



**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
NOVI SAD**



**MOGUĆNOSTI RAZVOJA PROIZVODNJE I PRIMENE
BIOETANOLA U AUTONOMNOJ POKRAJINI VOJVODINI**

- STUDIJA -

Novi Sad, 2008. godine

**Izrada Studije je finansirana od strane
Pokrajinskog sekretarijata za energetiku i mineralne sirovine AP
Vojvodine**

Autori Studije:

Prof. dr Zoltan Zavargo

Prof. dr Stevan Popov

Prof. dr Siniša Dodić

Prof. dr Radojka Razmovski

Prof. dr Rajko Tomanović

Doc. dr Jelena Dodić

Mr Aleksandar Jokić

SADRŽAJ

UVOD	1
1. POTREBE ZA TEČNIM GORIVIMA I BIOETANOLOM	3
1.1. Potrebe za tečnim gorivima u svetu	4
1.2. Potrebe za tečnim gorivima u Srbiji	8
1.3. Stanje proizvodnje bioetanola u svetu	11
2. EKOLOŠKI ZNAČAJ PRIMENE BIOETANOLA	15
2.1. Emisija štetnih gasova sagorevanjem	15
2.2. Uticaj bioetnola na emisiju štetnih gasova	17
2.3. Bilans energije i GHG emisije za bioetanol.....	19
3. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIOETANOLA	31
3.1. Karakteristike sirovina za proizvodnju bioetanola	31
3.2. Šećerne sirovine	34
3.3. Skrobne sirovine	35
3.4. Lignocelulozne sirovine	37
3.5. Nusproizvodi raznih tehnologija	38
4. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIOETANOLA	44
4.1. Osnovne faze proizvodnje etanola	45
4.2. Priprema skrobnih sirovina za alkoholnu fermentaciju.....	45
4.3. Priprema lignoceluloznih supstrata za alkoholnu fermentaciju	50
4.4. Fermentacija.....	53
4.5. Dobijanje anhidrovanog etanola	65
4.6. Proizvodnja bio-ETBE	74
5. SPOREDNI PROIZVODI PRI PROIZVODNJI BIOETANOLA	81
6. KARAKTERISTIKE BIOETANOLA KAO GORIVA.....	98
6.1. Karakteristike čistog etanola	98
6.2. Smeša etanola i goriva	102
7. PREGLED POSTOJEĆIH KAPACITETA I MOGUĆNOSTI ZA	
PROIZVODNJU BIOETANOLA	105
7.1 Postojeći kapaciteti.....	105
7.2 Iskorišćenost postojećih kapaciteta.....	106
7.3 Procena potreba za proizvodnjom bioetanola.....	107
7.4 Procena mogućnosti za proizvodnjom bioetanola u AP Vojvodini.....	109
8. EKONOMSKI FAKTORI PROIZVODNJE BIOETANOLA	113
8.1. Ekonomska isplativost bioetanola.....	113
8.2. Konkurentnost bioetanola	115
9. PRAVNI OKVIR PROIZVODNJE I PRIMENE BIOETANOLA.....	120
10. ULOGA DRŽAVNOG I PRIVATNOG SEKTORA U REALIZACIJI	
PROJEKTA BIOETANOL	121
11. ZAKLJUČCI I PREDLOZI	122
12. CONCLUSIONS AND PROPOSALS	130

UVOD

Tokom poslednjih 30 godina proizvodnja bioetanola u svetu je porasla za oko šest puta, a razlog toga je u činjenici da se bioetanol sve više koristi kao zamena dela benzina za pogon motornih vozila.

Proizvodnja etanola u svetu u 2005. godini je oko 60 miliona m³ godišnje uz dalji porast i sa verovatnoćom da će vreme udvostručavanja proizvodnje bioetanola biti samo 5 godina. Na to ukazuju velike investicije u razvijenijim zemljama sveta sa kapacitetima pojedinih pogona i do 500 m³/dan. Od navedene svetske proizvodnje, najveći deo, preko 60% čini bioetanol proizveden iz biomase fermentacijom, samo 30–35% etanola se proizvodi hemijskim putem iz nafte. Pre 20 godina učešće etanola (bioetanol) dobijenog fermentacijom iznosilo je samo oko 5%, očigledno je došlo do snažne ekspanzije proizvodnje bioetanola.

Porast industrijske proizvodnje i demografska ekspanzija dovele su do iscrpljivanja prirodnih resursa energije, a doprineli su dramatičnom zagađivanju okoline. Sagorevanjem nafte i uglja nastaje niz štetnih produkata kao što su ugljenmonoksid, sumpordioksid i oksidi azota. Ova jedinjenja uzrokuju kisele kiše i uništavaju biljni svet. Benzin iz nafte sagorevanjem, pored navedenih štetnih izduvnih gasova, produkuje i olovna jedinjenja zbog čega je u toku potpuna zabrana primene olova kao antidetonatora. Istraživanja sa ciljem pronalaska novih antidetonatora dovela su do proizvodnje ETBE–etiltercijalnibutiletra.

Prednosti dodatka bioetanola u benzin su, pored povećanja oktanskog broja benzina, smanjenje zagađenosti atmosfere. Obzirom da bioetanol u molekulu sadrži kiseonik, omogućava se potpunije sagorevanje komponenata benzina, redukuju količine ugljenmonoksida, toksičnih supstanci kao što su benzeni, smanjuje nivo ugljovodonika koji ne sagorevaju. Danas se u SAD i Kanadi dodaje 10% bioetanola u benzin, a najveće firme za proizvodnju automobila istražuju mogućnosti da proizvode automobile koji će moći koristiti gorivo koje će sadržati i do 85% bioetanola. Dodatkom bioetanola dobijenog iz obnovljivih sirovina može se smanjiti uvoz nafte, smanjiti zagađenost vazduha. Povećanjem proizvodnje bioetanola omogućuje se proizvodnja ETBE što dalje sprečava zagađivanje životne sredine. Smanjenjem uvoza nafte povećavaju se prihodi u zemlji, povećava se zaposlenost, stimuliše se seoska ekonomija, proizvodnja deficitarnih proteinskih hraniva i razvoj stočarstva.

U Evropskoj Uniji proizvodnja bioetanola se posebno podstiče donošenjem direktive o korišćenju biogoriva – Direktiva 2003/30/EC kojom se obavezuju zemlje članice da proizvedu ili obezbede na tržištu minimalne količine biogoriva kojim bi se zadovoljili ciljevi da se do kraja 2005. godine obezbedi zamena od 2% fosilnih goriva, a do kraja 2010. od 5,75%, mereno u odnosu na sadržaj energije. Ova direktiva je u skladu sa Kjoto sporazumom potpisanim 1997. godine sa ciljem da se smanji emisija gasova koji doprinose efektu staklene bašte (od 6 gasova koji utiču na efekat staklene bašte najveća pažnja se posvećuje CO₂). Prema Kjoto protokolu potrebno je u periodu od 2008 – 2012. g. smanjiti emisiju CO₂ za 5,2% u odnosu na stanje iz 1990 godine.

Proizvodnja bioetanola i njegovo korišćenje za gorivo, odnosno kao energent, je podstaknuto i EU direktivom broj 2001/77 kojom se promovira korišćenje obnovljivih izvora energije, sa ciljem da se do 2010. godine ostvari učešće obnovljivih izvora energije u ukupnom energetske bilansu od 12%.

Da bi proizvodnja bioetanola biotehnoškim putem bila ekonomična, potrebno je koristiti sirovinu koja je dovoljno jeftina, koja daje zadovoljavajući prinos bioetanola u što jednostavnijem procesu. Danas se u Vojvodini bioetanol proizvodi iz melase, ali pošto nje nema dovoljno za sve potencijalne potrebe, potrebno je razmotriti mogućnosti za masovnu proizvodnju bioetanola i iz drugih sirovina. Među njima najznačajnije su sirovine bogate ugljenim hidratima (krompir, topinambur, sirak, žitarice, itd.). Znatni viškovi žitarica u mnogim zemljama u svetu, posebno SAD i u EU, doveli su do poremećaja na svetskom tržištu i do pada cena, pa da ne bi smanjili proizvodnju u ovim zemljama su žitarice usmerene ka proizvodnji sve traženijeg bioetanola i nusproizvoda koji pri tome nastaju, kao što je na primer gluten iz žitarica. Masovnom usmeravanju žitarica u proizvodnju bioetanola u svetu značajno je doprineo razvoj tehnologije bioetanola.

Savremene tehnologije omogućavaju da se žitarice kompleksno i do kraja iskoriste tako da se, pored visokih prinosa bioetanola, proizvode i hraniva koja su po vrednosti identična vrednosti sirovine ili čak i skuplja (na primer gluten), generiše se energija koja se koristi u pogonu, a dobija se i biološko đubrivo visoke vrednosti. Praktično, savremeni pogoni za kompleksno korišćenje žitarica funkcionišu u potpuno zatvorenom proizvodnom ciklusu bez otpada, čime je postignuta maksimalna ekonomičnost, a visoka racionalizacija u energetske inputu omogućila je i konkurentnu cenu bioetanola u odnosu na benzin kao gorivo i naftu kao hemijsku sirovinu.

Na kraju treba navesti da je lignocelulozna biomasa vrlo perspektivna sirovinaska baza za proizvodnju bioetanola. Ova vrsta sirovine je danas vrlo malo zastupljena u industrijskim razmerama, jer su na današnjem nivou razvoja tehnologije konverzije lignoceluloze do fermentabilnih šećera niske i procesi su ekonomski nepovoljni. Međutim zbog niske cene i velike dostupnosti ove sirovine se danas intenzivno proučavaju za razvoj procesa proizvodnje bioetanola pa se može u skoroj budućnosti očekivati uvođenje ove sirovine u proizvodnju bioetanola. Ovo bi omogućilo da se bioetanol može proizvoditi u velikim količinama u zemljama koje imaju razvijen agrar sa velikim količinama otpadne biomase, među koje spada i naša zemlja.

U Vojvodini se trenutno ne proizvodi i ne koristi bioetanol kao gorivo ili dodatak motornom gorivu. Naime, u Vojvodini se trenutno proizvodi manje bioetanola od njenih potreba za korišćenje u prehrambenoj (proizvodnja pića), farmaceutske i hemijske industriji, pa se tako značajne količine bioetanola uvoze. Zbog toga je, u ovoj Studiji, pored ekološkog značaja korišćenja bioetanola za gorivo, posebna pažnja posvećena analizi potreba Vojvodine za proizvodnjom bioetanola za gorivo, uzimajući u obzir savremene trendove u EU i svetu. S tim u vezi, dat je pregled postojećih kapaciteta i njihove iskorišćenosti i upoređen je sa kapacitetom potrebnim za proizvodnju bioetanola za gorivo u Vojvodini. Posebna pažnja je posvećena analizi sirovinske baze za proizvodnju bioetanola, kao i razmatranju biotehnoških aspekata ove proizvodnje, sa posebnim osvrtom na savremena biotehnoška dostignuća i savremene pravce razvoja ove proizvodnje. Značajno mesto je dato analizi mogućnosti valorizacije sporednih proizvoda u proizvodnji bioetanola za korišćenje za stočnu hranu, jer se tako može ostvariti znatno bolja isplativost postupka, a ujedno podsticati i razvoj stočnog fonda.

1. POTREBE ZA TEČNIM GORIVOM I BIOETANOLOM

Rastući trend potrošnje i potrebe energije je posledica demografske ekspanzije i civilizacijskog i privrednog razvoja čovečanstva. S druge strane, evidentna činjenica da su klasični fosilni energenti iscrpljivi i da njihovo korišćenje prouzrokuje značajne negativne ekološke posledice koje se ogledaju pre svega u povećanoj emisiji ugljendioksida i u poznatom efektu staklene bašte, svetsku zajednicu je navelo da preduzme određene odlučne korake radi donošenja planova održivog razvoja koji uključuju povećanje energetske efikasnosti korišćenja energetskih resursa, pronalaženja alternativnih, obnovljivih i ekološki bezbednijih izvora energije. Među alternativnim energetskim resursima značajno mesto danas zauzimaju biogoriva, među kojima bioetanol ima posebno mesto kao obnovljivo i ekološki pogodno biogorivo posebno namenjeno supstituciji motornom benzinu.

Korišćenje etanola kao goriva je vezano za početak razvoja automobilske industrije, mada su ga kasnije potisnula jeftina goriva na bazi nafte koja su imala dominaciju sve do pojave naftne krize. Zbog pojave naftne krize su krajem sedamdestih godina prošlog veka Brazil, a zatim i SAD doneli nacionalne programe proizvodnje etanola kao goriva. U skladu sa tim, u SAD se uvodi korišćenje smeša sa dodatim manjim procentom etanola gorivu, dok Brazilski program (*ProAlcool*) promoviše korišćenje smeša sa većom količinom etanola.

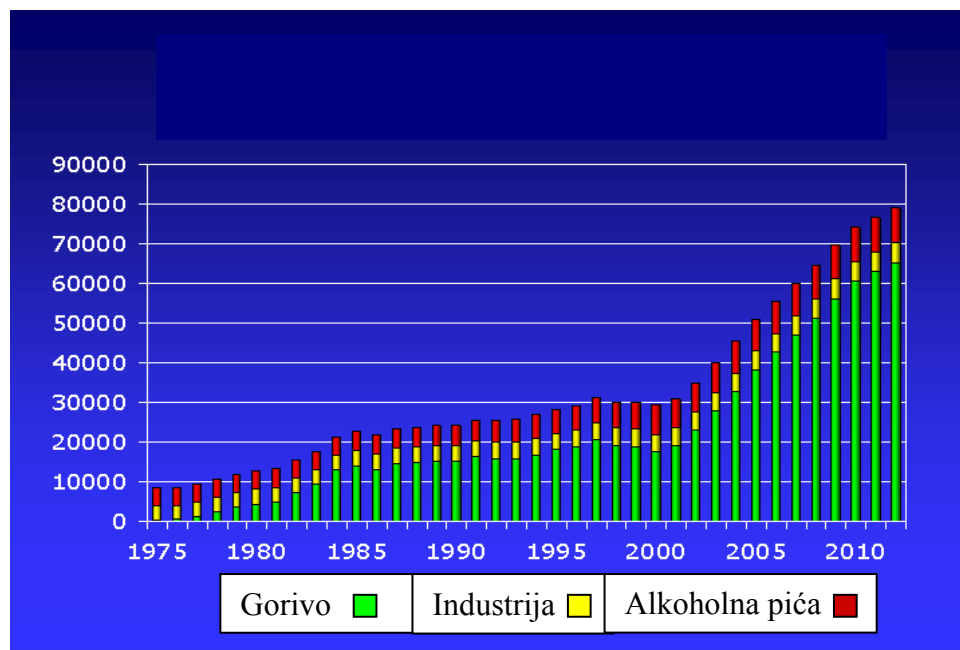
Svetska proizvodnja bioetanola je u 2004. g. iznosila preko 40 GL (1). Glavni proizvođači bioetanola su Brazil i SAD, koji zajedno proizvode oko 80% od ukupne svetske proizvodnje (2).

Osnovna primena etanola se može svrstati u tri oblasti:

- 1) u industriji kao sirovina ili rastvarač;
- 2) za proizvodnju alkoholnih pića i
- 3) kao gorivo.

Najstariju tradiciju ima proizvodnja etanola za alkoholna pića, a najveća po kapacitetu u svetu je proizvodnja etanola kao goriva. Svetska proizvodnja etanola je prikazana na slici 1.1. (1) sa koje se može proceniti da svetska proizvodnja etanola za gorivo, poslednjih godina, predstavljala oko 70% od ukupne. Predviđa se da će do kraja ove dekade ova količina porasti do preko 80% (slika 1.1.).

Razlozi za svetski trend povećanja korišćenja goriva na bazi etanola su, između ostalog, to što etanol ima pozitivan neto energetski balans, što znači da je energija koja je sadržana u toni etanola veća od energije potrebne da se ona proizvede (1). Dalji razlozi su velika raspoloživost biomase kao sirovine za proizvodnju etanola, manji negativni efekti na zaštitu životne sredine od efekata koje imaju naftna goriva ili iz nafte izvedeni dodaci gorivima, smanjenje zavisnosti od naftnih derivata itd.



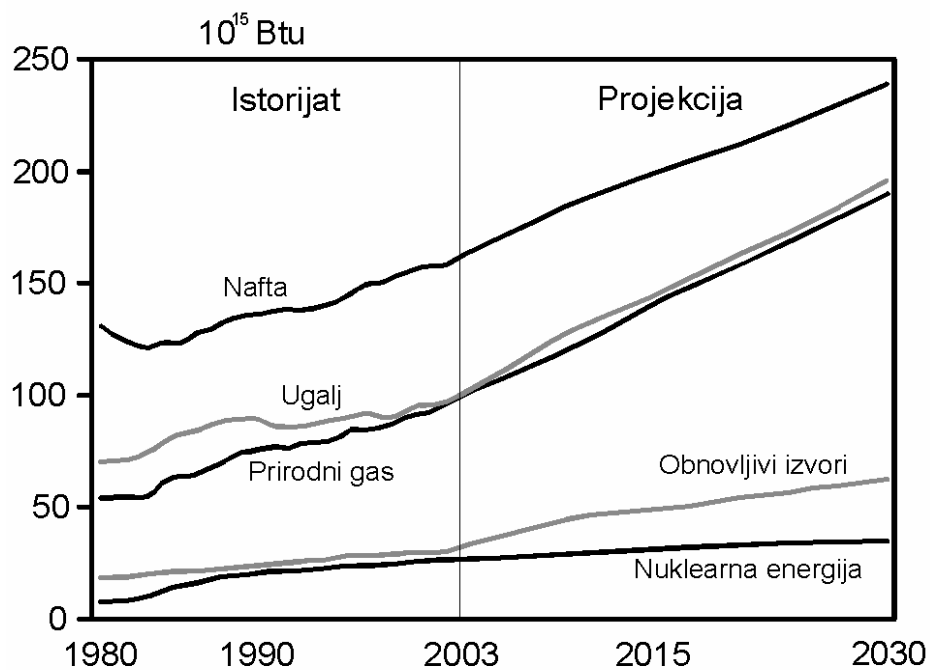
Slika 1.1. Obim svetske proizvodnje etanola za različite namene u milionima litara (1)

1.1 POTREBE ZA TEČNIM GORIVOM U SVETU

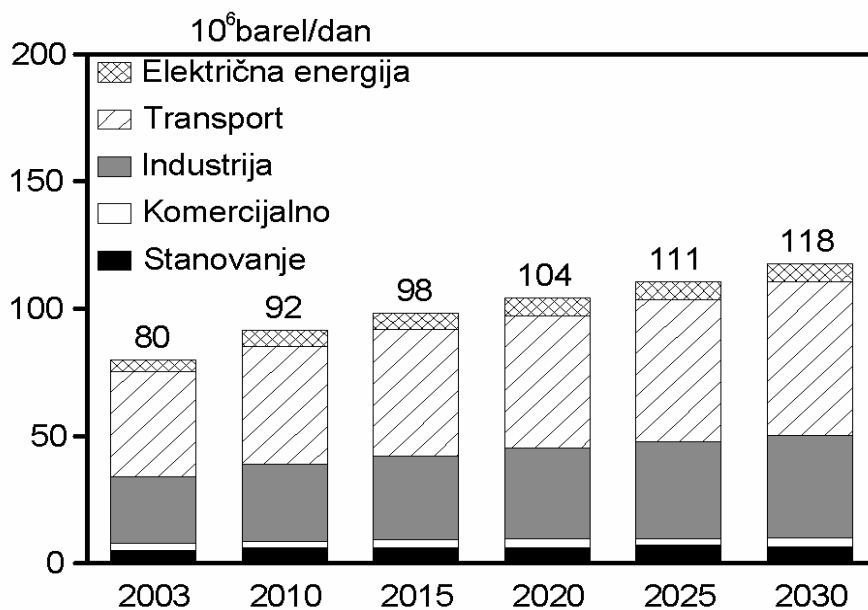
Jedno od ključnih pitanja današnjice se odnosi na potrošnju i primenu energije kako sa ekonomskog tako i sa ekološkog aspekta. Imperativ privrednog rasta, kao jedan od pokretačkih faktora današnje ekonomije, uslovljava neprekidni rast potrošnje energije u njenim različitim oblicima.

Podaci o raspodeli potrošnje energije po tipu energenta, prikazani na slici 1.2 (4), jasno ukazuju da će i u periodu do 2030. godine najznačajniji pojedinačni izvor energije biti sirova nafta, uz značajan porast potrošnje energije iz obnovljivih izvora. Zanimljivo je uočiti da će proizvodnja nuklearne energije praktično stagnirati, ali je potrebno imati u vidu i činjenicu da je značajni i donekle neočekivani porast cena sirove nafte u poslednje vreme, faktor koji može uticati na nešto drugačiju energetska sliku budućnosti sveta.

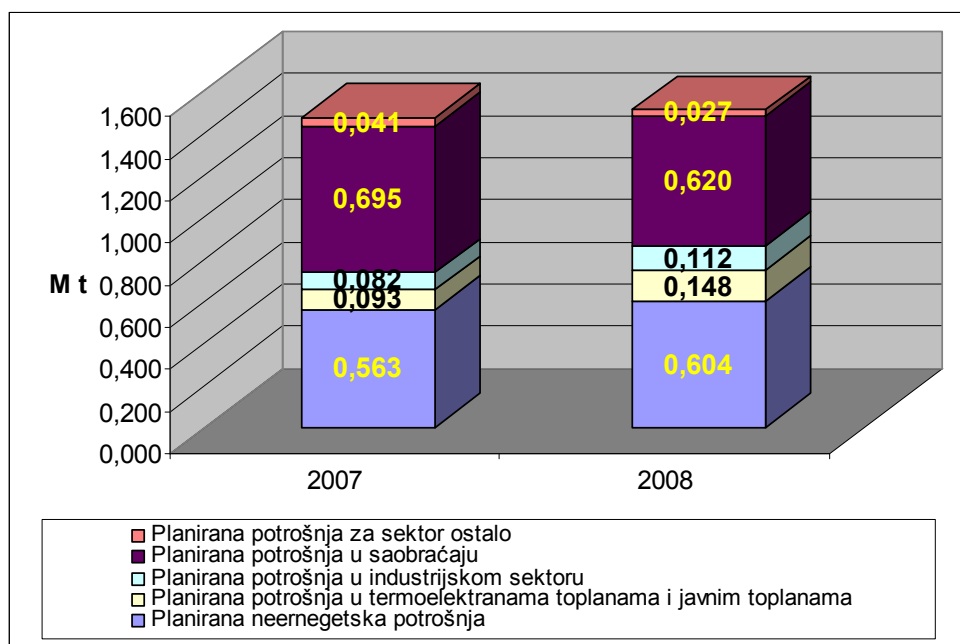
Predviđanja svetske potrošnje sirove nafte po sektorima u periodu do 2030. godine, prikazana na slici 1.3. (4), dok je potrošnja (procenjena u 2007. i planirana za 2008. godinu) sirove nafte po sektorima u Vojvodini prikazana na slici 1.4. (5). Planirana finalna energetska potrošnja naftnih derivata u Vojvodini za 2008. godinu u ukupnom iznosu po sektorima je za oko 2,4% veća nego u 2007. godini (5). S obzirom na činjenicu da najveći deo potrošnje, kako u svetu tako i u Vojvodini otpada na sektor transporta, kao i uz pretpostavku da će motori sa unutrašnjim sagorevanjem i nadalje predstavljati osnovni vid transportnih sredstava, scenario visokih cena sirove nafte dopušta značajnije povećanje udela energije iz obnovljivih izvora, a naročito biogoriva.



Slika 1.2. Svetska potrošnja energije po tipu energenta za period 1980. – 2030. (4)



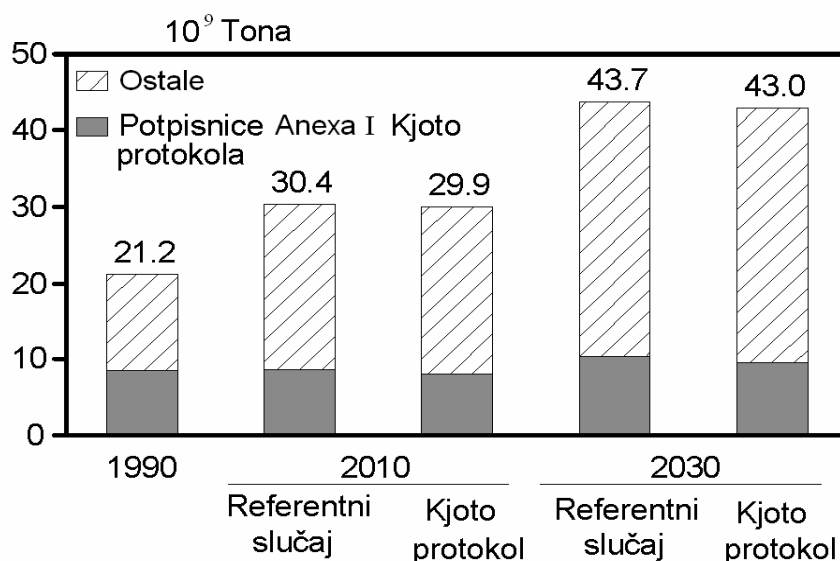
Slika 1.3. Svetska potrošnja sirove nafte po sektorima u periodu 2003. – 2030. (4)



Slika 1.4. Potrošnja sirove nafte po sektorima u Vojvodini: Procenjena u 2007. i planirana za 2008. godinu (5)

Veoma značajan podsticajni faktor koji doprinosi stalnom povećanju upotrebe biogoriva je i takozvani efekat gasova staklene bašte. Naime, sagorevanjem fosilnih goriva se u atmosferu ispuštaju značajne količine ugljendioksida koje uzrokuju efekat staklene bašte. Iako se sagorevanjem biogoriva takođe oslobađa ugljendioksid kao proizvod sagorevanja, tokom proizvodnje biogoriva se troše velike količine ugljendioksida u fazi rasta vegetacije pa se biogoriva uglavnom smatraju neutralnim sa aspekta emisije gasova staklene bašte. Podaci o emisiji ugljendioksida iz 1990. godine, kao i predviđanja emisije za godine 2010. i 2030. su prikazani na slici 1.5. (4) Može se uočiti da se predviđa značajan porast emisije ugljendioksida u ovom periodu i da će se to povećanje uglavnom generisati u zemljama u razvoju zbog očekivanog značajnog porasta bruto nacionalnog proizvoda. Potrebno je imati u vidu da i Sjedinjene Američke Države nisu potpisale *Aneks I* Kjoto protokola, tako da i najveća privreda sveta nije ograničila buduću emisiju gasova staklene bašte. Zemlje potpisnice *Aneksa I* će, kao što se vidi sa grafikona, značajno redukovati svoje emisije ugljendioksida. U Evropskoj Uniji se oko 30% ukupno potrošene energije troši u sektoru transporta, pri čemu je Unija veliki uvoznik sirove nafte. Takođe se procenjuje da će 90% porasta emisije ugljendioksida u Evropskoj Uniji tokom perioda od 1990. do 2010. godine poticati od sektora transporta.

Na osnovu napred rečenog mogu se sumirati osnovni razlozi koji će uticati na povećanu proizvodnju i potrošnju biogoriva. To su: neprekidni porast potrošnje energije do 2030. godine, veliki porast potrošnje energije u sektoru transporta, visok porast cena sirove nafte kao i politička nestabilnost u regionima koji su veliki proizvođači sirove nafte, dominantna primena motora sa unutrašnjim sagorevanjem i u budućnosti, i kompatibilnost biogoriva sa distributivnom mrežom motornih goriva. Ekološki aspekt, koji takođe ide u korist proizvodnje i potrošnje biogoriva postaje takođe izuzetno dominantan, a ukoliko se do sada preduzetim merama ne ostvari procenjeno smanjenje efekta staklene bašte predviđeno Kjoto sporazumom, može se očekivati da ovaj aspekt bude i jedan od vodećih u budućnosti.



Slika 1.5. Svetska emisija ugljendioksida za dva slučaja; referentni slučaj i slučaj Kjoto protokola (4)

Važno je naglasiti da je predviđen porast proizvodnje biogoriva rezultat ne samo analize bilansa tečnih goriva u svetu već i svesti o neophodnosti poštovanja koncepta održivog razvoja koji podjednako poštuje i ekonomske i ekološke elemente. Uključivanje obnovljivih izvora energije je prioritet u razvoju koncepta održivog razvoja u celom svetu.

Osnovni obnovljivi izvori energije koji postaju sve više zastupljeni u proizvodnji energije su:

1. energija na bazi biomase;
2. energija na bazi vetra;
3. solarna energija;
4. energija na bazi hidro resursa i
5. geotermalna energija.

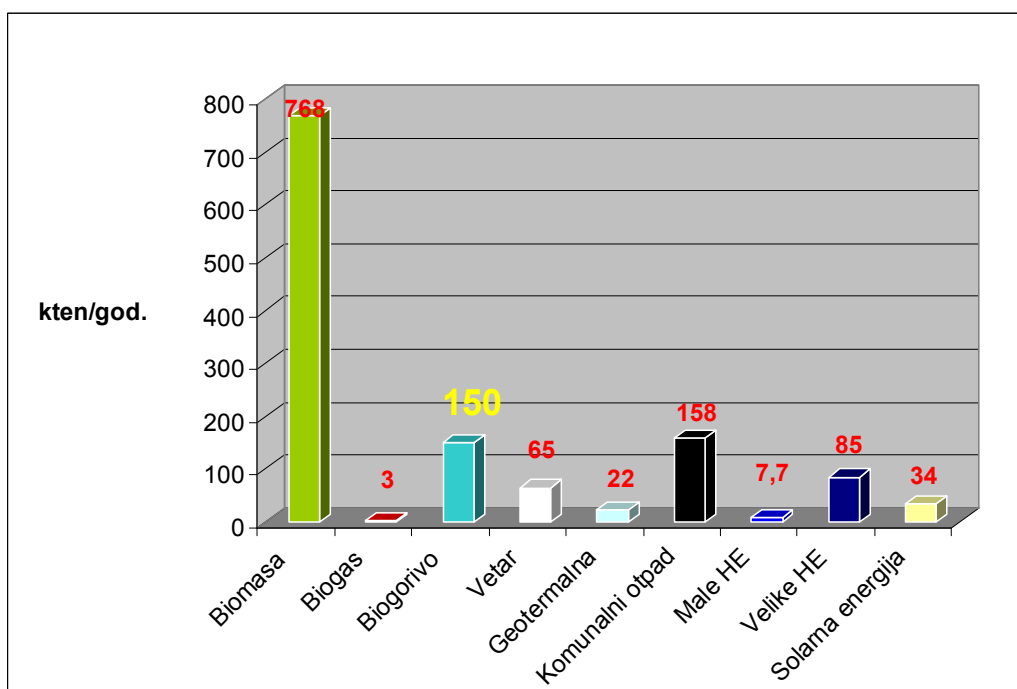
S tim u vezi Evropska Unija je postavila jasne prioritete da do 2010. godine ostvari učešće obnovljivih izvora energije u ukupnom energetsom bilansu od 12% (EU direktiva broj 2001/77). U ovaj bilans posredno ulaze i biogoriva koja se uglavnom proizvode na obnovljivoj biomasi.

Potpisnik Ugovora o osnivanju Energetske Zajednice Jugoistočne Evrope i EU je i Republika Srbija, čijom ratifikacijom je prihvatila obavezu primene direktiva vezanih za veće korišćenje obnovljivih izvora energije (2001/77/EC i 2003/30/EC).

Učešće obnovljivih izvora energije u ukupnoj energetskej potrošnji AP Vojvodine u sadašnjem momentu iznosi manje od 1%. Kombinovanjem metoda uvođenja novih i obnovljivih izvora, sistematskom primenom mera povećanja energetske efikasnosti kao i učešćem novih tehnologija, procenat učešća nekonvencionalnih energetskej izvora u ukupnoj energetskej potrošnji u AP Vojvodini, može se podići za 20% (5).

Vezano za proizvodnju biogoriva, odnosno bioetanola, ovde je važno naglasiti da Vojvodina poseduje neophodan preduslov, a to je raspoloživost obnovljivim sirovinama, odnosno biomasom.

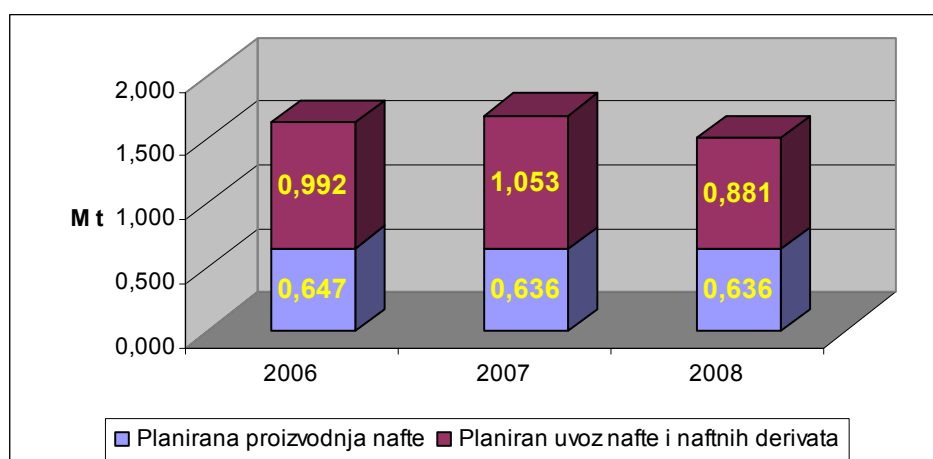
Ukupan energetski potencijal svih obnovljivih izvora energije u Vojvodini prikazan je na slici 1.6. i iznosi oko 1300 kten/god. (ten – tona ekvivalentne nafte, 1 ten = 41,868 GJ = 11,63 MWh), pri čemu obnovljiva poljoprivredna i šumska biomasa u ukupnom bilansu predstavljaju oko 60%, a biogoriva oko 12% (5).



Slika 1.6. Potencijal obnovljivih izvora energije u Vojvodini

1.2 POTREBE ZA TEČNIM GORIVOM U SRBIJI

Po pitanju energenata, Vojvodina je zavisna od uvoza, posebno kada su u pitanju tečna goriva. Na slici 1.7. prikazan je odnos proizvodnje i uvoza nafte i naftnih derivata u Vojvodini, realizovan 2006., procenjen za 2007. i planiran u 2008. godini (5).



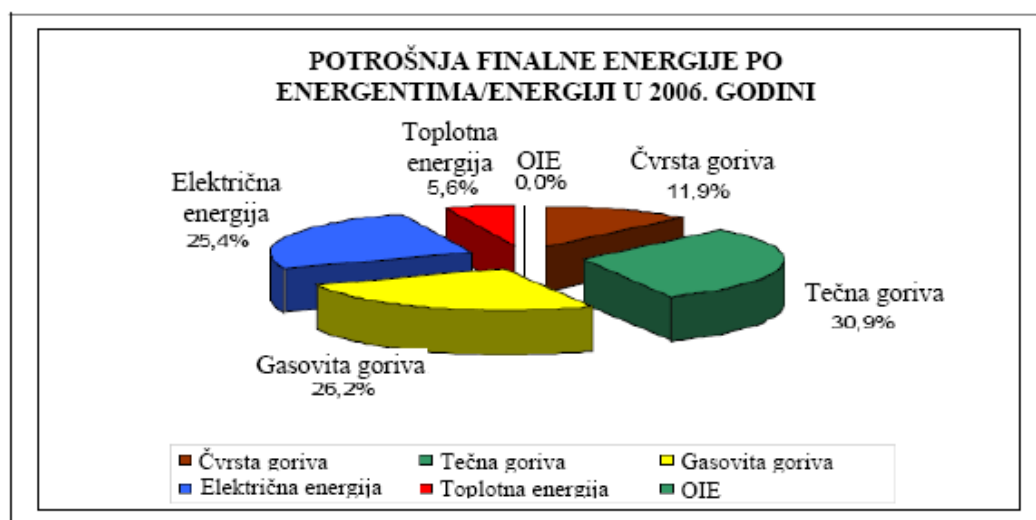
Slika 2.7. Odnos proizvodnje i uvoza nafte i naftnih derivata u Vojvodini

Sa slike se vidi da planirana proizvodnja sirove nafte u Vojvodini za 2008. godinu iznosi 0,636 miliona tona (Mt), što je neznatno manje u odnosu na proizvodnju u 2006. godini (0,647 Mt). Uvoz nafte i naftnih derivata za potrebe Vojvodine, prema planu za

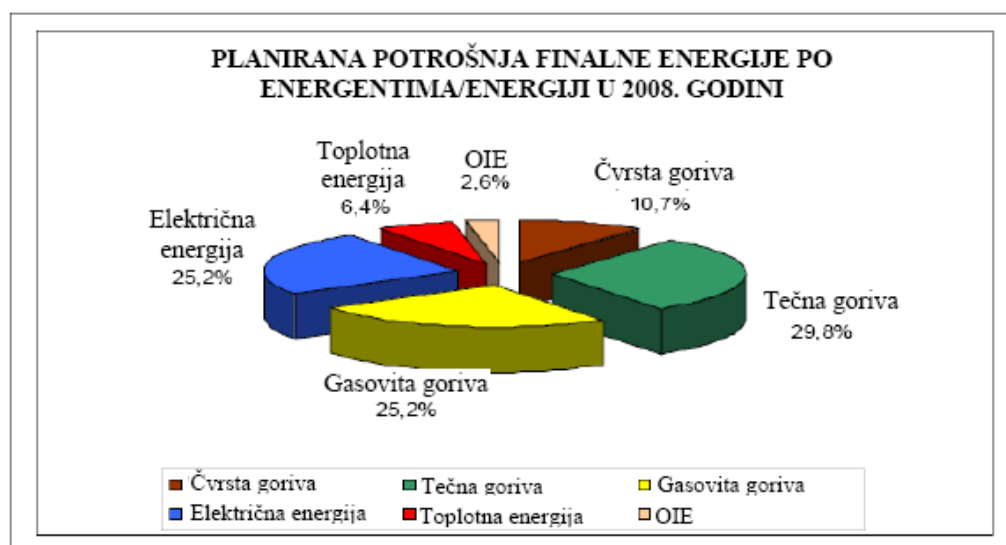
2008. godini iznosi 0,881 Mt, što je znatno manje u odnosu na 2006. i 2007. godinu. Ukupno obezbeđena količina domaće i uvozne sirove nafte i uvoznih naftnih derivata u 2008. godini iznosi 1, 562 Mt, što je za 2,4% manje u odnosu na 2007. godinu.

Od ukupne količine naftnih derivata, dobijene preradom u vojvođanskim rafinerijama, u Vojvodini se utroši oko 43%. Planirana potrošnja naftnih derivata za 2008.godinu za Vojvodinu iznosi 1,511 Mt ili za 3,1% više nego u 2007. godini (5).

Na osnovu gorenavedenih činjenica, razumljivo je da se potrošnja finalne energije po energentima u Vojvodini u 2006. godini (slika 1.8.) razlikuje od planirane za 2008. godinu (slika 1.9.) za 2,6% u korist obnovljivih izvora energije (OIE) (5). Sa slike 1.8. se vidi da potrošnje OIE u 2006. godini uopšte nije ni bilo.



Slika 1.8. Potrošnja finalne energije po energentima u 2006. godini (5)



Slika 1.9. Planirana potrošnja finalne enrgije po energentima u 2008. godini (5)

Realno je očekivati da će se proizvodnja nafte u dužem periodu održati na sadašnjem nivou. Najveći deo domaće nafte potiče iz geoloških rezervi nafte i gasa u Vojvodini, na koje otpada oko 90% ukupnih rezervi. Potrebe za sirovom naftom su znatno veće od količina iz domaćih resursa, a za očekivati je da će se u narednom periodu sve više uvećavati razlika između proizvedenih i potrebnih količina nafte u zemlji. Ovaj problem rešava se uvozom nafte, a u izvesnoj meri i eksploatacijom nafte iz izvora u inostranstvu. Za razliku od eksploatacije na domaćim nalazištima čiji nivo stagnira, eksploatacija nafte u inostranstvu raste iz godine u godinu i sve više dopunjuje domaću proizvodnju. U tabeli 1.1. prikazane su bilansne količine nafte u Srbiji iskazane u milionima tona, u delu proizvodnje u zemlji i inostranstvu, uvoza i potrošnje u proteklom periodu i planirano do 2020. godine (6).

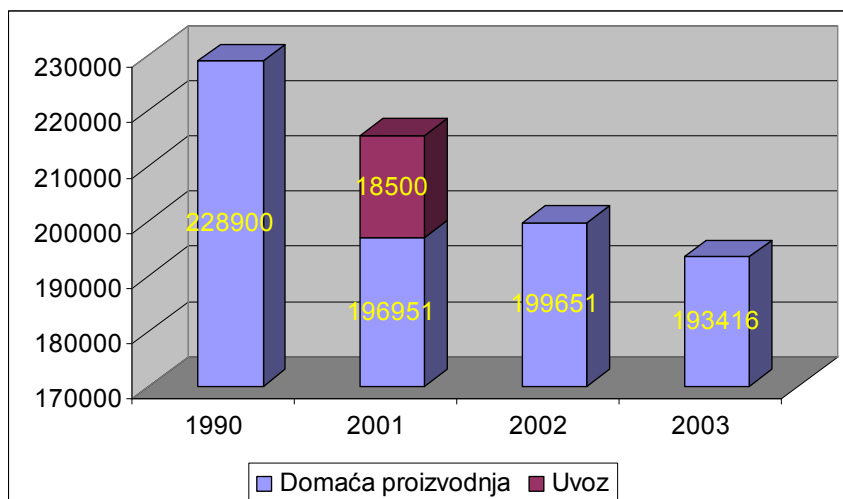
Tabela 1.1. Bilans nafte u milionima tona u Srbiji od 2000. i plan do 2020. godine (6)

Godina	2000	2005	2010	2015	2020
Proizvodnja nafte	1,4	1,7	2,8	3,1	2,8
-U zemlji	1,1	1,1	1,7	1,8	1,5
-U inostranstvu	0,3	0,6	1,1	1,3	1,3
Uvoz nafte	3,1	3,6	3,1	3,6	4,7
Ukupna potrošnja	4,5	5,3	6,0	6,6	7,5

Projekcija potreba za određenim tečnim gorivima u Srbiji do 2010. godine je prikazana u tabeli 1.2. (7). Od posebnog značaja je potreba za motornim benzinom, jer se on može supstituisati bioetanolom, te je na slici 1.10. prikazana potrošnja motornog benzina u Vojvodini za period od 1990. do 2003. godine (5). Iako postoji blagi pad u potrošnji motornog benzina u 2003. godini (slika 1.10.), projekcija za potrebama istog u narednim godinama (tabela 1.2.) ukazuje na evidentan porast, te je iznalaženje alternativnog izvora energije od velikog značaja.

Tabela 1.2. Potrebe za naftnim derivatima u Republici Srbiji u periodu 2005 – 2010 u hiljadama t/god (7)

Derivati	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Tečni naftni gas	86	89	96	99	101	108
Primarni benzin	554	577	576	592	597	611
Motorni benzini	1095	1144	1183	1222	1270	1360
Mlazno gorivo	64	71	78	80	87	89
Dizel gorivo	1498	1614	1691	1762	1852	1922
Loživo ulje	751	692	690	686	630	616
Ostali proizvodi	245	248	256	259	274	276
Ukupno	4.293	4.435	4570	4700	4811	4928



Slika 1.10. Potrošnja motornog benzina u Vojvodini od 1990. do 2003. godine (t/god) (5)

1.3 STANJE PROIZVODNJE BIOETANOLA U SVETU

U 2003. godini u Evropskoj uniji su u cilju promovisanja korišćenja biogoriva i drugih alternativnih goriva za drumski transport usvojene dve direktive (8):

- Direktiva 2003/30/EC kojom se zahteva od zemalja članica da proizvedu ili obezbede na tržištu minimalne količine biogoriva kojim bi se zadovoljili ciljevi da se do kraja 2005. godine obezbedi zamena od 2% fosilnih goriva a do kraja 2010. od 5,75% mereno u odnosu na sadržaj energije. Takođe se zemlje članice obavezuju da od 2004. godine daju godišnje izveštaje o akcijama na tom planu (8)
- Direktiva 2003/96/EC koja omogućuje zemljama članicama EU da primene različite takse na ova goriva u cilju podsticanja razvoja biogoriva. Međutim, postoje minimalne vrednosti taksi na motorne goriva i one od januara 2002. iznose 500 ECU na 1000 litara (9). Minimalne vrednosti taksa se razlikuju u zavisnosti da li se motorno gorivo koristi u industrijske ili komercijalne svrhe, a moguće je i potpuno oslobađanje od taksi za proizvode razvojnih pilot-postrojenja koji deluju u skladu sa zaštitom životne sredine (9). Ovde je korisno dati informaciju da su do 2002. devet zemalja EU (Austrija, Češka, Francuska, Nemačka, Italija, Poljska, Španija, Švedska i UK) kompletno ili delimično biogoriva oslobodile takse (10).

Ciljevi ovih evropskih direktiva su:

1. Da se pomogne oslobađanju EU od zavisnosti od eksternih izvora goriva. Naime momentalno EU uvozi oko 50% energije, što može do 2030. godine dostići 70%. Što se tiče nafte, zavisnost Evrope od uvoza se može do 2020. povećati na 90% (8).
2. Da se ostvare ciljevi Kjoto sporazuma potpisanog 1997. godine i smanji emisija gasova koji doprinose efektu staklene bašte (od 6 gasova koji utiču na efekat staklene bašte najveća pažnja se posvećuje CO₂). Prema Kjoto protokolu potrebno je u periodu od 2008 – 2012. smanjiti emisiju CO₂ za 5,2% u odnosu na stanje iz 1990. godine. Nasuprot ovome, ukoliko se ništa ne bi preduzimalo i ukoliko bi se zadržao postojeći trend emisija CO₂, predviđa se da bi do 2010. g. emisija CO₂ mogla da poraste za 50% (11).

3. Da se ide dalje ka ostvarenju od 20% zamene tradicionalnih goriva u drumskom transportu do 2020. godine.

Biogoriva predstavljaju goriva koja se mogu proizvesti iz obnovljivih sirovina i imaju pozitivne efekte na zaštitu životne sredine, odnosno smanjuju emisiju CO₂. U odnosu na konvencionalna goriva koja su po hemijskom sastavu uglavnom ugljovodonici, biogoriva imaju zastupljeno manje ili više kiseonika pa se još nazivaju i oksigenovana goriva ili oksigenatori. Ova goriva imaju dobre karakteristike u SUS motorima, emituju manja zagađenja od konvencionalnih goriva i mogu povećati oktanski broj goriva ukoliko se dodaju tradicionalnim fosilnim gorivima. Ovo povećanje oktanskog broja je posebno karakteristično za bioetanol. Danas se smatra da najviše šanse za upotrebu kao tečna biogoriva imaju biodizel i bioetanol. Budući da se ova goriva proizvode na bazi biomase tj. poljoprivrednih kultura, odnosno biljaka, ili otpadnih materijala odgovarajućih industrija, predviđa se da će cena sirovine za njihovu proizvodnju, kao i dostupnost određene količine zemljišta za gajenje ovih sirovina, pored specifičnih karakteristika ovih goriva biti ključni opredeljujući faktori prilikom izgradnje proizvodnih postrojenja.

Biogoriva se mogu dodavati u različitim količinama konvencionalnim transportnim gorivima ili ih mogu kompletno zamenjivati. Sto se tiče bioetanola, najčešće se koriste E5, E10 smeše (dodatak 5 odnosno 10% etanola benzinu) ili E85 (85% etanola). Smeše sa nižim zapreminskim udelom bioetanola ili ETBE-a (etiltercijarni butiletar) su kompatibilna sa konvencionalnim motorima dok smeše sa više od 30% etanola zahtevaju modifikacije motora (1,12,). Etanol se lako meša sa benzinom, ali ne i sa dizel gorivom, pa zbog toga ukoliko se želi napraviti *dizehol* smeša sa više od 3% etanola, potrebni su specijalni emulgatori (12).

U bliskoj budućnosti se u svetu i u Evropi predviđa paralelna proizvodnja i biodizela i bioetanola (kao u manjoj meri i drugih biogoriva), pri čemu bi se biodizel koristio kao dodatak ili potpuna zamena za dizel gorivo, a bioetanol kao dodatak motornom benzinu

Svetska proizvodnja bioetanola u svetu iznosila je iznosila 41 GI u 2004. Najveći proizvođači bili su Brazil sa 37% i SAD sa 33% i Azija sa 14%. Proizvodnja bioetanola u EU 2004. godini iznosila je 0,5 miliona tona

U 2007. godina ukupna proizvodnja bioetanola u EU iznosila je oko 1,77 GI. Nakon dve godine rasta od preko 70% u 2007. godini ona predstavlja 13,5%. U Tabeli 1.3. data je proizvodnja u EU od 2004. do 2007. .

Tabela 1.3. Proizvodnja bioetanola u EU od 2004-2007 u milionima litara (12)

Država	2007	2006	2005	2004
Francuska	578	293	144	101
Nemačka	394	431	165	25
Španija	348	396	303	254
Poljska	155	161	64	48
Švedska	70	140	153	71
Italija	60	78	8	0
Češka	33	15	0	0
Slovakia	30	0	0	0
Mađarska	30	34	35	0
Holandija	14	15	8	14
Litvanija	20	18	8	0
Velika Britanija	20	0	0	0
Latvia	18	12	12	12
Finska	0	0	13	13
Ukupno	1771	1593	913	528

LITERATURA

1. Berg C., World fuel ethanol analysis and outlook. The online distillery network for distilleries & fuel ethanol plants worldwide, 2004 (available at: <http://www.distill.com/World-Fuel-Ethanol-A&O-2004.html>).
2. Kim S., Dale B E.: Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions. *Biomass and Bioenergy*, 28 (2005) 475-489.
3. Baras J., Gaćeša S., Pejin D.: Ethanol is a strategic raw material. *Chem. Ind.* 56 (2002) 89-105.
4. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>
5. Pokrajinski sekretarijat za energetiku i mineralne sirovine (<http://www.psemr.vojvodina.sr.gov.yu/>)
6. Spasić S., Ćurčić B., Latinović R.: Identifikacija mogućnosti saradnje naftne privrede SR Jugoslavije i Ruske Federacije, Međunarodno savetovanje «Naftna industrija Jugoslavije i promene u centralnoj i istočnoj Evropi», Vrnjačka Banja. Zbornik, 1997, str. 211-218.
7. Očić O.: Očekivane perspektive uvođenja biodizela, u *Biodizel alternativno i ekološko tečno gorivo*, studija Urednici Krajinović M. i, Furman T., Poljoprivredni fakultet, Novi Sad. 2005, str. 176.
8. European Parliament & Council, Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport, May 2003, http://europa.eu.int/comm/energy/res/legislation/doc/biofuels/en_final.pdf
9. Enguidonas M., Soria A., Kavalov B, Jensen P., *Techno-economic analysis of Bio-alcohol production in the EU: a short summary for decision-makers*, (2002). EU Comission JRC.
10. Zevgolis N., *European Framework for Biofuels Production and Use*, Bucharest, 2004, www.enero.ro/documente_ENERO/European_exp.pdf
11. European Commission, *Towards a European strategy for the security of energy supply – Green Paper*, COM (2000) 769, http://europa.eu.int/comm/energy_transport/doc-principal/pubfinal
12. Dixson-Decleve (proveriti, GS) S., Klein T., Kiuru L., Vona C., Jones R., *The growing role of biofuels in global transport: From myth to reality*, *Energy and Climate*, www.susdev.org, 2005, 43-45
13. European Bioethanol Fuel Association, *Press release Bioethanol fuel production data 2007*, 07. April 2008.

2. EKOLOŠKI ZNAČAJ PRIMENE BIOETANOLA

2.1 EMISIJA ŠTETNIH GASOVA SAGOREVANJEM

Efekat staklene bašte (greenhouse effect) do koga je došlo usled nagomilavanja atmosferskog ugljen-dioksida (CO₂) nastalog sagorevanjem fosilnih goriva (nafta, uglja, gasa) sve više uzima maha. Ovaj efekat se jedino može zaustaviti, ili bar usporiti, uvođenjem goriva koja ne produkuju ugljen-dioksid ili onih koja produkuju ugljen-dioksid koji ulazi u biološki ciklus. Taj zatvoreni bilansni krug ugljen-dioksida ostvaruje se samo spaljivanjem biomase ili energenata dobijenih iz nje (npr. etanola), jer biomasa koja se procesom fotosinteze obnavlja, ponovo vezuje sav ugljen-dioksid nastao njenim sagorevanjem (1).

Emisija gasova iz motornih vozila je jedan od najznačajnijih zagađivača životne sredine (2,3). Utvrđeno je da je transport kao privredna grana ključni generator emisije CO₂ i da je odgovoran je za oko 28% od ukupne emisije CO₂ u EU (4). Pored toga, oko 90% od ukupno projektovanog povećanja emisije CO₂ se pripisuje nastajanju u transportu (5).

Zagađivači vazduha su podeljeni u šest kategorija i to: čestice, oksidi azota, ugljenmonoksid, sumpordioksid, ozon i olovo. Sumpordioksid i olovo se u nekim zemljama (na primer u Australiji) ne smatraju kao toksična jedinjenja po životnu sredinu. Kad se oslobode u atmosferu, mnogi ugljovodonici podležu hemijskim transformacijama. Veliki broj jedinjenja se razlaže do neškodljivih molekula, dok se reakcijom između azotovih oksida i isparljivih organskih materija dobija ozon.

Neka jedinjenja razlažu se do sekundarnih zagađivača vazduha npr: ozon, formaldehid, acetaldehid, itd. Hemijska transformacija zavisi od meteoroloških uslova (temperature, intenziteta svetlosti) i geografskih uslova (prisustvo planina ili nadmorska visina). Zato se i atmosferski podaci uzimaju u obzir pri obradi podataka (6).

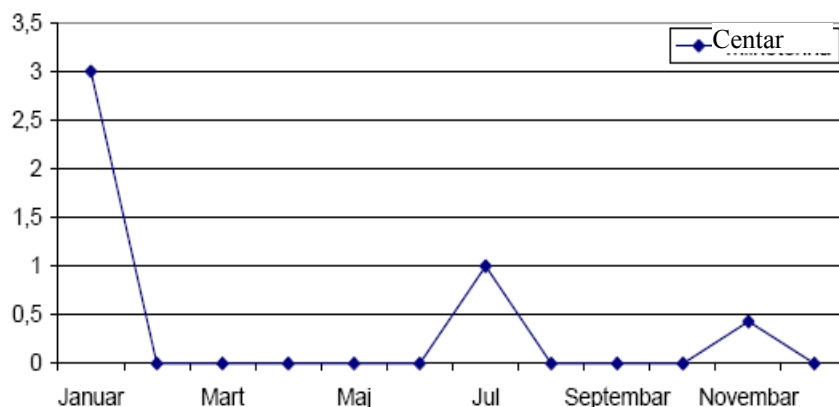
Motorna vozila oslobađaju toksične materije u atmosferu preko emisije primarnih zagađivača (nesagoreli ugljovodonici – benzen i proizvodi nepotpunog sagorevanja – formaldehidi). Toksične materije su one gasovite supstance, aerosol ili čestice različitih zagađivača koji imaju efekat na zdravlje. Postoje naučni dokazi da su one kancerogene i mutagene, a takođe mogu izazvati pada imuniteta, poremećaje u CNS-u i bolesti respiratornog sistema (7).

