

Konvencionalna i napredna tečna biogoriva

Nataša L. Đurišić-Mladenović, Zlatica J. Predojević, Biljana D. Škrbić

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, Srbija

Izvod

Krajem 20. veka intenzivirana su istraživanja i razvoj tehnologija proizvodnje goriva iz biomase, kao jedinog izvora obnovljive energije koji se može prevesti u tečna goriva. Postoje dobro razvijeni, konvencionalni procesi konverzije prvenstveno gajenih biljaka do tečnih goriva, kao što su bioetanol i biodizel (alkoholni estri masnih kiselina). Međutim, korišćenje ovakvih sirovina za biogoriva ima uticaj na rast cena hrane, te najnovija istraživanja biogoriva isključivo se odnose na konverziju nejestivih biljaka, otpadne organske materije i vodenih organizama u biogoriva. U radu je dat pregled osnovnih pojmova vezanih za biomasu i biogoriva, mogućih sirovina za dobijanje tečnih biogoriva, sumarni prikaz puteva njihove konverzije, kao i samih konvencionalnih i naprednih tečnih biogoriva uporedivih po osobinama fosilnom benzinu i dizelu.

Ključne reči: biomasa, konverzija, bioetanol, biodizel, celulozni etanol, sintetički dizel, zeleni dizel.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

PREGLEDNI RAD

UDK 662.6/.7:662.63:66

Hem. Ind. 70 (3) 225–241 (2016)

doi: 10.2298/HEMIND150311029D

Energija je dostupna u različitim oblicima, kao što je toplotna, hemijska, električna, mehanička, itd. a može se prevoditi iz jednog oblika u drugi različitim procesima konverzije. Izvori, tj. nosioci energije, mogu se podeliti na obnovljive i neobnovljive. Neobnovljivim izvorima se smatraju fosilna goriva (ugalj, nafta i prirodni gas) i nuklearna goriva, s obzirom da su brzine njihovog nastajanja znatno manje od brzine trošenja, te se utrošene zalihe ne mogu obnoviti u kraćim vremenskim periodima (merenim ljudskim vekom). Najveći deo danas komercijalno dostupnih ležišta ugljovodonika su nastala pre mnogo miliona godina (u doba krede i tercijara [1]; ona obezbeđuje preko 80% svetskih potreba za energijom [2], a predviđa se da će pri postojećoj brzini korišćenja, ukupne svetske rezerve nafte trajati bar još oko 50 godina [3], ne uzimajući u obzir moguće, za sada, neotkrivene izvore koji bi mogli produžiti ovaj period dodatno za 20–40 godina [4]. Dakle, proizvodnja i korišćenje fosilnih goriva ne smatraju se održivim [5], s obzirom na to da održivi razvoj podrazumeva zadovoljavanje potreba sadašnje populacije ne ugrožavajući potrebe budućih generacija [6].

Obnovljivi izvori energije predstavljaju izvore energije, koji se nalaze u prirodi i obnavljaju se u celosti ili delimično, jer brzina njihovog trošenja ne premašuje brzinu nastajanja u prirodi. Neki od obnovljivih izvora energije su poznati vekovima, kao što je energija vode i vetra (korišćena u mlinovima) i energija biljne mase (bioenergija). Do 19. veka, drvo je predstavljalo osnovno gorivo za zagrevanje, pripremu hrane, prav-

ljenje grnčarskih i metalnih predmeta, itd. a biljna ulja za osvetljavanje. Upravo je tokom 20. veka – veka intenzivne industrijalizacije i modernizacije čovečanstva u čijoj osnovi se nalazi korišćenje fosilnih goriva, prepoznat veliki značaj obnovljivih izvora energije, kada i započinje istraživanje mogućnosti efikasnog iskorišćenja obnovljivih izvora energije, a vezano za ubrzano iskorišćenje rezervi fosilnih goriva, uočene negativne efekte njihovog korišćenja, i pojave prvih energetske krize. U obnovljive izvore energije (OIE) spadaju: energija vetra, sunčeva energija, biomasa, energija vodene mase i geotermalna energija. Samo oko 16% globalne potrošnje energije obezbeđuje se iz obnovljivih izvora [7]. Na slici 1 prikazana je klasifikacija izvora energije i njihov udeo u ukupnoj svetskoj potrošnji energije.

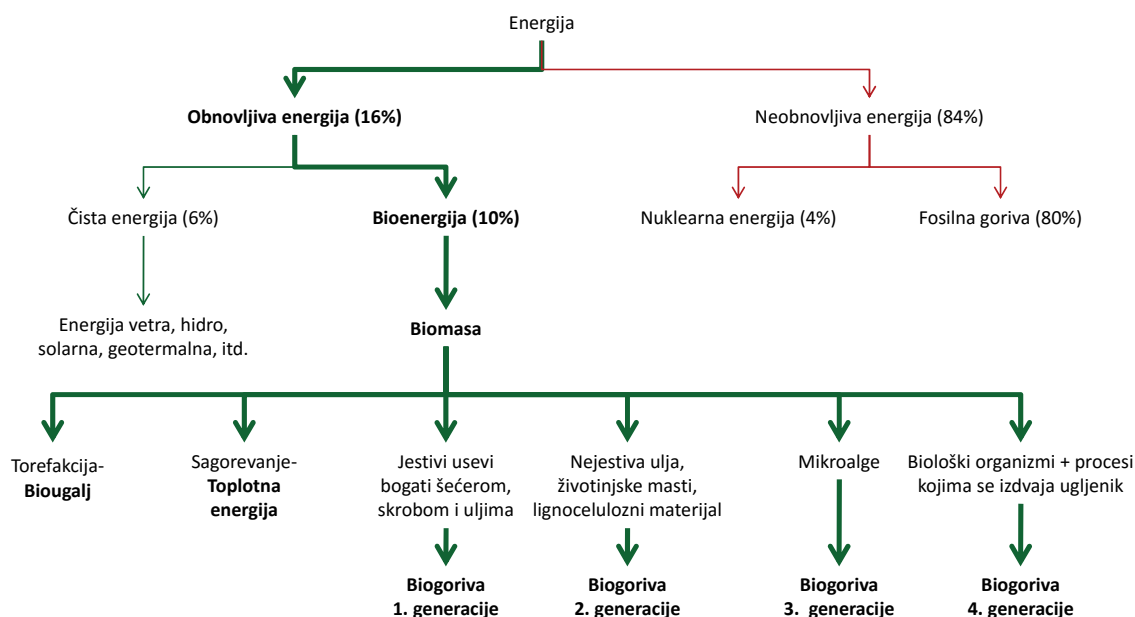
Od svih oblika OIE, očekuje se da biomasa odigra veoma značajnu ulogu u sve većim energetske potrebama u svetu u narednom periodu, upravo zbog činjenica da se jedino biomasa od svih obnovljivih izvora može koristiti za dobijanje tečnih goriva, uporedivih sa postojećim fosilnim tečnim gorivima, za kojima postoji ogromna potražnja u svetu prvenstveno za potrebe saobraćaja. Naime, potrošnja tečnih goriva dominira u odnosu na druge nosioce energije, a očekuje se da tako ostane i posle 2030. godine [8]. Danas postoji više od jedne milijarde različitih vrsta prevoznih sredstava u okviru drumskog saobraćaja, a očekuje se da će se u sledećih 10–20 godina ovaj broj udvostručiti [9]; kao primer, može se navesti da postoji preko 600 miliona putničkih automobila (ne uključujući motore, autobuse, kamione, i druge vrste drumskih vozila), koji dnevno troše oko $3,5 \times 10^9$ litara benzina [10]. Prema predviđanjima očekuje se rast potražnje za sirovom naftom od 1% godišnje u naredne dve decenije, i to prvenstveno usled povećanja energetske potreba u Kini, Indiji i drugim zemljama Južne Azije, koje nisu članice

Prepiska: N.L. Đurišić-Mladenović, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad.

E-pošta: natasadjm@tf.uns.ac.rs

Rad primljen: 11. mart, 2015

Rad prihvaćen: 8. maj, 2015



Slika 1. Klasifikacija izvora energije i njihovo učešće u ukupnoj svetskoj potrošnji energije [7].

Figure 1. Classification of energy sources with the contribution to the global energy consumption [7].

Organizacije zemalja izvoznica nafte (OPEC). Pri tome, očekuje se da u ovom porastu čak 97% se odnosi na potražnju za gorivima u transportnom sektoru [8]. Dakle, da bi se odgovorilo na stalno povećanje potreba za tečnim gorivima, naročito u transportu, postoji neodložna potreba za razvojem obnovljivih izvora goriva, i to prvenstveno supstituenata benzina i dizela, koji će po svojim karakteristikama odgovarati postojećim sistemima snabdevanja i korišćenja naročito u vidu smeša sa tradicionalnim gorivima (tzv. „drop-in“ goriva) [11]. Zanimljivo je spomenuti da su za pokretanje prvih automobila korišćena upravo biogoriva, a ne fosilna goriva: prvi motori sa unutrašnjim sagorevanjem pokretani su gorivom smešom sa etanolom, dok je 1900. god. na Prvoj svetskoj izložbi demonstriran rad Otto motora koji je radio sa uljem kikirikija [10]. I pored uspešne promocije korišćenja biljnih ulja u prvim automobilima, ova vrsta goriva nije našla dalju primenu zbog niza nedostataka (na primer, velika viskoznost, nestabilnost usled prisustva nezasićenih masnih kiselina), koji su se pojavili u toku njihove primene, a i zbog ekspanzije primene naftnih derivata.

Obnovljeni interes za biogoriva, prvenstveno za etanolom, a zatim i za biodizelom, pojavio se sa energetskom krizom tokom sedamdesetih godina 20. veka, da bi u prvoj deceniji 21. veka industrija biogoriva dobila na značaju. Svetska proizvodnja biogoriva, i to bioetanol (proizvedenog iz kultura na bazi šećera ili skroba), koji se koristi za namešavanje sa benzinom, i biodizela (proizvedenog od biljnih ulja kao što su sojino, uljane repice, suncokretovo, i sl.), najčešće namešavanog sa dizelom, povećana je za 37% samo u periodu između 2006. i 2007. god. predstavljajući oko 1,5% od ukupno

potrošenih goriva za prevoz u 2008. god. Očekuje se i dalji intenzivni rast proizvodnje biogoriva, prvenstveno pod uticajem novih regulativa, državnih subvencija, itd. Direktivom Evropske komisije 2009/28/EC [12], postavljen je cilj da udeo OIE u energetskim potrebama do 2020. god. bude 20%, od toga 10% potreba za energijom u transportnom sektoru bi treba da se obezbedi iz OIE, što znači da će 50 milijardi litara fosilnih goriva u saobraćaju u zemljama Evropske unije (EU) biti zamenjeno biogorivima [13].

U SAD, Akt o energiji donet 2005. god. [14] i Akt o energetskoj nezavisnosti i bezbednosti iz 2007. god. [15] promovišu OIE uključujući i biomasu prvenstveno kroz tečna biogoriva, postavljajući za cilj proizvodnju 136 milijardi litara biogoriva za sektor transporta u 2022. god. Po nekim prognozama, do 2030. god. očekuje se da će više od 5% goriva u sektoru drumskog i 1% u vazдушnom saobraćaju u svetu biti zamenjeno biogorivima [8].

S obzirom na veliki značaj koja imaju, kao i prognoze za većom potražnjom za biogorivima u sektoru transporta, cilj rada je pregled postojećih, u ovom momentu konvencionalnih tečnih biogoriva uporedivih po osobinama fosilnom benzinu i dizelu, i naprednih tečnih biogoriva, uz prikaz odgovarajućih sirovina i puteva njihove konverzije. Rad dodatno doprinosi definisanju i terminološkom razlikovanju osnovnih pojmova vezanih za biomasu i klasifikaciju biogoriva.

Biomasa i procesi njene konverzije

Pojam „biomasa“ može se definisati na različite načine. U najširem smislu, biomasa predstavlja materiju biološkog porekla ili organsku materiju (sačinjenu od

prirodnih jedinjenja ugljenika), koja se može koristiti na razne načine (slika 1) i prevesti u različite oblike energije (toplotnu, mehaničku ili električnu), gasovita, tečna ili čvrsta goriva (i/ili u tzv. „zelene“ hemikalije ili biohemikalije [16]).

