

BIORAFINERIJE

izv. prof. dr. sc. Alan Antonovi

DAN HRVATSKOGA ŠUMARSTVA
Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
14. lipanj 2019. godine



UVOD

- ✖ u EU poduzimaju se značajni koraci za prelazak sa današnje ekonomije bazirane na fosilnim izvorima (nafta, ugljen i zemni plin) na održiviju ekonomiju temeljenu na biomasi - razlozi za to su:
 - potreba za razvojem ekološki, ekonomski i socijalno održivog gospodarstva,
 - očekuje se da će nafta, plin i ugljen dosegnuti vrhunac proizvodnje u ne tako dalekoj budućnosti i da će njihove cijene rasti,
 - želja mnogih zemalja da smanje pretjeranu ovisnost o uvozu fosilnih goriva te potreba istih u diversifikaciji svojih izvora energije,
 - globalno pitanje klimatskih promjena i potreba smanjenja emisija stakleničkih plinova (GHG) u atmosferi,
 - potreba za poticanjem regionalnog i ruralnog razvoja.

UVOD

- ✖ ključni imbenik u realizaciji uspješne bioekonomije je proizvodnja niza raznovrsnih bioproizvoda i bioenergije kako bi zamjenili njihove ekvivalente kod fosilnih derivata kroz preradu širokog raspona biološke sirovine,
- ✖ kružna ekonomija - definira se kao ekonomija koja je projektirana kao obnovljiva i regenerativna te ima za cilj zadržati proizvode, komponente i materijale u najvišoj mjeri iskoristivosti i vrijednosti u svakom trenutku, a usredoto uje se na uinkovito iskorištavanje konačnih resursa i osigurava da se ti resursi ponovno koriste što je dulje moguće,
- ✖ EU je označila sektor proizvodnje bioproizvoda kao prioritetno područje s visokim potencijalom za budući rast, reindustrijalizaciju i rješavanje društvenih izazova,

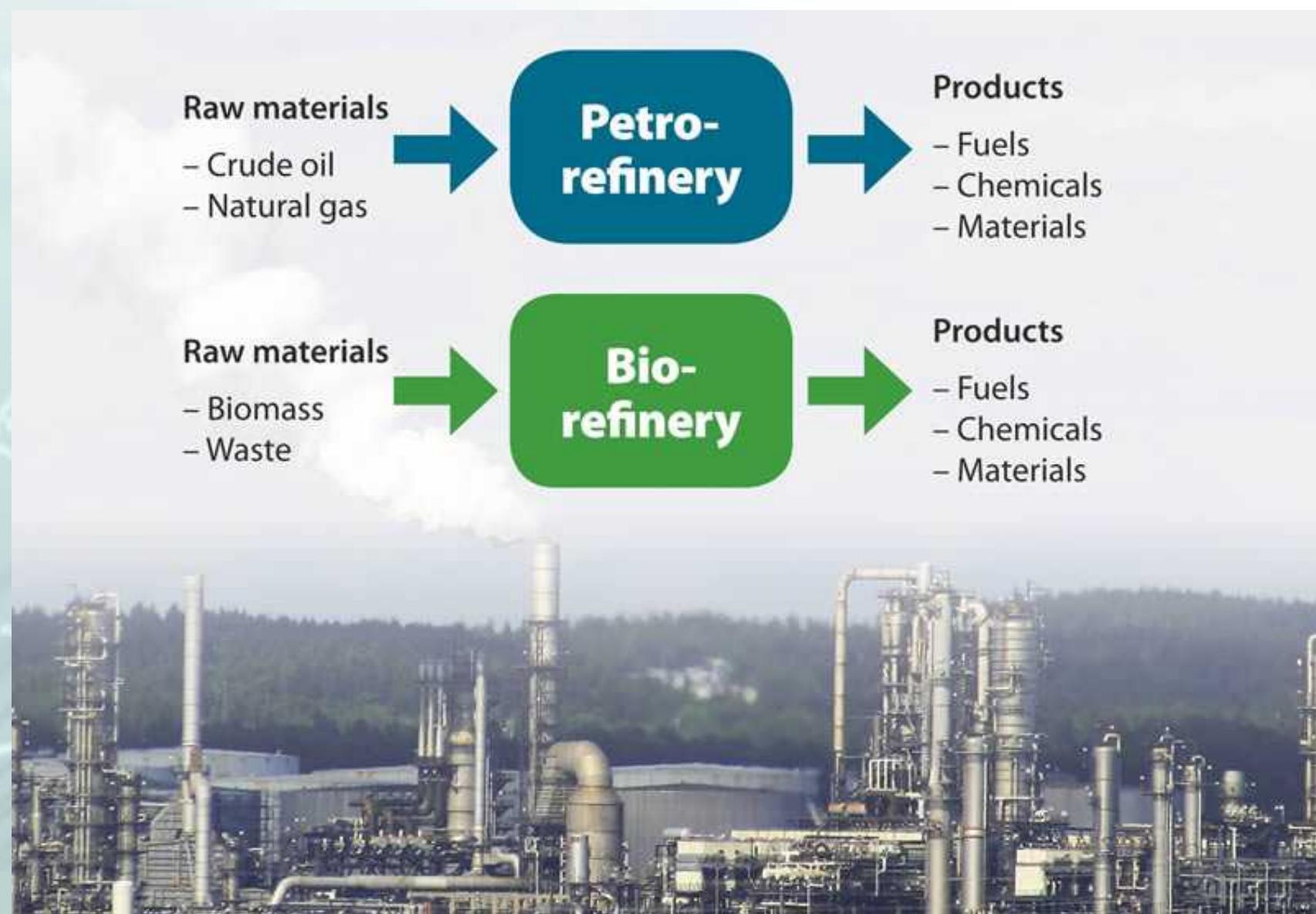
UVOD

- ✖ europska bioekonomija (2016):
 - 2.1 trilijuna EUR prometa,
 - 18.3 mil zaposlenih - 9% ukupne radne snage EU,
- ✖ prednosti bioekonomije:
 - društveni - osiguranje hrane i održivo upravljanje prirodnim resursima, kvaliteta života i zdravlja, izazovi u društvenim inovacijama,
 - ekonomski - europska konkurentnost i održivi ekonomski rast, mogu nosti novih zapošljavanja,
 - okolišni - smanjenje ekonomске ovisnosti o fosilnim gorivima, održivo upravljanje prirodnim izvorima, smanjenje pritiska na ekosustav, poboljšanje recikliranja,

UVOD

- ✖ IEA Bioenergy Implementation Agreement/TASK 42: Biorefineries - proizvodnja goriva, kemikalija, toplina i struja i materijali iz biomase,
- ✖ ključni imbenik u ostvarenju uspješne bioekonomije biti je razvoj biorafinerijskih sustava koji će omogućiti visokou inkovitu i troškovno efikasnu preradu biološke sirovine u niz bioproizvoda kao i uspješnu integraciju u postojeću infrastrukturu,
- ✖ definicija: "biorafinerija je održiva prerada biomase u široki spektr tržišno prihvatljivih proizvoda (hrana, strojna hrana, materijali, kemikalije) i energiju (goriva, struja, toplina)",
- ✖ bioproizvodi: proizvodi dobiveni u potpunosti ili djelomično iz biomase kao što su biljke, stabla i životinje,

UVOD



UVOD



UVOD

Shema proizvoda i poluproizvoda suhe destilacije drva:



MAPIRANJE BIORAFINERIJA (2017.)