Zagađenost vazduha kao globalni problem čitavog čovečanstva je doveo i do programskog i sistematskog ispitivanja vazduha na teritoriji Vojvodine, čiji je cilj praćenje trendova koncentracija, ispitivanje uticaja zagađenog vazduha na zdravlje ljudi, na prirodu i materijalna dobra, preduzimanje preventivnih mera, uticaja preduzetih mera na poboljšanje kvaliteta vazduha, informisanje javnosti i podizanje svesti (8).

Na teritoriji Vojvodine, sistematskim merenjem emisije osnovnih i specifičnih zagađujućih materija, vrši se kontrola kvaliteta vazduha u velikom broju naselja. S

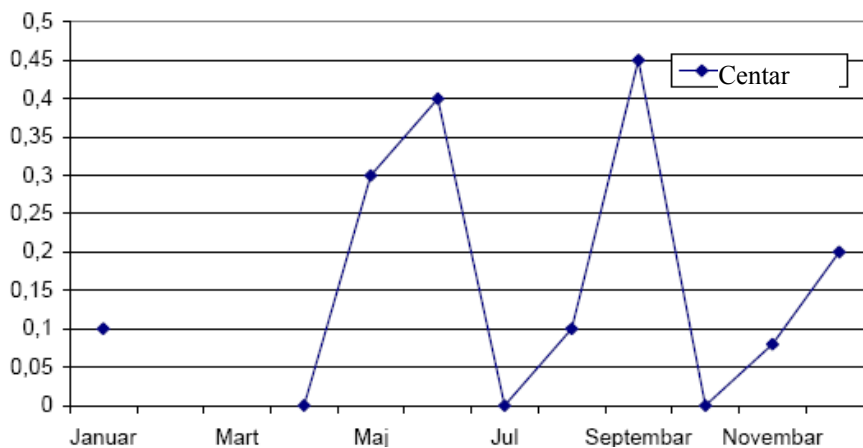
obzirom na činjenicu da je u urbanom području, u stambeno poslovnoj zoni, saobraćaj glavni izvor emisije štetnih gasova, ovde ćemo prikazati srednje mesečne koncentracije zagađujućih materija u centru Novog Sada, ali i u industrijskom delu grada i vangradskom naselju, tokom 2004-te godine (8).

Na slici 2.1. prikazane su srednje mesečne koncentracije ugljenmonoksida, a na slici 2.2. srednje mesečne koncentracije olova. Merenja su vršena u centru grada (8).



Slika 2.1. Srednje mesečne koncentracije ugljenmonoksida u Novom Sadu u 2004. godini (mg/m³) (8)

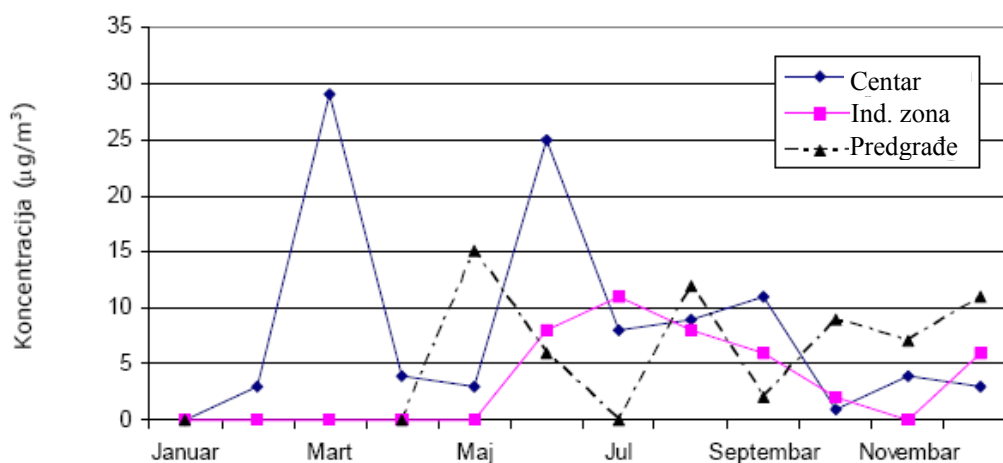
Prosečna godišnja koncentracija CO je iznosila 0,19 mg/m³ dok je maksimalna koncentracija od 3 mg/m³ izmerena u januaru.



Slika 2.2. Srednje mesečne koncentracije olova u Novom Sadu u 2004. godini (µg/m³) (8)

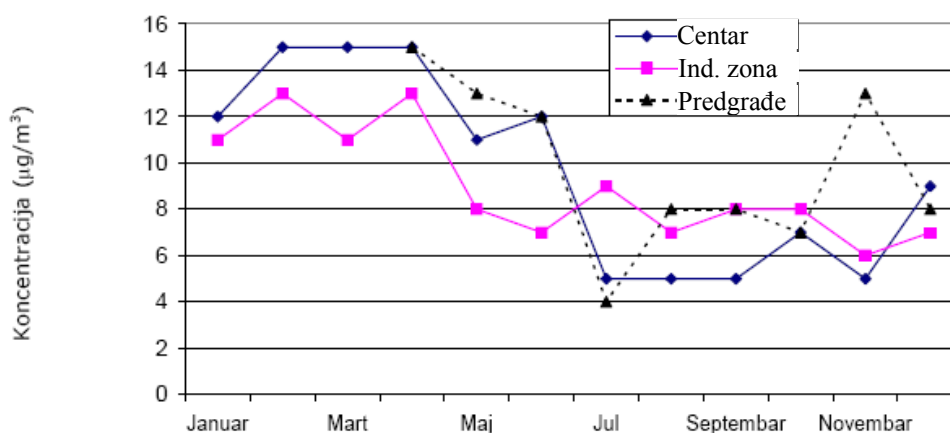
Maksimalna koncentracija Pb izmerena je u septembru i iznosila je 0,45 µg/m³, dok je godišnji prosek iznosio 0,3 µg/m³.

Srednje mesečne koncentracije sumpordioksida prikazane su na slici 2.3., a srednje mesečne koncentracije azotdioksida na slici 2.4. Prikazana merenja su vršena na tri lokaliteta – centar grada, industrijska zona i pregrađe Novog Sada (8).



Slika 2.3. Srednje mesečne koncentracije sumpordioksida u Novom Sadu u 2004. godini ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (8)

Godišnja prosečna koncentracija sumpordioksida je najveća na lokalitetu – centar grada, i iznosila je $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Slika 2.4. Srednje mesečne koncentracije azotdioksida u Novom Sadu u 2004. godini ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (8)

U slučaju ispitivanja zagađenosti vazduha azotdioksidom, godišnja prosečna koncentracija ovog jedinjenja je nešto veća u centru grada u odnosu na ostala merna mesta i iznosila je $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ovi podaci su još jedna potvrda činjenice da je saobraćaj izuzetno veliki zagađivač vazduha i izvor emisije štetnih gasova.

2.2 UTICAJ BIOETNOLA NA EMISIJU ŠTETNIH GASOVA

Pogodnost etanola počiva na toplotnom efektu sagorevanja obzirom da je relativno bogat energijom ($26,8 \text{ MJ}/\text{kg}$), relativno većim oktanskim broju u odnosu na benzin

(120), većoj topoloti isparavanja i manjoj toploti sagorevanja. Specifična toplota etanola i napon pare nalaze se u oblasti pogodnoj za motorna goriva.

Najvažnija prednost korišćenja goriva na bazi mešavina sa etanolom u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem je u manjoj emisiji izduvnih gasova. Kancerogene supstance se ne nalaze u čistom etanolu, ali ih ima u mešavini etanola i benzina, i one upravo potiču od benzina, ali u znatno manjoj meri (6). Rezultati istraživanja koja su vršena sa E10 (mešavina 10% v/v etanola i 90% v/v motornog benzina) i poređenje sa reformulisanim motornim benzinom, prikazana su u tabeli 2.1 (11).

Najveći značaj primene etanola sa aspekta emisije štetnih gasova je smanjenje emisije ugljenmonoksida, koji pripada gasovima koji značajno doprinose efektu staklene bašte. Primena E10 ukazuje na smanjenje emisije ugljenmonoksida za 25%, što se objašnjava potpunijim sagorevanjem zbog prisustva kiseonika u gorivu. Emisija isparljivih organskih jedinjenja (Volatile Organic Compound – VOC) raste prilikom primene bioetanola zbog povećanja pritiska zasićenih para goriva. U opštem slučaju, dodavanje samo nekoliko procenata bioetanola (2 - 5% v/v) u mešavini sa motornim benzinom značajno utiče na povećanje emisije isparljivih organskih jedinjenja, ali dalje dodavanje bioetanola, odnosno veće količine (10% v/v i više) ne utiču značajno na dalje povećanje emisije VOC. Emisija oksida azota (NO_x) se ne menja značajno dodavanjem bioetanola u odnosu na emisiju prilikom primene čistog motornog benzina.

Glavni problem upotrebe bioetanola kao goriva nastaje usled emisije aldehida (posebno acetaldehida), jer njegove količine u vazduhu nisu još regulisane zakonom. Aldehidi se direktno ispuštaju u atmosferu usled sagorevanja etanola i pojedinih ugljovodonika (6). Aldehidi su fotohemijski reaktivni. Emisija aldehida je kod alkohola 2 – 4 puta veća nego kod benzina, zbog visokog sadržaja vezanog kiseonika. Ipak, ona se lako može neutralisati u katalitičkom konvertoru koji je obavezan sistem na savremenim vozilima opremljenim Otto motorima. Etanolska goriva sadrže i minimalne količine sumpora, koji ima negativan efekat na rad uređaja za naknadni tretman izduvnih gasova.

Zbog velikog udela vezanog kiseonika u etanolu, sagorevanje je potpunije, pa nastaje manje ugljenmonoksida. Manje količine ugljenmonoksida se oslobađaju pri mešavinama ekvivalentnih količina alkohola i benzina. Vrednosti oslobođenog ugljenmonoksida nisu bitno smanjene korišćenjem etanola (kao što je slučaj sa emisijom azotovih oksida) već su slične vrednostima kao pri sagorevanju benzina (7).

Tabela 2.1. Promene u emisiji kada se etanol pomeša sa konvencionalnim motornim benzinom (MB) i reformulisanim motornim benzinom (RMB) (11)

Zagađivači vazduha	Mešavina MB sa etanolom u poređenju sa konvencionalnim MB	Mešavina RMB sa etanolom u poređenju sa RMB sa MTBE
CO	-	-
NO _x	+	n.p.
VOC iz auspuha	-	n.p.
VOC iz rezervoara	+	n.p.
Ukupno VOC	+	n.p.
Čvrste čestice	-	-

Napomene: Minus (–) smanjenje emisije, plus (+) povećanje emisije, "n.p.": nema promena.

Poslednjih godina posebna pažnja se posvećuje smanjenju emisije ugljendioksida, jer je u Evropskoj uniji procenjeno da saobraćaj učestvuje sa preko 21%

u ukupnoj emisiji gasova staklene bašte (Greenhouse gas, GHG) (12). Proizvođači vozila u Evropskoj uniji ulažu napore za ispunjenje zahteva za postizanjem emisije od 140 g/km CO₂ iz putničkih vozila do 2008. godine, odnosno 120 g/km CO₂ do 2012. godine (13, 14).

S obzirom na ovako oštre zahteve, posebna pažnja u istraživanjima se posvećuje potrošnji energije i emisiji GHG pri primeni alternativnih goriva za motore sa unutrašnjim sagorevanjem (SUS). Nivo emisije CO₂ iz nekog procesa sagorevanja zavisi od efikasnosti procesa, kao i od sastava goriva. Goriva sa većim udelom vodonika u molekulu oslobađaju manje CO₂. Doprinos sagorevanja nekog goriva nastanku efekta staklene bašte mora se sagledavati kompleksno, tj. kroz celokupni životni ciklus goriva. U tom pogledu se smatra da je bioetanol u velikoj prednosti u odnosu na fosilna goriva, s obzirom da potiče iz biomase. S obzirom na to da biljke, od kojih se proizvodi bioetanol, u procesu fotosinteze koriste CO₂, ukupan bilans CO₂ je u procesu sagorevanja bioetanola jednak nuli, tj. biljke potroše jednaku količinu CO₂ sa onom koja nastane procesom sagorevanja etanola. Pri tome su u razmatranje uključeni svi međuproceni proizvodnje etanola. Način sagorevanja etanola zavisi od načina proizvodnje i vrste kulture koja se prerađuje.

2.3 BILANS ENERGIJE I GHG EMISIJE ZA BIOETANOL

Sagorevanjem fosilnih goriva, koja se koriste kao energenti oslobađaju se velike količine CO₂ u atmosferu. Povećan sadržaj CO₂ u atmosferi povećava apsorpciju sunčevog zračenja što dovodi do povećanja temperature atmosfere. Pored CO₂, postoje i druga jedinjenja koja doprinose efektu staklene bašte (CH₄, N₂O).

Klimatske promene koje se dešavaju kao posledica efekta staklene bašte obuhvataju promene temperature, učestalije kiše, rast nivoa vode u okeanima, promene morskih struja i topljenje lednika. Vrsta klimatskih promena zavisi od geografskog položaja kao i od ekonomskog standarda i sposobnosti zemlje da se izbori sa promenama. Ekstremne vremenske prilike mogu povećati pojavu tajfuna, poplava i drugih prirodnih nepogoda. Globalno zagrevanje time utiče na zdravlje ljudi, povećavajući bolesti koje sada haraju u tropskoj zoni, kao što je malarija.

Bioetanol, kao obnovljiv izvor energije, pored zamene fosilnih goriva utiče i na smanjenje emisije GHG u atmosferu. Međutim, kako je za proizvodnju bioetanola potrebno uložiti određenu količinu energije potrebno je da se izvrši detaljna analiza celokupnog procesa proizvodnje i utvrde stvarne uštede u energiji i smanjenju emisije GHG.

Američka nacionalna laboratorija Ministarstva poljoprivrede je procenila 1999. godine da etanol iz kukuruza koji se koristi kao E10 mešavina, smanjuje efekat staklene bašte za 12 – 19%, u zavisnosti od toga da li se primenjuje suvo ili vlažno mlevenje kukuruza (5).

Već 2005. godine ovaj procenat je iznosio 24 – 26%, što je rezultat napretka u tehnologiji proizvodnje etanola (6).

U nastavku će biti prikazani podaci dobijeni u Evropi, koji su obuhvatili različite sirovine (pšenica, šećerna repa, a razmatrani su u nekim studijama i kukuruz i celulozni materijali kao što su drvo i trava) i različite metodologije bilansiranja GHG. Primena različitih metodologija uticala je, u nekim slučajevima, na nemogućnost poređenja dobijenih rezultata.

Od svih istraživanja, mogu se izdvojiti dve studije:

1. Energy and Greenhouse Gas Balance of Biofuels for Europe – an update, CONCAWE, 2002. (12)
2. Well-to-Wheels Analysis of Future Fuels and Powertrains in the European Context, EUCAR, CONCAWE, JRC, 2004. (13).

Za energetski bilans uvedene su sledeće veličine:

R_o

ukupni energetski bilans koji se definiše kao odnos ukupne energije (primarne energije) potrebne za proizvodnju bioetanola (bez obzira na vrstu sirovine) i energije biogoriva. Istovremeno, tri različita „kredita“ (uštete) mogu da se oduzmu od R_o i to:

- **R_{cc}**
odnos količine energije potrebne za proizvodnju količine konvencionalnog goriva ekvivalentne bioetanolu i količine energije bioetanola
- **R_{cf}**
odnos uštede energije nastale usled korišćenja sporednih proizvoda za ishranu stoke dobijenog pri proizvodnji bioetanola i količine energije bioetanola
- **R_{cs}**
isto što i R_{cf} , tj. kredit energije iz biomase korišćene kao gorivo tokom procesa proizvodnje.

Vrednosti koeficijenata R jednake nuli ukazuju na potpunu primenu obnovljivog goriva, a vrednosti jednake 1 ukazuju da ne postoje uštete u energiji za slučaj primene novog goriva.

Istovremeno, moguće je uvesti i koeficijente S_o , S_{cc} , S_{cf} i S_{cs} koji se izračunavaju na osnovu odgovarajućih koeficijenata R uz korekciju koja se odnosi na toplotnu moć i gustinu konvencionalnih goriva i bioetanola. Ovi koeficijenti predstavljaju zapreminu konvencionalnog goriva koja je zamenjena bioetanolom kada je celokupni bilans energije prikazan kroz zapreminu konvencionalnog goriva.

Za bilansiranje emisije gasova staklene bašte korišćene su sledeće veličine:

- **R_g**
je bilans CO_2 (uzima u obzir sve GHG gasove, posebno N_2O , predstavljene kao CO_2 ekvivalent) – odnos neto količine GHG, predstavljene kao CO_2 ekvivalent, emitovane u procesu proizvodnje bioetanola i količine CO_2 ekvivalenta emitovanog tokom proizvodnje i sagorevanja fosilnog goriva (količine koja obezbeđuje istu količinu energije kao i bioetanol),
- **R_{gf}**
definiše se kao i prethodni, uzimajući u obzir GHG kredit za substituciju ishrane stoke sa nusproizvodom dobijenim pri proizvodnji bioetanola,
- **R_{gs}**
definiše se kao i prethodni, uzimajući u obzir GHG kredit za biomasu koja potencijalno može da se koristi kao gorivo tokom procesa proizvodnje.

Rezultati istraživanja prikazani su u tabelama 2.2. i 2.3. (12).

Tabela 2.2. Bilans energije i GHG emisije za pšenicu i šećernu repu

	Letina									
	Pšenica					Šećerna repa				
	Oblast uzgajanja									
	Velika Britanija	Severna Francuska		Velika Britanija	EU	Sred.vr.	Severna Francuska		EU	Sred.vr.
		Srednja vrednost	Najbolja vrednost				Sred.vr.	Najbolja vr.		
	Autor									
Gover	Levy	Levy	Richards	EU		Levy	Levy	EU		
Prinos etanola t/ha										
	2,2	1,9	2,5	2,5	1,7	2,1	5,3	6,2	3,8	4,5
Bilans energije										
R _o	1,07	0,91	0,91	0,90	1,26	1,04	0,90	0,62	0,96	0,93
R _{cc}	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15
R _{cf}	-0,09	-0,10	-0,10	0,00	-0,23	-0,10	-0,06	-0,06	-0,32	-0,19
R _{cs}	-0,47	-0,46	-0,45	-0,48	-0,47	-0,47	-0,06	-0,06	-0,11	-0,08
Neto količina zamenjenog konvencionalnog benzina (l/l etanol)										
S _o	-0,05	0,06	0,06	0,07	-0,17	-0,02	0,07	0,25	0,03	0,05
S _c	0,11	0,10	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
S _{cf}	0,07	0,06	0,06	0,00	0,15	0,07	0,04	0,04	0,21	0,13
S _c	0,35	0,30	0,30	0,35	0,31	0,33	0,04	0,04	0,07	0,06
Bilans GHG										
R _g	0,59	0,72	0,71	0,71	0,99	0,75	0,70	0,49	0,75	0,73
R _{gf}	-0,06	-0,04	-0,06	0,00	-0,18	-0,07	-0,05	-0,05	-0,25	-0,15
R _{gs}	-0,29	-0,36	-0,36	-0,38	-0,37	-0,35	-0,05	-0,05	-0,08	-0,07

Napomena: podaci prikazani kurzivom nisu prikazani u objavljenim materijalima, već su procenjeni od strane CONCAWE, a podaci u osenčenim kolonama nisu uzeti u obzir pri izračunavanju srednjih vrednosti.

Tabela 2.3: Bilans energije i emisije GHG pri proizvodnji bioetanola od različitih sirovina

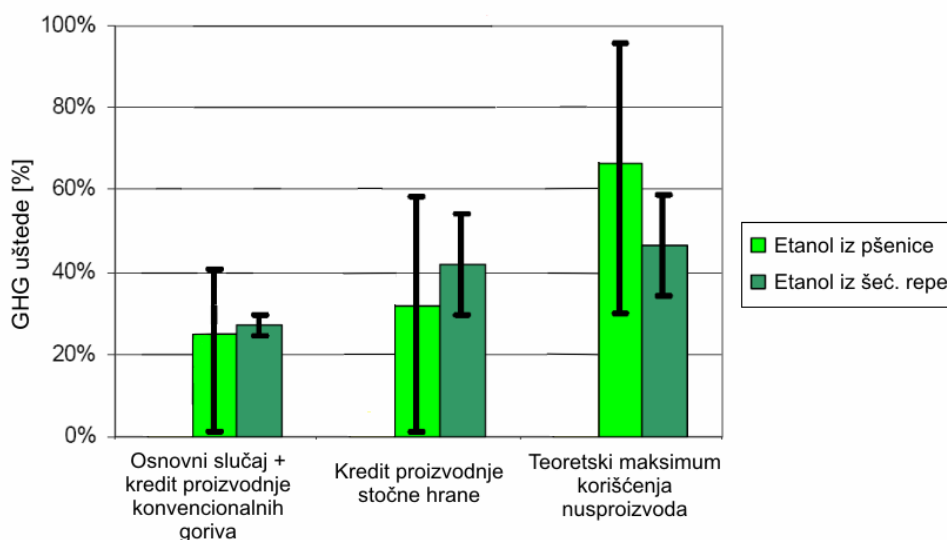
Letina								
Žitarice					Drvo		Trava	
Oblast uzgajanja								
Severna Francuska		SAD	SAD	SAD	SAD	Skand.	SAD	
Srednja vrednost	Najbolja vrednost							
Autor								
Levy	Levy	Marland	Pimentel	Argonne National Laboratory	Argonne National Laboratory	Ahlvik	Argonne National Laboratory	
Prinos etanola t/ha								
	2,0	2,8	2,2	2,4				
Bilans energije								
R_o	0,97	1,06	0,88	1,65	0,59	1,56	1,25	1,26
R_{cc}	-0,15	-0,15	-0,15					
R_{cf}	-0,12	-0,11	-0,10					
R_{cs}	-0,48	-0,53				-1,55	-1,23	-1,15
Neto količina zamenjenog konvencionalnog benzina (l/l etanol)								
S_o	0,02	-0,04	0,08	-0,43				
S_c	0,10	0,10	0,10	0,10				
S_{cf}	0,08	0,07	0,06					
S_c	0,32	0,35						
Bilans GHG								
R_g	0,76	0,83	0,89	1,30				
R_{gf}	-0,09	-0,13	-0,10					
R_{gs}	-0,38	-0,42						

Na osnovu podataka prikazanih u izveštaju Komisije Evropske Unije može se zaključiti da za bioetanol rezultati nisu optimistički. Istovremeno, Pimentel je radu prikazao izuzetno visoke vrednosti koeficijenata koji nisu saglasni ostalim proučavanjima. Rezultati Levy-ja su dobijeni tokom istraživanja vršenih devedesetih godina prošlog veka i predstavljali su cilj koji treba postići u narednih 10 godina. Međutim, ovi rezultati nisu potvrđeni savremenim metodama bilansiranja.

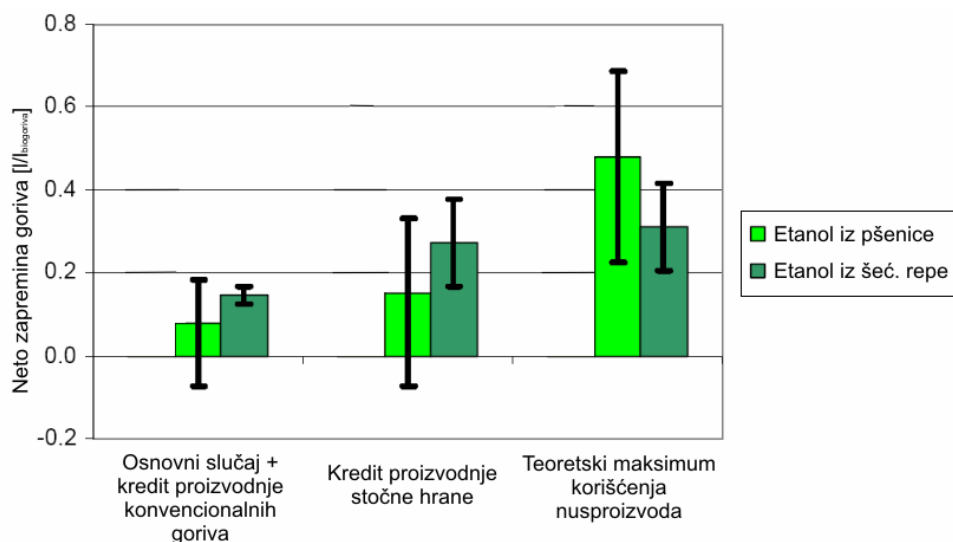
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 2.2. može se zaključiti da su rezultati dobijeni tokom istraživanja Gover-a neusaglašeni sa rezultatima drugih istraživanja, jer su vrednosti dobijene za energetski bilans visoke, a za bilans emisije GHG niski.

Na slikama 2.5, 2.6. i 2.7. prikazani su rezultati uštede energije pri zameni fosilnih goriva i smanjenje emisije GHG.

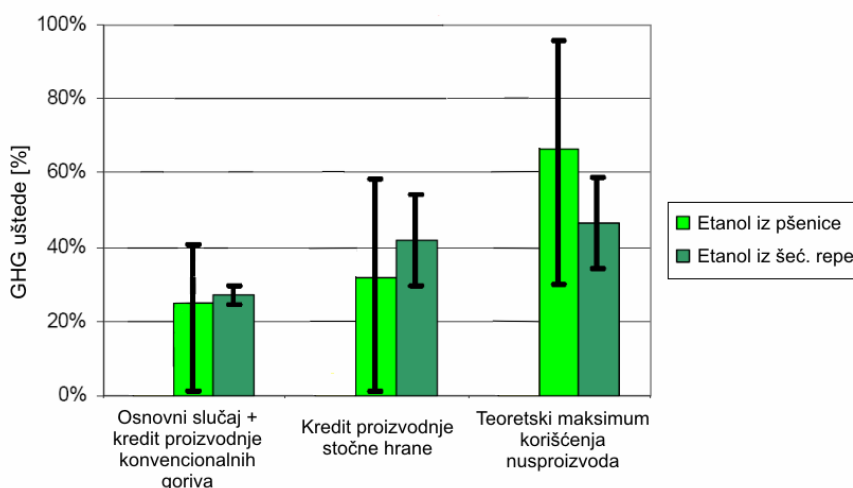
Na slikama 2.5, 2.6. i 2.7. je dat grafički prikaz podataka dobijenih kao srednja vrednost najznačajnijih istraživanja. Za bioetanol su uzeti su u obzir podaci samo za pšenicu i šećernu repu, kao sirovine koje su moguće sirovine za dobijanje bioetanola u Evropi. Za obe sirovine razmatrani su podaci koji su dobijeni kao srednje vrednosti u istraživanjima Levy-ja. Istovremeno, na slikama su prikazane i granične vrednosti dobijene različitim istraživanjima, kako bi se predstavila moguća odstupanja u zavisnosti od primenjene metodologije. Istovremeno, razmatrani su i slučajevi kada se u obzir uzmu i uštede energije primenom nusproizvoda (hrana za stoku) i primenom obnovljivog goriva tokom procesa proizvodnje bioetanola.



Slika 2.5. Neto ušteda konvencionalne energije



Slika 2.6. Neto zapremina zamenjenog konvencionalnog goriva



Slika 2.7. GHG uštede

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama, može se zaključiti da je pri primeni bioetanola neophodno koristiti nusproizvode kako bi efekat zamene bio pozitivan. Bolji rezultati se postižu primenom šećerne repe, nego primenom pšenice.

Na kraju, rezultati u uštedi energije i emisiji GHG prikazani su za različite slučajeve (bez i sa primenom sporednih proizvoda – stočne hrane) u tabeli 2.4. Dobijeni podaci pokazuju da uvođenje 5% bioetanola (posmatrano na energetskoj osnovi) dovodi do smanjenja na tržištu u potrošnji benzina od 1,6%. Dodatne uštede moguće je postići i korišćenjem biomase tokom procesa proizvodnje bioetanola.

Tabela 2.4. Rezultati u uštedi energije i emisiji GHG za slučajeve bez i sa primenom sporednih proizvoda

% uštede	Etanol	
	sa	bez
Kredit proizvodnje stočne hrane		
Ušteda energije	17	31
Ušteda emisije GHG	26	37

* Uključujući procenu IPCC emisije N₂O

Za utvrđivanje stvarnog stanja, EUCAR, CONCAWE i JRC (the Joint Research Center of EU Commission) su izvršili posebno istraživanje „well-to-wheels“ (WTW) analizu potrošnje energije i emisije GHG za različite vrste alternativnih goriva i različite savremene konstrukcije motora/vozila koji su značajni za razmatranje u Evropi do 2010. godine. Ovo istraživanje obuhvata potrošnju energije i emisiju GHG prilikom proizvodnje alternativnih goriva i prilikom njihove primene u motorima, a ne odnosi se na izgradnju odgovarajućih objekata i proizvodnju vozila.

WTW predstavlja ukupnu energiju i emisiju GHG svedenu po km pređenog puta prilikom primene određenog alternativnog goriva. Ova analiza može se sagledati iz dva dela i to:

- „well-to-tank“ (WTT) – obuhvata potrošnju energije i emisiju GHG u svim segmentima od proizvodnje do isporuke goriva do rezervoara potrošača i
- „tank-to-wheels“ (TTW) – obuhvata potrošnju energije i emisiju GHG koja se odnosi na primenu goriva u motoru/vozilu.

Za WTW analizu moguće je izvesti i odgovarajuće obrasce za potrošnju energije i emisiju GHG:

1. Energetski bilans

$$\text{WTW energija (MJ}_f\text{/100 km)} = \text{TTW energija (MJ}_f\text{/100km)} \times (1 + \text{WTT utrošene energije MJ}_{\text{ex}}\text{/MJ}_f)$$

gde su:

- **WTW energija**
ukupna energija, bez obzira na vrstu, potrebna za proizvodnju i isporuku goriva neophodnu za pređeni put od 100 km prema NEDC ciklusu
- **MJ_f**
odnosi se na energiju goriva
- **MJ_{ex}**
odnosi se na energiju koja je potrebna za proizvodnju 1 MJ goriva iz primarnog izvora energije;

2. Bilans emisije GHG

$$\text{WTW GHG (gCO}_{2\text{eq}}\text{/km)} = \text{TTW GHG (gCO}_{2\text{eq}}\text{/km)} + \text{TTW energija (MJ}_f\text{/100 km)}/100 \times \text{WTT GHG (gCO}_{2\text{eq}}\text{/MJ}_f)$$

Analiza potrošnje energije i emisije GHG za primenu bioetanola kao alternativnog goriva izvršena je za različite sirovine koje se mogu koristiti za njegovu proizvodnju i to: šećerna repa, pšenica i drvo. Primena bioetanola kao alternativnog goriva razmatrana je u motorima PISI (Port Injection Spark Ignition).

Primena WTW analize zahtevala je sagledavanje svih faza u procesu proizvodnje i primene bioetanola. Najveća potrošnja energije u procesu proizvodnje je destilacija kojoj se posvećuje najveća pažnja u literaturi i stručnim diskusijama. Istovremeno, važno je sagledati i sve nusproizvode koji se dobijaju i mogućnost njihove dalje primene kako bi se i to uzelo u obzir pri ukupnom bilansiranju energije i emisije GHG. Tokom procesa proizvodnje bioetanola iz šećerne repe razmatrane su tri mogućnosti korišćenja pulpe koja ostaje posle filtriranja rastvora etanola:

1. hrana za stoku
2. sirovina za dobijanje celuloze za bioetanol
3. gorivo koje se može koristiti u procesu proizvodnje bioetanola.

U procesu proizvodnje bioetanola iz pšenice dobija se nusproizvod koji je bogat proteinima i koji se može koristiti kao hrana za stoku, ali istovremeno slama se može koristiti kao izvor energije u procesu dobijanja bioetanola. S obzirom da slama ostaje i pri korišćenju pšenice za ishranu i da se ta slama može koristiti i u drugim postrojenjima kao energent, njena primena kao energenta nije razmatrana u slučaju bioetanola. S druge strane, razmatrana je mogućnost primene slame kao sirovine za dobijanje celuloze za bioetanol, jer je proces konverzije sličan procesu dobijanja iz drveta i očekuje se da će biti komercijalno u primeni od 2010. godine,

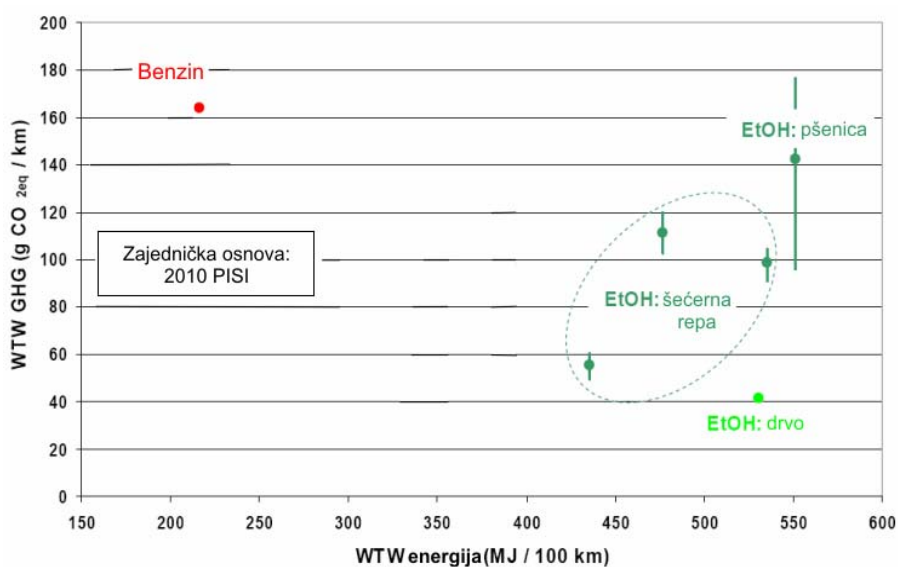
Pri razmatranju GHG emisije, potrebno je sagledati i N₂O emisiju koja može poticati iz dva izvora: od đubriva i sa površina na kojima je zasađena sirovina koja se koristi za proizvodnju bioetanola. S obzirom na dejstvo N₂O na efekat staklene bašte koji je 300 puta veći u odnosu na CO₂, čak i veoma male količine N₂O mogu značajno doprineti povećanju efekta staklene bašte. Za procenu N₂O emisije korišćene su dve metodologije i to: IPCC model i GREASE model.

Rezultati istraživanja prema WTT analizi potrošnje energije i emisije GHG prikazani su detaljno u tabeli 2.5 u zavisnosti od vrste sirovine, različitih načina korišćenja nusproizvoda i prema fazama u lancu WTT. Na slikama 2.8. i 2.9. prikazani su objedinjeni rezultati WTW analize (13). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je za proizvodnju etanola potrebna prilično velika količina energije. Razlike u rezultatima za slučaj korišćenja šećerne repe kao sirovine za proizvodnju bioetanola su posledica razmatranja različitih slučajeva (zavisi od stepena primene biomase za dobijanje energije, odnosno korišćenja u druge svrhe). Primena pulpe kao energenta je povoljna po kriterijumu potrošnje energije i GHG emisije, ali je ekonomski mnogo povoljnije njeno korišćenje kao hrane za stoku. Po kriterijumu emisije N₂O najnepovoljniji rezultati se dobijaju pri primeni pšenice, a najpovoljniji su u slučaju korišćenja drveta kao sirovine.

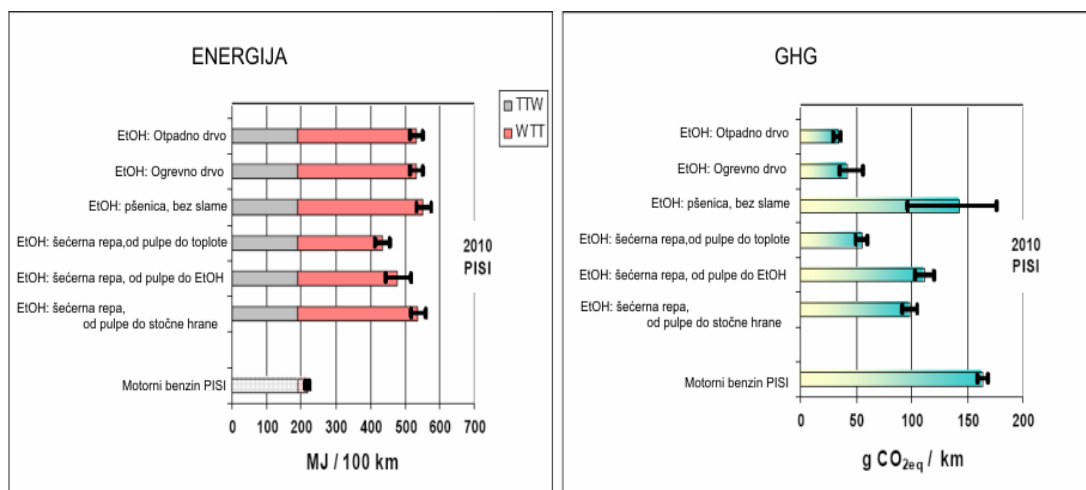
Tabela 2.5. Bilans energije i GHG (etanol)

		Potrošena energija (MJex/MJf)				Neto emitovano GHG (g CO ₂ eq/MJf)			CO ₂	CH ₄	N ₂ O
		Ukupno primarna		Fosilna	Najbolja procena	min.	maks.	g/MJ	g/MJ	g/MJ	
		Najbolja procena	min.								maks.
SBET1	Etanol iz šećerne repe, stočna hrana se izvozi	0,16				19,58			10,3	0,01	0,031
	Gajenje	0,03				2,12			2,1	0,00	0,000
	Drumski prevoz	1,61				27,73			33,1	0,07	-
	Etanol postrojenje	0,02				1,10			1,1	0,00	0,024
	Etanol drumski prevoz, 150 km	0,01				0,44			0,4	0,00	0,000
	Stanica za punjenje goriva										0,000
	Ukupna GHG emisija - WTT					51,0	47,9	53,9	47,0	0,08	0,007
	CO ₂ kredit zbog sagorevanja obnovljivog izvora energije					-71,4			-		
Ukupni bilans	1,82	1,72	1,94	0,92	-20,5	-	-17,5				
SBET2	Etanol iz šećerne repe, istovremena saharifikacija i kofermentacija pulpe	0,13				16,34			8,6	0,01	0,026
	Gajenje	0,02				1,77			1,8	0,00	0,000
	Drumski prevoz	1,33				37,99			36,0	0,08	0,001
	Etanol postrojenje	0,02				1,10			1,1	0,00	0,000
	Etanol drumski prevoz, 150 km	0,01				0,44			0,4	0,00	0,000
	Stanica za punjenje goriva										0,000
	Ukupna GHG emisija - WTT					57,6	53,8	62,1	47,9	0,09	0,026
	CO ₂ kredit zbog sagorevanja obnovljivog izvora energije					-71,4			-		
Ukupni bilans	1,51	1,34	1,72	0,85	-13,8	-	-9,3				
SBET3	Etanol iz šećerne repe, od pulpe do toplote	0,16				19,58			10,3	0,01	0,031
	Gajenje	0,03				2,12			2,1	0,00	0,000
	Drumski prevoz	1,08				5,07			4,8	0,01	0,000
	Etanol postrojenje	0,02				1,10			1,1	0,00	0,000
	Etanol drumski prevoz, 150 km	0,01				0,44			0,4	0,00	0,000
	Stanica za punjenje goriva										0,000
	Ukupna GHG emisija - WTT					28,3	26,2	30,5	18,7	0,02	0,031
	CO ₂ kredit zbog sagorevanja obnovljivog izvora energije					-71,4			-		
Ukupni bilans	1,29	1,18	1,40	0,30	-43,1	-	-40,9				
WTET1	Etanol iz žita, slama nije korišćena	0,26				43,10			15,9	0,02	0,090
	Gajenje	0,03				0,53			0,5	0,00	0,000
	Drumski prevoz	1,59				28,97			34,1	0,09	-
	Etanol postrojenje	0,02				1,10			1,1	0,00	0,025
	Etanol drumski prevoz, 150 km	0,01				0,44			0,4	0,00	0,000
	Stanica za punjenje goriva										0,000

	Ukupna GHG emisija - WTT					-71,4			-		
	CO ₂ kredit zbog sagorevanja obnovljivog izvora energije								71,4		
	Ukupni bilans	1,90	1,80	2,02	1,00	17,2	17,0	17,3	17,6	0,01	-0,02
WWET1	Etanol iz otpadnog drveta										
	Skupljanje otpada i seckanje	0,08				0,95			0,9	0,00	0,000
	Prevoz (drumski + morski)	0,04				2,97			3,0	0,00	0,000
	Etanol postrojenje	1,79				11,70			12,2	0,01	-
	Etanol drumski prevoz, 150 km	0,02				1,10			1,1	0,00	0,002
	Stanica za punjenje goriva	0,01				0,44			0,4	0,00	0,000
	Ukupna GHG emisija - WTT					17,2	17,0	17,3	17,6	-	-
	CO ₂ kredit zbog sagorevanja obnovljivog izvora energije					-71,4			-	71,4	
	Ukupni bilans	1,93	1,83	2,02	0,26	-54,3	-	-54,1			
						54,4					
WFET1	Etanol iz gajenog drveta										
	Gajenje	0,11				6,89			3,1	0,00	0,013
	Drumski prevoz	0,01				0,88			0,9	0,00	0,000
	Etanol postrojenje	1,79				11,70			12,2	0,01	-
	Etanol drumski prevoz, 150 km	0,02				1,10			1,1	0,00	0,002
	Stanica za punjenje goriva	0,01				0,44			0,4	0,00	0,000
	Ukupna GHG emisija - WTT					21,0	18,4	28,4	17,7	0,01	0,010
	CO ₂ kredit zbog sagorevanja obnovljivog izvora energije					-71,4			-	71,4	
	Ukupni bilans	1,94	1,84	2,04	0,26	-50,4	-	-43,0			
						53,0					



Slika 2.8. WTW zahtevi (potrebe) za energijom i GHG emisije za puteve razvoja korišćenja konvencionalnih biogoriva (vozila 2010.)



Slika 2.9. Ukupni zahtevi za energijom i GHG emisija za puteve razvoja korišćenja konvencionalnih biogoriva (vozila 2010.)

GHG postupci predstavljaju zbir (WTT+TTW)

Napomena: Gore prikazane slike se odnose na čista goriva. U praksi, ona će najverovatnije biti korišćena u mešavini i efekat će biti proširen na veliki broj vozila.

LITERATURA

1. Pejin D., Baras J., Mojović L., Rakin M., Povrenović D., Veljković V. i Milojević S., "Proizvodnja bioetanola za gorivo", Racionalno korišćenja energije u metalurgiji i procesnoj i industriji (Monografija), Urednik: Bogdan Čosović, ISBN 86-906251-3-5, Beograd 2006, str. 131-139.
2. Tasić M. B., Veljković V. B., Banković-Ilić I. B., Lazić M. L., Mojović L. V., Bioetanol – Stanje i perspektive, Hemijska industrija, 60 (2006)1-10.
3. European Commission, *Towards a European strategy for the security of energy supply – Green Paper*, COM (2000) 769, http://europa.eu.int/comm/energy_transport/doc-principal/pubfinal
4. European Commission, DG Energy and Transport, *European Energy and Transport Trends to 2030*, January 2003, http://europa.eu.int/comm/dgs/energy_transport/figures/trends_2030/index_en.htm
5. Andress D. (2000), Air quality and GHG emissions associated with using ethanol in gasoline blends, D. Andress & Associates, Inc., Kensington.
6. O'Connell C., (2005), Report of the biofuels taskforce to the Prime minister, Pirion (02) 6280 5410.
7. Klar M.: Fabrikation von Absoluten Alkohol, Monografien über Chem.-Techn. Fabrikations-Methoden, Band 57, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale) 1936, str. 7.
8. ***: Biofuels for Transport, International Energy Agency, 2004.
9. ***: Communication from the Commission – An EU Strategy for Biofuels, Commission of the European Communities, Brussels, 2006.
10. ***: Emissions from Modern Gasoline Vehicles, CONCAWE Review, Vol. 12, No. 1, 2003.
11. Dimas S.: EU Car CO₂ Emissions Law, ENDS Europe DAILY 2195, http://ec.europa.eu/environment/co2/co2_home.htm
12. ***: Energy and Greenhouse Gas Balance of Biofuels for Europe – an update, CONCAWE, Brussels, 2002.
13. ***: Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context, Report – Version 1b, CONCAWE, 2004.

3. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIOETANOLA

3.1 KARAKTERISTIKE SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIOETANOLA

Proizvodnja bioetanola, kao supstitucije za goriva (benzin) petrohemijskog porekla, dobija značaj svetskih razmera. Bioetanol se može proizvesti fermentacijom iz svih sirovina u kojima ima šećera koje kvasac može da metaboliše, ili u kojima ima polisaharida koji se mogu razgraditi do šećera koje kvasac može da koristi. Šećeri koje kvasac, ili proizvodni mikroorganizam može da koristi su glukoza, fruktoza, saharoza i maltoza, a primenom specijalnih kvasaca i galaktoza i laktoza. Polisaharidi, koji se mogu razgraditi do ovih fermentabilnih šećera (hemijski ili enzimski) su dekstrini, skrob, inulin, hemiceluloze i celuloze (1 – 4). Navedeni šećeri i polisaharidi veoma su rasprostranjeni u biljkama, te postoji veliki broj potencijalno mogućih sirovina za proizvodnju etanola, koje se prema tipu ugljenih hidrata mogu klasifikovati u tri kategorije: prosti šećeri, skrob i lignoceluloze (5). U tabeli 3.1. su prikazane potencijalne sirovine za proizvodnju bioetanola u Vojvodini.

Tabela 3.1. Potencijalne sirovine za proizvodnju bioetanola u Vojvodini

Šećeri	Skrob	Lignoceluloze
Šećerna repa Topinambur Melasa	Žita Krtolasti usevi	Drvo Poljoprivredni viškovi Gradski otpad Stara hartija Otpadni usevi

Šećerne sirovine se mogu, pomoću kvasaca, razgraditi direktno metaboličkim putem, te ovakvi supstrati ne zahtevaju skupu pripremu. Sirovine koje sadrže skrob i lignocelulozu su jeftinije od sirovina koje sadrže šećer, ali je prevođenje ovih sirovina do oblika koji je dostupan kvascima skupo i predstavlja nedostatak ovih supstrata. Jeftinije sirovine, kao otpadne vode raznih tehnologija, imaju veliki potencijal kao izvori fermentabilnih šećera. Koncentracija šećera u ovim sirovinama je niža nego u poljoprivrednim sirovinama i, u većini slučajeva, daje razblaženi rastvor etanola (6). Kada se razmatra mogućnost industrijske proizvodnje bioetanola na određenim sirovinama, moraju se uzeti u razmatranje faktori kao što su koncentracija ugljenih hidrata (odnosno moguće iskorišćenje na etanol, tj. količina etanola koja se može dobiti iz jedinice mase sirovine), zatim cena i dostupnost sirovine, kao i cena tehnološkog postupka za proizvodnju etanola na određenoj sirovini (7). Cena i dostupnost različitih sirovina se razlikuju u različitim delovima sveta i logično je da se svaka zemlja opredeljuje za korišćenje onih sirovina kojih ima najviše u njenom geografskom i klimatskom području. Najvažnije sirovine iz poljoprivredne proizvodnje značajne za proizvodnju etanola u Vojvodini su navedene u tabeli 3.2. U tabeli su navedeni i prosečni prinosi u poljoprivredi (koji po jedinici površine znatno variraju zavisno od

klime, osobina zemljišta i primenjenih agrotehničkih mera, pa je ovaj parametar dat u određenom opsegu) kao i specifična iskorišćenja etanola računato na sirovine. Pored navedenih podataka, sa ekonomskog aspekta su značajni i podaci o dužini vegetacionog perioda određenih kultura, zahtevima za gajenje na zemljištu određenog kvaliteta, kao i mogućnosti skladištenja sirovina, tako da se obezbedi kontinualan rad industrijske proizvodnje na sirovinama, a ne sezonski koji je manje rentabilan. S tog aspekta su naročito pogodne zrnaste, tj skrobne kulture na bazi žitarica, kao i celulozne sirovine koje se mogu dugo skladištiti.

Tabela 3.2. Prosečni prinosi i iskorišćenja na etanol važnijih poljoprivrednih sirovina (7-11)

Sirovina	Prinos (t/ha)	Specifično iskorišćenje etanola na sirovinu (hl/t)	Specifično iskorišćenje etanola na sirovinu (hl/ha)
Šećerna repa	34-45	~0,80	
Kukuruz	4,5-6,5	~3,50	
Pšenica	3-5	~3,70	

Pored sirovina navedenih u tabeli 3.2., koje se mogu svrstati u već konvencionalne sirovine za proizvodnju bioetanola, od značaja su i nekonvencionalne sirovine u koje se mogu ubrojati sporedni i otpadni proizvodi različitih industrija i poljoprivredni otpad. Ove sirovine, zajedno sa prosečnim iskorišćenjem etanola su prikazane u tabeli 3.3. Navedene sirovine se najviše baziraju na celulozi i hemicelulozi, ili na šećernim komponentama (melasa šećerne repe i melasa šećerne trske). Treba naglasiti da se sirovine na bazi celuloze i hemiceluloza, iako su malo zastupljene u industrijskim razmerama, trenutno smatraju najperspektivnijim za buduću proizvodnju bioetanola. Na današnjem nivou razvoja tehnologije konverzije ovih sirovina do fermentabilnih šećera su niske i procesi su ekonomski nepovoljni, ali se zbog niske cene i velike dostupnosti polazne sirovine danas ulaže u razvoj i unapređenje ovih tehnologija.

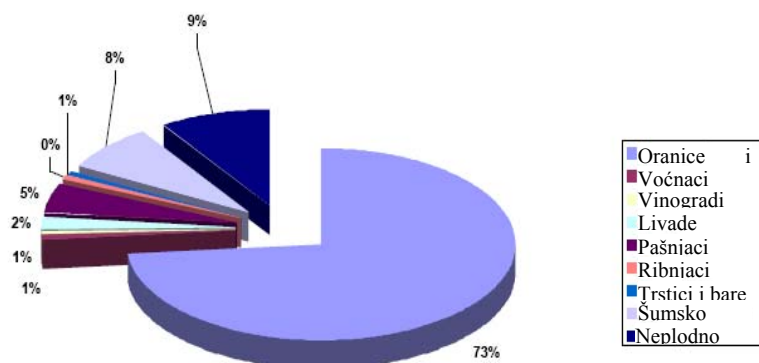
Tabela 3.3. Prosečna iskorišćenja na etanol otpadnih i sporednih proizvoda industrije i poljoprivrede (9,10,12)

Sirovina	Specifično iskorišćenje etanola na sirovinu (hl/t)
Melasa šećerne trske	2,5-3,3
Melasa šećerne repe	2,6-3,1
Surutka (slatka)	~0,2
Sulfitna lužina (četinari)	~0,01
Drvo	~2,0
Slama	~1,7
Kukuruzovina	~1,6

Od sirovina prikazanih u tabeli 3.3., u Vojvodini je najznačajnija melasa šećerne repe, mada se ne sme zanemariti činjenica da industrija šećera teži što većem iscrpljenju melase, odnosno što manjem sadržaju šećera u melasi koji za nju predstavlja gubitak, dok fermentativnim industrijama odgovara melasa što bogatija iskoristivim komponentama, naročito saharozom.

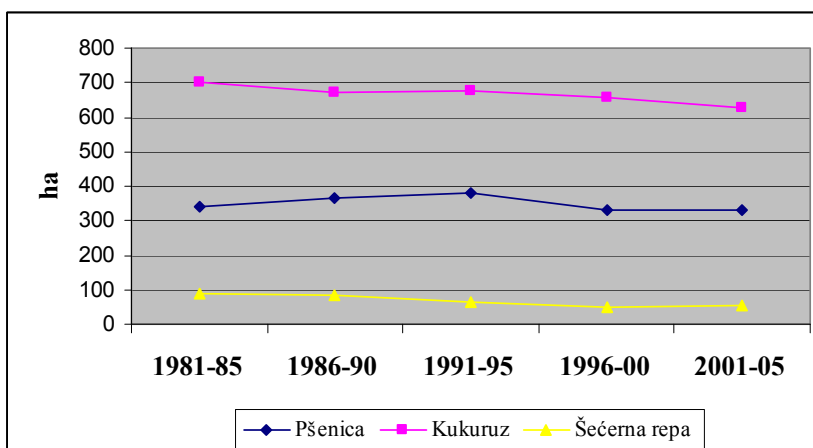
Najznačajnije poljoprivredne sirovine za proizvodnju etanola u Vojvodini su: šećerna repa, pšenica i kukuruz.

Na slici 3.1. su prikazane zemljišne površine AP Vojvodine po kategorijama korišćenja u 2005. godini (11). Od ukupno raspoložive zemljišne površine koja iznosi 2.153.372 ha, 73% (1.581.845 ha) su obradive površine na kojima je u 2005. godini proizvedeno 1.107.275 t pšenice, 4.215.117 t kukuruza i 2.966.316 t šećerne repe (11).

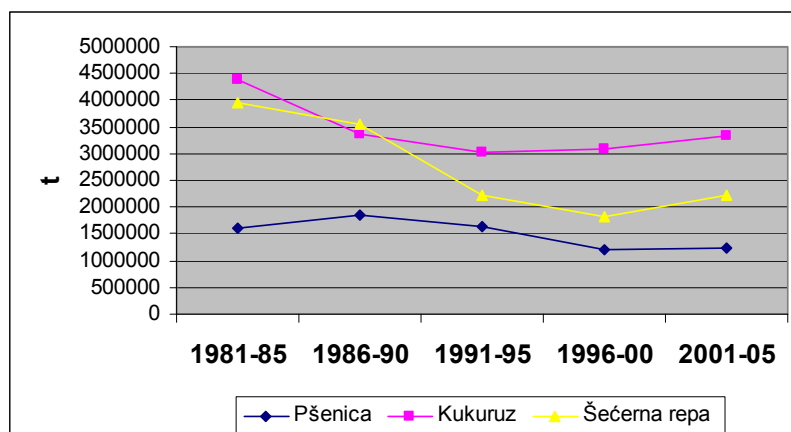


Slika 3.1. Zemljišne površine u Vojvodini po kategorijama korišćenja u 2005. godini (11)

Trend zasejanih površina ovim kulturama u periodu od 1981. do 2005. godine prikazan je na slici 3.2., dok slika 3.3. prikazuje ukupno proizvedene količine u istom periodu (11).



Slika 3.2. Zasejane površine pod pšenicom, kukuruzom i šećernom repom u Vojvodini u periodu od 1981. do 2005. godine



Slika 3.3. Proizvedene količine pšenice, kukuruza i šećerne repe u Vojvodini u periodu od 1981. do 2005. godine

U poređenju sa godišnjom proizvodnjom drugih poljoprivrednih kultura koje predstavljaju potencijalnu biomasu za fermentaciju u bioetanol u Vojvodini, kukuruz predstavlja najviše zastupljenu i izvoženu sirovinu što se vidi i iz tabele 3.4.(11,13).