O značajnom energetskom potencijalu biomase govore i sledeći podaci: u svetu se godišnje proizvede 120×10^{15} g suve biljne mase, čiji energetski sadržaj iznosi $2,2 \times 10^{21}$ J. Radi poređenja, svetska potražnja za energijom u 2010. god. iznosila je $5,5 \times 10^{20}$ J, dok se predviđa da će u 2020. god. iznositi $6,6 \times 10^{20}$ J, a u 2040. god. $8,6 \times 10^{20}$ J [10]. Dakle, energija koja se nalazi u biljakama je tri do četiri puta veća od godišnjih energetskih potreba u celom svetu. Ukoliko se uzme u obzir ukupna površina zemljišta u svetu, izuzimajući obradivo zemljište, zemljište iskorišćeno za infrastrukturne objekte, zemljište pokriveno divljim predelima i gustim šumama, procenjeni ukupni bioenergetski potencijal iznosi $1,90 \times 10^{20}$ J/god, tj. 35% od trenutne svetske energetske potražnje [10].

Definicija pojma „biomase“ nalaze se u mnogim pravnim odredbama i programima različitih zemalja, koji podržavaju razvoj, istraživanje i promociju biomase kao alternativnog izvora energije. U SAD, pojam „biomasa“ prvi put je uveden od strane Kongresa u Aktu o termoelektranama i industrijskom gorivo iz 1978. god., u kome je navedeno da je to „organska materija, koja je dostupna na obnovljiv način, uključujući poljoprivredni otpad i ostatke, drvo i drveni otpad i ostatke, životinjski otpad, gradski otpad i vodene biljke“ [17]. Prema direktivi Evropske unije 2003/30/EC [18], koja je poznata kao direktiva o biogorivima, biomasa predstavlja biorazgradive delove proizvoda, otpada ili ostataka iz poljoprivrede (biljnog i životinjskog porekla), šumarstva i srodnih industrija, kao i biorazgradive delove industrijskog i gradskog otpada. Ova direktiva zamenjena je direktivom o obnovljivim izvorima 2009/28/EC [12], koja na veoma sličan način daje opis biomase kao biorazgradivih delova proizvoda, otpada ili ostataka iz poljoprivrede (biljnog i životinjskog porekla), šumarstva i srodnih industrija uključujući ribarstvo i akvakulturu, kao i biorazgradivih delova industrijskog i gradskog otpada.

Zakon o energetici Republike Srbije [19] definiše biomasu u skladu sa Direktivom 2003/30/EC, dok se Nacionalni akcioni plan za korišćenje obnovljivih izvora energije Republike Srbije usvojen 2013. god. [20], oslanja na evropsku Direktivu 2009/28/EC, te razmatra biomasu iz šumarstva, poljoprivrede i ribarstva, i biomasu iz otpada (u koju se ubraja: 1. biorazgradivi gradski čvrsti otpad (biorazgradivi otpad iz dvorišta i parkova, hrana i kuhinjski otpad iz domaćinstava, restorana, pripreme hrane i maloprodajnih objekata i sličan otpad iz postrojenja za preradu hrane) i deponijski gas; 2.

biorazgradiva frakcija industrijskog otpada (uključujući papir, karton, palete, i sl.) i 3. kanizacioni mulj).

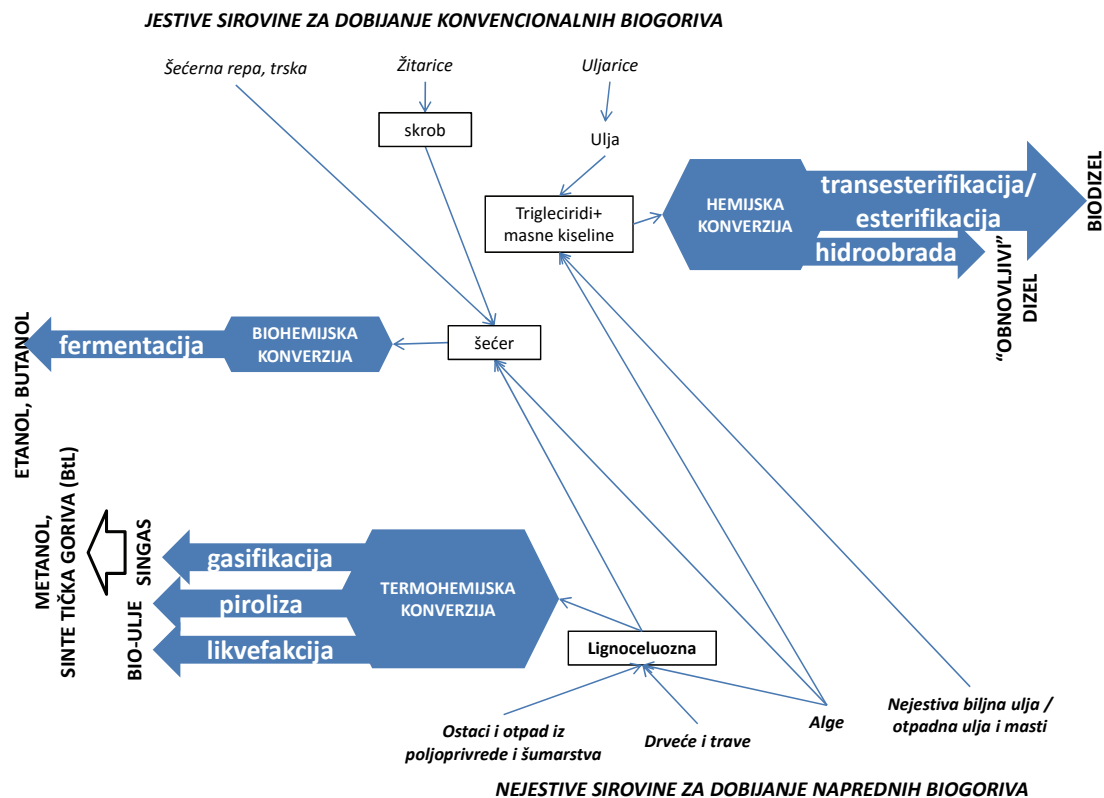
Osnovni sastojci, tj. konstituenti biomase, koji utiču i na sam izbor procesa konverzije su ugljeni hidrati različite složenosti molekula (mono-, oligo- ili polisaharidi) i lipidi. U skladu sa tim, biomasa kao sirovina za proizvodnju biogoriva može se podeliti na: a) bogatu skrobom (visokomolekulski ugljeni hidrat, koji spada u tzv. rezervne polisaharide biljaka), b) šećerom (na primer, saharozom, koja spada u oligosaharide – ugljene hidrate sastavljene od 2–10 molekula prostih šećera), c) lignoceluloznu biomasu (u kojoj preovlađuje celuloza i hemiceluloza - strukturni polisaharidi u biljakama, koje prati lignin – makromolekulsko jedinjenje izgrađeno od fenilpropanskih jedinica) i d) biomasu bogatu lipidima (trigliceridima-estrima trohidroksilnog alkohola glicerola sa višim masnim kiselinama).

Energetski sadržaj ovih osnovnih jedinjenja biomase, važnih sa stanovišta njene konverzije u biogoriva, je različit i raste sa smanjenjem sadržaja kiseonika, kao i sa porastom odnosa vodonika i ugljenika u njihovim molekulima, tako da energetski sadržaj po jedinici mase opada redom od lipida, preko lignina do šećera, koji imaju najmanji sadržaj energije [8]. Iako se po ovome čini da su ulja i masti idealne polazne sirovine za proizvodnju biogoriva, smatra se da će buduća proizvodnja biogoriva većih razmera biti zasnovana na nejestivoj lignoceluloznoj biomasi prvenstveno zbog velikih raspoloživih količina i široke rasprostranjenosti, a bez uticaja na cenu hrane u svetu.

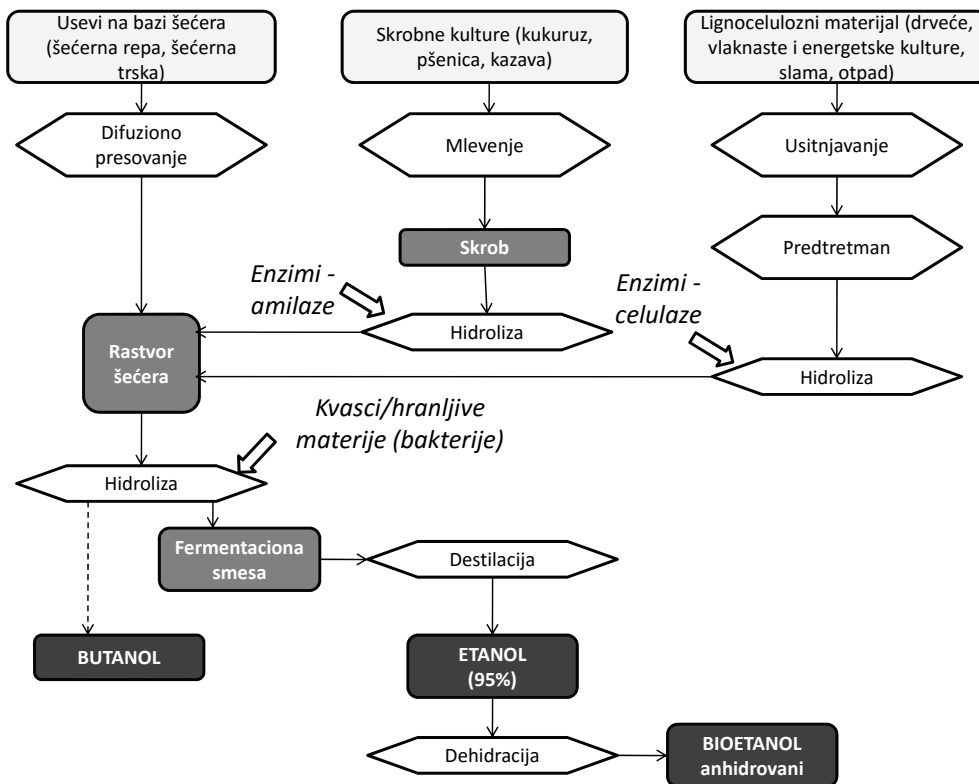
Najznačajniji procesi prevođenja (konverzije) biomase u biogoriva se mogu svrstati u termohemijske, biohemijske i hemijske procese. Termohemijski procesi podrazumevaju hemijske reakcije transformacije polaznih jedinjenja biomase pod uticajem povišene ili visoke temperature bilo pod atmosferskim ili povišenim pritiskom; biohemijski procesi podrazumevaju transformaciju pod dejstvom organizama, isključivo mikroorganizama (kvasci, bakterije, i dr.), dok hemijska konverzija podrazumeva transformaciju u prisustvu određenih reaktanata i najčešće katalizatora.

Uzimajući u obzir osnovne sastojke različitih izvora biomase, mogući procesi konverzije do tečnih biogoriva mogu se sumirati kao što je prikazano na slici 2. Osnove procesa biohemijske, hemijske i termohemijske konverzije različitih izvora biomase do tečnih goriva ilustrovani su na slikama 3–5.

