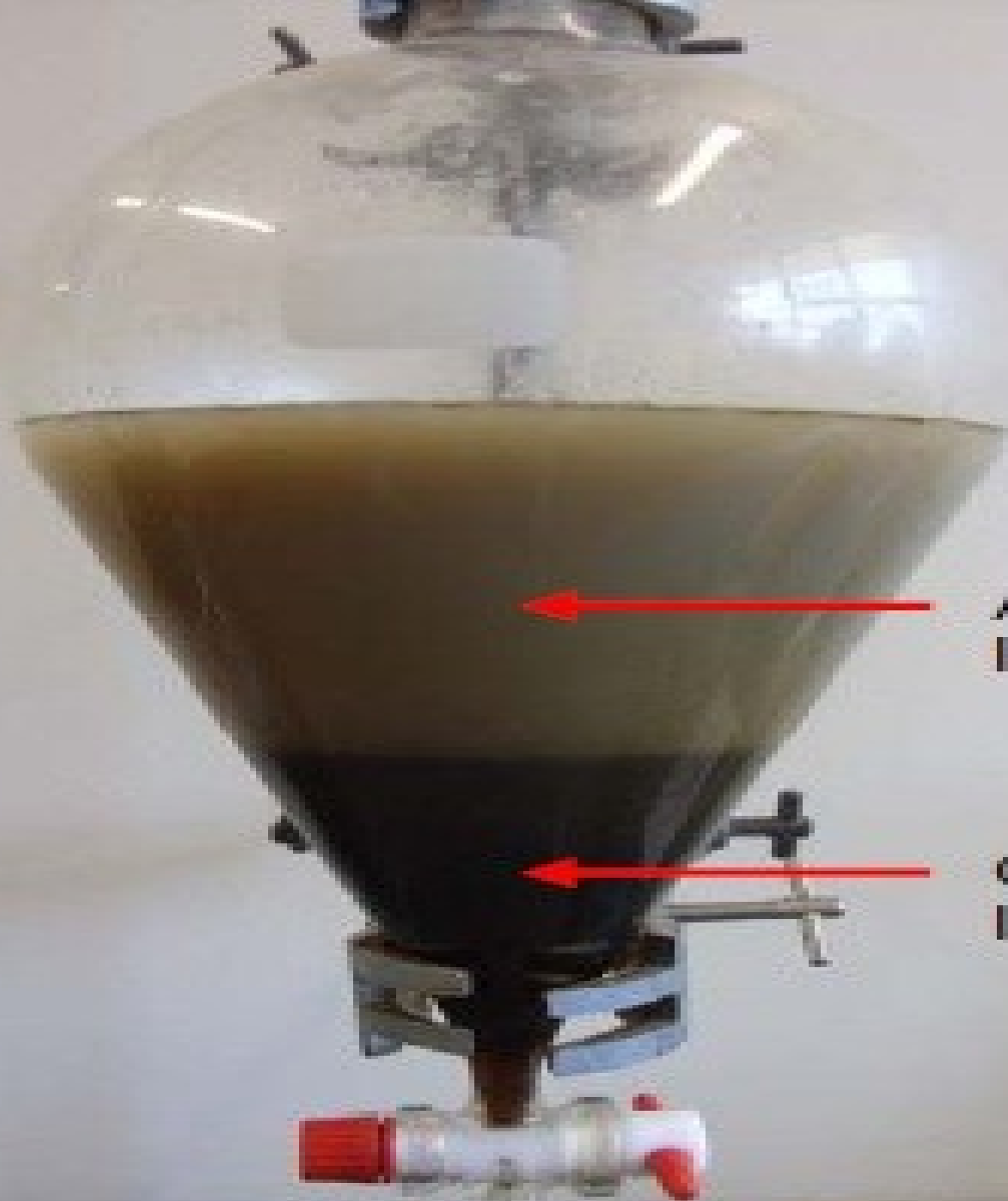
(1) UHP Nitrogen

(6) Variable speed controller

(7) Temperature controllers

(2) Autoclave

UHP



Aqueous layer

Organic layer



## Uticaj temperature na prinos i fizičko-hemijska svojstva bioulja (p= 18MPa)

Svojstva	200°C	250°C	300°C	320°C	350°C	* 5% KAT
Konverzija	65	83	95	89	60	97
C (%)	77	80	85	82	83	86
H (%)	15	15	14	14	14	13.9
N (%)	0	0.5	1.0	2.5	1.5	0.1
O (%)	8.0	4.0	0	1.5	1.5	0
Kalorijska moć (MJ/kg)	46.3	48.1	49.1	47.8	48.12	49.3
Koeficijent viskoznosti, 50°C, (mPas)	230	78	75	76	77	65