Tabela 3.4. Proizvedene i izvezene količine pšenice, kukuruza i šećerne repe u 2005. godini

Sirovina	Prizvedeno, t	Izvezeno, t	Uvezeno, t
Pšenica	1107275	141680	0
Kukuruz	4215117	806010	162
Šećerna repa	2966316	236150 ^a 61543 ^b	53971 ^a 40 ^b

a rafinisani šećer

b melasa

3.2 ŠEĆERNE SIROVINE

Šećerna repa (*Beta vulgaris* L.) je vrlo rasprostranjena biljka, prilagodljiva širokom opsegu različitih zemljišnih i klimatskih uslova (1). U tehnološkom pogledu najveći značaj ima koren šećerne repe, jer je u njemu sadržan najveći deo šećera, saharoze. Vrat korena se takođe upotrebljava za proizvodnju šećera, dok su glava i rep siromašni šećerom i ne upotrebljavaju se za proizvodnju šećera, već se odsecaju i koriste za ishranu stoke (14,15).

Hemijski sastav šećerne repe može da varira u zavisnosti od uslova kao što su: sorta šećerne repe, sastav zemljišta, uslovi vegetacije i drugo. Sadržaj saharoze, kao osnovne komponente za proizvodnju šećera je u proseku 17,5%.

Tabela 3.5. Prosečan sastav šećerne repe (14)

Komponenta	Sadržaj, %
Normalni sok	72,1
Vezana voda	2,9
Saharoza	17,5
Nešećerne organske materije i minerali	7,5

Obično se uzima da se repa sadrži 75% vode i 25% suve materije (tabela 4.5). Veći deo vode, oko 72,1%, nalazi se u vakuolama repinih ćelija. U njoj su rastvorene organske i mineralne materije, što čini normalni sok repe. Manja količina vode, oko 2,9% ne ulazi u sastav soka, jer je vezana u srži repe i naziva se vezana voda. Od ukupne količine suve materije šećerne repe, na saharozu otpada 17,5%, dok 7,5% čini suva materija ostalih jedinjenja koja se nazivaju nešećeri. Deo nešećera (2,5% na sirovu repu), rastvoren je i zajedno sa vodom i saharozom ulazi u sastav normalnog soka, dok nerastvornih šećera ima 5% na sirovu repu i čine srž repe (14,15). Prilikom vađenja repe, na njivama se odsecaju glave, čija je masa oko 20% ukupne mase, a sadržaj šećera u njima oko 10%. Problemi vezani za skupljanje ovog poljoprivrednog otpatka i tehnološki problemi u njegovoj preradi za sada ga isključuju kao sirovinu za proizvodnju etanola (12).

Korišćenje šećerne repe za proizvodnju bioetanola zavisi od njene trenutne cene i podobnosti za rast na određenim podnebljima i klimatskim uslovima. Postoje genetski manipulirane sorte koje mogu dati bolje prinose fermentabilnih šećera po jedinici površine, i sa produženom sposobnošću lagerovanja (10). Međutim, cena proizvedenog etanola na šećernoj repi je još uvek nekonkurentna ceni bioetanola proizvedenog na šećernoj trsci ili kukuruzu.

3.3 SKROBNE SIROVINE

Pšenica je često korišćena sirovina za proizvodnju bioetanola širom Nemačke, jer daje specijalnu blagu rakiju i pitak destilat. Sadržaj skroba pšenice je obično oko 60% (tabela 3.6.). Ako pšenica sadrži više od 13% sirovih proteina, a koristi se za proizvodnju etanola, mogu se javiti problemi u vidu stvaranja pene prilikom fermentacije. Često, pšenične kaše mogu fermentisati samo uz dodatak sredstva koje sprečava stvaranje pene (1).

Tabela 3.6. Prosečni sastav pšenice (1)

Komponenta	Sadržaj,%
Skrob	69,3
Voda	13,2
Sirovi proteini	11,7
Sirove masti	2,0
Sirova vlakna	2,0
Pepeo	1,8

Glavna smetnja potencijalnom korišćenju pšenice za proizvodnju alkohola je njena primarna potrošnja u prehrambenoj industriji i kao sekundarna potrošnja za stočnu hranu. Osim toga, proizvodnja pšenice nije na istom nivou u svim zemljama sveta, pa se dobijanje bioetanola iz pšenice odnosi samo na oblasti gde je pšenica proizvod u višku (16).

U toku 2005. godine ispitana je mogućnost da se domaća sorta pšenice *Kantata* primeni kao sirovina za proizvodnju etanola. Ova sorta nije pogodna za proizvodnju hleba bez posebnih dodataka koji bi joj popravili kvalitet. Uzorci pšenice *Kantata* sakupljeni su sa lokaliteta: Kovin, Zrenjanin, Pančevo i Vrbas. Od sakupljenih uzoraka izdvojeno je brašno u količini od 70%. Uzorci brašna su analizirani po kriterijumu za pekarsku industriju i rezultati su pokazali da ovako dobijena brašna nisu pogodna za pekarsku industriju. Prinos etanola koji je postignut fermentacijom brašna pšenice sorte *Kantata* sa navedenih lokaliteta u Vojvodini, nakon termičke i enzimske razgradnje (saharifikacije) na različitim temperaturama prikazan je u tabelama 3.7 i 3.8.

Tabela 3.7. Prinos etanola iz brašna pšenice sorte *Kantata* u zavisnosti od temperature i lokaliteta (vreme termičke i enzimske razgradnje 30 minuta)

Temperatura (°C)	Lokaliteti			
	Kovin	Zrenjanin	Pančevo	Vrbas
70	40,9	40,6	39,4	41,2
80	41,4	40,8	41,2	41,0
85	42,1	40,6	43,4	40,3
90	41,4	40,6	41,5	40,5

Tabela 3.8. Prinos etanola iz brašna pšenice sorte *Kantata* u zavisnosti od temperature i lokaliteta (vreme termičke i enzimske razgradnje 1h)

Temperatura (°C)	Lokaliteti			
	Kovin	Zrenjanin	Pančevo	Vrbas
70	38,6	40,8	39,6	39,6
80	41,9	40,1	41,5	43,4
85	41,4	41,3	39,8	41,5
90	40,7	40,4	41,5	40,8

Kukuruz je jedna od važnijih sirovina koje se u Južnoj Americi i Evropi koriste za proizvodnju etanola. Zrna kukuruza sadrže obilje skroba, koji se pre fermentacije mora razložiti na proste šećere nizom reakcija, kada nastaju različiti složeni šećeri, međuprodukti, između ostalih i maltoza i glukoza. Masti koje se nalaze u kukuruзу sprečavaju obrazovanje pene tokom fermentacije.

U mnogim delovima Evrope zahvaljujući klimatskim uslovima, kukuruz ne sazreva dovoljno za žetvu kao prirodno suv kukuruz, čime je sadržaj skroba znatno manji (tabela 3.9.). Problem se rešava veštačkim sušenjem i silažom kukuruza, pri čemu korišćenje veštačkog sušenja utiče na povećanja troškova (17).

Tabela 3.9. Srednje vrednosti sastava sušenog i skladištenog zrna kukuruza (17)

Komponenta	Sadržaj, %
Voda	15,1
Pepeo	1,5
Sirovi proteini	8,4
Sirova vlakna	2,0
Masti	3,7
Skrob	62,6

Ako se silaža kukuruznog zrnelja koristi za proizvodnju etanola, treba voditi računa da se odigra čista mlečno-kiselinska fermentacija. Ako minimalna koncentracija buterne kiseline dospe u silažu, dovešće do prekida fermentacije, pošto je buterna kiselina jak otrov za mikroorganizme (1).

Kukuruz predstavlja osnovnu sirovinu za proizvodnju bioetanola u SAD (18). Korišćenje žitarica, koje se tradicionalno koriste u ishrani za proizvodnju etanola može se opravdati postizanjem značajno niže cene proizvodnog postupka razgradnje skroba i prevođenja u fermentabilne šećere. U Vojvodini, klimatski uslovi pogoduju gajenju kukuruza, pa ova kultura kod nas ima značajan udeo u setvi žitarica. Pored toga, obično se ostvaruju i značajni viškovi proizvodnje pa je ovo značajna potencijalna sirovina za proizvodnju bioetanola u Vojvodini (19-22).

3.4 LIGNOCELULOZNE SIROVINE

Lignocelulozne sirovine kao što su papir, karton, gradski otpad, drvo, trava i drugi vlaknasti biljni materijali, su vrlo rasprostranjene i što je najvažnije, jeftinije u odnosu na šećerne i skrobne sirovine. Šume obuhvataju oko 80% svetske biomase i predstavljaju atraktivnu sirovinu za proizvodnju etanola zbog dostupnosti, niske cene i velike količine.

Lignocelulozni materijali su sastavljeni iz celuloze, hemiceluloza, lignina i ekstrakta. Ako se izuzme kora drveta, analize prosečne zastupljenosti komponenata lignoceluloznog materijala u drveću za celulozu, hemicelulozu, lignin i ekstrakte su 42, 20, 21 i 6%, respektivno.

Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n je glavna komponenta ćelijskog zida viših biljaka i polimer je β-D-glukoze (23). Step en polimerizacije (n) za celulozu varira od sirovine do sirovine i prosečno iznosi od 2000 do 27000 glukoznih jedinica (24). Osnova celuloze je, tačnije, celobioza, dimer glukoze (25). Svaka monomerna jedinica celuloze može formirati dve vodonične veze sa monomerom u susednom lancu. Vodonične veze su između lanaca u svakom sloju, pošto su slojevi spojeni samo slabim Van der Vaalsov im vezama (23). Rezultat je veoma stabilna konfiguracija, bez međumolekularnih šupljina. Kada se rešetke native celuloze razore, npr. sa jakim alkalijama ili u rastvaranjem celuloze, postoji mogućnost njene regeneracije. Lanci regenerisane celuloze nisu paralelni, ali su termodinamički stabilniji od native celuloze.

Hemiceluloze pripadaju grupi heteropolisaharida i čine 15 – 30% suve mase drveta. Hemiceluloze mekog i tvrdog drveta, iako različite strukture i sastava, hidrolizovane su do njihovih monomernih komponenata: glukoze, manoze, galaktoze, ksiloze, arabinoze, i malih količina ramnoze, glukouronske, metilglukouronske i galaktouronske kiseline (23). Većina hemiceluloza ima step en polimerizacije od oko 200.

Lignin je veoma kompleksan molekul sastavljen iz fenilpropanskih jedinica. Mada su osnovni strukturni elementi lignina poznati, neke njegove hemijske karakteristike ostaju nejasne. Biosintetički, lignin nastaje iz glukoze preko formiranja tri prekusorna alkohola (26): kumaril, koniferil i sinapil alkohol. Drvo ima visok sadržaj lignina.

Hemijske veze između lignina, hemiceluloze i celuloze su estarske, etarske i glikozidne. Etarske veze su stabilnije u poređenju sa estarskim vezama između lignina i ugljenih hidrata. Ove veze čine lignin izuzetno otpornim prema hemijskoj i enzimskoj razgradnji, dok biološku razgradnju omogućuju mnoge gljive i određene aktinomicete.

Ekstrakti su glavna frakcija u drvnom materijalu, a rastvorljivi su u neutralnim organskim rastvaračima i vodi. Sastoje se iz velikog broja lipofilnih i hidrofilnih komponenti. Ekstrakti se mogu klasifikovati u četiri grupe (27, 23):

- terpenoidi i steroidi,
- masti i voskovi,
- fenolna jedinjenja i
- neorganske komponente.

Iako je na današnjem nivou razvoja tehnologije proizvodnja bioetanola na celuloznoj biomasi ispod nivoa ekonomičnosti koja se može postići na skrobnim sirovinama, očekuje se da već nakon 2015. g. proizvodnja na celuloznoj biomasi bude najjeftinija (28). Ovo se može videti iz tabele 4.10. u kojoj je prikazana cena apsolutnog etanola dobijenog iz različitih sirovina.

Tabela 4.10. Proizvodna cena apsolutnog etanola dobijenog iz različitih sirovina (7, 9, 29)

Sirovina	Cena sirovine, US \$/t (10)	Cena apsolutnog etanola, US \$/l
Kukuruz	132	0,285
Sirak	149	0,386
Pšenica	188	0,402
Šećerna trska	25	0,423
Šećerna repa	~170	~0,491
Krompir	20	1,330
Slama	-	0,651
Celulozne sirovine	-	U perspektivi 2015 – 0,140

3.5 NUSPROIZVODI RAZNIH TEHNOLOGIJA

Korišćenje nusproizvoda raznih tehnologija kao sirovine za proizvodnju etanola ima dosta prednosti koje se ogledaju u niskoj ceni sirovine i pozitivnim ekološkim efektima, jer se na taj način smanjuje zagađenost. Tako npr., industrijski ili gradski biorazgradljivi otpad zahteva određenu vrstu tretmana radi smanjivanja njegovog uticaja na okolinu i njegovog izlaganja. Anaerobnom fermentacijom ovakvog otpada može se dobiti etanol kao gorivo, i takođe smanjiti biološka potrošnja kiseonika (BPK) otpadnih voda na prihvatljivu veličinu.

Nedostaci korišćenja otpadnih materijala za proizvodnju etanola su:

1. niska koncentracija šećera (4%), nedovoljna za ekonomično dobijanje etanola,
2. potreba za dodavanjem azota i drugih nutritijenata i
3. konkurencija sa uspostavljenim tržištima stočne hrane i nusprodukta koja omogućava veliki povraćaj novca prilikom obrade otpada.

Nusproizvodi koji se mogu koristiti za proizvodnju etanola su:

1. melasa,
2. otpadne vode tehnologije skrobnih sirovina,
3. otpadni sulfitni rastvori i
4. surutka.

3.5.1 MELASA

Etanol se tradicionalno i veoma dugo proizvodi iz melasa od šećerne trske ili od šećerne repe. Dugo vremena u prošlosti melasa je imala primat kao sirovina za proizvodnju etanola. Međutim, danas melasa ima visoku cenu i na raspolaganju su ograničene količine koje su uslovljene proizvodnjom šećera. Kako se u svetu sve intenzivnije razvija proizvodnja šećera, odnosno zaslađivača iz žitarica (saharoza, glukoza, glukozni i fruktozni sirupi itd.), sledi da se može očekivati dalji umeren razvoj proizvodnje šećera iz šećerne trske i šećerne repe, što istovremeno znači i umeren porast raspoloživih količina melase za proizvodnju etanola. Bitna je činjenica da za melasu, kao kompleksnu sirovinu sve više konkuriše i savremena biotehnoška proizvodnja organskih kiselina, aminokiselina, rastvarača, vitamina i dr., a značajno raste i njena potražnja kao sirovine za proizvodnju pekarskog kvasca (9). To sve govori da se melasa u svetu ne uzima za osnovu uspešnog razvoja proizvodnje bioetanola za gorivo ni u ovom trenutku, a još manje u budućnosti. Pored toga, proizvodnja etanola iz melase je praćena ozbiljnim ekološkim problemima (visoko zagađene otpadne vode, a posebno melasna džibra) za čije se rešavanje moraju uložiti značajna sredstva, što umanjuje rentabilnost takve proizvodnje.

Melasom se u industriji šećera smatra sirup koji nastaje pri poslednjem stepenu kristalizacije u postupku prerade šećernih sirovina. Jugoslovenski standardi je definišu kao gustu, viskoznu tečnost, karakterističnog mirisa i ukusa sa minimalnim sadržajem suve materije 75%, sadržajem saharoze iznad 46%, vrednosti pH 7,0 – 8,0. Melasa šećerne repe sadrži više saharoze i rafinoze u poređenju sa melasom šećerne trske (30).

Melasa sadrži oko 30% nesaharoznih materija, a njih čini veliki broj različitih organskih i neorganskih jedinjenja. Značajni udeo ovih jedinjenja su bojene materije (30). U postupku dobijanja šećera iz šećerne repe i šećerne trske, sastav melase je skoro isti (tabela 4.11).

Prednosti korišćenja melase u fermentaciji su (12):

1. šećeri melase su jeftiniji od šećera dobijenih iz drugih sirovina,
2. cena melase kao sporednog proizvoda nije kontrolisana državnim zakonima,
3. melasa sadrži i nutritijente kao što su vitamini i elementi: N, P, Ca, Mg, K, Si, Al, Fe,
4. šećer melase može koristiti veći broj mikroorganizama,
5. postavlja male zahteve s obzirom na opremu,

6. omogućava mikrobiološku čistoću proizvodnje i
7. proces se lako reguliše i automatizuje.

Problemi u procesu fermentacije melase su sledeći:

1. ne može se čuvati u dugom vremenskom intervalu, jer je nestabilna i
2. konzistencija varira od proizvodnje do proizvodnje što je uslovljeno kvalitetom šećerne repe i primenjenom tehnologijom prerade.

Nedostaci se ogledaju i u tome da melase ima malo i u budućnosti će je biti sve manje. Usavršavanja u industriji šećera uslovljavaju dobijanje sve manjih količina melase po jedinici polazne sirovine (šećerne repe) i ona je sa aspekta biotehnoške proizvodnje etanola, sve slabijeg kvaliteta. Pored toga, melasa nema ni alternative u nekim drugim biotehnoškim procesima (npr. u proizvodnji pekarskog kvasca), pa se mora čuvati za te svrhe. Najzad, tokom prerade melase u etanol zaostaje melasna džibra koja teško nalazi primenu, a ne može se ni pustiti u vodotokove zbog toga što ima visoke vrednosti HPK i BPK₅. Da bi se na neki način rešila melasna džibra i smanjilo zagađenje okoline, potrebne su dodatne investicije, npr. postrojenje za anaerobnu biološku obradu, što poskupljuje proizvodnju etanola (12).

Tabela 4.11. Sastav melase iz šećerne trske i repe sa 75% suve materije (31)

Komponenta	Trska	Repa
Ukupni šećeri, %	48 – 56	48 – 52
Nešećerne organske materije, %	9 – 12	12 – 17
Sulfatni pepeo, %	10 – 15	10 – 12
Ukupne organske materije, %	60 – 65	63 – 65
Proteini, %	2 – 4	6 – 10
Natrijum, %	0,1 – 0,4	0,3 – 0,7
Kalijum, %	1,5 – 5,0	2,0 – 7,0
Kalcijum, %	0,4 – 0,8	0,1 – 0,5
Hlor, %	0,7 – 3,0	0,5 – 1,5
Fosfor, %	0,6 – 2,0	0,02 – 0,07
Biotin, mg·kg ⁻¹	1,2 – 3,2	0,04 – 0,13
Folna kiselina, mg·kg ⁻¹	~ 0,04	~ 0,2
Inozitol, mg·kg ⁻¹	~6,000	5,800 – 8,000
Ca-pantotenat, mg·kg ⁻¹	54 – 6,5	50 – 100
Piridoksin, mg·kg ⁻¹	2/6,5	~ 5,4
Riboflavin, mg·kg ⁻¹	~ 2,5	~ 0,4
Tiamin, mg·kg ⁻¹	~ 1,8	~ 1,3
Nikotinska kiselina, mg·kg ⁻¹	20 – 800	20 – 45
Holin, mg·kg ⁻¹	600 – 800	400 – 600

3.5.2 OTPADNE VODE KAO SIROVINE ZA PROIZVODNJU ETANOLA

Za proizvodnju etanola mogu se koristiti otpadne vode industrije skroba, otpadne vode iz prerade celuloze i papira, kao i surutka koja nastaje u proizvodnji sira. U tehnologiji obrade krompira (npr. sečenje i pranje) nastaju otpadne vode koje sadrže skrob, pa se mogu primeniti kao sirovine u proizvodnji etanola. Kao nusproizvod u obradi pulpe i papira nastaje otpadni sulfadni rastvor (OSR) (32). Otpadni sulfadni rastvori imaju koncentraciju heksoze oko 20 – 30 g^l⁻¹ (1). Surutka je tečna faza koja se dobija u proizvodnji proteinskih mlečnih proizvoda i zbog relativno velikog sadržaja laktoze (70 –

80%) u odnosu na suhu materiju (tabela.4.12), može se koristiti kao potencijalna sirovina u postupku dobijanja bioetanola. To je tečnost koja se izdvaja iz gruša posle koagulacije mleka enzimima, kiselinama, nekim hemikalijama ili toplotom. Ona je sporedni proizvod u proizvodnji sireva (gde se iz mleka u obliku grudvica odvajaju kazein i mlečna mast).

Hemijski sastav surutke varira i zavisi od vrste proizvoda iz kojih se dobija i tehnologije pojedinih proteinskih mlečnih proizvoda. Sadržaj suve materije surutke najčešće varira 5,5 – 7,5%, a u proseku je oko 6,4%. Bezmasna suva materija je u proseku oko 6,10%. Suva materija surutke se najvećim delom sastoji od laktoze i azotnih materija, a zatim mineralnih materija, lipida i kiselina. Udeo pojedinih sastojaka u suvoj materiji je u granicama datim u tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Sastav suve materije surutke (33)

Komponenta	Sadržaj, %
Laktoza	70 – 80
Azotne materije	10 – 14
Mineralne materije	7 – 12
Kiseline	1,5 – 4
Lipidi :	
- u izvornoj surutki	4 – 6
- u obranoj surutki	0,7 – 0,8

LITERATURA

1. Roher M., The Biotechnology of Ethanol, Wiley-VCH Verlag, 2001.
2. Wyman C.E., Handbook on Bioethanol, Taylor and Francis, 1996.
3. Keim C. R. (1983) Enzyme Microb. Technol. 5, 103-114
4. Kohli H. S. (1980), Finance and development, 18-22
5. Taherzadeh J. M, (1999), Ethanol from Lignocellulose, Physiological Effects of Inhibitors and Fermentation Strategies, Chalmers University of Technology, Department of Chemical Reaction Engineering, Göteborg, Sweden, 6
6. Zacchi G., Axelsson A. (1989), Biotechnol. and Bioeng. 34, 223-243
7. Enguidonas M., Soria A., Kavalov B, Jensen P., Techno-economic analysis of Bio-alcohol production in the EU: a short summary for decision-makers, EU Commission JRC, 2002.
8. Studija: Proizvodnja tehničkog etanola kao dodatka benzinu iz poljoprivrednih sirovina i sporednih proizvoda, Tehnološki fakultet Novi Sad, Institut za mikrobiološke procese i primenjenu hemiju, Novi Sad, Arhiva, 1980.
9. Baras J., Gaćeša S., Pejin D., Ethanol is a strategic raw material. Chem. Ind. 56 (2002) 89-105.
10. Paul, J K , Ethyl Alcohol Production and Use as a Motor Fuel, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1979
11. Pokrajinski sekretarijat za poljoprivredu, vodoprivredu i šumarstvo (<http://www.psp.vojvodina.sr.gov.yu/>)
12. Mojović, Lj., Pejin D., Lazić M., (urednici), Bioetanol kao gorivo – Stanje i perspektive, Monografija, TMF Beograd, TF Novi Sad, TF Leskovac, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 2007.
13. Republički zavod za statistiku (<http://webrzs.statserb.sr.gov.yu/>)
14. Petrov S. (1980), Tehnologija šećera 1, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 18-29.
15. Kukić, G.: Melasa, Osnovi tehnologije šećera, 2 knjiga, editor Šušić, S., Industrija šećera SR Jugoslavije »Jugošećer«, Beograd, 1995
16. Koutinas A. A., Wang R., Webb C., (2003) Evolution of wheat as generic feedstock for chemical production, Department of Chemical Engineering, Satake Centre for Grain Process Engineering, 78-79.
17. Pieper H. J., Pönitz H. (1973): Zur Gewinnung von Gärungsalkohol aus siliertem Körnermais, Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 2, 174-179.
18. Kim S., Dale B E.: Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions. Biomass and Bioenergy, 28 (2005) 475-489.
19. Mojović L, Nikolić S., Rakin M., Vukašinović M.: Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates, *Fuel*, 2006, 85(12-13): 1750-1755.
20. Nikolić S., Rakin M., Vukašinović M., Šiler Marinković S, Mojović L.: Bioethanol from corn meal hydrolyzates. *CI&CEQ*, Vol. 11, No.4 (2005), 189-194.
21. Nikolić S, Rakin M., Vukašinović M., Šiler-Marinković S, Mojović L., Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates, Book of papers, 6th Symposium "Novel technologies and economic development", ISSN 0352 – 6542, CD-edición, Tehnološki fakultet, Leskovac, str. 253-270.

22. Rakin M., Nikolić S., Mojović L, Vukašinić M, Šiler-Marinković S, Nedović V, "Dobijanje bioetanola iz kukuruza primenom različitih kultura kvasaca", Racionalno korišćenje energije u metalurgiji i procesnoj i industriji (Monografija), Urednik: Bogdan Čosović, ISBN 86-906251-3-5, Beograd 2006, str. 139-147.
23. Sjöström E., (1993), Wood chemistry, fundamental and applications. 2nd ed., Academic press, San Diego
24. Morohoshi N. (1991) Chemical characterization of wood and its components, in Hon DNS and Shiraishi N (eds.), Wood and cellulosic chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 331-392
25. Katzen R., Monceaux DA (1995) Development of Bioconversion of cellulosic wastes, Appl. Biochem. Biotechnol., 51/52, 585-592.
26. Argyropoulos D. S., Menachem S. B., (1997), Lignin, Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 57, 128-157.
27. Kai Y. (1991), Chemistry of extractives, in Hon DNS and Shiraishi N (eds.), Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, 215-225
28. Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand. Department of Energy (USA), 2002
29. EFOA (European Fuel Oxygenates Association) Report: EFOA supports biofuel but opposes mandate, April 2005.
30. Hasan A., Duvnjak Z., (2002), Production of fructose and ethanol from beet molasses using *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 36858, Biotechnol. Prog., 18, 234-239
31. Baker B. P., (1979), Problems with Molasses in the Yeast Industry (Sinda E., Parkkinen E., Eds.), p. 126, Symposium, Aug. 31-Sept 1, Helsinki, Finland
32. Forage A. J.; Righelto R. C., (1979) in: Microbial Biomass (Rose, A. H., Ed.), 289. New York: Academic Press
33. Popović-Vranješ A., Vujičić I. (1997) Tehnologija surutke, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.

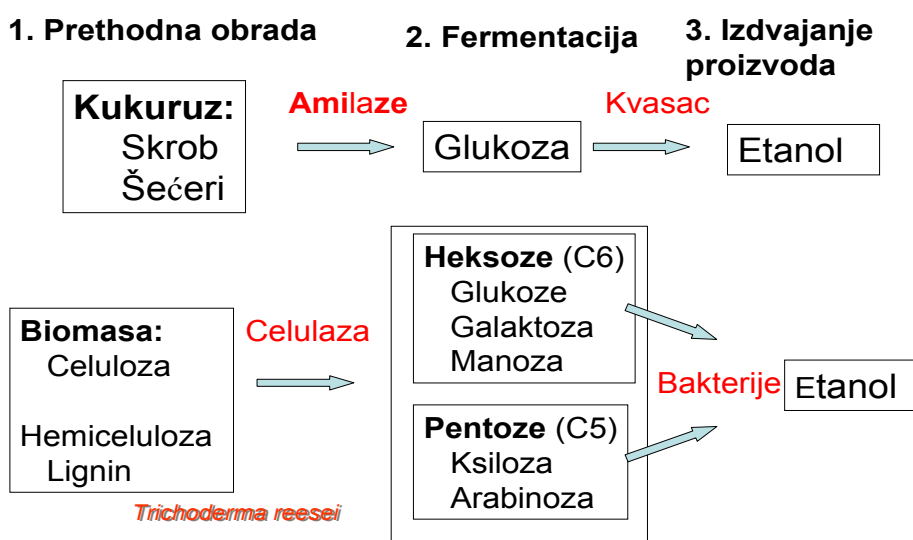
4. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIOETANOLA

4.1 OSNOVNE FAZE PROIZVODNJE BIOETANOLA

Bioetanol se proizvodi fermentacijom šećera prisutnih u biomasi ili šećera dobijenih prethodnom enzimskom konverzijom sastojaka biomase. Fermentacija šećera biomase se vrši pomoću mikroorganizama, i to tradicionalno pomoću kvasaca, a u novijim tehnologijama i pomoću određenih vrsta bakterija. Tehnologija za proizvodnju etanola se razlikuje u zavisnosti od vrste primenjene sirovine – supstrata i globalno se može podeliti u tri faze (slika 4.1.):

1. Prethodna obrada supstrata – priprema sirovine,
2. Fermentacija supstrata i
3. Izdvajanje proizvoda (destilacija, rektifikacija, prečišćavanje i obezvodnjavanje).

DOBIJANJE ETANOLA



Slika 4.1. Uprošćena blok-šema dobijanja etanola na biomasi (1)

Faza prethodne obrade supstrata ima za cilj da se skrobne ili celulozne komponente iz biomase prevedu u fermentabilne šećere i vrši se pomoću enzima ili kiselina. Fermentabilni šećeri su oni šećeri koje mikroorganizmi mogu metabolisati, odnosno fermentisati do etanola, i to su uglavnom monosaharidi sa šest (glukoza, fruktoza, galaktoza, manozza) ili pet ugljenikovih jedinica (ksilozza, arabinozsa) ili disaharidi (saharozza, maltozsa, laktozsa) (2). Supstrati na bazi biomase koja je bogata šećerima, kao na primer, šećerna repa, ne zahtevaju prethodnu enzimsku hidrolizu, već se na njima može direktno izvoditi mikrobiološka fermentacija do etanola. Priprema šećerom bogatih sirovina se, uopšteno posmatrano, 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. Koncentracija šećera u podlozi koja se fermentiše do etanola obično iznosi od 14 – 18, a pH treba da se bude u intervalu od 4 do 5. Podloga se po potrebi obogučuje dodatkom određenih stimulatornih materija koje podstiču metabolizam kvasaca i fermentaciju.

4.2 PRIPREMA SKROBNIH SIROVINA ZA ALKOHOLNU FERMENTACIJU

Biomasa bogata skrobom, odnosno skrobne sirovine od kojih su najpoznatije žitarice (kukuruz, pšenica, raž, tritikale itd.) i krompir je potrebno da se prethodno podvrgnu postupku hidrolize do fermentabilnih šećera. U narednom tekstu detaljnije će biti opisana hidroliza kukuruznog skroba. Ova prezentovana tehnologija enzimske hidrolize, kao i vrste upotrebljenih enzima mogu imati opštiji karakter, odnosno mogu se, sa određenim manjim modifikacijama, primeniti i za većinu drugih skrobni sirovina, posebno iz grupe žitarica.

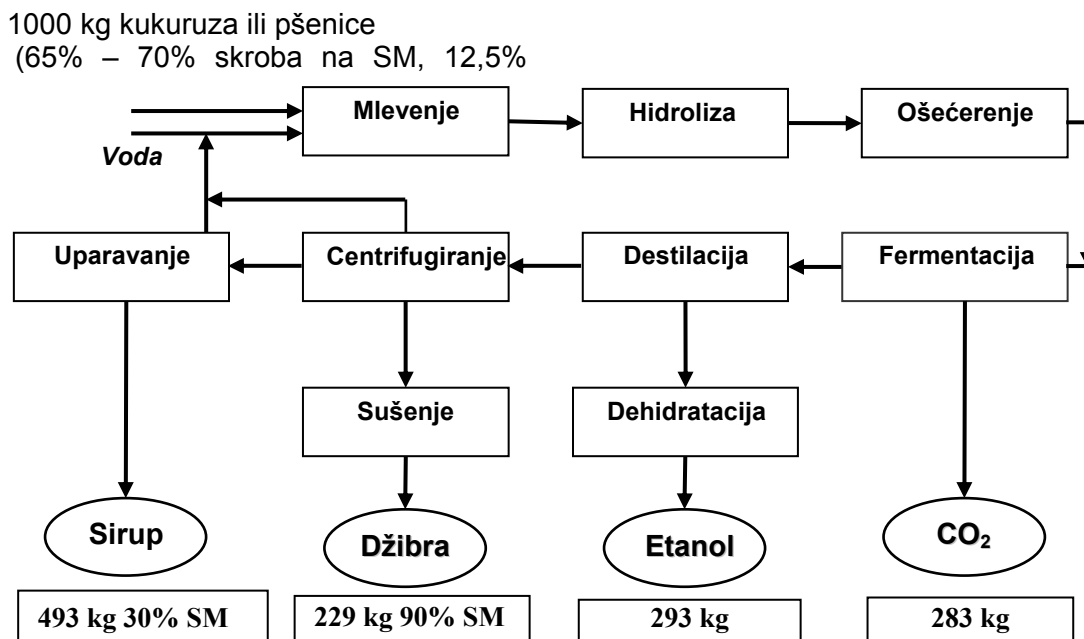
4.2.1 HIDROLIZA KUKURUZNOG SKROBA

Tehnološka šema postupka proizvodnje etanola iz kukuruza sa materijalnim bilansom i prikazom sporednih proizvoda koji pri tome nastaju je prikazana na slici 4.2. U industrijskoj proizvodnji etanola iz kukuruza (i drugih žitarica, kao napr. pšenice) najčešće se primenjuje tzv. suvo mlevenje zrna, jer je tehnologija jednostavnija u poređenju sa tzv. mokrim mlevenjem i zahteva manja ulaganja. Pri tome, kao sporedni proizvodi nastaju džibra koja se obično suši do 90% SM, upareni sirup (vinasa) i ugljendioksid što je prikazano na slici 4.2.

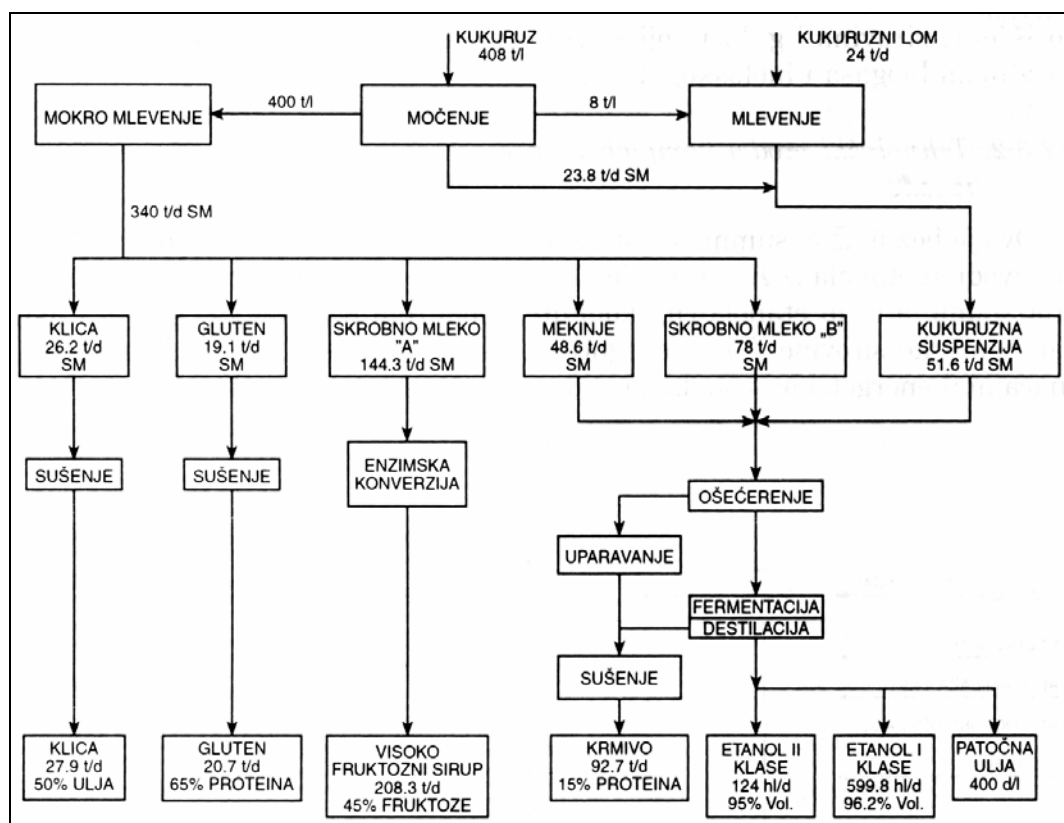
Ukoliko se, pak, koristi postupak vlažne meljave, tehnološka šema, koja je prikazana na slici 4.3, je znatno složenija i predstavlja najkompleksniji i obično najracionalniji način proizvodnje etanola. Polazna sirovina (kukuruzno zrno) se prvo moči radi bolje ekstrakcije sporednih proizvoda i dobijanja čistijeg skroba, a zatim sledi mokro mlevenje, nakon koga se odvajaju klica i gluten, dva proizvoda veoma vredna i tražena na tržištu. Skrobno mleko nastalo mlevenjem (sitnija zrna skroba) prerađuje se u visoko fruktozni sirup, za kojim je potražnja na svetskom tržištu kao zaslađivačem veoma velika, tako da je njegova proizvodnja u ekspanziji. Skrobno mleko (sa krupnijim zrnima skroba), izdrobljeni kukuruzni lom i mekinje podvrgavaju se ošećerenju. Ošećerena masa se separiše od čvrstog ostatka i odvodi se na fermentaciju, a zatim se destiliše i rektifikuje. Izdvojen čvrsti (neošećereni) deo zrna se spaja sa džibrom i uparavanjem i sušenjem se prevodi u stočnu hranu. U ovoj proizvodnji nema otpadnih tokova, koji bi nastali nepotpunim korišćenjem sirovina, tako da je ukupno iskorišćenje postupka dostiglo vrednost do 99% (3).

U SAD se pogoni za proizvodnju bioetanola često postavljaju u sklopu pogona koji proizvode skrob i prerađuju skrob, čime se pogonima daje fleksibilnost da se u zavisnosti od trenutnih tržišnih prilika proizvodnja usmeri ili ka proizvodnji skroba i skrobni sirupa ili ka proizvodnji bioetanola i tako izbalansiraju sezonske fluktuacije (4).

Kukuruz sadrži više od 70% ugljenih hidrata, koji obuhvataju uglavnom škrob, dok celuloza i hemiceluloze čine oko 10%. Prva i veoma značajna faza u tehnološkom postupku proizvodnje bioetanol na kukuruzu je hidroliza kukuruznog škroba.



Slika 4.2. Tehnološka šema postupka proizvodnje etanola iz kukuruza sa materijalnim bilansom i prikazom sporednih proizvoda (2)



Slika 4.3. Šema postrojenja za kompleksnu preradu kukuruza u etanol i nusproizvode sa materijalnim bilansom za kapacitet od 30 m³ etanola/dan (3)

Osnovni cilj hidrolize je da se izvrši efikasna konverzija dve osnovne polimerne komponente skroba: amiloze, linearnog makromolekula na bazi glukoze vezane α -D-(1-4) glukozidnim vezama i amilopektina, razgranatog makromolekula na bazi glukoznih jedinica vezanih α -D-(1-4) i α -D-(1-6) vezama, do fermentabilnih šećera, koji se zatim mogu fermentisati do etanola pomoću određenih vrsta kvasaca ili bakterija. Hidroliza se može vršiti pomoću kiseline (kiselinska hidroliza) ili pomoću enzima (enzimska hidroliza).

Ranijih godina je uglavnom korišćena hidroliza skroba kiselinama. Kao agensi za hidrolizu koristile su se hlorovodonična ili oksalna kiselina pri pH 2 i 140 – 150°C u trajanju od 5 minuta. Ovaj način hidrolize zahtevao je korišćenje materijala koji su otporni na koroziju, velike utroške energije, uklanjanje slanog ukusa dobijenog hidrolizata, i uz to, ovaj proces je bilo teško kontrolisati, jer se razgradnja nije završavala do fermentabilnih šećera, nego se nastavljala do furfurala i sličnih proizvoda, koji mogu da inhibiraju fermentaciju (5).

Razvoj i usavršavanje tehnologije proizvodnje amilolitičkih enzima doveo je do zamene procesa hidrolize skroba kiselinama enzimskom hidrolizom (6, 7). Amilaze predstavljaju najvažnije hidrolitičke enzime koji se koriste u industriji skroba. Producenti α -amilaze su plesni, kvasci, bakterije, aktinomicete, mada se u njihovom industrijskom dobijanju uglavnom koriste plesni i bakterije.

4.2.1.1 Likvefakcija

Prva faza postupka enzimske hidrolize je likvefakcija, ili razlaganje skroba do kompleksnih šećera, i ona obuhvata: intenzivno mešanje skrobnog polaznog materijala sa vodom, podešavanje pH smeše do vrednosti potrebne za primenjeni enzim, mešanje smeše koja sadrži odgovarajući odnos α -amilaze i skroba koji se razgrađuje i zagrevanje polazane kukuruzne smeše na temperaturu od 85 – 110°C u toku 1 – 1,5 h.

Skrob sa povišenjem temperature želatinizira, formirajući gustu kašu. Pod dejstvom enzima skrob se razlaže do kompleksnih šećera (dekstrina). Likvefakcija je prvi i najvažniji korak u proizvodnji hidrolizata, gde je potrebno izvršiti delimičnu hidrolizu skroba, uz smanjenje viskoznosti suspenzije. Nakon ovog tretmana dekstrozni ekvivalent (DE) utečnjelog skroba je se u intervalu 10 – 20, u zavisnosti od količine dodatog enzima. DE predstavlja odnos redukujućih šećera izraženih kao dekstroza i ukupnih ugljenih hidrata, računato na suhu materiju. Kada je faza likvefakcije kompletno završena, smeša postaje tečna. Na brzinu likvefakcije skroba α -amilazom deluje više faktora: temperatura, pH, brzina mešanja, vreme trajanja likvefakcije, koncentracija supstrata, koncentracija enzima, viskozitet smeše, dodatak Ca^{2+} jona, itd. (8, 9, 10, 11). Promene viskoziteta i sadržaja šećera tokom faze likvefakcije date su na slici 5.4. (12).

pH optimum α -amilaza kreće se od 2 do 12. Amilaze iz većine bakterija i plesni imaju pH optimum u kiselom i neutralnom opsegu. Stabilne su u temperaturnom intervalu od 25 – 130°C. Tako npr. amilaza iz *B. licheniformis* CUMC 305 pokazuje visoku stabilnost u toku 4 h na 100°C. Mnogi faktori utiču na termostabilnost amilaza, a to su: prisustvo Ca^{2+} jona, vrsta supstrata, prisustvo stabilizatora. Određeni metalni katjoni, naročito teški metali, reagensi sa sulfhidrilnom grupom, EDTA, mogu da inhibiraju α -amilaze. One su metaloenzimi, koji sadrže najmanje jedan Ca^{2+} jon, a njihov afinitet za Ca^{2+} jone je veći nego za druge jone. Prisustvo Ca^{2+} jona u višku stabilizuje enzim, dok α -amilaze u njihovom prisustvu pokazuju i veću termostabilnost. Preporučene količine Ca^{2+} jona su 40 – 60 g/t skroba.

4.2.1.2 Saharifikacija

Druga faza enzimske hidrolize skroba predstavlja fazu saharifikacije skroba, uz korišćenje enzima glukoamilaze (13, 14) koji vrši dalju razgradnju skroba hidrolizujući α -D-(1-4) i α -D-(1-6)-glukozidne veze skroba počevši od neredukujućeg kraja makromolekula, što dovodi do nastajanja glukoze kao krajnjeg produkta.

Saharifikacija skroba obuhvata: hlađenje smeše do optimalne temperature za enzim saharifikacije (glukoamilazu), podešavanje pH za glukoamilazu, dodavanje glukoamilaze u odgovarajućoj količini i održavanje optimalnih vrednosti pH i temperature, uz konstantno mešanje dok se saharifikacija potpuno ne završi, što se utvrđuje merenjem sadržajem šećera, odnosno određivanjem DE vrednosti.

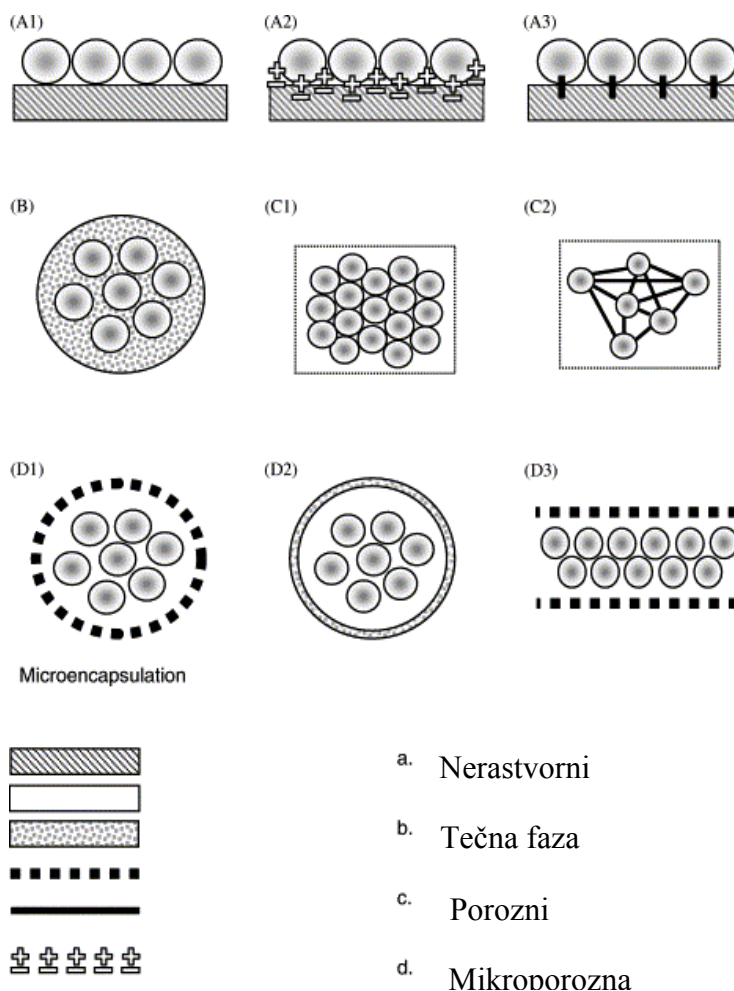
Za postupak saharifikacije se najčešće koristi enzim glukoamilaza u rastvornom obliku, i to je ujedno jedan od najkorišćenijih industrijskih enzima. Mnoge vrste gljiva sposobne su da proizvedu glukoamilazu pod različitim uslovima. Najčešći producenti su *Aspergillus awamori*, *A. foetidus*, *A. niger*, *A. oryzae*, *A. terreus*, *Mucor rouxianus*, *mucor javanicus*, *Neurospora crassa*, *Rhizopus delmar*, *Rhizopus oryzae*, *Arthrotrrys amerospora*. Industrijska proizvodnja glukoamilaze fokusirana je na proizvodnju iz *Aspergillus niger* i *Rhizopus oryzae*. Njihov značaj je u dobroj termostabilnosti, posebno kod *Aspergillus* sojeva i visokoj aktivnosti pri neutralnim pH vrednostima. Enzim glukoamilazu (amiloglukozidazu) komercijalno proizvodi Novozymes, Danska, a najpoznatiji komercijalni proizvodi su: SAN extra L (400 AGU/g) iz *Aspergillus niger*, Spiritzyme plus poboljšana glukoamilaza za saharifikaciju, AMG 300 L proizvedena iz genetski modifikovane *Aspergillus* vrste. Glukoamilaze iz plesni su obično najaktivnije pri kiselim pH vrednostima, ali različite glukoamilaze imaju i različit pH optimum (20, 21, 22). Mnoge glukoamilaze funkcionišu na termofilnim temperaturama, obično 50 do 60°C.

Šira primena ovog enzima u prehrambenoj industriji onemogućena je visokom cenom enzima. U cilju ostvarivanja bolje ekonomičnosti i višestrukog korišćenja enzima moguće je primeniti imobilizaciju enzima. Imobilizacija se izvodi adsorpcijom ili kovalentnim vezivanjem za čvrsti nosač, zarobljavanjem u polimernim supstancama ili inkapsulacijom. Imobilizacija takođe povećava čistoću finalnog proizvoda i smanjuje potrošnju samog enzima. Najčešće je ispitivana i korišćena imobilizacija na aktivnom uglju, jonoizmenjivačkim smolama, zarobljavanje enzima u gelove, i kovalentno vezivanje za nosač (23, 24). Kao nosači za kovalentno vezivanje uglavnom se koriste silikagel i DEAE celuloza. Za ove nosače moguće je imobilisati amilazu i glukoamilazu, pojedinačno ili zajedno. Istraživanja su pokazala da se može postići zadovoljavajuća stabilnost imobilisanih enzima i da prelazak sa rastvorne forme enzima na imobilisanu može značajno smanjiti ukupne troškove proizvodnje (23, 24).

4.2.1.3 Prednosti enzimske hidrolize skrobnih supstrata

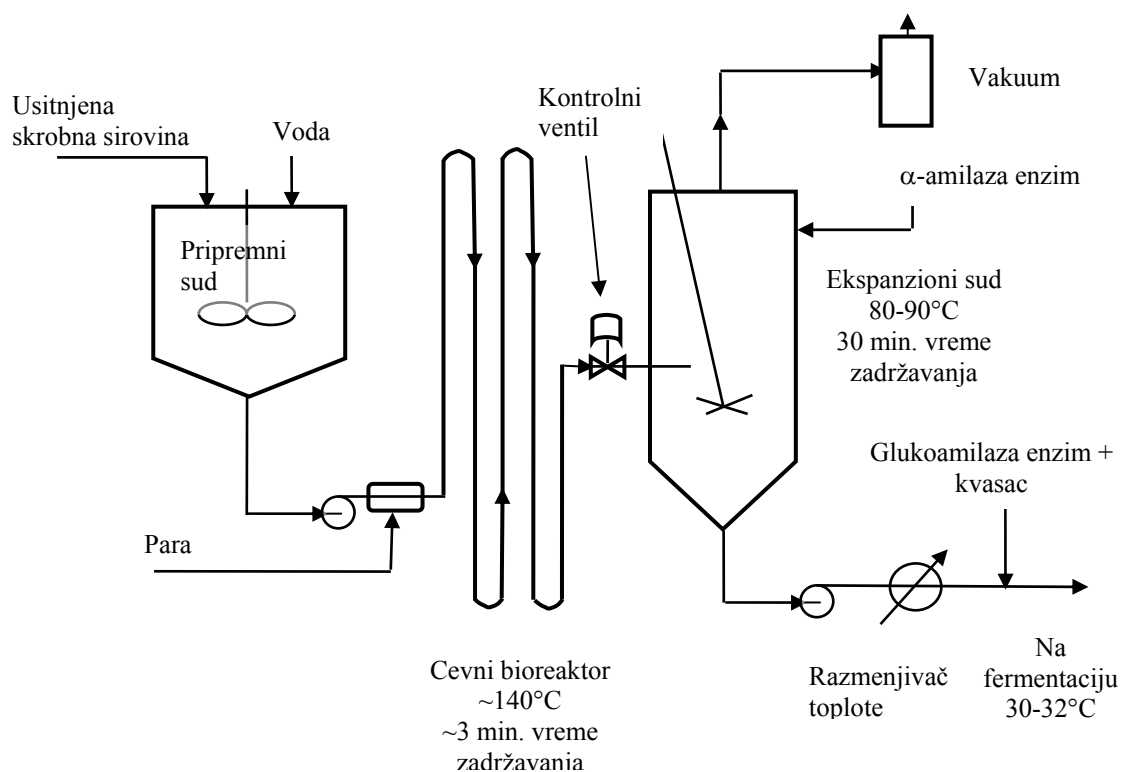
Jedan od osnovnih problema u proizvodnji etanola iz skrobnih materijala bila je termalna destrukcija kristalne strukture skroba na temperaturama od 150°C i pritisku oko 5 bar. Nakon uvođenja termostabilnih enzima koji zadržavaju svoju aktivnost na temperaturama do 100°C, potreba za korišćenjem visokih temperatura nije više bila neophodna jer se razgradnja skroba mogla izvesti i na temperaturama 90 – 100°C. Tako je nastao "hladni" dvostepeni enzimski postupak, koji je zamenio raniji termički postupak, poznat pod nazivom "topli". Prednosti uvođenja "hladnog" dvostepenog

enzimskog postupka u odnosu na prethodno korišćeni “topli“ se najbolje mogu sagledati poređenjem potrošnje energije u procesu razgradnje skroba iz kukuruza. U toplom postupku je potrošnja energije iznosila 2449 MJ/t (6 – 8 MJ/l etanola), dok je u hladnom iznosila 566 MJ/t (1 – 3 MJ/l etanola) (26). Dalje usavršavanje postupka razgradnje skroba uključuje uvođenje postupka kontinualne degradacije skroba koji je prikazan na slici 4.5. Osnovne prednosti ovakvog postupka su manja potrošnja energije i niži sadržaj neglukozidnih nečistoća.



Slika 4.4. Šematski prikaz različitih metoda imobilizacije enzima (25)

Iako je proces dvostepene enzimske hidrolize opšti postupak koji se primenjuje kod pripreme različitih skrobnih sirovina za alkoholno vrenje u cilju postizanja ošćerenja, tj. proizvodnje fermentabilnih šećera, sam proces može imati određene specifičnosti za različite vrste sirovina.



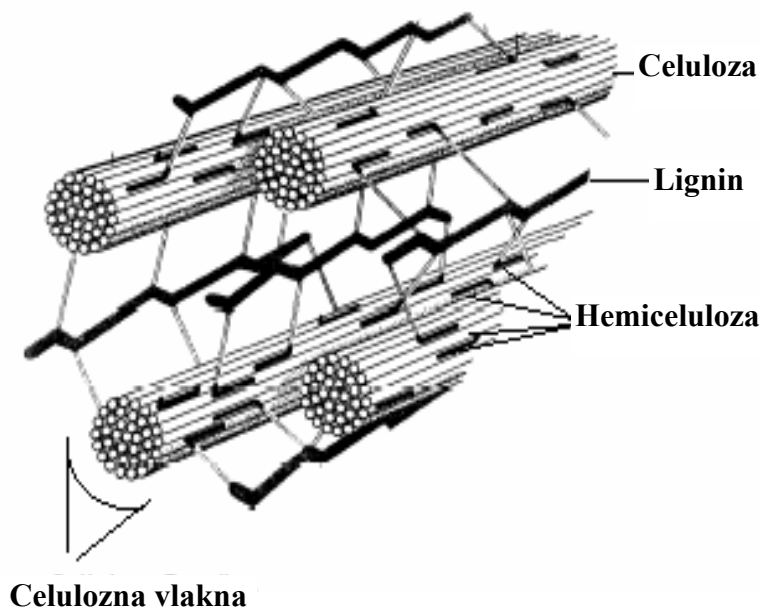
Slika 4.5. Šema kontinualnog enzimskog predtretmana skrobne sirovine za proizvodnju bioetanola (27)

4.3 PRIPREMA LIGNOCELULOZNIH SIROVINA ZA ALKOHOLNU FERMENTACIJU

Lignocelulozna biomasa ulazi u sastav ćelijskog zida gotovo svih biljaka. Interes za korišćenje lignocelulozne biomase, koja je široko rasprostranjena, i njena količina se u svetu procenjuje na oko $2,4 \cdot 10^{24}$ tona (26), se javio prilično davno, pre otprilike 150 godina, kada je pronađen prvi proces kiselinske hidrolize celuloze koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom (31). Daljim istraživanjima hemijske hidrolize celuloze u Nemačkoj su razvijeni pogodni industrijski postupci (Scholer-ov i Bergius-ov) za proizvodnju etanola i kvasca uglavnom na drvnoj biomasi. Proces prethodne pripreme kod ovih postupaka se uglavnom sastojao u jednostepenom šaržnom tretmanu razblaženom sumpornom kiselinom. Ova postrojenja su zbog neekonomičnosti prestala da rade 1959. godine (32).

Hemijska struktura lignoceluloznog materijala je prikazana na slici 4.6. Kao što se sa slike vidi, ovi materijali predstavljaju heterogen kompleks polimernih ugljenih hidrata (celuloze i hemiceluloze) i lignina. Njihova razgradnja ostvaruje se relativno sporo a postižu se i komercijalno mali prinosi. Osnovni razlog je prostorna konfiguracija, kristaliničnost celuloze i zaštitno delovanje lignina.

