

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	2
2. ЕНЕРГИЈА, ЗНАЧАЈ И ПОДЕЛА.....	3
3. НЕОБНОВЉИВИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ.....	5
4. СИНТЕТИЧКА ГОРИВА.....	7
5. ВОДОНИК.....	9
5.1 Водникова употреба.....	9
5.2 Технологије и трендови у производњи водоника	10
5.2.1 Водоник из фосилних горива	11
5.2.2 Водоник из обновљивих извора енергије	16
5.3 Економија водоника	21
6. БИОГОРИВА	23
6.1 Биодизел.....	24
6.1.1 Технолошки поступци производње биодизела	25
6.1.2 Животињске масти и друге сировине у производњи биодизела	28
6.1.3 Бенефити коришћења биодизела и утицај на животну средину.....	28
6.2 Биоетанол	29
6.2.1 Биоетанол као гориво.....	30
6.2.2 Технологије за производњу биоетанола.....	32
6.2.3 Припрема сировине	32
6.2.4 Ферментација	33
6.2.5 Издајање и пречишћавање биоетанола	33
6.2.6 Споредни производи при производњи биоетанола.....	34
6.2.7 Еколошки значај примене биоетанола као горива	35
6.3 Економија производње биогорива.....	36
ЗАКЉУЧАК.....	38
Литература	39

ABSTRACT

In this paper is defined term energy, energy application and its types. Non-renewable sources of energy are described, their advantages and disadvantages, as well as fossil fuel effects on the environment. Emphasis is placed on synthetic fuels, processes of hydrogen production from fossil fuels and renewable energy sources, biodiesel and bioethanol and their manufacturing economy.

Key words: *Synthetic fuels, hydrogen, biodiesel, bioethanol, manufacturing economy.*

РЕЗИМЕ

У овом дипломском раду описан је појам енергије, примена енергије и њена подела. Описани су необновљиви извори енергије, предности и недостаци, као и утицај фосилних горива на животну околину. Главни осврт дат је синтетичким горивима, процесима производње водоника из фосилних горива и обновљивих извора енергије, биодизела и биоетанола, као и њиховим економијама производње.

Кључне речи: *Синтетичка горива, водоник, биодизел, биоетанол, економија производње.*

1. УВОД

Оно што покреће сва жива бића је енергија. Живимо у свету енергије и све што нас окружује засновано је на коришћењу енергије. Енергија је карактеристика система којом се описује способност тог система да врши неки рад. Важно својство енергије је да не може нити настати нити нестати, она само може прелазити из једног облика у други. Енергија се појављује у различитим облицима и може се сврстати у различите категорије и поделити према различитим карактеристикама. Савремени начин живота подразумева све већу употребу енергије како би се постигла већа ефикасност и удобност, па се коришћење енергије свакодневно повећава. Основни видови енергије који омогућавају функционисање цивилизације су углавном топлотна и електрична енергија, које се у великом проценту добијају из необновљивих извора енергије.

Под појмом необновљивих извора енергије се подразумевају сви потенцијални носиоци неког вида енергије који су једном створени, али се, за сада, не могу обновити. Такви носиоци енергије су фосилна горива. Фосилна горива су руде формиране природним процесима, које настају анаеробним распадањем мртвих организама. Основна подела фосилних горива је према агрегатном стању и можемо их поделити на чврста (угаљ), течна (нафта) и гасовита горива (природни гас).

Проблеми са необновљивим изворима енергије, фосилним горивима, су у њиховој количини и распрострањености и загађењу животне околине. Како природи треба више времена да створи нове ресурсе долази до смањења постојећих залиха. С обзиром на то да фосилна горива тренутно у свету представљају доминантни извор енергије из којих се задовољава око 80% укупне енергетске потребе, сасвим је извесно да се у наредним периодима неће моћи рачунати само на ове изворе. Употреба фосилних горива готово подразумева деградације животне средине и стварања ризика за људско здравље. Негативни утицаји почињу од фазе ископавања, настављају се током транспорта, прераде и складиштења разних облика фосилних горива, а завршавају се сагоревањем горива и одлагањем отпада.

Вероватно највећа дугорочна претња по животну средину је стално растућа концентрација угљендиоксида (CO_2) у атмосфери, што је највећим делом последица интензивног сагоревања фосилних горива. Угљендиоксид и други штетни гасови, могу апсорбовати (заробити) одлазеће термичко зрачење са Земље и тиме изазвати глобално загревање и климатске промене. Последица глобалног загревања осећају се свакодневно, осим пораста температуре, долази до промене у биолошким процесима, топљења ледених santi, подизања нивоа мора, промене станишта биљака и животиња услед адаптације на нове климатске промене.

Имајући у виду тренутну светску енергетску ситуацију, која директно и индиректно утиче на климатске промене, загађење животне средине, међународне сукобе проузроковане потребама нација за енергетским ресурсима, као и експоненцијалним опадањем резерви фосилних горива, модерно друштво развија и имплементира напредне енергетске технологије базиране на обновљивим изворима. Поред обновљивих извора увелико се подстиче и производња синтетичких горива.

2. ЕНЕРГИЈА, ЗНАЧАЈ И ПОДЕЛА

Оно што покреће сва жива бића је енергија. Ми живимо у свету енергије и све што нас окружује засновано је на коришћењу енергије. У егзистенцијалном смислу, енергија је један од облика постојања материје. Енергија одређује сва стања у природи, кретање и мировање, топлотна стања, хемијске процесе, електромагнетне процесе, простирање светлости и везе у атоима. Енергија није у свим случајевима иста, већ зависи од услова у којима се налази [1].

Енергија је карактеристика система којом се описује способност тог система да врши неки рад. Важно својство енергије је да не може нити настати нити нестати, она само може прелазити из једног облика у други. Ово својство енергије зове се закон о очувању енергије. Према међународном систему јединица, у част енглеском физичару Џејмс Џулу (1818-1889), мерна јединица за енергију је џул (J).

Енергија се појављује у различитим облицима и може се сврстати у различите категорије и поделити према различитим карактеристикама. У основи енергија се може сврстати у акумулисане (нагомилане) и прелазне облике.

Акумулисани облици енергије (потенцијална, кинетичка и унутрашња) се у свом облику могу држати по жељи дуго, док је за прелазне облике карактеристична краткотрајност појаве.

Прелазна енергија (механичка, електрична и топлотна) се појављују када акумулисана енергија мења свој облик и када прелази са једног тела на друга.

У зависности од носиоца енергије, изворе енергије можемо поделити на:

- Хемијска енергија (акумулирана у горивима), дрво, тресет, угаљ, сирова нафта, природни гас, уљни шкриљци, биомаса;
- Носиоци потенцијалне енергије, водне снаге, плима и осека;
- Носиоци нуклеарне енергије, нуклеарна горива;
- Носиоци кинетичке енергије, ветар, морски таласи;
- Носиоци топлотне енергије, геотермална енергија, топлота мора;
- Носиоци енергије зрачења, Сунчево зрачење.

Према појавном облику, односно могућности коришћења енергију можемо сврстати у примарне (природне), секундарне (трансформисане), финалне и корисне облике енергије.

Примарни облици енергије су извори енергије који се добијају директно из природе и могу се поделити на конвенционалне и неконвенционалне изворе. Примарну енергију можемо поделити и на обновљиве и необновљиве изворе енергије.

Секундарна енергија или секундарни извори енергије су извори који су разним техничким поступцима трансформације добијени из примарних извора енергије. Процесима трансформације мењају се хемијски и физички појавни облици примарних извора, што је нужно, јер већина примарне енергије добијена из природних извора не може се директно користити. Примарна и секундарна енергија се често називају заједничким именом енергија горива.

Финална енергија су извори или врсте енергије који крајњем кориснику стоје на располагању (топлота, електрична струја, разна горива и сл.).

Корисна енергија је онај део енергије које се добија након одузимања свих губитака који настају при процесима добијања, прераде (производње), складиштења и преноса примарних и секундарних извора и трансформације финалне енергије [2].

3. НЕОБНОВЉИВИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ

Савремени начин живота подразумева све већу употребу енергије како би се постигла већа ефикасност и удобност, па се коришћење енергије свакодневно повећава. Основни видови енергије који омогућавају функционисање данашње цивилизације су углавном топлотна и електрична енергија, која се даљим технолошким поступцима применом одређених претварача (конвертора) могу превести у остале видове енергије.

Топлотна и електрична енергија се данас у великом проценту добијају из необновљивих извора енергије. Под појмом необновљивих извора енергије се подразумевају сви потенцијални носиоци неког вида енергије који су једном створени али се за сада не могу обновити. Такви носиоци енергије су фосилна горива [1].

Фосилна горива су руде формиране природним процесима, које настају анаеробним распадањем мртвих организама. Старост организама фосилних горива која су из њих настала је типично више милиона година. Остаци биљака и животиња су почели да се таложе на дну мора, океана или у тлу. С временом је те остатке прекрио слој блата, муља или песка. У овим условима развијене су довољно високе температуре и високе притисци, што представља идеалне услове за претварање биљних и животињских остатака у фосилна горива.

Основна подела фосилних горива је према агрегатном стању и можемо их поделити на чврста (угаљ), течна (нафта) и гасовита (природни гас) [3,4].

Угаљ је црна или црно-смеђа седиментна стена органског порекла која има способност горења, па се користи као фосилно гориво које се вади из земље рударским методама. Састоји се примарно од угљеника и угљоводоника, али и од других супстанци. Од свих фосилних горива угља има највише, има и најдужу историју употребе [5].

Нафта је тамна течност која се најчешће налази испод површине Земље или морског дна. Састављена је претежно од смеше бројних угљоводоника, сумпора, азотних и кисеоникових органских једињења. Настала је од биљних и животињских остатака дуготрајном фосилизацијом без присуства ваздуха у дубини Земљине коре. До уљасте тамне течности (црно злато), се долази бушењем бушотина са површине до лежишта која могу бити на дубини од више хиљада метара. Нафта се највише користи за покретање возила, (обично у облику бензина и других деривата) и за добијање електричне енергије у термоелектранама [6].

Земни или природни гас је природно гасовито фосилно гориво, са великим уделом метана. Јавља се самостално (суви земни гас), или заједно са нафтом, обично у гасној капи изнад нафте (влажни земни гас). Захваљујући томе што је главни састојак метан, од 85% до 95%, у поређењу са осталим фосилним горивима имаће далеко најмањи коефицијент емисије угљен-диоксида (CO_2) по јединици ослобођене енергије. Зато се сматра да је земни гас еколошко гориво [7].

Главне предности фосилних горива су боља могућност прилагођавања потребама, складиштења и транспорта у природном облику, и мање инвестиције за изградњу њихових постројења.[4].

Међутим, проблеми са необновљивим изворима енергије, фосилним горивима су у њиховој количини и распрострањености. Како природи треба више времена да створи нове ресурсе долази се до смањења постојећих залиха. С обзиром на то да фосилна горива тренутно у свету представљају доминантни извор енергије из којих се задовољава око 80% укупне енергетске потребе, сасвим је извесно да се у наредним периодима неће моћи рачунати само на ове изворе, и да решење лежи у алтернативним изворима енергије [4]. Други проблем је загађење човекове околине. Употреба фосилних горива (угаљ, нафта или природни гас) готово увек подразумева деградације животне средине и стварање ризика за људско здравље. Негативни утицаји почињу од фазе ископавања, настављају се током транспорта, прераде и складиштења разних облика фосилних горива, а завршавају се сагоревањем горива и одлагањем отпада.

Сагоревање фосилних горива, нарочито оних базираних на нафти и угљу, неизбежно се производи низ нежељених и често токсичних продуката као што су:

- Емисије димних гасова и честица у атмосфери;
- Отпадне воде;
- Чврсти отпад.

Вероватно највећа дугорочна претња по животну средину је стално растућа концентрација угљендиоксида (CO_2) у атмосфери, што је највећим делом последица интензивног сагоревања фосилних горива. Угљендиоксид и други штетни гасови, могу апсорбовати (заробити) одлазеће термичко зрачење са Земље и тиме изазвати глобално загревање и климатске промене. Последица глобалног загревања осећају се свакодневно, осим пораста температуре, долази до промене у биолошким процесима, топљења ледених санити, подизања нивоа мора, промене станишта биљака и животиња услед адаптације на нове климатске промене.

Посматрајући последице климатских промена, неоспорно је да сам опстанак биљних, животињских врста, као и самог човека веома угрожен. Светско друштво је данас суочено са комплексним економским и еколошким питањима која се односе на потрошњу и примену енергије. Услед раста популације и значајног индустријског и привредног развоја долази до непрекидног пораста потрошње енергије у њеним различитим облицима, упркос знатном повећању цене енергије последњих година и значајним негативним утицајима на животну средину. Због ограничености и исцрпљености конвенционалних извора енергије, као што су фосилна горива, неопходно је предузети крупне кораке у спровођењу планова одрживог развоја који обезбеђују рационално коришћење постојећих енергетских ресурса, као и проналажење нових обновљивих извора енергије. Само ће се на тај начин Земља сачувати за генерације које долазе [8,9].