# Hidrotermalna likvefakcija svinjskog stajnjaka

Količina  $\approx$  3 kg/dan svinje u tovu (11%)

## Fizičko-hemijska svojstva stajnjaka

### Neposredna analiza

Ispaljivo	78%
Pepeo	22%
Vlaga	12%

### Elementarna analiza

C	33.5%
H	6.2%
N	2.8%
O	57.7%

### Hemijski sastav

Celuloza	15.1%
Hemiceluloza	20%
Lignin	0.9%
Proteini	5.0%
Masti	17.0%
Kalor. moć	7.89MJ/kg



## HTLSS reakcioni uslovi

$T = 200 - 400^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 10 - 30 \text{ MPa}$ ,  $t = 5 - 120 \text{ '}$ ,  $C_{\dot{C}M} = 5 - 30\%$

Proizvod: Gas, ulje i čvrsti ostatak

### Uticaj vremena kontakta na prinos biouljne frakcije

( $400^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\dot{C}M} = 20\%$ ,  $p = 10 \text{ MPa}$ )

Vreme kontakta (min)	Prinos (%)
5	14
10	20
15	30
30	28
45	28
60	20



## HTLSS reakcioni uslovi

$T = 200 - 400^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 10 - 30 \text{ MPa}$ ,  $t = 5 - 120 \text{ '}$ ,  $C_{\dot{C}M} = 5 - 30\%$

Proizvod: Gas, ulje i čvrsti

ostatak

### Uticaj temperature na prinos biouljne frakcije

( $t = 15 \text{ '}$ ,  $C_{\dot{C}M} = 20\%$ ,  $p = 15 \text{ MPa}$ )

T (°C)	Prinos bioulja (%)
250	14
270	19
300	22
320	24
350	28



## Uporedna analiza fizičko-hemijskih svojstava bioulja, mazuta i motornog benzina

Svojstvo	Bioulje	MOB	Mazut
Elementarna analiza			
C	72.6	87	85
H	9.8	13.5	11
N	4.5	0	0.3
O	13.2	0	1.0
Pepeo	0.13	0	0.1
Koeficijent viskoznosti 50°C (CP)	840	0.4	400
Kalorijska moć (MJ/kg)	36.1	45.1	40.0