ĆELIJSKI ZID BILJAKA



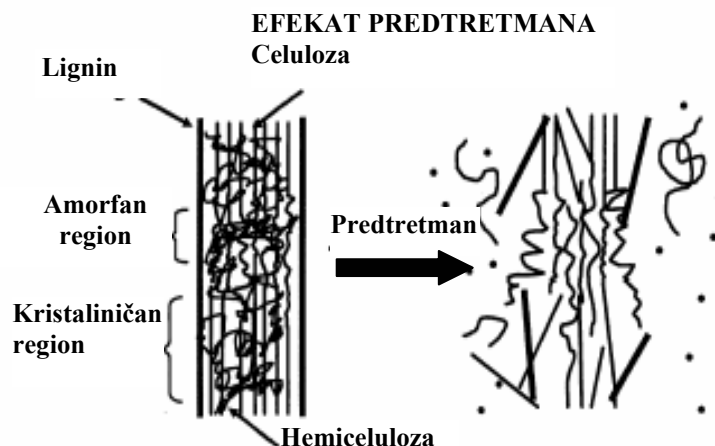
Slika 4.6. Strukturna organizacija osnovnih komponenti ćelijskog zida

Osnovni problemi koji se javljaju prilikom proizvodnje bioetanola na lignoceluloznim sirovinama je nemogućnost mikroorganizama da fermentišu lignin, koji je prateći materijal celuloze i hemiceluloza. Pre nego što se pristupi fermentaciji biomase potrebno je prvo da se celuloza i hemiceluloze odvoje od lignina, a zatim da se izvrši njihova hidroliza u cilju dobijanja fermentabilnih šećera (heksoza i pentoz). Lignin, koji se razdvoji od celuloze i hemiceluloza se može direktno spaljivati i koristiti kao gorivo, na primer za zagrevanje domaćinstava ili se može efikasno prevesti u sintetički gas (CO_2 , CO i H_2) procesom termičke gasifikacije i tako koristiti kao dodatni izvor energije (33 – 35).

Priprema lignoceluloznog materijala za alkoholnu fermentaciju sastoji se dve osnovne faze:

1. pretretman u cilju uklanjanja i odvajanja lignina i hemiceluloza, smanjenja kristaliničnosti celuloze i povećanja poroznosti materijala. Na taj način materijal postaje i bolje dostupan dejstvu enzima ili kiselina u sledećoj fazi (hidrolizi),
2. hidroliza celuloze i hemiceluloza do fermentabilnih šećera.

U pretretmanu ovih sirovina primenjuju se fizički, fizičko-hemijski i biološki postupci. Šematski prikaz pretretmana lignoceluloznih sirovina i njegovi efekti su prikazani na slici 4.7. Danas je najzastupljeniji tretman parom na temperaturi od 200°C u trajanju od 10 minuta (36, 37).



Slika 4.7. Šematski prikaz pretretmana lignoceluloznog materijala

Za izvođenje faze hidrolize lignoceluloznih sirovina se mogu koristiti a) kiselinski i b) enzimski postupci ili njihova kombinacija. Takođe je važno naglasiti da je pre primene kiselina ili enzima potrebno utrošiti značajnu količinu energije za fizičko-hemijsku destrukciju (pretretman) lignocelulozne sirovine.

Kiselinski postupci se uglavnom baziraju na korišćenju razblažene sumporne kiseline. U Americi i Kanadi je u toku 1980-tih godina ostvaren određen razvoj i racionalizacija ovih postupaka korišćenjem različitih tehnoloških rešenja (recirkulacija kiseline, separacija fermentabilnih šećera membranskim procesom ili pomoću jonoizmenjivačkih kolona) što je rezultiralo u boljoj ekonomičnosti procesa u odnosu na polazne, pogotovo ako se uporedo vršila i gasifikacija lignina (35).

Danas se smatra da ključ razvoja proizvodnje bioetanola na lignoceluloznim sirovinama leži u razvoju enzimskih postupaka (38, 39), koji su još uvek prilično skupi da bi bili kompetentni ceni fosilnog goriva ili ceni bioetanola proizvedenog na skrobnoj biomasi. Međutim, očekuje se značajan progres u domenu poboljšanja celulolitičke aktivnosti (aktivnosti enzima celuloza), termičke stabilnosti enzima i efikasnosti konverzije celuloze do 2015 g., što će ovaj proces, prema opštim predviđanjima, učiniti najkompetentnijim za proizvodnju bioetanola (40, 41). Metodi koje će se koristiti za ove svrhe uključuju klasične metode i metode genetskih modifikacija enzima.

Za sintezu celulolitičkih enzima najčešće se koriste celulaze sintetisane iz plesni *Trichoderma reesei*. Plesni sintetišu kompleks celulolitičkih enzima potrebnih za efikasnu hidrolizu: celobiohidrolaze (EC 3.2.1.91), endoglukanaze (EC 3.2.1.4) i α -glukozidaze [EC 3.2.1.21]. *T. reesei* je sposobna da sintetiše i hemicelulaze, uglavnom ksilanaze (EC 3.2.1.8), u zavisnosti od supstrata i uslova rasta. Efikasno uklanjanje lignina zahteva ekstremne uslove, pa se danas delignifikacija uspešno postiže sa belocrvenim plesnima, koje pripadaju familiji *Basidiomycetaceae*. Ove plesni sintetišu oksidativne enzime, lakaze, koji stvaraju radikale, sposobne da raskidaju kovalentne vezu u ligninu. Ovi enzimi deluju sinergistički sa celulazama i hemicelulazama, uklanjajući ligninski sloj. Viši sadržaj etanola iz lignoceluloznih sirovina ostvaruje se kada se radi istovremena saharifikacija i fermentacija ovih supstrata (42).

4.4 FERMENTACIJA

Fermentacija šećera je faza koja sledi nakon pripreme supstrata i u klasičnim postupcima se izvodi najčešće pomoću kvasaca iz roda *Saccharomyces cerevisiae* na temperaturi od oko 30°C. Pored *Saccharomyces cerevisiae* u industrijskoj praksi se koriste i kvasci *Saccharomyces uvarum (carlsbergensis)*, *Schizosaccharomyces pombe* i *Klyveromyces* vrste (43, 44). Pored kvasaca i neke bakterije kao napr. *Zymomonas mobilis*, *Clostridium sporogenes* i *Thermoanaerobacter ethanolicus* mogu proizvoditi etanol, ali se one manje industrijski koriste, osim u posebnim slučajevima (44, 45). Proces fermentacije se odvija u specijalno konstruisanim sudovima – fermentorima, uglavnom pod anaerobnim uslovima, naime bez prisustva kiseonika, iako je poznato da su kvasci fakultativni anaerobi (mogu fermentisati šećere i pod aerobnim i anaerobnim uslovima). Pod anaerobnim uslovima kvasci fermentišu šećere stvarajući etanol i ugljendioksid uz oslobađanje određene količine energije koju je potrebno odvoditi iz sistema, prema Gej-Lisakovoj jednačini:



Prema navedenoj jednačini može se videti da se po jedinici (kilogramu) fermentisane glukoze može ostvariti teorijski prinos od 0,51 kg etanola. Međutim, stvarni prinos koji se može ostvariti u toku fermentacije supstrata zavisi od vrste šećera koji se fermentiše, vrste mikroorganizama i primenjenih procesnih uslova (pH, temperatura, mešanje, koncentracija šećera u hranjivoj podlozi, koncentracija drugih izvora supstrata neophodnih za metabolizam proizvodnog mikroorganizma, efikasna eliminacija infekcije, stroga usmerenost metabolizma mikroorganizma u pravcu nastajanja etanola, eventualno prisustvo inhibitora u hranjivoj podlozi itd.). U dobro koncipiranim postupcima stvarni prinos se kreće oko 90 – 95% od teorijskog. Kao što se iz jednačine 1 vidi, prilikom fermentacije 1 mola glukoze oslobodi se 117 kJ toplotne energije u okolni prostor. U cilju održavanja konstantne i optimalne temperature za gajenje kvasaca ovu oslobođenu toplotu je potrebno odvoditi iz sistema, što se postiže hlađenjem sudova, odnosno fermentora u kojima se izvodi alkoholno vrenje.

Efikasnost iskorišćavanja supstrata, pa samim tim i ekonomičnost procesa fermentacije u mnogome zavisi od fizioloških karakteristika mikroorganizama koji se koriste u fermentaciji. S tim u vezi već dugo i intenzivno se vrše istraživanja razvoja i selekcije mikroorganizama koji podnose visoke koncentracije i šećera i etanola. Kombinacijom odabranih mikroorganizama i optimizacijom procesnih uslova postignuti su značajni pomaci u razvoju tehnologije proizvodnje bioetanola, posebno ako se uzme u obzir da se u konvencionalnom šaržnom postupku ostvarivala prosečna koncentracija etanola od oko 7% zapreminskih (46, 47).

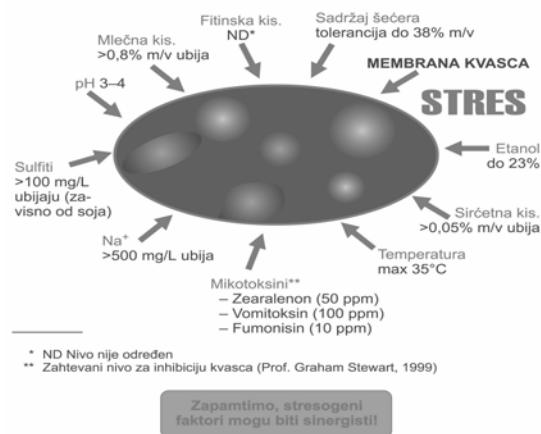
4.4.1 FERMENTACIJA ŠEĆERA POMOĆU KVASACA

U tehnologiji etanola već tradicionalno se koristi proizvodni mikroorganizam *Saccharomyces cerevisiae*. Ovaj kvasac važi kao najviše eksploatisani mikroorganizam u industriji i još uvek je primaran za proizvodnju etanola i alkoholnih pića. Do sada je poznato da ovaj kvasac može da proizvodi 10 – 12% etanola. Međutim, postoje tvrdnje i indicije da ćelije kvasca mogu proizvesti i do 23% etanola (3).

Dawson je 2000. godine (48) u okviru 20. Škole o alkoholu izneo mišljenje da verovatno u postojećoj opremi i po postojećoj tehnologiji nije moguće ostvariti tako visoke koncentracije etanola. Da bi se postigle više koncentracije etanola u podlozi koja fermentira potrebno je ukloniti faktore koji stresno utiču na ćelije kvasca. Ovi stresni faktori su prikazani na slici 5.8. (49). Prvi stresni faktor je sadržaj glukoze. Ako su koncentracije glukoze visoke, inhibira se metabolizam kvasca i nema nastajanja etanola. Preporučuje se da se glukoza dodaje postepeno kako bi se moglo dostići 23% etanola. Drugi stresni faktor je etanol. Ćelije kvasca mogu da opstanu i prežive u podlozi koja sadrži i do 30% etanola. U pogonima se izvode fermentacije uz postepeno dodavanje glukoze, tako da sadržaj etanola dostiže vrednosti 16 – 18%. Pod uslovom da se uklone navedeni faktori stresa, sadržaj etanola u fermentisanim podlogama može dostići 23%.

Da bi kvasac mogao da raste u podlogama se mora smanjiti sadržaj mlečne i sirćetne kiseline (50). Mnoge fabrike etanola rade pod uslovima da podloge sadrže 0,2 – 0,3% mlečne kiseline. Ove koncentracije, ma koliko se činile niskim, smanjuju aktivnost ćelija kvasca. Preporučuje se uklanjanje mlečne kiseline iz podloge tokom fermentacije, kako bi kvasac mogao dati maksimum od sebe. Da bi se eliminisala mlečna kiselina, potrebno je u podlogu dodavati “Lactoside²⁴⁷” (51). “Lactoside²⁴⁷” je anti-mikrobno sredstvo efikasno u širokom intervalu temperature i pH. Deluje efikasno protiv mikroorganizama iz rodova: *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Acetobacter*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*.

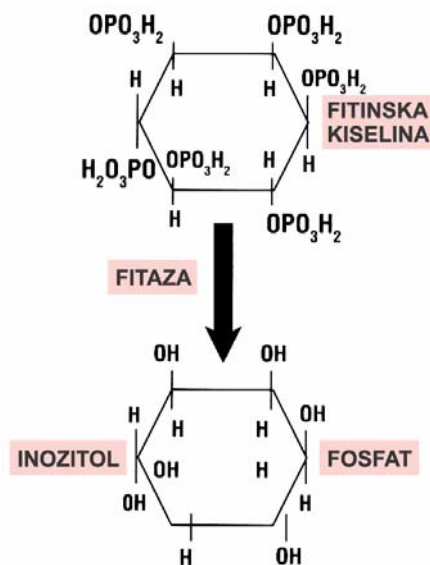
Poznavanje faktora stresa i kako oni utiču na kvasce



Slika 4.8. Stresni uticaji na ćelije kvasca: temperatura, sadržaj šećera, etanola, mlečne sirćetne i fitinske kiseline, pH, sadržaj natrijumsulfita i mikotoksina (49)

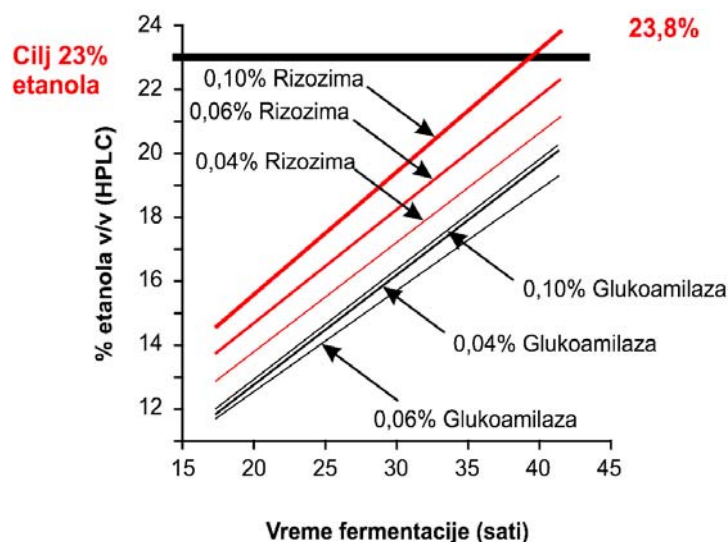
Uticaj temperature tokom fermentacije se, takođe, ne sme zanemariti. Tokom fermentacije potrebno je temperaturu držati što je moguće niže. Ako se želi ostvariti cilj od 23% etanola, mora se obezbediti maksimalno dobar sistem hlađenja fermentora ili izmenjivač toplote. Sa povišenjem temperature za svaki 10°C povećava se efekat smrtnosti ćelija kvasca od mlečne kiseline za 10 puta. Isto tako povećava se smrtnost ćelija kvasca od etanola za 10 puta. U podlozi od žitarica može se naći fitinska kiselina “antinutritivni faktor” (52) zbog toga što vezuje vitamine, aminokiseline i minerale; tako da oni nisu na raspolaganju ćelijama kvasca. Ako se u hranljivu podlogu doda fitaza

razgradiće se fitin na sastavne komponente: inozitol (vitamin) i fosfat (služi kao hrana za ćelije kvasca) (slika 4.9.). Doza za fitazu je 500 – 1000 g/toni sirovine. Ovaj enzim je potrebno dodati podlozi na temperaturi 50°C zajedno sa enzimima za ošeećenje (53). Stresni faktori su sinergistični. Ovako kombinovani stresni faktori mogu drastično da smanje rast kvasca i prinos etanola. Ocenjuje se da je 25% žitarica u svetu kontaminirano mikotoksinima (54). Mikotoksini inhibiraju rast kvasca u koncentracijama navedenim na slici 4.10, što ima za posledicu smanjenje produkcije etanola. Da bi se vezali mikotoksini mogu se upotrebljavati esterifikovani glukomanani. Na taj način može se eliminisati njihov negativni uticaj na rast kvasca.



Slika 4.9. Razgradnja fitinske kiseline pomoću fitaze do inozitola i fosfata (54)

Dodatak fitaze podstiče rast kvasca, a time i prinos etanola tako da se približava se 23,0% etanola. Dawson (48) je objasnio kako su studenti u okviru 20. Škole alkohola (održane novembra meseca 2000. godine) u laboratorijskim uslovima dobili koncentraciju etanola od 23%. Za fermentaciju su koristili specijalni izolovani soj kvasca (izolovan u laboratorijama Univerziteta u Kentakiju). Tokom fermentacije je u kritičnim momentima (kada je sadržaj glukoze u podlozi bio nizak) dodavan enzim "Rizozim". Rezultati su prikazani na slici 5.10. (55). "Rizozim" je enzim koji se dodaje umesto glukoamilaze. Za ovaj enzim navodi se da može da razlaže sirovi skrob i da odvaja glukozu iz molekula celuloze tako da se njegovom primenom ostvaruju viši prinosi nego sa glukoamilazom kako je to jasno pokazana na slici 5.12. "Rizozim" je glukoamilaza koja potiče iz *Rhizopus* sp. Optimalna temperatura glukoamilaza iz *Rhizopus* sp. u intervalu 40 – 60°C, a optimalni je pH od 4,0 do 5,5 (43). Izolovane su dve glukoamilaze: glukoamilaza I i glukoamilaza II. Enzimi se razlikuju u sastavu aminokiselina. Glukoamilaza I pokazuje izrazitu aktivnost u razgradnji α-1,6 i α-1,3 mesta grananja u molekulu skroba i ima sposobnost da razgrađuje i nativni skrob, dok glukoamilaza II pokazuje niske aktivnosti u oba slučaja. Sposobnosti razgradnje mesta grananja u amilopektinu glukoamilaze I iz *Rhizopus* sp. učinilo je da se ovaj enzim pokazao kao veoma koristan zbog toga što omogućava kompletnu razgradnju skroba, do fermentabilnih šećera, u "hladnim" postupcima priprema skrobnih sirovina.



Slika 4.10. Rezultati prinosa etanola sa rizozimom i glukoamilazom (55)

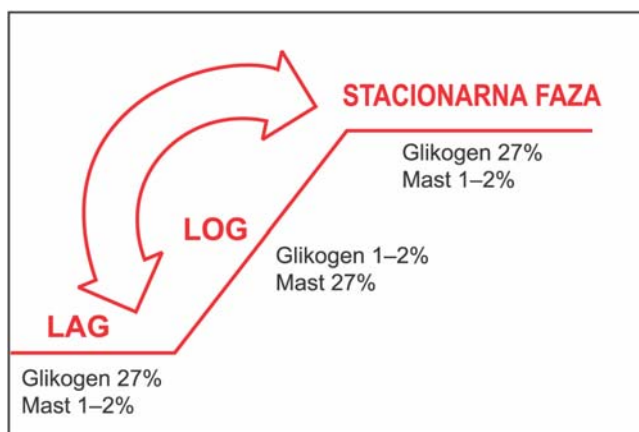
Istraživanja su pokazala da ćelije dok pupe imaju sposobnost da proizvode etanol više od 30 puta brže nego ćelije koje su u miru. U tehnologiji etanola fermentacija se vodi tako da ćelije kvasca započnu fermentaciju brzo. Istovremeno kada sadržaj etanola dostigne 11 – 12%, smanjuje se broj ćelija koje pupe i stres na ćelije se povećava. Nivo trehaloze u membranama igra glavnu ulogu u toleranciji na etanol.

Tokom alkoholne fermentacije ćelije kvasca pupe. Za proces pupljenja ćelijama kvasca su potrebni steroli koji učestvuju u sintezi citoplazmne membrane. Za sintezu sterola potreban je kiseonik. Isto tako je za sintezu sterola neophodno da ćelijama kvasca na raspolaganju bude i odgovarajuća količina aminoazota. Potrebno je za rast kvasca da podloga sadrži 100 – 150 mg/l aminoazota (46). Sa druge strane, kiseonik skreće metabolički put od proizvodnje etanola. Da se to ne bi dogodilo, u hranljivu podlogu je potrebno dodavati donore sterola. Za dobar rast ćelija kvasca potrebni su:

- steroli i masti za sintezu citoplazmatske membrane;
- određena limitirana količina kiseonika i
- peptidi.

Faze kroz koje prolazi kvasac tokom fermentacije etanola (slika 4.11).

- *Lag faza* – je period kada se kvasac priprema za rast i udvostručavanje; tokom ove faze odigravaju se velike promene u ćelijama kvasca. Sadržaj glikogena opada, a sadržaj masti raste. U lag fazi sadržaj glikogena je oko 27% a masti 1 – 2%.
- *Log faza* – ovo je period kada se kvasac umnožava sa generacionim vremenom koje iznosi 3 – 4 sata. Tokom ove faze sadržaj masti u ćelijama dostiže 27%, a sadržaj glikogena se smanjuje na 1 – 2%.
- *Stacionarna faza* – ćelije i dalje proizvode etanol, ali rast (definisan kao udvostručavanje ćelija) prestaje; u ćelijama se sintetise glikogen, a sadržaj masti se smanjuje.



Slika 4.11. Promene sastava ćelija kvasca tokom diskontinualnog rasta (56)

Analizirajući promene sastava ćelija kvasca tokom tri osnovne faze rasta može se zaključiti da sastav ćelija jako zavisi od faze rasta. U literaturi (56) su izneti podaci da je izolovan termostabilni soj kvasca *Thermo-Sacc*TM. Ovaj kvasac može da podnosi visoke koncentracije etanola i visoke temperature. U ćelijama ovog kvasca nalazi se visok sadržaj trehaloze. Podaci dati u ovom radu kazuju da ovaj kvasac može da, na temperaturi od 38°C, proizvede oko 18% etanola. Pored toga može da toleriše i koncentracije preko 20% u podlogama. Dalje se navodi da ovaj kvasac ima ćelije prečnika 5 µm, dakle ćelije su znatno manje od ćelija kvasca koje se uobičajeno koriste u tehnologiji etanola (prečnik ovih ćelija je 8 – 10 µm). Broj ćelija ovog kvasca tokom fermentacije na 38°C, pri koncentraciji etanola od 18% je 195·10⁶ po ml. Pod ovim uslovima viabilnost ćelija je bila 85%, dok je viabilnost kontrolnog kvasca na 38°C, pri koncentraciji etanola od 16% bila samo 35% (56). Studije termostabilnih mikroorganizama i enzima su pokazale da se njihovi proteini malo razlikuju u sekvenci aminokiselina. Razlika je u nekoliko kritičnih lokacija. Ovo omogućuje proteinima da se savijaju na različitim mestima i zbog toga oni ne denaturišu tako lako. Veruje se da proteini sadrže više ugrađenih mostova sa solima, tako da to čini proteine kompaktnijim (sa većom gustinom). Njihove membrane su bogatije zasićenim masnim kiselinama. *Thermo-Sacc*TM sadrži više trehaloze nego kvasci koji se obično koriste za fermentaciju etanola (56).

4.4.2 FERMENTACIJA ŠEĆERA POMOĆU BAKTERIJA

Veliki broj bakterija ima sposobnost da stvara etanol. Međutim, mnogi od ovih mikroorganizama stvaraju veći broj sporednih proizvoda. Među njima su alkoholi (butanol, izopropanol, 2,3 butandiol), organske kiseline (sirćetna, mravlja, mlečna), polioli (arabitol, glicerol i ksilitol), ketoni (aceton) ili razni gasovi (metan, ugljendioksid, vodonik). Pokazalo se da *Zymomonas mobilis* može dati visok prinos etanola (pod anaeronom uslovima 1,9 mmola etanola po mmol metabolisane glukoze) (43), bez inhibicije etanola na njegov metabolizam. Limitirajući faktor za proizvodnju etanola je sposobnost ovih bakterija da koriste glukozu samo 50%. Navedeni rezultati dobijeni su na sintetskoj podlozi sa glukozom. Kada je korišćena sintetska podloga sa saharozom dobijene su veće količine sporednih produkata fermentacije i ova činjenica predstavlja nedostatak bakterije *Zymomonas mobilis*. Kao produkti metabolizma dobijaju se organske kiseline: sirćetna i mlečna kiselina. Ove kiseline prouzrokuju probleme tokom rektifikacije i rafinacije što predstavlja drugi važan nedostatak *Z. mobilis*-a.

4.4.3 FERMENTACIJA ŠEĆERA TERMOFILNIM MIKROORGANIZMIMA

Dobri selekcionisani sojevi kvasaca najbolje funkcionišu na pH 4,5 i na temperaturama od 28 – 30°C, sa padom efikasnosti pri višim temperaturama. Prednosti korišćenja termofilnih mikroorganizama u proizvodnji etanola su brojne. Prema Wiegel-u (57):

- termofili pokazuju visoku kataboličku aktivnost na temperaturama optimalnim za rast; ovo rezultira kraćim vremenom fermentacije, većom produktivnošću, odnosno većom efikasnošću fermentacije;
- rastvorljivost kiseonika i drugih gasova u fermentacionoj tečnosti se smanjuje sa povišenjem temperature fermentacije; ovo omogućava uspostavljanje i dugotrajno održavanje anaerobnih uslova; optimalna temperatura za ekstremne termofile je 66 – 69°C (pri ovim temperaturama rastvorljivost O₂ je 80% rastvorljivosti na 30°C); supstrati sa nižim rastvorljivostima na navedenim temperaturama dobro se rastvaraju;
- viskozitet fermentacionih podloga se smanjuje sa povišavanjem temperatura; zbog toga je potrebno manje energije za mešanje;
- izlazak etanola iz ćelija sa povišavanjem temperature; ova činjenica se može prihvatiti u kombinaciji sa kontinualnim uklanjanjem etanola u vakuum fermentaciji (porast etanola u gasnoj fazi smanjuje potreban stepen vakuuma potreban za efikasno izdvajanje etanola);
- metabolička aktivnost mikroorganizama i efekat trenja tokom mešanja služe da se oslobode veće količine toplote – prema tome smanjena je potreba za dodatnom energijom da bi se održao proces na željenoj temperaturi i odvođenja toplote nakon sterilizacije;
- u poređenju sa mezofilnim bakterijama za ove fermentacije nisu esencijelni sterilni uslovi procesa.

Nema podataka o obligatnim termofilima koji su patogeni. Međutim, tokom fermentacije kontaminacija mogu biti termofilne plesni i druge bakterije. U toku primene termofilnih bakterija, u proizvodnji etanola, dobri rezultati su dobijeni pomoću *Thermoanaerobacter ethanolicus*. Ovaj proizvodni mikroorganizam je ekstremno termofilne prirode zbog toga što mu je optimalna temperatura 69°C. *T. ethanolicus* ima dve osnovne prednosti u odnosu na druge proizvodne mikroorganizme:

1. poseduje vrlo širok pH optimum od 5,5 – 8,5 (raste na pH vrenosti od 4,5 do 9,5);
2. sposoban je da fermentira ugljene hidrate do gotovo teorijskog prinosa; u proizvodnji etanola može da koristi veliki broj substrata uključujući škrob, celobiozu, laktozu i razne pentoze.

4.4.4 POREĐENJE KVASACA I BAKTERIJA

Poređenje fermentacija izvedenim pomoću kvasaca i bakterija vršena su na osnovu kinetike ovih sistema. Uočene razlike potiču od razlika u metabolizmu disimilacije ispitivanih grupa mikroorganizama. Utvrđeno je da, pod anaerobnim uslovima kod diskontinualanog rasta, *Zymomonas mobilis* izvodi efikasniju fermentaciju od *Saccharomyces uvarum*. Ključni kinetički parametri upućuju na zaključke da bakterijska vrsta ima 2,4 puta veću specifičnu brzinu rasta μ od kvasca, specifična brzina produktivnosti etanola q_p je 2,9 puta viša i specifična brzina asimilacije glukoze q_s je 2,6 puta viša nego kod kvasaca.

Za maksimalni prinos etanola u kontinualnim uslovima bakterije su superiornije u poređenju sa kvascima. U kontinualnom sistemu, sa recirkulacijom ćelija, bakterije su postigle 4,1 puta veću produktivnost etanola od kvasaca. Obrazloženje za ove rezultate se nalazi u činjenici da je kvascima, u procesu fermentacije, potreban kiseonik za sintezu ćelijskog zida, za stabilizaciju lipida i metabolizma uopšte. Aerobni uslovi smanjuju prinose etanola i povećanje koncentracije biomase zbog Pasterovog efekta. Mnoge bakterije su striktni anaerobi, tako da je moguća viša produktivnost etanola i manja produkcija ćelija. Niža koncentracija ćelija bakterija je posledica redukovane energije dostupne za rast pod anaerobnim uslovima (1 mol ATP-a po molu metabolisane glukoze nastaje kod bakterija Enter – Doudorofovim metaboličkim putem, nasuprot 2 mola ATP-a koji nastaju u Embden – Majerhofovom metaboličkom putu kod kvasaca). Objavljeni rezultati pokazuju da *Z. mobilis* ima istu ili malo višu toleranciju na etanol od sojeva *Saccharomyces cerevisiae*. Neophodno je da se specifikiraju izvori ugljenika koje mikroorganizam koristi pre nego što se izvrše poređenja ovog tipa.

Pitanje koji mikroorganizam, *Zymomonas mobilis* ili *Saccharomyces cerevisiae* je povoljniji za industrijske fermentacije mora da se dopuni pitanjem sa kojim mikroorganizmom je jednostavnije raditi. Za rad sa *Z. mobilis* neophodna je sterilizacija podloge tako da se iz ekonomskih razloga prednost daje kvascu *Saccharomyces cerevisiae*.

4.4.5 FERMENTACIJA ŠEĆERA GENETSKI MODIFIKOVANIM MIKROORGANIZMIMA

Metodima genetske rekombinacione tehnike može se postići da proizvodni mikroorganizmi poseduju veću toleranciju na etanol i da imaju sposobnost da metabolišu različite supstrate u etanol. Tako na primer, prirodni oblik *Zymomonas mobilis* metaboliše šećere sa 6 ugljenikovih atoma u etanol (glukozu, fruktozu, saharozu). Genetski modifikovan *Zymomonas mobilis* može i šećere sa 5 ugljenikovih atoma (ksilozu) da metaboliše u etanol. Ovako modifikovan proizvodni mikroorganizam ima sposobnost da fermentira glukozu i ksilozu u etanol, što je esencijalno za fermentaciju lignoceluloznih supstrata.

Pomoću genetskog inženjeringa se može dobiti više prilagodljivih mikroorganizama koji mogu metabolisati izvore ugljenika, iz jeftinih obnovljivih sirovina, do etanola i na taj način sniziti cenu etanola. Ingram je 1999. g. (58) preneo iz bakterija gene koji određuju piruvatdekarboksilazu i alkoholdehidrogenazu u *Z. mobilis*. Ova dva gena su sastavljena u PET operon koji je integrisan u hromozom *E.coli* B. Ovaj hromozom je ugrađen u *Z. mobilis*. Ovako modifikovan *Z. mobilis* može da efikasno proizvodi etanol svih heksoza i pentoza prisutnih u polimerima hemiceluloza. Korišćenjem istog principa, PET operon je integrisan u hromozom *Klebsiella oxytoca* u proizvodni soj P2 za primenu za istovremeno ošećerenje i fermentaciju celuloze. Soj P2 ima prirodnu sposobnost da fermentira celobiozu i celotriozu, na ovaj način se eliminiše potreba za celulaznim enzimima. U isti mikroorganizam ugrađen je gen za produkciju i sekreciju endoglukanaze, na taj način se smanjuje potreba za dodavanjem celulaza iz plesni.

Jedan od osnovnih nedostataka procesa sa korišćenjem genetski modifikovanih mikroorganizama je nedovoljna stabilnost mikroorganizma, naime tokom vremena u procesu može doći do reverzije (gubitka ubačenih gena) i samim tim gubitka željenih osobina. Pored toga, genetski manipulirani mikroorganizmi sporije rastu, a sam proces

zahteva veće mere bezbednosti da ne bi došlo do oslobađanja genetski manipulisanih mikroorganizama u okolinu (25).

4.4.6 FERMENTACIJA ŠEĆERA IMOBILIZOVANIM MIKROORGANIZMIMA

Imobilizacija predstavlja postupak kojim ćelije mikroorganizama, fizičkim ili hemijskim putem, bivaju pričvršćene za površinu ili smeštane unutar strukture određenog nosača, pri čemu ne dolazi do gubitaka njihove viabilnosti i katalitičke aktivnosti (59). Primenom ovog postupka moguće je ostvariti visoku koncentraciju katalitički aktivne biomase u određenom delu prostora što dovodi do visoke produktivnosti reaktorskog sistema, poboljšanja stabilnosti procesa i dobijanja krajnjeg proizvoda uniformnog kvaliteta. Osnovne prednosti do kojih dovodi upotreba reaktora sa imobilisanim ćelijama u proizvodnji etanola ogledaju se u sledećem:

- omogućeno je postizanje visoke koncentracije aktivnih ćelija unutar reaktora,
- povećana je produktivnost reaktora, odnosno brzine fermentacije,
- omogućeno je izvođenje kontinualnih fermentacija sa velikim brzinama razblaživanja, bez rizika da dođe do ispiranja ćelija iz reaktora,
- poboljšano je iskorišćenje supstrata,
- imobilisane ćelije pokazuju povećanu toleranciju prema visokim koncentracijama etanola u fermentišućem medijumu,
- omogućeno je istovremeno izvođenje saharifikacije i fermentacije primenom koimobilisanih ćelijskih sistema.

Razvijene i primenjene metode imobilizacije su slične kao kod imobilizacije enzima (slika 5.6.). Praktičnu primenu u fermentacionim procesima u najvećoj meri imaju metod smeštanja ćelija unutar matrice gela i adsorpcija ćelija. Imobilizacija postupkom smeštanja ćelija u matricu gela se izvodi mešanjem suspenzije ćelija sa rastvorom polimera i njihovim dispergovanjem (ukapavanjem/ekstruzijom ili emulgovanjem) u vidu kapljica u odgovarajući medijum gde se podvrgavaju procesu očvršćavanja. Na ovaj način se dobijaju gel-čestice sfernog oblika u čijoj se matrici nalaze imobilisane ćelije.

Ovaj postupak imobilizacije je danas najšire rasprostranjen kako zbog same jednostavnosti izvođenja imobilizacije u, po ćelije, blagim uslovima, tako i usled činjenice da je na ovaj način moguće postići visoku koncentraciju aktivnih ćelija po jedinici mase nosača. Najčešće korišćeni nosači pri ovom postupku imobilizacije su nosači polisaharidne prirode, kao što su alginat, karagenan, agar, pektin, zatim nosači proteinske prirode (kolagen, želatin), epoksi smole i neki sintetski polimeri (polivinilalkohol).

Adsorpcija predstavlja najblaži metod imobilizacije ćelija. Zasniva se na stvaranju slabih privlačnih sila između ćelija i inertnih nosača. Nosači koji se pri ovom postupku koriste mogu da budu različiti metali, diatomska zemlja, staklo, keramika, silicijumdioksid, glina, zeolit, drvena strugotina, celuloza i njeni derivati i dr. Ovi nosači mogu da se regenerišu i ponovo koriste. Koncentracija ćelija koja se na ovaj način postiže je relativno niska u odnosu na onu koja se postiže zadržavanjem u matrici gela, ali su samim tim i difuzioni otpori protoku nutrijenata ka ćelijama manji.

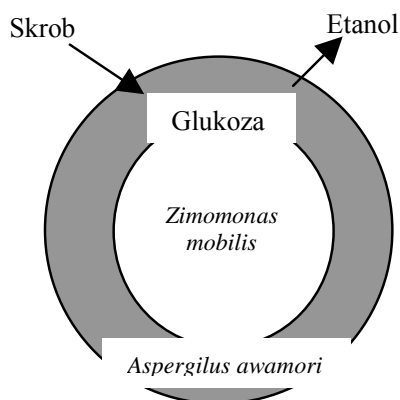
Ca-alginat je najčešće korišćeni nosač za imobilizaciju ćelija (59 – 66). Istaknuto je da je alginat ispoljio zadovoljavajuću stabilnost pri višemesečnom korišćenju pri izvođenju kontinualnih fermentacija, a kvasac imobilisan u alginatu omogućio je visoke prinose etanola. U poslednje vreme dobri rezultati su dobijeni pri primeni strugotine

drвета, mineralnih materija vulkanskog porekla, kao i epoksi smola kao nosača za imobilizaciju (60).

Najčešće korišćeni mikroorganizmi za imobilizaciju pri proizvodnji etanola su *Saccharomyces cerevisiae* i *Zymomonas mobilis* (43). *Z. mobilis* je ispoljio dobre karakteristike u pogledu brzine utroška šećera i proizvodnje etanola (višestruko brže u odnosu na kvasac), visokih prinosa etanola i jednostavnijeg izvođenja genetskih manipulacija. Nasuprot tome, za njegovo kultivisanje su potrebne podloge jednostavnijeg sastava, pokazuje nisku toleranciju prema višim koncentracijama alkohola u medijumu, kao i loše karakteristike flokulacije.

Korišćenje koimobilisanih sistema, koji podrazumevaju imobilizaciju *Z. mobilis* (odgovoran za fermentaciju glukoze u etanol) i *Aspergillus awamori* (odgovoran za razgradnju skroba do glukoze) na istom nosaču (slika 4.12.), pruža široke potencijalne mogućnosti za skraćanje i pojeftinjenje procesa dobijanja alkohola (60). *Aspergillus awamori* se u ovom slučaju nalazi imobilisan u spoljnjim slojevima alginatne čestice, gde ostvaruje svoju aktivnost u aerobnim uslovima, dok se *Z. mobilis* nalazi u unutrašnjosti čestice gde u anaerobnim uslovima vrši transformaciju glukoze u etanol.

U industrijalizaciji proizvodnje etanola imobilisanim ćelijama za sada se najviše uradilo u Japanu, gde su podignuta poluindustrijska postrojenja sa dnevnom proizvodnjom od 2000 l, odnosno 5000 l etanola (59).



Slika 4.12. Koimobilisane ćelije *Z. mobilis* i *A. awamori* na istom nosaču (60)

4.4.7 TEHNIKE FERMENTACIJE U PROIZVODNJI BIOETANOLA

Fermentacija u proizvodnji etanola se može izvoditi na sledeća četiri načina: diskontinualno, kontinualno, dolivno i semikontinualno. Najviše se primenjuju diskontinualne i kontinualne metode fermentacije. U sva četiri metoda može se primenjivati recirkulacija ćelija, pod uslovom da je hranljiva podloga bistra, bez suspendovanih čestica iz sirovina. Na primer, za fermentaciju uz recirkulaciju ćelija mogu se upotrebljavati hranljive podloge kao što su: rastvori šećera, melasa, bistri hidrolizati skroba. Navedeni sistemi fermentacije imaju nekoliko prednosti i nekoliko nedostataka. Kada se razmatra koji će se sistem primeniti uzimaju se u obzir osobine sirovine koja će se koristiti, koje su investicije neophodne kao i cene opreme i sirovina. Za koji će se sistem odlučiti veoma je važno koja je produktivnost i koliki je prinos etanola. Proces koji se zahteva u industriji je onaj koji zahteva minimum ulaganja za opremu uz maksimalne količine produkta.

Diskontinualni postupak je vrlo dobro poznat. Tokom 36 – 48 sati ugljenohidratne komponente podloga se prevode u etanol sa prinosom od 90 do 95% od teorijskog prinosa, sa koncentracijom etanola na kraju od 10 do 16% (vol). Nakon fermentacije fermentisana podloga se prebacije pumpom u prihvatni sud iz koga se napajaju destilacione kolone. Nakon pražnjenja fermentor se pere, steriliše i započinje se sa novom fermentacijom. Vreme koje se izgubi pražnjenjem, pranjem i punjenjem smanjuje korisnu zapreminu fermentora za oko 20%. Ovaj proces ima sledeće prednosti: niske investicije; ne zahteva mnogo kontrole; mali zahtevi za kompletnu sterilizaciju; ne zahteva naporan rad; mali rizik od finansijskih gubitaka; lako vođenje procesa; velika fleksibilnost se postiže upotrebom fermentora za razne specifičnosti produkata; dobro definisanje trajanja fermentacije, tako da se mogu ostvariti visoki nivoi konverzije; nizak rizik od infekcije i mutacije ćelija, dok se koristi relativno kratko vreme fermentacije. Međutim, postoje i nedostaci ovih sistema kao što su: neproduktivno vreme za pražnjenje, pranje, sterilizaciju, hlađenje, zagrevanje i ponovno postavljanje fermentora (fermentor je iskorišćen samo 80%); česte sterilizacije mogu da dovedu do oscilovanja u mernim instrumentima; češće pripremanje inokuluma i kontrola ovog nestacionarnog procesa zahteva više tokova; veći rizik za osoblje od mogućeg kontakta sa patogenim mikroorganizmima ili toksičnim produktima; inicijalna lag faza smanjuje produktivnost fermentora. Pored ovih nedostataka, diskontinualni način vođenja fermentacije preporučuje se u fabrikama malog kapaciteta; jedan fermentor je dovoljan da se proizvede veći broj produkata. Efikasnost diskontinualne fermentacije može se povećati uvođenjem recirkulacije ćelija kvasca ("Melle Boinot postupak").

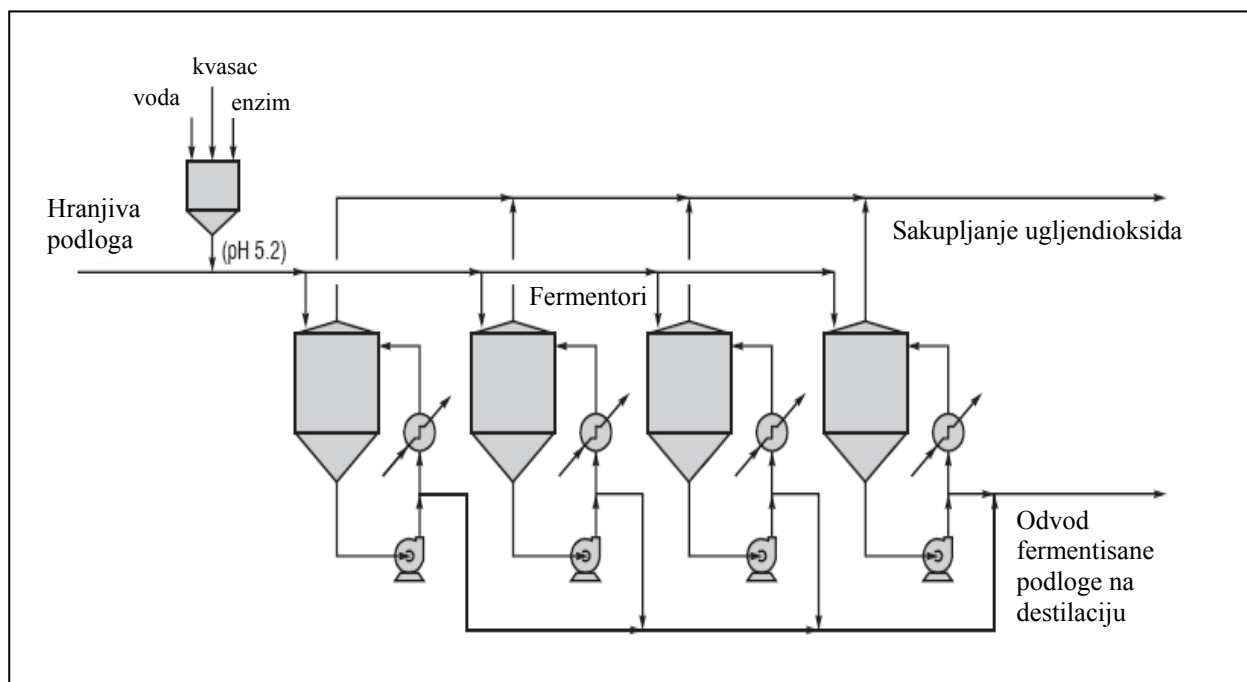
Dolivni postupak (feed-batch) može se smatrati kao kombinacija diskontinualnog i kontinualnog i veoma je popularan u proizvodnji etanola. Hranljiva podloga dozira se tako da se koncentracija izvora ugljenika održava konstantnom. Na ovaj način inhibicija supstratom se održava na minimumu. Supstrat se dodaje onom brzinom kojom se troši. Koncentracija supstrata se može meriti, odnosno sadržaj ugljenih hidrata može biti nizak. Brzina asimilacije supstrata može se izračunati iz podataka koji se mogu meriti, npr. iz brzine nastajanja ugljendioksida, ako se koncentracija supstrata ne može meriti direktno. Proces traje dok se ne dostignu limitirajuće koncentracije etanola, ili se ne utroši neki esencijelan nutrijent. Prednosti ove fermentacije su: postižu se visoki prinosi u dobro definisanom vremenu kultivacije (tokom fermentacije ne dodaju se niti odvođe ćelije proizvodnog mikroorganizma); visok nivo fleksibilnosti; smanjene su mogućnosti za mutaciju proizvodnog mikroorganizma, a time je smanjen i rizik od infekcije; moguća je optimizacija uslova rasta, produkcione faze kao i starosti ćelija. Nedostaci dolivnog postupka fermentacije su sledeće: neproduktivno vreme punjenja, zagrevanja, sterilizacije, hlađenja, pražnjenja i pranja fermentora; viši zahtevi za radnu snagu, ili skupi instrumenti kao što je kompjutersko vođenje (na primer održavanje koncentracije supstrata zahteva skupe instrumente); veće mogućnosti rizika za radnike od kontakta sa patogenim mikroorganizmima ili toksičnim produktima i više habanja i trošenja instrumenata od česte sterilizacije.

Semikontinualni postupak obuhvata takozvane ulazno – izlazne, protočne procese i varijacije cikličnih fermentacija (67). U semikontinualnom procesu se jedan deo sadržaja fermentora, sa proizvodnim mikroorganizmom izvodi iz fermentora i dodaje se ista zapremina sveže podloge. Ovaj tip fermentacije može da se izvodi sa nekoliko fermentora. Inokulum, na primer *Saccharomyces cerevisiae* se dodaje u prvi fermentor. Posle toga se u fermentor dodaje hranljiva podloga. Sadržaj prvog fermentora se pomoću pumpe transportuje u drugi fermentor kao inokulum uz istovremeno vođenje fermentacije u prvom fermentoru uz dodatak sveže podloge.

Nakon inokulisanja, drugi fermentor se puni hranljivom podlogom i fermentacija se nastavlja u njemu. Iz drugog fermentora se izvodi sadržaj i služi kao inokulum za treći fermentor, koji se nakon toga puni hranljivom podlogom. Prednosti ovog procesa fermentacije su: nije potreban sud za inokulum, sem na početku rada; ne gubi se vreme za neproduktivne operacije pranje i ponovnu sterilizaciju; visoka fleksibilnost, malo habanja i oštećenja instrumenata od sterilizacije; ne treba mnogo kontrole. Primenom ovog sistema, vreme fermentacije se smanjuje zbog visoke koncentracije i aktivnosti ćelija kvasca. Ali ima i nekoliko nedostataka: povećanje investicija zbog veće zapremine fermentora; visok rizik od kontaminacije i mutacija zbog dugog procesa kultivacije i na kraju procesa se dobija zajedno biomasa i produkt. I pored navedenih nedostataka semikontinualni proces se primenjuje u industrijskoj proizvodnji etanola.

Kontinualni postupak je tehnološki najinteresatniji zbog toga što se proizvodni mikroorganizam nalazi u eksponencijalnoj fazi rasta (ciklusa rasta) tako da sve vreme produktivnost etanola raste. Prednosti ovog postupka su sledeće: mehanizacija i automatizacija su maksimalno omogućene; zahteva malo radne snage; zahteva manje zapremine fermentora zbog toga što nema neproduktivnog vremena; uslovi su konstantni kvalitet proizvoda je konstantan; male su opasnosti od patogenih mikroorganizama i toksičnih materijala zbog toga što je poboljšana mehanizacija; manje se troše i oštećuju instrumenti procesom sterilizacije.

Pored izabranog postupka fermentacije, od izuzetnog značaja za efikasnost fermentacije i produktivnost proizvodnje etanola mogu biti određena konstrukciona poboljšanja fermentora čime se postiže bolji prenos mase i toplote u sistemu, kao i bolja kontrole procesa (68). Da bi se izbegla inhibicija mikroorganizama visokom koncentracijom etanola, ispituje se hibridizacija procesa fermentacije i separacionih tehnika (fermentori združeni sa membranskim postupkom izdvajanja; uvođenje tehnika uklanjanja etanola vakuumom) (26). Iako je ekonomičnost ovih poslednje navedenih tehnika diskutabilna i mora se potvrditi na svakoj pojedinačnoj procesnoj koncepciji, opšte je prihvaćeno da težnja ka združivanju faze ošećerenja i fermentacije skrobnih sirovina vodi ka poboljšanju ukupne ekonomike procesa i sa aspekta potrošnje energije, i sa aspekta ukupne dužine trajanja procesa (18). Ovako integrisan proces je poznat i kao SSF proces (simultano ošećerenje i fermentacija – 'simulatneous sacharification and fermentation') (69). Sličan koncept je od izuzetnog značaja za efikasnost procesa za dobijanje etanola na celuloznim sirovinama (70, 71). Kod pogona za proizvodnju bioetanola većih razmera potrebna je i veća količina kvasca, odnosno proizvodnog mikroorganizma da bi se izvela energična fermentacija. U takvom postupku se može uvesti i aerobna faza propagacije kvasca koja prethodi fermentaciji. Racionalizacijom postupka, radi bolje efikasnosti moguće je istovremeno odvijati fazu ošećerenja, umnožavanja kvasca i fermentacije – SSYPF (simulatneous sacharification, propagation and yeast fermentation) (72). Ovaj postupak je prikazan na slici 4.13.



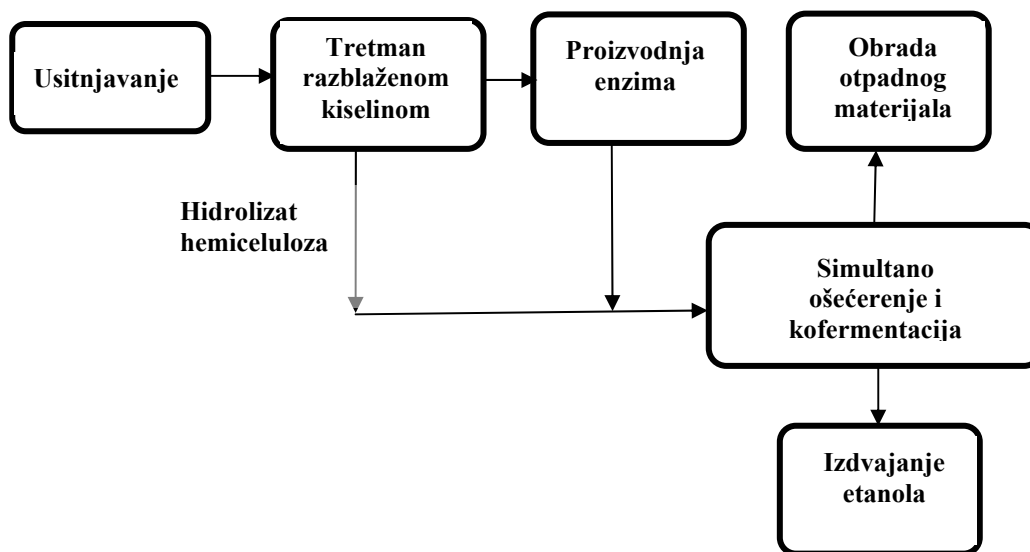
Slika 4.13. Postupak simultanog ošeećenja, umnožavanja kvasca i fermentacije (SSYPF) (72)

4.4.7.1 Tehnike fermentacije na lignoceluloznim sirovinama

Kao polazni koncept tehnoloških enzimskih postupaka na lignoceluloznim sirovinama usvojen je koncept razdvojene enzimske hidrolize i fermentacije (SHF – separate hydrolysis and fermentation) jer je na taj način bilo moguće zaštititi kvasac, odnosno proizvodni mikroorganizam od inhibitorynog dejstva proizvoda hidrolize (73). Međutim, pre same enzimske hidrolize potrebno je izvesti predtretman biomase koji će je učiniti dostupnijom dejstvu enzima, a koji se bazira na fizičkom (usitnjavanje) i hemijskom tretmanu (dejstvo uglavnom kiselina ili baza).

Značajna dalja tehnološka unapređenja su ostvarena koncipiranjem SSF postupka (simultano ošeećenje i fermentacija) pri čemu se hidroliza pomoću celulaza, odnosno ošeećenje i fermentacija odvijaju u istom fermentoru. Nova varijanta SSF postupka je tzv. SSCF (Simultano ošeećenje i kofermentacija) postupak, koji pretpostavlja izvođenje zajedničke fermentacije heksoza (dobijenih hidrolizom celuloze) i pentoza (uglavnom produkti razlaganja hemiceluloza) (74). Ovaj postupak je šematski prikazan na slici 4.14. Pored navedenog, značajani tehnološki pomoci se postižu u istraživanjima fermentacije sa genetski modifikovanim mikroorganizmima. Genetski modifikovani mikroorganizmi su koncipirani tako da imaju veću fermentativnu aktivnost, odnosno proizvodnost bioetanolu, bolju prilagođenost na procesne uslove, a takođe i širi spektar fermentabilnih šećera koje mogu fermentisati (pre svega pentoza koje su prisutne u hidrolizatima celulozne biomase) (75, 76). Danas su već dobijeni rekombinantni kvasci *S. cerevisiae* i rekombinantne bakterije *Z. mobilis* kojima je moguće ostvariti veće prinose bioetanolu, međutim, kao što je prethodno naglašeno, još ne postoje dokazi da li će oni pokazati dovoljnu stabilnost primenom u komercijalnim postrojenjima (77, 15). Osim toga, mere predostrožnosti u radu sa genetski modifikovanim mikroorganizmima su stroge, i organizmi se moraju strogo držati pod

kontrolom da ne bi došlo do njihovog ispuštanja u okolinu, što je teže izvodljivo na većim proizvodnim kapacitetima.



Slika 4.14. Šema SSCF postupka na celuloznoj biomasi (74)

Na današnjem nivou razvoja tehnologije konverzije ovih sirovina do fermentabilnih šećera su niske i procesi su i dalje ekonomski nepovoljni, ali se zbog niske cene i velike dostupnosti polazne sirovine, danas u svetu veoma mnogo ulaže u razvoj i unapređenje ovih tehnologija. Stoga i cena proizvedenog etanola veoma varira u zavisnosti od korišćene sirovine. Etanol proizveden iz kukuruza dostiže cenu i od 0,2 \$ – 0,3 \$ po litri, a iz lignoceluloznih sirovina cena proizvedenog etanola veća je trenutno i za 65% (67).

4.5 DOBIJANJE ANHIDROVANOG BIOETANOLA

U Američkoj (79) i Evropskoj literaturi (79, 80) navode se dve kategorije motornog goriva na bazi bioetanola: anhidrovani i neanhidrovani. Neanhidrovani etanol može sadržati 85 – 95% zapr. etanola i namenjen je za pogon motora koji koriste samo bioetanol. Za razliku od ovoga, anhidrovani etanol koji je namenjen za smeše sa benzinom sadrži minimalno 99,5% etanola. Etanol se najčešće koristi kao dodatak benzinu u raznim odnosima, među kojima je najzastupljenija mešavina E10 (10% etanola i 90% benzin) ali se može koristiti i u mešavinama E85 ili E95. Prema današnjim standardima, prevladava mišljenje da se za gorivo može koristiti samo anhidrovani etanol sa najmanje 99% etanola (81).