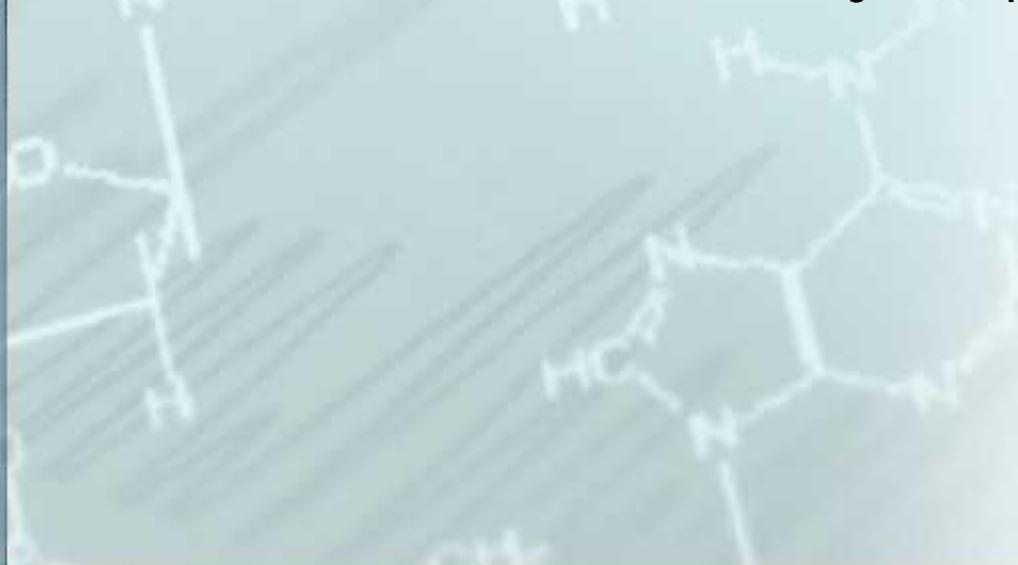
- ✗ 803 biorafinerije na svijetu,
- ✗ 224 biorafinerija u EU,
- ✗ 4.1 mIrd USD o ekivano ulaganje do 2020.,
- ✗ INA-industrija nafte,
- ✗ DS Smith,

UVOD

- ✖ Unutar TASK 42: Biorefinery razvijena je klasifikacija metoda za biorafinerijske sustave:
 - platforme - npr. nusproizvodi kao što su različiti C5-C6 ugljikohidrati, sintetički plin, lignin, bioulje i dr.
 - proizvodi - npr. nositelji energije, kemikalije i materijali,
 - izvor sirovina - npr. biomasa iz plantažne proizvodnje, ostaci iz šumarstva, agrikulture, aquakulture i ostalih industrija i domaćih izvora,
 - procesi - npr. termokemijski, kemijski, biokemijski i mehanički.
- ✖ platforme su najvažnija značajka u ovom pristupu klasifikacije - ključni posrednici između sirovine i krajnjih proizvoda te se mogu koristiti za povezivanje koncepta biorafinerija i ciljnih tržišta,

UVOD

- ✗ kreće se od molekula s jednim ugljikovim atomom (bioplinsk i syngas) pa sve do mješavine C5 i C6 molekula koje dobijemo iz hemiceluloze, C6 ugljikovodici iz škroba i sukroze ili celuloze, lignina, ulja (na biljnoj bazi ili od alga), organskih otopina iz trava i pirolitičkih tekućina,
- ✗ ove primarne platforme mogu se pretvoriti u široki raspon trišno prihvatljivih proizvoda korištenjem različitih termičkih, bioloških i kemijskih postupaka,



PLATFORME

Platforma	Proizvodi
Syngas	Metanol, dimetileter (DME), etanol, FT dizel, vodik, ugljikov dioksid
Bioplín	Bioplín, metan
C6 i C6/C5	Tradicionalno: etanol, mlije na kiselina, Inovativno: jantarna kiselina, itakonska kiselina, adipinska kiselina, 3-hidroksipropionska kiselina/aldehid, izopren/farnesen, glutaminska liselina, aspariginska kiselina, sorbitol, levulinska kiselina, glukarinska kiselina, hidroksimetilfurfural, p-ksilen,
Biljno ulje	Biodiesel, biootapala, alkidne smole, linoleum, biolubrikanti, glicerol (i iz njega obe avaju e kemikalije: propilen glikol, epiklorohidrin, akrilna kiselina, propilen,
Ulje iz algi	Visoko dodano-vrijedne komponente u primjeni za hranu i sto nu hranu
Organske otopine	Mlije na kiselina i njeni derivati, proteini, amino kiseline, bioetanol, bioplín, vlknasti proizvodi iz trava (izolacijski materijal)

PLATFORME

Platforma	Proizvodi
Lignin	Potencijalni proizvodi: proizvodi syngasa (metanol, DME, etanol i dr.), ugljikovodici (benzen, toluen, ksilen i dr.), fenoli (cateholi, fenol, krezoli i dr.), oksidiraju i proizvodi (vanilin, vanilinska kiselina, DMSO, aromatske kiselina i dr.), makromolekule (karbonska vlakna, punila za karbonska vlakna, polimerni sredstva za povezivanje, zamjenski lignini, adhezivi, veziva)
Pirolitička ulja	Oekivano: fenoli, organske kiseline, furfural, HMF i levoglukozan,

IZVOR SIROVINA

- ✖ za biorafinerije koristimo različitu biomasu:
 - iz šumarstva - EU 490 mil tona suhe tvari,
 - iz poljoprivrede,
 - iz otpada,
 - iz aquakulture,
- ✖ šumarstvo - trupci i primarni šumski ostaci: cjelokupna stabla, grane, ostaci nakon sječe, panjevi, korjenje; plantaže KKO; drvnoindustrijski ostatak: prašina, piljevina, blanjevina, kora, sjekira i dr.; ostatak iz celulozno-papirne industrije: kora, crni lug i dr.
- ✖ osnovne kemijske komponente biomase su celuloza, hemiceluloza, lignin, ekstraktivne tvari (škrob, trigliceridi, proteini) i mineralne tvari (različiti kemijski elementi),
- ✖ sadržaj vode, kalori na vrijednost i specifični volumen,