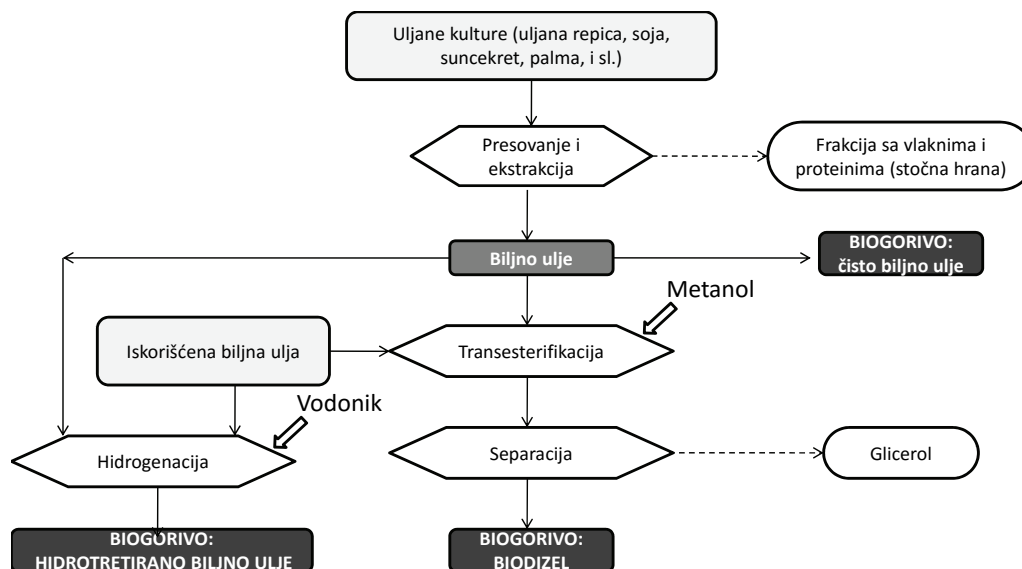
U slučaju biomase bogate šećerom, kao što je šećerna repa ili trska, ili nakon prevođenja skroba kukuruza u jednostavnije ugljene hidrate prethodnim tretmanom (hidrolizom) same sirovine, dobijanje etanola kao biogoriva vrši se prvenstveno biohemijskim procesom – fermentacijom (slike 2 i 3). Konverzija triglicerida jestivih biljnih ulja, otpadnih i nejestivih ulja i masnoća ili algi u biogoriva prvenstveno se odvija he-



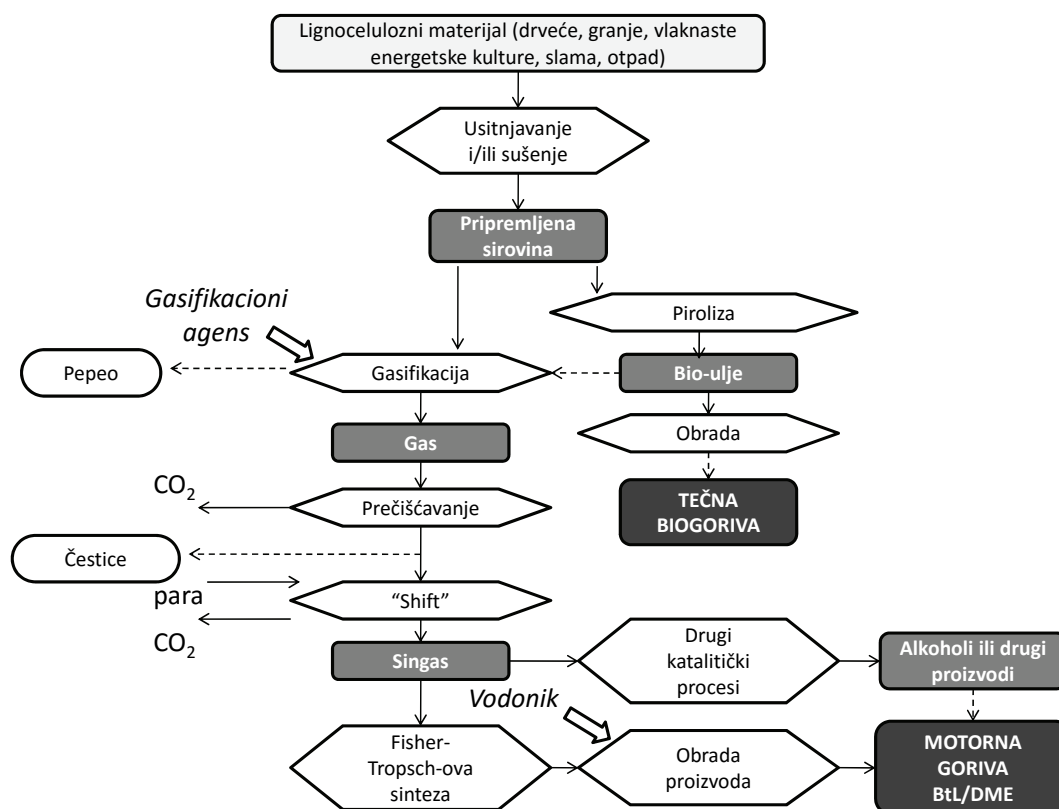
Slika 2. Osnovni putevi konverzije biomase do tečnih biogoriva.
Figure 2. Main routes of biomass conversion to liquid biofuels.



Slika 3. Biohemijski putevi konverzije biomase na bazi šećera, skroba i lignoceluloze do tečnih biogoriva (bio-alkohola) [23].
Figure 3. Biochemical conversion of sugar-based, starch-based and lignocellulosic biomass to liquid biofuels [23].



Slika 4. Hemijski putevi konverzije lipidne biomase do tečnih biogoriva [23].
Figure 4. Chemical conversion of lipid biomass to liquid biofuels [23].



Slika 5. Termohemijski putevi konverzije lignoceluloze biomase do tečnih biogoriva [23].
Figure 5. Thermochemical conversion of the lignocellulosic biomass to liquid biofuels [23].

mijskim reakcijama, i to transesterifikacijom uz dobijanje biodizela, slike 2 i 4; kao predtretman lipidnih sirovina sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina može se primeniti esterifikacija sa kiselim katalizatorima [21,22]. Fermentacija i transesterifikacija su dva najčešća konvencionalna načina dobijanja biogoriva, i to prvenstveno od gajenih (u najvećoj meri jestivih) biljnih kultura.

Konverzija lipidne biomase u biogoriva može se izvršiti i naprednim hemijskim procesima (slike 2 i 4), kao što je hidrotretman ulja (hidrogenizacija i hidrodeoksigenizacija) i dobijanje hidrotretiranih biljnih ulja

(HVO – hydrotreated vegetable oils) ili tzv. „obnovljivog“ dizela [24], koji spada u napredna biogoriva ili biogoriva 2. generacije.

Kao što se vidi na slikama 2 i 5, lignocelulozna masa se kroz termohemijske i biohemijske procese može prevesti u tečna biogoriva. Mogući termohemijski procesi su (slika 2): gasifikacija uz dobijanje singasa (gasovitog proizvoda koji se sastoji od vodonika, ugljen monoksida, metana, ugljen dioksida i tragova viših ugljovodonika), piroliza i likvefakcija čiji je osnovni proizvod bio-ulje (ili bio-nafta, tamno braon viskozna, korozivna i kisela tečnost, u čiji složeni sastava ulaze: alifatični alkoholi/aldehidi, furanoidi, piranoidi, benzenoidi, masne kiseline, visokomolekulski ugljovodonici i voda (25-45%)). Singas se može koristiti direktno za dobijanje energije, a takođe se kroz dalje hemijske procese može prevesti u metanol, sintetički (supstituisani) prirodni gas (bioSNG), vodonik [25] ili sintetička biogoriva (tzv. BtL goriva od engleske fraze „Biomass-to-Liquid“, tj. „od-biomase-do-tečnosti“) po osobinama veoma slična fosilnim gorivima (benzinu ili dizelu). Bio-ulje iz procesa pirolize i likvefakcije se ne može direktno koristiti kao transportno gorivo zbog visokog sadržaja kiseonika i vode, te je potrebna njegova obrada, najčešće u prisustvu vodonika i katalizatora, pri čemu se dobija tzv. HTU dizel. Lignoceluloznu biomasu moguće je takođe odgovarajućim procesima pripreme [26] prevesti u jednostavnije šećere (pri čemu zaostaje lignin) i dalje kroz biohemijske procese fermentacije prevesti u etanol, koji se naziva celulozni etanol, radi razlikovanja od bio-etanola dobijenog konvencionalnim načinima fermentacije skroba iz kukuruza ili šećera iz šećerne trske ili repe.

Tečna biogoriva i njihova podela

Prema evropskoj Direktivi 2009/28/EC [12], na koju se oslanja Nacionalni akcioni plan za korišćenje obnovljivih izvora energije Republike Srbije [20], biogoriva predstavljaju tečna ili gasovita goriva koja se koriste u saobraćaju, proizvedena iz biomase. Prema ovoj Direktivi, biogoriva se razlikuju od biotečnosti, koje predstavljaju tečna goriva proizvedena iz biomase sa primenom za grejanje, hlađenje, proizvodnju električne energije, ali ne i kao goriva za transport.

Postoje različiti pristupi klasifikacije biogoriva zbog velike raznolikosti sirovina, kao i raznolikosti samih procesa konverzije, koji se razvijaju u pravcu održivosti i zahtevanih standarda kvaliteta goriva.

U literaturi [5,27,28] najčešće korišćena podela biogoriva je prema generacijama, i to na:

- biogoriva 1. generacije (1G): bioetanol, biodizel, bio-etil terc-butil etar (bioETBE), biljna ulja (engl. *“Straight Vegetable Oils”* – SVOs ili *“Pure Plant Oil”* – PPO) i biogas/deponijski gas,
- biogoriva 2. generacije (2G): bioalkoholi (celulozni etanol, biobutanol, biometanol), BtL goriva (sinte-

tička tečna goriva koja se dobijaju termohemijskom konverzijom biomase, na primer FT dizel i FT kerozin), biodizel od otpadnih sirovina, HTU dizel, bio-dimetilfuran (bioDMF), hidrotretirana biljna ulja (obnovljivi dizel), bio-dimetiletar (bioDME), bio-sintetički gas (bioSNG) i bio-vodonik i:

- biogoriva 3. generacije (3G): algalna biogoriva (na primer, algalni bioalkoholi, biodizel i BtL goriva).

U osnovi ovakve podele je poreklo sirovine, koja se koristi za dobijanje biogoriva (slika 1). Sirovine za dobijanje tečnih biogoriva su sledeće:

- biogoriva 1. generacije se dobijaju od šećera izdvojenog iz gajenih biljaka sa visokim sadržajem šećera (šećerna repa i šećerna trska), skroba izdvojenog iz biljaka kao što su na primer žitarice (pšenica) ili krto-laste biljke (krompir), ili ulja izdvojenih iz uljarica (na primer, palmino, repičino ulje). U ovu grupu tečnih biogoriva spadaju bioetanol, biodizel, bioETBE, biljna ulja, od kojih su bioetanol i biodizel prva biogoriva čija proizvodnja je komercijalizovana u 20. veku;

- biogoriva 2. generacije (kao što su celulozni etanol, sintetička BtL goriva, obnovljivi dizel, HTU dizel, i dr.) se prvenstveno povezuju za lignoceluloznu sirovinu, kao što su poljoprivredni ili šumski otpad ili ostaci, kao i ciljano gajene nejestive kulture (na primer, energetske trave i sl.); ponekad se u ovu grupu sirovina za biogoriva 2. generacije eksplicitno svrstavaju i otpadna i druga nejestiva ulja i masnoće [28], mada neki autori biodizel dobijen od ovakvih lipidnih sirovina [29] svrstavaju u biogoriva 1. generacije, s obzirom da se dobija konvencionalnim procesom. Ipak, kako nejestiva ulja i masnoće dele zajedničku osobinu sa lignoceluloznom materijom da su nejestive, te ne utiču na sirovinsku osnovu za proizvodnju hrane, čini se da je svrstavanje biodizela dobijenog iz ovih sirovina u biogoriva 2. generacije opravdanije nego svrstavati ga u 1. generaciju;

- biogoriva 3. generacije se dobijaju od organizama mikroskopskih veličina, kao što su mikroalge i mikroorganizmi poput kvasaca i plesni i [27]; u zavisnosti da li se koristi lipidni ili ugljenohidratni deo algi, one se mogu prevesti u bioetanol, biodizel i druga biogoriva po karakteristikama slična onim 1. i/ili 2. generacije. U starijoj literaturi može se naći da se pojam biogoriva 3. generacije primenjuje na vodonik i njegovu primenu u gorivim ćelijama [30], ali ovo je usamljen primer.

Kao što je naznačeno na slici 2, za proizvodnju 1G biogoriva koriste se biohemijski procesi konverzije šećera u alkohol i alkalna tranesterifikacija lipida u biodizel [31]. Termohemijski procesi preovlađuju pri dobijanju 2G biogoriva. Biomasa algi se može podvrgnuti termohemijskim procesima, a ulje izdvojeno iz algi se kroz procese tranesterifikacije može prevesti u biodizel.