4. СИНТЕТИЧКА ГОРИВА

Имајући у виду тренутну светску енергетску ситуацију, која директно и индиректно утиче на климатске промене, загађење животне средине, међународне сукобе проузроковане потребама нација за енергетским ресурсима, као и експоненцијалним опадањем резерви фосилних горива, модерно друштво развија и имплементира напредне енергетске технологије базиране на обновљивим изворима. Поред обновљивих извора увелико се подстиче и производња синтетичких горива [17].

Синтетичка горива (вештачка) су горива која су добијена из другог горива, како би биле побољшане његове карактеристике, уз задржавање вредности топлотне моћи полазног горива, колико је год то могуће. Могу бити гасовита, течна, чврста и добијају се претварањем карбонатног материјала у други облик. Типични примери су уља произведена из угља, уљних шкриљаца или катранског песка, затим гас произведен од угља, нафте или биомасе, алкохоли произведени од природног гаса или биомасе, водоник произведен од угља, нафте или природног гаса [10].

Постоје бројни процеси који се користе за добијање синтетичког горива. Сви процеси се могу оквирно поделити на процесе директне конверзије (пиролиза и хидрогенизација), индиректне конверзије (гасификација и синтеза) и процесе производње биогорива. Сви набројани процеси се користе за претварање угља у течна горива, али многи од ових процеса су идентични процесима који се користе за производњу сировина из биомасе или природног гаса [12].

Синтетичка горива се добијају у стационарним реакторима, који су снабдевени основним горивом и потребним реагенсима, обично на повишеним температурама и притисцима. Хемијске реакције у којима се стварају синтетичка горива, потпомогнуте су катализаторима, који обезбеђују обављање реакције на економским прихватљивим нивоима. Уколико су реакције синтезе ендотермне, њима се мора доводити топлота, како би се одржала прописана температура реактора. На овај начин се синтеза одвија при константном притиску и температури.

Свака трансформација природних фосилних горива у синтетичка, резултује смањење топлотне моћи горива и увећање емисије угљендиоксида по јединици топлотне моћи синтетичког горива. Термичке ефикасности производних процеса за неколико познатих синтетичких горива приказане су на слици 1.

Гориво	Производ	Ефикасност (%)
Угаљ	Синтетички гас	72-87
Угаљ	Метан	61-78
Угаљ	Метанол	51-59
Угаљ	Водоник	62
Нафта	Водоник	77
Метан	Водоник	70-79
Угаљ, нафта или гас	Водоник (електролитички)	20-30
Уљни шкриљци	Уље и гас	56-72
Метанол	Уље и гас	86
Дрво	Гас	90
Кукуруз	Етанол	46
Стајњак	Гас	90

Слика 1. Термичке ефикасности процеса добијања синтетичког горива [10]

За неколико изузетака, ова ефикасност се креће између 60% и 90%. Процеси који траже високе степене конверзије, захтевају високе притиске и температуре процеса, траже употребу катализатора због побољшавања реакције и троше механички рад за одржавање високих притисака и процеса преноса топлоте.

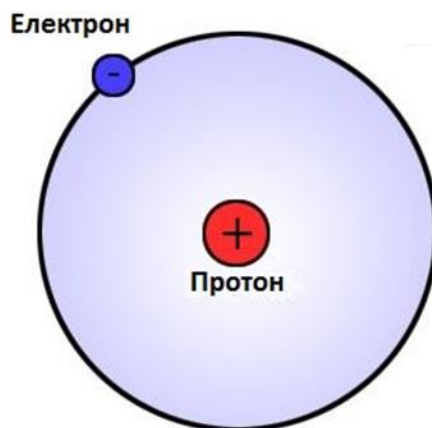
Главне предности синтетичких горива, осим агрегатног стања у облику течности, гаса или чврсте материје, у виду погодности за транспорт и складиштење су: уклањање штетних базних састојака горива, попут сумпора, азота и пепела и погодност да се гориво сагори у специјалним уређајима, као што су гасне турбине и гориве хелије.

Главни недостатак синтетичких горива је цена њихове производње (синтезе) и губитак топлотне моћи горива, што подиже цену коштања енергије добијене из њих. Овај ценовни фактор је основни разлог одсуства масовне производње и употребе синтетичких горива.

Економски и енергетски трошкови у производњи синтетичког горива могу бити оправдани, када их добици њихове примене компензују, као на пример, погодност коришћења у горивим хелијама или погодности складиштења и транспорта. Не треба заборавити и смањени утицај на животну средину [10].

5. ВОДОНИК

Водоник је први елемент у низу периодног система елемената и најлакши је хемијски елемент. Његов атом садржи један протон у језгру и један електрон у електронском омотачу (слика 2), дакле једновалентан је. Једини се са готово свим осталим елементима и један је од битних састојака целокупне живе материје.



Слика 2. Водоник [33]

Водоник је прилично распрострањен у природи, узимајући цео свемир у обзир. Звезде су изграђене углавном од водоника (масени удео око 90%). На земљи га нема у елементарном стању (само у вулканским гасовима и највишим слојевима атмосфере), али је распрострањен у једињењима (највише заступљен у води, масени удео 11,1%, у нафти 11-14%, а природним и нафтно-рафинеријским гасовима од 20-80%) [15,16]. Верује се да 90% свих атома у универзуму припада водонику. Гради ковалентне везе, а његово једињење које ми највише користимо јесте вода (H_2O), коју граде два атома водоника (H_2) и један атом кисеоника (O).

Под нормалним условима водоник је у гасовитом стању. Није отрован и веома је запаљив (граница експлозивности у ваздуху је од 4% до 94%). Температура пламена при стехиометријском сагоревању је 1930°C . При великим притисцима (преко 2.8 Mbar) он се претвара у метал. Када гори са кисеоником ослобађа се велика енергија, а када се хлади водоник дубоко смрзава [14].

5.1 Водоникова употреба

Водоник има велики значај у савременој хемијској, петрохемијској и прехранбеној индустрији, а нарочито у енергетици, где је значајан као медијум за складиштење и добијање енергије. Стога су многа истраживања у свету усмерена ка његовој производњи и коришћењу. Данас се 90% водоника производи и користи у индустрији производње амонијака, метанола, или у рафинеријама нафте. Водоник има максималну количину енергије по јединици масе свих познатих горива и представља врхунско еколошко синтетичко гориво, које може бити коришћено у горивим ћелијама као чист водоник за производњу електричне енергије, при високим ефикасностима и без емисије загађивача ваздуха [16]. Такође се може користити за погон транспортних средстава са свим врстама мотора и то у [17]:

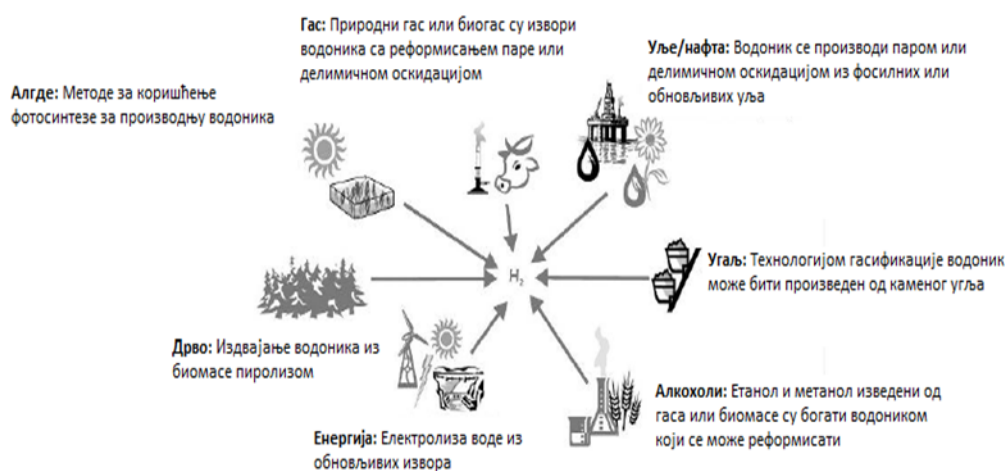
- Електричним, погоњени струјом из водоничних горивих ћелија;
- Моторе са унутрашњим сагоревањем;
- Реактивним, у васионским летелицама, где водоник као гориво налази једину сталну употребу.

Водоник ће остати значајна сировина за хемијску индустрију, али има већу будућност као средство за производњу, потрошњу и складиштење енергије [16].

5.2 Технологије и трендови у производњи водоника

Водоник је енергетски медијум будућности, који ће вероватно заменити лагано нестајућа, фосилна горива. Не налази се у природи као сировина, већ га треба производити. То значи трошити примарну енергију из других извора за његово добијање. Поред енергије коју производи, било да је топлотна или електрична, водоник као производ даје само воду и због таквих карактеристика је јако погодан за животну средину [16].

Производња водоника зависи од коришћене сировине. Ту спадају класични конвенционални ресурси, као што су природни гас и угаљ, обновљиви извори, као што су биомаса и вода. Различити технолошки процеси се користе, укључујући хемијске, биолошке, електролитичке, фотолитичке и термохемијске процесе. Свака технологија је у различитој фази развоја, и свака нуди јединствене прилике, бенефите, али и изазове. Локална доступност сировина, зрелост технологије, тржишне апликације и тражња, политика, као и трошкови-који су од пресудног значаја, директно утичу на избор различитих опција за производњу водоника (слика 3).



Слика 3. Преглед технолошких процеса у зависности од коришћених сировина [17]

Производња водоника на велико је могућа и вероватна тек у мало даљој будућности, док у садашњем тренутку, опције за производњу водоника, фокусиране су на дистрибуирану производњу електролизом из воде, као и технологијама реформисања и гасификације природног гаса и угља. Појава великих централизованих производних погона вероватна је у некој од каснијих развојних фаза, где ће таква

постројења углавном бити заснована на експлоатацији биомасе и фосилних горива са могућношћу складиштења CO_2 [17].

Водоник се може производити процесима из:

- Фосилних горива (од укупног произведеног водоника, 90% долази из фосилних горива);
- Обновљивих извора енергије;

5.2.1 Водоник из фосилних горива

Већина процеса која се користи у производњи водоника из фосилних горива, заснива се загревању угљоводоника, паре и у неким случајевима на загревање кисеоника или ваздуха, који се након загревања мешају у реакторима. У овим процесима раздвајају се молекули воде и угљоводоника, што доводи до стварања молекула водоника (H_2), угљенмоноксида (CO) и угљендиоксида (CO_2). Друга метода је раздвајање угљоводоника без присуства кисеоника, након чега настаје водоник и угљеник [18].

У процесе производње водоника из фосилних горива спадају:

- Гасификација угља;
- Разлагање природног гаса - реформисање метана;
- Ауто термално разлагање природног гаса или нафте;
- Директно термичко разлагање;
- Кварнеов процес - процес угљеника и водоника;
- Реформисање плазмом

Две најзаступљеније методе за производњу водоника из фосилних горива су гасификација угља и разлагање природног гаса – реформисање метана.

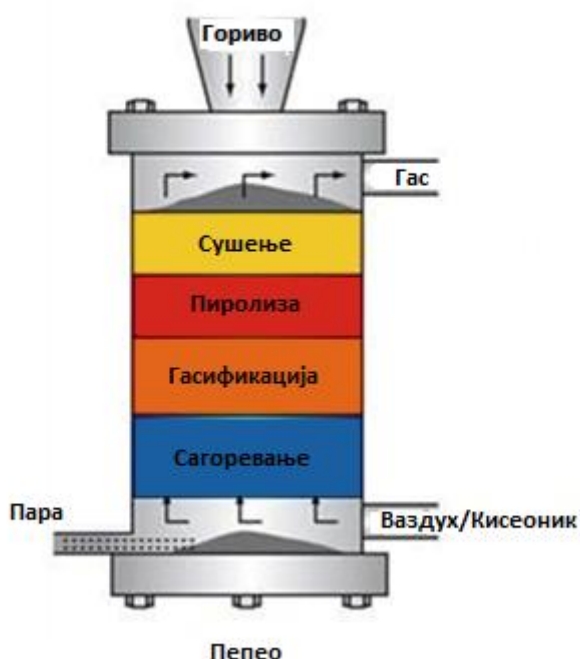
Гасификација - Термохемијски процес при коме долази до конверзије чврсте или течне материје у гасовиту назива се гасификација. У ширем смислу појам гасификације представља конверзију било ког горива у гас са корисном топлотном моћи. Уопштено она представља испаравање услед загревања, иако је термин резервисан за процесе који укључују хемијску промену. Процес гасификације се одвија при високим температурама ($700\text{--}1000^\circ\text{C}$), које не дозвољавају да се процес сагоревања развије и тиме утроши сва горива материја са одређеном количином кисеоника и/или паре. Материјал који се користи најчешће користи за гасификацију је угаљ због његових физичких и технолошких својстава.

Гасификација угља је најстарији метода за производњу водоника. Једна од најчешће коришћених метода је гасификација угља под дејством водене паре и кисеоника. У процесу гасификације угља уместо кисеоника се може употребити и ваздух.

Када се користи ваздух, произведени гас буде разређен азотом и његова топлотна вредност буде мања у односу на гас произведен коришћењем кисеоника. Разређеност произведеног гаса азотом може да се избегне довођењем топлоте потребне за гасификацију од материјала загреваног ваздухом у одвојеној пећи или у самом

гасификатору пре гасификације. У свим случајевима гас мора бити пречишћен пре него што се искористи као гориво. Овај корак укључује одстрањивање водоник сулфида, амонијака и угљендиоксида, који су продукти гасификације. Као и код пиролизе, водоник сульфид и амонијак се формирају хидрогенизацијом сумпора и азота који потичу из угља.