IZVOR SIROVINA

1) Drvna biomasa

- Ostaci i otpad nastao pri piljenju, brušenju, blanjanju i sl.
- esto je to otpad koji optere uje poslovanje drvno-prera iva ke tvrtke
- Služi kao gorivo u vlastitim kotlovnicama, sirovina za proizvode, brikete, peleti
- Jeftinije je i kvalitetnije gorivo od šumske biomase

2) Ostaci i otpaci iz poljoprivrede

- Slama, kukuruzovina, oklasak, stabljike, koštice, ljske,...
- To je heterogena biomasa razli itih svojstava
- Ima nisku ogrjevnu vrijednost zbog visokog udjela vlage i razli itih primjesa
- Prera uje se prešanjem, baliranjem, peletiranjem

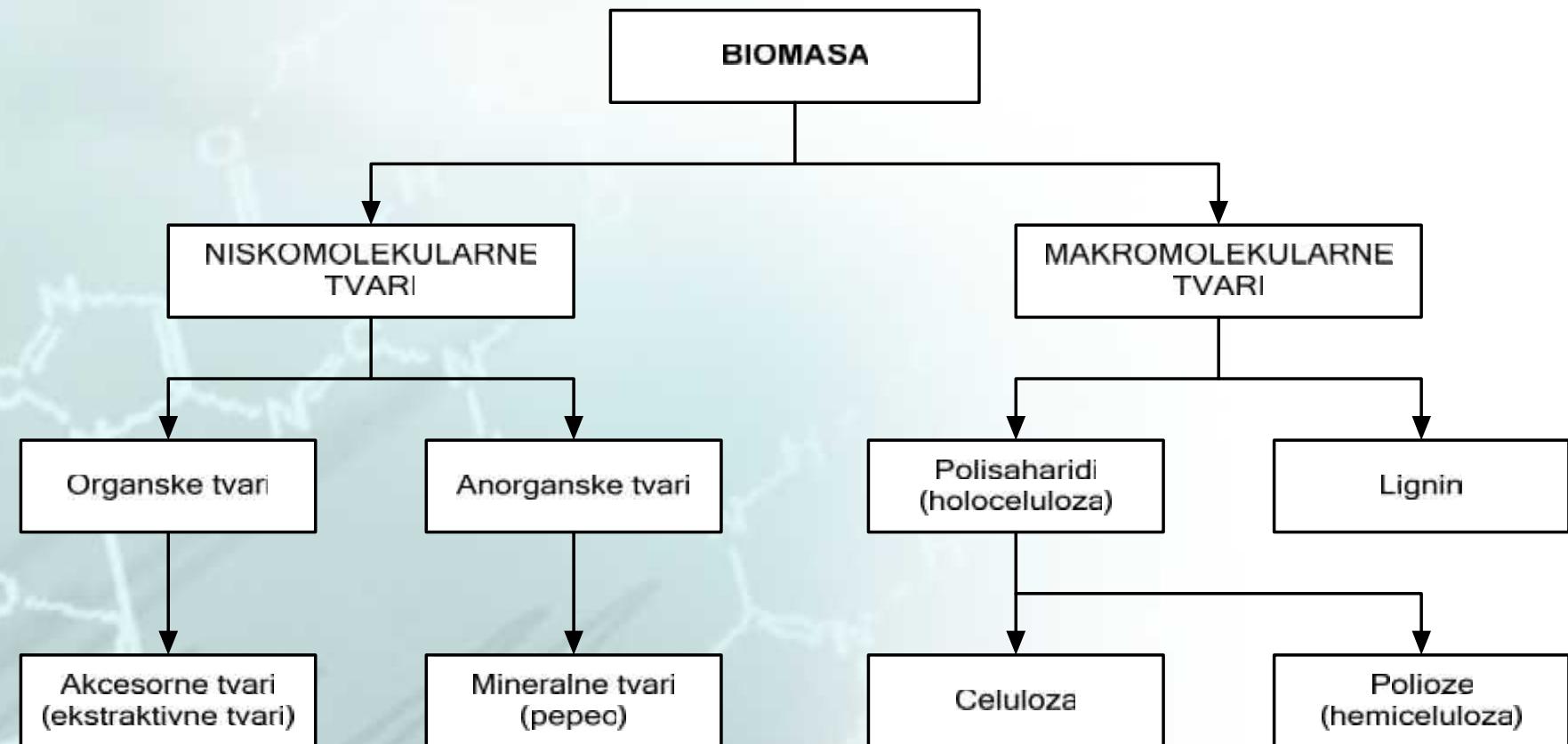
3) Životinjski otpad i ostaci

- Anaerobna fermentacija (izmet – sve vrste životinja + zelena masa)
- Spaljivanjem (stelja, lešine – peradarske farme)
- Biopljin (60% metana, 35% CO₂ te 5% smjese vodika, dušika, amonijaka, sumporovodika, CO, kisika i vodene pare)