U poslednje vreme u literaturi [28,32] se pojavljuje i pojam „biogoriva 4. generacije“ pod kojima se podrazumeva korišćenje genetski modifikovanih organizama, kao što su fotosintetske mikroalge sa većim udelom lipida i sposobnošću korišćenja većih količina ugljen dioksida od uobičajenih za procese fotosinteze, učestvujući tako i u procesima sekvestracije ugljenika (uklanjanjem ugljen-dioksida iz atmosfere) i posledičnog smanjenja efekta staklene bašte [33]. Inače, sama proizvodnja biogoriva iz ovakvih organizama slična je procesima proizvodnje biogoriva 3. generacije (slika 2).

Uporedni pregled sirovina, procesa konverzije, prednosti i nedostataka tečnih biogoriva od prve do četvrte generacije prikazan je u tabeli 1; u tabeli su dati i izabrani pregledni radovi u kojima se nalazi više relevantnih detalja za određenu vrstu biogoriva, koji prevazilaze obim ovog rada.

Međunarodna agencija za energiju (IAE-International Agency for Energy) u svojoj tzv. tehnološkoj mapi za biogoriva u transportu [51], ne deli sama biogoriva, već tehnologije dobijanja biogoriva na konvencionalne i napredne. U konvencionalne tehnologije spadaju raz-

Tabela 1. Uporedni pregled sirovina, procesa konverzije, prednosti i nedostataka tečnih biogoriva 1., 2., 3. i 4. generacije
Table 1. Comparison of the 1st, 2nd, 3rd and 4th generation liquid biofuels, their feedstocks and conversion processes

Generacija	Sirovina	Procesi konverzije	Biogorivo	Prednost	Nedostatak	Primeri preglednih radova
Prva	Gajene kulture: uljarice i biljke sa visokom koncentracijom šećera i skroba	Transesterifikacija ulja Fermentacija šećera	Biodizel Bioetanol BioETBE Biljna ulja	Smanjenje efekta staklene bašte, konvencionalni procesi konverzije	Mali prinosi, ugrožavanje proizvodnje hrane, nemaju neutralni ILUC ^a faktor niti su u potpunosti neutralni u odnosu na ugljenik	[31,34]
Druga	Lignocelulozna sirovina, nejestiva ulja i masnoće, gradski otpad	Termohemijski procesi konverzije lignocelulozne sirovine do singasa ili bio-ulja koji se dalje hemijskim procesima prevode u biogoriva. Fermentacija lignocelulozne sirovine nakon njene prethodne pripreme. Hidroobrada ulja i masnoća. Esterifikacija/transesterifikacija nejestivog i otpadnog ulja.	BtL goriva, Bioalkoholi, Obnovljivi dizel, Biodizel, HTU dizel, BioDMF	Smanjenje efekta staklene bašte, korišćenje otpada, nema konkurencije sa hranljivim usevima, korišćenje marginalnog ili neobrađivog zemljišta, neutralni u odnosu na ugljenik, diverzifikacija sirovina. U slučaju BtL goriva moguće je fino „podešavanje“ sastava goriva prema specifičnim zahtevima („dizajnirana“ goriva) i tako uticati i na smanjenje emisije štetnih gasova.	Skup predtretman sirovina, napredne i skupe tehnologije proizvodnje, mogućnost erozije obradivog zemljišta u slučaju nekontrolisanog uklanjanja poljoprivrednih ostataka	[26,35-42]
Treća	Alge	Kultivacija, ubiranje, fermentacija ili ekstrakcija ulja, transesterifikacija ili termohemijska konverzija	Biodizel, Bioalkoholi, BtL goriva	Lako uzgajanje u svim vodenim sistemima, velika brzina rasta i veliki prinos, nema konkurencije sa hranljivim usevima niti se koristi zemljište.	Potrebna energija za uzgoj algi, mali sadržaj lipida u biomasi	[43–50]
Četvrta	Genetski modifikovani mikroorganizmi i alge	Genetski inženjering, kultivacija, ubiranje, fermentacija ili ekstrakcija ulja, transesterifikacija ili termohemijska konverzija	Biodizel, bioalkoholi, BtL goriva	Veliki prinos, intenzivirano vezivanje ugljen dioksida u fotosintezi tako da su negativni u odnosu na ugljenik.	Skupa početna istraživanja	[28]

^aIndirect Land Use Change

vijeni procesi pomoću kojih se već komercijalno proizvode biogoriva, koja se uobičajeno svrstavaju u biogoriva 1. generacije: etanol dobijen od šećera i skroba, biodizel dobijen iz uljarica i biljnih ulja, kao i biogas dobijen anaerobnom digestijom. Prema IAE, napredne tehnologije za proizvodnju biogoriva su još uvek u fazi razvoja, pilot ili demonstracionih postrojenja. Dobijena biogoriva se označavaju kao 2. ili 3. generacije, a uključuju hidrotretirana biljna ulja, biogoriva dobijena iz lignocelulozne biomase, kao što su celulozni etanol, BtL goriva (na primer FT dizel i FT avionsko gorivo) i bio-sintetički gas (bio-SNG), algalna biogoriva, kao i ona dobijena konverzijom šećera u biogoriva slična dizelu korišćenjem enzima ili hemijskih katalizatora [51]. Šematski prikaz stepena komercijalizacije osnovnih tečnih i gasovitih biogoriva dat je na slici 6.

Slično podeli tehnologija na konvencionalne i napredne, postoji i podela samih biogoriva na [23]:

- konvencionalna biogoriva – biogoriva proizvedena od jestivih kultura na bazi šećera, skroba ili biljnih ulja, koja se koriste i za ishranu ljudi i stoke.
- napredna biogoriva ili biogoriva sledeće generacije, koja se dobijaju od nejestivih sirovina.

Pri tome, pojam napredna biogoriva se često koristi u širem smislu da bi se opisala [23]:

– biogoriva dobijena naprednim procesima iz nejestivih sirovina, pri čemu dobijena biogoriva mogu biti goriva ekvivalentna konvencionalnim biogorivima (kao što su bioetanol i biodizel), ali i biogoriva nove vrste (kao na primer biokerozin), ili

– biogoriva sa poboljšanim osobinama, kao što su „obnovljivi“ dizel, bio-avionsko gorivo, biobutanol, itd.; ovi proizvodi mogu biti čak kompatibilniji sa strukturom postojećih goriva ili imaju određene tehničke prednosti u odnosu na konvencionalna biogoriva (kao što je slučaj sa biobutanolom u odnosu na bioetanol).

Evropska inicijativa za industrijsku bioenergiju (EIBI – European Industrial Bioenergy Initiative) pokrenuta u novembru 2010. god. kao nastavak predloga Evropske

tehnološke platforme za biogoriva (EBTP – European Biofuels Technology Platform) i Evropske komisije [23], prepoznaje napredna biogoriva kao goriva proizvedena od lignocelulozne sirovine (tj. otpada iz poljoprivrede, šumarstva, kao što su slama, kukuruzne stajljike, šumska biomasa), nejestivih kultura (trave, alge i dr.), ili (industrijskog) otpada, koja imaju malu emisiju CO₂ ili utiču na značajno smanjenje gasova staklene bašte, i imaju nulti ili veoma mali ILUC (Indirect Land Use Change). ILUC je faktor tzv. indirektno promene namene zemljišta, koji govori u kojoj meri korišćenje obradivog zemljišta za proizvodnju biogoriva izaziva potrebu iznalaženja novih obradivih površina na račun iskorišćenja nepoljoprivrednog zemljišta u drugim delovima regiona (ili čak sveta) kako bi se održala proizvodnja potrebnih količina hrane, te kao jedan od rezultata dovodi i do deforestacije zemljišta (krčenja šuma) [53].

Prema spomenutim definicijama naprednih biogoriva, biodizel dobijen od ulja nejestivih kultura, gajenih na marginalnom zemljištu, ili od korišćenih, otpadnih ulja ili masnoća iz domaćinstava i restorana, primenom tehnologije prve generacije ne može se nazvati „naprednim“ biogorivom, već u tom slučaju se koriste pojmovi kao što je gorivo „sledeće generacije“ ili održivo gorivo, s obzirom da se dobija od obnovljivih sirovina.

Sirovine za tečna biogoriva 1. generacije

Tečnim biogorivima 1. generacije se smatraju goriva proizvedena od (delova) poljoprivrednih kultura visokog energetskog sadržaja, proizvedena konvencionalnim procesima i sa definisanim parametrima kvaliteta na osnovu odgovarajućih standarda o kvalitetu. Od tečnih biogoriva 1. generacije, primarnu ulogu u sektoru transporta imaju bioetanol i biodizel.

Sirovine za bioetanol. Sirovine za dobijanje bioetanola procesom fermentacije su gajene biljke sa visokim sadržajem šećera i skroba.

Hemijska struktura sirovine na bazi šećera sastoji se od monosaharide sa 5 C-atoma (pentoze C₅H₁₀O₅; najznačajniji su ksiloza i arabinoza) i 6 C-atoma (heksoza

	NAPREDNA TEČNA BIOGORIVA			KONVENCIONALNA TEČNA BIOGORIVA
	Osnovna i primenjena istraživanja	Pilot-postrojenja	Rana komercijalizacija	Komercijalna proizvodnja
Bioetanol	Celulozni etanol			Bioetanol 1G
Biogoriva slična dizelu	Algalni biodizel	BtL dizel	Hidrotretirana biljna ulja	Biodizel
Ostala biogoriva i aditivi	Nova goriva (npr. Bio-DMF*)	Biobutanol, HTU dizel	Metanol	

* Bio-DMF – nova klasa biogoriva, nazvana po furanu koji se nalazi u osnovi molekula ovog biogoriva; dobija se korišćenjem ugljenih hidrata biomase, tj. njihovom razgradnjom do fruktoze, koja se deoksigenacijom, dehidratacijom i hidrogenolizom prevodi u dimetilfuran (DMF). Tehnologija proizvodnje ovog goriva razvijena je od strane Avantium Technologies iz Holandije.

Slika 6. Stepenu komercijalizacije tečnih biogoriva [52].

Figure 6. Commercialization level of different biofuels [52].

$C_6H_{12}O_6$; najznačajniji su glukoza, fuktoza, manoza), kao i oligosaharide sastavljenih od 2 ili više monosaharida (najznačajniji su disaharidi $C_{12}H_{22}O_{11}$ u koje spadaju saharoza, maltoza, laktoza). Ove sirovine ne zahtevaju skupe postupke predtretmana, jer sadrže šećere koji se direktno fermentišu biohemijskih postupkom prerade [31], tako da se priprema šećerom bogatih sirovina svodi na njihovo usitnjavanje u cilju ekstrakcije šećera, razblaživanje i usklađivanje sa potrebama kvasaca, tj. mikroorganizama pomoću kojih se izvodi alkoholna fermentacija, kao i parametrima tehnološkog procesa. Najznačajnije poljoprivredne kulture sa velikim sadržajem šećera, koje se koriste za proizvodnju bioetanola su: šećerna repa, šećerna trska, topinambur [31].

Sirovine na bazi skroba su krtolaste kulture (krompir i kasava) i žitarice (pšenica, kukuruz, ječam, sirak) [31]. Skrob je polisaharid sastavljen od monomera D-glukoze tako da je neophodno razgradnjom veza u skrobu osloboditi monomerne jedinice glukoze, koje se kroz procese fermentacije prevode u bioetanol. Razgradnja veza u skrobu se postiže procesom hidrolize, i to najčešće enzimске, tokom koje se skrobna sirovina meša sa vodom na povišenoj temperaturi i tretira se enzimima – amilazama u dva stepena, tokom kojih dolazi do razlaganja polimera skroba do dekstrina i oligosaharida, i dalje hidrolize dekstrina i oligosaharida do fermentabilnih šećera, koje mikroorganizmi mogu fermentisati do bioetanola [5]. Posle procesa fermentacije, vrši se izdvajanje bioetanola najčešće procesom destilacije; dobijeni proizvod sa vrha destilacione kolone je smeša sa 37% etanola, koja se dalje odvodi u rektifikacionu kolonu iz koje se kao proizvod izdvaja rafinirani bioetanol koncentracije do 96%. Proizvod dna rektifikacione kolone odvodi se u kolonu za stripovanje radi izdvajanja vode i dobijanja anhidrovanog etanola sa 99,6% alkohola i 0,4% vode, koji se koristi kao gorivo odnosno komponenta za namešavanje sa fosilnim benzinom [5,31,54].