Поједностављени приказ гасификације угља је на слици 4. Гасификатор (машина/постројење) који се користи је гасификатор са покретним коритом у који дробљени угаљ улази са горње стране гасификатора и креће се на доле док се одвијају реакције, да би коначно на дну био одстрањен пепео и сав угаљ који није реаговао. Угаљ који улази у гасификатор са горње стране се прво суши врућим гасовима. Даље загревање резултује пиролизом. Следећа фаза је зона гасификације где су температуре обично изнад 800 °C и испод 1500 °C.



Слика 4. Гасификација угља [34]

Хемијске реакције које се одвијају у гасификатору се најлакше приказују узимајући за угаљ да је чист угљеник (C). У зони сагоревања угљеник сагорева са кисеоником и ствара угљенмоноксид и угљендиоксид уз ослобађање топлоте. Хемија гасификације је много сложенија али може бити представљена помоћу неколико основних реакција, ако се претпостави да кисеоник није присутан изван зоне сагоревања. У зони гасификације угљеник реагује са паром која улази у гасификатор и ствара се угљенмоноксид и водоник, уз помоћ топлоте ослобођене сагоревањем; то јест, реакција је ендотермна. Ова ендотермна реакција је позната као реакција гасификације. Хемијски се може записати као:



Формула означава да један атом угљеника реагује са једним молекулом воде да изгради молекул угљен-моноксида и један молекул гасовитог водоника.

Угљеник ће још реаговати и са водоником који настаје, градећи метан. Ова реакције се назива хидрогенолиза или, чешће, угљо-водонична реакција или реакција хидрогенизације. У току ње се ослобађа топлота; то јест, егзотермна је и може се записати:



У кисеоником сиромашној зони гасификације, угаљ још може да сагори у угљендиоксид и формира угљенмоноксид:

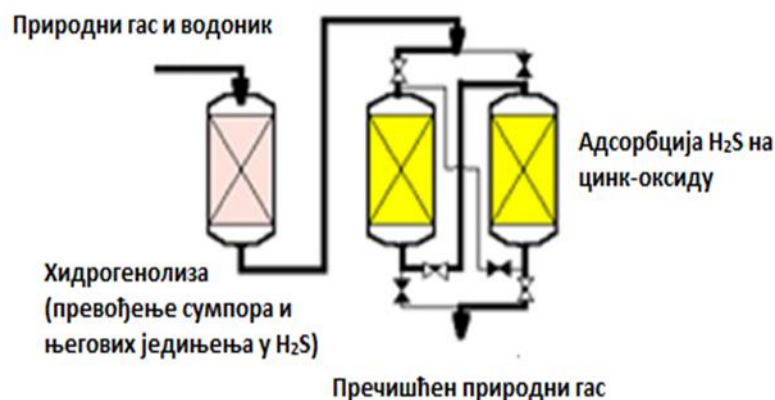


Одвијају се и друге реакције, али овде се неће помињати. Треба напоменути да чак и при равнотежном стању релативне количине различитих створених гасова зависе од температуре и притиска у гасификатору и од количине паре и кисеоника у односу на количину угљеника који улази у систем.

Највећа количина водоника (на пример у САД и до 96% годишње продукције) се користи у рафинеријама нафте (хидрогенизација, хидрокраковање) и за производњу амонијака и метанола. Водоник се употребљава у хемијској синтези, металургији, прехранбеној и електронској индустрији, и као гасовито гориво, изузетних еколошких својстава, будући да сагоревањем не изазива загађење животне средине [11].

Реформисање природног гаса - Највећа количина водоника (48% светске производње) добија се реформисањем природног гаса (метана) са воденом паром где се процес заснива на реакцији метана и водене паре и оскидацији CO (угљенмооксида) у CO₂ (угљендиоксид) при чему се добија водоник. Осим природног гаса могу се користити и друге угљоводоничне сировине, на пример фракције нафте. Међутим, употреба метана је фаворизована, с обзиром да садржи највећи проценат водоника, да се брзо и ефикасно пречишћава и да нису потребни никакви додатни трошкови за превозиње у гасовито стање.

Пре самог процеса реформисања, из метана се морају удаљити примесе, у првом реду сумпор (S) и његова једињења да би се спречило тровање катализатора. Сумпор се одстрањује реакцијом хидрогенолизе, дејством водоника на полазну сировину у присуству катализатора, који представља смешу кобалт-оксида и молибден-оксида нанесену на алуминијум-оксид. На овај начин сумпор и његова једињења се преводе у водоник-сулфид, а евентуално присутни алкени (етен, пропен) у алкане. Добијени водоник-сулфид се из природног гаса уклања адсорпцијом на цинк-оксиду. Ради ефикасније адсорпције користе се две паралелно везане адсорпционе колоне, тако да гас из прве, пролази затим и кроз другу колону (Слика 6). Постојање две колоне омогућава континуирано одвијање процеса. Док се адсорбенс у једној колони регенерише, у другој се одвија пречишћавање природног гаса. Након оваквог третмана концентрација H₂S у метану се смањује.

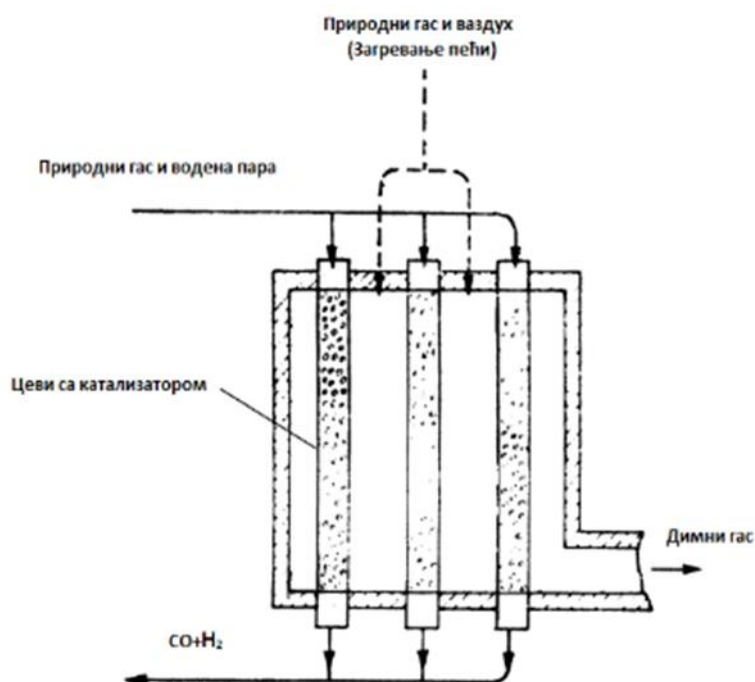


Слика 6. Пречишћавање природног гаса пре реформинга [19]

Пречишћени метан се меша са воденом паром и уводи у пећ. На температури $700-830^{\circ}\text{C}$ и уз присуство катализатора, никл-оксида који се налази у вертикалним цевима израђеним од легуре никла, хрома и гвожђа одвија се следећа реакција при чему постаје смеша угљенмоноксида и водоника (водени гас):



Пошто је процес ендотерман топлота се обезбеђује сагоревањем додатне количине метана. Сировине се уводе у цеви пећи, а метан који служи као гориво за загревање, сагорева са ваздухом у просторима између цеви (Слика 7).

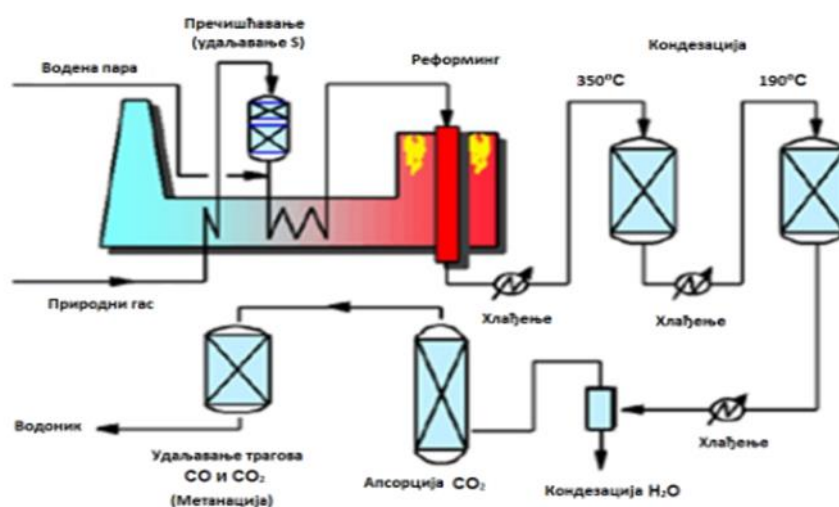


Слика 7. Реформинг природног гаса воденом паром [19]

Имајући у виду да се водоник тешко одваја од угљенмоноксида, као и да CO може дејством водене паре дати нову количину водоника, и угљендиоксида, који се много лакше уклања из смеше са водоником, следећу фазу процеса представља конверзија воденог гаса са воденом паром. При томе се одвија следећа реакција:



Процес је егзотерман и фаворизован на нижим температурама. Због тога се прегрејани водени гас пре увођења у реактор хлади, а ослобођена топлота користи за загревање полазних сировина метана и водене паре. Као што је речено, равнотежа је померена у жељеном смеру на нижим температурама, међутим са хлађењем и брзина реакције опада. Како би се постигла брза конверзија и добар принос, реакција се изводи у два реактора, на вишој (350°C) и нижој температури (190°C). У првом реактору, реакција се одвија на 350°C да би се обезбедила довољно велика брзина реакције. Као катализатор се употребљава смеша гвожђа (III)- и хром(III) оксида. У овом ступњу конвертује се око 60% CO. Затим се реакциона смеша хлади у измењивачу топлоте, а ослобођена топлота се користи за загревање метана и добијање водене паре. Охлађена смеша се уводи у други реактор где се на нижој температури, 190°C уз присуство катализатора, бакар(II)оксида и алуминијум-оксида конверзија се наставља уз садржај CO (Слика 8).



Слика 8. Шема процеса добијања водоника из природног гаса реформингом воденом паром [19]

По изласку из конвертора вода се уклања кондензацијом. Након тога, CO_2 се одстрањује апсорпцијом.

Апсорпција се врши на собној температури и повишеном притиску, а десорпција и регенерација раствора на повишеној температури под нижим притиском.

У последњој фази уклањају се трагови CO_2 и CO реакцијом са водоником при чему постају метан и вода, па је овај процес означен као метанација. Реакције се изводе на 315°C уз присуство катализатора на бази никла:



Посебно ефикасно пречишћавање водоника од трагова угљен-моноксида, угљен-диоксида и метана (чистоћа водоника 99,9 %) постиже се применом апсорпције са изменом притиска [19].

5.2.2 Водоник из обновљивих извора енергије

Обновљиви извори енергије представљају изворе који се добијају у природи и имају способност обнављања у целости, или делимично ефикасном и еколошки прихватљивом употребом природних, или вештачки изазваних процеса. Захваљући затвореном току материје у биосфери остварује се принцип добијања електричне и топлотне енергије, а да не долази до загађења животне средине.

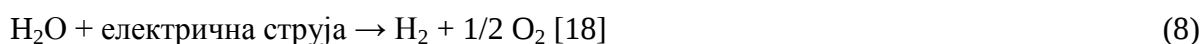
Претварање енергије обновљивих извора у енергију водоника, добија се изваредна могућност акумулирања енергије. Као што је раније речено, водоник се налази у великим количинама на земљи распрострањен у једињењима, у води. Преко 70% земље је покривено водом. Предност коришћења водоника као горива је то што се, током сагоревања, везује за кисеоник у ваздуху и ствара воду. Водоник је потпуно обновљив извор енергије. Имајући ову претпоставку на уму, слободно можемо рећи да ми само "позајмљујемо" водоник у процесима које користимо за његову производњу [21].

Претварање воде у водоник и кисеоник је процес који захтева енергију. Топлотна, струјна и хемијска енергија се могу користити за ту сврху [15].

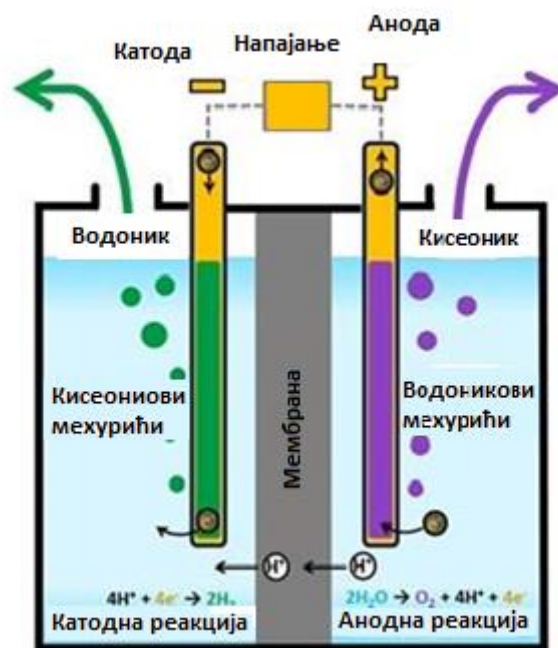
Процеси који се могу користити за добијање водоника из обновљивих извора су [18]:

- Електролиза;
- Фотоелектролиза;
- Гасификација биомасе;
- Термичко распадање воде;
- Биолошки процеси.