Dakle, upotreba etanola kao goriva ili dodatka gorivu zahteva njegovo prečišćavanje do anhidrovanog etanola (0,5% vode) ako se koristi kao dodatak benzinu, odnosno do neanhidrovani etanola (do 5% vode) ako se etanol koristi kao pogonsko gorivo. Prečišćavanje odnosno dehidratacija etanola je energetski najzahtevniji korak u proizvodnji, tako da su brojna istraživanja usmerena u pravcu poboljšanja i inoviranja ovog postupka kako bi se primena etanola kao goriva učinila ekonomski isplativom, pored očiglednih ekoloških prednosti njegove primene.

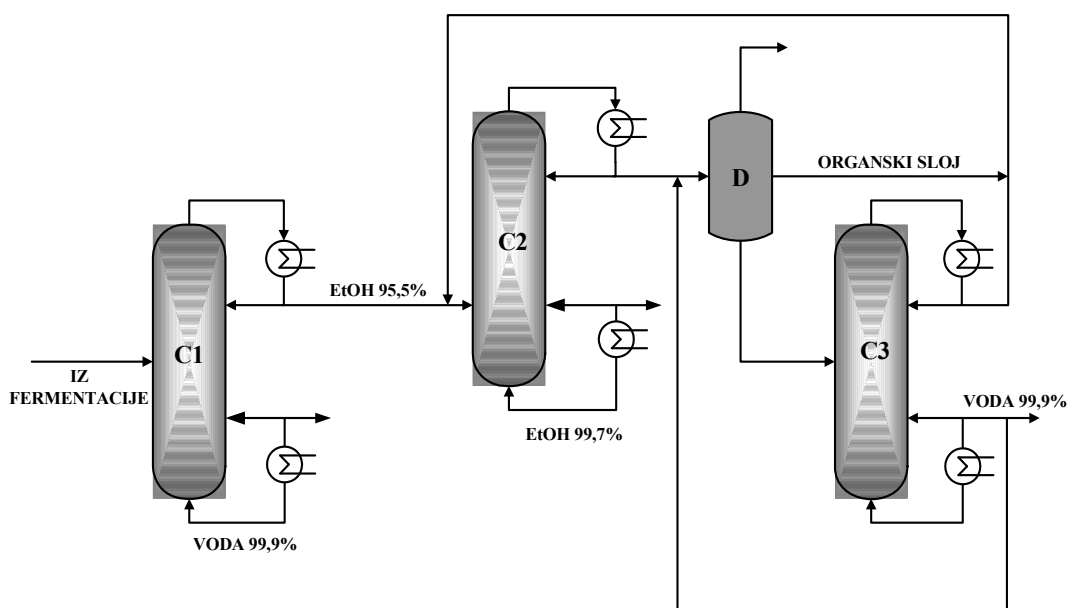
Procesi dobijanja anhidrovanog etanola mogu se podeliti u četiri osnovne grupe:

- Destilacioni postupci (azeotropna i ekstraktivna destilacija),
- Adsorpciona dehidratacija (molekulska sita),
- Membranski procesi (pervaporacija/perisparavanje) i
- Hibridni procesi (kombinovani procesi destilacije i perisparavanja).

Za dehidratovanje etanola nije moguće koristiti klasičnu destilaciju, jer etanol sa vodom gradi azeotropnu smešu pri koncentraciji etanola 95,5 %. Azeotropna smeša razdvaja se nekom od pomenutih metoda. Destilacioni postupci, bilo azeotropna ili ekstraktivna destilacija najzastupljeniji su idustrijski postupci anhidrovanja etanola, iako su i ekonomski najnepovoljniji. Adsorpcioni postupak, poznatiji pod nazivom molekulska sita, usled svoje jednostavnosti i nižih troškova sve češće zamenjuje destilacione postupke u industrijskoj praksi. Membranski procesi, odnosno anhidrovanje etanola primenom perisparavanja je proces u razvoju, ali sa izuzetno niskim troškovima procesa ovaj postupak može u budućnosti potpuno eliminisati druge metode. Ipak trenutno su najperspektivniji takozvani hibridni postupci koji kombinuju destilacione i membranske postupke.

4.5.1 DESTILACIONI POSTUPCI

Cilj azeotropne destilacije je dobijanje čistog, apsolutnog etanola (99,98% vol), sa sadržajem vode nižim od 200 mg/kg i sa manje od 20 mg/kg ukupnih nečistoća. Šema azeotrone destilacije data je na slici 4.15. Iz destilacione kolone C1, rafinisani etanol, koji sadrži 95 – 96 vol.% etanola i vodu, meša se sa trećom komponentom, tzv. "entrainerom" (benzen, heptan ili cikloheksan) i tako stvara trokomponentnu azeotropnu smešu kojom se napaja dehidrataciona kolona, C2. ako se koristi benzen on sa etanolom i vodom gradi trojnu azeotropnu smešu sa tačkom ključanja 64,9°C.



Slika 4.15. Azeotropna destilacija, C1 - destilaciona kolona, C2 - dehidrataciona kolona, C3 - kolona za ispiranje D - dekanter

Kako je ovaj azeotrop isparljiviji od azeotropa etanol-voda, frakcija anhidrovanog etanola se skuplja na dnu dehidratacione kolone sa malim primesama benzena, a zatim se hladi pre skladištenja. Tercijalni azeotrop napušta kolonu na vrhu, kondenzuje se i zatim razdvaja na organsku fazu i vodu u dekanteru, D. U koloni C3, razdvaja se voda od organske komponente, odnosno dolazi do regeneracije treće komponente. Efikasan sistem za dehidrataciju etanola ima potrošnju od 1 – 1,5 kg pare po litri anhidrovanog etanola (78).

Postrojenje za dobijanje anhidrovanog etanola je često u savremenim sistemima sastavni deo sistema za destilaciju i rektifikaciju. U tom slučaju nije potrebno ugrađivati posebnu kolonu za koncentrisanje etanola, jer tu funkciju može da vrši rektifikaciona kolona. Procesi destilacije i rektifikacije i daljeg prečišćavanja etanola su ekonomski najnepovoljnije faze u proizvodnji etanola. Zbog toga je značajno da fermentisana podloga koja odlazi na destilaciju već ima što je moguće veću koncentraciju etanola. U industrijskoj praksi najčešće se destilacija i rektifikacija izvode u zajedničkom postrojenju kontinualnim tokom. Razvoj destilaciono – rektifikacionog sistema koji je baziran na savremenoj konstrukciji i povezivanju destilacionih kolona; racionalizaciji energije rekuperacijom, kondenzacijom i kompresijom nastalih para; uvođenju toplotnih pumpi i savršenijeg kontrolnog sistema, omogućava i do 40% energetske uštede u odnosu na potrošnju energije koja u konvencionalnim destilaciono – rektifikacionim postrojenjima iznosi 10 – 12 MJ/l anhidrovanog etanola (83).

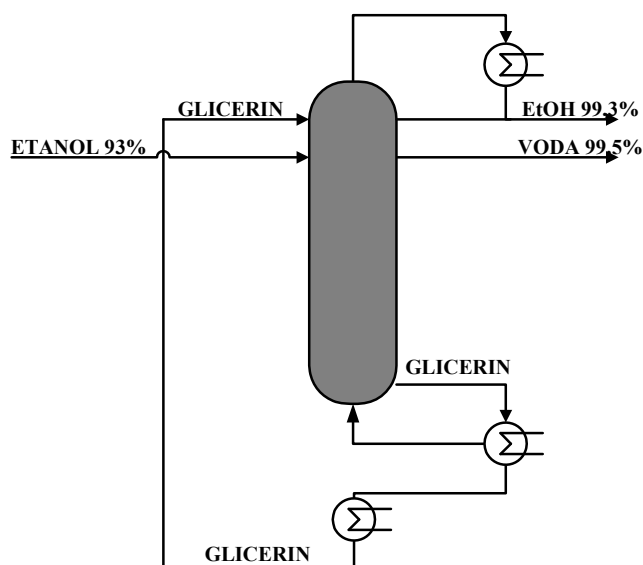
Tabela 4.1. Potrošnja energije (MJ/l) u proizvodnji bioetanola (26)

Proizvodna faza	Konvencionalni proces	Savremeni proces
Priprema sirovina	0,1	0,1
Saharifikacija skroba	8	1
Fermentacija	0,06	0,06
Destilacija i dehidratacija	11	5,8
Sušenje džibre	11	8

Prilikom proizvodnje bioetanola od žitarica, kao efikasna mera racionalizacije potrošnje energije se pokazala recirkulacija toplote iz sistema za zagrevanje skrobne sirovine iz faze pripreme u fazu destilacije i rektifikacije, čime je postignuto smanjenje potrošnje energije za oko 10% (84). U tabeli 4.1. (26) je prikazan pregled potrošnje energije za proizvodnju bioetanola iz skrobnih sirovina po fazama klasičnog proizvodnog postupka i savremenog postupka i ukazuje na značajan napredak u razvoju tehnologije proizvodnje bioetanola.

Ekstraktivna destilacija se takođe može koristiti za proizvodnju anhidrovanog etanola. Kao i kod azeotropne destilacije i ovde se dodaje treća komponenta, najčešće monoetilenglikol (iz fosilnih goriva) ili glicerol, sa ciljem uklanjanja azeotropne smeše etanol-voda. Klasična ekstraktivna destilacija izvodi se u dve destilacione kolone. Prva se naziva ekstraktivna kolona i u njoj se kao proizvod na vrhu izdvaja anhidrovan etanol. U drugoj koloni, regeativna kolona, razdvajaju se voda i upotrebljeni rastvarač, koji se vraća u proces, odnosno prvu kolonu. Najveći problem u primeni ekstraktivne destilacije pored visokih troškova predstavlja i ekološki nepovoljno uvođenje treće komponente, tako se glicerol na temperaturama preko 280°C na atmosferskom pritisku, što je ispod njegove tačke ključanja, transformiše u akrolein koji je veoma toksičan tako da se njegovo nastajanje mora izbeći po svaku cenu. Iz tog razloga se ekstraktivna destilacija mora izvoditi na pritiscima nižim od atmosferskog.

Novi pravci razvoja u primeni ekstraktivne destilacije ukazuju na mogućnost osavremenjivanja ovog procesa primenom ekološki prihvatljivih rastvarača i novih konfiguracija samog procesa. Bioglicerini koji je sporedni proizvod proizvodnje biodizela može se koristiti kao netoksičan prirodni rastvarač koji obezbeđuje održivu proizvodnju bioetanola jer se smanjuje primena monoetilenglikol. Takođe, moguće je smanjiti ukupne troškove proizvodnje ako se ekstraktivna destilacija odvija u jednoj koloni kao što je prikazano na slici 4.16.



Slika 4.16. Ekstraktivna destilacija za anhidrovanje etanola

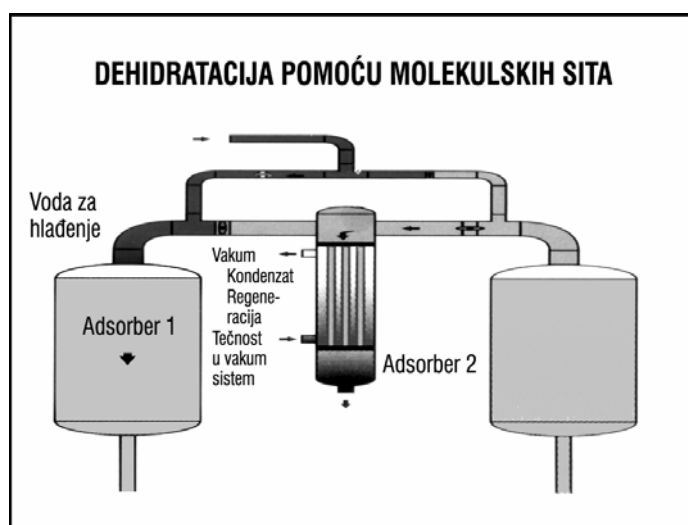
Tokom ovakvog postupka anhidrovanja etanola struja glicerina na dnu mora biti ohlađena na bar 140°C kako bi se postiglo zahtevano razdvajanje za recirkulaciju glicerina. Neophodno je da struja recikla glicerina sadrži minimalno 98% glicerina kako bi se obezbedio stabilan rad kolone. Radni pritisak kolone je 60 kPa, i na njemu je moguće voditi proces destilacije na temperaturama nižim od 280°C na dnu kolone. U poređenju sa konvencionalnim postupkom ekstraktivne destilacije kada se koristi monoetilenglikol, potrošnja pare je smanjena sa 0,7 kg na 0,6 kg pare po kilogramu anhidrovanog etanola, uz značajna ekološka poboljšanja postignuta primenom bioglicerina.

4.5.2 ADSORPCIONA DEHIDRATACIJA

Dehidracija adsorpcijom se zasniva na korišćenju dehidracionih sredstava za izdvajanje vode iz rafinisanog etanola (95 – 96% vol). Najčešće se za ove svrhe koriste molekulska sita čije su pore permeabilne za vodu, ali ne i za etanol (56, 72). Molekulska sita mogu biti sintetički ili prirodni zeoliti, kalijum-aluminosilikatnog sastava ili određeni polimerni materijali (78). Tako na primer, dehidracija etanola se može uspešno izvesti pomoću molekulskih sita sa prečnikom pora od 3 Å (angstrom; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), u čije pore difunduju molekuli vode čiji je prečnik 2,8 Å. Molekuli etanola koji imaju prečnik od 4,4 Å ne mogu da uđu u pore i zato se ne zadržavaju na materijalu (72). Molekulska sita su prvi put uvedena u industriju etanola 1970-tih godina. Šema jednog tipičnog postrojenja za dehidraciju pomoću molekulskih sita je prikazana na slici 4.16.

Dehidrator primenjuje visoki pritisak da poveća kapacitet zadržavanja vode na adsorbensu, a nakon toga primenjuje niski pritisak da udalji vodu iz adsorbensa. Propustljivost adsorbensa se povećava ako se koriste dva ili više molekulskih sita (slika 4.17.). Kod jednog tipičnog dehidratora na bazi molekulskog sita etanol na ulazu sadrži približno 5 – 20% vode, dok etanol na izlasku iz uređaja sadrži približno 0,25 – 20 ppm vode; vreme zadržavanja iznosi 3 – 10 minuta.

U literaturi (72), postoje podaci da se u našoj zemlji od 1997. godine u Fabrici lekova Zorka-Pharma u Šapcu primenjivao dehidrator na bazi molekulskih sita kojim se dobijao tzv. "apsolutni etanol", pre svega za farmaceutske namene. Deklarisani kapacitet ove linije je 50.000 lit/god apsolutnog etanola. Postupak je zaštićen patentom YU 49264 BS/Glasnik intelektualne svojine 2004/6 C (72). Međutim, ne raspolažemo podacima o tome da li je ovaj uređaj trenutno u funkciji. Pored navedenog postrojenja, trenutno u Vojvodini (Novi Sad) uspešno radi jedno postrojenje manjeg kapaciteta za dehidraciju etanola pomoću sistema molekulskih sita.



Slika 4.17. Sistem sa molekulskim sitima za dehidraciju etanola (56)

Ben-Shebil (85) je proučavao uticaj toplotnog efekta adsorpcije vode iz smeše alkohol – voda na efikasnost dehidracije alkohola korišćenjem zeolita. S obzirom da je adsorpcija vode na zeolitu jako egzoterman proces, ispitano je oslobađanje toplote kroz sloj zeolita na sadržaj vode u efluentu. Toplotni efekat adsorpcije vode na zeolitu je toliko veliki, da se može uporediti sa toplotnim efektom hemijske reakcije. Kada je sadržaj vode u napojnoj smeši alkohol – voda veliki, toplotni efekat procesa je toliko veliki da uzrokuje smanjenje količine vode koja se sorbuje po jedinici mase zeolita duž kolone. Utvrđeno je da se mala koncentracija vode u efluentu može postići samo ako se obezbedi efikasno odvođenje toplote iz sistema. Eksperimentalni rezultati adsorpcije vode na 3 Å zeolitnom sloju mogu se prikazati ravnotežnim izotermama, koje odgovaraju Lengmirovim i Frojndlihovom modelu izoterma.

Pored molekulskih sita i drugi čvrsti adsorbenti se mogu primenjivati za adsorpciju vode iz 96%-nog etanola. Zbog malog toplotnog efekta adsorpcije, kao pogodni i efikasni sorbenti su se pokazali celuloza i skrob zbog njihove male toplote adsorpcije (86 – 89). Takođe moguće koristiti mleveno kukurzno brašno kao dehidraciono sredstvo. Pokazalo se da se ono može 20 puta reciklirati pre nego što se upotrebi za stočnu hranu (78).

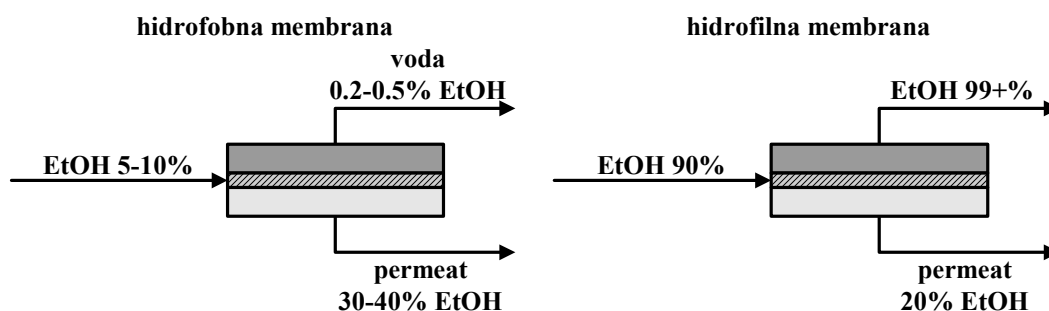
Mogućnost upotrebe skroba za sušenje etanola ispitivali su Westgate i. Ladisch (86). Rezultati proučavanja metodom gasne hromatografije potvrdili su da skrob razdvaja vodu od organskih kiselina, alkohola, ketona, etara i aromatičnih jedinjenja, koja sa vodom grade azeotropne smeše. Imajući u vidu veličinu molekula i funkcionalnu grupu, uspešnost navedenih separacija zavisi od brzine prenosa mase i jačine interakcije između organskih komponenata i skroba. Mali, polarni molekuli kao što su molekuli metanola i mravlje kiseline zbog velike brzine prenosa mase i relativno jake interakcije sa skrobom, u velikoj meri se zadržavaju na njemu i mnogo teže se odvajaju od vode, nego što je slučaj sa molekulima jedinjenja veće molarne mase ili manje polarosti.

Separaciju smeše etanol – voda prevođenjem pare preko celuloze ili skroba prvi su izveli Ladisch i Dyck (87). Od tada, mnogobrojna istraživanja su pokazala da se dehidracija etanola može izvoditi i pomoću nekih biljnih materijala kao što su pšenična zrna, kukuruzno brašno itd. Prednost sorbenata koji sadrže skrob u odnosu na druge sorbente koji se koriste za dehidraciju alkohola su: relativno mala cena; mogućnost ponovnog korišćenja sorbenata za fermentaciju ili za ishranu životinja; netoksičnost; biorazgradivost i mogućnost proizvodnje iz obnovljivih izvora.

Utvrđeno je da voda ima veći afinitet prema skrobu od bilo koje nevodene komponente. Mnoge studije su pokazale da se alkoholi ne adsorbuju u velikoj meri na skrobu. Radovi Bushuk-a i Winkler-a (88), kao i Gupta i Bhatia (89) pokazuju da je moguća adsorpcija organskih supstanci na skrobu i pšeničnom brašnu na sobnoj temperaturi. Rad Lee-a i saradnika (90) je pokazao da je adsorpcija etanola na visokim temperaturama slična adsorpciji vode ukoliko je ostvaren dovoljno dug kontakt za uspostavljanje ravnoteže. Na datoj temperaturi, brzina adsorpcije je 100 – 1000 puta sporija za etanol nego za vodu. Na osnovu ovoga se zaključuje da je separacija vode i alkohola na fiksiranom adsorpcionom sredstvu povezana sa njihovim razlikama u brzini prenosa mase. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima Crawshaw-a i Hills-a (91) za vodene rastvore koji sadrže više od 90% etanola u kojima je brzina sorpcije vode veća nego brzina sorpcije etanola tokom kontinualnog kontakta adsorbenta i pare etanol – voda.

4.5.3 DEHIDRATACIJA PERISPARANJEM

Pervaporacija predstavlja tehnologiju za anhidrovanje etanola koja je novijeg datuma. Perisparavanje se može koristiti kako za koncentrisanje etanola tako i za njegovo dehidratisanje u zavisnosti od primenjenih membrana (slika 4.18.).



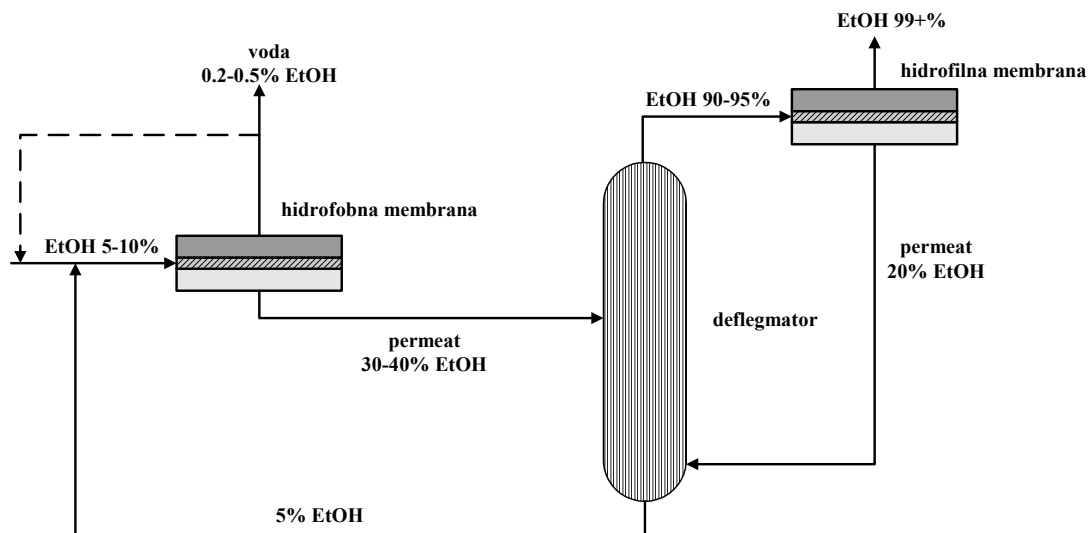
Slika 5.18. Koncentrisanje i dehidracija perisparavanjem

Pervaporator se sastoji od više modula sa semipermeabilnim membranama na bazi polimera poliviniletanola. 95%-etanola, koji je potrebno anhidrovati, prvo se zagreje do 60°C, a zatim uvodi u membranski modul pervaporatora. Izdvajanje vode u pervaporatoru se vrši pomoću vakuuma od manje od 1 kPa. Ukupna energija koja se potroši u procesu predstavlja sumu entalpija isparavanja i kondenzacije (92, 78). U izdvojenoj vodi zaostaje oko 23% etanola koji se može reciklisati do faze destilacije i rektifikacije i tako izdvojiti. Da bi se proizvelo 1000 l anhidrovanog etanola potrebno je potrošiti oko 135 kg pare, 10 m³ vode za hlađenje i 15 kWh električne energije (93, 94).

Za separaciju tečnih smeša pervaporacijom veliki zanačaj imaju zeolitske membrane, koje se mogu pripremati na različite načine: *in situ* hidrotermalnim postupkom, hemijskom depozicijom iz parne faze i dr. Membrana se, bez obzira na način pripreme, nanosi na porozni neorganski nosač, čija svojstva mogu uticati na kvalitet kompozitne zeolitske membrane. Veoma često se kao nosač koristi sinterovani Al₂O₃, ali se ispituju i neki drugi materijali, niže cene a zadovoljavajućih karakteristika. Zhou i saradnici (94) su pripremili zeolitsku membranu na kordijeritnom nosaču (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) postupkom niskotemperaturne depozicije silika sloja iz parne faze i naknadnom kristalizacijom u atmosferi vodene pare. Dobijena je membrana sa zeolitskim slojem debljine 40 μm, sa malim odnosom silicijum/aluminijum. Zahvaljujući takvim svojstvima, membrana ima veliku pervaporacionu selektivnost prema vodi u smeši sa metanolom, etanolom i izopropanolom, pri čemu selektivnost raste sa porastom broja ugljenikovih atoma u molekulu alkohola. Veličina molekula raste sa porastom broja ugljenikovih atoma u molekulu, a polarnost molekula pri tome opada. Što je molekul manji i veće polarnosti, tim je veći permeacioni fluks datog molekula alkohola, a time je pervaporaciona selektivnost manja. Autori su takođe ispitali i mehanizam pervaporacije, odnosno mehanizam transporta vode kroz membranu. Kada se pervaporacija izvodi gustim polimernim membranama, mogućnost pervaporacije zavisi od toga da li komponenta koja se transportuje (voda) kroz membranu može u njoj da se rastvori i dalje difunduje. Kada se kao separaciona barijera koriste zeolitske membrane, komponenta koja se izdvaja iz smeše se ne rastvara u membrani, već se adsorbuje u zeolitskim kanalima membrane. Adsorpcioni kapacitet zavisi od afiniteta membrane prema komponenti koja se uklanja.

Nezavisno od metoda pripreme membrane zeolita, neophodno je postojanje neorganskih nosača i njihova priroda i struktura može uticati na kvalitet membrane kompozitnog zeolita. Najčešće korišćeni nosač je od sinterovanog Al₂O₃. Međutim, ova vrsta nosača je skupa i velikim delom utiče na visoku cenu membrane. Kordijerit, opšte formule Mg₂Al₄Si₅O₁₈ postoji u prirodi kao ruda. Uzimajući u obzir njegova bogata nalazista i nisku cenu, lako ga je obraditi u nosač sinterovanjem, pa je ovaj materijal veoma dobar za ulogu nosača u zeolitskoj membrani. U novije vreme dolazi do značajnog razvoja keramičkih membrana za pervaporaciju. Njihova primena značajno će smanjiti operativne troškove procesa anhidrovanja etanola zbog njihovog dužeg veka trajanja u poređenju sa polimernim membranama.

Iako je primena perisparavanja u proizvodnji anhidrovanog etanola još uvek u fazi istraživanja, prvi rezultati su ohrabrujući i ukazuju na moguću supsticiju rasprostranjenih destilacionih postupaka uz značajne energetske uštede. Takav proces prikazan je na slici 4.19.



Slika 4.19. Mogućnosti za primenu perisparavanja u proizvodnji anhidrovanog etanola uz primenu deflegmatora

Perisparavanje je moguće primeniti u postupku koncentrisanja bioetanola nakon procesa fermentacije. U tom procesu koriste se hidrofobne membrane, odnosno membrane permeabilne za etanol. U tom stepenu koncentracija etanola može se povećati do 30-40% u smeši u zavisnosti od osobina primenjene membrane. Nakon koncentrisanja permeat, smeša etanol-voda uvodi se u deflegmator sa punjenjem, dok se retentat može odbaciti ili uvoditi kao recikl u napojnu smešu kako bi se gubici u etanolu sveli na najmanju moguću meru.

U deflegmatoru permeat koji se uvodi na dno isparava usled nižeg pritiska, tako da se para obogaćuje lakše isparljivim etanolom. Na njegovom vrhu nalazi se rashladno telo koje kondenzuje teže isparljivu vodu i na taj način osiromašuje parnu fazu vodom. Parna faza koja napušta uređaj ima koncentraciju etanola oko 90-95%. Tečna faza sa dna se vraća na hidrofobnu pervaporaciju. Nakon koncentrisanja smeša se uvodi u modul sa hidrofilnom membranom, koja je manje permeabilna za etanol. Permeat koji napušta modul ima oko 20% etanola u sebi i vraća se u deflegmator, dok retentat predstavlja anhidrovani etanol.

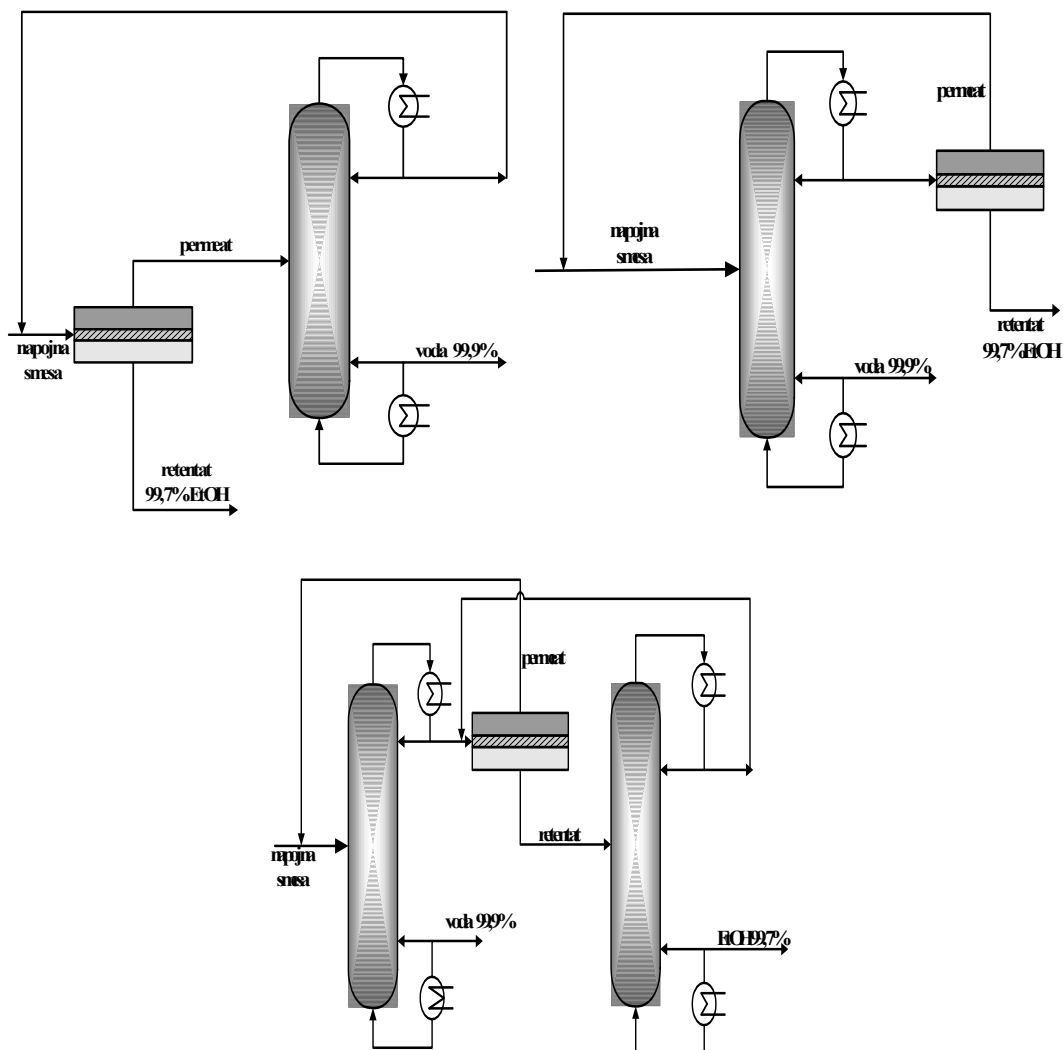
U ovakvim procesima moguće je ostvariti dodatne uštede adekvatnim povezivanjem toplih i hladnih tokova procesa. Pored toga bitno je napomenuti da se membranske separacije mogu primeniti i u postupcima prečišćavanja fermentativne smeše, te je sa tog aspekta moguće pretpostaviti razvoj procesa proizvodnje anhidrovanog bioetanola u kome bi se sve koraci prečišćavanja izvodili primenom membrana.

4.5.4 HIBRIDNI POSTUPCI DEHIDRATACIJE ETANOLA

Hibridni postupci proizvodnje anhidrovanog etanola zasnivaju se na kombinovanju destilacije i perisparavanja. Postoji nekoliko mogućnosti za povezivanje destilacije i perisparavanja:

- Perisparavanje praćeno destilacijom permeata (PV+D),
- Destilacija praćena perisparavanjem (D+PV) i

- Destilacija praćena perisparavanjem i destilacijom (D+PV+D).

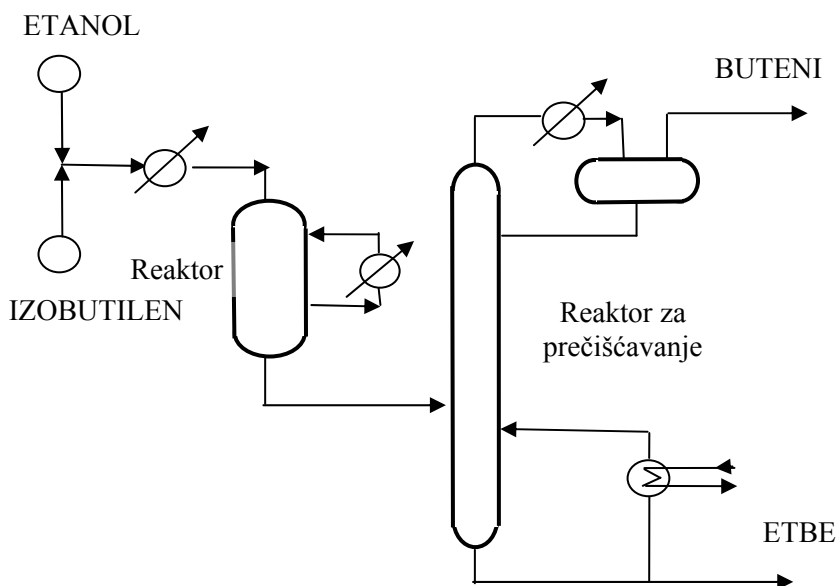


Slika 4.20. Mogućnosti kombinovanja destilacije i perisparavanja u hibridnim postupcima proizvodnje anhidrovanog etanola

Koczka i sar. (97) razmatrali su ova tri načina kombinovanja i poredili njihove godišnje troškove sa klasičnim postupkom anhidrovanja azeotropnom destilacijom uz primenu cikloheksana. Sa aspekta potrošne energije pokazalo se da azeotropna destilacija ima daleko najveću potrošnju energije. Najbolje rešenje za proizvodnju skoro čistog etanola je povezivanje tipa D+PV+D, a potrošnja energije ovakvog procesa je 33% od potrošnje energije klasične azeotropne destilacije. Ipak, ako se posmatra samo ušteda energije, najmanja potrošnja ostvarena je kod PV+D povezivanja.

4.6 PROIZVODNJA BIO-ETBE

ETB se proizvodi iz bioetanola i izobutilena (proizvod iz rafinacije sirove nafte). Sadržaj bioetanola u bio-ETBE-u je normalno 45 – 47% (43, 44). Proizvodnja ETB je relativno jednostavna. Smeša etanola i izobutilena se prevodi u ETBE katalizovanom reakcijom, a zatim se iz reakcione smeše ETBE odvaja frakcionom destilacijom. Dobijanje ETBE je prikazano na slici 4.21.



Slika 4.21. Uprošćena šema dobijanja etiltercijernog butiletra (ETBE)

Važno je reći da proizvodnja ETBE-a u svetu stalno raste velikom brzinom. Veliki zamah u proizvodnji ETBE-a podstakle su odluke, prvo SAD i Japana, a zatim i u EU, da se pređe na korišćenje bezolovnog benzina. Međutim, značajan konkurent ETBE-u za zamenu tetraetil-olova su bili i drugi ekonomski povoljniji aditivi među kojima je najvažniji MTBE (metil tercijerni butil etar). Budući da je u većini zemalja SAD nedavno zabranjeno korišćenje DMTE-a, umesto njega se uvodi obavezan dodatak ETBE-a ili bioetanola (95). Pravce kretanja i odluke SAD prati i većina drugih svetskih i evropskih zemalja. U tabeli 4.8. prikazane su karakteristike ETBE i etanola kao antidetonatora. (96).

Tabela 4.8. Karakteristike ETBE i etanola kao antidetonatora (96)

Gustina	Napon para (bara)	Oktanski broj	Udeo (v/v%)
ETBE	0,741	115	do 20
Etanol	0,801	109,5	do 10

ETBE se obično dodaje motornom benzinu u količini do 15%.

LITERATURA

1. Lazić M., *Biogoriva*, Sekcijsko predavanje, 6.simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj" sa međunarodnim učešćem, Zbornik izvoda radova, Grafoplus, Leskovac, str 131.
2. Mojović L., "Renewable Feedstocks and Available Technologies for their Exploitation in Serbia and Montenegro", UNIDO (ICS-UNIDO) Expert Group Meeting on "Technologies for Exploitation of Renewable Feedstock and Waste Valorization", Trieste 29 – 31 May 2006, CD Edition.
3. Pejčin D, Glavardanov R., Gaćeša S., Popov S., Alkohol za gorivo – Pogled u Budućnost, Peto savetovanje industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 2000., str 29 – 38
4. Wheals A. E, Basso L. C, Alves D. M. G. and Amorim H. V., Fuel ethanol after 25 years, *Tibtech* 17 (1999) 482 – 487.
5. Grohmann K., Bothast, R.J., Saccharification of corn fibre by combined treatment with dilute sulphuric acid and enzymes. *Process Biochemistry*, 32 (1997), pp. 405 – 415.
6. Komolprasert, V, Ofoli, R.Y., Starch hydrolysis kinetics of *Bacillus licheniformis* α -amylase. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 51 (1991), pp.209 – 223.
7. Aiyer, P.V., Amylases and their applications. *African Journal of Biotechnology*, 4 (2005), pp. 1525 – 1529.
8. Gupta, R., Gigras, P., Mohapatra, H., Goswami, V.K. and Chauhan, B., Microbial α -amylases: a biotechnological perspective. *Process Biochemistry*, 38 (2003), pp.1599 – 1616.
9. Saito, N.A., Thermophilic extracellular α -amylase from *Bacillus licheniformis*. *Archives of Biochemistry & Biophysics*, 155 (1973), pp.290 –298.
10. Mamo, G., Gashe, B. A., Gessesse, A., A highly thermostable amylase from a newly isolated thermophilic *Bacillus* sp. WN11. *Journal of Applied Microbiology*, 86 (1999), pp.557 – 560.
11. Vihinen, M., Mantsala, P., Microbial amylolytic enzymes. *Critical Reviews in Biochemistry & Molecular Biology*, 24 (1989), pp.329 – 418.
12. Montesinos, T., Navarro, J.M., Production of alcohol from raw wheat flour by amyloglucosidase and *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*, 27 (2000), pp.362 – 370.
13. Quigley, T. A., Kelly, C. T., Doyle, E. M., Fogarty, W. M., Patterns of raw starch digestion by the glucoamylase of *Cladosporium gossypiicola* ATCC 38026. *Process Biochemistry*, 35 (1998), pp.677 – 681.
14. Tanriseven, A. Uludag, Y.B. and Dogan, S., A novel method for the immobilization of glucoamylase to produce glucose from maltodextrin. *Enzyme and Microbial Technology*, 30 (2002), pp.406 – 409.

15. Mojović, Lj., Nikolić, S., Rakin, M. and Vukašinović, M., Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates. *Fuel*, 85 (2006), pp. 1750 – 1755.
16. Slominska, L., Klisowska, M., Grzeskowiak, A., Degradation of starch granules by amylases. *Electron J. Pol. Agric. Univ Food Sci Technol.*, 6 (2003), pp.361 – 75.
17. Rakin, M., Nikolić, S., Mojović, Lj., Vukašinović, M., Marinković-Šiler, S., Nedović, V. Dobijanje bioetanola iz kukuruza primenom različitih kultura kvasaca, 139 – 146 str. U Ćosović. B. (edit.). *Racionalno korišćenje energije u metalurgiji i procesnoj industriji. Monografija*, ISBN 86-906251-3-5, Jugoslovenska inženjerska akademija, 2006.
18. Nikolić, S., Rakin, M., Vukašinović, M., Šiler-Marinković, S., Mojović, Lj., Bioethanol from corn meal hydrolyzates. *CI&CEQ*, 11 (2005), pp.189 – 194.
19. Arasaratnam, V., Balasubramaniam, K., Synergistic action of alpha-amylase and glucoamylase on raw corn. *Starch/Starke*, 45 (1993), pp.231 – 233.
20. Nigam, P., et al., Enzyme and microbial systems involved in starch processing. *Enzyme and Microbial Technology*, 17 (1995), pp.770 – 778.
21. Underkofler, L. A., Production of microbial amyolytic enzymes. In: Radley, J.A. (Ed.), *Starch Processing Technology. Applied Sciences*, London, pp. 295 – 309.
22. Norouzian, D., Akbarzadeh, A., Scharer, J. M. and Young, M. M., Fungal glucoamylases. *Biotechnology Advances*, 24 (2006), pp.80 – 85.
23. Roy, I., Gupta, M.N., Hydrolysis of starch by a mixture of glucoamylase and pullulanase entrapped individually in calcium alginate beads. *Enzyme and Microbial Technology*, 34 (2004), pp.26 – 32.
24. Uhlich, T., Ulbricht, M. and Tomaschewski, G., Immobilization of enzymes in photochemically cross-linked polyvinil alcohol. *Enzyme and Microbial Technology*, 19 (1996), pp. 124 – 31.
25. Mojović L., *Biohemijsko inženjerstvo*, TMF Beograd, 2006.
26. Baras, J., Gaćeša, S. and Pejin, D., Ethanol is a strategic raw material, *Hemijaska industrija*, 56 (2002), pp. 89 – 105.
27. Lyons T. P., Kebsale D. R , Murtagh, J. E. (Eds). *The Alcohol Textbook: Ethanol Production by Fermentation and Distillation*, Notthingam, University Press, 1996.
28. Pejin D., Gaćeša S., Razmovski R.: Proizvodnja etanola iz topinambura, *Prehrambeno-tehnološka revija*, 723 (1 – 2), 1985, strane 11 – 18.
29. Pejin D., Jakovljević J., Razmovski R., Berenji J.: Experiences in cultivation, processing and application of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) In *Jugoslavia, Studies in Plant Science*, 3, Inulin and Inulin – containg Crops, Editor Fuch A., Elsevier,. Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1993, pp. 51 – 57.
30. Lazić, M. L., Rašković, S., Stanković M. Z., i Veljković, V. B., Enzimaska hidroliza krompira i dobijanje etanola, *Hem. ind.* 58 (2004) 322 – 326.
31. Sheehan J. and Himmel M, *Enzymes, Energy, and the Environment: A Strategic Perspective on the U.S. Department of Energy's Research and Development Activities for Bioethanol*, *Biotechnol. Prog.* 15,1999, 817 – 827.
32. Gaćeša S., *Hemijaska Industrija*, 38, 10 (1984) 301.
33. Chahal R. S., *Bioconversion of Lignocellulose*, in *Adv. Agric., Microbiology*, Oxford Publ. (1979).

34. DiPardo J, Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand. Energy Information Administration, Washington, DC.No. 808. 2000, Available at: www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/index.html.
35. Lynd L R , Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy, Annual Reviews, Energy Environment 21, 1996, 403 – 465.
36. Hamelinck, Van Hoojdonk, G., Faaij, A. P. C., Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. Biomass & Bioenergy, 28 (2005), pp. 384 – 410.
37. Converse, A. O., Kwarteng, I. K., Grethlein, H. E., Ooshima, H., Kinetics of thermochemical pretreatment of lignocellulosic materials. Applied Biochemistry & Biotechnology, 20 (1989), pp.63 – 94.
38. Lynd L. R., Weimer P. J., van Zyl W. H. and Pretorius I. S, Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology, Microbiology and Molecular Biology Reviews 66, 2002,506 – 577.
39. Sun Y. and Cheng J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, Bioresource Technology 83, 2002,1 – 11.
40. US DOE, Advanced bioethanol technology – website: www.ott.doe.gov/biofuels/, US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Transportation Technologies, Washington DC, 2003.
41. Wooley R., Ruth M., Sheehan J., Ibsen K., Majdeski H. and Galvez A., 1999, Lignocellulosic biomass to ethanol – Process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis – Current and futuristic scenarios, National Renewable Energy Laboratory, Golden Colorado USA, 72 pp + annexes.
42. Saxena, A., Garg, S. K., Verma, J., Simultaneous saccharification and fermentation of waste newspaper to ethanol. Bioresource Technology, 39 (1992), pp.13 – 15.
43. Roher M., The Biotechnology of Ethanol, Wiley-VCH Verlag, 2001.
44. Wyman C. E., Handbook on Bioethanol, Taylor and Francis, 1996.
45. Košarić N., Wiczorek A., Cosentino G. P, Magee R. J., Prenosil J. E., Ethanol Fermentation. In Bioethnology Vol 3., Rehm, H. J. and Reed, G. (editors) Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
46. Rose A. and Harrison J., The Yeast, Second Edition, Volume I, Biology of Yeast, Academic Press, 1987, pp. 89 – 90.
47. Rehm, H.-J. Reed G., Puhler, H.-J., Stadler, P. Biotechnology, Vol. 8a,. Willey-VCH, Weinheim 1993.
48. Dawson, K., The 20th Annual Alcohol School: Alcohol Production By Fermentation in The New Millennium, October 23 – 27, 2000, Lexington, Kentucky, USA.
49. The Alcohol Times, A monthly newsletter from Alltech Biotechnology, June 1999, p. 1
50. Pejin D. i sar.: Uticaj isparljivih kiselina na kinetiku rasta i tehnološke osobine *Saccharomyces cerevisiae*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1988, str. 145 – 152.
51. The Alcohol Times, A monthly newsletter from Alltech Biotechnology, July 2000, p. 1 – 4.

52. Rose, A., *Economic Microbiology*, Vol. 4., Microbial Biomass, Academic Press, 1979, pp. 31 – 48.
53. Glavardanov R., *Novozymes*, usmena komunikacija 2001.
54. *The Alcohol Times*, A monthly newsletter from Alltech Biotechnology, October 1999, pp. 1 – 3.
55. *The Alcohol Times*, A newsletter from the Alltech Institute of Brewing and Distilling, January and November 2001, pp. 1 – 4.
56. Pejin D., Gaćeša S., Popov S., Baras J., Glavardanov R. i Rac J., *Nova saznanja u proizvodnji etanola*,. VI Savetovanje, Industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, sa međunarodnim učešćem, plenarno predavanje, Poslovna Zajednica "Vrenje, Vrnjačka Banja, 2002., Zbornik radova, str. 7 – 15
57. Wiegel, *Experientia*, 36, 1980, pp. 1434.
58. Ingram i sar., *Biotechnol. Progr.* 15 (5), 1999, pp. 855 – 866.
59. Nedović, V. A. *Imobilisani ćelijski sistemi u fermentaciji piva*, Monografija, Zadužbina Andrejević, Beograd, 1999, str. 1 – 95.
60. Nedović, V., Leskošek-Čukalović, I.. *Imobilisani ćelijski sistemi u proizvodnji etanola*, Zbornik radova IV Savetovanja industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta sa međunarodnim učešćem, Vrnjačka Banja, 2000, str. 151 – 155.
61. John, G., Eberhardt, I., Zeitz, A., Hellendoorn, L., Schugerl, K. *Coimmobilized Aerobic/Anaerobic Mixed Cultures in Shaked Flasks*, *J. Biotechnol.*, 46 (1996) 209 – 219.
62. Kierstan, M., Bucke, C. *The Immobilization of Microbial Cells, Subcellular Organelles, and Enzymes in Calcium Alginate Gels*, *Biotechnol. Bioeng.*, 19 (1977) 387 – 397.
63. Lothar, A. M., Oetterer, M. *Microbial Cell Immobilization Applied to Alcohol Production – A Review*, *Rev. Microbiol.*, Sao Paulo, 26 (1995) 151 – 159.
64. Nedović, V., Durieux, A., Van Nedervele, L., Rosseels, P., Vandegans, J., Plaisant, A.M., Simon, J.P. *Continuous Cider Production with Co-immobilized Yeast and L. oenos Cells*, In: *Proc. EC Symp. "Yeast as a Cell Factory"*, P. Osseweijer and J.P. van Dijken, eds., NKB Bleiswijk, The Netherlands, (1998) 188 – 190.
65. Roca, E., Flores, J., Nunez, M.J., Lema, J.M. *Ethanolic Fermentation by Immobilized Saccharomyces cerevisiae in a Semipilot Pulsing Packed-Bed Bioreactor*, *Enzyme Microb. Technol.*, 19 (1996) 132 – 139.
66. Williams, D., Munnecke, D. M. *The Production of Ethanol by Immobilized Yeast Cells*, *Biotechnol. Bioeng.*, 23 (1981) 1813 – 1825.
67. Jarovenko V., Rovinski L.: *Modelovanje i optimizacija mikrobioloških procesov spirtovog proizvodstva*, Piščevaja promišlenost, 1978, str. 70 – 81.
68. Thatipamala, R., Hill, G., Rohani, S., *On-line state estimation and adaptive optimization using state equations for continuous production of bioethanol*, *Journal of Biotechnology* 48 (1996) 179 – 190.
69. Tasić M. B., Veljković V. B., Banković-Ilić I. B., Lazić M. L., Mojović L. V., *Bioetanol – Stanje i perspektive*, *Hemijska industrija*, 60 (2006) 1 – 10.
70. Wheals A. E, Basso L. C, Alves D. M. G. and Amorim H. V., *Fuel ethanol after 25 years*, *Tibtech* 17 (1999) 482 – 487.
71. Ballesteros M., Oliva J. M, Negro M. J., Manzanares P., Ballesteros I., *Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and*

- fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875, Proc. Biochem. 39 (2004) 1843 – 1848.
72. Mijovic S., Balkan Energy Solutions Team, Alternativna goriva – etanol i njegove smeše sa benzinom (drugi deo), izvor: www.BestEnergy.com, pretraženo, oktobra 2005.
73. Lynd L. R., Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy, Annual Reviews, Energy Environment 21, 1996, 403 – 465.
74. Zaldivar, J., Nielsen, J., Olsson, L., Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration, Appl. Microbiol. Biotechnol. 56 (2001) 17 – 34.
75. US DOE, Advanced bioethanol technology – website: www.ott.doe.gov/biofuels/, US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Transportation Technologies, Washington DC, 2003.
76. Szezodrak, J., Targonski, Z., Selection of thermotolerant yeast strains for simultaneous saccharification and fermentation of cellulose. Biotechnology & Bioengineering, 31 (1988), pp. 300 – 303.
77. McCoy M., Biomass ethanol inches forward. Chemical and Engineering News (December 7, 1998), p. 29.
78. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth completely revised edition, Vol 12, 2003, Wiley-VCH Verlag.
79. CORA Engineering: Production of Ethanol for Renewable resources, Conceptual Engineering Manual, Chur, Switzerland, 1981, rev. 1986.
80. Kazten R., Large Scale Ethanol Production Facilities, Bio-Energy, World Conference, Gothenburg, Sweden 1984.
81. Berg C., World fuel ethanol analysis and outlook. The online distillery network for distilleries & fuel ethanol plants worldwide, 2004 (available at: <http://www.distill.-com/World-Fuel-Ethanol-A&O-2004.html>).
82. Bushuk W., Winkler C.A., "Sorption of organic vapors on wheat flour at 27 °C", Cereal. Chem., 34 (1957) 87.
83. Licht, F. O., World Ethanol Production, Alcohol Journal, Altech, 1 (1999) 6.
84. Thatipamala, R., Hill, G., Rohani, S., On-line state estimation and adaptive optimization using state equations for continuous production of bioethanol, Journal of Biotechnology 48 (1996) 179 – 190.
85. Ben-Shebil S. M., "Effect of heat of adsorption on the adsorptive drying of solvent at equilibrium in a packet bed of zeolite", Chemical Engineering Journal 74 (1999) 197 – 204.
86. Westgata P. J., Ladisch M. R., "Sorption of organics and water on starch", Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 1676 – 1680.
87. Ladisch M. R., Dyck K., "Dehydration of ethanol", New Approach Gives Positive Energy Balance. Science 205 (1979) 898.
88. Bushuk W., Winkler C. A., Sorption of organic vapors on wheat flour at 27°C, Cereal. Chem., 34 (1957) 87.
89. Gupta S. L., Bhatia R. K. S, Sorption of water and organic vapours on starch at 35°C, Indian. J. Chem. 7 (1969) 1231.

90. Lee J. Y., Westgate P. J., Ladisch M. R., Water and ethanol sorption phenomena on starch, *AIChE Journal*, 37 (1991).
91. Crawshaw J. P., Hills J. H., Experimental determination of binary sorption and desorption kinetics for the system ethanol, water and maize at 90°C, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 887.
92. Vogelbusch Co: Alcohol Pervaporation, Information 2/84, Vienna 1984.
93. Kaschemekat J., Barbknecht J., Bodder K. W., *Chem. Ing. Tech.* 58 (1986) 740 – 742.
94. Zhou L., Wang T., Nguyen Q. T., Long J. Li Y., Ping Z., "Cordierite-supported ZSM-5 membrane: Preparation and pervaporation properties in the dehydration of water – alcohol mixture", *Separation and Purification Tehnology*, 44 (2005) 266 – 270.
95. Burnesa E, Wichelns B, Hagen JW, Economic and policy implications of public support for ethanol production in California's San Joaquin Valley, *Energy Policy* 33 (2005)1155 – 1167
96. Mojović, Lj., Pejin D., Lazić M., (urednici), *Bioetanol kao gorivo – Stanje i perspektive*, Monografija, TMF Beograd, TF Novi Sad, TF Leskovac, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 2007.
97. Koczka K., Mizsey P., Fonyo Z., "Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation" *Central European Journal of Chemistry*, 5(4), 2007, pp. 1124-1147

5. SPOREDNI PROIZVODI PRI PROIZVODNJI BIOETANOLA

Proizvodnja bioetanola podrazumeva i dobijanje značajne količine sporednih, odnosno otpadnih proizvoda, čija valorizacija je predmet posebnih proučavanja. Tržišna vrednost ovih proizvoda može značajno da doprinese ekonomičnosti proizvodnje primarnog proizvoda, a njihovim iskorišćavanjem rešava se i ekološki problem odlaganja velike količine biološkog otpada. Osnovni sporedni proizvodi u proizvodnji etanola su džibra i ugljendioksid.

Vrsta i kvalitet sporednih i otpadnih proizvoda iz industrije etanola zavise najpre od vrste upotrebljene sirovine i načina njene pripreme, kao i tehnološkog postupka proizvodnje etanola i naknadne obrade otpadnih produkata.