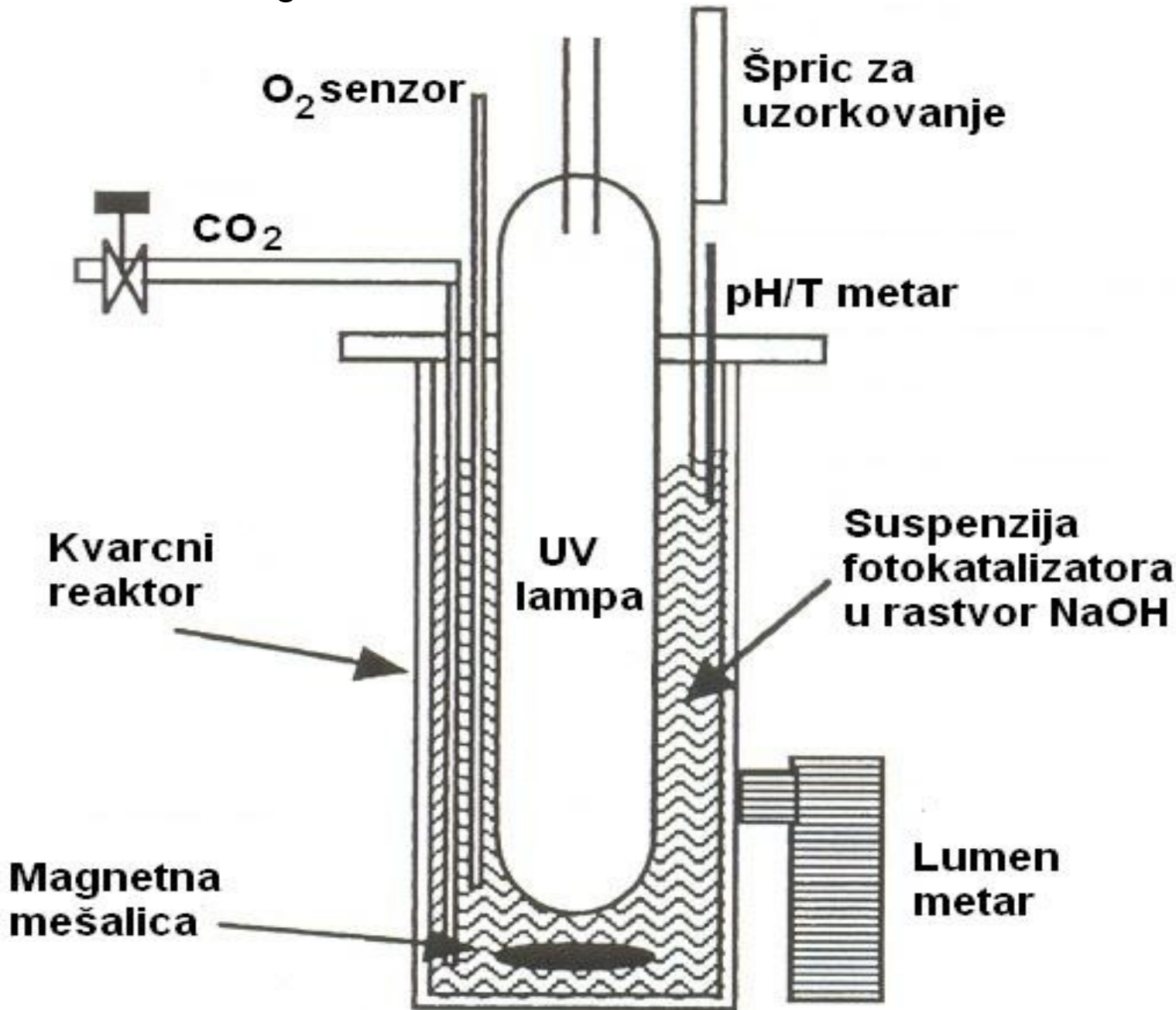




## Osnovna fizičko-hemijska svojstva ispitivanih fotokatalizatora

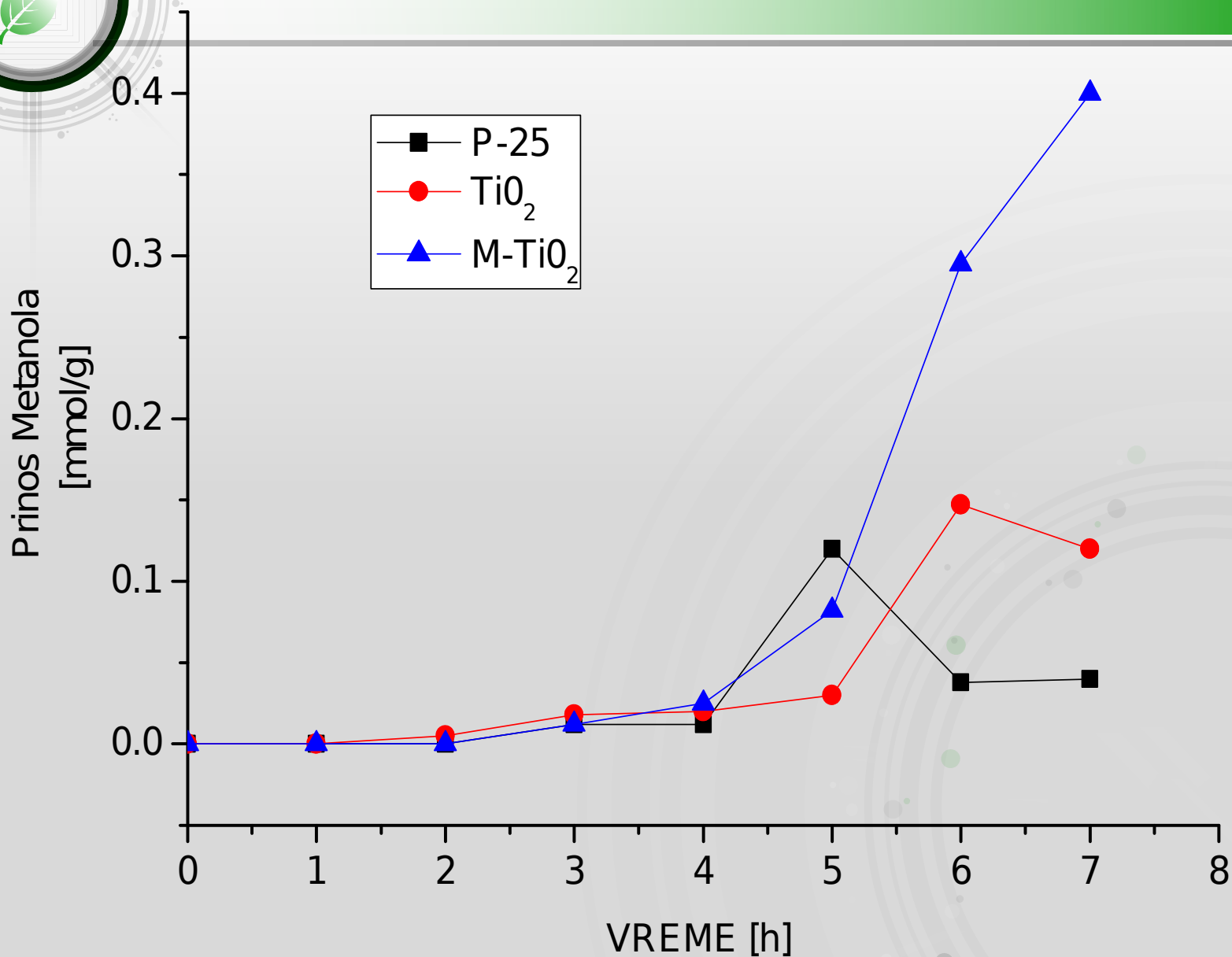
Svojstvo	P-25	TiO <sub>2</sub>	M/ TiO <sub>2</sub>	Metoda ispitivanja
Sadržaj rutila, %	20	-	-	Rendgenostrukturalna analiza X-Ray diffraction, Siemens
Sadržaj anatasa, %	80	100	100	
Sadržaj metala, %	-	-	0,05 - 15	AAS
Dimenzije kristalita, nm	30	16	16	Debaj-Scherrova metoda
Specifična površina, m <sup>2</sup> /g	50	65	64	Niskotemperaturna adsorpcija N <sub>2</sub> (BET) Micromeritics ASAP 2000
Energetski procep, eV	3,47	3,23	3,20	Difuzna refraktivna UV-VIS spektrofotometrija [11] <sup>1</sup> , Hitachi U-3410