Електролиза - Електролиза воде је електрохемијски процес у коме се молекул воде (H_2O) разграђује на водоник (H_2) и кисеоник (O_2), довођењем електричне енергије [22].



За разлагање воде помоћу електролизе потребан је такозвани електролизер, који се састоји две електроде које су спојене на спољни струјни електрични извор и уроњене у електролит. По потреби се може користити мембрана (дијафрагма). Да се добијени гасови не би мешали и стварали праскави гас, катодни и анодни простор се одвајају дијафрагмом од азбеста, која је у доњем делу полупропустљива, да би се омогућило несметано мешање електролита у циљу изједначавања концентрација (слика 9).



Слика 9. Електролизер [23]

Негативно наелектрисана електрода назива се катода, а позитивно наелектрисана електрода анода. Свака електрода привлачи јоне супротног наелектрисања. Позитивно наелектрисани јони (катјони) крећу се ка катода, док негативно наелектрисани јони (анјони) крећу се ка аноди. Енергија потребна да се јонска веза раскине и проузрокује њихово скупљање код одговарајућих електрода, омогућава електрична струја. Код електрода, електрони се апсорбују и додају јонима, формирајући жељени елемент или једињење. У електролизи, анода је позитивна електрода, што значи да има мањак електрона. Једињења која долазе у контакт са анодом отпуштају електроне (оксидују се). Катода је негативна електрода, што значи да има вишак електрона. Једињења која долазе у контакт са катодом теже да приме електроне (редукују се) [17,28].

Електролизери се могу поделити према врсти електролита који се користе у процесима електролизе. Могу бити алкални, ПЕМ-полимерни електролизери, и парни електролизери [18].

Алкални електролизери представљају данашњу технологију за електролизу воде и називају се конвекционалним електролизерима. Електролизери користе водени раствор натријум хидроксида NaOH или калијум хидроксида KOH. Натријум хидроксид се више примењује јер је јефтинији. Раствори имају високу електричну проводљивост. Поред алкалија, могу се користити и киселине, али је употреба база фаворизована због мањег корозивног дејства. Концентрација база у воденом раствору који подвргавају електролизи код алкалних електролизера обично је између 10 и 25% [17].





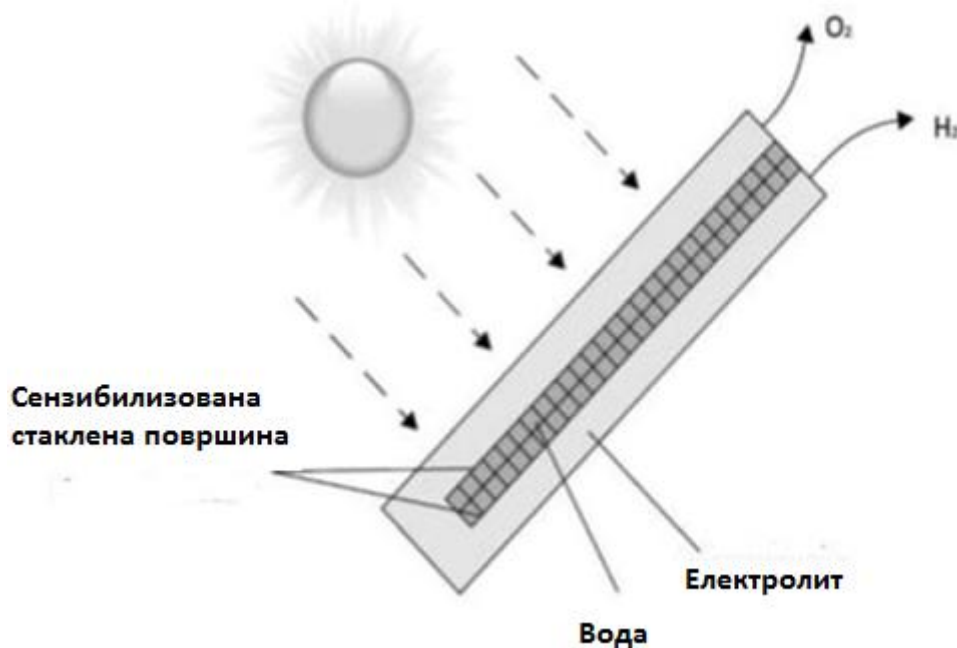
ПЕМ електролизери, овај тип горивних ћелија је специфичан, и разликује се од осталих технологија. Карактерише га посебна врста електролита, који је у овом случају у ствари специјално конструисана полимерна мембрана– пластична фолија. Она је карактеристична по томе што је за електроне непропусна баријера, а за јоне максимално проводна. Уређаји за ПЕМ електролизу не захтевају течни електролит, што значајно поједностављује њихову израду. Ови уређаји могу потенцијално бити дизајнирани за радне притиске донеколико стотина бара, а погодни су и за стационарне али и мобилне апликације. Главни недостатак ове технологије је ограничен век трајања мембране, док су главне предности ове технологије у односу на алкалну електролизу повећана безбедност због одсуства КОН електролита и компактнији дизајн због виших густина и већих радних притисака [17].



Парни електролизери или високотемпературна електролиза је заснована на технологији горивих ћелија са високим радним температурама од 800 до 1000°C. Међутим траже се решења да се ови процеси успешно одигравају и на 600°C. Код ових врста горивих ћелија електролит је керамичка структура високих перформанси. Анода је конструисана од металзоване керамике на бази никла, док се на катоди налази катализатор у облику диоксида. Процесне реакције на електродама и унутар ћелије су [17]:



Фотоелектролиза - Модерна истраживања омогућила су настанак комбинованих система који подразумевају интеграцију фотонапонских соларних панела са одговарајућим технологијама електролизе у циљу производње водоника [3,5]. Ови системи су данас комерцијално доступни а њихово функционисање је прилично једноставно и поуздано. Такође, ови системи нуде одређену флексибилност, јер се као резултат њиховог коришћења може генерисати електрична енергија (код фотонапонског система), односно водоник (у електролизеру). Директна фотоелектролиза представља напредну алтернативу фотонапонске електролизе комбиновањем оба процеса у једном уређају. Овај принцип је илустративно је приказан на слици 10.



Слика 10. Директна фотоелектролиза [17]

Фотолиза воде је процес где се директна светлост користи за цепање молекула воде на водоник и кисеоник. Ови системи нуде велики потенцијал за смањење трошкова електролитичке производње водоника, у поређењу са конвенционалним двостепеним технологијама [17].

Гасификација биомасе - Водоник се такође може добити гасификацијом биомасе. Процес добијања водоника из биомасе сличан је процесима из фосилних горива. У поређењу са 25% у природном гасу, масени удео водоника у биомаси је око 6%.

Гасификација биомасе је заснована на делимичном сагоревању биомасе у ограниченој количини ваздуха или кисеоника, при чему се добија синтетички гас, који се углавном састоји од угљендиоксида, водоника и метана.

Поред примене за производњу топлоте, електричне енергије, или као средство транспорта, синтетички гас добијен процесом гасификације, може се користити за производњу амонијака или метанола, који се затим користи за производњу синтетичког бензина или као извор за производњу водоника.

Приликом проласка биомасе кроз реактор за гасификацију, односно гасификатор, у зависности од конструкције гасификатора и врсте биогорива, могу настати физички, хемијски и термички процеси, као и у процесу гасификације угља, сушење, сагоревање, пиролиза и гасификација.

Сушење горива се одвија до температуре од 110⁰С, при чему услед довођења топлоте долази до испаравања молекула воде садржане у биомаси. Даљим загревањем, при температурама од око 250⁰С, настаје фаза пиролизе, у којој се почињу ослобађати гасови, углавном, угљоводоници и оксиди угљеника. Ови гасови делимично сагоревају на високим температурама приликом секундарних реакција, док се остатак који настаје процесом пиролизе (коксни остатак), даљим процесом непотпуног сагоревања преводи у гасну фазу. Ова фаза садржи H₂, CO и CH₄, заједно са CO₂, H₂O, угљоводонцима и

течним производима хидролизе који настају кондезацијом угљоводоника са већом молекулском масом.

Улога гасификатора, реактора је да омогући стварање гориве испариве материје (гасови) и коксног остатка, затим да конвертује гориву испариву материју CO, H₂ и CH₄, и да конвертује фиксни угљеник у угљен моноксид.

Употреба настасалог гаса (директно грејање, генерисање електричне енергије или гориво за транспорт), зависи од хемијског састава самог гаса, као и од степена његове пречишћености. Учешће појединих компоненти у мешавини насталог гаса, зависи од типа реактора, радног режима и природе биогорива. Настали гас у процесу гасификације, може сагорети у гасној турбини, мотору са унутрашњим сагоревањем или котлу.

Процес гасификације захтева одређену количину топлоте, која може бити генерисана у самом гасификатору, или доведена од спољних извора топлоте. Сам процес гасификације је веома сложен, захваљујући различитом понашању компоненти биомасе, целулозе, хемицелулозе, лигнина и гориве испариве материје, када су под утицајем високих температуре [27].

Термичко распадање воде - Под термохемијским цепањем молекула воде сматра се конверзија воде на водоник и кисеоник низом термички погоњених хемијских реакција.

Термохемијски циклуси за цепање молекула воде познати су већ 35 година. Иако не постоји сумња у техничку изводљивост и њихову релативно високу ефикасност, потребно је доста напора како би ова технологија постала и комерцијално доступна по прихватљивој цени. Најпознатији пример термохемијског процеса је са циклусом јод/сумпор и представљен једначинама [17]:



Главни изазови за унапређење овог циклуса односе се на развој технологије „хватања“ водоника из термички погоњене реакције, као и начина одвијања жељене реакције уз елиминисање нус реакција, употребе штетних супстанци и појаве корозије [17].

Биолошки процеси - Фотосинтеза је основа читавог живота на земљи. У биљкама и неким алгама се одвија процес фотосинтезе током којег настаје водоник као међупродукт. Неке алге су способне да испуштају водоник а притом не стварајући угљенохидрате из њега. Такве алге могу производити водоник неколико дана. Будући да имају велики удео протеина, могле би након искорешћења у производњи водоника служити као на пример сточна храна. Многе бактерије, рецимо, из органског отпада (остаци воћа и поврћа) стварати водоник. Ти процеси претварања слични су процесима ферментације [20].

Подручје биолошке производње потребно је додатно истражити и развити.

5.3 Економија водоника

Коришћење водоника у енергетске сврхе намеће се као логичан и одржив начин у процесима задовољења експоненцијално растућих енергетских потреба пре свега зато што је генерално лако доступан у смислу да генерално егзистира у изобиљу. Такође, сагоревањем водоника практично се не емитују штетне супстанце у атмосферу услед чега не утиче на загађење животне средине. Водоник карактерише висока доња топлотна моћ што га чини енергетски ефикасним горивом, а оно што је посебно важно нагласити, водоник се сматра обновљивим извором енергије из разлога што га је могуће произвести по потреби ослањајући се на не тако мали број постојећих технологија за његово генерисање.

Са друге стране, постојеће технологије за производњу водоника нису још увек усавршене и економичне. Једна од основних замерки оправданости употребе водоника је што се методе које се користе тренутно за издвајање водоника из већих молекула ослањају углавном на електрицитет, а тај електрицитет се великим делом производи методама које стварају загађење. Уколико се за издвајање водоника користи електрицитет произведен у електранама које функционишу на угаљ, није битно што сам производ није загађивач, зато што је сам процес издвајања водоника загађујућ. Уколико водоник треба да буде прави незагађујући извор енергије, електрицитет који се користи за његову производњу мора бити произведен незагађујућом методом. Тренутно ово није случај, тако да ће се и ово морати изменити у будућности да би производња водоника била незагађујућа [24].

Шира примена коришћења водоника још увек не представља одржив начин задовољења енергетских потреба јер је процес његовог добијања дуготрајан и скуп [20]. Тако на пример, у процесима добијања водоника из фосилних горива, реформисање метана, поред природног гаса који је део реакције, главни недостатак је што се једна трећина природног гаса мора додатно користити као енергија за снагу реакције, што доводи до додатних трошкова. Стално се развијају нове методе, како би се повећала укупна ефикасност процеса. У току је рад на изградњи модификованог реформатора паре са уграђеним системом за сакупљање CO_2 . Ово ће омогућити производњу водоника на нижим температурама од обичног реформатора паре. Ови реформатори ће смањити трошкове производње водоника за 25-30% у поређењу са конвенционалним технологијама. Директно термичко разлагање, још један од процеса за добијање водоника, се изводи на температурама од 2000 до 3000 K, сами процес је ендотерман, што значи да је процес разлагања енергетски и температурно изразито захтеван, што у техничком смислу ове поступке чини практично немогућим. Такође, једна од новијих метода која се користи у процесима производње водоника из фосилних горива, је реформисање плазмом. Предност реформатора плазме је да може користити све облике угљоводоника, укључујући фракције тешких уља. Осим тога, реформатор плазме може радити у пиролитичком режиму (термичко разлагање органског материјала без ваздуха или кисеоника) претварајући угљеник у чађ, чиме се елиминише формирање CO_2 . Процеси се одвијају на температурама од преко 2.000°C. Принос водоника је од 80-90%. Главни недостатак плазма реформације уопште, је њена зависност од електричне енергије. Садашња потреба је око 20% вредности горива [18,20].