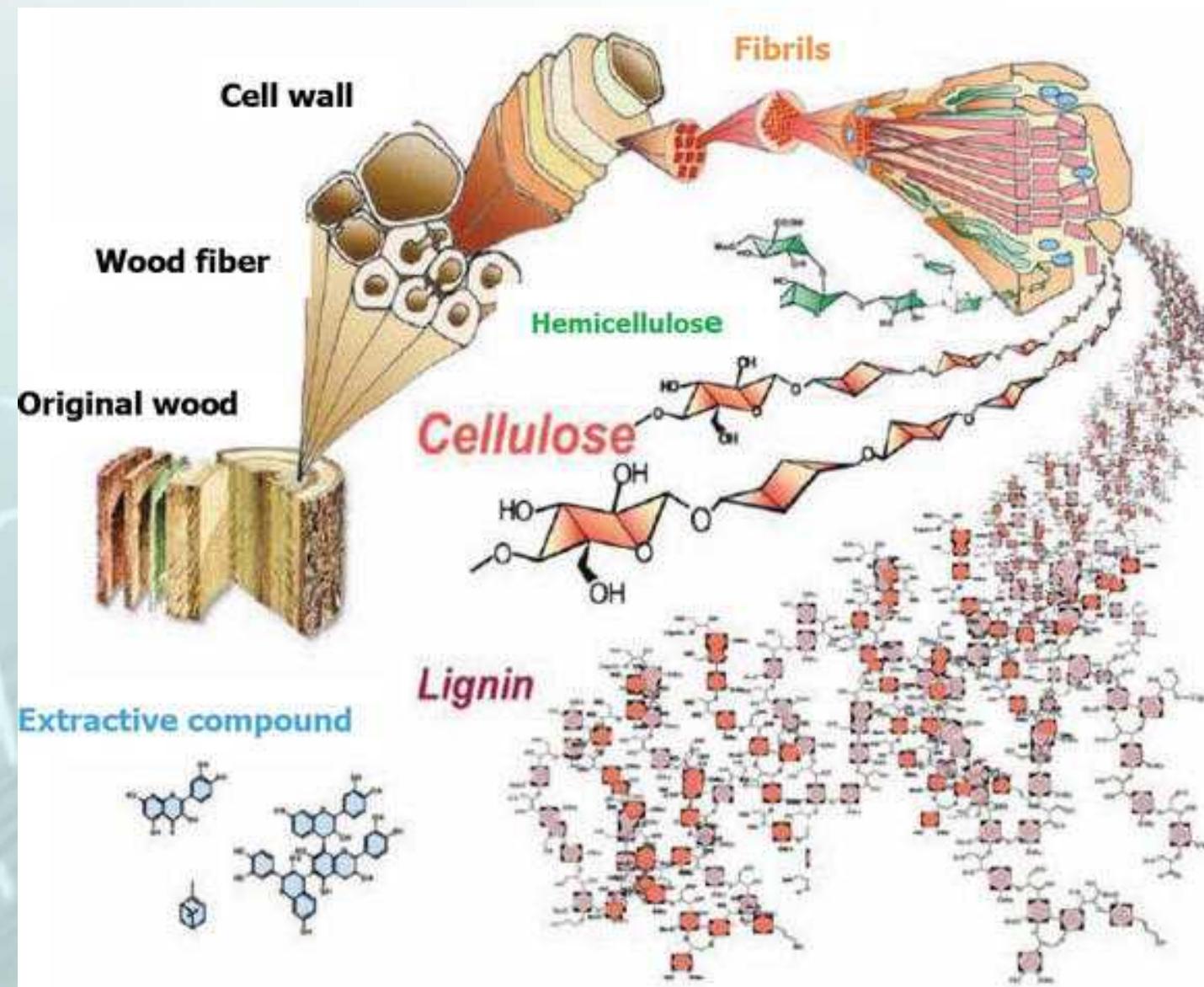
4) Biomasa iz otpada

- Zelena frakcija ku nog otpada
- Biomasa iz parkova i vrtova s urbanim površina
- Mulj iz kolektora otpadnih voda