Rasprostranjenost sirovina od kojih se proizvodi bioetanol, zavisi od klimatskih uslova pogodnih za gajenje odgovarajuće biljne kulture. Šećerna repa se gaji u Evropi, SAD i Rusiji, šećerna trska se gaji u Brazilu koji je najveći svetski proizvođač ove kulture. U Brazilu 40% proizvedenog bioetanola potiče od šećerne trske. Od skrobnih sirovina, kukuruz predstavlja osnovnu sirovinu za proizvodnju bioetanola u SAD. Cena bioetanola proizvedenog od šećerne repe još uvek je nekonkurentna ceni bioetanola proizvedenog iz šećerne repe ili kukuruza [31].

U Srbiji ne postoji organizovana proizvodnja i potrošnja etanola kao motornog goriva uprkos značajnom potencijalu. Proizvodnja bioetanola se odvija u 10 postrojenja ukupnog kapaciteta 40 miliona L apsolutnog etanola, a bazira se na melasi (50%) i žitaricama (50%) [55]. Ovaj bioetanol se prvenstveno koristi u industriji

alkoholnih pića, medicinskih i farmaceutskih proizvoda. Potrebno je izgraditi nova postrojenja za proizvodnju bioetanola kako bi se proizvelo dovoljno bioetanola kao alternativnog goriva. Na osnovu trenutne poljoprivredne proizvodnje u Srbiji, sirovine na bazi skroba imaju najbolju perspektivu za proizvodnju bioetanola, i to kukuruz: tokom 2009. godine ukupan prinos kukuruza iznosio je 7 miliona t, a procenjene domaće potrebe ne prelaze 4–4,5 miliona t, što znači da se proizvodi dovoljno kukuruza i za druge namene, uključujući i za bioetanol kao motorno gorivo [55]. Međutim, cena kukuruza na svetskom tržištu raste, zbog čega se mogućnost primene jeftinijih sirovina sve više ispituje, kao što su oštećeni i usevi slabijeg kvaliteta (kukuruz, pšenica i krompir) i usevi koji se gaje na marginalnom zemljištu (sirak, čičoka i tritikale) [55].

Sirovine za biodizel. Reakcijom transesterifikacije ili alkoholize između alkohola (najčešće metanola) i triglicerida dobijaju se alkil estri masnih kiselina, tj. biodizel (u slučaju metanola – metil estri masnih kiselina) i glicerol kao sporedni proizvod. Reakcija transesterifikacije može se odvijati u prisustvu katalizatora ili bez prisustva katalizatora u natkritičnim uslovima metanola. Katalizatori se prema prirodi dele na hemijske (kiseli, bazni) i biološke (enzimi), a prema rastvorljivosti u reakcionoj smeši na homogene (rastvorne u reakcionoj smeši) i heterogene (nerastvorne u reakcionoj smeši). U industrijskim uslovima najviše se primenjuje proces homogene bazno-katalizovane transesterifikacije zbog visoke katalitičke aktivnosti homogenih baznih katalizatora pri blagim reakcionim uslovima i visokog prinosa metil estara masnih kiselina za relativno kratko vreme trajanja reakcije [56]. Međutim, primena baznih katalizatora je ograničena kvalitetom sirovina i podrazumeva da su reaktanti anhidrovani, a sadržaj masnih kiselina u ulju ispod 1 mas.%. Pored toga, homogeni katalizatori se ne mogu reciklirati, a za njihovo uklanjanje iz estarske faze se najčešće primenjuje neutralizacija kiselinom i višestruko ispiranje metil estarskog sloja vodom, što dodatno otvara problem otpadnih voda i povećava ukupne troškove proizvodnje [56]. Heterogena, enzimska i natkritična metoda se smatraju novim, unapređenijim tehnologijama dobijanja biodizela [56].

Izvori triglicerida u slučaju proizvodnje biodizela 1. generacije su prvenstveno (preko 95%) ulja gajenih biljaka: oko 84% svetske proizvodnje biodizela se zasniva na repičinom ulju, zatim na suncokretovom (13%), palminom (1%) i ulju soje (2%). Kao i u slučaju sirovina za dobijanje bioetanola, rasprostranjenost sirovina za proizvodnju biodizela, zavisi od klimatskih uslova pogodnih za gajenje odgovarajuće biljne kulture, tako da su sirovine najznačajnije za proizvodnju biodizela u Evropi uljana repica, suncokret i soja, u Americi soja, a u zemljama Azije uljana palma [54,57].

Dakle, zajedničko za sirovine biogoriva 1. generacije je da imaju primenu i u proizvodnji hrane i to je upravo razlog zašto je razvoj biogoriva 1. generacije praćen velikom pažnjom medija, šire i naučne javnosti, kao i raznim kontraverzama i političkim debatama oko opravdanosti korišćenja jestivih kultura za proizvodnju goriva, uticaja proizvodnje i korišćenja biogoriva na životnu sredinu, uključujući i nepoznanice oko uloge biogoriva u smanjenju efekta staklene bašte, te su pokrenute mnoge kampanje radi skretanja pažnje na ekološke i sociološke uticaje biogoriva od jestivih kultura. Održiva i ekonomska proizvodnja biogoriva 1. generacije je ograničena usled [58]: visokih troškova proizvodnje i prerade koji često zahtevaju državne subvencije kako bi bili konkurentni ceni goriva iz fosilnih sirovina; visoka cena proizvodnje i prerade je posledica visoke cene polaznih sirovina koje u velikom udelu učestvuju u krajnjoj ceni proizvoda; potreba za obradivim zemljištem i vodom, resursima koji su potrebni i za proizvodnju hrane [59], što je i dovelo do konkurencije u korišćenju zemljišta, iako gajenje useva za biomase zauzima manje od 2% obradivog zemljišta u svetu [58], povećanja cene hrane zbog istovremenog korišćenja sirovina za proizvodnju biogoriva i u ishrani ljudi i životinja, i koje se procenjuje na 15–25% u odnosu na ukupnu cenu hrane [58].

Sirovine za tečna biogoriva sledećih generacija

S obzirom na brojna ograničenja u proizvodnji goriva 1. generacije, sve veći značaj u istraživanjima posvećenih proizvodnji biogoriva dobijaju sirovine, koje se ne koriste u proizvodnji hrane, kao što su: lignocelulozna biomasa, nejestiva i otpadna ulja i životinjske masti [43] i vodeni organizmi, prvenstveno mikroalge.

Lignocelulozne sirovine. Za napredna biogoriva mogu se grupisati na [58]:

- namenski gajene energetske biljke (brzo-rastuće drvenaste biljke, višegodišnje trave),
- primarne ostatke iz poljoprivrede i šumarstva,
- sekundarne ostatke iz procesa korišćenja biljnih sirovina u različitim industrijama (otpaci od šećerne repe, voća, ostaci od drveta, piljevina),
- tercijarne ostatke (otpaci gotovih proizvoda, komunalni otpad).

Procesi dobijanja biogoriva iz lignocelulozne sirovine mogu se podeliti na termohemijske i biohemijske procese (slike 2, 3 i 5).

Prednosti korišćenja lignocelulozne sirovine u proizvodnji biogoriva su:

- rasprostranjenost i dostupnost same sirovine: neki podaci govore da bi 10% ostataka iz poljoprivrede i šuma mogli da obezbedi 4,2-6,0% trenutne potražnje goriva u saobraćaju [60];
- veći energetski prinos (GJ/ha) u odnosu na sirovine 1. generacije iz koje se dobijaju biogoriva pri gajenju na istom zemljištu [56];

- mogućnost gajenja na zemljištu lošijeg kvaliteta, manji zahtevi za vodom i manja agrotehnička ulaganja,
- niža cena [61] u odnosu na sirovine za proizvodnju biogoriva 1. generacije;

- nulti ili veoma mali uticaj na promenu namene zemljišta, tj. nulti ili mali ILUC faktor, što ukazuje da ova proizvodnja nije povezana sa velikim promenama namene zemljišta, uključujući i krčenje šuma.

S ovim je povezana i sledeća prednost korišćenja lignocelulozne sirovine, a to je da su biogoriva od lignocelulozne sirovine neutralna ili čak negativna u odnosu na ciklus ugljenika [5], jer sav ugljenik u njima, koji se kroz procese sagorevanja emituje u atmosferu u vidu CO₂ prethodno je bio "apsorbovan" u procesu fotosinteze i razvoja biljake (koje čine lignoceluloznu sirovinu) tek nekoliko meseci ili godina ranije. S druge strane, kada se predviđa dalji porast proizvodnje biogoriva 1. generacije, mora se uzeti u obzir i potreba za povećanjem obradivih površina, koje bi bile namenjene uzgoju odgovarajućih kultura za proizvodnju biogoriva i to na račun krčenja šuma. Zbog toga, CO₂, koji bi inače bio apsorbovan od strane drveća, u slučaju intenzivnih seča šuma bi zaostajao u atmosferi i uticao na povećanje ukupne količine CO₂ u atmosferi.

Nejestiva ulja. Postoji veliki broj biljnih vrsta (više od 350) čiji se razni delovi (plodovi, semenke, koštice plodova, i sl.) bogati lipidima, mogu smatrati izvorom nejestivih biljnih ulja kao alternativnom sirovinom za dobijanje biogoriva. Za gajenje ovih vrsta može se koristiti zemlja lošijeg kvaliteta sa manjim agrotehničkim ulaganjima, a s obzirom da dobijena ulja često sadrže opasne (toksične) sastojke, ne koriste se u ishrani ljudi i životinja [35]. Sve to utiče da je njihova cena niska, što utiče i na smanjenje cene biodizela, koji se iz njih dobija.

Međutim, periodičnost kultivacije, zavisnost od klimatskih uslova, neponovljivi, ponekad mali prinos ulja na marginalnom zemljištu, otežano prikupljanje sa različitih lokacija, glavni su nedostaci korišćenja nejestivih ulja kao sirovine za dobijanje biodizela. Najveći deo biljaka kao izvor nejestivih ulja može se naći u Aziji, Južnoj Americi i Africi [38].

Otpadna ulja i masti. Proizvodnja biodizela iz otpadnih (iskorišćenih) ulja [40–42] i masti [39] pored toga što predstavlja alternativu postojećim sirovinama za održivu proizvodnju biodizela, istovremeno predstavlja i način rešavanja problema odlaganja ogromnih količina otpadnog materijala sa značajnom energetskom vrednošću, koji se često, naročito u domaćinstvima, nepravilno i opasno po životnu sredinu odlažu ispuštanjem u kanalizaciju ili bacanjem na deponije. Do tačnih podataka o količinama otpadnog ulja širom sveta teško je doći, ali se pretpostavlja da se radi oko 5 miliona tona svake godine, i to: 0,7–1 miliona tona u Evropi [62], 1,5 miliona tona u SAD [63] i 2–3 miliona tona u Kini [64]. U

našoj zemlji ne postoje pouzdani podaci o količini otpadnog ulja, ali se pretpostavlja da se radi oko 10000 L otpadnog ulja godišnje [65]. Sistematskim rešenjem sakupljanja otpadanih ulja i korišćenjem za proizvodnju biodizela 2. generacije rešili bi se problemi usled njihovog odlaganja; takođe bi se smanjila količina obradivog zemljišta koja bi se koristila za proizvodnju goriva. Ipak, preko 80% otpadnog ulja nastaje u domaćinstvima [42], i glavni problem iskorišćenja ovih količina je odsustvo sistemskih metoda sakupljanja. Takođe, da bi se otpadna ulja koristila za biodizel konvencionalnim postupkom (homogena alkalna transesterifikacija), neophodna je priprema takve sirovine na odgovarajući način kako bi se dobio zadovoljavajući prinos biodizela zahtevanog kvaliteta.

Alge. Predstavljaju jednu od obećavajućih alternativnih sirovina za dobijanje etanola fermentacijom i biodizela transesterifikacijom [43–50]. Faktori koji utiču na rast algi mogu se podeliti na abiotičke faktore u koje spadaju: svetlost (intenzitet sunčeve energije), temperatura, voda (njen salinitet, pH, hemijski sastav, toksičnost), aeracija odnosno potrebna koncentracija O₂ i CO₂; i biotičke faktore u koje spadaju patogeni mikroorganizmi koji usporavaju rast – kao što su bakterije, gljive, virusi, prisustvo drugih algi konkurentskih i inhibitorskih za datu vrstu algi.