Најперспективније технологије које се користе за производњу укључују процесе добијања водоника из обновљивих извора. Електролиза воде је веома развијена, поуздана и технички једноставна метода за разлагање воде и производњу водоника. Мана електролизе је то што троши велике количине електричне енергије по јединици издвојеног производа (индустријски електролизери троше око $4,5\text{--}5 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2 \approx 400 \text{ kJ/mol H}_2$). Приближније, за производњу 1 kg водоника H_2 потребно је утрошити нешто више од 32 kWh електричне енергије. Због електричних отпора у кругу електролизе настају губици, па се потребна енергија повећава на 37 kWh до 53 kWh/kg . Енергетска ефикасност алкалних електролизера је око 65% . Предвиђа се ефикасност и од 70% до краја 2020 године. Фактори ефикасности ПЕМ електролизера су предвиђени и до 94% , али данас је то само теоријски. Високотемпературни електролизери постижу велику ефикасност. Укупна ефикасност је од $45\text{--}50\%$, а учешће топлотне енергије која је знатно јефтинија је око 30% . Испитивања која су обављена у процесима фотоелектролизе показала су ефикасност од $7,8\%$ на природном сунцу. Истраживање је урађено како би се повећао фактор ефикасности и животни век таквих ћелија. У поређењу са конвенционалним системима за производњу енергије биомасе чија је ефикасност од 7% до 27% , ефикасност интегрисаног поступка гасификације биомасе и употребе водоника у горивим ћелијама је нешто повољнија [18,20].

Електрична енергија је најквалитетнији, али технолошки и најскупљи вид енергије. Ипак, електролиза има велику перспективу. Стопа искоришћења електролизе воде се креће од 50% до 80% . Како се стопа коришћења за конвенционалне термоелектране и нуклеарне електране креће од 30% до 45% , може се видети да се електролиза воде може користити као обновљиви извор енергије [25].

Уколико се водоник користи као гориво у горивим ћелијама, у аутомобилској индустрији, степен испоришћења целокупног процеса (струа-вода-струја) је од 30% до 40% , (ото моторима 18%). Уз регенерацију настале топлоте може се говорити о искоришћењу које прелази 85% [26].

Водоник је нестабилан када се налази у гасном стању. Имајући у виду да је потребно обезбедити одређену количину енергије у процесима генерисања водоника, као и ефективне начине за његову екстракцију и складиштење. Поред наведеног, потребно је створити услове за адекватно транспортовање водоника јер је превише лак и немогуће га је транспортовати конвенционалним цевоводима, што значајно поскупљује његово коришћење ако се ради о већим количинама. Ипак, константан развој великог броја технологија, посебно оних што интегришу обновљиве изворе енергије знатно утичу на развој економије водоника у будућности [20].

6. БИОГОРИВА

Биогорива су течна или гасовита горива за потребе превоза, произведена из биомасе. Производња транспортних горива из биомасе технички се може остварити на различите начине, при чему се могу добити или гасна горива која потичу од гаса добијеног у постројењима за производњу биогаса, или постројењима за гасификацију, или течна горива добијена из низа технолошких поступака конверзије различитих типова биомасе, а најчешће наменских гајених уљаних и шећерних култура. Такође, биомаса представља значајан избор за производњу водоника, као алтернативног горива будућности за возила која користе гориве ћелије [27].

Постоји низ важних разлога за производњу и коришћење биогорива за транспорт:

- Резерве нафте су ограничене, али и пре него што се ове резерве у потпуности исцрпе, њихово коришћење могло би довести до непоправљивих негативних утицаја на животну средину;
- Сировине за производњу биогорива су доступне у земљи у којој би се та горива користила, што смањује трговински дефицит и поспешује локални развој и отварање нових радних места;
- Пољопривредни сектор, који се у многим земљама у развоју налази у рецесији, би веома профитирао од овог концепта будући да се биогорива, углавном, праве од пољопривредних култура.
- Производња биогорива доводи до енергетске сигурности у земљама или у локалним заједницама у којима се производе, са смањеном зависношћу од стратешких, политичких и економских потеза осталих влада.

Један од главних разлога производње биогорива је смањење продукције угљедиоксида CO_2 . То се првенствено темељи на чињеници да биљке из којих се производе биогорива, апсорбују CO_2 приликом свог раста, који се пак ослобађа током сагоревања биогорива.

Методe које се користе за производњу биогорива могу се поделити у три основне групе:

- Прва се темељи на спаљивању сувог органског отпада (кућног отпада, индустријског и пољопривредног отпада, сламе, дрвета и тресета).
- Затим је ту ферментација мокрог отпада (ђубрива животињског порекла) без присутности кисеоника како би се произвело биогориво са чак 60% метана, и ферментација шећерне трске или кукуруза како би се произвео алкохол и етери.
- Коначно ту је и енергија која је добијена шумарством, односно узгојем брзорастућег дрвећа за производњу горива. Међутим, свакако је најпознатија ферментација, чији су продукти две најпознатије врсте биогорива: алкохол и етери. Они би теоретски могли заменити фосилна горива, али будући да би била потребна прилагођавања мотора. Најчешће се користе као мешавина с фосилним горивима.

Развој биогорива се одвијао постепено и постоје три генерације ових горива. Деле се на прву, другу и трећу генерацију, зависно од извора материјала за производњу, трошкова производње, цени и емисији CO₂ [28].

Прва генерација биогорива се темељи на производњи из шећера, скроба, биљних уља или животињских масти. Најпознатије врсте прве генерације биогорива су етанол, биодизел и биоплин.

Друга генерација биогорива користи пољопривредни и шумски отпад. Биогорива друге генерације која се тренутно користе су биохидроген, био-ДМЕ, биометанол, ДМФ, ХТУ-дизел, Фишер-Тропш дизел, мешавине алкохола.

Трећа генерација биогорива се производи из алги. На темељу лабораторијских испитивања доказано је да алге могу производити и до тридесет пута више енергије од житарица по хектару земљишта.

6.1 Биодизел

Биогориво, биодизел је комерцијални назив за метил-естар који представља хемијско једињење које се добија тзв. Тренсестерификацијом, односно хемијском реакцијом виших незасићених масних киселина и алкохола у присуству катализатора. Више масне киселине су, уствари, уља и масти различитог порекла. За добијање метил-естра могу се користити уља добијена из уљане репице, сунцокрета, соје, палме, рицинуса, кикирикија или других уљарица, животињске масти или рециклираног јестивог уља (из ресторана и домаћинстава). Као споредни продукт ове хемијске реакције настаје и трохидроксилни алкохол, глицерол, који такође представља сировину или производ који се користи у различите сврхе: за производњу нитроглицерина и других експлозива, затим у козметици, као антифриз, у производњи пластичних маса и штампарских боја, и у кожној индустрији.

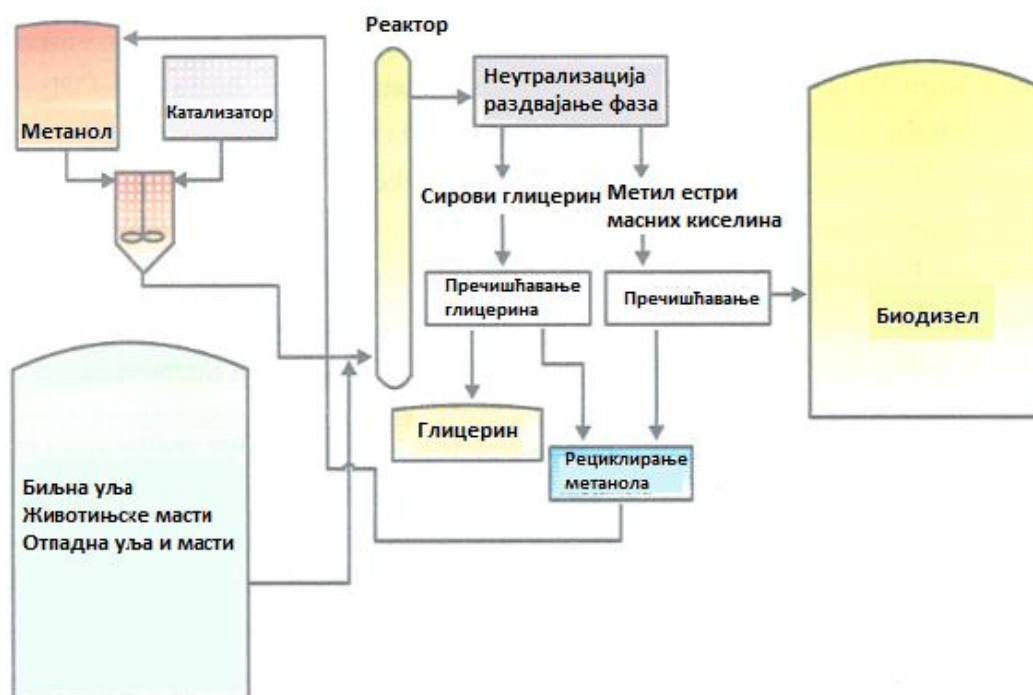
Биодизел представља замену за дизел гориво. Веома чисто сагорева и подсећа на стандардни дизел. Може се користити у већини дизел мотора без икаквих модификација, самостално, или у било ком проценту у мешавини са конвекционалним дизел горивом. У зависности од удела биогорива у мешавини, биодизел се назива В100 (чист, 100% биодизел), В5 (5% биодизел и 95% фосилни дизел), В20 (20% биодизел и 80% фосилни дизел), итд. Конвекционални дизел мотори без тешкоће користе гориво са 20% биодизела, а многи нови мотори могу користити и чист биодизел.

Међутим, ова уља имају врло високу вискозност, која је на температури од 20°C, 15 до 20 пута већа у односу на вискозност конвенционалног дизел горива D2, а на нижим температурама ова вискозност је још већа, па се сама биљна уља, практично не могу користити у дизел моторима на температурама нижим од 10°C. Висока вискозност неповољно се одражава на функционисање инсталације за напајање горивом и смањује квалитет распршавања горива при убризгавању, тако да је потребан знатно виши притисак убризгавања. Овако висока вискозност биљних уља последица је велике молекулске масе виших масних киселина које улазе у њихов састав. Просечна молекулска маса биљних уља је 3 до 7 пута већа него конвенционалног дизел горива D2. Слична својства имају и масти животињског порекла. Да би се отклонио овај

недостатак биљних уља, врши се њихова трансестерификација, чиме се добија гориво са знатно погоднијим карактеристикама [27].

6.1.1 Технолошки поступци производње биодизела

Технолошки поступак производње биодизела шематски је приказан на слици 11. Основне фазе које се могу појавити у току процеса производње биодизела су [27]:



Слика 11. Технолошки поступак производње биодизела [27]

- Екстракција уља;
- Прерада уља (претретман);
- Трансестерификација;
- Сепарација;
- Пречишћавање биодизела;
- Пречишћавање глицерина.
- Рециклирање метанола;

Екстракција уља - Екстракција биљног уља представља прву фазу у технолошком поступку производње биодизела, уколико је сировина за производњу биљно уље.

Постоје два главна процеса екстракције биљног уља:

- Механичко цеђење употребом преса;
- Екстракција уља помоћу растварача, најчешће хексана.

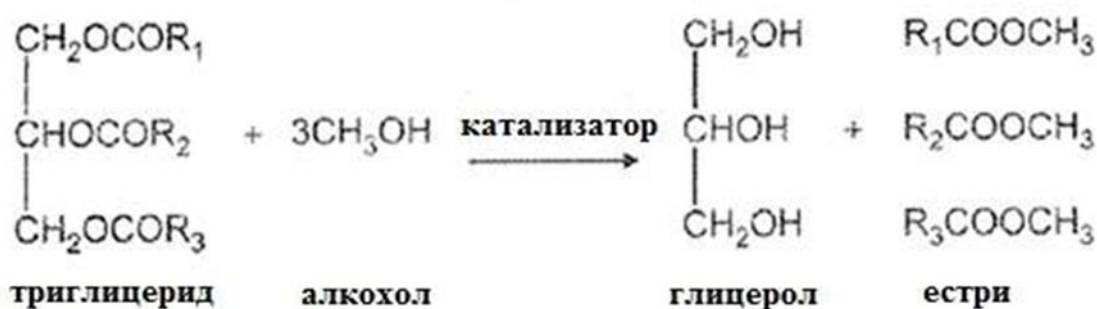
Процесом механичког цеђења употребом преса добија се непрерађено уље и уљана погача, која у себи садржи приближно око 10% уља. Пре самог поступка цеђења, семе се прво пречишћава, како би се уклониле нечистоће, као што су каменчићи или делови

метала, који могу бити присутни у маси коју треба третирати. Затим се тако очишћено семе гњечи под високим притиском, користећи пресе. Пресе могу имати функцију да буду предпресе (које уклањају од 60 до 70% уља), или коначне пресе, које уклањају 90% уља из семена. Избор преса зависи од самог капацитета погона.