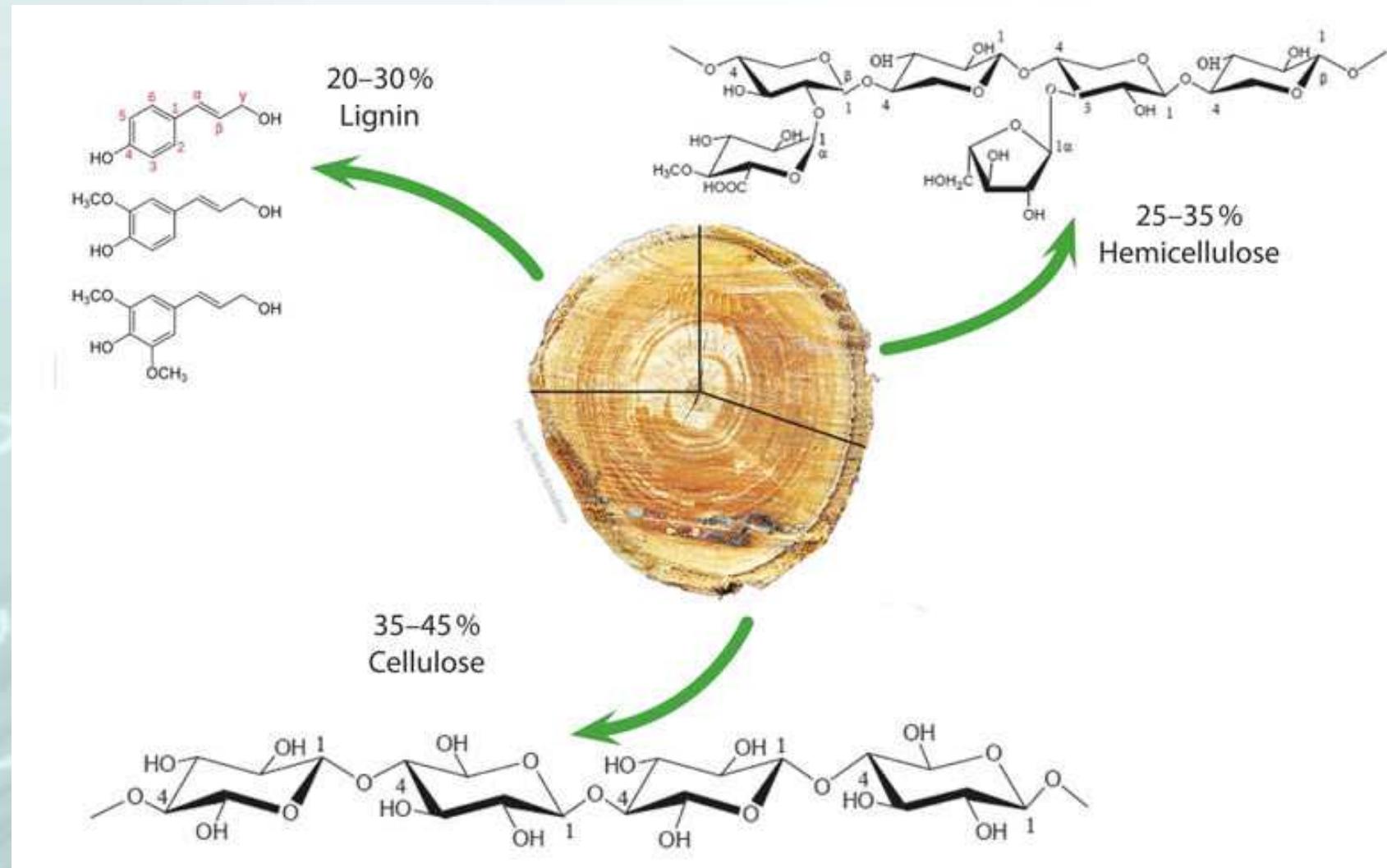
Kemijski sastav biomase



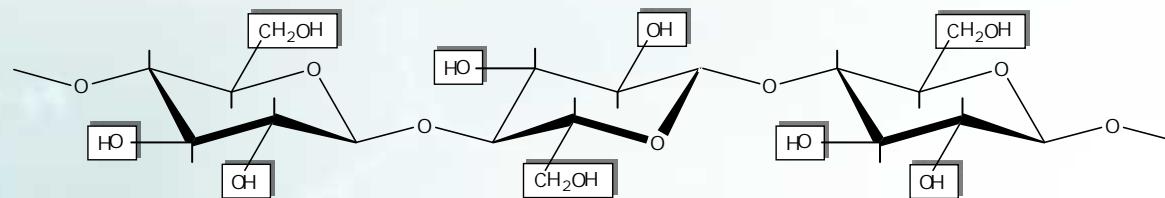
Kemijski sastav biomase



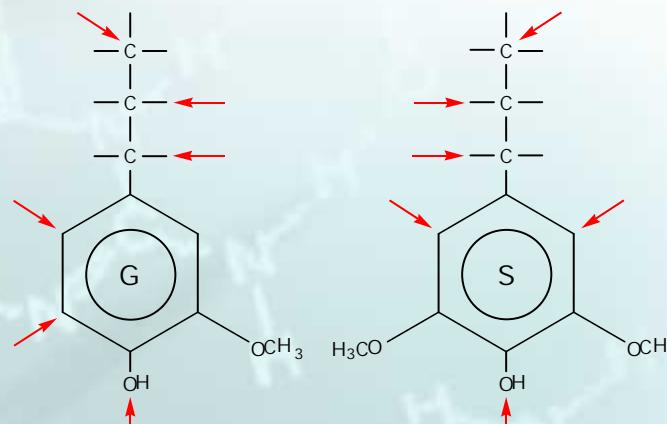
Kemijski sastav biomase



Kemijski sastav biomase



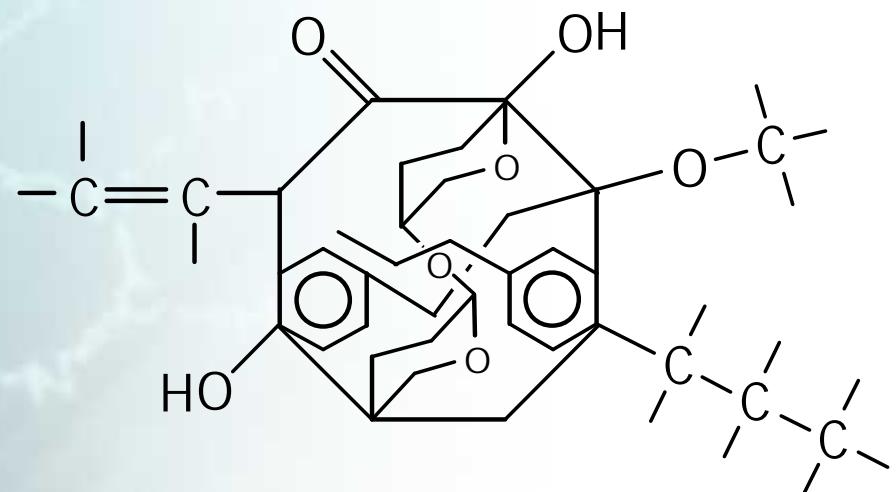
Celuloza



Lignin

Potencijalna mesta za kemijsku reakciju u celulozi i ligninu

Ilustracija funkcionalnih skupina u lignoceluloznoj biomasi



Kemijski sastav biomase

- ✖ tehnološki postupci krajnje i u inkovite primjene biomase za proizvodnju bioproizvoda u biorafinerijama, ovisi o njenim fizikalno-kemijskim svojstvima:
 - biokemijski sastav (a) kemija drva – celuloza, hemiceluloza i lignin; (b) ostalo – saharidi, lipidi i proteini,
 - sadržaj vlage/vode,
 - sadržaj mineralnih tvari (a) veliki elementi; (b) mali elementi (u tragovima); (c) hranjive tvari; (d) soli,
 - elementarni sastav organske tvari (C, H, N, S, O),
 - fizikalna svojstva (a) gusto a; i (b) meljivost,
- ✖ osnovna dva temeljna aspekta povezana s biomasom:
 - proširiti i poboljšati osnovna znanja o sastavu i svojstvima,
 - primjeniti ova znanja za što u inkovitije, inovativno i održivo iskorištavanje bimase,