# Shema fotokatalitičkog reaktora

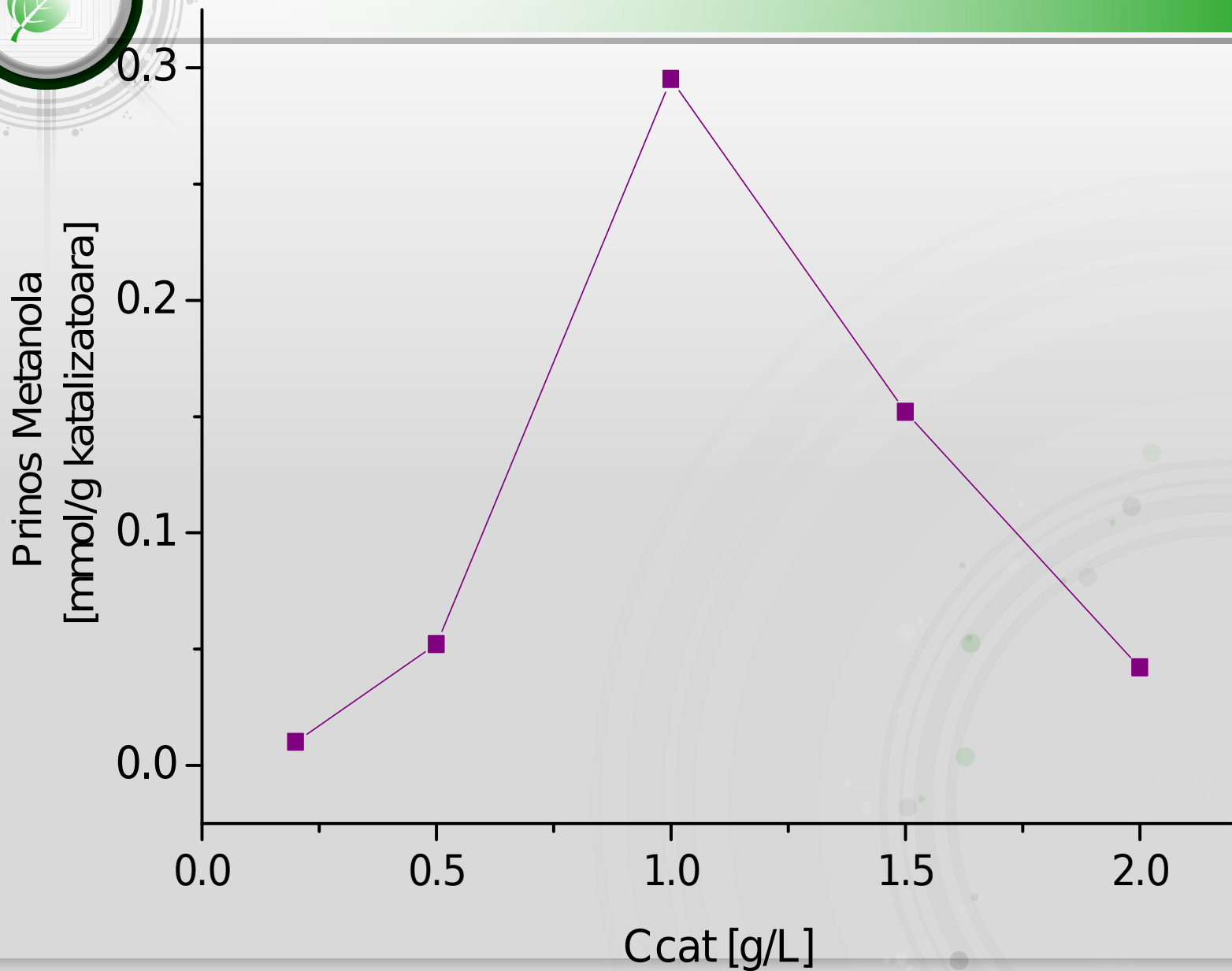




# Utjecaj vremena ozračivanja na prinos metanola

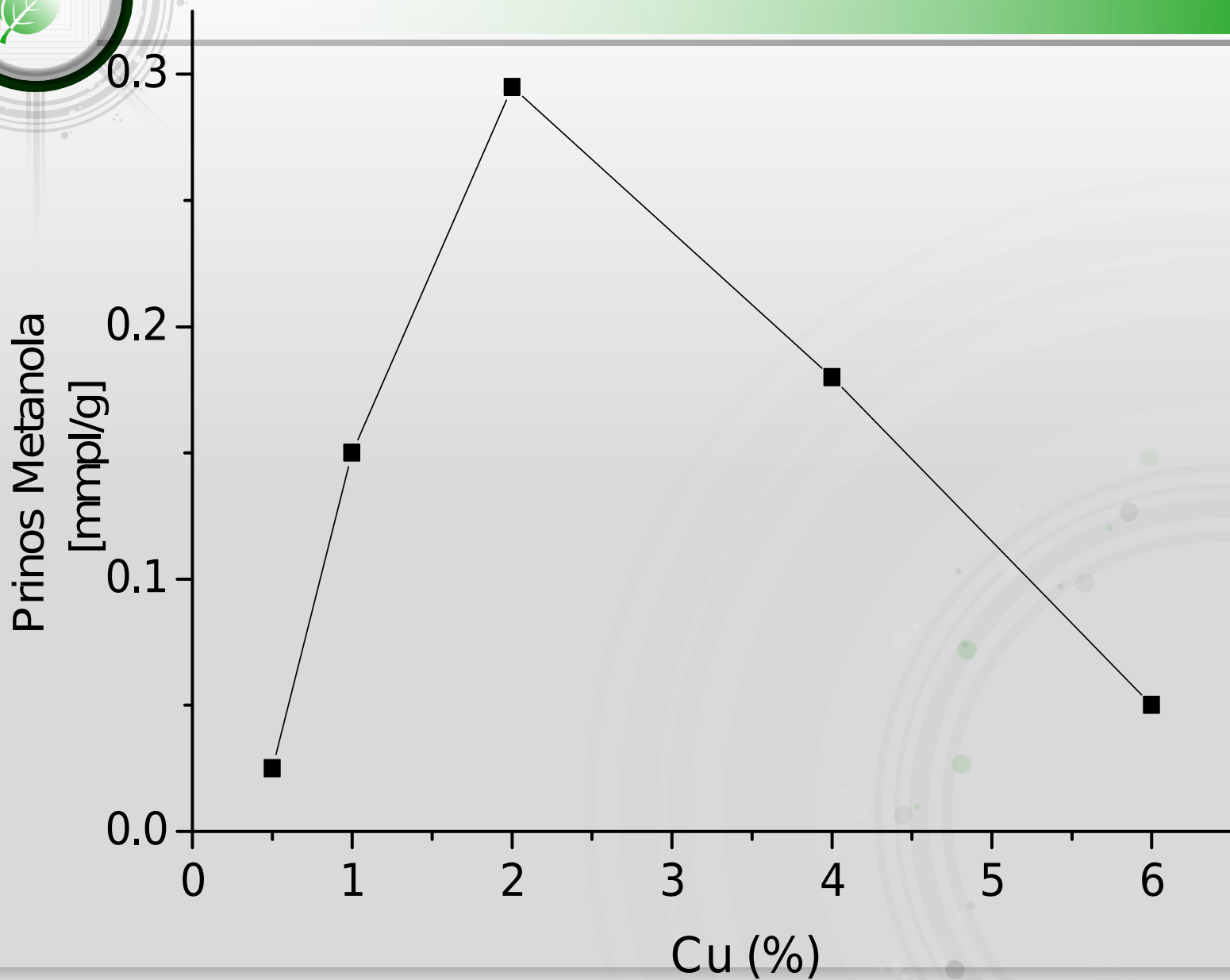


# Uticaj koncentracije M/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora na prinos metanola





# Uticaj koncentracije metanola u katalizatoru na prinos metanola





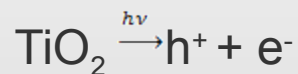
## Energetska i kvantna efikasnost ispitivanih fotokatalizatora

Fotokatalizator	$\Phi_Q$ (%)	$\Phi_E$ (%)
P-25	0,81	3,41
TiO <sub>2</sub>	0,90	5,41
M/TiO <sub>2</sub>	6,25	21,7

Ckat =1%; PCO<sub>2</sub>=125kPa; CM=2%)

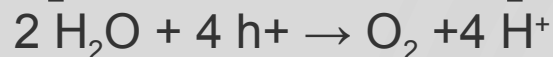
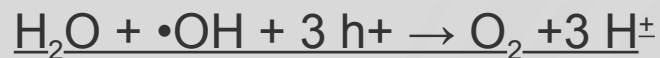
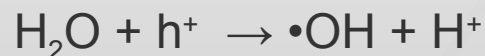


Fotoaktivacija  $\text{TiO}_2$



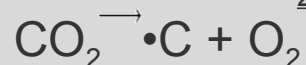
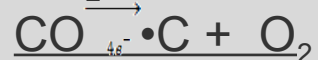
gde je:  $\text{h}^+$  - šupljina,  $\text{e}^-$  - oslobođeni elektron