Пре екстракција уља помоћу растварача (обично хексана), обично се примењује процес механичког цеђења уља, чиме се уклања око 20% садржаја уља. Преостала погача се затим уводи у екстрактор, у коме се прска растварачем. Пошто је уље растворљиво у растварачу долази до његовог издвајања из погаче. Добијени раствор се затим дестилује и добија непрерађено уље, при чему само 1 до 2% садржаја уља овим поступком остаје неекстраковано из погаче.

Прерада уља - Након екстракције уља из биомасе, добија се сирово биљно уље, које садржи многе у уљу растворљиве и нерастворљиве примесе, а које је, да би се добио биодизел који задовољава квалитет прописан стандардом, потребно пре процеса трансестерификације уклонити. На пример, уколико уље садржи високу концентрацију фосфора, онда оно у реакцији са метанолом може формирати емулзије, које могу бити толико јаке, да у потпуности зауставе процес производње. Уклањање непожељних примеса постиже се у фази пречишћавања сировог, односно необрађеног биљног уља. Примесе које су растворљиве у уљу могу се уклонити процесом филтрације, док се за оне примесе које нису растворљиве у уљу користи низ других технолошких поступака.

Трансестерификација - Процес трансестерификације приказан је на слици 12, а његова суштина је у разградњи великог молекула више масне киселине помоћу алкохола, тако да се добијају три мања молекула метил-естра и трохидроксилни алкохол глицерол. За производњу биодизела користи се метил-алкохол, тј. Метанол (CH_3OH), зато што је то најјефтинији алкохол, иако коришћење других алкохола, као што су етанол, или изопропанол, могу довести до производње биодизела са бољим својствима. Реакција трансестерификације убрзава се са катализатором који је у овом случају калијумхидроксид (KOH) или натријумхидроксид (NaOH). Овај поступак, са аспекта индустријског коришћења није сувише сложен ни скуп.



Слика 12. Процес трансестерификације [27]

Основна компонента биљних уља и животињских масти су триглицериди, који представљају естре масних киселина и глицерола. Најчешће, природа триглицерида уља представља мешавину 2-10 масних киселина. Хемијска разградња молекула триглицерида резултује формирањем различитих естра, у зависности од тога које је

масне киселине триглицерид садржао. На слици 11, R_1 , R_2 , R_3 , представљају специфичне масне киселине за одређени молекул триглицерида.

Процес трансестерификације глицерола са метанолом изводи се у присуству катализатора (базе, киселине, ензима, а најчешће натријумхидроксида- NaOH , или калијумхидроксида- KOH), чиме се повећава брзина настајања метал естара масних киселина. Ензимски катализована реакција трансестерификације има одговарајуће предности у односу на трансестерификацију катализовану базама односно киселинама, али, генерално, још увек је знатно мања брзина процеса трансестерификације која се може постићи у присуству ензима да би овакав начин синтезе метил-естара масних киселина био исплатив у индустријским разервама.

Хемијски процес трансестерификације је описан у претходном одељку. У пракси, процес трансестерификације може бити тактни и континуални. Тактни процеси су они у којима се одређена количина уља и метанола, као и катализатора, уводи у реактор за трансестерификацију и када је процес завршен, реактор се празни и испуњава новим пуњењем. Континуални процеси омогућавају континуални проток неопходних сировина кроз реактор.

Сепарација - Након реакције трансестерификације, потребно је раздвојити продукте реакције односно, извршити сепарацију глицерина од метил-естара. Због мале растворљивости глицерина метил-естрима, процес сепарације одвија се релативно брзо и може се остварити додавањем воде мешавини, или у седиментационом резервоару, пошто глицерин има већу густину од метил-естра.. Вишак метанола може знатно успорити процес конверзије, али се обично вишак етанола не уклања из процеса док се не изврши сепарација глицерина и метил-естер.

Раздвајање биоетанола - Након сепарације мешавине, добијени метил-естри пролазе кроз процес неутрализације, у коме се естрима додају киселине, како би се неутралисало присуство заосталог катализатора и раздвојила сапунска фаза, која може настати током процеса трансестерификације. Сапунска фаза реагује са киселинама стварајући соли које су растворљиве у води и слободне киселине. Настале соли уклањају се процесом испирања водом, а слободне масне киселине остају у биодизелу. Накнадним процесом испирања водом уклања се сав заостали каталитички материјал, сапунска фаза, соли, метанол или слободни глицерин из биодизела. Неутрализацијом пре процеса испирања смањује се потребна количина воде и минимизира се могућност настајања емулзија када се вода дода биодизелу. Након процеса испирања водом, сва преостала вода уклања се вакумским поступком. У овој фази добијени биодизел је чистоће 98% и може се користити директно у дизел моторима. Уколико произведени биодизелбне одговара прописаним стандардима, он пролази кроз накнадни процес пречишћавања како би задовољио прописане захтеве.

Раздвајање глицерина - Глицерол, који се добија након сепарације мешавине, представља сирови глицерин који, уствари, садржи само 50% чистог глицерина. Он у себи садржи одређену количину вишка етанола, као и катализатора и сапунску фазу. У оваквом облику глицерин има малу тржишну вредност. Присуство метанола у глицерину, имплицира да се такав глицерин мора третирати као опасна материја. Први корак у пречишћавању оваквог глицерина је додавање киселина, како би сапунска фаза разложила на соли и слободне масне киселине. Слободне масне киселине нису нису растворљиве у глицерину и оне ће испливати на површину мешавине, одакле се могу једноставно уклонити и рециклирати. Састав соли који остану након отклањања

слободних масних киселина, зависи од хемијског састава једињења која су коришћена у процесу трансестерификације. Једна од честих опција процеса је коришћење КОН као катализатора и фосфорне киселине за неутрализацију., тако да се добија калијум-фосфат, који се може користити као ђубриво. Након процеса уклањања слободних киселина и соли, вишак етанола се уклања из глицерина вакумским процесом, или процесом испаравања. У овој фази добијени глицерин би требао бити чистоће од око 85% и он се као такав продаје рафинеријама. Иначе, процесом пречишћавања глицерина може се добити глицерин чистоће од 99.5-99.7%, користећи вакумску дестилацију или процес размене јона.

Раздвајање метанола - Метанол, који се издваја из метил-естера или сировог глицерина, тежи да сакупи сву количину воде која је присутна у процесу. Ову количину воде потребно је уклонити у дестилационим колонама, пре него што се метанол поново врати у процес.

Поред биљних уља, за производњу биодизела такође су повољне и животињске масти и друге сировине, као што су отпадна уља или масти из ресторана. Међутим, због присуства воде или високог садржаја слободних масних киселина, потребан је додатни претретман ових материјала, пре процеса трансестерификације. Отпадна уља из ресторана, типично садрже 2-7% слободних масних киселина, а животињске масти 5-30%. Масти настале у процесу пречишћавања отпадних индустријских или канализационих вода могу имати садржај слободних масних киселина и до 100%. Када се оваквој сировини дода базни катализатор, слободне масне киселине реагује са катализатором, градећи сапуне и воду.

6.1.2 Животињске масти и друге сировине у производњи биодизела

Поред биљних уља, за производњу биодизела такође су повољне и животињске масти и друге сировине, као што су отпадна уља или масти из ресторана. Међутим, због присуства воде или високог садржаја слободних масних киселина, потребан је додатни претретман ових материјала, пре процеса трансестерификације. Отпадна уља из ресторана, типично садрже 2-7% слободних масних киселина, а животињске масти 5-30%. Масти настале у процесу пречишћавања отпадних индустријских или канализационих вода могу имати садржај слободних масних киселина и до 100%. Када се оваквој сировини дода базни катализатор, слободне масне киселине реагује са катализатором, градећи сапуне и воду [27].

6.1.3 Бенефити коришћења биодизела и утицај на животну средину

Најважнија предност примене биодизела огледа се у повољној издувној емисији мотора, односно мањој токсичности издувних гасова. Само смањење токсичне емисије зависи од више фактора, а пре свега од врсте дизел мотора, регулације дизел мотора, врсте биодизела и односа дизела и биодизела у њиховој мешавини. Основни разлог за побољшавање квалитета издувне емисије лежи у чињеници да биодизел садржи кисеоник, тако да поседује потенцијал побољшања потпуног сагоревања, смањујући емисију продуката непотпуног сагоревања, односно емисију угљенмоноксида, несагоривих угљоводоника и чађи, односно честица. Допунски еколошки ефекат је и

смањење емисије угљендиоксида, као основног фактора формирања ефекта стаклене баште [27].

Утицај коришћења биодизела на заштиту животне средине:

- *Потенцијал формирања озона, односно смога знатно је мањи него код стандардног дизела.* Потенцијал формирања озона, односно смога, који настаје као резултат емисије угљоводоника, нижи је за 50% него код коришћења стандардног дизел горива.
- *Емисија сумпора је готово елиминисана.* Емисија сумпорних оксида и сулфата, који, поред азота представљају главне узрочнике киселих киша, знатно јесмањена у односу на емисију код коришћења стандардног дизел горива. Коришћењем чистог биодизела емисија сумпора не постоји, пошто биодизел не садржи сумпор.
- *Смањена је емисија CO.* Емисија угљенмоноксида, који представља продукт непотпуног сагоревања и отровни гас, код коришћења биодизела, у просеку је 48% мања него код коришћења стандардног биодизела.
- *Смањена је емисија честица.* Честице или аеросоли, представљају веома ситне честице солида или течности. Које лебде у ваздуху и чија величина може бити и мања од 10 nm. Доказано је да удисање ових честица проузрокује низ здравствених проблема. Емисија честица коришћењем биодизела је око 47% мања него код коришћења стандардног дизел горива.
- *Смањена је емисија угљоводоника.* Коришћењем биодизела, емисија угљоводоника, који представљају фактор настанка смога, односно озона, у просеку је нижа за 67%, него емисија угљоводоника код коришћења стандардног дизел горива
- *Повећана је емисија азотних оксида.* Емисија NOx, код коришћења биодизела је већа је него код коришћења стандардног дизел горива. Noh, представља фактор настанка смога, а повећање емисије ових оксида код коришћења чистог, односно 100%-ног биодизела, креће се у просеку до 10%. Ипак, како биодизел не садржи сумпор могуће је применити неке технологије (катализатора), које није могуће применити код стандардног биодизел горива. Такође, постоје и адитиви којим се успешно може смањити емисија ових оксида приликом коришћења биодизела у смеши са стандардним дизелом.
- *Биодизел смањује ризик од појаве здравствених проблема узрокованих коришћењем стандардног дизел горива.* Коришћењем биодизел смањује се емисија полицикличних ароматичних угљоводоника, који представљају потенцијална канцерогених једињења.
- *Повећана је биодеградивност у односу на стандардно дизел гориво.* Стандардно дизел гориво се разлаже само 50% у току првих 21 дан после просипања, док се биодизел за исто време разлаже 90%.

6.2 Биоетанол

Биоетанол је један од значајних алтернативних обновљивих извора енергије који спада у биогорива. Етанол (етил-алкохол или само алкохол) је течност без боје, карактеристичног мириса, запаљив и растворљив у води и етилетру. Добија се ферментацијом из обновљивих сировина, тачније ферментацијом шећера присутних у

биомаси или шећера добијених претходном ензимском конверзијом састојака биомасе. Сировине за производњу етанола могу се груписати на следећи начин [8]:

- Шећерне сировине (шећерна репа, шећерна трска, воће);
- Лигноцелулозне сировине (отпадна биљна маса);
- Споредни или нус производи одређених индустрија (меласа, сулфитни луг, сурутка, хидрол идр.);
- Скробне сировине (кртоласте сировине - кромпир, слатак кромпир и касава; и житарице -кукуруз, пшеница, јечам, раж, сирак, тритикале).

Када се разматра могућност индустријске производње биоетанола на одређеним сировинама морају се узети у разматрање фактори као што су концентрација угљених хидрата (тј. количина етанола која се може добити из јединице тежине сировине), затим цена и доступност сировине, као и цена технолошког поступка за производњу етанола на одређеној сировини. Цена и доступност различитих сировина се разликује у различитим деловима света, па самим тим свака земља се опредељује за коришћење оних сировина којих има највише у њеном географском и климатском подручју. Највећи корисници биоетанола су Бразил (око 9,5 милиона тона годишње), где је најзаступљенија сировина шећерна репа и САД (око 4,8 милиона тона годишње), где је индустрија производње етанола заснована на скробним сировинама, као и у Европи. Биоетанол као гориво користи се у Шпанији, Француској, Шведској Немачкој и Пољској [29].

Основна намена етанола може се сврстати у три области:

- За коришћење у индустрији као сировина или растварач;
- За производњу алкохолних пића;
- Као гориво.

У зависности од квалитета постоје [29]:

- Денатурисани етанол (88%) намењен је искључиво за горење и осветљење;
- Индустријски етанол (96,5%) који се користи у индустрији и за техничке сврхе као растварач, гориво и као сировина у производњи великог броја хемијских производа;
- Фини етанол (96,0-96,5%) користи се у козметичкој и фармацеутској индустрији и за производњу неких алкохолних пића;
- Апсолутни етанол (99,7-99,8%) је термин за етанол који нема воде и који се користи у фармацеутске сврхе и као гориво (или оксигени додатак горивима).