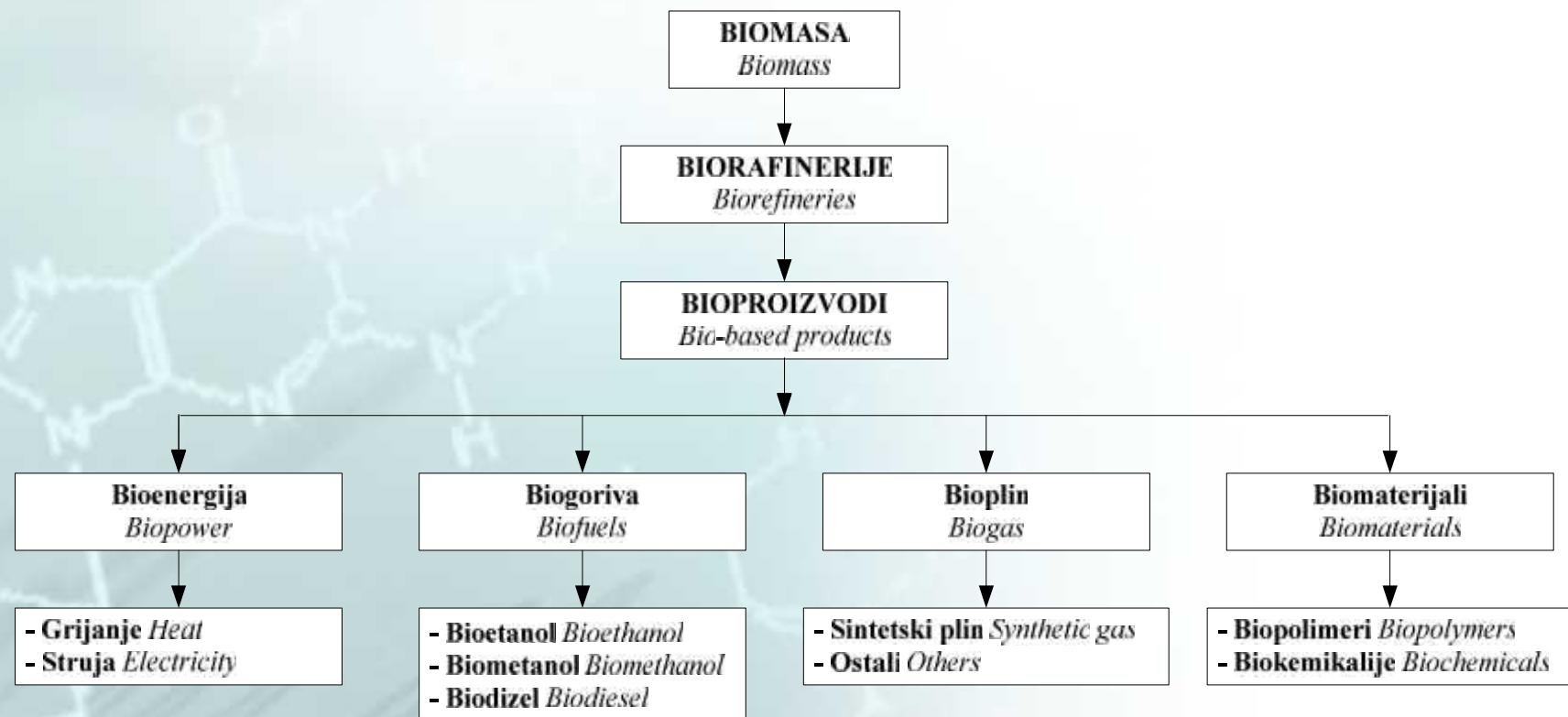
PROCESI

- ✖ za proizvodnju bioproizvoda koriste se različiti procesi:
 - mehanički i fizikalni procesi - smanjenje veličine biomase ili odvajanje različitih komponenti (ne mijenjaju kemijsku strukturu),
 - biokemijski procesi - korištenje mikroorganizama ili enzima u blagim uvjetima temperature i tlakova,
 - kemijski procesi - dolazi do kemijskih promjena biomase,
 - termokemijski procesi - biomasa se podvrgava ekstremnim uvjetima (visoke temperature i/ili tlakovi s ili bez prisutnosti katalizatora),
- ✖ procesi vezani za bioproizvode:
 1. mehaničko/fizikalni procesi - prešanje, mljevenje, separacija, separacija vlakana, frakcionacija, ekstrakcija, nadogradnja,

PROCESI

2. biokemijski procesi - anaerobna digestija (bioplín), aerobna/anaerobna fermentacija (bioetanol), enzimatska konverzija (bioetanol), transesterifikacija,
3. kemijski procesi - hidrolize, oksidacija, razvlaknjivanje,
4. termokemijski procesi - spaljivanje, plinifikacija, pirolize, hidrotermička nadogradnja, torefikacija, uteku enje, hidrogenacija,

PROIZVODI



PROIZVODI - Bioenergija

- ✖ bioenergija je pretvorba biomase koja dolazi iz poljoprivrede, šumarstva i otpada (industrijskog i iz doma instva) u korisne energetske nositelje koji uklju uju toplinu (73%), struju (14%) i transportna goriva (13%) - kruta goriva iz biomase, bioplín i biogoriva koja se koriste za svrhu transporta,
- ✖ kruta goriva iz biomase - cjepano drvo, sje ka, drvní puder, peleti, briketi - toplinski sektor je najve e tržište,
- ✖ EU - polovica potrošnje bioenergije (toplina) ide za doma instva (uklju uju i i opskrbu s vru om vodom) - 40% za industrijsku svrhu a ostalo za škole, bolnice, staklenike, hotele, stambene zgrade i dr.,
- ✖ kogeneracijska postrojenja - toplina + struja,

PROIZVODI - Biogoriva

- ✖ teku a goriva koja se koriste za transportne svrhe ovisno o vrsti biomase:
 1. prva generacija ili konvencionalna biogoriva,
 2. druga generacija ili napredna biogoriva,
 3. tre a generacija,
- ✖ biogoriva:
 - bioetanol (fermentacija) - zamjena za benzin, umješavanje u benzin, sirovina za ETBE,
 - bio-ETBE (kataliza) - mješanje s benzinom,
 - biodizel (FAME) (transesterifikacija) - zamjena za dizel, transportno gorivo, gorivo za generaciju struje,
 - bioeteri (MTBE, TAME) (fermentacija) - umješavanje s benzinom,

PROIZVODI - Biogoriva

- celulozni etanol (hidroliza, etanol) - zamjena za benzin, umješavanje s benzином, sirovina za ETBE,
- napredni biodizel (plinifikacija, FT proces, transesterifikacija) - zamjena za dizel, transportno gorivo, gorivo za generaciju struje,
- BTL (Biomass to Liquid) (plinifikacija, FT proces) - dizelski motori, avionsko gorivo,
- Bio-SNG (biosintetski prirodni plin) (plinifikacija) - automobilsko gorivo,
- HEFA (hidroprocesni esteri i masne kiselina) i HVO (hidrotretirane biljna ulja) (hidrotretiranje) - avionska goriva, dizelski motori,
- BioDME - zamjena za dizel, transportno gorivo, za generaciju struje, doma i plin,

PROIZVODI - Biogoriva

- biovodik (fermentacija) - umješavanje s benzinom,
- biobutanol (fermentacija) - umješavanje s benzinom,
- biometanol (termokemijski) - umješavanje s benzinom, gorivo za brodove,
- bio-ulje (brza piroliza, termokemijska pretvorba) - pretvorba u biogoriva nakon rafiniranja (destilacija),
- talno ulje - biodizel,