Oksidacija vode

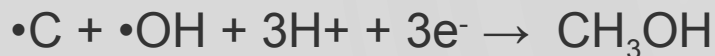


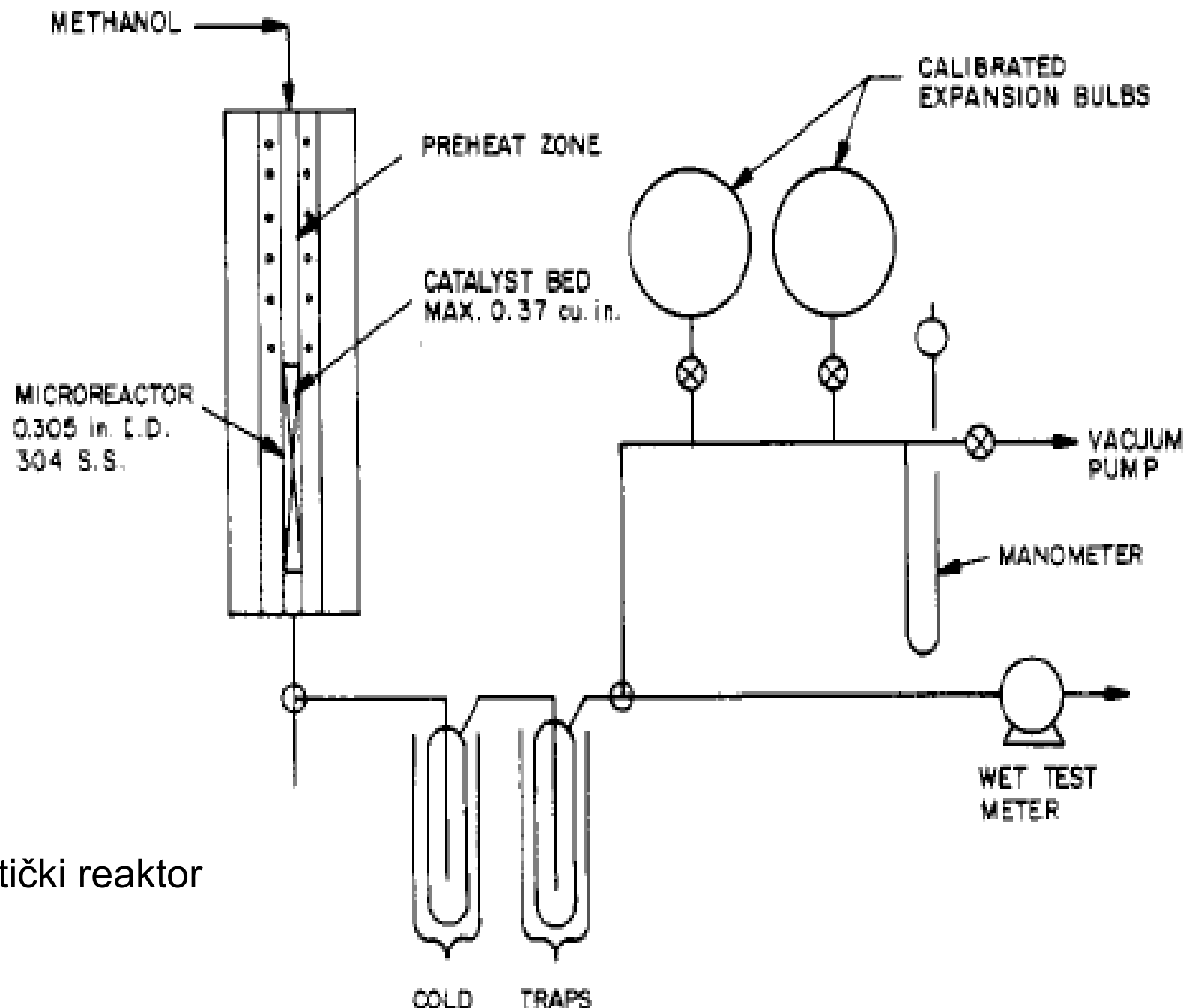
gde je:  $\cdot\text{OH}$ - slobodni OH radikal

Redukcija ugljendioksida



Formiranje metanola





Katalitički reaktor





Svojstvo	Vrednost
Stepen kristaliničnosti HZSM-5, %	100
Molarni odnos $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$	132
Srednji dijametar kristalita, [ $\mu\text{m}$ ]	0,9
Sadržaj HZSM-5 u KAG-300, %	75
Specifična površina KAG-300, [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	300
Specifična zapremina pora [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0,35
Srednji dijametar čestica [ cm]	0,15
Nasipna težina [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	650

Osnovna fizičko-hemijska svojstva zeolita HZSM-5 u katalizatoru KAG-300



## Eksperimentalni uslovi

Fiksni sloj katalizatora

Masa katalizatora  $m = 5 \text{ g}$

Vreme reakcije :  $t = 1 \text{ h}$

Prinos gasne frakcije – volumetrijska metoda

Sadržaj  $C_1$ - $C_4$  ugljovodonika – Gasna hromatografija

Prinos  $H_2O$  i tečnih ugljovodonika – gravimetrijska analiza

Sadržaj benzinske frakcije – ASTM-D 3710-83

Sadržaj koksa- ASTM- D- 524



## Uticaj temperature na stepen konverzije metanola i raspodelu produkata kataliticke konverzije ( $P=2\text{MPa}$ ; $ZB=2\text{ h}^{-1}$ )

T, K	623	653	673	693	723
SK, %	88	97	100	100	100
GF, mas%	16.0	18.5	19.6	21.2	26.0
BF, mas %	66.5	73.5	78.0	76.0	68.0
LCO, mas %	2.1	2.9	1.6	1.9	40
koks	0.5	0.6	0.8	1.0	2.0



## Uticaj pritiska na stepen konverzije metanola i raspodelu produkata katalitičke konverzije (T=693K; ZB=2 h<sup>-1</sup>)