Brojna istraživanja su pokazala da korišćenje mikroalgi kao sirovine za dobijanje bioetanola i biodizela ima brojne prednosti: [43,47,66]:

- gaje se u različitim vodenim sistemima odnosno u sredinama koje su neprikladne za gajenje konvencionalnih poljoprivrednih kultura, tako da za njihov uzgoj ne postoje potrebe za zemljištem [67], i time ne utiču na smanjenje površine zemljišta, koje se koriste za proizvodnju hrane, stočne hrane i drugih proizvoda [43];

- gaje se u različitim vodenim sredinama kao što su slatke, slane vode ili jezera, (kao otvoreni sistemi za gajenje) ili u bioreaktoru (kao zatvoreni sistemi); za gajenje mogu se koristiti i otpadne vode, jer za svoj rast koriste NH₄⁺, NO₃⁻ i PO₄³⁻, i time predstavljaju organizme koji se mogu koristiti za prečišćavanje otpadnih voda;

- njihovo gajenje nije uslovljeno sezonskim uslovima, i mogu se gajiti u toku cele godine

- u odnosu na biljne kulture imaju kratak vegetativni period pa u toku jedne proizvodne godine mogu se ostvariti i nekoliko „žetvi“ [47];

- 1 hektar površine na kojoj se uzgajaju alge može dati 10 do 100 puta više ulja u poređenju sa tradicionalnim kulturama za proizvodnju biodizela. Najčešće, mikroalge imaju nivo ulja u rasponu od 20 do 70% po masi suve biomase. Na primer, prinos biodizela iz algi (58700 L/ha), koje sadrži samo 30% ulja po masi, je

mного veći u poređenju sa uljanom repicom iz koje se može dobiti do 1190 L/ha [28];

- korišćenjem tehnologija dobijanja energije iz algi doprinosi se smanjenju emitovanja gasova staklene bašte, koji se najviše emituju iz rafinerija i drugih industrijskih procesa. [68];

- posle ekstrakcije ulja, alge se mogu koristiti za dobijanje etanola, metana, kao organsko đubrivo zbog visokog sadržaja azota i fosfora ili kao gorivo u postrojenjima za dobijanje električne i toplotne energije;

- preradom mikroalgi dobijaju se sporedni proizvodi kao što su biopolimeri, proteini, ugljeni hidrati i ostaci biomase, koji mogu da se iskoriste kao hrana ili đubriva. Pored toga, uzgoj mikroalgi ne zahteva herbicide ili pesticide [43];

- mikroalge mogu čak uticati i na smanjenje nivoa atmosferskog CO₂: za nastajanje 1 kg suve materije, algama je potrebno 1,8 kg CO₂ [43].

„Konvencionalni“ i „napredni“ bioetanol

Kada su u pitanju razlike između bioetanola i celuloznog etanola, prvenstveno se misli na razlike u sirovinama i procesima njihove konverzije, tj. o značajnim razlikama u ceni dobijanja samog biogoriva. Inače, hemijski se radi o istom jedinjenju: bezbojnoj prozirnoj tečnosti karakterističnog mirisa, lako mešljive sa vodom, lako zapaljive. Anhidrovani etanol (sadržaj vode <1%) može se koristiti kao komponenta za namešavanje sa benzinom i sa dizelom u različitim odnosima ili kao čisto gorivo kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem [31]. Prednost etanola kao goriva je što doprinosi smanjenju emisije štetnih gasova pri sagorevanju u motorima, a takođe je i biorazgradljiv u znatno većoj meri nego što su fosilni benzin i dizel podložni degradaciji pod uticajem mikroorganizama [31]. U upotrebi su različite mešavine etanola i benzina, koje se označavaju sa „EXX“, pri čemu je E oznaka za bezvodni etanol, a XX broj koji iskazuje procentualni udeo etanola u gorivu; najčešće su to E5, E10, E85 i E95 [69]. Zemlje u kojima najviše koriste smeše etanola i benzina su SAD, Brazil i zemlje EU (Nemačka, Švedska, Francuska, Španija); u ovim zemljama su odgovarajućim standardima (na primer u zemljama EU, EN 15736 [70] i EN 228 [71]) propisane karakteristike etanola koji se namešava sa benzinom, kao i kvalitet same mešavine.

Proizvodnja bioetanola (1G) je široko komercijalizovana i njegova proizvodnja u svetu iznosi oko 200 miliona litara dnevno [72]. Najveći proizvođači su SAD i Brazil sa preko 80% svetske proizvodnje, dok je Evropa na trećem mestu sa oko 5–6% [73]. Proizvodnja celuloznog etanola još uvek je u ranoj fazi komercijalizacije. Prvo komercijalno postrojenje za proizvodnju celuloznog etanola pušteno je u rad oktobra 2013. god. u Italiji (Crescentino Bio-refinery [10]) sa očekivanim godišnjim kapacitetom od 10 miliona galona (1 galon ≈ 4,546 L) etanola dobijenog od pšenične slame i bambusa

Arundo donax, dok je nekoliko sličnih postrojenja u izgradnji kako u Evropi tako i u SAD, te se procenjuje da će komercijalna proizvodnja celuloznog etanola značajno doprineti svetskoj proizvodnji bioetanola u skorije vreme.

Biodizel, obnovljivi, BtL i HTU dizel

Biodizel. Konvencionalnom (fosilnom) gorivu može dodati u manjoj (1,5–5%) ili većoj (5–30%) količini; ove mešavine nose oznaku „BXX“, gde B označava biodizel, a XX njegov procentualni sadržaj. Na tržištu se nalaze B5, B7, B20, i B100 [31]. Proizvodni kapaciteti u Evropskoj uniji u 2012. god. iznosili su 23,5 miliona tona biodizela, pri čemu najveće kapacitete imaju Nemačka, Španija, Francuska, Italija i Holandija; u 2011. god. ukupna proizvodnja biodizela u EU iznosila je 8,6 miliona tona, od toga u Nemačkoj je proizvedeno 2,8 miliona tona, a u Francuskoj 1,8 miliona tona [74]. Biodizel je prvo alternativno gorivo s karakteristikama definisanim odgovarajućim standardom, a prvi nacionalni standard za biodizel donela je Austrija ÖN C1191, u kojoj je izgrađeno i prvo pilot postrojenje 1985. [31]. Evropski standard EN14214 usvojen prvi put 2003. god. definiše zahteve i metode ispitivanja metilestara masnih kiselina za korišćenje u dizel-motorima i zagrevanje, s tim da je do sada više puta izvršena njegova revizija i dopuna (aktuelna je verzija iz 2012. [70]). Standard EN 590 [71], koji definiše karakteristike i metode ispitivanja dizel goriva, predviđa da gorivo za vozila sa dizel motorom sadrže do 7 zapr.% metilestara masnih kiselina.

Karakteristike triglicerida, koje utiču i na kvalitet samog biodizela (na primer, viskoznost, gustinu, niskotemperaturne osobine, oksidativnu stabilnost i dr.), zavise od viših masnih kiselina koje se nalaze u njihovom sastavu. Više masne kiseline, koje često prevladavaju su: palmitinska (C16:0), stearinska (C18:0), oleinska (C18:1), linoleinska (C18:2), i linolenska (C18:3). Postoje i druge kiseline koje se mogu naći u sastavu triglicerida, na primer palmitoleinska (C16:1), arahidonska (C20:0), i dr., ali u znatno manjim količinama [38]. Povećanje ugljeničnog lanca u estrima masnih kiselina povećava toplotnu moć goriva i smanjuje vreme paljenja, viskoznost se povećava sa povećanjem ugljeničnog niza, a smanjuje sa povećanjem broja dvostrukih veza (tj. sa povećanjem nezasićenosti); povećanjem udela estara nezasićenih masnih kiselina smanjuje se oksidativna stabilnost goriva; biodizel sa velikim udelom estara zasićenih masnih kiselina ima loše niskotemperaturne osobine, ali i veliku oksidativnu stabilnost. Sastav masnih kiselina u trigliceridima biljnog porekla zavisi od same biljne vrste i donekle od uslova njenog uzgoja.

Međutim, u slučaju algi, sastav masnih kiselina značajno se menja pod uticajem abiotičkih faktora sredine u kojima se uzgajaju, kao što je temperatura,

osvetljenost, količina hranljivih materija, itd. [75]. U odnosu na osnovne masne kiseline, sva ulja se mogu podeliti na ona sa velikim udelom zasićenih masnih kiselina, sa velikim udelom mononezasićenih masnih kiselina (sa jednom nezasićenom vezom, na primer C18:1) i sa velikim udelom polinezasićenih kiselina (sa dve ili tri nezasićene veze, na primer, C18:2 i C18:3). Sa aspekta proizvodnje biodizela najpoželjnija su ulja sa većim udelom mononezasićenih kiselina u kombinaciji sa malim procentom zasićenih, polinezasićenih (naročito onih sa tri dvostruke veze) i kiselina dugih lanaca (sa 20 i više atoma C), čime je obezbeđen kompromis između niskotemperaturnih osobina i oksidativne stabilnosti, kao i između kinematske viskoznosti i cetanskog broja [76]. Pregled jestivih i nejestivih biljnih ulja u odnosu na sastav masnih kiselina i osnovne karakteristike biodizela koji bi se dobio od takvih ulja može se naći u radu Škrbić i sar. [38]. Pregled sastava masnih kiselina algalnih lipida dat je u radu Knothe [75]. Da bi se iskoristio širok spektar ulja alternativnih sirovina za proizvodnju biodizela, moguće je korišćenje smeša ulja u odnosima kojima se superponiraju udeli određenih masnih kiselina u pravcu postizanja poželjnih osobina biodizela [77].

Obnovljivi („zeleni“) dizel. Osnovna sirovina za dobijanje obnovljivog dizela su različita biljna ulja i životinjske masnoće. Dobija se katalitičkim hidroprocesom, a ne transesterifikacijom i za razliku od biodizela, njegove osobine ne zavise od porekla sirovine. S obzirom na različite procese dobijanja, postoji i razlika u hemijskom sastavu biodizela i obnovljivog dizela, koji se prvenstveno sastoji od alkana, a ne sadrži arome, jedinjenja kiseonika i sumpora. Osnovne razlike između obnovljivog dizela i biodizela su sledeće (tabela 2): obnovljivi dizel ima veći cetanski broj i toplotnu vrednost od biodizela, dok mali sadržaj aromata (<0,1 mas.%) utiče na smanjenje čađenja i emisiju čestične materije [5,78]. Oksidativna stabilnost obnovljivog dizela je znatno veća nego biodizela. Ponekad može da ima lošije niskotemperaturne karakteristike u odnosu na biodizel (tabela 2). Po svojim osobinama, obnovljivi dizel u potpunosti je kompatibilan za namešavanje sa dizelom.

U literaturi se mogu naći i drugi nazivi za obnovljivi dizel kao što su: zeleni dizel, hidrotretirana biljna ulja (HVO – hydrotreated vegetable oil). Knothe [24] ističe da bi trebalo koristiti naziv „obnovljivi dizel“, koji ukazuje da se radi o obnovljivom poreklu goriva, bez aluzije o samoj prirodnoj gorivi, dok prefiks „zeleni“ iako asocira na obnovljivo poreklo sirovine i pozitivniji uticaj samog goriva na smanjeni efekat staklene bašte, može i pogrešno da navede da se radi o biorazgradljivom gorivu, što nije slučaj, s obzirom na sastav i potpunu mešljivost sa dizelom.