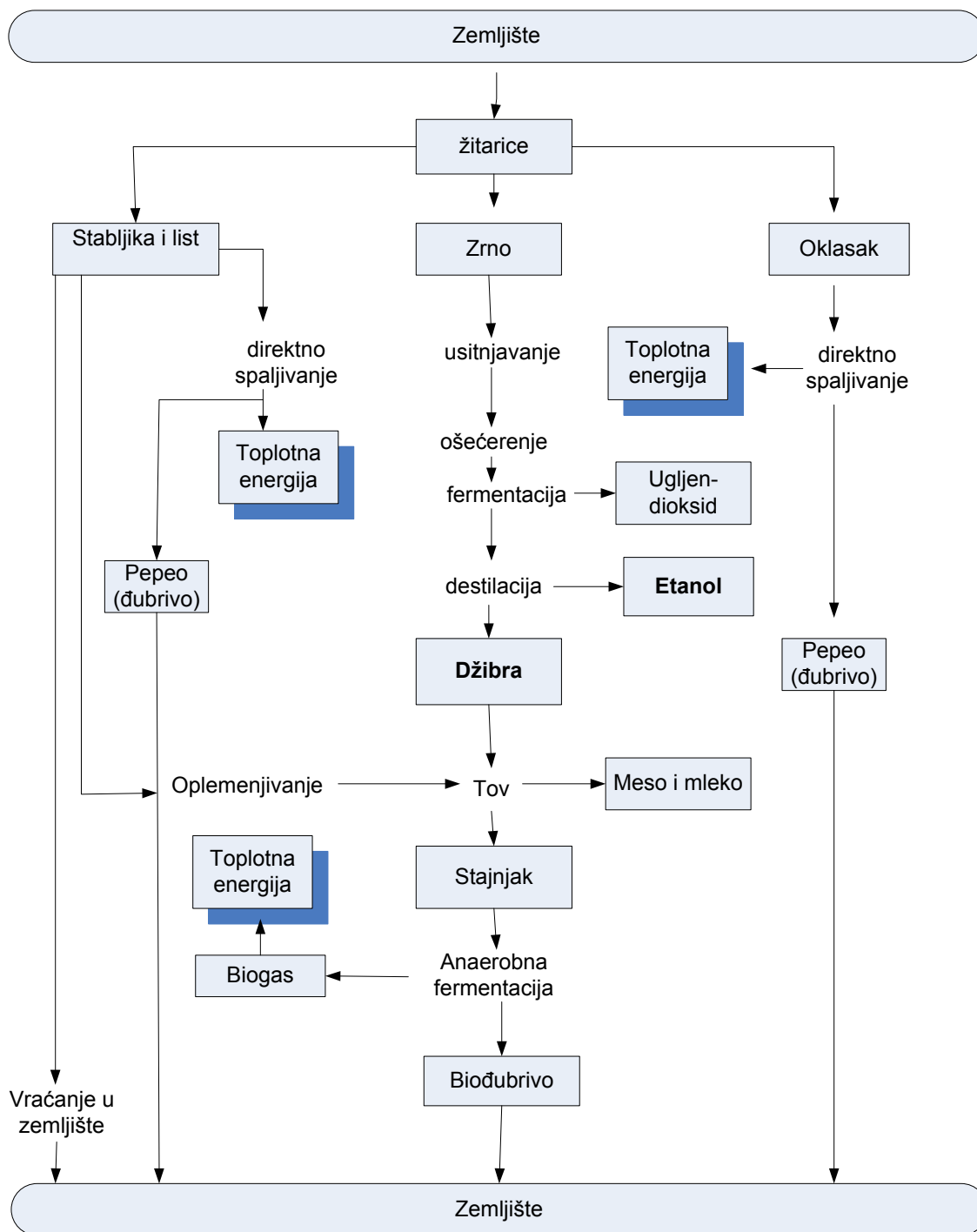
Ako se za proizvodnju etanola koriste lignocelulozne sirovine, količina sporednih proizvoda je manja i koristi se za dobijanje energije sagorevanjem. Ako se međutim, koriste ugljenohidratne sirovine, što je za sada češće, kao otpadni proizvod zaostaje džibra zajedno sa umnoženom biomasom kvasca, koja se posle različitog stepena obrade koristi kao stočna hrana. Pored toga, kao rezultat fermentacije nastaje i ugljendioksid.

U našoj zemlji se etanol uglavnom proizvodi na melasi (Beograd, Kovin, Crvenka), dok samo fabrike manjih kapaciteta raspolažu opremom i tehnologijom za proizvodnju etanola iz žitarica. Prema prvim saznanjima, fabrika za proizvodnju bioetanola koja se gradi kod Zrenjanina, će koristiti pšenicu i kukuruz kao sirovine.

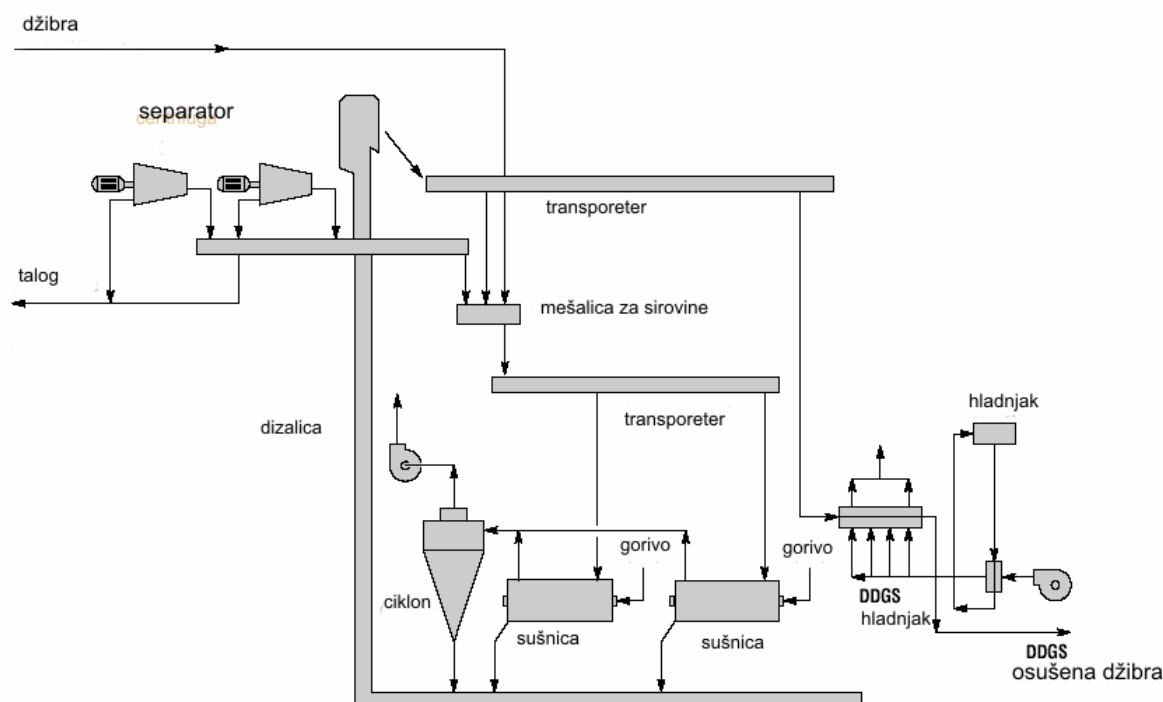
Postoje i tehnološka rešenja u kojima se etanol proizvodi u zatvorenom ciklusu, tako da nema otpada. Ova rešenja podrazumevaju da se džibra (otpadni proizvod) upotrebi za tov stoke, a stočni ekskrementi za proizvodnju biogasa i prevrelog stajnjaka kao đubriva. Energija potrebna za proizvodnju bioetanola dobija se sagorevanjem lignoceluloznih otpadaka zaostalih iz proizvodnje osnovnih skrobnih sirovina, odnosno biogasa. Pepeo od spaljene biomase se vraća u zemljište, kao izvor minerala za biljke i zamena za mineralno đubrivo. Ovako zatvoreni ciklus je ekonomičan i za mala poljoprivredna gazdinstva. Šematski je ovaj proces prikazan na slici 5.1.

U klasičnom postupku za proizvodnju bioetanola, džibra sa oko 15% suve materije, sa dna destilacione kolone se odvodi u taložnik i odatle započinje proces prerade ovog otpadnog materijala. Oko 83% vode iz taloga se ukloni centrifugisanjem, pri čemu se dobija vlažni talog sa oko 37% suve materije. Tečni deo, džibre odvojen centrifugisanjem se prihvata i ponovo vraća u proces ukomljavanja sirovine. Talog se odvodi u uparivač, gde se dalje koncentriše. Koncentrisani talog, sa oko 35% suve materije se meša sa viškom tečne džibre i transportuje do rotacione tunelske sušnice. Masa se suši sve dok sadržaj vlage ne padne ispod 10%. Dobijeni proizvod je suva džibra. U stranoj literaturi se za ove sporedne proizvode koristi termin "suvi destilerijski otpaci sa talogom" ili skraćeno DDGS (Distillers dried grains with solubles).

Pare koje izlaze iz evaporatora se skupljaju i hlade, a zatim koriste za namakanje zrna u početnoj fazi prerade sirovine. Ovaj postupak prikazan je na slikama 5.2. i 5.3.



Slika 5.1. Šema zatvorenog procesa proizvodnje etanola (1)



Slika 5.1. Tehnološka šema proizvodnje džibre (1)

Džibra nastaje u proizvodnji etanola u količinama od 10 do 13 hl/hl proizvedenog etanola. U sastavu džibre nalaze se sve komponente sirovina osim ugljenih hidrata, kvasac i novonastali međuproizvodi faza razvarivanja, ošećerenja i fermentacije, koje kvasac ne može da metaboliše do etanola.

Količina suve džibre koja se proizvede u Evropi iznosi 1,1 miliona tona (mt) od čega 40.000 u Nemačkoj, 25.000 u Velikoj Britaniji i Irskoj, 20.000 u Španiji. Potrošnja iznosi 1,8 miliona tona i prevazilazi proizvodnju, pa se potrebne količine uvoze pre svega iz SAD. Najviše se troši suve džibre iz kukuruza i ječma (po 800.000 t) i oko 200.000 t suve džibre iz pšenice. (18).

Primena džibre je raznovrsna, može se koristiti za ishranu stoke, kao đubrivo, kao mikrobiološka podloga, ili pak kao zamena dela tehnološke vode u procesu ukomljavanja sirovina (19).

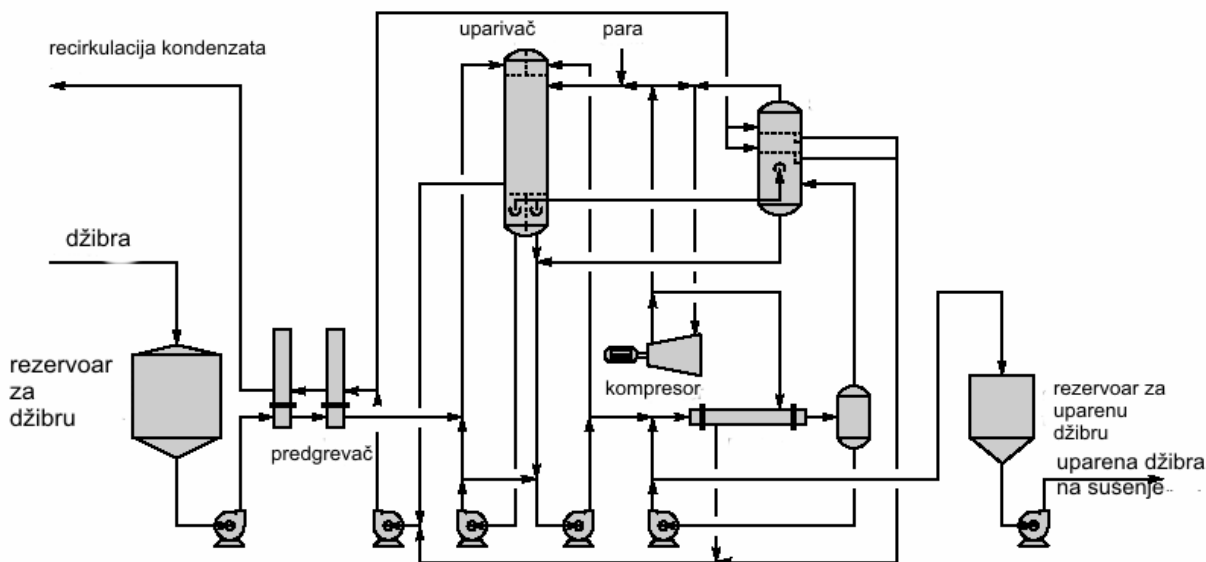
5.1 MELASNA DŽIBRA

Ako se kao polazna sirovina za proizvodnju etanola koristi melasa, koja je inače u našoj zemlji deficitarna jer se veći deo koristi za proizvodnju kvasca, nakon proizvodnog postupka zaostaje melasna džibra.

Pri fermentaciji kvasac iskoristi samo polovinu suve materije melase, dok ostatak zaostaje u džibri. Melasna džibra sadrži 7,5 – 10,0% suve materije, a sadržaj pojedinih komponenata varira, najčešće zbog promenljivog sastava melase. Sadržaj ukupnog azota iznosi 4 – 6% na suhu materiju, pri čemu najveći deo azota potiče od betaina. Pored betaina prisutne su i pojedine aminokiseline, a ima i amonijačinog i imino azota. Sadržaj redukujućih materija, uglavnom nefermentabilnih šećera iznosi 1,7 – 6% na

suvu materiju. Značajan je i sadržaj mineralnih materija, posebno mikroelemenata. Džibra sadrži i vitamine, naročito B-kompleksa kao i čitav niz organskih kiselina.

Zahvaljujući navedenom sastavu melasna džibra se može koristiti kao podloga za proizvodnju mikrobne biomase. Najbolje je iskoristiti je za proizvodnju stočnog kvasca, što se ranije radilo u pogonu «Dimitrije Tucović» u Beogradu.



Slika 5.3. Uparavanje džibre (21)

Melasna džibra je veliki zagađivač, pa se zbog toga mora obraditi pre ispuštanja u vodotokove. Posmatrano sa ekološkog aspekta, proizvodnja mikrobne biomase na džibri je prva faza prečišćavanja jedne od najzagađenijih otpadnih voda industrije vrenja. Posle separacije kvasca proizvedenog na džibri, zaostala otpadna voda ima 80 – 90% niži sadržaj organskih materija u odnosu na početnu vrednost, pa se njeno dalje prečišćavanje može izvesti bez većih teškoća.

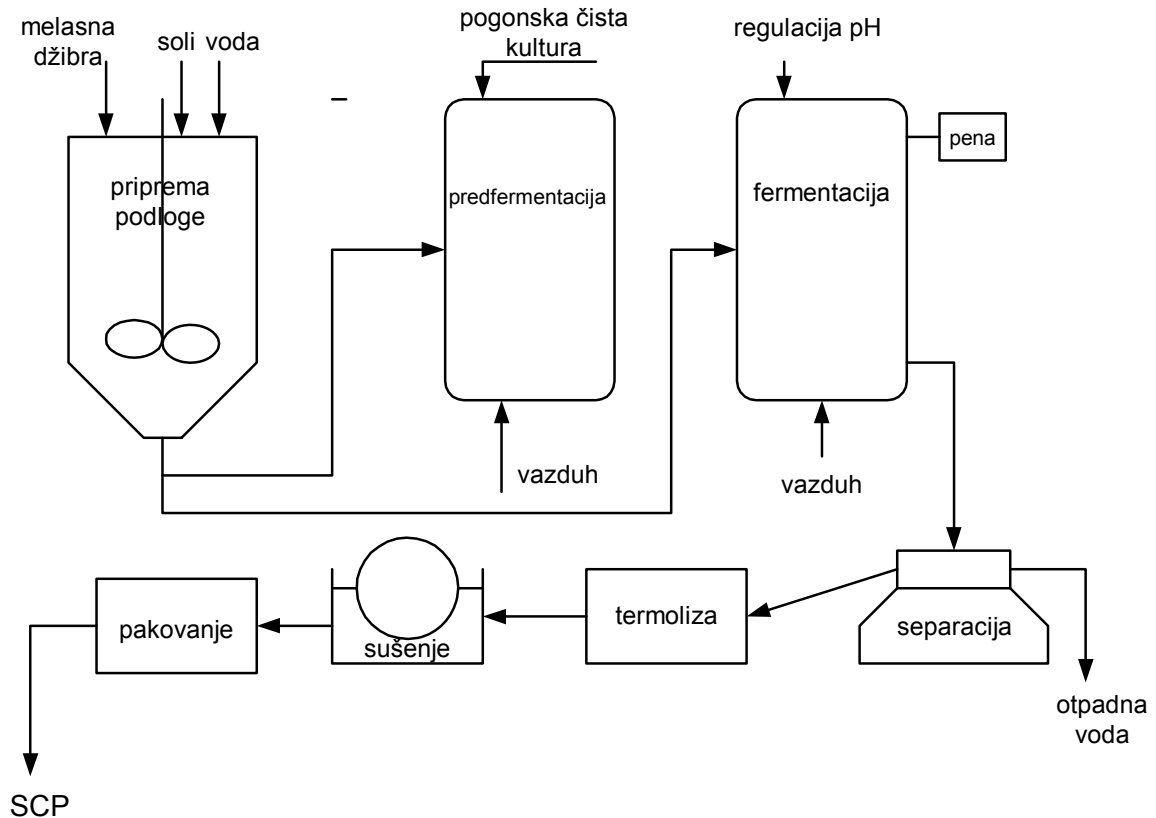
Kao proizvodni mikroorganizmi uglavnom se koriste kvasci iz rodova *Candida* i *Torulopsis*, koji su manje selektivni u korišćenju hranljive podloge. Pošto melasna džibra sadrži oko 25 – 30 kg/m³ asimilativnih materija, iz svakog kubnog metra džibre je moguće proizvesti 10 kg kvašćeve biomase. Činjeni su pokušaji i sa mešovitom kulturom kvasaca iz roda *Trichosporon* (*T. cutaneum* i *T. fermentans*), sa kojom se sadržaj organske materije može smanjiti za 85 – 90%, a dobijena biomasa se koristi kao komponenta stočne hrane.

Pored kvasaca, ispitivana je mogućnost umnožavanja mešovite bakterijske kulture na melasnoj džibri. Takođe je ispitivana mogućnost umnožavanja mešovite kulture kvasaca i bakterija. Posle završene fermentacije, u oba slučaja, sadržaj organske materije u otpadnoj fermentisanoj podlozi je smanjen za preko 90%, što znači da je ova fermentacija efikasnija.

I pored nekih prednosti savremenijih postupaka za proizvodnju mikrobne biomase na melasnoj džibri, kod nas se za sada kao proizvodni mikroorganizam koristi samo kvasac iz roda *Candida*, jer je podrobno ispitan u ishrani životinja. Korišćenje drugih

mikroorganizama, pogotovo bakterija, se mora detaljno i svestrano ispitati, jer je poznato da i nepatogene bakterije pod određenim uslovima mogu postati patogene.

Na slici 5.4. je data šema proizvodnje kvaščeve biomase na melasnoj džibri.(17)



Šema proizvodnje kvaščeve biomase na melasnoj džibri

Slika 5.4. Šema proizvodnje kvaščeve biomase na džibri (17)

Biomasa kvasca koji se proizvodi na melasnoj džibri je bogata belančevinama, vitaminima i drugim faktorima rasta, pa se posle sušenja koristi kao komponenta hrane za stoku.

5.2 KUKURUZNA DŽIBRA

Tokom proizvodnje etanola iz kukuruza, na 1000 kg utrošenog kukuruza (ili pšenice) sa 12% vlage i 65% skroba na SM nastaje 229 kg džibre sa 90% SM. Pritom se dobija 293 kg etanola. (1)

Na tržištu se mogu naći sveža i suva džibra. Sveža džibra se može koristiti za stočnu hranu na farmama u neposrednoj blizini fabrike etanola, jer je vrlo podložna kvarenju. Za razliku od nje, osušeni proizvod je stabilan i može se koristiti kao komponenta stočne hrane tokom cele godine.

Pored korišćenja džibre za ishranu stoke, na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu je ispitivana mogućnost vraćanja bistre džibre u proces ukomljavanja tokom prerade kukuruza u etanol (21). Rezultati dati u tabeli 5.1. U uzorku bez dodavanja džibre ostvaren je prinos etanola (u odnosu na teorijski prinos) od 97,96%. Dodatkom bistre džibre raste prinos etanola i dostiže vrednosti od 100%. Ovo se objašnjava činjenicom da se sa džibrom dodaju aminokiseline i produkti razgradnje ćelija kvasca što omogućava viši prinos etanola.

Tabela 5.1. Prinos etanola u odnosu na teorijski prinos (21)

% Džibre	Prinos etanola u odnosu na teorijski prinos (%)					
	Ciklus 1	Ciklus 2	Ciklus 3	Ciklus 4	Ciklus 5	Ciklus 6
0*	97,96	95,16	94,76	95,96	97,76	96,76
10	100,36	100,16	100,36	100,36	98,36	98,36
20	99,56	96,76	96,36	97,96	98,76	96,76
30	100	96,36	96,36	97,56	98,76	96,36

*kontrolni uzorak bez dodatka džibre

Kukuruz, koji se najčešće koristi kao sirovina za proizvodnju etanola, melje se suvim ili mokrim postupkom i kasnije podvrgava delovanju enzima i fermentaciji. Ako se melje mokrim postupkom, kao sporedni proizvodi dobijaju se: glutensko brašno, gluten za stočnu hranu i kukuruzno ulje (iz kukuruzne klice). Ako se iz kukuruza pre fermentacije izdvoje belančevine i masti, u fermentaciju ulazi sirovina sa smanjenom nutritivnom vrednošću. Otpadni proizvod, zaostao nakon fermentacije takve sirovine samim tim je slabijeg kvaliteta, jer je siromašniji u sadržaju proteina poreklom iz kukuruza. Ukoliko se kukuruz melje suvim postupkom, kompletne belančevine i masti zaostaju u džibri, pa je ona i mnogo kvalitetnija.

Fizičke, hemijske i nutritivne karakteristike suve džibre su varijabilne u zavisnosti od upotrebljenih sirovina za proizvodnju etanola, tehnološkog postupka pripreme sirovine i proizvodnje etanola, a posebno uslova sušenja. Neadekvatno sušenje (na visokim temperaturama i duže vreme) dovodi do gubitka esencijalnih aminokiselina (posebno lizina i cisteina) kao rezultat Maillardove reakcije. Sušenje takođe presudno utiče na boju i ukus suve džibre. Postoji jasna korelacija između boje i nutritivne vrednosti suve džibre, tako da je svetla boja uvek znak i boljeg kvaliteta.

5.3 HEMIJSKI SASTAV DŽIBRE

Vlažna džibra sadrži 7 – 10% suve materije, od čega su 80% suspendovani, oko 20% rastvoreni sastojci. Sadrži sirove proteine, masti, mineralne supstance i vitamine. Veći deo proteina i gotovo svi vitamini i faktori rasta potiču od kvasca. Po sastavu je slična sporednim proizvodima dobijenim iz proizvodnje piva (pivski trop, kvasac i talog) (23).

Hemijski sastav suve džibre je varijabilan, što može loše da se odrazi na prinos životinja koje se njome hrane, kao i na tržišnu cenu koja se formira na osnovu nutritivnih karakteristika, pre svega sadržaja sirovih proteina. Sadržaj sirovih proteina varira između 23 i 35%, a prema podacima NRC (13) prosečna vrednost je 27%. Sadržaj masti je u proseku 9,3%, mada ove vrednosti mogu jako da variraju, tako da su evidentirani i uzorci sa oko 3% masti (5).

Osnovni hemijski sastav suve džibre (g/100 g SM) koja potiče od kukuruza je prikazan u tabeli 5.2., dok je u tabeli 5.3. prikazan sadržaj aminokiselina u kukuruзу, kvascu i suvoj džibri koja potiče od kukuruza.

Sadržaj lizina je vrlo varijabilan i kreće se od 0,43% do 0,89%. Korelacija između sadržaja sirovih proteina i lizina je niska, posebno kad je osnovna sirovina kukuruz (14). Sadržaj drugih aminokiselina je manje varijabilan. U proseku, oko polovina sadržaja aminokiselina u suvoj džibri potiče iz kvasca, dok je u slučaju lizina, u kome je kukuruz siromašan, taj udeo mnogo veći.

Tabela 5.2 Osnovni hemijski sastav suve džibre (g/100 g SM) koji potiče od kukuruza (15)

Poreklo	Sirove masti	Proteini	Sirova vlakana	Vlakna rastvorljiva u kiselini	Pepeo	Skrob
MNC*	10,9	30,2	8,8	-	5,8	-
NRC**	11,8	29,2	9,8	-	5,8	-
Minnesota***	11,9	31,3	10,2	17,2	4,6	5,1

Minnesota Nutrition Conference (16); ** Nutrient Requirements of Swine (13); *** (15)

Tabela 5. 3. Sadržaj amino kiselina (g/100 g SM) u kukuruзу, kvascu i suvoj džibri koja potiče od kukuruza (15)

Aminokiselina	Kvasac	Kukuruz	Suva džibra
Arginin	2,35	0,54	1,05
Histidin	1,17	0,25	0,70
Izoleucin	2,37	0,39	1,52
Leucin	3,45	1,12	2,43
Lizin	3,32	0,24	0,77
Metionin	0,79	0,21	0,54
Fenilalanin	1,96	0,49	1,64
Treonin	2,27	0,39	1,01
Triptofan	0,55	0,09	0,19
Tirozin	1,60	0,43	0,76
Valin	2,52	0,51	1,63

Prema istraživanjima Belye-a i sar. (15) ne postoji značajna korelacija između sadržaja pojedinih hranljivih materija u kukuruзу i u suvoj džibri. To znači da je uticaj kvasca i procesnih parametara na sastav i kvalitet suve džibre mnogo značajniji. S druge strane, postoji značajna korelacija između pojedinih hranljivih materija u suvoj džibri. Sadržaj masti i skroba je u značajnoj korelaciji sa sadržajem proteina. Sadržaj

sirovih vlakna je u negativnoj korelaciji sa sadržajem ostalih komponenti. Sadržaj proteina, koji je vrlo promenljiv, zavisi pre svega od odnosa između količine suvog zrna i taloga koji se menja praktično kod svake šarže i uglavnom nije dovoljno standardizovan i kontrolisan. Praktično svi proteini kukuruza zaostaju u suvoj džibri, jer kvasac koji se koristi za fermentaciju ne sadrži proteolitičke enzime koji mogu da ih razgrade.

5.4 PŠENIČNA DŽIBRA

Suva džibra koja potiče od pšenice ima bolji hemijski sastav i veću nutritivnu vrednost. Znatno je veći sadržaj proteina i esencijalnih aminokiselina, posebno lizina. U tabeli 5.4. je dat sastav komercijalnog proizvoda ProtiGrain® koji se proizvodi u Nemačkoj kao suva džibra pri čemu je pšenica osnovna sirovina.

Tabela 5.4. Hemijski sastav pšenične suve džibre ProtiGrain® (4)

Sastojci	%
Suva materija	94,5
% na suvu materiju	
Ukupni pepeo	5,8
Sirovi proteini	37,0
Sirova vlakna	7,5
Ukupne masti	6,7
Skrob	2,7
Ukupni šećeri	3,5
Bezazotni ekstrakt	43,0
Aminokiseline	
Lizin	0,77
Metionin	0,55
Treonin	1,11
Triptofan	0,35
Cistin	0,71
Mineralne materije	
	g/kg SM
Kalcijum	6,2
Fosfor	8,9
Natrijum	8,8
Magnezijum	2,9
Kalijum	11,2
Mikroelementi	
	mg/kg
Bakar	6,2
Cink	74
Gvožđe	115

5.5 DŽIBRA IZ SIRKA

Sirak je po hemijskom sastavu (posebno sadržaju skroba) sličan kukuruzu. Njegov kvalitet zavisi od genotipa i uslova gajenja, ali je sadržaj skroba 60 – 77%, što je neznatno manje u odnosu na kukuruz (64% – 78%). Zbog toga se uspešno koristi za proizvodnju etanola. U SAD se oko 10 do 20% sirka troši u ove svrhe (22).

Sirak za proizvodnju bioetanola se može koristiti neoljušten ili oljušten, samleven suvim ili mokrim postupkom. Sirak je bolje prethodno oljuštiti, pa ga tek onda podvrgnuti ošeceranju, jer se na taj način znatno povećava prinos etanola. Ovaj postupak doprinosi i kvalitetu džibre, jer se sadržaj proteina u džibri povećava sa 11% na 39% uz istovremeno smanjenje sadržaja sirovih vlakana, manje poželjnih u ishrani svinja i živine. Ljuska koja zaostaje posle ljuštenja sirka se koristi za proizvodnju fitohemikalija (kafirina i voskova). Sirak se, isto kao i kukuruz, može mleti suvim ili mokrim postupkom, što se odražava i na kvalitet džibre, na isti način kao i kod kukuruza.

U tabeli 5.5. je dat hemijski sastav džibre od sirka u poređenju sa džibrom od kukuruza.(24)

Tabela 5.5. Hemijski sastav džibre od sirka i kukuruza (24)

Parametar	Džibra od kukuruza		Džibra od sirka	
	suva	vlažna	suva	vlažna
Suva materija,%	93	35,5	91,4	35,3
Sirovi proteini	28,9	30,5 na SM	32,9	31,2 na SM
ADF(vlakna rastvorljiva u kiselini)	25,5	25,3 na SM	28,4	28,5 na SM
NDF (vlakna rastvorljiva u neutralnoj sredini)	42,3	42,6 na SM	45,8	41,3 na SM.
Sirove masti	14	14,5 na SM	13	13,3 na SM
Ugljeni hidrati (bez vlakana)	9,8	7,4 na SM	3,3	9,2 na SM

Sadržaj ugljenih hidrata u džibri sirka može ponekad biti nešto viši nego kod kukuruza, jer su proteini sirka sklони polimerizaciji pri čemu se obrazuje mreža u koju lako može da uđe skrob, koji tako postaje manje dostupan enzimima i zaostaje u džibri. Ovaj fenomen je nepoželjan jer smanjuje prinos etanola.

5.6 DŽIBRA KAO HRANIVO

Sveža (do 10% suve materije), silirana, ugušćena (do 20% suve materije) i suva džibra (90% suve materije) se koriste kao stočna hrana u ishrani preživara (goveda, ovce) i monogastrita (svinje i živina). Uglavnom se koriste kao izvor proteina i energije, ali nije zanemarljiv ni udeo biološki aktivnih vitamina i minerala. 1 kg SM džibre odgovara 1 – 1,1 hranljivih jedinica. (1)

Prednosti korišćenja ovakve hrane su:

- poboljšano iskorišćenje i ukus hrane;
- prisustvo kvalitetnih proteina biljnog porekla;
- dovoljno energije za ishranu životinja u tovu;
- prisustvo dijetetskih vlakana koja poboljšavaju stanje rumena (buraga) kod preživara;
- širok spektar prisutnih vitamina i minerala.

U tabeli 5.6. je data nutritivna vrednost džibre poreklom iz različitih skrobnih sirovina.

5.7 DŽIBRA U ISHRANI PREŽIVARA

Od sveže džibre, za ishranu krava je najbolja kukuruzna džibra, jer ima najveću hranjivu vrednost. Gotovo identične karakteristike ima i džibra sirka. Kravama se daju u količini od 35 – 40 litara dnevno, odraslim govedima u tovu 50 – 60 l, junadima do 20 l i ovcama 2 – 5 l. Dugotrajna ishrana krava svežom džibrom može uzrokovati pojavu ekcema kože distalnih delova tela zbog prisustva suvišnih kiselina. Za neutralizaciju suvišnih kiselina, stoci treba davati 20 – 30g stočne krede na svakih 40 – 50 litara džibre (1).

Tabela 5.6 Nutritivna vrednost vlažne džibre poreklom iz različitih skrobnih sirovina (g/l)
(1)

Džibra poreklom iz :	Pšenice	Raži	Kukuruzna	Krompira
U ishrani preživara				
Suva masa	90	88	77	59
Svarljivi proteini	15	18	15	9
Skrobne jedinice	55	53	54	27
Proteini:skrobne jedinice	1:3,6	1:2,9	1:3,6	1:3,0
U ishrani svinja				
Suva masa	90	88	77	59
Svarljivi proteini	20	22	18	14
Ukupni nutrijenti	63	63	63	34
Proteini:ukupni nutrijenti	1:3,1	1:2,9	1:3,5	1:2,5

pH vrednost u buragu (6,3 – 6,5) i odnos acetat:propionat >2, kod primene kukuruzne ili džibre od sirka, ukazuje da je stanje u buragu optimalno za fermentaciju celuloze.

Nema razlike u prirastu i količini dobijenog mleka između sveže i suve džibre, pod uslovom da je obrok dobro izbalansiran. Primer jednog takvog obroka dat je u tabeli 5.7. U ovakvom obroku ima oko 18% proteina (od toga oko 6% nesvarljivih), 4% masti, 33% vlakana rastvorljivih u neutralnoj sredini i 22% vlakana rastvorljivih u kiselini.

Najbolji rezultati u ishrani goveda su postignuti sa pšeničnom džibrom koja ima veliku nutritivnu vrednost (tabela 5.8.). Publikovani su rezultati dobijeni primenom komercijalnog proizvoda ProtiGrain® kao hrane za goveda (tabela 5.9.) (4). ProtiGrain® je sporedni proizvod fabrike etanola dobijen fermentacijom pšenice u Zeitz-u Nemačkoj. Pšenica koja se koristi u proizvodnji je vrhunskog kvaliteta. Proizvod je suv i u obliku

peleta. Sadrži više od 30% sirovih proteina i ima visokom energetska vrednost. Kategorisan je kao "Distillers Dried Grains with Solubles" u nemačkoj pozitivnoj listi (Code 5.05.03).

ProtiGrain® je vrlo pogodan za ishranu goveda iz više razloga. To je visokoenergetsko hranivo, sa takođe visokim sadržajem proteina nerazgradljivih u buragu (Rumen Undegradable Protein ili skraćeno UDP). Zbog toga se koristi u ishrani visokoproduktivnih mlečnih krava gde supstituiše druga proteinska hraniva. Zahvaljujući malom sadržaju šećera i skroba, značajno smanjuje opasnost od acidoze. Zbog dobrog ukusa ovog proizvoda, ukupan obrok se lakše usvaja i resorbuje.

Tabela 5.7. Primer obroka za mlečne krave sa kukuruznom džibrom ili džibrom sirka (24)

Sastojak	Kukuruzna džibra		Džibra sirka	
	Suva	Vlažna	Suva	Vlažna
	% na suvu materiju			
Alfalfa silaža	25	25	25	25
Kukuruzna silaža	25	25	25	25
Suva džibra kukuruza	15	-	-	-
Vlažna džibra kukuruza	-	15	-	-
Suva džibra sirka	-	-	15	-
Vlažna džibra sirka	-	-	-	15
Kukuruzno zrno	24,3	24,3	24,3	24,3
Sojina sačma (46,5% proteina)	9,1	9,1	9,1	9,1
Mineralno-vitaminski dodatak	1,6	1,6	1,6	1,6

Tabela 5.8. Nutritivne vrednosti pšenične džibre u ishrani preživara i udeo u dnevnom obroku (4)

Nutritivne vrednosti za preživare (po kg suve materije)	
Neto energija laktacije, (NEL), MJ	7,4
Metabolička energija (goveda), MJ	12,2
Proteini nerazgradljivi u buragu (UDP 5*), %	40
Svarljivi sirovi proteini nXP, g	264
Ruminal N-balans, g	18
Udeo u dnevnom obroku	
Životinja	Maksimalno do
Mlečne krave	20%
Tovna junad	30%

Tabela 5.9. Primer obroka mlečnih krava koji sadrži Proti Grain (4).

Primer obroka mlečnih krava koji sadrži ProtiGrain® (650 kg telesne mase, 4% masti, 3,6% proteina u obroku)			
Hranivo	U kg vlažne materije po kravi dnevno		
ProtiGrain®	3,5	3,0	3,0
Kukurazna silaža	31	30	28
Silaža trave	8,0	9,0	11,0
Sojina sačma	1,5	1,2	0,9
Repičina sačma	2,0	1,5	-
Pšenica	2,0	2,0	3,0
Kukuruz	1,8	1,0	-
Protektirane masti	0,3	0,2	-
Minerali	0,3	0,3	0,2
Unos -kg suve materije	23,2	21,2	19,3
MJ NEL / kg TM	7,2	7,0	6,9
Dovoljno za proizvodnju ...kg mleka	40	35	30

Španska organizacija koja se bavi ishranom domaćih životinja FEDNA (Spanish Federation for Animal Nutrition), preporučuje nešto niži udeo suve džibre u obroku životinja koji je prikazan u tabeli 5.10. Taj udeo bi trebalo da iznosi od 5 do 15% (18)

Tabela 5.10. Maksimalan udeo suve džibre iz različitih sirovina u ishrani preživara (18)

Poreklo suve džibre	Mlečne krave	Tovna junad	Ovce
Džibra iz kukuruza	12	15	5
Džibra iz pšenice	12	15	5
<i>Džibra iz ječma</i>	10	13	5

5.8 DŽIBRA U ISHRANI ŽIVINE I SVINJA

Udeo suve džibre u ishrani monogastrita (svinja i živine) je obično limitiran na 5 – 10%. Međutim, postoje podaci o ishrani tovnih svinja sa 20% suve džibre u obroku, pod uslovom da se sadržaj lizina zadrži na optimalnoj vrednosti, pri čemu je uočeno samo neznatno smanjenje brzine rasta (3 – 4%) i efikasnosti iskorišćenja hrane (12). Suvu džibru ne treba davati suprasnim krmačama. Što se tiče sveže džibre, svinjama se maksimalno može davati do 4 litra dnevno (2).

Sličan je slučaj i sa ishranom živine. I kod ovih životinja udeo suve džibre u obroku ne bi trebalo da pređe 20%, mada je češće mnogo manji. Suva džibra je ovde korišćena kao zamena za sojinu sačmu.

Prema preporukama FEDNA (Spanish Federation for Animal Nutrition) i istraživanjima urađenim na Univerzitetu u Madridu, udeo suve džibre u ishrani živine bi trebalo da bude mnogo manji. Oni preporučuju 5% suve džibre iz kukuruza, 4% suve džibre iz pšenice i 3% suve džibre iz ječma. (18)

U eksperimentu Cromwell-a (5), živina je hranjena obrocima u kojima je sadržaj proteina bio limitiran na 19%, pri čemu su proteini poticali iz suve džibre ili sojine sačme. Udeo suve džibre je iznosio 20%. Eksperiment je pokazao da je suva džibra inferiornija u odnosu na sojinu sačmu. Živina hranjena suvom džibrom je imala sporiji prirast (434 g/d) i trošila je više hrane po jedinici prirasta (1,64 puta), od one hranjene sojinom sačmom.

Prema preporukama proizvođača pšenične džibre ProtiGrain® u ishrani svinja i živine se preporučuju količine prikazane u tabeli 6.11. (4). U tabeli 6.12. je prikazan udeo pšenične džibre ProtiGrain® u ishrani različitih domaćih životinja.

Tabela 6.11. Korišćenje pšenične džibre ProtiGrain® u ishrani svinja i živine (4)

Nutritivna vrednost ProtiGrain® u ishrani svinja	Po kg SM
Metabolička energija, MJ	12,1
Cistin + Metionin, %	1,48
Lizin, %	0,77
Treonin, %	1,11
Triptofan, %	0,35

Tabela 6.12. Udeo pšenične džibre ProtiGrain® u ishrani različitih domaćih životinja (4)

Životinja	Udeo, %
Krmače, suprasne	10
Krmače u laktaciji	4
Tovne svinje	10 – 15
Kokoške nosilje	15

5.9 TEHNOEKONOMSKA ANALIZA PRIMENE SUVE DŽIBRE

Tehnoekonomska istraživanja korišćenja suve džibre kao stočne hrane su malobrojna. Nešto podataka se može naći o suvoj džibri iz kukuruza i šećerne repe, uz ogradu da se podaci moraju uzeti kao orijentacioni. Prema ovim podacima, vrednost sporednih proizvoda iznosi 51% od vrednosti primarnog proizvoda, ako se kukuruz melje vlažnim postupkom, odnosno 32%, ako se melje suvim postupkom (3).

Na cenu sporednih proizvoda podjednako utiču cena kukuruza, kao i troškovi proizvodnje. Ako se cena sporednih produkata poveća za 10%, cena osnovnog proizvoda se može smanjiti za 5,1% (vlažno mlevenje), odnosno 3,2% (suvo mlevenje). Na tržišnu cenu suve džibre utiče sadržaj masti i proteina u njoj. Na tržištu SAD cena suve džibre sa visokim sadržajem masti od 12,6% i visokom sadržajem proteina od 33% je za 5 – 20\$ veća od cene suve džibre sa 10,9% masti i 28% proteina. Zbog toga

je utvrđivanje uticaja pojedinih procesnih parametara na kvalitet i njegova standardizacija od velikog značaja.

5.10 KORIŠĆENJE UGLJENDIOKSIDA NASTALOG U PROCESU FERMENTACIJE

Tokom fermentacije, pored etanola, nastaje i ugljendioksid. U hermetički zatvorenim fermentorima dobija se ugljendioksid čistoće 99,00 – 99,50%. Kao primese u ugljendioksidu mogu biti: etanol (0,4 – 0,8% težinskih na CO₂); estri (0,03 – 0,4% na CO₂); kiseline (0,08 – 0,09% na CO₂) i tragovi aldehida). Na osnovu navedenog može se zaključiti da se posle veoma jednostavnog čišćenja može dobiti skoro hemijski čist ugljendioksid. Pre biohemijskoj jednačini fermentacije CO₂ iznosi 95,5% na težinu etanola, to jest 48,85% na težinu monosaharida, 51,30% na težinu disaharida i 54,20% na težinu skroba. Pri temperaturi od 30°C i pri atmosferskom pritisku 1 kg CO₂ ima zapreminu 0,564 m³. Kritična temperatura za komprimovanje CO₂ je 1,0°C. Pri temperaturi 12 – 15°C potrebno je obezbediti natpritisak od 60 – 65 bar da bi se ugljendioksid preveo u tečno stanje sa gustinom 0,95 (pri 0°C). Kritična temperatura za transformaciju ugljendioksida u čvrsto stanje je –56,6°C. Ugljendioksid sadrži vazduh, vodenu paru, etanol, organske kiseline, estre, aldehide. Pri povišenom sadržaju vazduha narušava se rad postrojenja za obradu ugljendioksida, a vodena para i navedene primese mogu izazvati koroziju ovih uređaja. Sastav ugljendioksida zavisi od temperature fermentacije i od sadržaja ugljenih hidrata u podlozi koja fermentira.

Pri diskontinualnom postupku fermentacije za vreme punjenja fermentora ugljendioksid se meša sa vazduhom i zbog toga se može iskoristiti samo 70% od ukupne količine nastale tokom fermentacije. Kod kontinualnog procesa fermentacije ugljendioksid se ne meša sa vazduhom i može se u potpunosti iskoristiti. U ugljendioksidu koji se sakuplja tokom fermentacije mogu se naći primese navedene u tabeli 5.13.

Tabela 5.13. Sadržaj primesa u ugljendioksidu tokom fermentacije različitih sirovina

Primese	Prerada			
	melase		zrna	
	vol. %	mg/l	vol. %	mg/l
Etanol	0,5	10	0,3	5
Aldehidi	0,06	1	0,05	<1
Organske kiseline	0,02 – 0,04	0,5 – 1,0	0,02 – 0,04	0,5 – 1
Složeni estri	0,02	0,5	0,01	<0,5

Kako se iz podataka navedenih u tabeli 5.13. može zapaziti, primese u ugljendioksidu ne prelaze 0,6%. Uklanjanje organskih primesa iz ugljendioksida izvodi se adsorpcionim, adsorpcionim i kombinovano adsorpcionim – adsorpcionim metodima. Primese se mogu ukloniti adsorpcijom na aktivnom ugljumu, silikagelu i zeolitu tipa NaA. Najveća količina vlage može se ukloniti zeolitom NaA. Po efikasnosti prečišćavanja ugljendioksida od primesa može se predložiti sledeće: aktivni ugalj > silikagel > voda > rastvor kalijum permanganata > rastvor kalijumbihromata > sintetički zeolit NaA. Za sušenje ugljendioksida primenjuje se vodeni rastvor sumporne kiseline, kalcijumhlorid, adsorpcija sa silikagelom. U savremenim tehnologijama obrade ugljendioksida

primenjuje se dvostepeni postupak prečišćavanja ugljendioksida. U prvom stadijumu on se podvrgava čišćenju adsorpcijom sa aktivnim ugljem, zatim sledi adsorpciono čišćenje i sušenje u adsorberima sa silikagelom, a nakon toga potpuno sušenje u adsorberima sa zeolitom.

Prečišćen, osušen i komprimovani ugljendioksid se koristi u prehrambenoj industriji u procesima gaziranja: bezalkoholnih napitaka, penušavih vina, šampanjca i mineralnih voda. Poslednjih godina primena ugljendioksida se značajno proširila u obradi metala rezanjem, u zavarivanju i livenju.

LITERATURA:

1. Pejin D., Glavardanov R., Gaćeša S., Popov S., Alkohol za gorivo – Pogled u Budućnost, Peto savetovanje industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 2000.str 29 – 38.
2. Mikulec Ž., Voluminozna krmiva, 2003. www.vef.hr/org/hranidba/Krmiva.pdf
3. International resource costs of biodiesel and bioethanol, 2002.
4. <http://www.cropenergies.com/english/sitemap.php>
5. Cromwell, G. L., K. L. Herkelman and T. S. Stahly, 1993, Physical, chemical, and nutritional characteristics of distillers dried grains with solubles for chicks and pigs, Journal of Animal Science, Vol 71, Issue 3, 679 – 686.
6. Whitney M. H., G. C. Shurson, 2004, Growth performance of nursery pigs fed diets containing increasing levels of corn distiller's dried grains with solubles originating from a modern Midwestern ethanol plant, J. Anim. Sci., 82(1): 122 – 128.
7. Stein, H. H. M. L. Gibson, C. Pedersen, and M. G. Boersma, 2006, Amino acid and energy digestibility in ten samples of distillers dried grain with solubles fed to growing pigs, J. Anim. Sci., April 1, 84(4): 853 – 860.
8. Ham G. A, R. A. Stock, T. J. Klopfenstein, E. M. Larson, D. H. Shain and R. P. Huffman, 1994, Wet corn distillers byproducts compared with dried corn distillers grains with solubles as a source of protein and energy for ruminants, Journal of Animal Science, Vol 72, No 12, 3246 – 3257.
9. Anderson, L. D. J. Schingoethe, K. F. Kalscheur, and A. R. Hippen, 2006, Evaluation of Dried and Wet Distillers Grains Included at Two Concentrations in the Diets of Lactating Dairy Cows. J. Dairy Sci., August 1, 89(8): 3133 – 3142.
10. Da Cruz C. R., M. J. Brouk, and D. J. Schingoethe, 2005; Lactational Response of Cows Fed Condensed Corn Distillers Solubles, J. Dairy Sci., November 1, 88(11): 4000 – 4006.
11. Birkelo C. P., M. J. Brouk, and D. J. Schingoethe, 2004, The Energy Content of Wet Corn Distillers Grains for Lactating Dairy Cows, J. Dairy Sci., June 1, ; 87(6): 1815 – 1819.
12. Cromwell, G. L., T. S. Stahly, 1986, Distillers dried grains with solubles for growing – finishing swine, Proc. Distillers Feed Research Conf. 41, 77.
13. NRC.1988, Nutrient Requirements of Swine (9 th. Ed) National Academy Press, Washington, DC.
14. NRC-42 Committee of Swine Nutrition, 1992, Variability among sources and laboratories in chemical analysis of corn and soybean meal. J. Anim. Sci. 70 (Suppl.1), 70.
15. Belyea, R. L., K. D. Rausch, M. E. Tumbleson, 2004, Composition of corn and distillers dried grains with solubles from dry grind ethanol processing, Bioresource Technology, 94, 293 – 298.
16. MNC, 2001, 62 nd Minnesota Nutrition Conference and Minnesota Corn Growers Association Technical Symposium. Univ. of Minn. Ext. Serv. St.Paul, MN.
17. Šiler-Marinković S., Mikrobna biomasa, 2005, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 64.
18. <http://www.abengoabioenergy.com/coproducts/>

19. Kim J., Kim B. Lee Ch., Kim S., Jee H., Koh J., Fane A.: Development of clean technology in alcohol fermentation industry, *J. Cleaner Prod.*, 1997, Vol. 5, No 4. pp 263 – 267.
20. Madson, P.W., D.A. Monceaux, 2003, Fuel Ethanol production.
21. Pejin D., Grujić O., Babić B., Pejin D.: Proizvodnja etanola iz kukuruza uz vraćanje bistre džibre u proces ukomljavanja, VI Savetovanje industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 2002., Zbornik radova, str.197 – 204.
22. Taylor J. R. N., Tilman J. Schoberb, Scott R. Bean, 2006, Novel food and non-food uses for sorghum and millets, *Journal of Cereal Science*, doi:10.1016/j.jcs.2006.06.009. (ovde nešto nije u redu sa inicijalima, GS)
23. Šiler S., 1984, Biohemijski i ekonomski parametri korišćenja sporednih proizvoda industrije slada i piva u ishrani domaćih životinja, doktorska disertacija, Tehnološko metalurški falultet, Beograd.
24. Al-Suwaiegh, S. K., C. Fanning, R. J. Grant, C. T. Milton, and T. J. Klopfenstein, J. 2002, Utilization of distillers grains from the fermentation of sorghum or corn in diets for finishing beef and lactating dairy cattle, *Anim. Sci.* 80:1105–1111.

6. KARAKTERISTIKE BIOETANOLA KAO GORIVA

6.1 KARAKTERISTIKE ČISTOG ETANOLA

U svetu se kao dodatak gorivu koristi visokoprečišćeni – denaturisani apsolutni etanol. U Brazilu se etanol za gorivo upotrebljava od 1930., u SAD od 1992., u Švedskoj od 1985., a u Poljskoj od 1992. godine (3). Sva količina apsolutnog etanola proizvedena u Fransuskoj, Poljskoj, Španiji i Italiji upotrebljava se za proizvodnju ETBE. Evropska Unija je u programu proizvodnje etanola za gorivo postavila cilj da proizvede toliko etanola do 2010. godine da može da doda u benzin 6% apsolutnog etanola, a do 2015. godine do 7%. Navedene zemlje uglavnom imaju standarde za kvalitet etanola namenjenog za dodatak benzinu ili dizelu. U ovim standardima limitiran su sadržaji: vode, metanola, aldehida, sumpora, fosfora, viših alkohola, bakra, hlorida i sredstava za denaturisanje. Zahteva se određena gustina, bistrina, kiselost i pH. ISO/TC 28 N 2279 iz 2005. godine propisuje i metode kojima se navedeni parametri kvaliteta određuju. Propisani osnovni parametri kvaliteta bioetanola namenjenog za gorivo u zemljama: SAD, Švedskoj, Poljskoj, Indiji, Brazilu i Australiji su sumirani u tabeli 6.1.(3).

Tabela 6.1. Propisani parametri kvaliteta etanola u pojedinim zemalja u svetu (3)

Parametar	SAD	Švedska	Poljska	Indija	Brazil	Australija
Sadržaj etanola % vol. minimalno	92,1*	99,8	99,6	99,5	99,3	99,4
Sadržaj metanola % vol. maksimalno	0,5*	0,002	0,2	0,03	-	-
Neisparljivi ostatak mg/100ml. min.	-	1	-	0,05% mas	5	2,5
Sadržaj vode % vol. maksimalno	1*	0,3	0,4	0,5	-	1-1,25
Sadržaj sredstva za denaturisanje % vol. minimalno	1,96*	-	-	Po zakonu	-	1,0
% vol. maksimalno	4,76	-	0,1g/100 l	-	3,0	-
Sadržaj neorganskih hlorida maseni ppm maksimalno	40*	-	40	-	1	-
Sadržaj bakra mg/kg, maksimalno	0,1*	-	0,1	0,1	0,07	-
Kiselost % masenih, maksimalno	0,007*	0,0025	30ppm	30ppm	30ppm	0,007
pH	6,5 – 9*	-	-	-	6 – 8	6,5 – 9*
Sadržaj viših alkohola (kao amilalkohol) mg/l, maksimalno	-	50	2 vol l%, max	-	-	-
Sadržaj sumpora ppm, maksimalno	30	-	-	-	-	50
Sadržaj fosfora mg/l, maksimalno	0,2 – 0,4	-	-	-	-	0,5

*Nakon denaturacije

Evropska Unija je 1993. godine iznela podatke o vrstama i količinama sredstava koja se koriste kao sredstva za denaturaciju etanola namenjenog za gorivo.

Za primenu etanola u medicini i farmaciji postoje kriterijumi kvaliteta definisani u Jugoslovenskoj farmakopeji iz 2000. godine, a 2005. izdata je Evropska farmakopeja. U navedenoj dokumentaciji limitiran je sadržaj metanola (manje od 0,005% v/v, određen gasnom hromatografijom), acetaldehida+acetala (maksimum 10 ppm v/v), benzena (maksimum 2 ppmv/v) itd. Iz navedenih podataka može se zaključiti da je kontrola etanola veoma važna i složena; zahteva veoma specijalizovan stručni kadar i opremu. Količine etanola koje će se proizvesti zavise od raspoloživih sirovina, instalisane opreme za pojedine sirovine, kadra i na kraju od količina etanola koje treba proizvesti za određene namene.

U međunarodnom prometu etanol je prema kvalitetu razvrstan u 10 kategorija. U prve tri kategorije svrstan je neprečišćen i slabo prečišćen etanol (međuproizvod za dalju preradu) i može se primenjivati za proizvodnju žestokih alkoholnih pića ili kao konzervans u prehrambenoj industriji. Ove kategorije su kod nas stvrstane u sirovi etanol i zahtevi za njegova svojstva definisani su u tabeli 1 Pravilnika broj 07-3405/I iz 1985. godine. U četvrtu kategoriju ubraja se rektifikovan – rafinisani etanol i njegova svojstva definisana su u Tabeli 2 navedenog Pravilnika. U kategorije pet do osam spada veoma prečišćeni etanol, visoke cene za farmaceutske i kozmetičke namene kao i za proizvodnju žestokih alkoholnih pića gde su tragovi arome nepoželjni. U devetu kategoriju svrstan je bezvodni etanol. Osnovna namena ovog kvaliteta je dodatak gorivima ili proizvodnja ETBE (etil-tercijalnog butiletra) kao zamena za tetraetilolovo u gorivima ili kao sirovina u petrohemijskoj industriji. Po obimu proizvodnje, ovaj kvalitet etanola doživeo je najveću ekspanziju tokom proteklih decenija. Deseta kategorija predstavlja veoma prečišćen bezvodni etanol. Koristi se u medicinske svrhe i kao rastvarač za esencije i boje.

Budući da se u našoj zemlji za sada ne koristi etanol za gorivo, a da će to verovatno u bližoj budućnosti početi, posebno sa početkom integracije naše zemlje u EU, uskoro će biti neophodno uložiti intenzivan rad na formulisanju Pravilnika za etanol za gorivo, i preciznom definisanju parametara kvaliteta etanola za ove namene i usaglašavanju sa evropskim standardima

Generalno, kvalitet etanola u našoj zemlji definisan je sledećim standardima:

- SCS H.G3.101 – čiste hemikalije ETANOL apsolutni. Ovaj standard propisuje kvalitet za etanol apsolutni (organsko jedinjenje bez vode) i
- SCS E.M3.020 – etilalkohol (etanol), fermentisan SVOJSTVA KVALITETA. Ovim standardom se utvrđuju svojstva kvaliteta za etilalkohol (etanol), i to za: sirovi etilalkohol, fermentisani i rafinisani etilalkohol. Standard definiše kvalitet samo za sirovi i rafinisani etanol.

Apsolutni etanol prema SCS H.G3.101 je idealan za korišćenje u mešavini sa motornim benzinom, ali je suviše skup za korišćenje. Od kvaliteta definisanih prema standardu SCS E.M3.020, moguća je primena samo rafinisanog etanola, pri čemu je najmanji sadržaj etanola 96%v/v. Primena rafinisanog etanola u mešavini sa motornim benzinom zahteva ispitivanja kako fizičko-hemijskih karakteristika mešavina, tako i odgovarajuća motorska ispitivanja, zbog sadržaja drugih komponenata u etanolu.