P, MPa	0.5	1	3
SK, %	98.5	99.8	100
GF, mas%	30.5	17.5	17.0
BF, mas %	67.0	78.0	69
LCO, mas %	0.2	3.3	11.5
koks	0.8	0.9	2.5



## Katalitička konverzija $C_3+C_4$ frakcije u dizel gorivo

(Fiksni sloj katalizatora ,  $m_{\text{kat}} = 5\text{g}$ ;  $T=425\text{ K}$ ;  $P=0.41\text{ MPa}$ ;  $ZB= 0.5\text{ h}^{-1}$ )

Prinos	Procenat (%)
SK	99.2
C1-C2	0.1
C3	0.3
C4	0.6
C5	0.3
BF	13.7
DF	43.1
>343	41.1



## Hidrogenizacija ugljendioksida sa vodonikom



Katalizatori: Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>, Cu-ZnO

Cu,Zn,Ga-SiO<sub>2</sub> (200 m<sup>2</sup>/g, 620 cm<sup>3</sup>/g)

Uslovi: M=3, p=20 at, ZV=18 m<sup>3</sup>/kgh

T (K)	Aktivnost (mmol/kgh)	Selektivnost (CH <sub>3</sub> OH )	CO (%)
523	6 200	99.8	0
533	8 700	99.3	0
543	11 500	99.1	0



## Ekonomski pokazatelji proizvodnje bioetanola

Kapacitet 20 000 m<sup>3</sup>/god.

Cena bioetanola 12 % ↓ od proizvodne cene motornog benzina u NIS-u

Svetske cene: hemikalija, energenata i pomoćnih fluida

Lokalne cene: radne snage, građevinskog zemljišta i objekta

Kredit: u visini investicije, 10% kamata, 5 godina, 1 godina grace period



## Ekonomski pokazatelji proizvodnje bioetanola

Cena nafte \$/barel	Cena nafte €/l	Min cena benzina €/l	Min cena benzina NIS €/l
50	0.218	0.315	0.340
70	0.306	0.443	0.480
90	0.393	0.569	0.593
100	0.437	0.633	0.659





## Ekonomski pokazatelji proizvodnje bioetanola

Sirovina	Mat. troškovi €/m <sup>3</sup>	Investicija € · 10 <sup>6</sup>	Radna snaga	Građ. objekat m <sup>2</sup>
Zrno kukuruzna	197.8 440 559	6.9	27	1400 2000
Sok slatkog sirka	233.2	5.5	31	1400 2000
Pšenična slama	99.1	8.90	69	2400 2000



## Ekonomski pokazatelji proizvodnje bioetanola

Sirovina	Vreme povraćaja god.	Novostvorena vrednost € · 10 <sup>6</sup>	Interna stopa rentabilnosti %	Akumulacija
Zrno kukuruzna	1.7 4.6	51 15	25.9 25.9	4.9 2.0
Sok slatkog sirka	1.8	31.2	20.9	4.65
Pšenična slama	1.7	52	26.8	5.41



## Neki elementi strategije razvoja i uvođenja bioetanola

Izgradnja postrojenja na licu mesta:

300 000m<sup>3</sup>/god., 15 postrojenja

Razvoj modularnih postrojenja:

5, 10, 20, 50 000m<sup>3</sup>/god.

Kukuruz, sok slatkog sirka, lignocelulozni materijal



## Neki elementi strategije razvoja i uvođenja bioetanola

Postepena supstitucija benzina sa bioetanolom u toku 5 godina - 20, 40, 60, 80, 100 000 m<sup>3</sup>/god.

Razvoj novih tehnologija, proizvodnji i proizvoda

Upošljavanje i razvoj niza industrija



## Neki elementi strategije razvoja i uvođenja bioetanola

Plasman znanja i opreme na treća tržišta

Smanjenje energetske zavisnosti zemlje  
kroz korišćenje obnovljivih izvora energije

Izrazito ekonomske i političko jačanje zemlje



- Osloboditi se zaostalih koncepata i tehnologija
- Koncentrisati istraživanja, sredstva na preradu otpadnih lignoceluloznih materijala u cilju dobijanja goriva i hemikalija
- Intenzivno započeti hidrotermalnu likefakciju otpadnih materijala
- Razviti koncept "lokalnog" snabdevanja energentima
- Intenzivno započeti fotolitičku konverziju  $\text{CO}_2$  u  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Nova poljoprivreda i industrija hrane na bazi algi, kvasaca i bakterija