6.2.1 Биоетанол као гориво

Биоетанол представља значајну замену за фосилна горива и у многим земљама се већ користи као додатак моторном бензину, те је сврстан у стратешке сировине.

Биоетанол се може користити као супституент моторном бензину или се може конвертовати до ЕТБЕ (етил-терцијарни бутилетар) и као такав додавати бензину или дизел гориву у концентрацији до 15%. Као додатак гориву користи се искључиво високо пречишћени апсолутни етанол. Свака земља има стандарде за квалитет етанола

намењеног за додатак бензину или дизелу. У овим стандардима лимитирани су садржаји: воде, метанола, алдехида, сумпора, фосфора, виших алкохола, бакра, хлорида и средстава за денатурисање, а такође се захтева и одређена густина, бистрина и рН вредност. Биоетанол који је намењен за смеше са фосилним горивом мора имати минималну чистоћу од 99,5% до 99,8% у зависности од стандарда земље где се производи. Биоетанол се може мешати у различитим пропорцијама са моторним бензином или дизелом. Наиме, биоетанол се лакше меша са бензином него са дизел горивом, па због тога уколико се жели направити дизехол (смеша са више од 3% биоетанола) потребни су специјални емулгатори.

Најпознатије смеше су:

- Смеше са ниским уделом биоетанола у фосилном гориву. Овде спада меша моторног бензина и биоетанола у уделу од 5 до 22% (ово гориво се означава као Е5-Е22G). Поред тога, могуће је мешати од 10 до 15% биоетанола (уз додатак специјалних адитива) са дизел горивом. Такво дизел гориво назива се окси-дизел и означава као Е10D и Е15D. Све ове смеше се могу користити у конвенционалним моторима без модификација;
- Смеше са високим уделом биоетанола у фосилном гориву. У овим смешама садржај биоетанола се креће до 85% (Е85G), али су потребне модификације мотора.
- Био-ЕТБЕ. Ово гориво се може користити у смешама од 10 до 15% у конвенционалним моторима без модификација.

Предности коришћења биоетанола као горива су: смањена емисија CO и CO₂, потпуније сагоревање у односу на бензин због великог удела кисеоника, мањи садржај несагорелих угљоводоника и слични садржај азотних оксида NOx. Перформансе возила (снага, убрзање, путна брзина) која користе биоетанол као гориво су сличне као и код погона на чист бензин, али се због мање топлотне моћи смањује се радијус кретања (пређени пут са једним литром горива) за око 28%. Рафинерије су након избацивања олова из фосилних горива почеле да додају оксигенатне адитиве у циљу повећања октанског броја горива. У ту сврху додавани су алкохоли и етри (бензен, ксилен и толуен), а притом су етри врло токсични за околину. За разлику од њих, биоетанол представља одличан, нетоксичан додатак којим се може повећати октански број фосилних горива. Такође и ЕТБЕ се у нижим концентрацијама (до 15%) може користити као оксигенатор за повећање октанског броја, а и као замена за токсичан МТБЕ (метил-терцијарни бутилетар). Поред повећања октанског броја, ова два оксигенатна адитива побољшавају и термичку ефикасност паљења мотора и смањују загађеност издувних гасова остварујући боље сагоревање у мотору.

С друге стране, биоетанол има и одређене слабије карактеристике у односу на фосилна горива. Наиме, сви постојећи конвенционални мотори на фосилна горива не могу се користити за вожњу на чист биоетанол без значајних модификација машине мотора. Отуда је уобичајено да се пројектују вишегоривна возила која могу користити чист бензин и мешавине ових горива до односа 85% етанола и 15% бензина (Е85). Сматра се да меша моторног горива и биоетанола (са максималним уделом до 22%) не захтева никакве модификације конвенционалних мотора. Приликом коришћења чистог биоетанола може доћи до растварања појединих метала из металних легура од којих је изграђен мотор (цинка, олова, алуминијума и др.), а такође и до нагризања гумених делова. Осим тога, биоетанол има нижи цетански број, нижи напон паре и нижу топлоту испаравања од моторног бензина, што може изазвати проблеме приликом

паљења и стартовања мотора у хладнијим климатским пределима и повећати настајање ацеталдехида (алдехиди значајно утичу на загађење животне средине формирајући фотохемијски смог). Што се тиче дистрибуције и коришћења биоетанола важно је нагласити да је транспорт биоетанола или смеша биоетанола са фосилним горивом кроз постојеће транспортне системе, пумпе и цевоводе отежана због особине биоетанола да апсорбује воду и због његове високе способности да раствара одређене примесе, тако да би његова употреба захтевала одређену модификацију постојећих пумпи за гориво [8].

6.2.2 Технологије за производњу биоетанола

Биоетанол се производи ферментацијом шећера присутних у биомаси или шећера добијених претходном ензимском конверзијом састојака биомасе. Ферментација шећера се врши помоћу микроорганизама, и то традиционално помоћу квасаца, а у новијим технологијама и помоћу одређених бактерија. Технологија за производњу етанола се разликује у зависности од врсте примењене сировине, у зависности од биомасе која се користи и глобално се може поделити у три фазе:

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

Фаза претходне обраде сировина има за циљ да се скробне или целулозне компоненте из биомасе преведу у ферментабилне шећере и врши се помоћу ензима или киселина. Ферментабилни шећери су они шећери које микроорганизми могу метаболирати, односно ферментисати до етанола, и то су углавном моносахариди са шест (глюкоза, фруктоза, галактоза, маноза) или пет угљеникових јединица (ксилоза, арабиноза), или дисахариди (сахароза, малтоза, лактоза). Супстрати на бази биомасе која је богата шећерима, као на пример шећерна репа, не захтевају претходну ензимску хидролизу, већ се припрема врши уситњавањем ради екстракције, разблаживањем и усклађивањем са потребама квасца како би се директно изводила ферментација до етанола [8,30].

6.2.3 Припрема сировине

Скробне сировине се подвргавају процесу хидролизе, при чему настају ферментабилни шећери. Житарице се самелу и хидролизују, најчешће киселинама, хлороводоничном или оксалном при рН вредности око 2 и температурама од 140⁰С до 150⁰С, у трајању од 5 минута. Овај процес захтева уређаје од специјалног материјала, велики утросак енергије, а и контрола процеса је отежана, јер се разградња скроба не завршава до простих шећера, већ се наставља до штетних производа. У последње време овај процес се замењује новим поступком, чији је назив „двостепени хладни ензимски поступак“, који се састоји од две фазе: ликвефакције и сахарификације [30].

Ликвефакција је прва фаза ензимске разградње скроба и обухвата: интезивно мешање скробне каше са водом, подешавање рН вредности, мешање смеше ензима и скроба каше, загревање до температуре од 85⁰С до 110⁰С, у току од 90 минута.

Сахарификација друга фаза представља превођења сложених шећера коришћењем ензима глукоамилазе до глукозе као ферментабилног шећера. Крај реакције одређен је мерењем садржаја глукозе.

Припрема лигноцелулозних сировина састоји се од две фазе:

- Уклањању лигнина и хемицелулозе;
- Хидролизе целулозе до ферментабилних шећера.

Микроорганизми нису у могућности да ферментишу лигнин. Уклања се третманом материјала са воденом паром на температури од 200⁰С у трајању од 10 минута. За хидролизу лигноцелулозних сировина користе се или киселински или ензимски поступци. За киселинску хидролизу најчешће се користи сумпорна киселина, а од ензима целобиохидролазе и ендоглуконазе. Процеси су веома скупи и економски неупотребљиви са ценом фосилних горива, али се интензивно ради на генетској модификацији ензима, како би овај процес био најкомпетентнији за производњу биоетанола [30].

6.2.4 Ферментација

Ферментација шећера је фаза која следи након припреме супстрата, а изводи се на температури од око 30⁰С, најчешће помоћу квасаца. Осим квасаца користе се и одређене бактерије које могу производити етанол, али се оне мање примењују у индустрији осим у посебним случајевима. Реакција алкохолне ферментације се одвија у специјално конструисаним судовима, углавном под анаеробним условима (без присуства кисеоника). Алкохолна ферментација подразумева биохемиску трансформацију угљених хидрата, пре свега, моносахарида глукозе, у етанол и угљенмоноксид, уз ослобађање одређене количине енергије коју је потребно одводити из система.



1 kg 0,511 kg 0,489 kg

Према наведеној једначини може се видети да се по јединици (килограму) ферментисане глукозе може остварити теоријски принос од 0,51 kg етанола. Међутим, стварни принос који се може остварити у току ферментације супстрата зависи од врсте шећера који се ферментише, врсте микроорганизама и примењених процесних услова (рН вредности, температура, мешање, концентрација шећера у храњивој подлози, концентрација других извора супстрата неопходних за метаболизам производног микроорганизама, ефикасна елиминација инфекције, строга усмереност метаболизма микроорганизама у правцу стварања етанола, евентуално присуство инхибитора у храњивој подлози итд.). У добро осмишљеним процесима, стварни принос је око 90-95% [31].

6.2.5 Издвајање и пречишћавање биоетанола

Процеси којима се етанол издваја из ферментисане подлоге су дестилација и ректификација. Класичним поступцима дестилације и ректификације постиже се

концентрација етанола од око 96%. Две су категорије биоетанола које служе као моторно гориво [30]:

- Анхидровани;
- Неанхидровани.

Неанхидровани етанол садржи 85- 95% етанола и намењен је за погон мотора који користе само биоетанол (а не смешу са бензином). Ова категорија биоетанола доста се користи у Бразилу.

Анхидровани биоетанол који је намењен за умешавање са бензином садржи минимално 99,5% етанола. Два су најчешће коришћена технолошка поступка за производњу анхидрованог етанола:

- Азеотропска дестилација;
- Дехидратација адсорпцијом.

Азеотропном дестилацијом може да се добије етанол са садржајем воде нижим од 200 mg/kg и са мање од 20 mg/kg укупних нечистоћа. Принцип рада је следећи: рафинисани етанол меша се течном компонентом (најчешће бензином, хептаном или циклохексаном) и тако ствара азеотропна смеша чијом дестилацијом на дну колоне остаје анхидровани етанол а додати азеотроп напушта колону на врху, кондензује се и у декантеру раздваја на органску фазу и воду. Иако се азеотропна дестилација у индустрији примењује дуги низ година, у последње време све се више замењује недестилационим поступцима који су енергетски повољнији.

Дехидратација адсорпцијом се заснива на коришћењу дехидратационих средстава, најчешће молекулских сита. То су најчешће синтетички или природни зеолити, калијум-алуминосиликати или неки полимерни материјали.. У комерцијалним апаратима време задржавања етанола је 3-10 минута а на излазу етанол садржи 0,25-20 ppm воде или 0,25-200 mg/kg.

6.2.6 Споредни производи при производњи биоетанола

Да би процес производње етанола био економичан и задовољио захтеве везане за заштиту животне средине, нужен предуслов је комплетно искоришћавање споредних производа. Приликом разматрања економичности производње етанола на скробним сировинама важно је узети у обзир количину насталих споредних производа и њихову тржишну валоризацију. Врста и квалитет споредних и отпадних производа из индустрије етанола зависе од врсте сировине и начина њене припреме, технолошког поступка производње и накнадне обраде отпадних производа. Основни споредни производи у производњи етанола из угљенохидратних сировина су џибра и угљендиоксид.

У класичном поступку производње етанола, џибра (са 15% суве материје) са дна дестилационе колоне се одводи у таложник у коме се врши њена прерада. Око 83% воде из талог се уклони центрифугирањем, и добија се влажни талог са око 37% суве материје. Течни део џибре који је одвојен центрифугирањем се прихвата и поново враћа у процес укомљавања сировине. Талог се одводи у упаривач у коме се даље концентрише. Концентрисани талог (са око 35% суве материје) се меша са вишком тене

цибре и одводи на ротациону тунелску сушилицу. Маса се суши све док садржај влаге не буде испод 10%. Добијени производ је сува цибра. Паре које излазе из евапоратора се скупљају и хладе, и затим користе за намакање зрна у почетној фази прераде сировине. Током производње етанола из кукуруза у поступку сувог млевења, на 1.000 кг утрошеног кукуруза са 12% влаге и 65% скроба (рачунатог на суву материју) настаје 229 kg цибре са 90% суве материје и 293 kg етанола. Ако се кукуруз меље мокрим поступком као споредни производи добијају се: глутенско брашно, глутен за сточну храну и кукурузно уље из клице.

Примена дџибре је разноврсна, моје се користити за исхрану стоке, као ђубриво, као микробиолошка подлога, или као замена дела технолошке воде у процесу укомљавања сировина. На тржишту се могу наћи свежа и сува цибра. Свежа цибра (са око 7-10%суве материје) се може користити за сточну храну на фармама у непосредној близини фабрике етанола јер је подложна кварењу, док се осушена цибра може користити током целе године. У истраживању групе научника испитивана је могућност враћања бистре цибре у процес укомљавања током производње етанола из кукуруза чиме се значајно повећао принос етанола (са додатком 30% цибре достигао се принос чак од 100%, док је у контролном узорку постигнут принос од 97,96% у односу на теоријски принос). Наиме, додатком цибре додају се и аминокиселине и производи разградње хелија квасца што омогућава овако висок принос етанола. Сматра се да је данас светска потрошња суве цибре добијене из кукуруза и јечма око 800.000 тона.