Tabela 2. Karakteristike različitih biogoriva sličnih dizelu i njihovo poređenje sa dizelom i standardizovanim karakteristikama dizela [78]
 Table 2. Comparison of properties of different biofuel types similar to fossil diesel [78]

Parametar	Merna jedinica	FAME biodizel	BtL dizel	Obnovljivi dizel	Dizel	Standard za dizel, min/max
Gustina	g/ml	0,855–0,9	0,72–0,82	0,77–0,83	0,85	0,8/0,845
Sumpor	mg/kg	–0,012	<10	<10	12	/10
Cetanski indeks	–	58,3	70	50–105	54,57	46/
Cetanski broj	–	45–72,7	55–99	80–99	50	51/
Temperatura paljenja	°C	98–188	55–78	68–120	52–136	60/170
voda	mg/kg	28,5–500	19	42–95	0,5	/200
Koksnost ostatak	mas. %	0,02–0,3	0,02–4,5			/0,3
Viskoznost na 40 °C	cSt	3,89–7,9	2,1–3,5	2,5–4,15	2,71	2/4,5
Korozija bakarne trake	3 h na 50 °C	1	–	–	<3	K lasa 1
Indukciono vreme na 110 °C	h	0,9–10,9	>22	>22		6/
Temperatura destilacije pri 90 zapr. % kondenzata	°C	–	295–335	298–342	341	85/360
Toplotna vrednost	MJ/kg	37,1–40,4	43–45	42–44	34,97	35/
CFPP filtrabilnost	°C	–13–15	–22–0	>20	–6	–5/5
Tačka zamućenja	°C	–3–17	–25–0	–25–30	–5	–5/12
Tačka tečenja	°C	–15–16	–	–3–29	–21	–13/10

Takođe, postoji i tzv. „beli“ dizel [78,79] koji se kao i obnovljivi dizel, dobija katalitičkim hidroprocesima, ali se kao sirovina koriste 100% otpadna (iskorišćena) biljna ulja.

Proizvodnja obnovljivog dizela nije komercijalizovana u većem obimu; 2007. god. počelo je sa radom prvo postrojenje Neste Oil's Porvoo rafinerija u Finskoj godišnjeg kapaciteta 170000 t; komercijalni naziv tehnološkog postupka razvijenog u ovom postrojenju je NExBTL [78].

BtL dizel (ili Fischer–Tropsch, tj. FT dizel). Sintetičko dizel gorivo dobijeno Fischer–Tropsch procesom. U Fischer–Tropsch sintezi, ugljen-monoksid i vodonik prisutni u singasu iz procesa gasifikacije (na primer, ligno-celulozne sirovine) u prisustvu katalizatora (kobalt ili gvožđe) grade ugljovodonični, parafinski lanac (obrazujući niz metilenskih grupa, $-\text{CH}_2-$, konstitutivnu jedinicu ovog lanca).

U poređenju sa drugim gorivima prikazanim u tabeli 2, BtL dizel je sličan fosilnom dizelu u odnosu na gustinu, viskoznost i krajnju temperaturu destilacije, koje su u granicama predviđenim standardom o kvalitetu fosilnog dizela EN 590, te predstavlja atraktivno gorivo – supstituenta dizela. Ima veću toplotnu vrednost od biodizela i od dizela, kao i visok cetanski broj što ukazuje na dobre karakteristike paljenja (tabela 2) [5,78]. Kao i obnovljivi dizel, BtL dizel ima veoma mali sadržaj aromata i jedinjenja sumpora, ali i ponekad loše nisko-temperaturne karakteristike (tabela 2). Nedostatak je i niska tačka paljenja, što može biti uzrok samopaljenja (tabela 2).

U literaturi se pored naziva FT dizel (FT ulje) i BtL dizel, javlja i zeleno motorno gorivo [5].

Iako su faze pri proizvodnji BtL dizela dobro poznate i uspešno demonstrirane na industrijskom nivou, integracija različitih tehnologija (priprema sirovine, gasifikacija, prečišćavanje singasa, Fischer–Tropsch sinteza) radi komercijalne proizvodnje ovog goriva još uvek predstavlja tehnološki izazov. Izgradnja prvog komercijalnog postrojenja za BtL dizel u svetu na bazi Choren Carbo-V[®] procesa, koje se gradilo u Frajbrugu, Nemačka, nije zaživelo s obzirom da je kompanija Choren Industries otišla u stečaj u 2011. Očekuje se da novi vlasnik Linde Engineering Dresden nastavi sa razvojem Choren Carbo-V[®] tehnologije [80].

HTU dizel. Zbog velikog sadržaja vode i jedinjenja sa kiseonikom, bio-ulje dobijeno u procesu likvefakcije ili pirolize biomase se mora dodatno obraditi kako bi se dobilo odgovarajuće motorno gorivo. U osnovi hidrotplotne (hidrotermalne) obrade bio-ulja (engl. Hydro-Thermal Upgrading, skraćeno HTU) nalazi se katalitička deoksigenacija – proces u kojem se u prisustvu vodonika i katalizatora izdvaja kiseonik iz molekula i prevodi u vodu, a ostatak prevodi u ugljovodonike. Nakon uklanjanja vode, karakteristike dobijenog proizvoda, tzv. HTU dizela, omogućavaju njegovo namešavanje (10–20%) sa konvencionalnim, fosilnim dizelom i korišćenje ovakve smeše u standardnim dizel motorima bez potreba za njihovom modifikacijom [81]. Za razliku od tečnih biogoriva upoređenih sa standardizovanim karakteristikama dizela (tabela 2), u literaturi nisu pronađene brojčane vrednosti ovih karakteristika za HTU dizel. Prema nekim podacima [81], cetanski broj ovog goriva je veći od cetanskog broja dizela, gustina odgovara manjim vrednostima u opsegu gustina definisanih standardom za kvalitet dizel goriva EN590

(tabela 2). Karakteristike HTU dizela koje ne zadovoljavaju standard EN590 su mazivost i sadržaj vode, zbog čega je potrebna njegova dalja obrada [81].

ZAKLJUČAK

Sve veće energetske potrebe u svetu, potrebe država za energetsom sigurnošću i nezavisnošću, povećanje i promenljivost cena nafte, iskorišćenje ležišta ugljovodonika (nafte i gasa), uticaj fosilnih goriva na efekat staklene bašte i globalne klimatske promene, predstavljaju osnovne izazove sa kojima se današnja društva susreću i koji će biti sve izraženiji u predstojećim decenijama. Očekuje se da biogoriva bar donekle smanje ove probleme, predstavljajući istovremeno i osnovu održivog razvoja društva.

Dosadašnji razvoj tehnologija za proizvodnju biogoriva pratio je potrebe prevazilaženja nedostataka postojećih biogoriva i njihovih sirovina, te su tako i razvijene različite nove vrste biogoriva. Tehnološki procesi dobijanja biogoriva mogu se podeliti na konvencionalne, danas široko primenjivane tehnologije, i napredne procese, koji su u ovom momentu u fazi rane komercijalizacije ili se nalaze u različitim fazama razvoja ili demonstracije.

Proizvodnja biogoriva prve generacije primenom konvencionalnih tehnologija uticala je na povećanje cena hrane, a s obzirom na očekivani stalni porast broja stanovnika na Zemlji, pokrenula je i mnoge polemike i rasprave na temu „hrana ili gorivo“. Kao odgovor na ovo, započeo je razvoj biogoriva druge generacije zasnovanih prvenstveno na lignoceluloznoj biomasi (gajene nejestive biljke ili otpadna organska materija) i primeni naprednih tehnologija.

S obzirom na to da i lignocelulozna biomasa donekle zavisi od raspoloživog zemljišta, kao sledeći korak u razvoju biogoriva pojavila su se biogoriva treće generacije dobijena od biomase vodenih organizama (algi) i mikroorganizama, sa krajnjim ciljem smanjenja opterećenja zemljišta.

Dalji napredak (razvoj četvrte generacije biogoriva) ide u pravcu korišćenja novih saznanja iz oblasti metaboličkog inženjeringa radi modifikacije metabolizma algi ili dobijanja poboljšanih sojeva algi sa aspekta njihovog efikasnijeg iskorišćenja u proizvodnji biogoriva, i istovremeno da u procesu fotosinteze vezuju veće količine ugljen dioksida iz vazduha, doprinoseći smanjenju gasova staklene bašte.

Osnovna prednost konvencionalnih biogoriva je primena razvijenih tehnoloških procesa, međutim, njihovo dalje korišćenje zavisi od netehničkih faktora, kao što su politička i ekonomska pitanja.

Zajedničko za napredna tečna goriva razmatrana u ovom radu je izražena raznolikost (nejestivih) jeftinih sirovina, za razliku od konvencionalnih tečnih biogoriva, koja se prvenstveno dobijaju od nekoliko specifičnih,

gajenih (uglavnom jestivih) vrsta biljaka. Napredna biogoriva se još uvek ne proizvode komercijalno u velikim količinama. Zbog visoke cene proizvodnje ova goriva trenutno nisu konkurentna na tržištu, ali se očekuje da sa unapređenjem tehnologija njihovog dobijanja ona preuzmu važnu ulogu u budućnosti.

Prednost konvencionalnih biogoriva, naročito biogoriva, je što se mogu proizvoditi u decentralizovanim i manjim pogonima, predstavljajući prednost za razvoj ruralnih sredina. Suprotno, proizvodnja naprednih biogoriva je uglavnom vezana za velike pogone, kako bi se postigli bolji rezultati na ekonomskom planu. To istovremeno znači da su potrebne i velike investicije, koje mogu da priušte samo velike kompanije. Zbog toga, ovakve kompanije će i dominirati tržištem naprednih biogoriva i u velikoj meri kontrolisati cene sirovina te tako ograničiti dobrobit koju nosi proizvodnja biogoriva za ruralne sredine. Međutim, mora se napomenuti da iako nude veliki potencijal za budućnost, još uvek nije potvrđeno da će napredna biogoriva imati bolje ekonomske karakteristike, kao i uticaj na ciklus ugljenika u prirodi, u odnosu na proizvodnju konvencionalnih biogoriva.

Zahvalnica

Prikazan rad predstavlja deo istraživanja na projektu broj 172050, finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod rukovodstvom prof. dr B. Škrbić.

LITERATURA

- [1] B.P. Tissot, D.H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [2] IEA World energy outlook 2013. Paris, France: International Energy Agency.
- [3] J.G. Speight, Chapter 1 - Occurrence and Formation of Crude Oil and Natural Gas. *Subsea and Deepwater Oil and Gas Science and Technology*, 2015, pp. 1–43.
- [4] D. Russo, M. Dassisti, V. Lawlor, A.G. Olabi, State of the art of biofuels from pure plant oil, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **16** (2012) 4056–4070.
- [5] S.N. Naik, V.V.Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **14** (2010) 578–597.
- [6] Sustainable production and consumption, <https://ec.europa.eu/jrc/en/research-topic/sustainable-production-and-consumption>
- [7] A.K. Azad, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, S.C. Sharma, M.A. Hazrat, Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **43** (2015) 331–351.
- [8] M. Crocker, *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*, Royal Society of Chemistry, London, 2010.
- [9] D. Sperling, D. Gordon, *Two Billion Cars: Driving Toward Sustainability*, Oxford University Press, Oxford, 2009.