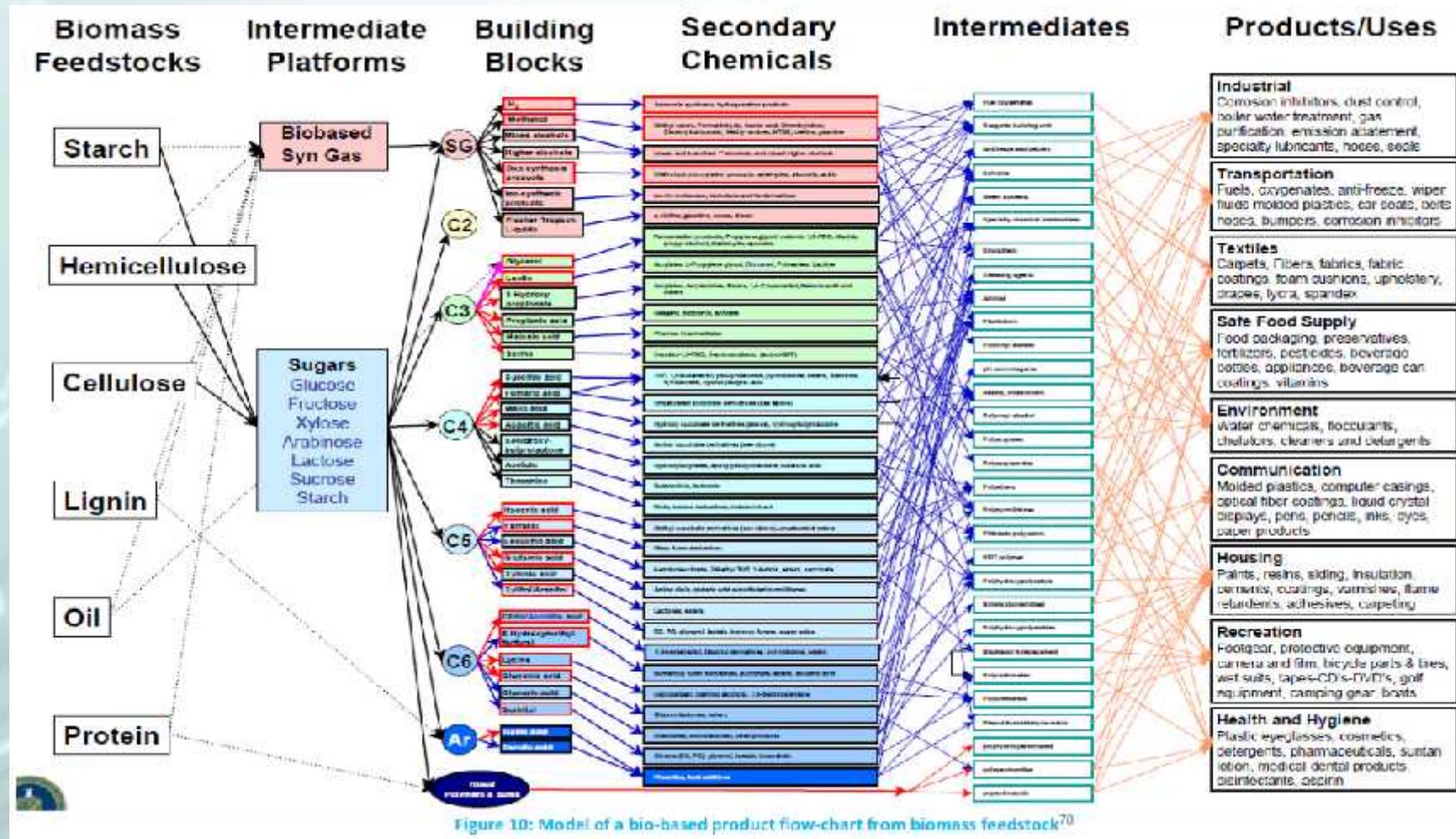
PROIZVODI - Bioplín

- ✗ smjesa metana (50–75%), ugljikovog dioksida (25–45%) i malog udjela vode (2–7%) te u tragovima možemo pronaći vodikov sulfid, kisik, dušik, amonijak i vodik,
- ✗ proizvodnja bioplina se može opisati i okarakterizirati isključivo na temelju različitih biomasa koja se koristi za njegovu proizvodnju,
- ✗ trenutno, proizvodnja bioplina se uglavnom dešava preko anerobne digestije biomase s visokim sadržajem vlage u digestorima te je taj postupak tehnološki izrazito razvijen,
- ✗ može sagorijevati direktno za toplinu i struju ili se može nadograditi u biometan kao zamjena prirodnom plinu za gradsko grijanje ili se koristi za proizvodnju struje,

PROIZVODI - Biokemikalije i građevni blokovi

- ✖ dobivaju se iz biomase preko kemijske i biološke pretvorbe te se koriste ili kao temeljne kemikalije industrijskim tehnološkim procesima ili kao građevni blokovi koje će se kasnije pretvoriti u nove korisne molekule za biokemikalije ili biomaterijale s visokom dodanom vrijednošću,
- ✖ veliki broj biomase može se koristit u kombinaciji s brojnim mogućim putevima koji vode do velikog broja mogućih derivata - neki od njih imaju već dugu povijest kao što je limunska kiselina, neki su tek nedavno predstavljeni kao što je propilen glikol a neki su još u eksperimentalnoj fazi,
- ✖ Europa - proizvodi 29% ovih bioproizvoda u svijetu,

PROIZVODI - Biokemikalije i građevni blokovi



PROIZVODI - Biokemikalije i građevni blokovi

Kemikalija/ Građevni blok	Krajnja uporaba
Metan	Kemijska industrija
Ugljikov monoksid	FT goriva
Metanol	Bio-polietilen (PE), mono etilen glikol (MEG), polivinil klorid (PVC)
Mono etilen glikol (MEG)	Proizvodnja bio-polietilen tereftalata (PET) (plastične boce, tekstilna vlakna)
Mliječna kiselina	Sektor hrane i napitaka, proizvodi za osobnu njegu, polimlje na kiselina (PLA) (pakiranje hrane - krutispremniči, folija za omatanje, vreće za smeće)
Etilni laktat	Otapala
Propilen glikol	Industrijska primjena (poliesterske smole, za rashladne ure, aje, antifriz, tekućine za hidrauliku i kompjutere, avionski tekućini za odmrzavanje, tekućine za prijenos topline, boje i premazi), mirisi, kozmetika i osobna njega, industrija hrane (arome), stočna hrana (farmakološke formulacije)

PROIZVODI - Biokemikalije i građevni blokovi

Kemikalija/ Građevni blok	Krajnja uporaba
1,3 propandiol (PDO)	Primjena za osobnu njegu, vlakna, poliuretani
Epiklorohidrin	Epoksi smole, ojačivači papira za posebne primjene (vrećice za aj, filteri za kavu)
Propilen	Polipropilen, propilen oksid, akrilonitril, akrilna kiselina, butanol
Akrilna kiselina	Premazi, adhezivi, superabsorbirajući polimeri, deterdžentski polimeri
Akrilonitril	Akrilna vlakna (tepisi, odjeća), akrilonitrilni polimeri (cijevi i spojnice, automobili, namještaj, ambalaža)
Akrilamid	Smole
Butanol	Otapala, boje, butilne gume, PET, goriva
Adipinska kiselina	Najlon, smole, poliuretani
Jantarna kiselina	Butandiol (BTD), polibutilen succinat (PBS), polibutilen tereftalat (PBT), tetrahidrofuran (THF) (otapala, poliuretanski polimeri), vlakna kao što su likra

PROIZVODI - Biokemikalije i građevni blokovi

Kemikalija/ Građevni blok	Krajnja uporaba
Izopren	Guma (kirurške rukavice, automobilske gume i dr.)
Furani	Poliesteri, poliuretani, goriva
Farnesen	Lubrikanti, aditivi za kozmetiku kiselinu, arome i mirisi, polimerni aditivi
Teraftalna kiselina	PET, plastifikatori
3-Hidroksipropionska kiselina (HPA)	Sorona vlakna, konaktne leće, pelene (superabsorbirajući polimeri)
Aspartinska kiselina	Zamjena za poliakril (PA) i polikarboksilate (deterdženti, sustavi za trčiranje vode, inhibitori korozije, superabsorbirajući polimeri)
Glukarinska kiselina	Otapala, najlon različnih svojstava (Kevlar vlakna i vlakna tepiha)
Glutaminska kiselina	Monomeri za poliestere i poliamide
Levulinska kiselina	Oksigenati goriva, otapala
Polihidroksialkanoati	Plastika