Sadržaj vode u bioetanolu prema evropskim preporukama je ograničen na 3000 ppm. Zahtevani kvalitet bioetanola prikazan je u tabeli 6.2. (4).

Kvalitet motornih benzina u našoj zemlji definisan je standardom SCS EN 228:2004. Ovaj standard definiše maksimalno dozvoljeni sadržaj kiseonika (% m/m) u

motornom benzinu, odnosno maksimalno dozvoljeni sadržaj pojedinih oksigenata. Dozvoljeni sadržaj kiseonika (% m/m) u motornom benzinu, kao posledica prisustva oksigenata iznosi najviše 2,7% m/m, a maksimalno dozvoljeni sadržaj etanola je 5% v/v, uz primedbu da „mogu biti neophodna sredstva za stabilizaciju“, što je u skladu sa sadržajem oksigenata u motornim benzinima prema Direktivi 85/536/EEC. Na osnovu izloženog, može se zaključiti da mešavine motornog benzina i etanola u potpunosti moraju zadovoljiti zahteve standarda SCS EN 228.

Tabela.6.2. Zahtevani kvalitet bioetanola (4)

Redni broj	Karakteristika	Jedinica mere	Količina
1	Čistoća	% v/v	min. 99,6
2	Sadržaj vode	% m/m % v/v	max. 0,40 max. 0,32
3	Sadržaj jona hlora	g/kg g/l	max. 0,040 max. 0,032
4	Sadržaj kiselina (kao sirćetna kiselina)	% m/m	max. 0,007
5	Sadržaj karbonila (kao aldehid kiselina)	g/l	max. 0,2
6	Sadržaj metanola	% v/v g/100 ml	max. 0,2 max. 0,16
7	Sadržaj bakra	mg/kg mg/l	max. 0,1 max. 0,079
8	Suvi ostatak	g/l	max. 0,02
9	Sadržaj viših alkohola	% v/v	max. 2

Tehnička ograničenja u primeni etanola u mešavini sa motornim benzinom su:

- raslojavanje i
- povećanje napona para.

Pojava raslojavanja može se javiti u rezervoarima proizvođača, distributera i korisnika. Step en raslojavanja zavisi od količine vode u mešavini, količine aromata u gorivu i od temperature okoline. Za mešavine etanola i motornih benzina sa aspekta primene je izuzetno važno, da u svim uslovima mešavina bude homogena, tj. da se spreči izdvajanja dve faze – gornje (motorni benzin) i donje (etanol). Ovoj pojavi posebno doprinose prisustvo vode u etanolu i snižene temperature okoline. Za određivanje temperature raslojavanja mešavina etanola i motornog benzina koristi se standard za određivanje temperature zamućenja SCS ISO 3015:1997. Temperatura raslojavanja se definiše kao najviša temperatura pri hlađenju mešavine etanola i motornog benzina i etilalkohola na kojoj dolazi do izdvajanja dve faze. Stabilnost mešavina mora da bude zadovoljena za temperature koje se mogu javiti u zimskim uslovima i koje se mogu definisati na osnovu klimatskih uslova na području naše zemlje.

U standardu SCS EN 228:2004 definisani su klimatski uslovi i to navođenjem prosečne vrednosti 10. percentila srednjih dnevnih temperatura vazduha na području SR Jugoslavije u periodu od 1971. do 2000. godine. Vrednost 10. percentila srednje dnevne temperature označava prag ispod kojeg se sa verovatnoćom od 10% mogu

javiti niže vrednosti srednje dnevne temperature, a sa verovatnoćom od 90% više vrednosti srednje dnevne temperature. Navedene temperature mogu se koristiti za ocenu ponašanja mešavina bezolovnog motornog benzina sa etilalkoholom i dodatom vodom. Prema vrednostima 10. percentila srednjih dnevnih temperatura vazduha na području SR Jugoslavije u periodu od 1971. do 2000. godine navedenim u standardu SCS EN 228, može se zaključiti da su u zimskom periodu najniže temperature u periodu od 1. decembra do 28. februara i za nadmorsku visinu > 800 m iznose $-9,3 \pm 1,4^{\circ}\text{C}$, što znači da mešavine motornog benzina i etanola moraju biti stabilne u navedenom opsegu temperatura.

Mešavine etanola sa motornim benzinom imaju viši napon para, tako da se javlja problem zadovoljenja ovog zahteva standarda EN 228:2004. Ovaj problem je naročito izražen u letnjem periodu kada je granica niža. Da bi se zadovoljili zahtevi tople i hladne vozivosti vozila u okviru evropskih sezonskih i geografskih uslova, određeno je 10 klasa isparljivosti. Svaka zemlja mora u nacionalnom prilogu evropskog standarda da odredi koju od 10 klasa isparljivosti će primenjivati u toku svih perioda u godini u određenim regionima u zemlji. Shodno standardu SCS EN 228, motorni benzini moraju da zadovolje sledeće zahteve za napon para:

- u zimskom periodu: najmanje 50,0 kPa najviše 80,0 kPa
- u letnjem periodu: najmanje 45,0 kPa najviše 60,0 kPa.

Rešavanje prethodno navedenih problema postiže se primenom ETBE. U rafinerijama, iz bioetanola i izobutilena se dobija ETBE. Još jedna prednost je mogućnost dodavanja ETBE u količini od 15% v/v, za razliku od bioetanola koji može da se doda najviše 5% v/v, prema EN 228:2004. S obzirom na zahtevani kvalitet motornih benzina (Fuel Quality Directive 98/70), postoje četiri ograničenja u primeni etanola kao dodatka gorivu i to:

1. maksimalno dozvoljeni sadržaj kiseonika (2,7% m/m)
2. maksimalno dozvoljeni sadržaj etanola (5% v/v)
3. maksimalno dozvoljeni sadržaj ETBE (15% v/v)
4. maksimalno dozvoljena vrednost za napon para (u zavisnosti od klimatskog područja).

Pored navedenih ograničenja u primeni mešavina motornog benzina i etanola, savremena istraživanja usmerena su na određivanje mogućnosti primene mešavina sa 10% v/v etanola, jer se procenjuje da sa sadašnjim sadržajem etanola u motornim benzinima (5% v/v) neće biti moguće ispuniti zahtev o zastupljenosti biogoriva od 5,75% u saobraćaju 2010. godine (5, 6). Ova istraživanja obuhvataju određivanje sledećih karakteristika:

- napon para,
- E100 (procenat isparenog do 100 °C),
- E150 (procenat isparenog do 150 °C),
- emisiju VOC i
- emisiju NMVOC

variranjem sadržaja aromata, olefina, sumpora i kiseonika.

Dodatno, vrše se i ispitivanja karakteristika tople i hladne vozivosti vozila. Ovim ispitivanjima se proučavaju i dve mogućnosti za mešanje motornih benzina sa etanolom i to:

1. primena mešavina tokom svih 12 meseci, tj. nezavisno od klimatskih uslova i
2. primena mešavina motornog benzina i etanola u letnjem periodu u skladu sa Fuel Quality Directive, a u zimskom periodu sa povećanim sadržajem etanola u mešavini uz neophodno zadovoljenje propisa o maksimalnom naponu para.

Shodno iskustvima i standardima koji važe u EU, etanol koji bi se koristio u mešavini sa motornim benzinom morao bi da ispuni zahtev za maksimalno dozvoljeni sadržaj vode od 3000 ppm. Pored toga, etanol namenjen za gorivo je potrebno da bude sa visokim sadržajem etanola, prečišćen i denaturisan. Na osnovu izloženog i iskustava koja postoje u našoj zemlji, što je detaljno prikazano u Studiji o alternativnim gorivima za pogon motora sa unutrašnjim sagorevanjem u 21 veku (8), može se zaključiti da je moguća primena mešavina motornog benzina sa etanolom (max. sadržaj 5% v/v, prema važećem standardu za kvalitet motornog benzina SCS EN 228:2004), ali da je neophodno izvršiti ispitivanja kako fizičko-hemijskih karakteristika, tako i odgovarajuća ispitivanja na motoru i tople i hladne karakteristike vozivosti.

6.2 SMEŠA ETANOLA I GORIVA

Bioetanol se može koristiti kao supstituent motornom benzinu ili se može konvertovati do ETBE (etil-tercijarni butil etar) i kao takav dodavati benzinu ili pak dizel gorivu u koncentraciji do 15%.

Bioetanol se može mešati u različitim proporcijama sa motornim gorivom ili dizelom. Najpoznatije smeše su sledeće (1):

- *Smeše sa niskim udelom bioetanola u fosilnom gorivu.* Ovde spada smeša motornog benzina i bioetanola u udelu od 5 do 22% i takvo gorivo se označava sa E5-E22G. Pored toga, moguće je mešati 10 do 15% bioetanola (uz dodatak specijalnih aditiva) u dizel gorivo i takvo dizel gorivo se naziva "Oksi-dizel", i označava kao E10D i E15D. Sve ove smeše se mogu koristiti u konvencionalnim motorima bez modifikacija i generalno se može vršiti njihovo snabdevanje korišćenjem postojećih infrastruktura. U Brazilu je uvedeno korišćenje E22G goriva još sredinom sedamdesetih godina dvadesetog veka, dok se u SAD koristi bioetanol uglavnom kao smeša goriva sa 10% etanola koja se naziva "Gasohol".
- *Smeše sa visokim udelom bioetanola u motornom gorivu.* U ovakvim smešama sadržaj bioetanola se može kretati do 85% (E85G) što podrazumeva modifikacije motora.
- *Bio-ETBE.* Ovo gorivo se može koristiti u smešama od 10 – 15% u konvencionalnim motorima bez modifikacije.

Korišćenje bioetanola i bio-ETBE ima određenih prednosti kada se poredi sa konvencionalnim fosilnim gorivima. Naime, rafinerije su nakon izbacivanja olova iz fosilnih goriva počele da dodaju oksigenatne aditive sa ciljem da se poveća oktanski broj goriva. U tu svrhu su dodavani alkoholi i etri (benzen, ksilen i toluen) pri čemu su se etri pokazali prilično toksičnim po okolinu. Za razliku od njih, bioetanol sa prosečnim oktanskim brojem od oko 110 predstavlja odličan, netoksičan dodatak kojim se može povećati oktanski broj fosilnih goriva. Inače, sam bioetanol je nešto teži od fosilnog goriva i teži oko 790 kg/1000 l, dok fosilno gorivo teži 720 – 780 kg/1000 l, što ne

sprečava dobijanje homogenih smeša. Pored bioetanola, i bio/ETBE koji se u nižim koncentracijama (do 15%) može koristiti kao oksigenator i za povećanje oktanskog broja i koji je zamena za toksičan MTBE.

Pored povećanja oktanskog broja, ova dva oksigenatna aditiva poboljšavaju i termičku efikasnost paljenja motora i smanjuju zagađenost izduvnih gasova ostvarujući bolje sagorevanje u motoru. Smeše bioetanola i fosilnog goriva sa niskim udelom bioetanola (napr. 2%) takođe poboljšavaju podmazivanje motora. Osim toga, bioetanol može apsorbovati i male količine vode prisutne u rezervoaru za gorivo.

S druge strane, mora se napomenuti da bioetanol ima i određene slabije karakteristike od fosilnog goriva. Pre svega, svi postojeći konvencionalni motori na fosilna goriva se ne mogu koristiti za vožnju na čist bioetanol bez prethodnih značajnih modifikacija mašine motora. Nasuprot tome, opšte je prihvaćeno da smeša motornog goriva sa do oko 22% bioetanola ne zahteva nikakve modifikacije konvencionalnih motora sa unutrašnjim sagorevanjem (2). Prilikom korišćenja čistog bioetanola kao goriva može doći do rastvaranja pojedinih metala iz metalnih legura od kojih je izgrađen motor (napr. cinka, olova, aluminijuma ili drugih mekših metala), a takođe i do nagrizanja gumenih delova koji dolaze u dodir sa bioetanolom, pa je neophodno da se oni zamene. Osim toga, bioetanol ima niži cetanski broj, niži napon pare i višu latentnu toplotu isparavanja, što može izazvati probleme prilikom paljenja i startovanja motora u hladnijim klimatskim predelima i povećati nastajanje acetaldehida. Zbog ovoga je opšte prihvaćeno da je veća tržišna upotreba čistog bioetanola prilično skupa.

Što se tiče samog rada motora, važna je činjenica da bioetanol ima niži sadržaj energije od mnogih fosilnih tečnih goriva. Energetski sadržaj bioetanola iznosi 21,2 MJ/litri, a benzina 31,2 MJ/litri. Tako, bioetanol ima oko 67% energije koju sadrži fosilni motorni benzin i oko 58% energije dizel goriva. Zbog toga, bioetanol smanjuje ekonomičnost korišćenja snage goriva za oko 33%, odnosno 41% u poređenju sa benzinom ili dizelom. Drugim rečima, potrebno je oko 1,47 litara čistog bioetanola za zamenu 1 litra motornog benzina i oko 1,7 litara za zamenu 1 litra dizela. Međutim, kada se bioetanol koristi u relativno malim koncentracijama u smeši sa fosilnim gorivom (tj. E5G, E10G) ili sa dizelom (E10D, E15D) ovaj efekat je višestruko smanjen. U takvim slučajevima pozitivni efekti dodatka bioetanola kao što su efikasnije sagorevanje, bolje podmazivanje i dr. mogu delimično kompenzovati uticaj manjeg sadržaja energije po jedinici zapremine.

Zbog svega navedenog smatra se da će u budućnosti preovladavati smeše bioetanola sa fosilnim motornim gorivom, a ne čist bioetanol. Time bi se favorizovale pozitivne strane bioetanola kao goriva i pozitivni efekti na životnu sredinu, a ne bi bila potrebna modifikacija konvencionalnih motora. Iako se smatra da trenutno postojeći motori mogu nesmetano da koriste smeše bioetanola sa fosilnim gorivom sa udelom bioetanola do 22%, u praksi međutim, većina proizvođača automobila preporučuje korišćenje smeša sa do 10% etanola.

Što se tiče korišćenja i distribucije bioetanola kao goriva važno je napomenuti da je transport bioetanola ili smeša sa fosilnim gorivom kroz postojeće transportne sisteme, pumpe i cevovode namenjene tečnom fosilnom gorivu koje je u trenutnoj upotrebi, otežano zbog osobine bioetanola da apsorbuje vodu, i uopšteno zbog njegove visoke sposobnosti da rastvara određene primese, tako da bi njegova upotreba zahtevala određenu modifikaciju postojećih pumpi za gorivo. Naime, to zahteva je izgradnju opreme za namešavanje na samim pumpama kao i obezbeđivanje određenog skladišnog prostora za bioetanol.

LITERATURA

1. Tehnička studija tehnologije goriva: Program Automobilske goriva. EU Final Report, Decembar 2000.
2. Enguidonas M., Soria A., Kavalov B, Jensen P., Techno-economic analysis of Bio-alcohol production in the EU: a short summary for decision-makers, EU Comission JRC, 2002.
3. Setting a Quality Standard for Fuel Ethanol, Department of the Environmental Heritage, International Fuel Quality Center, Hart Downstream Energy Services, (DEH Ethanol Standard 18) 2004, 17 – 52
4. <http://ec.europa.eu/enterprise/tris/pisa/cfcontent.cfm?vFile=120050300EN.DOC>
5. ***: European Commission Assessment of the Impact of Ethanol Blended Petrol on total NMVOC Emissions from Road Transport in EU: Review of Fuel Input Parameters, European Bioethanol Fuel Association, Report to the European Commission, DG JRC Institute for Environment and Sustainability, 2006.
6. ***: Gasoline Volatility and Ethanol Effects on Hot and Cold Weather Driveability of Modern European Vehicles, CONCAWE, Report No. 3/04, Brussels, 2004.
7. Vierhout R.: Challenges for the EU Bio-Ethanol Fuel Industry, F.O.Licht's World Ethanol 2005, Amsterdam, 2005.
8. ***: Alternativna goriva za pogon motora SUS u 21. veku, Studija 290029, Beograd, 2006.

7. PREGLED POSTOJEĆIH KAPACITETA I MOGUĆNOSTI ZA PROIZVODNJU BIOETANOLA U AP VOJVODINI

7.1 POSTOJEĆI KAPACITETI

Prva postrojenja za proizvodnju etanola u našoj zemlji su napravljena u Vojvodini još u vreme Austro-Ugarske vladavine. Prva postrojenja, tzv. "pecare", su koristile kukuruz, pšenicu i nekada krompir kao sirovine. Ona su u početku bila malog kapaciteta, obično do 1500 hl^o/dan (hl^o je ekvivalentno 1 litru apsolutnog, bezvodnog etanola). Ove male poljoprivredne destilerije su bile od značaja jer su, pored etanola, obezbeđivale kvalitetnu džibru koja se koristila kao stočna hrana. U to vreme je postojeća zakonska regulativa nalagala da kapaciteti "pecara" treba da odgovaraju potrebama stočarstva (1). Ova regulativa je kasnije prihvaćena kao važeća u Kraljevini Srbiji.

Značajniji razvoj proizvodnje etanola kod nas nastao je tek nakon 1960. godine, kada je počela izgradnja većih industrijskih kapaciteta sa savremenom opremom i tehnologijom. U Jugoslaviji je 1996. godine postojalo 11 postrojenja čiji je zbirni tehnički kapacitet bio nešto preko 150 miliona hl^o, što je odgovaralo godišnjem kapacitetu od oko 40 miliona hl^o pri 260 dana rada, odnosno oko 48 miliona hl^o pri radu od 320 dana godišnje (2). U Vojvodini se danas proizvodnja etanola odvija u 6 industrijskih pogona koji su prikazani u tabeli 6.1. U tabeli su prikazana postojeća industrijska postrojenja za proizvodnju etanola, njihovi kapaciteti kao i sirovine koje koriste za proizvodnju. Kao što se iz tabele može videti, ukupan kapacitet je nešto smanjen u odnosu na podatke iz 1996. godine i danas iznosi oko 21 miliona hl^o pri 260 dana rada, odnosno oko 26 miliona hl^o pri radu od 320 dana godišnje. Najveći pogoni su u Crvenki i Kovinu i predstavljaju oko 90% proizvodnog kapaciteta Vojvodine.

Iz tabele 7.1. se može videti da fabrike najvećih kapaciteta raspolažu opremom samo za preradu melase (šećerna sirovina) u etanol tako da se u njima ne mogu prerađivati žitarice, bez prethodne pripreme na primer u nekoj od fabrika skroba koje raspolažu odgovarajućom opremom, znanjem i iskustvom u ovim procesima. Manji pogoni (Crvenka – stari pogon, Lukas, Srbobran i Kadakas) raspolažu opremom, iskustvom i znanjem da mogu prerađivati i žitarice i melasu kao sirovinu (3).

Navedeni pogoni obavljaju proizvodnju etanola sa maksimalnim sadržajem etanola od 96% vol. koji je namenjen uglavnom za alkoholna pića, a manje za medicinske ili farmaceutske svrhe. Nijedan od navedenih industrijskih pogona ne raspolaže opremom za obezvodnjavanje odnosno dehidraciju etanola.

Tabela 7.1. Instalirani kapaciteti za proizvodnju etanola u Vojvodini (10^3 hl^o)

Postrojenje	Sirovina	Dnevni kapacitet	Godišnji kapacitet (broj radnih dana)	
			260	320
Crvenka – novi pogon	Melasa	30	7800	9600
Crvenka stari pogon	Melasa + žitarice	15	3900	4800
Kadakas – Crvenka	Žitarice+melasa	2	560	640
Kovin	Melasa	30	7800	9600
Lukas – Bajmok	Žitarice+melasa	1,2	312	384
Srbobran	Žitarice+melasa	4	1040	1280
UKUPNO		82,2	21412	26304

7.2 ISKORIŠĆENOST POSTOJEĆIH KAPACITETA

Proizvodnja etanola u Srbiji odnosno u Vojvodini je danas (prema podacima iz 2005 g.) niža nego 1991. godine. Ovo se može videti iz tabele 7.2. u kojoj su dati podaci o proizvodnji etanola u periodu od 1985 – 2005. Radi boljeg sagledavanja trendova, podaci o proizvodnji etanola od 1985 godine do 2005 su prikazani na slici 7.1.

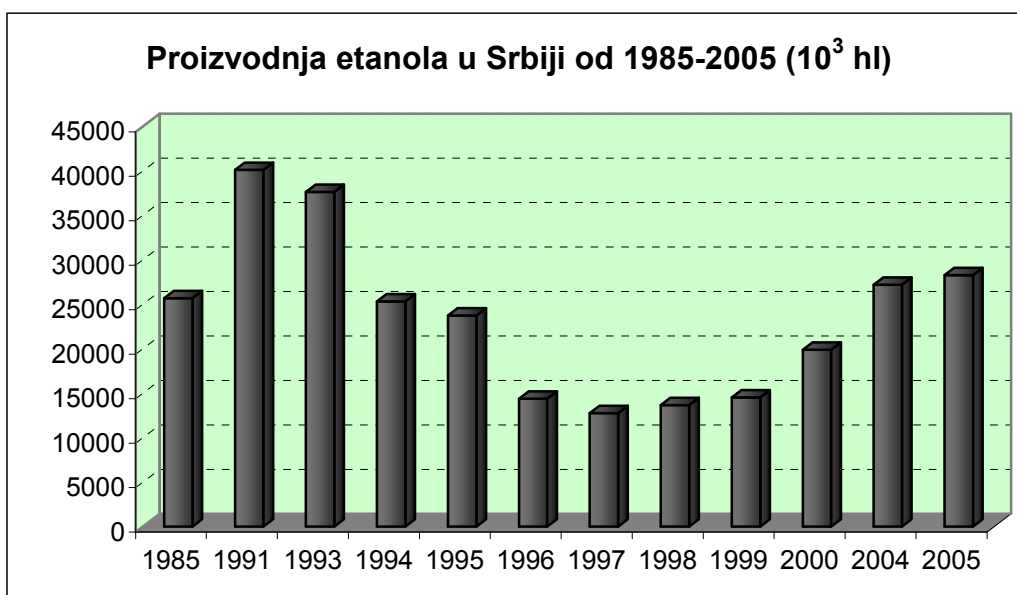
Tabela 7.2. Proizvodnja etanola u toku poslednjih 20 godina, 10^3 hl^o (4)

Godina	Proizvodnja	Godina	Proizvodnja
1985	25.120	1997	12755
1991	40.128	1998	13667
1993	37.628	1999	14541
1994	25.329	2000	19903
1995	23.750	2004	27190
1996	14.374	2005	28278

Kao što se vidi sa slike 7.1, proizvodnja etanola u Srbiji je počela značajno da ili opada ili stagnira u periodu od 1991. godine do 2000. godine, kada počinje nakon dužeg perioda krize da se oporavlja i blago da raste. U 2005. godini je ostvareno povećanje od blizu 4% u odnosu na prethodnu godinu. I pored toga, ostvarena proizvodnja etanola u Srbiji u 2005. godini nije podmirila domaće potrebe već je zabeležen i uvoz etanola (6). Ako se uporedi ostvarena proizvodnja u 2005. godine od 28 miliona hl^o (tabela 7.2) sa maksimalnim postojećim kapacitetima od oko 40 miliona hl^o, može se konstatovati da kapaciteti ne rade na maksimalnom nivou koji se može ostvariti pri radu od 320 dana godišnje, već na nivou od oko 70% od maksimalnog deklarisanog kapaciteta. Ukoliko se kao baza za proračun uzme kapacitet pri radu od 260 dana godišnje, u 2005. godini je ostvarena iskorišćenost kapaciteta od 86%. Nepotpuna iskorišćenost u odnosu na maksimalni kapacitet je posledica relativne dotrajalosti većine postojećih pogona i potrebe njihovog inoviranja i remonta.

Razlozi za relativno loše stanje u industrijskom sektoru proizvodnje etanola u prethodnom periodu su mnogobrojni, počevši od ukupnog stanja privrede, negativnih zbivanja na planu sveukupne proizvodnje, neadekvatnih zakonskih propisa, tranzicionih kretanja, svrstavanja etanola pod zakonsku regulativu propisanu za vino i etanolna pića, što je praktično sužavalo mogućnost njegovog korišćenja za druge svrhe za koje se on u svetu koristi (hemijska industrija, gorivo).

Baras i saradnici su 2002. godine izvršili analizu potreba za etanolom u Srbiji (6) pri čemu su došli do podatka da je Srbiji potrebno oko 67 miliona hl° (~52.000 tona apsolutnog alkohola) za industrijske i farmaceutske svrhe i za proizvodnju pića (bez uzimanja u obzir potreba korišćenja bioetanola za gorivo). Procenjena količina, dakle, značajno prevazilazi postojeće kapacitete. U prilog verodostojnosti ove procene je i podatak o konstantnom uvozu etanola.



Slika 7.1. Godišnja proizvodnja etanola u našoj zemlji u periodu od 1985-2005 (Statistički godišnjaci)

7.3 PROCENA POTREBA ZA PROIZVODNjom BIOETANOLA

Kao baza za ovu kalkulaciju uzeti su podaci o potrošnji i projektovanim potrebama za motornim benzinom u Srbiji za period od 2005 – 2010. godine (7). Na osnovu ovih podataka izračunate su minimalne količine bioetanola potrebne za supstituciju motornog benzina koje su propisane Evropskom direktivom o biogorivima 2003/30/EC, a rezultati su prikazani u tabeli 7.3.

Iz tabele 7.3. se može videti da je, pod pretpostavkom da je Srbija poštovala Evropsku direktivu o biogorivima 2003/30/EC i da je uvela minimalnu supstituciju od 2% motornog benzina etanolom već u 2005 godini, bilo bi potrebno da je proizvela 21.900 t etanola za gorivo. Tako bi ukupne potrebe Srbije za etanolom u toj godini za gorivo (A) i za potrebe industrije i alkoholna pića (B) iznosile 73.900 tona što je 3,3 puta više od aktuelne proizvedene količine u toj godini koja je iznosila 22.000 tona, a 2,3 puta više od maksimalnog postojećeg kapaciteta pri radu od 320 dana. U 2010. g. će se potrebe za etanolom u Srbiji još značajnije povećati jer se procenjuje da je samo za minimalnu

propisanu supstituciju motornog benzina etanolom od 5,75% potrebno proizvesti 78.200 tona etanola. U tom slučaju bi čak i pri nepromenjenim potrebama za etanolom za industrijske i farmaceutske svrhe i za alkoholna pića u odnosu na postojeće (52.000 tona), ukupne potrebe za etanolom iznosile minimalno 130.200 tona što je blizu šest puta više od trenutne proizvodnje, ili pak više od četiri puta više od maksimalnog postojećeg kapaciteta u Srbiji pri radu od 320 dana.

Dalja predviđanja potreba za etanolom u 2020. godini su neprecizna, jer nemamo preciznije procene o potrošnji motornog benzina, ali je jasno da će one i dalje imati rastući trend. Iz svega ovoga je jasno da su Srbiji neophodni novi kapaciteti za proizvodnju etanola.

Tabela 7.3. Potrebe za etanolom u Srbiji (tona apsolutnog alkohola)

	2005	2010	2020
Motorni benzin	1.095.000	1.360.000	-
% supstitucije po EU direktivi o biogorivima 2003/30/EC	2%	5,75%	Predviđa se i do 20%
A) Potrebna količina etanola za gorivo (tona*)	21.900	78 200	> 272.000 ^a
B) Procena potreba etanola u Srbiji za potrebe industrije i za alkoholna pića (tona*)(6)	52.000	52.000	
A+B	73.900	130.200	
Ukupna proizvodnja etanola u 2005. godini (tona*)	22.000	-	-
Ukupna instalisan kapacitet u Srbiji 320 dana rada – tabela 8.1. (tona*)	32.000	-	-

*1 tona ~ 1265 hl°;

^aPodatak je neprecizan. Budući da ne postoji podatak o predviđenoj potrošnji motornog benzina u Srbiji u 2020. g. izračunato je 20% od predviđene potrošnje u 2010 g.

Koncept izgradnje novih kapaciteta za proizvodnju bioetanola može biti dvojak. Naime, može se pristupiti planiranju izgrađe nekoliko pogona vrlo velikog kapaciteta, koji bi, naravno, uključivali i proizvodnju i valorizaciju stočne hrane (na bazi džibre) i ugljendioksida, ili se alternativno može pristupiti izgradnje mreže malih, jednostavnih pogona za proizvodnju sirovog etanola (65 – 70% vol), kapaciteta definisanog mogućnostima potrošnje džibre i snabdevanjem energijom iz lokalnih izvora. Ovako proizveden etanol bi se dalje prerađivao u većim pogonima za rektifikaciju i obezvodnjavanje u okvirima naftne industrije (8).

7.4 PROCENA MOGUĆNOSTI ZA PROIZVODNJOM BIOETANOLA U AP VOJVODINI

Procena mogućnosti proizvodnje bioetanola u AP Vojvodini rađena je na bazi podataka iz 2005. godine (9). U tabeli 7.4 dati podaci o žetvenim površinama, proizvodnji i prinosu za osnovne sirovine za dobijanje bioetanola za 2005. godinu.

Tabela 7.4 Kretanje žetvenih površina, ostvarene proizvodnje i prosečnih prinosa pšenice, kukuruza i šećerne repe u APV u 2005 godini

Sirovina	Površina za žetvu, ha	Proizvodnja, t	Prinos, t/ha
Pšenica	279.155	1.107.275	3,97
Kukuruz	638.893	4.215.117	6,6
Šećerna repa	61.175	2.966.316	48,49

Pri proceni potencijala za proizvodnju bioetanola u AP Vojvodini uzećemo obzir:

- Postojeću proizvodnju bioetanola;
- Proizvodnju bioetanola iz viškova osnovnih sirovina i
- Proizvodnja bioetanola sa neobrađenih površina u Vojvodini.

Proizvodnja bioetanola u 2005. godini data je u Tabeli 7.3 i ona je iznosila 22.000 t. Moguća proizvodnja bioetanola iz osnovnih sirovina: pšenice, kukuruza i šećerne repe data je u Tabeli 7.6. Pri tome je predpostavljeno da se za ovu svrhu koriste samo viškovi (Tabela 7.5), tj. ona količina koju je 2005. godina država izvezla, odnosno umanjenu za uvezenu količinu (ako je postojao).

Tabela 7.5 Procena raspoloživih količina i potrebnih žetvenih površina osnovnih sirovina za proizvodnju bioetanola na osnovu podataka za 2005. godinu (9,10)

Sirovina	Izvezeno, t	Uvezeno, t	Višak, t	Višak, %	Višak,ha
Pšenica	141680	0	141680	12,79%	35.719
Kukuruz	806010	162	805848	19,12%	122.168
Šećerna repa	236150 ^a 61543 ^b	53971 ^a 40 ^b	182179 61503	77,13%	47.184
Ukupno					205.071

a rafinisani šećer

b melasa

Tabela 7.6 Procena proizvodnje bioetanola iz viška osnovnih sirovina na bazi podataka iz 2005.

Sirovina	Raspoloživo sirovina, t	Proizvedeno bioetanola, hl	Proizvedeno bioetanola, t
Pšenica	141680	495.880	39.125
Kukuruz	805848	2.820.468	222.534
Šećerna repa	182179	182.179	14.739
	61503	21.965	1733
Ukupno	-	3.670.847	278.131

1 tona ~ 12,65 hl

Procenjuje se da AP Vojvodini ima oko 100.000 ha neobrađenih površina (Podatak iz 2005.). Ove površine mogu se iskoristi zasejavanjem kultura kao što su npr. tritikale ili sirak. U Tabeli 7.7 date procene proizvodnje bioetanola za tri slučaja: sve je zasejano tritikalijom, sve je zasejano sirkom odnosno površine su podjednako zasejane sa obe kulture. Podaci za prinos uzeti iz izvora (11).

Tabela 7.7 Procena proizvodnje bioetanola iskorišćavanjem neobrađenih površina

Sirovina	Površina za žetvu, ha	Prinos, t/ha	Proizvodnja, t	Bioetanol, hl	Bioetanol, t
Tritikale	100.000	3,42	342.000	1.068.750	84.324
Sirak	100.000	3,6	360.000	1.198.800	94.585
Tritikale/sirak	50.000/50.000	-	-	1.133.775	89.454

Na kraju, u Tabeli 7.8 dat procena ukupne mogućnosti proizvodnje bioetanola. Ako se od ove vrednost oduzme procenjena količina potrebna za industriju i za alkoholnih pića od 52.000 t (Tabela 7.3) dobija se 337.585 t koja se može koristiti kao gorivo. Iz Tabele 7.9 vidi se da u ukupnoj projektovanoj potrebi za motornim gorivom, bioetanol bi teorijski mogao da supstituiše oko 24,8%.

Tabela 7.8 Procena potencijala APV za proizvodnju bioetanola na bazi podataka iz 2005. godine

Izvor dobijanja bioetanola	Bioetanol, hl	Bioetanol, t
Postojeća proizvodnja	278.834	22.000
Proizvodnja iz viška osnovnih sirovina	3.670.847	278.131
Proizvodnja iz sirovina sa neobrađenih površina	1.133.775	89.454
Ukupna proizvodnja	5.083.456	389.585

Tabela 7.9 Projekcija potrošnje fosilnog motornog benzina u Srbiji do 2010 u 000 t

Pokazatelj	Godina					
	2005.	2006.	2007.	2008.*	2009.	2010
Ukupna potrošnja benzina	1095,00	1144,00	1183,00	1222,00	1270,00	1360,00
Udeo bioetanola predviđen Uredbom			23,66	36,66	50,80	78,20
			2%	3%	4%	5,75%
Udeo fosilnog benzina			1159,34	1185,34	1219,20	1281,80
Maksimalan udeo bioetanola						337,58
						24,8%
Udeo fosilnog benzina						1022,22

* pri projekciji potrošnje motornog benzina za period od 2008-2010. korišćen je izvor (12)

LITERATURA

1. Baras J., Hemija i Hemijska Industrija u Srbiji – Istorijska građa, SHD, Beograd (1977) 707.
2. Mojović, Lj., Pejin D., Lazić M., (urednici), Bioetanol kao gorivo – Stanje i perspektive, Monografija, TMF Beograd, TF Novi Sad, TF Leskovac, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 2007.
3. Pejin D., Glavardanov R., Gaćeša S., Popov S., Alkohol za gorivo – Pogled u budućnost, Peto savetovanje industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 2000., str 29 – 38.
4. Republički zavod za statistiku Srbije, Odeljenje statistike, industrije i energetike (dostupno na adresi: www.statserb.sr.gov.yu).
5. Ercegović T., Kontrola kvaliteta pića u spoljnotrgovinskom prometu, Seminar "Zakonska regulativa u industriji pića", CD edicija, Izdavač: Poslovna zajednica – Vrenje, Tara, novembar 2006.
6. Baras J., Gaćeša S., Pejin D., Ethanol is a strategic raw material. Chem.Ind. 56 (2002) 89 – 105.
7. Očić O., Očekivane perspektive uvođenja biodizela, u *Biodizel alternativno i ekološko tečno gorivo*, studija Urednici: Krajinović M. i Furman T., Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.. 2005, str. 176.
8. Pejin D., Glavardanov R., Gaćeša S., Popov S., Alkohol za gorivo – Pogled u budućnost, Peto savetovanje industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 2000.str 29 – 38.
9. Pokrajinski sekretarijat za poljoprivredu, vodoprivredu i šumarstvo (<http://www.psp.vojvodina.sr.gov.yu/>)
10. Republički zavod za statistiku (<http://webrzs.statserb.sr.gov.yu/>)
11. Poljoprivreda 2006, Republika Srbija, Republički zavod za statistiku, Bilten 473, Beograd 2007
12. Očić O.: Očekivane perspektive uvođenja biodizela, u *Biodizel alternativno i ekološko tečno gorivo*, studija Urednici Krajinović M. i, Furman T., Poljoprivredni fakultet, Novi Sad. 2005, str. 176.

8. EKONOMSKI FAKTORI PROIZVODNJE BIOETANOLA

8.1 EKONOMSKA ISPLATIVOST BIOETANOLA

Bioetanol za gorivo se pojavljuje na tržištu kao proizvod za tri namene: kao dodatak benzinu, za povećanje oktanskog broja, i u novije vreme, za obogaćivanje goriva kiseonikom radi smanjenja emisije ugljenmonoksida u atmosferu. U tom smislu, on sa cenom na tržištu konkuriše benzinu, toluenu i metiltercijernom butiletru (MTBE). Pored toga, na bazi bioetanola se može proizvoditi bio-ETBE (etiltercijerni butiletar) koji predstavlja daleko povoljniji dodatak motornom gorivu nego što je MTBE, zato što je biorazgradljiv i netoksičan.

Iako bioetanol ima dobre karakteristike u pogledu povećanja oktanskog broja, smanjene emisije ugljenmonoksida (bolje od fosilnog goriva ili drugih aditiva fosilnim gorivima), njegova cena često može prevazići cenu konkurenata na tržištu. Jedan od osnovnih razloga za to je veliki udeo troškova sirovine za proizvodnju bioetanola u ukupnim proizvodnim troškovima. Pored toga, na ukupnu cenu bioetanola utiču i mnogi drugi faktori kao što su godišnji kapacitet proizvodnje, količina i vrsta utrošenih energenata u samom proizvodnom postupku, dodatni godišnji troškovi (za porez, osiguranja, inflaciju), lokacija postrojenja, mogućnosti efektivnog pokretanja procesa proizvodnje. Značajan uticaj na cenu bioetanola ima i cena sporednih proizvoda koja može dostići i više od 30% vrednosti primarnog proizvoda.

Troškovi proizvodnje etanola najviše zavise od troškova sirovine, procesnih i kapitalnih troškova uključujući i cenu radne snage (tabela 8.1.).

Tabela 8.1. Raspodela troškova proizvodnje alkohola (1)

Sirovine	63,5
Enzimi i kvasac	7,6
Hemikalije	2,3
Infrastruktura	
Toplota energija	4,3
Eletkrična energija	2,2
Voda	1,3
Radna snaga	4,9
Popravke i održavanje	3,0
Transport	1,3
Režijski troškovi	9,4
uključujući inflaciju (6,5%)	
<i>poreze i osiguranja</i>	

Tehno-ekonomska analiza proizvodnje bioetanola daje informacije o tome kako se ekonomski parametri (ulaganja, energenti, ljudski resursi, itd.) koriste u cilju

ostvarivanja dobiti, tj. profita, ali i o koristima za celokupno društvo od proizvodnje konkretnog proizvoda. Jedan od metoda tehno-ekonomske analize koju predlažu Tonon i saradnici (2006) je metod neto vrednosti proizvoda (NPW – *neto present worth*).

Prema ovom metodu, ukupna efikasnost procesa se može pratiti poređenjem numeričkih vrednosti sledećih ekonomskih indikatora (2):

- *Indeksa profita (IP)*, kojim se direktno meri isplativost ulaganja utvrđivanjem profita fabrike ili proizvodnog pogona. Indeks profita se utvrđuje na osnovu neto vrednosti proizvoda (NPW) i početnih ulaganja u definisanom vremenskom periodu proizvodnog procesa.

$$IP = 1 + \frac{NPW}{Inv} = \frac{\sum_{j=1}^n DCF_j}{Inv} \quad (1)$$

gde DCF i Inv predstavljaju sniženi protok novca (€) i kapitalna ulaganja (€), respektivno.

- *Interne stopa povraćaja (IRR – internal revenue rate)*, koja predstavlja vrednost smanjene stope na kojoj ulaganja nemaju dobit. Što je veća vrednost IRR, to su ulaganja konkurentnija.

$$IRR = i : (NPW = 0) \quad (2)$$

gde i predstavlja sniženu cenu.

- *Troškova proizvoda (c)*, koji predstavljaju efikasnost korišćenja ekonomskih resursa za dobijanje proizvoda. Troškovi se izražavaju u jedinicama eksergije.

$$c = \frac{Z + c_F \cdot B_F}{\sum_{j=1}^t B_j} \quad (3)$$

gde Z , c_F , B_F , $\sum_{j=1}^t B_j$ predstavljaju brzinu normalizovanih kapitalnih troškova (€/s), cenu goriva u jedinicama eksergije (€/J), eksergiju goriva (J) i ulaznu eksergiju, respektivno.

- *Eksergijsko - ekonomskog faktora (f)*, koji poredi kapitalne troškove fabrike sa nepovratnim troškovima procesa. Opseg vrednosti eksergijsko – ekonomskog faktora, f , se kreće u granicama od nule do jedan.

$$f = \frac{Z}{Z + c_f \cdot I} \quad (4)$$

gde c_f i I predstavljaju cenu sirovine u jedinicama eksergije (€/J) i gubitak eksergije (J), respektivno.

U tabeli 8.2. dat je primer korišćenja navedenih ekonomskih parametara u tehno-ekonomskoj analizi procesa proizvodnje etanola iz skrobnih sirovina (kukuruz). Na osnovu analize parametara iz tabele 8.2. može se konstantovati da su u konkretnom slučaju one niske, što ukazuje na činjenicu da razmatrani proces konverzije kukuruza do bioetanola treba poboljšati ili usavršavanjem tehnološkog postupka ili smanjenjem troškova energenata.

Tabela 8.2. Ekonomski indikatori tehno-ekonomske analize proizvodnje etanola iz kukuruza (2)

Indikator	Referentne vrednosti	Biomasa (kukuruz)
IRR	0,06 ¹	0,11
IP	1 ²	1,61
c	1,43 x 10 ⁻⁸ €/J – električna energija ³ 3,01 x 10 ⁻⁹ €/J – fosilno gorivo ⁴	5,06 x 10 ⁻⁹
f	- ⁵	0,45

¹ - prosečna vrednost na finansijskom tržištu

² - bez ostvarene ekonomske dobiti

³ - zavisi od godine proizvodnje i cene energenata u državi

⁴ - zavisi od godine proizvodnje i cene energenata u državi

⁵ - najbolja vrednost je 0,5 osim za hidroelektrane, za koje iznosi 1. Najgore vrednosti su 0 i 1 (izuzev hidroelektrane)

8.2 KONKURENTNOST BIOETANOLA

Prednost bioetanola kao goriva je to što se za njegovu proizvodnju mogu koristiti različite poljoprivredne sirovine. Generalno one se mogu klasifikovati u 3 grupe: šećerne, skrobne i ligno-celulozne sirovine. Procesi proizvodnje bioetanola, pa s tim u vezi i proizvodni troškovi na različitim sirovinama su slični u fazama fermentacije i destilacije, a mogu se zanačajnije razlikovati u fazi pripreme sirovine. Faze fermentacije i destilacije koje predstavljaju energetske najzahtevnije faze mogu biti gotovo identične za različite sirovine.

Cena šećernih ili skrobnih sirovina koje se koriste za proizvodnju etanola mogu varirati na tržištu u zavisnosti od njihove potražnje za drugih primena (kao napr. za proizvodnju šećera, skroba ili drugih prehrambenih proizvoda). Takođe, na cenu može uticati i politika države.

Na cenu sirovina takođe može uticati mogućnost valorizacije sporednih proizvoda. Najznačajniji sporedni proizvod je suva džibra koja se može koristiti kao visoko-proteinska stočna hrana. Prilikom korišćenja lignoceluloznih sirovina dobija se lignin kao sporedni proizvod. Lignin predstavlja obnovljivo čvrsto gorivo koje je pogodno za korišćenje za zagrevanje domaćinstava ili delova naselja.

Smatra se da su u EU najznačajnije sirovine koje se mogu koristiti za proizvodnju bioetanola žitarice i šećerna repa. Tako na primer, u Francuskoj je osnovna sirovina za proizvodnju bioetanola šećerna repa. Lignocelulozne sirovine (kao što su slama, trava, drveni opiljci) su raspoložive u velikim količinama i u EU i u svetu uopšteno, i smatra se da će biti najkonkurentnije sirovine u budućnosti.

Pored već naglašene cene sirovine, na procenu ekonomičnosti proizvodnje bioetanola u znatnoj meri utiče i pretpostavljeni (odnosno ostvaren) prinos sirovine tokom gajenja, odnosno poljoprivredne proizvodnje. U tabeli 8.3. je prikazan prinos bioetanola i bioETBE na određenim poljoprivrednim sirovinama i sadržaj sporednih proizvoda (%) koji se može dobiti na navedenim sirovinama.

Tabela 8.3. Prinos bioetanola i bio ETBE na različitim poljoprivrednim sirovinama i udeo sporednih proizvoda (3)

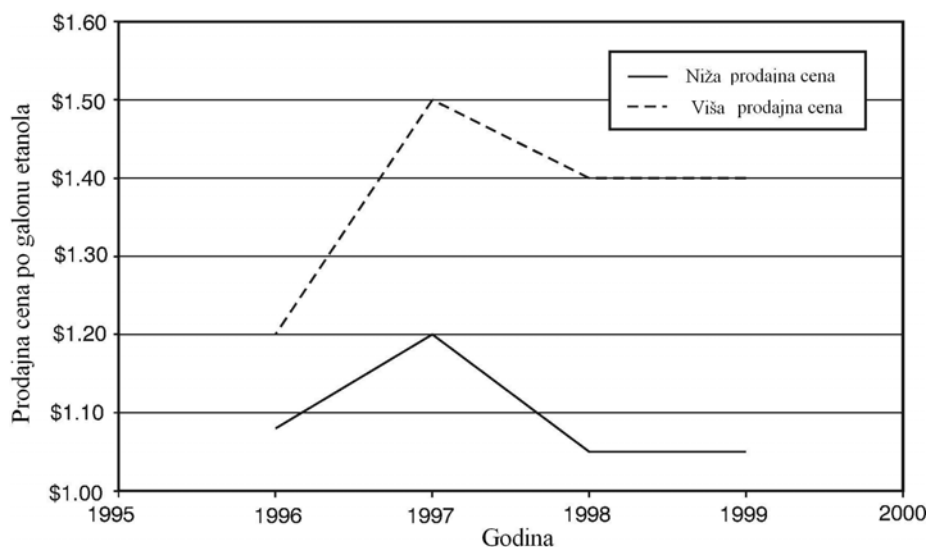
Poljoprivredna sirovina	Ugljeni hidrati		Prinos bioetanola (litara/tona)	Prinos bioETBE (litara/tona)	Sporedni proizvodi	
	Sastojak	Sadržaj (%)			Sastojak	Sadržaj (%)
Šećerna repa	Saharoza	16,5	100	227	Pulpa	7
Pšenica	Skrob	60	360	794	Suva džibra	40
Krompir	Skrob	14	91	205	Pulpa	7
Ječam	Skrob	48	298	676	Suva džibra	34
Slama	Celuloza	37	183	415	Lignin	10
Trava	Celuloza	45	38	87	Proteini trave	29
Drveni opiljci	Celuloza	48	237	538	-	-

Cena žitarica u EU se od 1999. g. do 2002. g. kretala na nivou od oko 120 €/t, a predviđa se da će i u bližoj budućnosti oscilovati oko navedene vrednosti (4). Ukoliko se usvoji da je prinos bioetanola koji se ostvaruje po toni žitarica (i kukuruza) 360 l (tabela 8.3), može se izračunati da je cena žitarica za proizvodnju bioetanola oko 343 €/1000 l bioetanola. Direktor za poljoprivredu Evropske unije preporučuje zemljama članicama subvencioniranje cena žitarica namenjenih proizvodnji bioetanola, pa tako cena može pasti na 220 €/1000 l bioetanola, pri čemu bi ostatak do pune otkupne cene po hektaru bio nadomešten iz novca od smanjenja državnih, odnosno institucionalnih taksi (4).

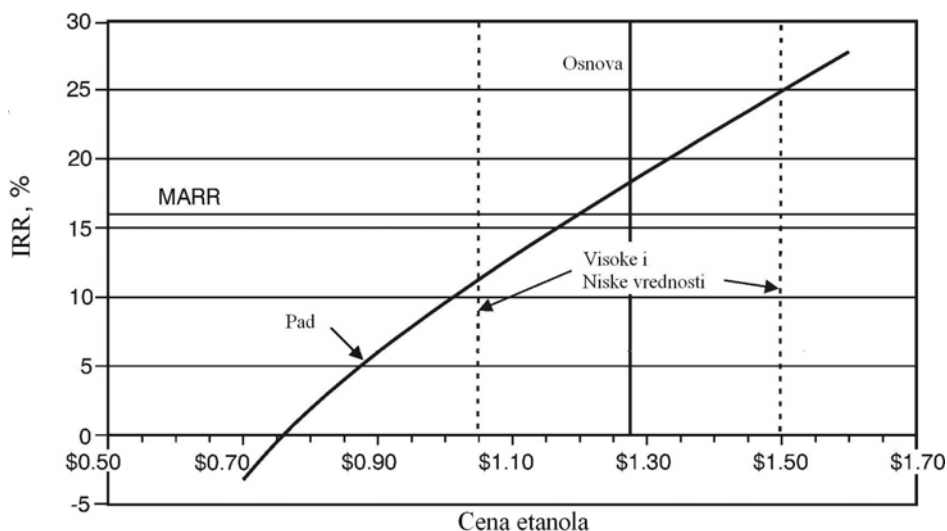
U EU se cena šećerne repe procenjuje na 32,4 €/t (3), što pri usvojenom prinosu etanola od 100 l po toni šećerne repe (tabela 8.3), daje krajnju cenu od 324,2 €/1000 l bioetanola. Značajna činjenica u ovom slučaju je to što cena šećerne repe za proizvodnju bioetanola u EU može slobodno da se ugovara između farmera i proizvođača (nije uslovljena državnim regulativom kao u slučaju žitarica). Tako postoji mogućnost da proizvođači etanola dobiju ovu sirovinu po nižim i nereguliranim cenama, koje mogu biti čak niže od cena po kojima je institucionalno ugovorena cena repe za proizvodnju šećera. Zbog toga se može očekivati da proizvođači bioetanola dobiju šećernu repu i po 200 €/1000 l bioetanola, što je blizu ceni šećerne repe na svetskom tržištu. Cene analiziranih sirovina (pšenice, šećerne repe i slame) su prikazane u tabeli 8.4. U tabeli su prikazani i troškovi proizvodnje bioetanola u €/1000 l bioetanola (3). Iz tabele se vidi da proizvodni troškovi iznose 60% od cene poljoprivredne sirovine za žitarice i 50% od cene poljoprivredne sirovine za šećernu repu. Shodno takvom učešću sirovine u proizvodnim troškovima, može se konstatovati da eventualno smanjenje proizvodnih troškova značajno zavisi od cene sirovine. Ovaj cilj se može postići povećanjem produktivnosti gajenja pojedinih useva (različitim agrotehničkim merama) ili korišćenjem izuzetno jeftinih poljoprivrednih sirovina (kao što su lignocelulozne sirovine). U tom kontekstu je Francusko ministarstvo poljoprivrede (AGRICE) zaključilo da se zasejavanjem specijalnih vrsta šećerne repe u Francuskoj može smanjiti cena sirovine na 0,153 €/l u toku sledećih 10 godina (5).

Kao što je rečeno, mogućnost korišćenja jeftinijih sirovina će usloviti dalje opadanje cene bioetanola i učiniti ga konkurentnim fosilnom gorivu. Postoji veliki broj lignoceluloznih sirovina koje se mogu koristiti za proizvodnju bioetanola, a u tabeli 8.3. su prikazani prinosi bioetanola na slami, travi i drvenim opiljcima. Prema procenama Irskog istraživačkog centra za poljoprivredne useve procenjena cena slame iznosi 240 €/1000 l bioetanola (6).

Cena bioetanola se u periodu 1998. – 2000 g. kretala u granicama \$1,05 – \$1,50 po galonu (slika 8.1.). Ovaj opseg u ceni etanola rezultira da se vrednost IRR-a kreće u granicama od 11% do 23%, respektivno. Detaljna analiza kretanja cena bioetanola je prikazana na slici 8.2.



Slika 8.1. Opseg prodajne cene etanola (8)



Slika 8.2. Detaljna analiza cene etanola (MARR – minimalna atraktivna stopa povraćaja) (8)

Kao što se vidi na slici 8.2. fabričko postrojenje za proizvodnju etanola je atraktivna investicija sve dok je cena etanola konstantno preko \$1,20/gal (1 gal = 3,76 lit). Međutim, sa slike 1 vidimo da je cena etanola ispod \$1,20/gal zadnjih godina. Ovakav trend se može predvideti do 2007. god, sa kritičnim padom u proizvodnji u 2005. godine (9). Zato, možemo konstatovati da država treba da odobri smanjenje poreza i taksi na bioetanol da bi se podstakla njegova proizvodnja i tako postigla cena koja bi bila konkurentna na tržištu.

Troškovi proizvodnje bioetanola zavise od projektovanog proizvodnog postupka i njegove veličine, kao i troškova za energiju i rad. Zbog toga se podaci objavljeni u različitim ekonomskim analizama značajno razlikuju. U tabeli 8.4. prikazani su troškovi proizvodnje bioetanola na pšenici, šećernoj repi i slami procenjeni na osnovu tehnoko-ekonomске analize INRA (3). Ukupni proizvodni troškovi prikazani u tabeli 8.4. dobijeni su kao zbir cene sirovine i proizvodnih troškova koji je umanjeno za cenu sporednih proizvoda. Iz tabele se vidi da sporedni proizvodi mogu učestvovati u ukupnim proizvodnim troškovima sa oko 25% (u slučaju žitarica).

Tabela 8.4. Troškovi proizvodnje bioetanola (€/1000 l bioetanola) (3)

	Cena sirovine	Proizvodni troškovi	Cena sporednih proizvoda	Ukupni proizvodni troškovi
Pšenica	343 visoka 220 niska	284	145	482 visoki 359 niski
Šećerna repa	324 visoka 200 niska	218	3	539 visoki 415 niski
Slama	240	355	38	557

Budući da ne postoji industrijsko postrojenje većih razmera za proizvodnju bioetanola na slami, proizvodni troškovi za slamu kao sirovinu su bazirani na parametrima iz pilot postrojenja. Kao što se može videti iz podataka u tabeli 8.4., udeo sirovine u ukupnim proizvodnim troškovima iznosi 50 – 70%. Takođe, proizvodni troškovi za slamu su procenjeni relativno visoko zbog posebnog tretmana i opreme potrebne da bi se dobili fermentabilni šećeri na ovoj sirovini. Procenjuje se da će na lignoceluloznim sirovinama proizvodnja bioetanola do 2015. godine biti smanjena do 0,12 €/l bioetanola (7).

LITERATURA

1. Košarić N., Wieczorek A., Cosentino G. P., Magee R. J., Prenosil J.E., Ethanol Fermentation. In Biotechnology Vol 3., Rehm, H. J. and Reed, G. (editors) Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 362 – 385.
2. Tonon S. et al., An integrated assessment of energy conversion processes by means of thermodynamic, economic and environmental parameters, Energy 31 (1), 2006., p. 149 – 163.
3. Enguidonas M., Soria A., Kavalov B., Jensen P., Techno-economic analysis of Bio-alcohol production in the EU: a short summary for decision-makers, EU Commission JRC (2002).
4. European Commission, DG Agriculture, Agriculture in European Union, Statistical and economic information 2002, 2003.
5. Sourie et al., Economical analysis of the production of bioethanol on sugar beet in France, AGRICE, 2000.
6. Crops Research Centre, Teagasc, Ireland, 2002.
7. Department of Energy (USA), Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand.
8. Adamson B., Beaulieu N., Espiritu I., Zarr S., (1999.) Ethanol production from potato waste, University of North Dakota
9. The Oil and Gas Journal. "U.S. Senate Agrees to Extend Tax Exemption for Ethanol," October 6, 1997, v 95.