- [10] M. Guo, W. Song, J. Buhain, Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renew. Sust. Energy Rev.* **42** (2015) 712–725.
- [11] L. Zhang, G. Hu, Supply chain design and operational planning models for biomass to drop-in fuel production. *Biomass Bioenerg* **58** (2013) 238–250.
- [12] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council, 23 April 2009, on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, Official Journal of the European Union, L 140/16, 2009.
- [13] N.S. Bentsen, C. Felby, Biomass for energy in the European Union—a review of bioenergy resource assessments, *Biotechnol. Biofuels* 5/25 (2012).
- [14] Congress US Energy Policy Act of 2005, Washington DC, USA, 2005.
- [15] Congress US Energy Independence and Security Act of 2007, Washington DC, USA, 2007.
- [16] Y. Xu, M.A. Hanna, L. Isom, „Green“ chemicals from renewable agricultural biomass—a mini review, *Open Agr. J.* **2** (2008) 54–61.
- [17] K. Bracmort, Biomass: Comparison of Definitions in Legislation, Congressional Research Service Report 7-5700, R40529, www.crs.gov, 2015.
- [18] Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council, 8 May 2003, on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport, Official Journal of the European Union, L 123/42, 2003.
- [19] Zakon o energetici, „Službeni glasnik RS“, br. 57/2011 od 1. avgusta 2011.
- [20] Nacionalni akcioni plan za korišćenje obnovljivih izvora energije Republike Srbije-2013 (U skladu sa obrascem predviđenim Direktivom 2009/28/E3 – odluka 2009/548/E3).
- [21] Z. Predojević, B. Škrbić, N. Đurišić-Mladenović, J. Cvejanov, Esterification pretreatment process to reduction of high content of free fatty acid in feedstocks for biodiesel production, Proceedings of 15th Danube-Kris-Mures-Tisa (DKMT) Euroregion Conference on Environment and Health with satellite event LACREMED Conference “Sustainable agricultural production: restoration of agricultural soil quality by remediation“, Novi Sad, Serbia, 16–17 May 2013, pp. 135–138.
- [22] Z. Predojević, B. Škrbić, N. Đurišić-Mladenović, Waste oil valorization – production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acid contents, Book of Abstracts, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, p.146, Ohrid, Macedonia, 8-11 October, 2014.
- [23] European Biofuels Technology Platform, Advanced Biofuels in Europe, <http://www.biofuelstp.eu/advancedbiofuels.htm>
- [24] G. Knothe, Biodiesel and renewable diesel: A comparison, *Prog. Energy Combust.* **36** (2010) 364–373.
- [25] B. Škrbić, Distribucija i skladištenje vodonika, *Gas* **19** (2014) 5–10.
- [26] Z. Predojević, Pretreatments of lignocellulosic feedstock for bioethanol production, *Hem. Ind.* **64** (4) (2010) 283–293.
- [27] P.S. Nigam, A. Singh, Production of liquid biofuels from renewable resources, *Prog. Energy Combust.* **37** (2011) 52–68.
- [28] K. Dutta, A. Daverey, J-G. Lin, Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation, *Renew. Energy*. **69** (2014) 114–122.
- [29] K. Ullah, M. Ahmad, S.V.K. Sharma, P. Lu, A. Harvey, M. Zafar, Sh. Sultana, C.N. Anyanwu, Algal biomass as a global source of transport fuels: Overview and development perspectives, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **24** (2014) 329–339.
- [30] P. Girrard, A. Fallot, Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries, *Energy Sustain. Dev.* **10** (2) (2006) 92–108.
- [31] Z. Predojević, Goriva iz biomase-bioetanol i biodizel, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 2010.
- [32] A. Lali, Next generation biofuels-India Scenario and areas for cooperation, India-EU and Member State Partnership for a Strategic Roadmap in Research and Innovation, New Delhi, 12 November 2010, http://ec.europa.eu/research/iscp/pdf/india-eu-conference-2010/lali_en.pdf
- [33] B. Škrbić, N.Đurišić-Mladenović, Gasovi staklene bašte, *Gas* **12** (2007) 11–15.
- [34] Z. Predojević, B. Škrbić, N. Đurišić-Mladenović, Transesterification of linoleic and oleic sunflower oils to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *J. Serb. Chem. Soc.* **77** (2012) 815–832.
- [35] A.E. Attabani, A.S. Silitonga, H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, Irfan Anjum Badruddin, H. Fayaz, Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, *Renew. Sust. Energy Rev.* **18** (2013) 211–245.
- [36] M. Kelbert, A. Romanić, E. Coelho, F. B. Pereira, J.A. Teixeira, L. Domingues, Lignocellulosic bioethanol production with revalorization of low-cost agroindustrial by-products as nutritional supplements, *Ind. Crop. Prod.* **64** (2015) 16–24.
- [37] S-Y. No, Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation - A review, *Renew. Sust. Energy Rev.* **40** (2014) 1108–1125.
- [38] B. Škrbić, J. Cvejanov, N. Đurišić-Mladenović, Chemometric characterization of vegetable oils based on the fatty acid profiles for selection of potential feedstocks for biodiesel production, *J. Biobased Mater Bioenerg.* (2015), accepted article
- [39] I.B. Banković-Ilić, I.J. Stojković, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, Y-T. Hung, Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, *Renew. Sust. Energy Rev.* **32** (2014) 238–254.
- [40] Z. Predojević, The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps, *Fuel* **87** (2008) 3522–3528.
- [41] Z. Predojević, B. Škrbić, Alkali-catalyzed production of biodiesel from waste frying oils, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 993–1007.

- [42] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Mazaheri, A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Appl. Energ.* **104** (2013) 683–710.
- [43] A.L. Ahmad, N.H. Mat Yasin, C.J.C. Derek, J.K. Lim, Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review *Renew. Sust. Energy Rev.* **15** (2011) 584–593.
- [44] L. Brennan, Ph. Owende, Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, *Renew. Sust. Energy Rev.* **14** (2010) 557–577.
- [45] M.F. Demirbas, Biofuels from algae for sustainable development, *Appl. Energy* **88** (2011) 3473–3480.
- [46] A. Demirbas, M.F. Demirbas, *Algae Energy—Algae as a New Source of Biodiesel*, Springer-Verlag, London 2010.
- [47] I. Rawat, R. Ranjith Kumar, T. Mutanda, F. Bux, Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production, *Appl. Energ.* **103** (2013) 444–467.
- [48] C. Sambusiti, M. Bellucci, A. Zabaniotou, L. Beneduce, F. Monlau, Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: A comprehensive review, *Renew. Sust. Energy Rev.* **44** (2015) 20–36.
- [49] B.R. Danilović, J.M. Avramović, J.T. Ćirić, D.S. Savić, V.B. Veljković, Proizvodnja biodizela iz ulja mikroalgi, *Hem. Ind.* **68** (2014) 213–232.
- [50] T.P.T. Pham, R. Kaushik, G.K. Parshetti, R. Mahmood, R. Balasubramanian, Food-waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions, *Waste Manag.* (2014) (Article in Press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.004>
- [51] International Agency for Energy, Technology Roadmap „Biofuels for transport“, 2011, http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Biofuels_Roadmap_WEB.pdf
- [52] The Energy Technology Roadmap – Biofuels: the next generation. How innovation can brighten Europe’s energy future. Report of Science/Business symposium, Science Business Publishing Ltd., 2011, www.sciencebusiness.net
- [53] E. Gawel, G. Ludwig, The ILUC dilemma: How to deal with indirect land use changes when governing energy crops? *Land Use Policy* **28** (2011) 846–848.
- [54] A. Pandey, *Handbook of Plant-Based Biofuels*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.
- [55] V. Semenčenko, Ispitivanje različitih hibrida kukuruza kao sirovine za proizvodnju bioetanol, skroba i hrane za životinje, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 2013.
- [56] V. Veljković, O. Stamenković, Perspektivne tehnologije dobijanja biodizela, *Zaštita materijala*, **53** (2012) 281–291.
- [57] A. Kurki, A. Hill, M. Morris. Biodiesel: The Sustainability Dimensions. National, Sustainable Agriculture Information Service, 2006. http://www.attra.ncat.org/attrapub/PDF/biodiesel_sustainable.pdf
- [58] R.E.H. Sims, W. Mabee, J.N. Saddler, M. Taylor, An overview of second generation biofuel technologies, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 1570–1580.
- [59] A. Ajanović, Biofuels versus food production: Does biofuels production increase food prices?, *Energy* **36** (2011) 2070–2076.
- [60] IEA-2010 Sustainable Production of Second-Generation Biofuels; http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/second_generation_biofuels
- [61] Greenergy perspectives-2010-Second Generation Biofuels, updated June 2010, http://www.greenergy.com/Environment/perspectives/02-second_generation.pdf
- [62] M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, Waste Cooking Oil – An Ecological Source for biodiesel: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 2901–2913.
- [63] D.J. Tiffany, The growth of alternative fuels: Minnesota and U.S. perspectives, Submitted for a joint conference of University of Minnesota, University of Padova, University of Bologna, 2002, www.ddgs.umn.edu/prod/groups/cfans/@pub/@cfans/@ansci/documents/asset/cfans_asset_413801.pdf
- [64] C.S. Ki Lin, L.A. Pfaltzgraff, L. Herrero-Davila, E.B. Mubofu, S. Abderrahim, J.H. Clark, A.A. Koutinas, N. Kopsahelis, K. Stamatielatu, F. Dickson, S. Thankappan, Z. Mohamed, R. Brocklesby, R. Luque, Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels, *Current situation and global perspective*, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 426–464.
- [65] M. Tešić, F. Kiss, V. Janković, Mogućnost proizvodnje i korišćenja biodizela u AP Vojvodini, Novi Sad, Vojvođanska akademija nauka i umetnosti, 2008.
- [66] M.T. Mata, A.A. Martins, N.S. Caetano, Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renew. Sust. Energy Rev.* **14** (2010) 217–232.
- [67] M. Daroch, S. Geng, G. Wang, Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks, *Appl. Energ.* **102** (2013) 1371–1381.
- [68] A. Demirbas, Energy priorities and new energy strategies. *Energy Educ. Sci. Technol.* **16** (2006) 53–109.
- [69] Z. Predojević, B. Škrbić, N. Đurišić-Mladenović, Effects of ethanol and MTBE additives on properties at blends with base gasoline, *Fresen. Environ. Bull.* **20** (2011) 1401–1405.
- [70] SRPS EN 14214:2012 - Tečni naftni proizvodi – Metilestri masnih kiselina (MEMK) za korišćenje za dizel-motore i zagrevanje – Zahtevi i metode ispitivanja.
- [71] SRPS EN 590:2014 – Goriva za motorna vozila – Dizel-gorivo – Zahtevi i metode ispitivanja.
- [72] Bio fuels production worldwide <http://en.globeometer.com/energy-bioethanol-world.php>
- [73] Renewable Fuel Association, <http://ethanolrfa.org/pages/World-Fuel-Ethanol-Production>
- [74] Statistics-The EU biodiesel industry. European Biodiesel Board. www.ebb-eu.org/stats.php
- [75] G. Knothe, A technical evaluation of biodiesel from vegetable oils vs. algae. Will algae-derived biodiesel perform?, *Green. Chem.* **13** (2011) 3048–3065.

- [76] B.R. Moser, Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel–petroleum diesel blends, *Fuel* **115** (2014) 500.
- [77] G. Martinez, N. Sanchez, J.M. Encinar, and J.F. Gonzalez. Biomass Bioenerg. (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.034>
- [78] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, Comparison between different types of renewable diesel, *Renew. Sust. Energy Rev.* **21** (2013) 110–116.
- [79] S. Bezergianni, L.P. Chryssikou, Oxidative stability of waste cooking oil and white diesel upon storage at room temperature, *Bioresour. Technol.* **126** (2012) 341–344.
- [80] European Biofuels Technology Platform, Biomass to Liquids (BtL), <http://www.biofuelstp.eu/btl.html>
- [81] Biofuels production via HTU and *via* pyrolysis, Report 2GAVE-05.07, SenterNovem, Utrecht, The Netherlands, 2005.

SUMMARY

CONVENTIONAL AND ADVANCED LIQUID BIOFUELS

Nataša Đurišić-Mladenović, Zlatica Predojević, Biljana Škrbić

University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

(Review paper)

Energy security and independence, increase and fluctuation of the oil price, fossil fuel resources depletion and global climate change are some of the greatest challenges facing societies today and in incoming decades. Sustainable economic and industrial growth of every country and the world in general requires safe and renewable resources of energy. It has been expected that re-arrangement of economies towards biofuels would mitigate at least partially problems arising from fossil fuel consumption and create more sustainable development. Of the renewable energy sources, bioenergy draws major and particular development endeavors, primarily due to the extensive availability of biomass, already-existence of biomass production technologies and infrastructure, and biomass being the sole feedstock for liquid fuels. The evolution of biofuels is classified into four generations (from 1st to 4th) in accordance to the feedstock origin; if the technologies of feedstock processing are taken into account, then there are two classes of biofuels – conventional and advanced. The conventional biofuels, also known as the 1st generation biofuels, are those produced currently in large quantities using well-known, commercially-practiced technologies. The major feedstocks for these biofuels are cereals or oleaginous plants, used also in the food or feed production. Thus, viability of the 1st generation biofuels is questionable due to the conflict with food supply and high feedstocks' cost. This limitation favoured the search for non-edible biomass for the production of the advanced biofuels. In a general and comparative way, this paper discusses various definitions of biomass, classification of biofuels, and gives brief overview of the biomass conversion routes to liquid biofuels depending on the main constituents of the biomass. Liquid biofuels covered by this paper are those compatible with existing infrastructure for gasoline and diesel and ready to be used in mixture with them as „drop-in“ fuels: bio-ethanol, cellulosic ethanol, biodiesel, renewable diesel and BtL diesel; their major advantages and drawbacks are compared.

Keywords: Biomass • Conversion • Bio-ethanol • Biodiesel • Cellulosic ethanol • Synthetic diesel • Green diesel