PROIZVODI - Biopolimeri

- ✖ uz ovaj termin veže se veliki broj različitih grupa polimernih (plastičnih) materijala s različitim svojstvima i primjenama - mogu biti biobazirani ili biorazgradljivi ili oboje,
- ✖ mogu se koristiti u svom istom obliku ili se mogu miješati s polimerima dobivenim iz fosilnih izvora:
 - biobazirani ili djelomično biobazirani nebiorazgradljivi polimeri - bio-polietilen (PE), bio-polipropilen (PP) ili bio-polietilen ftalat (PET) koji se mogu dobiti iz bioetanola te se koriste u ambalažnoj industriji i polimeri s posebnim tehničkim svojstvima kao što su bio-poli trimetilen tereftalat (PTT) ili termoplastični kopolyester elastomer (TCP) koji se koriste u proizvodnji tekstilnih vlakana i za dijelove automobila,

PROIZVODI - Biopolimeri

- biobazirani i biorazgradljivi polimeri - polimlje na kiselina (PLA) i polihidroksialkanoati (PHA) koji su prisutni na industrijskom stupnju tek nekoliko godina i uglavnom se koriste za kratkotrajne proizvode kao što su ambalaže te se u budunosti očekuje njihova šira primjena u novim vrstama monomera kao što su jantarna kiselina, butandiol, derivati masnih kiselina i dr.,
- biorazgradljivi polimeri iz fosilnih izvora - polimlje na kiselina (PLA) i polibutilen adipat-ko-tereftalat (PBAT) koji se uglavnom koriste u smjesi sa škrobom ili ostalim biopolimerima kako bi poboljšali njihova određena svojstva primjene kao što su biorazgradljivosti i mehanička svojstva,

PROIZVODI - Biopolimeri

- biopolimeri trenuta no imaju najbolje prodajne rezultate
 - godišnji rast od 20-100% - za sad ine samo 1% od ukupne koli ine polimera proizvedenih iz fosilnih izvora (oko 3 mil tona godišnje),
- procjena 6.1 mil tona u 2021. godini,
- imaju prednost u usporedbi s drugim bioproizvodima jer koriste klasi nu tehnologiju proizvodnje polimera iz fosilnih izvora te se na taj na in može proizvesti široka lepeza razli itih proizvoda,
- trenuta no za skoro svaki konvencionalan polimerni (plasti an) materijal i njegovu primjenu postoji biopolimerna zamjena koja je dostupna na tržištu te ima ista svojstva a u ve ini slu ajeva nude i dodatne prednosti,

PROIZVODI - Biopolimeri

Biopolimer	Primjena
Ambalaža	vrsta ambalaža za kozmetiku, poslužavnik za hranu, kutije za ručak, posuđe za jednokratnu uporabu, fleksibilna ambalaža za svježu hranu, vrelice za kupovinu, spremnici, premazi za papir, vrelice za smeće
Poljoprivreda	Sredstva za maliranje, zdjelice za transplantaciju sjemenja, vegetacijske mreže, zamke za feromone,
Potrošačka elektronika	Kućišta, matice neplotne, vanjske jedinice za pohranu podataka, kućišta za ekrane, zvunici, elementi tipkovnice, miševi, usisavači,
Automobilska industrija	vrste komponente kokpita, vrsti vanjske i unutarnje zname
Roba široke potrošnje i kućanski aparati	Krema za navlaživanje kože, sredstva za pomlađivanje kože, kontrola pH, antimikrobna sredstva, pelene, sanitarni paketi
Medicina	Kirurške igle, konac za šivanje kože, spajalice, brisevi, zavoji za rane, zamjene i ploče za kosti, zamjena krvnih žila,

PROIZVODI - Biopolimeri

Proizvod	Primjena
Celulozna vlakna	Tekstil, odjeća, ambalaža
Celulozni eteri	Osobna njega, lijekovi, deterdženti, kozmetika, boja, hrana,
Nitroceluloza	Eksplozivi, lakovi, proizvodi hrane,
Celulozni esteri	Filmovi, ukalupljeni proizvodi, ekstruzijski proizvodi, vlakna i lakovi
Celuloza	Nanoceluloza
Hemiceluloza	Barijerne folije za pakiranje
Hemiceluloza	Adhezivi
Hemiceluloza	Medicina (za pokrivanje rane)
Hemiceluloza	Poljoprivreda (premazi za sjemenje i stabilizaciju tla)
Hemiceluloza	Kozmetika (sastojci)
Alkilpolipentozid	
Lignin	Fenoli i adhezivi (npr. za primjenu u industriji ploča na bazi drva)

PROIZVODI - Biopolimeri

Proizvod	Primjena
Lignin	Sredstva za raspršivanje (za povećanje fluidnosti i stabilizaciju) u betonu, tekstilna boja i dr.,
Lignin	Za kontrolu prašine na neasfaltiranim cestama,
Lignin	Vezivno sredstvo (npr. u hrani za životinje), smole, za bušenje naftnih bunara,
Lignin	Vanilin (umjetna aroma vanilije)

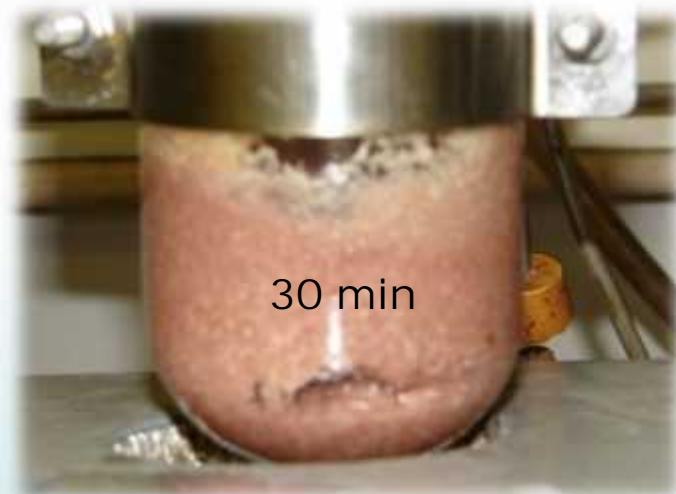
Uteku eno drvo

Aparatura za uteku enje



Uteku eno drvo

Uteku enje topole



Primjena UD



Inovacija



ZAHVALUJEM NA PAŽNJI !!!

LABORATORIJ ZA KEMIJU

Voditelj laboratorija: izv. prof. dr. sc. ALAN ANTONOVI

Adresa: Svetosimunska cesta 25, 10 002 Zagreb, Hrvatska

Tel: +385 1 235 2504

Fax: +385 1 235 2544

Mob: +385 91 512 4269

E-mail: alanantonovic@zg.htnet.hr

Web: www.sumfak.hr