Током ферментације поред етанола настаје и угљендиоксид као други значајан споредни производ. На температури од 30°C и при атмосферском притиску, 1 kg CO₂ има запремину од 0,564 m³. Критична температура за компримовање CO₂ је 1°C, а при температури 12-15°C потребно је обезбедити надпритисак од 60-65 bar да би се угљендиоксид превео у течно стање. У херметички затвореним ферменторима добија се угљендиоксид чистоте 99,0-99,5% са следећим примесима: етанол (0,4-0,8% тежинских на CO₂), естри (0,03-0,4% на CO₂), органске киселине (0,08-0,09% на CO₂) и трагови алдехида. Састав угљендиоксида зависи од температуре ферментације и садржаја угљених хидрата у супстрату. Уклањање органских примеса може се извршити адсорпцијом на активном угљу, силикагелу или зеолиту. За сушење угљендиоксида примењује се водени раствор сумпорне киселине, CaCl₂ или адсорпција са силикагелом. Пречишћен, осушен и компримовани угљендиоксид се користи у прехранбеној индустрији у процесима газирања безалкохолних напитака, пенушавих вина, шампањца и минералних вода. Такође се последњих година проширила употреба угљендиоксида у обради метала резањем, у заваривању и ливењу [30,31].

6.2.7 Еколошки значај примене биоетанола као горива

Предност коришћења мешавине биоетанола и моторног бензина је у смањењу емисије одређених штетних гасова. Међутим, с друге стране може доћи и до повећања емисије одређених загађивача или до непромењеног стања у емисији у зависности од састава горива. Наиме, коришћењем етанола као горива или као додатка бензину долази до смањења угљенмоноксида. Истраживања су показала да је коришћењем биоетанола као горива могуће смањити емисију CO чак и до 30% у зависности од типа и старости возила, коришћеног система контроле нивоа загађења и атмосферских услова. Уколико се користи гориво E10 долази до смањења емисије за око 25%, услед потпунијег сагоревања због присуства кисеоника у гориву.

Уколико удео биоетанола у смеши са бензином расте од 0 до 20% долази и до смањивања емисије угљоводоника. Због високог октанског броја, додавање етанола моторном бензину доводи до редукције или уклањања ароматичних угљоводоника (као што је бензен) и осталих токсичних високооктанских адитива који се користе за замену олова у бензину. С обзиром да се додатком етанола моторном бензину значајно смањује емисија угљоводоника и угљенмоноксида, тиме се смањује и стварање озона. Међутим, при великим уделима биоетанола у смеши са бензином запажа се повећање емисије угљоводоника и смањење оксида азота.

Коришћењем смеша биоетанола и моторног бензина расте емисија оксида азота NO_x. Због тога је регулисањем количине биоетанола додатог бензину важно обезбедити што мању емисију азотних оксида, не само због њихове директне токсичности, већ и због смањења настајања озона који је у већим концентрацијама изузетно токсичан (надражује дисајне органе и може довести до плућног едема и смрти).

Додавање мање количине биоетанола 2-5% у мешавину са моторним бензином повећава се испарљивост бензина и долази до значајног повећања емисије испарљивих органских материја, док се додавањем већих количина биоетанола >10% значајно не утиче на повећање емисије овог загађивача. Фотохемисјки (бели) смог настаје када примарни загађивачи настали сагоревањем фосилних горива (азотни оксиди и испарљива органска једињења-хидрокарбонати) реагују под дејством сунчеве светлости и стварају смешу разноврсних опасних хемијских једињења познатих као секундарни загађивачи.

Један од већих проблема при сагоревању етанола је емисија алдехида (посебно ацеталдехида) која је два до четири пута већа него при сагоревању бензина. Са повећањем удела биоетанола расте емисија ацеталдехида. Дозвољене количине у ваздуху нису регулисане законом.

Приликом сагоревања смеша биоетанола и бензина долази до емисије и осталих токсичних једињења као што су: формалдехид, пропионалделхид, акролеин, бензен, етилбензен, хексан, ксилен и fine честице. Коришћењем смеша биоетанола и моторног бензина емисија бензена се може редуковати и до 50%.

Као производ непотпуног сагоревања горива јављају се и честице, веома малих димензија, чија се емисија може смањити побољшавањем квалитета горива и процеса сагоревања, накнадним третманом издувних гасова [8,30,31].

6.3 Економија производње биогорива

Кључни параметар за економичност производње биогорива означава укупну количину енергије (претежно из фосилних горива) која се улаже у производњу биогорива (укључујући сетву, жетву, транспорт и прераду биомасе у рафинеријама као и амортизацију укупне опреме и алата у производном циклусу), у односу на количину енергије која се добије из произведеног биогорива.

Према истраживањима бројних научника, економија производње биогорива није енергетски оправдана. Производња етанола тражи више енергије из фосилних горива него што се добије енергије од произведеног етанолског горива. На пример, за

производњу етанола из кукуруза потребно је 29% , за етанол од траве потребно је 50%, а од дрвне масе 57%. Производња биодизела такође захтева додатну енергију из фосилних горива, па рецимо, за биодизел од соје потребно је 27%, а од сунцокрета чак 118%.

Највећа ефикасност биомасе је када се она користи за грејање (ефикасност око 90%) затим, у комбинованој производњи енергије за грејање и електричне енергије (ефикасност је од 50 до 90%), за биоетанол и биодизел са технологијом прве генерације (ефикасност је 55-60%) и најмања када се производи само електрична енергија или са биогорива са технологијом друге генерације (ефикасност је од 25-40%).

У овим истраживањима није укључена еколошка цена производње биогорива, односно еколошке штете настале у процесу производње биогорива [32].

ЗАКЉУЧАК

Ограничене количине необновљивих извора, за чију се набавку издвајају значајна финансијска средства, све већа загађеност ваздуха, емисије гасова стаклене баште, проблем глобалног загревања, озонских рупа, киселих киша и климатских промена које изазивају, постављају пред свет кључно питање како даље?

Једино решење је пронаћи алтернативне енергенте. Пажња се у том оквиру усмерава на све могуће алтернативе, од обновљивих извора енергије (хидроенергије, енергије ветра, соларне и геотермалне енергије, енергије плиме и осеке, енергије таласа, енергија биомасе) до синтетичких горива које су у свету у све већој експанзији.

На основу свега до сада написаног можемо закључити да алтернативе попут обновљивих извора и синтетичких горива имају бројне предности. Уклањање штетних базних састојака горива, попут сумпора, азота и пепела знатно се смањују два крупна глобална проблема, као што су заштита животне околине и очување природних ресурса. Међутим, ова горива нису савршена, већ треба сагледати и њихове негативне стране које носе са собом.

Главни недостатак синтетичких горива је цена њихове производње и губитак топлотне моћи горива, што подиже цену коштања енергије добијене из њих. Овај ценовни фактор је основни разлог одсуства масовне производње и употребе синтетичких горива. Биогорива такође имају своје недостатке, са техничке стране, биогорива која се користе као замена за стандардне врсте постојећих горива, због своје ниже рН вредности штете пластичним и гуменим деловима аутомобила. Са еколошке стране, услед повећања обрадивих површина долази до све већег крчења шума што повећава загађеност планете. Економичност производње биогорива као и код синтетичких горива је главни разлог веће производње. Укупна количина енергије (претежно из фосилних горива) која се улаже у производњу биогорива је знатно већа у односу на количину енергије која се добије из произведеног биогорива.

Литература

- [1] *Енергија*, интернет адреса: <http://www.cnti.info/energija/page2.html> (приступљено октобар 2017.)
- [2] Д. Марковић, *Процесна и енергетска ефикасност*, Универзитет Сингидунум, Београд, 2010.
- [3] *Фосилна горива*, интернет адреса: https://sr.wikipedia.org/sr-el/%D0%A4%D0%BE%D1%81%D0%B8%D0%BB%D0%BD%D0%B0_%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B2%D0%B0#.D0.A3.D0.B3.D0.B0.D1.99 (приступљено, октобар 2017.)
- [4] Ђ. Шилић, В. Стојковић, Д. Минулић, *Горива и мазива*, Велеучилиште Горица, Велика Горица, 2012.
- [5] *Угаљ*, интернет адреса: <https://sr.wikipedia.org/srel/%D0%A3%D0%B3%D0%B0%D1%99> (приступљено, октобар 2017.)
- [6] *Нафта*, интернет адреса: <https://sr.wikipedia.org/srel/%D0%9D%D0%B0%D1%84%D1%82%D0%B0> (приступљено, октобар 2017.)
- [7] *Земни гас*, интернет адреса: https://sr.wikipedia.org/sr-el/Zemni_gas (приступљено, октобар 2017.)
- [8] Н. Лукић, *Енергија и животна средина* - скрипта, Утицај фосилних горива на околину, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу, предавања 2013/2014
- [9] С. Б. Николић, *Производња биоетанола као алтернативног горива из кукуруза помоћу слободног и имобилисаног квасца Saccharomyces cerevisiae var. Ellipsoideus* - докторска дисертација, Технолошко - Металуршки факултет Универзитета у Београду, Београд, 2009.
- [10] Н. Лукић, *Енергија и животна средина* - скрипта, Синтетичка горива, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу, предавања 2013/2014
- [11] R. Meyers - Editors, *Encyclopedia of Physical Science and Technology-3rd Edition*, JOURNAL AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Ramtech Limited, Tazana, California, U.S.A.
- [12] *Синтетичка горива*, интернет адреса: https://sh.wikipedia.org/wiki/Sinteti%C4%8Dka_goriva (приступљено, октобар 2017.)
- [13] *Синтетичка горива*, интернет адреса - презентација: <https://www.slideshare.net/anamikabanerjee92/synthetic-fuel-cells-33123720> (приступљено, октобар 2017.)
- [14] *Водоник*, интернет адреса: <https://www.scribd.com/doc/247003931/vodonik> (приступљено, октобар 2017.)

- [15] *Водонична енергија*, интернет адреса - презентација:
<http://ffh.bg.ac.rs/Dokumenti/Doktorske%20studije/2012/Vodonicna%20energija%20-%20prezentacija-2012.pdf> (приступљено, октобар 2017.)
- [16] Ф. Бошковић, *Добијање водоника процесом алкалне електролизе - уштеда енергије употребом активатора* - семинарски рад, Земунска гимназија, Београд, 2014.
- [17] М. М. Медојевић, Ј. Р. Петровић, Н. Д. Медић, Н. С. Медојевић, *Технологије производње водоника коришћењем соларне енергије - стручни рад*, Факултет техничких наука Универзитета у Новом Саду, Нови Сад, 2016.
- [18] *Водоникова економија*, интернет страница:
https://hr.wikipedia.org/wiki/Vodikova_ekonomija (приступљено, октобар 2017.)
- [19] *Водоник*, интернет страница: <https://www.scribd.com/document/41906441/vodonik> (приступљено, октобар 2017.)
- [20] В. Kruse, S. Grina, C. Bush, *Hydrogen status og muligneter*, Bellona Foundation Norway, Oslo, 2002.
- [21] *Обновљиви извори енергије*, интернет страница: <http://www.green-group.rs/index.php?r=1755> (приступљено, октобар 2017.)
- [22] И. Ведрина, *Електролиза* - Дипломски рад, Факултет стројарства и бродоградње, Свеучилиште у Загребу, Загреб, 2014.
- [23] *Електролизер* - слика, <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> (приступљено, 2017.)
- [24] *Корист водоника за покретање аутомобила*, интернет странице:
<https://vesti.mojsauto.rs/Aktuelne-vesti/321584/Koje-su-koristi-od-vozila-koja-pokrece-vodonik> (приступљено, 2017.)
- [25] *Електролиза*, интернет страница: <https://sr.wikipedia.org/sr-el/%D0%95%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0> (приступљено, 2017.)
- [26] *Гориве ћелије*, интернет страница: https://sr.wikipedia.org/sr-el/Gorivne_%C4%87elije (приступљено, 2017.)
- [27] М. Деспотовић, *Обновљиви извори енергије*, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу, Крагујевац, 2011.
- [28] *Обновљиви извори енергије*, интернет страница:
<http://www.izvorienergije.com/biogoriva.html> (приступљено, октобар 2017.)
- [29] *Етанол у моторима СВС*, интернет страница: <http://www.cqm.rs/2009/pdf/36/58.pdf> (приступљено, октобар 2017.)
- [30] Љ. Левић, Ј. Левић, С. Смедаровић, *Биоетанол као гориво-стање, перспективе и технологија производње-прегледни рад*, Факултет технолошких наука Универзитета у Новом Саду, Нови Сад, 2007.

[31] Д. Вучуровић, *Модел биопроцеса производње етанола из међу-и нуспроизвода прераде шећерне репе-докторски рад*, Факултет технолошких наука Универзитета у Новом Саду, Нови Сад, 2015.

[32] *Ефикасност биогорива*, интернет страница: <https://poljoprivreda.info/tekst/o-efikasnosti-proizvodnje-biogoriva-za-transport> (приступљено, октобар 2017.)

[33] *Водоник-слика*, интернет страница: <http://scienceblogs.com/startswithabang/2011/03/25/how-hydrogen-teaches-us-the-te/> (приступљено, октобар 2017.)

[34] *Гасификатор-слика*, интернет страница: <http://www.gbgasified.com/model.html> (приступљено, октобар 2017.)