9. PRAVNI OKVIR PROIZVODNJE I PRIMENE BIOETANOLA

Bioetanol kao energent nalazi se u grupi obnovljivih izvora energije koji se prema zaključcima Svetskog kongresa energetičara smatraju energentima XXI veka. Istim stavom Svetski kongres je ukazao da je to realno i moguće jedino ako se ispune dva predušlova:

- Da država stane iza programa obnovljivih izvora energije – u ovom konkretnom slučaju bioetanola i
- Da sredina prihvati obnovljive izvore energije – odnosno bioetanol kao energent

Evropska unija se opredelila sa snažno podstakne razvoj obnovljivih izvora energije iz energetsko – ekoloških razloga. Obavezala je članice Evropske unije da do 2020. godine učešće obnovljivih izvora energije u ukupnoj energetskoj potrošnji država članica Evropske unije dostigne 12%.

Zaključak Evropske unije odnosi se i na buduće članice, pa prema tome i na našu zemlju kao budućeg člana Evropske unije.

Pravni okvir proizvodnje i primene bioetanola regulisan je samo načelno u Srbiji i to Zakonom o energetici. Načelno se daje podrška korišćenju obnovljivih izvora energije bez i jedne konkretne mere, odnosno propisa, uredbe ili bilo kog drugog pravnog akta, koji bi podsticajno delovao na proizvodnju bioetanola u našoj zemlji.

U AP Vojvodini proizvodnja bioetanola odvijala se uz industriju šećera, korišćenjem melase, ili u dislociranim kapacitetima za neenergetske potrebe i iz drugih sirovina.

Pokrajinski komitet za energetiku i mineralne sirovine Izvršnog veća AP Vojvodine, osamdesetih godina prošlog veka, podsticao je i materijalno pomagao uvođenje novih energetskih kultura i izgradnju prerađivačkih kapaciteta za proizvodnju bioetanola kao energenta. Vršeni su i određeni eksperimenti na njegovoj primeni u automobilskoj industriji. Sve se završilo na pokušajima, jer uslovi se nisu bili stekli da eksperimenti zažive u praksi.

Današnje stanje proizvodnje bioetanola ograničeno je na proizvodnju za neenergetske potrebe u domaćoj potrošnji, kao i za izvoz. Perspektive njegove proizvodnje i korišćenja u AP Vojvodini su značajne i velike, ukoliko se izađe u susret prethodno navedenim međunarodno priznatim kriterijumima.

Perspektive proizvodnje bioetanola u AP Vojvodini sa aspekta plasmana u energetske svrhe veće su od procentualnog udela obaveznog primesavanja u benzine propisane kriterijumima Evropske unije na potrošnju u našoj zemlji, u automobilskoj industriji do 2020. godine. Razlozi se nalaze u povećanoj potrošnji i potražnji, već sada, na energetskom tržištu, koja će svakako rasti u skladu sa navedenim opredeljenjima. Drugi bitan faktor je svakako sirovinska osnova. AP Vojvodina kao sirovinsko-poljoprivredni region će imati prednost u onosu na druge region koji to nisu. Na to najbolje ukazuje primer izražene pa otkazane namere proizvodnje bioetanola kapaciteta 680.000 tona u Zrenjaninu, ulganjem inostranog kapitala. Poznato nam je da postoji

više izraženih namera, izrađenih projekata, studija o proizvodnji i korišćenju bioetanola u AP Vojvodini, pa čak i predugovora o izvozu.

10. ULOGA DRŽAVNOG I PRIVATNOG SEKTORA U REALIZACIJI PROJEKTA BIOETANOL

Uloga države u realizaciji programa proizvodnje bioetanola za energetske potrebe je presudna i nezamenljiva. Neophodno je na osnovu Zakona o energetici konkretizovati sve podsticajne mere i aktivnosti ne samo za proizvodnju nego i za korišćenje bioetanola kao dodatka benzinu. Mere i aktivnosti su pre svega u njihovoj garanciji za duži vremenski period, kako bi stimulisala investitore za izgradnju kapaciteta za bioetanol.

Poreska politika treba da bude strogo i precizno definisana i dugoročna za određene količine ovog, pre svega, ekološkog energenta. Potrebno je koristiti iskustva zemalja koje su razradile poresku politiku i učinile rentabilnim proizvodnju bioetanola za primesavanje u benzine, što je praksa potvrdila i sa energetske i sa ekološkog aspekta, uz poštovanje ekonomskih kriterijuma povezanih sa poreskom politikom.

Kod gradnje investicionih objekata u oblasti obnovljivih izvora energije, pa i bioetanola, postoji čitav niz propisa koji moraju biti zadovoljeni, da bi se odobrila gradnja određenog kapaciteta. Poreskom politikom potrebno je stimulisati i ovu oblast.

Veoma značajno pitanje je odabira sirovinske baze, vrste tehnologije, korišćenje sporednih proizvoda, energetske efikasnosti i uslova zaštite životne sredine. Sva ova pitanja treba da budu normativno regulisana, tako da idu u susret pozitivnom opredeljenju u investicionoj politici. Lokalna samouprava svojom opredeljenošću i merama iz voje nadležnosti značajno mogu doprineti uspešnosti funkcionisanja kapaciteta za proizvodnju bioetanola na području gde se namerava njegova izgradnja. Tada će biti manje važno da li je državni ili privatni kapital u pitanju odnosno njihov udeo u projektu ako je u pitanju zajednički investicioni zahvat.

Od izuzetnog je značaja da država obaveže distributera benzina na obaveznost primesivanja bioetanola, njegovom procentualnom učešću i ceni, bez obzira da li se radi o državnom ili privatnom sektoru distribucije, jer i jedan i drugi utiču na zaštitu životne sredine kroz plasman svojih proizvoda.

Isto je tako važno normativno regulisati kvalitet i količinu primesanog bioetanola, kako se ne bi dogodila bilo kakva sumnja u kvalitet novog tržišnog proizvoda namenjenog probirljivoj i na kvalitet osetljivoj automobilske industriji. Normativna regulativa trebala bi da ima u vidu povećanu obaveznost distributera benzina u većim gradskim sredinama gde su i veća ekološka opterećenja izduvnim gasovima, zbog gustine saobraćaja.

Poreska politika i normativna regulativa trebalo bi da obuhvate i sporedne proizvode dobijene procesom proizvodnje bioetanola. Zbog svoje količine, namene i kvaliteta značajno mogu uticati kako na cenu bioetanola tako i na diverzifikaciju delatnosti zasnovanom na sporednim proizvodima tehnološkog procesa proizvodnje bioetanola. U realizaciji projekta bioetanola, uticajem države i poreskom politikom, odnosno politikom gradnje investicionih objekata treba obuhvatiti i proizvodnju opreme, rezervnih delova i repromaterijala, lokalnu samoupravu, koja je deo normativne regulative na lokalnom nivou, inostrana ulaganja, bankarske kredite, državna

podsticajna sredstva razvoju novih tehnologija koje bitno utiču na zaštitu životne sredine itd.

11. ZAKLJUČCI I PREDLOZI

U Vojvodini se još uvek ne proizvodi bioetanol kao gorivo, iako postoje nagoveštaji izgradnje postrojenja za te svrhe. Zato je neophodno da nadležni organi AP Vojvodine što pre treba da donesu odgovarajuće programe i planove koji bi definisali i regulisali proizvodnju bioetanol za gorivo u Vojvodini. Budući da se nalazimo u Evropi i opredeljeni smo za ulazak u EU, verovatno bi regulatorne, kao i podsticajne mere trebalo da budu slične već postojećim u EU na tom planu.

Uzimajući u obzir našu poljoprivrednu proizvodnju, u Vojvodini se kao sirovine za proizvodnju bioetanol za gorivo sagledavaju prvenstveno šećerne (šećerna repa) i skrobne sirovine (kukuruz, viškovi pšenice, viškovi krompira ili otpadni krompir), a zatim i namenski proizvedene sirovine uzgojene na neobrađenom zemljištu (hibridni sirak, Jerusalimska artičoka – topinambur, tritikale). Procenjuje se da se u poljoprivrednoj proizvodnji već duži niz godina u Vojvodini ostvaruju godišnji viškovi žitarica u iznosu oko milion tona (najviše kukuruza, a zatim i pšenice) koji bi se mogli iskoristiti za proizvodnju bioetanol za gorivo. Pored toga, procenjuje se da u Vojvodini postoji oko 100.000 hektara neobrađenog zemljišta koje bi se moglo zasejati kulturama za proizvodnju bioetanol (sirak, Jerusalemka artičoka).

Da bi se ostvarila ekonomična proizvodnja bioetanol iz ratarskih kultura, nužan preduslov je kompletno iskorišćavanje sporednih proizvoda, u prvom redu džibre, sa osnovnom njenom primenom za stočnu hranu. Na ekonomičnost postupka utiče i primenjena tehnologija procesa, kao i vrsta i razvoj i adaptiranost mikroorganizma na procesne uslove. U tom smislu favorizuju se savremeni postupci koji su daleko efikasniji i energetske povoljniji u fazama pripreme supstrata, fermentaciji i posebno destilaciji i dehidrataciji etanol.

Shodno iskustvima i standardima koji važe u EU, bioetanol koji bi se koristio u mešavini sa motornim benzinom morao bi da ispuni zahtev za maksimalno dozvoljeni sadržaj vode od 3000 ppm. Pored toga, bioetanol namenjen za gorivo je potrebno da bude sa visokim sadržajem etanol, prečišćen i denaturisan. U vezi sa definisanjem kvaliteta bioetanol koji bi se u Vojvodini koristio kao gorivo, neophodno je usaglašavanje postojećih pravilnika za bioetanol sa evropskim standardima.

Potrebe za bioetanolom kao dodatkom za gorivo u količini od 5,75% u 2010-toj godini u Vojvodini će iznositi oko 80.000 tona. Ovoj količini bioetanol je potrebno dodati potrebe za bioetanolom u farmaceutskoj i hemijskoj industriji i za proizvodnju alkoholnih pića.

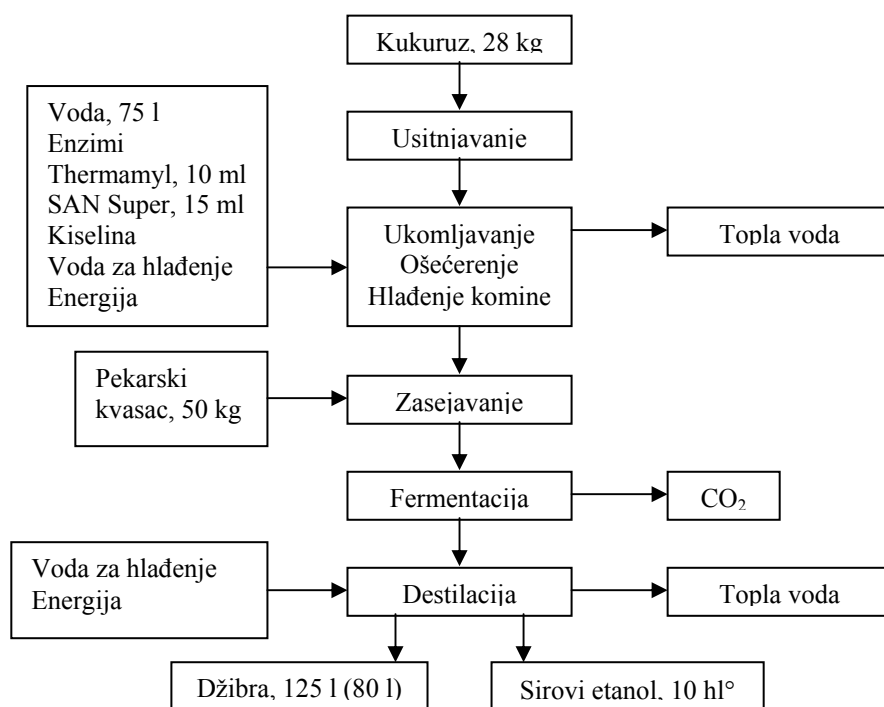
Analizom postojećih kapaciteta i opreme za proizvodnju bioetanol u Vojvodini može se zaključiti da postojeća oprema i kapaciteti ne mogu zadovoljiti potrebe za proizvodnjom bioetanol za gorivo. Rekonstrukcijom i osavremenjivanjem određenih pogona naročito u domenu pripreme sirovina i u domenu dehidratacije bioetanol, oni bi se mogli osposobiti za proizvodnju dela bioetanol za gorivo. Međutim, i pored toga kapaciteti bi bili nedovoljni za podmirenje potreba za dodatkom motornom gorivu, pa je potrebna izgradnja novih kapaciteta. U tom smislu može se razmotriti više koncepata, jedan je izgradnja postrojenja većih kapaciteta, ili izgradnje tzv. „satelitskih pogona“, u kojima bi se na mini farmama proizvodio sirovi etanol, uz dobijanje i potrošnju džibre (u tovilištima), kao i uz potrošnju poljoprivrednih otpadaka kao energetskog goriva. Ovako

dobijeni sirovi bioetanol bi se transportovao na rafinaciju u centralno, savremeno opremljeno destilaciono-rektifikaciono postrojenje.

11.1 PROIZVODNJA BIOETANOLA NA MALIM FARMAMA

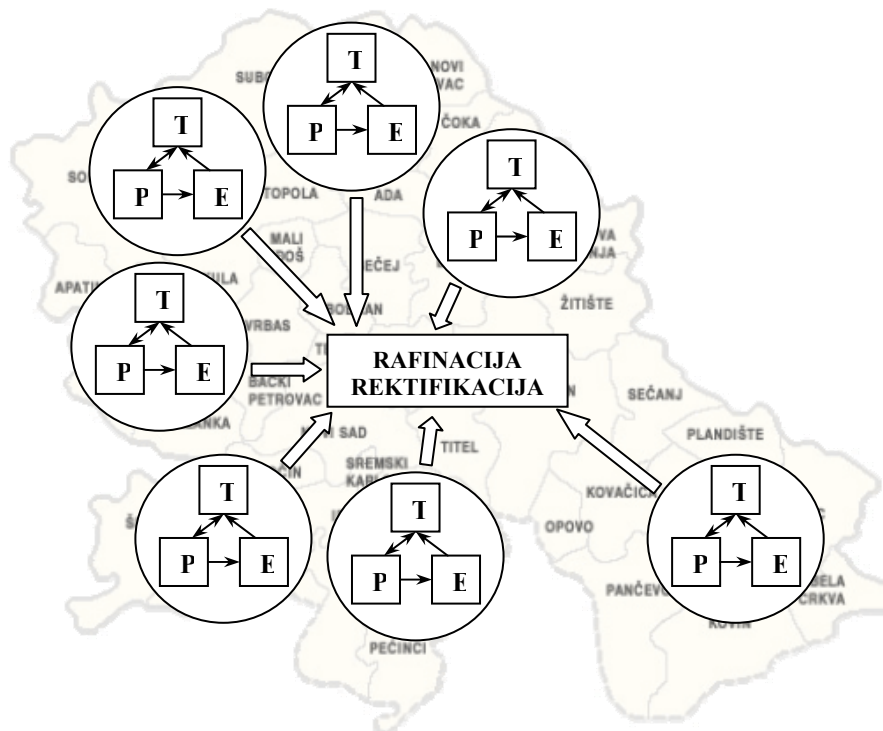
Proizvodnja bioetanol na malim farmama se može uspešno koristiti kod prerade oko 30 kg kukuruza na dan, uz dobijanje sirovog etanola u tzv. kazanu za pečenje rakije i korišćenje lignoceluloznog otpada poljoprivrede kao izvora energije. Osnovni materijalni bilans ovakve proizvodnje etanola je prikazan na slici 11.2.

Ako bi se kao jedno od strateških opredelenja za preradu skrobnih sirovina prihvatila koncepcija osnovne proizvodnje na mini farmama, potrošnja džibre u mokrom toku se javlja kao imperativ. U tom slučaju, za primer definisan na slici 12.2., minimalan broj grla koja bi *stalno* morala biti u staji bi bio oko 3-4 grla goveda ili 20-30 svinja. U slučaju nešto većeg kapaciteta, koji bi prerađivao oko 300 kg kukuruza na dan uz dobijanje oko 1000 litara džibre, već bi se morala obezbediti staja sa npr. 30 junadi u toku, *preko cele godine*, uz prisustvo grla različitog uzrasta.



Slika 11.2. Šema materijalnog bilansa proizvodnje bioetanol na malim farmama

U slučaju izgradnje većeg broja ovakvih postrojenja, jedino rešenje sagledava se u principu izgradnje tzv. „satelitskih pogona“, u kojima bi se na mini farmama proizvodio sirovi etanol, uz dobijanje i potrošnju džibre (u tovilištima), kao i uz potrošnju poljoprivrednih otpadaka kao energetskog goriva. Ovako dobijeni sirovi bioetanol bi se transportovao na rafinaciju u centralno, savremeno opremljeno destilaciono-rektifikaciono postrojenje (slika 11.3.) (2).



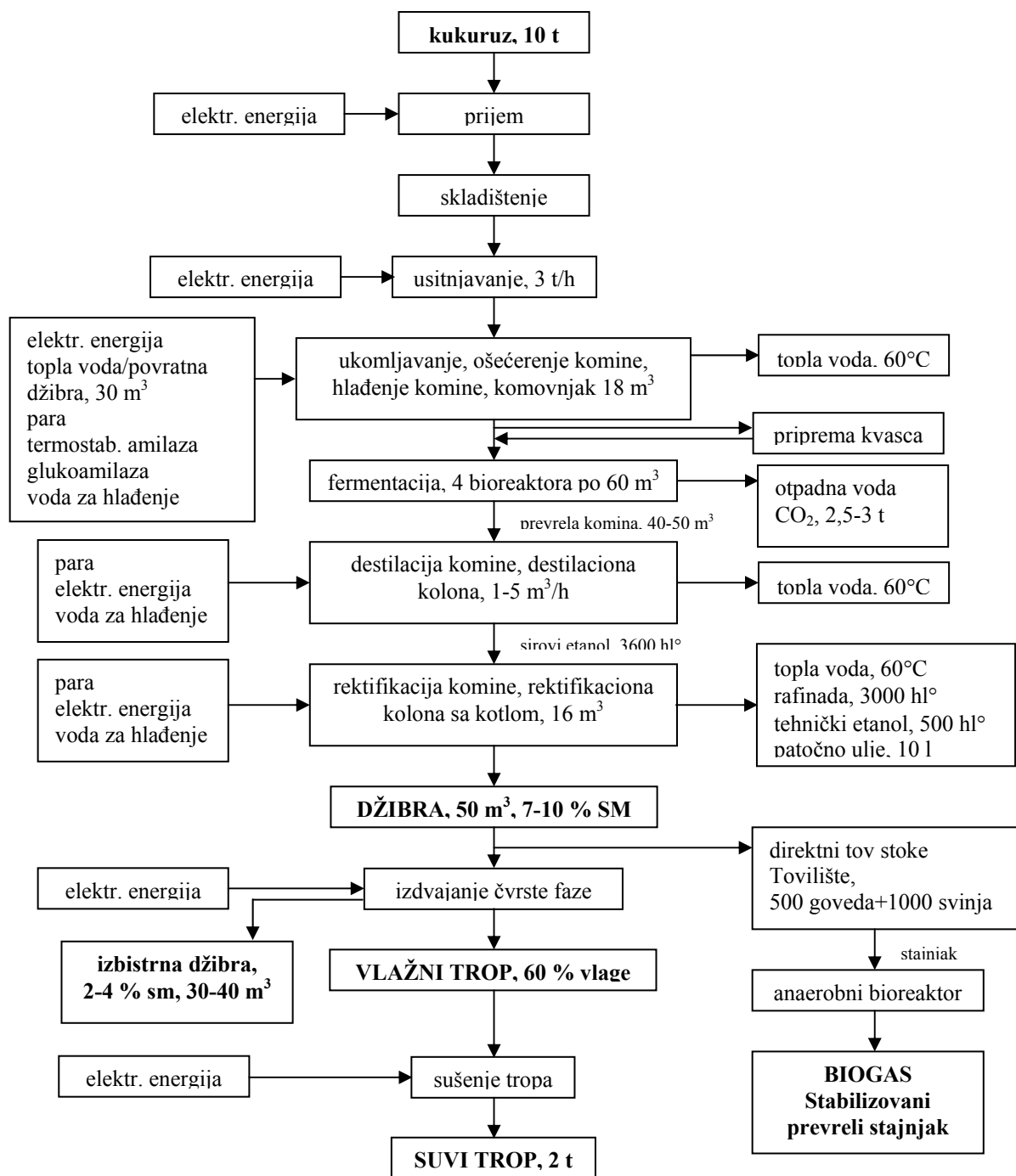
Slika 11.3. Ideja šema proizvodnje bioetanola na malim farmama u Vojvodini sa rektifikacijom u zajedničkom centralnom postrojenju (E – proizvodnja sirovog etanola; T – tovilište; P – poljoprivredna proizvodnja)

11.2 PROIZVODNJA BIOETANOLA NA VEĆIM FARMAMA

Ako se džibra koristi kao stočna hrana u *mokrom tovu*, ocenjuje se da je, zbog ograničenja postavljenih veličinom stočarske farme, gornja granica kapaciteta ovakvih postrojenja kod prerade 10-15 tona kukuruza na dan, uz dobijanje 3000-3500 hl^o etanola na dan. Osnovni materijalni bilans ovakve proizvodnje je dat na slici 11.4. U ovom slučaju, u tovilištu za potrošnju džibre bi moralo biti stado od 1000-1300 tovnih goveda ili 1300-1700 krava muzara ili 5000-25000 ovaca i/ili svinja (2).

U slučaju rada na mini farmama (slika 11.2. i 11.3.), dobijeni ekskrementi ne bi trebalo da predstavljaju problem, jer se na primitivan način mogu iskoristiti kao stajsko đubrivo. Međutim, povoljnije rešenje, a za veći kapacitet (slika 11.4.) i neizbežno rešenje je da se oni anaerobnim biotehnoškom obradom prevedu u stabilizovani stajnjak (biođubrivo) i biogas (energent). Dobijenim biogasom bi se mogao pokriti deo energetske potrebe i fabrike etanola i same farme.

Značajan efekat ovakvog pristupa je ekološke prirode, jer bi se rešilo kako pitanje otpadnih voda fabrike etanola, tako i otpadnih voda i neprijatnih mirisa stočarske proizvodnje, posebno tovilišta za svinje. Bez ulaska u dublju analizu, jasno je da pogon za proizvodnju bioetanola na većim farmama predstavlja ozbiljan investicioni zahvat, kod koga osnovni nedostatak sagledavamo u činjenici da se zbog relativno malog kapaciteta ne bi mogla koristiti savremena saznanja u domenu destilacije i rektifikacije, već bi se moralo ići na energetske ekstenzivna rešenja sa početka prošlog veka.

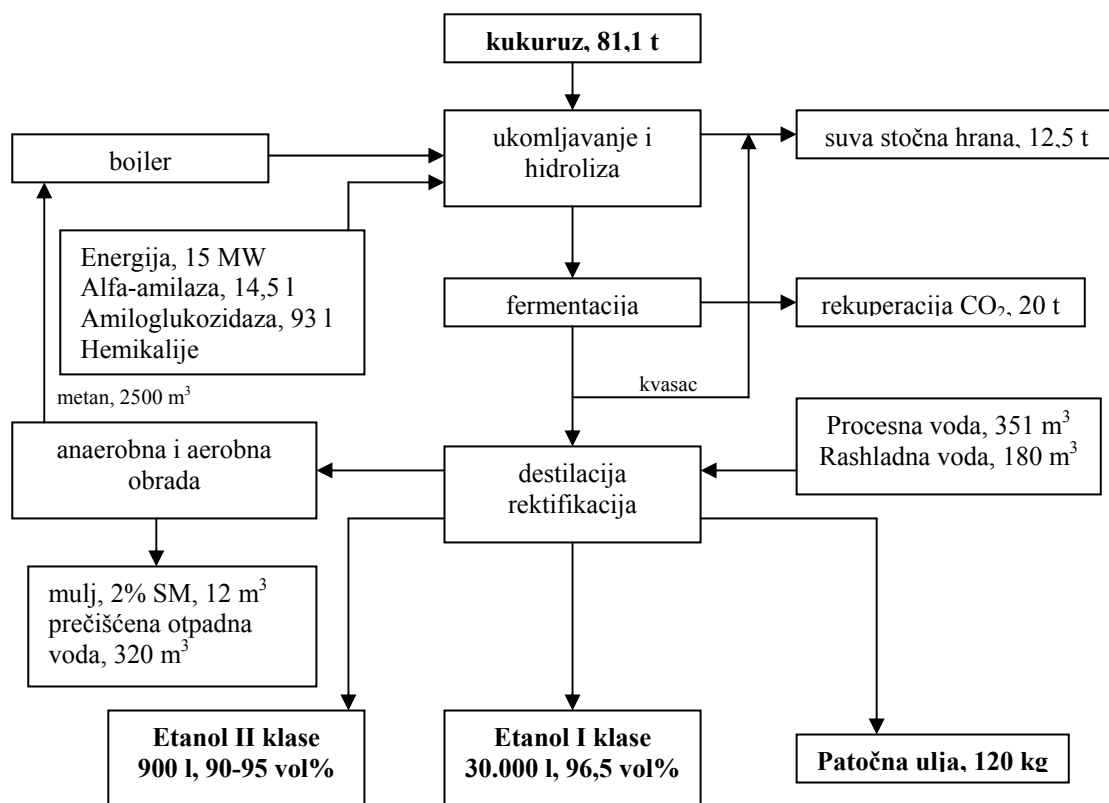


Slika 11.4. Blok šema tehnološkog procesa prerade 10 t/dan kukuruza

Ako se sagleda i činjenica da se prilikom izgradnje ovakvih pogona relativno velikih kapaciteta, *mora posedovati ili izgraditi* farma za potrošnju džibre u mokrom tovu, i *mora rešiti problem ekskremenata*, vrednost neophodne investicije se višestruko povećava. Stoga se ovakvo rešenje predlaže samo u iznimnim slučajevima, prilikom spleta povoljnih okolnosti, i prednost se daje ili gorenavednom sistemu malih pogona sa centralnom rafinacijom, ili izgradnji velikih, pa i veoma velikih (industrijskih) pogona za preradu skrobnih sirovina u etanol (2).

11.3 PROIZVODNJA BIOETANOLA U INDUSTRIJSKIM POSTROJENJIMA

Konvencionalni tehnološki model za proizvodnju etanola iz žitarica prikazan je na slici 11.5. Proizvodnja po ovom modelu može se izvoditi primenom visoketemperature i pritiska u pripremi žitarica ili primenom „hladnog postupka“, što je svakako racionalnije. U ovom postupku problem džibre i otpadnih voda se rešava primenom anaerobno/aerobnog postupka obrade (npr. Anamet postupkom) što je korisno sa aspekta zaštite okoline ali ne i sa aspekta racionalnog korišćenja džibre kao krmiva. Pozitivna strana ovog rešenja, u odnosu na klasične kod kojih je džibra izbacivana u okolinu bez prethodnog tretmana, je korišćenje energije nastalog biogasa iz anaerobne obrade, zatim proizvodnja biološkog đubriva (biološki mulj koji nastaje u anaerobnoj obradi), kao i zaštita okoline. Nedostatak ovog rešenja je neracionalno korišćenje sirovina i gubici koji zbog toga nastaju, a ne nadoknađuju se proizvodnjom biogasa i biološkog đubriva.

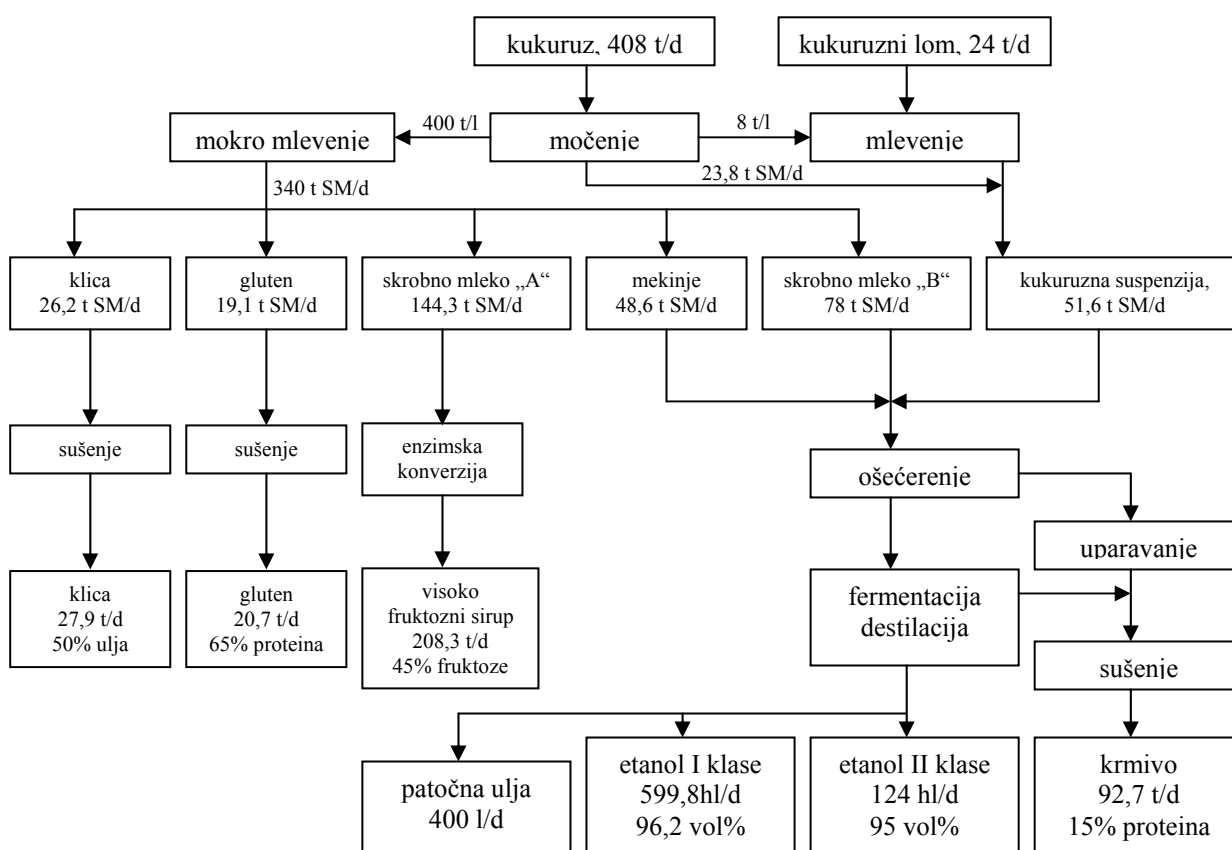


Slika 11.5. Šema konvencionalnog tehnološkog modela proizvodnje etanola iz žitarica sa materijalnim bilansom za kapacitet 30.000 hl°/dan

Tehnološki model kompleksne prerade žitarica u etanol i prateće proizvode (slika 11.6) bez ikakve sumnje je najsloženiji, ali ujedno i najracionalnije rešenje za proizvodnju etanola iz žitarica koje uključuje sva savremena naučna saznanja u proizvodnji, a cenu etanola čini konkurentnom ceni benzina kao goriva i nafte kao hemijske sirovine (2). To je omogućeno, pored potpunog korišćenja sirovina, i značajnim energetskeškim uštedama, što se vidi iz podataka u tabeli 11.1.

Tabela 11.1. Pregled potrošnje energije u konvencionalnom i savremenom postupku proizvodnje etanola iz žitarica

Faze proizvodnje	MJ/l	
	Konvencionalni postupak	Savremeni postupak
Priprema sirovina	0,1	0,1
Ošecerenje	8,0	0,7
Fermentacija	0,06	0,06
Destilacija do apsolutnog etanola	10,9	5,8
Uparavanje i sušenje džibre	10,9	8,1

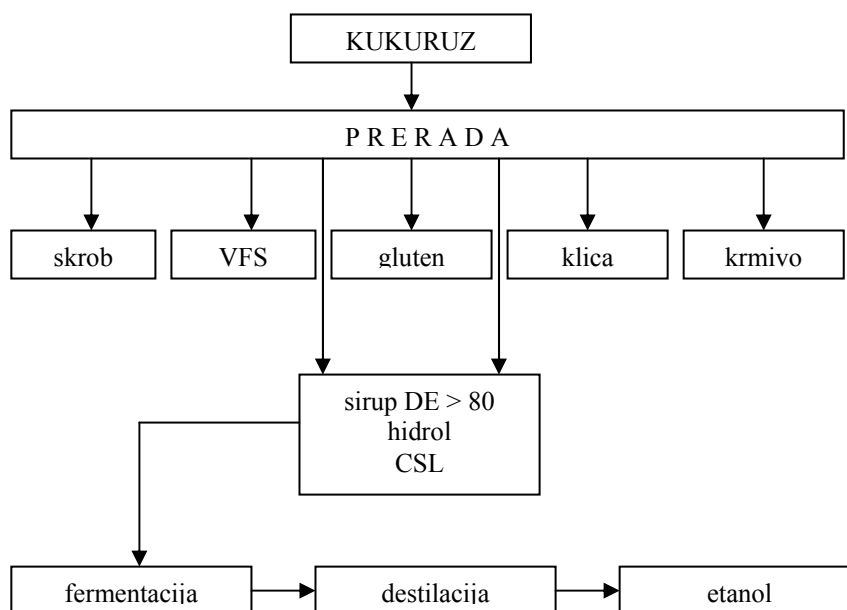


Slika 11.6. Šema postrojenja za kompleksnu preradu kukuruza u etanol i nusproizvode sa materijalnim bilansom za kapacitet 30 m³ etanola/dan

Kako se sa šeme može videti, prvo se od kukuruza mokrim mlevenjem odvoji klica i gluten koji su veoma vredni i traženi na tržištu. Skrobno mleko nastalo mlevenjem (sitnija zrna) prerađuje se u visoko fruktozni sirup čija je potražnja na svetskom tržištu kao zaslađivača veoma velika, pa je i proizvodnja u velikoj ekspanziji. Skrobno mleko sa krupnijim česticama, izdrobljeni kukuruzni lom i mekinje podvrgavaju se ošećerenju. Ošećerena masa se separiše od čvrstog ostatka i odvodi na fermentaciju, a zatim na destilaciju i rektifikaciju. Izdvojeni čvrsti (neošećerani) deo zrna se spaja sa džibrom i uparavanjem i sušenjem prevodi u stočnu hranu. U ovoj proizvodnji nema otpadnih tokova koji bi nastali nepotpunim korišćenjem sirovina pa je ukupno iskorišćenje dostiglo vrednost od 99%.

Opisani tehnološki model kompleksne prerade žitarica je najperspektivniji i da će se na njemu bazirati budući razvoj u ovoj proizvodnji. Najnovija investiciona ulaganja u svetu to potvrđuju. Samo firma Vogelbusch iz Beča izgradila je u SAD nekoliko pogona za kompleksnu preradu kukuruza u etanol, svaki kapaciteta 500.000 hl³/dan.

Tehnološki model razdvojene prerade žita i proizvodnje etanola iz dekstroznih hidrolizata skroba je interesantan za zemlje koje imaju pogone za proizvodnju etanola iz melase i pogone za preradu žitarica u skrob i dekstrozne hidrolizate skroba. Takav je slučaj i sa Vojvodinom. Uprošćena šema ovog modela je prikazana na slici 11.7 (2).



Slika 11.7. Uprošćena šema tehnološkog modela razdvojene prerade žitarica i proizvodnje etanola iz dekstroznih hidrolizata skroba

Na slici 11.7. je proizvoljno dat stepen prerade žitarica u pogonu tzv. skrobare. Međutim, bez obzira na to, u skrobare se proizvodi dekstrozni hidrolizat skroba sa što većom DE vrednošću (iznad 80), hidrol i voda od močenja kukuruza (CSL) koji se pomešani u dogovorenom odnosu isporučuju u pogon za proizvodnju etanola.

Za proizvodnju etanola se mogu koristiti postojeći kapaciteti za proizvodnju etanola iz melase, ili novo izgrađeni pogoni.

Ovakvim modelom prerade žitarica i proizvodnje etanola, kao i u slučaju kompleksnih pogona, postiže se visoka racionalnost proizvodnje, iako ne u meri kako je to kod kompleksnih pogona kod kojih je moguće zatvoriti sve energetske i materijalne tokove.

Velika korist ovakvog modela prerade žitarica je i u tome što se korišćenjem hidrola i CSL koji su nusproizvodi iz prerade žitarica, kao i namenskom proizvodnjom dekstroznog hidrolizata skroba visoke DE vrednosti (iznad 80) može osloboditi značajna količina melase za proizvodnju malotonažnih, visokovrednih biotehnoloških proizvoda kao što su organske kiseline, vitamini, antibiotici, fine hemikalije, itd. Time se daje snažan podsticaj za razvoj biotehnologije, jedne od najperspektivnijih industrijskih grana u Vojvodini.

12. CONCLUSIONS AND PROPOSALS

In Vojvodina is bioethanol for fuel purposes still not produced, although there exist indications of preparation for construction of plants for such purposes. Because of that, it is necessary that competent organs of the AP of Vojvodina as soon as possible bring corresponding programs and plans that should define and regulate production of bioethanol as fuel in Vojvodina. Having in mind that we are situated in Europe, and that we are oriented onto entrance in the EU, it is probably that regulative, as well as stimulative measures ought to be similar to the already existing ones in EU in that region.

Taking into account our agricultural production, in Vojvodina as raw materials for bioethanol as fuel can primarily be foreseen sugar- (sugar beet) and starch-containing raw materials (corn, wheat surpluses, potato surpluses or waste potato), followed by specifically intended raw materials planted on the nonused soils (hybrid sorghum, Jerusalem artichoke – topinambour, triticale). According to the estimations, agricultural production of Vojvodina already in the prolonged series of years realizes yearly surplus of cereals amounting about 1 million of tons (mainly corn, and after it, wheat) that could be used for production of bioethanol as fuel. Besides of that, it is estimated that in Vojvodina exist some 100,000 hectares of no cultivated soils which offer possibilities for planting of cultures intended for bioethanol production (sorghum, Jerusalem artichoke).

In order to realize an economical production of bioethanol from husbandry cultures, an unavoidable prerequisite is the complete utilization of all by-products, primarily of spent grains and slopes, with their basic application as feed. On the process economy significant effect has also the applied process technology, as well as microbial species and their adaptation on the process conditions. In that respect, modern processes that are much more efficient and energetically favorable in the phases of substrate pretreatment, fermentation and especially, distillation and dehydration stages of ethanol production.

In pursuance with experiences and norms that are in charge in the EU, bioethanol that is to be applied admixed with motor gasoline, has to fulfill the requirement that its maximal allowable water content is 3000 ppm. Besides of that, bioethanol intended for fuel has to have high ethanol content and must be refined and denaturated. Connected with the defining of bioethanol that is to be used in Vojvodina as fuel, it is necessary to adjust the existing rules with corresponding European standards.

Demands for bioethanol as an addition into motor fuel, amounting to 5.75% in the year 2010 in Vojvodina will be about 80,000 tons. To this quantity of bioethanol ought to be added the needs of bioethanol in pharmaceutical and chemical industries, as well as for the manufacture of strong liquors.

Analyzing the existing capacities and equipment for production of bioethanol in Vojvodina, it is possibly to conclude that the existing equipment and capacities can not satisfy needs for bioethanol production for fuel. With reconstruction and modernization of the existing plants, especially in domains of raw materials processing and bioethanol

dehydration, they could be reconditioned for production of a part of bioethanol for fuel. Nevertheless, the capacities would be insufficient for fulfilling of needs of ethanol as a supplement into motor fuels, so that there exist the need for construction of new capacities. Pursuant to that, several concepts could be discussed; one of them is the construction of larger plants, or construction of so-called „satellite” plants), for production of crude ethanol on small farms, with the obtaining and consumption of spent grains (for livestock feeding), using at the same time agricultural wastes as supplies of energy for these plants. The so obtained crude bioethanol is supposed to be transferred on raffination into central, contemporary equipped distillation-rectification installation.

12.1 BIOETHANOL PRODUCTION ON SMALL FARMS

Production of bioethanol on small farms can be successfully applied for processing of only 30 kgs of corn per day, with obtaining of crude ethanol in the so-called „brandy ladle“ and use of lignocellulosic agricultural wastes as an energy source. Basic material balance of such a production of ethanol shows Fig. 11.1.

If as one of strategic decisions for processing of starchy raw materials their processing on small farms is to be adopted, consumption of slopes, or of spent grains in so –called wet feeding of livestock appears as an imperative. In such a case, for example defined in Fig. 11.1, minimal count of animals that should be *permanently* feeded in the stockyard amounts to 3 – 4 cattle animals, or about 20 – 30 pigs. In the case of something larger capacity, at processing of about 300 kgs of corn per day and production of about 1000 liters of stillage per day, it is already necessary to have crib for example, for fattening of 30 young bulls *all around the year*, with animals of different ages.

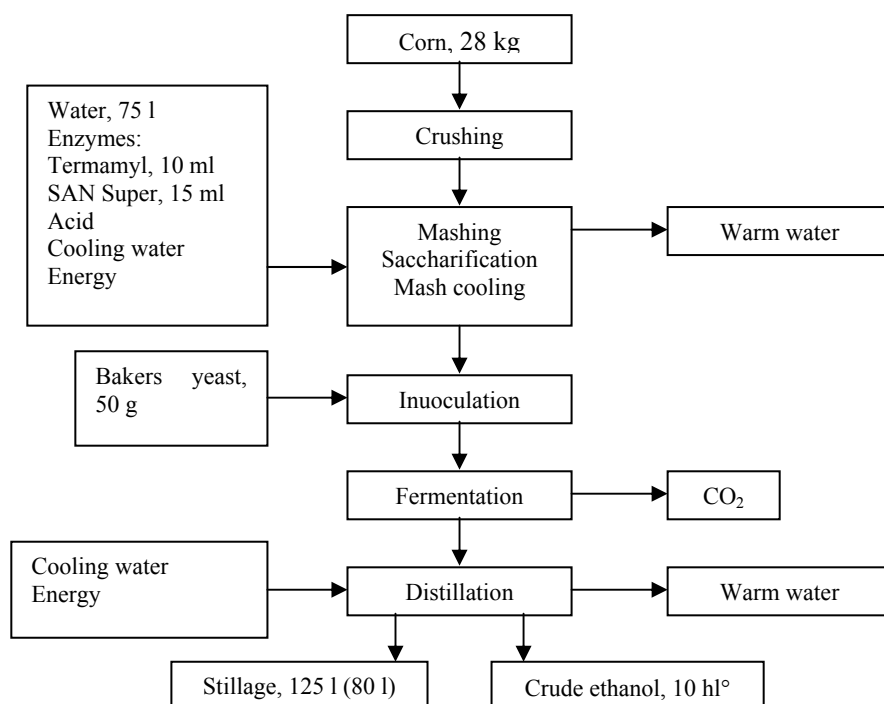


Fig. 11.1. Schematic presentation of material balance of bioethanol production on small farms

In a case of construction of a larger number of such plants, the only possible solution is seen in the principle of construction of the so-called „satellite plants“, which will on small farm produce crude ethanol, with obtaining and consumption of stillage for animal feeding, and consumption of agricultural wastes as energetic fuels. So obtained crude bioethanol would be transported on rafination to central, modern equipped distillation-rectification unit (Fig. 11.2).

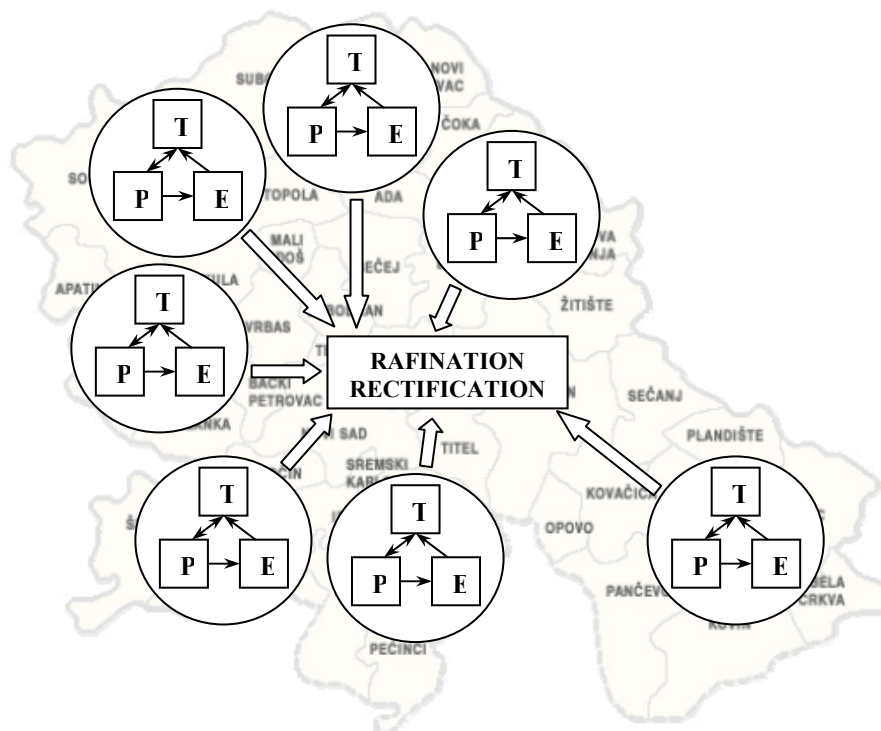


Fig. 11.2. Conceptional scheme of bioethanol production on small farms in Vojvodina, with rectification in common central processing unit
(E – production of crude ethanol; T – animal feeding; P – agricultural production)

12.2 PRODUCTION OF BIOETHANOL ON LARGER FARMS

If stillage is to be used as feed in *wet feeding*, it is estimated that, because of restrictions established by the magnitude of animal farm, the upper limit of capacity of such enterprises that process is at some 10 – 15 tons of corn per day, and production of 3000 – 3500 hl° of ethanol per day. Basic material balance of such production is outlined in Fug. 12.4. In such a case, for animal feeding necessary is to have herd with 1300 – 1700 of milking cows or 5000 – 25000 heads of sheep and/or pigs.

In the case of working at small farms (Figs 11.1 and 11.2), the obtained excrements supposingly, should not create any problems, because they could, using primitive process, be used as manure. In spite of that, more convenient solution, and for larger enterprises (Fig. 11.3) unavoidable solution, is their conversion by the anaerobic biotechnological conversion into the stabilized manure (bio-fertilizer) and biogas (energent). So obtained biogas could be applied for supplementing of energetic needs of ethanol factory, as well as of the farm itself.

Considerable effect of such an approach is oh ecological nature, because it solves questions of waste water streams of the ethanol factory, as well as question of

waste waters and unpleasant smells of animal production, especially in the case of feeding of pigs. Without performing broader analyze, it is clear that construction of plant for bioethanol production on larger farms represents serious investitional action, for which the principal disadvantage lies in the fact that, because of relatively small capacity, it is almost impossible to apply contemporary knowledges in domains of distillation and rectification, so that energetically extensive solutions, stemming from the beginning of the last century, have to be applied.

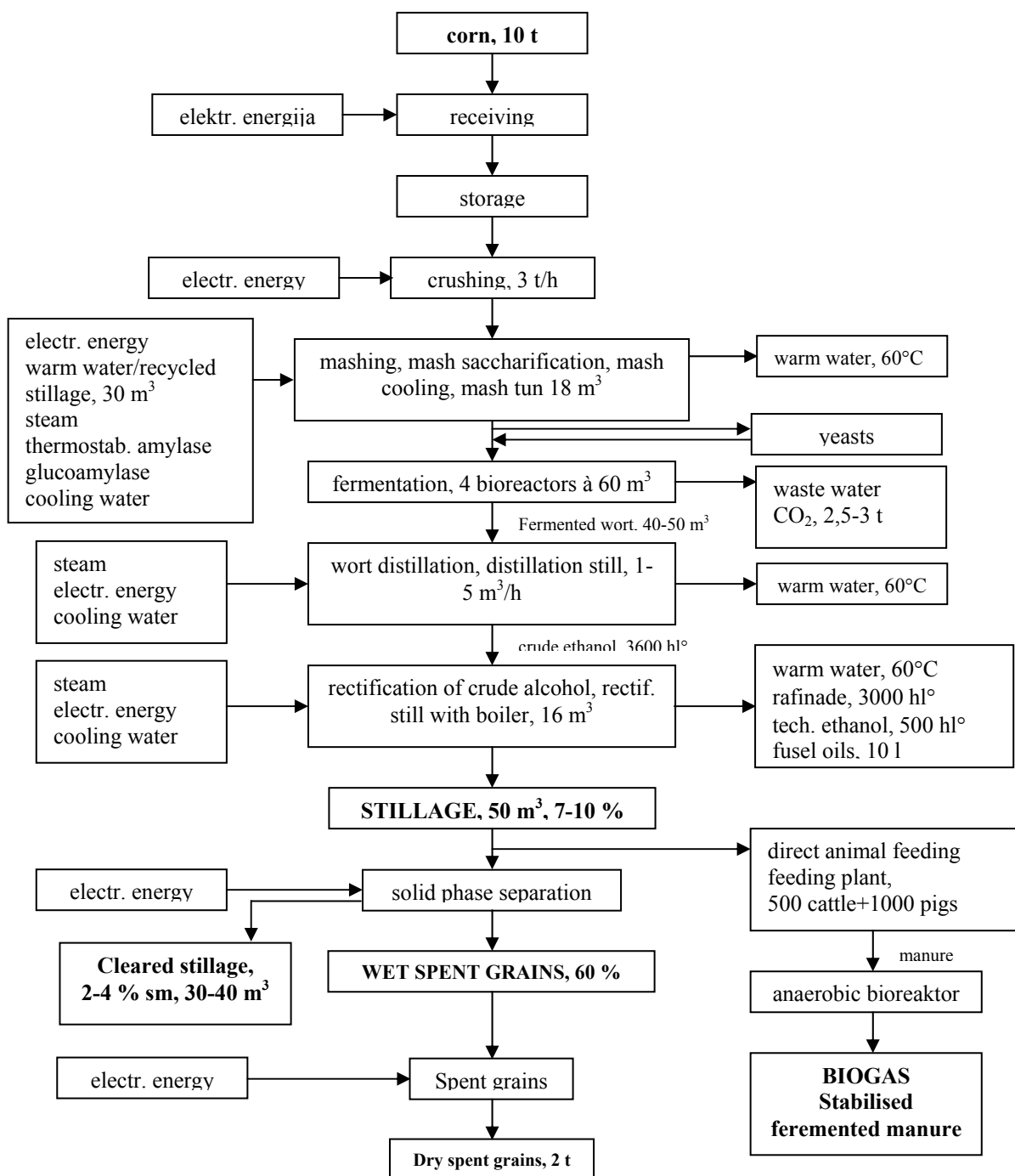


Fig. 11.3. Block scheme of technological process of processing of 10 tons of corn per day

Taking in account facts that at construction of such enterprises with relatively large capacities, *it is obvious to possess or to construct farm for stillage consumption by*

the wet feeding process, and that *problems of excrements must be solved*, the value of the necessary investments significantly increase. Because of that, such a solution is recommended only for exceptional circumstances, when favorable conditions it permit, and preference is given to the abovementioned system of small plants with central rafination, or to construction of large, and even of huge (industrial) plants for processing of starchy raw materials into ethanol.

12.3 PRODUCTION OF BIOETHANOL IN INDUSTRIAL PLANTS

Conventional technological model for production of ethanol from cereals is outlined in Fig. 11.4. According to this model, production is accomplished by application of high temperatures and pressures for pretreatment of cereals, or by application of the „cold process“, which is, undoubtedly, more rational. In this process, problem of stillage and of waste water is solved by application of anaerobic/aerobic process of treatment (such as the „Anamet“ process), what is useful from environment protection point of view, but not at the same time from the point of view of rational application of stillage as animal feed. Positive aspect of this solution, in comparison with the classical one, where stillage was discarded without any treatment into environment, is utilization of energy of the produced biogas from anaerobic treatment, followed by production of biological fertilizer (biological sludge that is obtained during anaerobic treatment), and environment protection. Disadvantage of this solution is irrational utilization of raw materials and losses created because of that, which are not compensated with the production of biogas and of biological fertilizer.

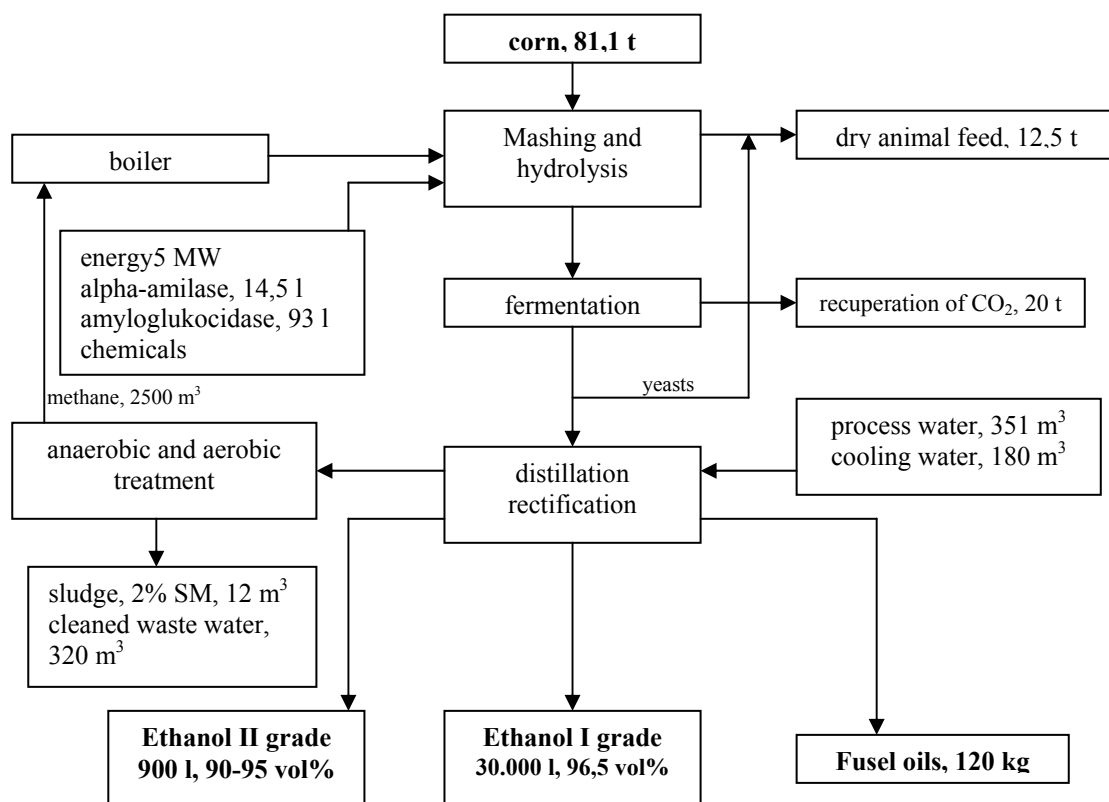


Fig. 11.4. Scheme of the conventional technological model of ethanol production from cereals with its material balance for a capacity of 30,000 hl/day

Technological model of the complex processing of cereals into ethanol and concomitant products (Fig. 11.5), doubtless, is the most complex, and at the same time, the most rational solution for ethanol production from cereals, as it incorporates all modern scientific knowledges in the production, and ethanol prices makes competitive with prices of gasoline fuels and of oil as chemical raw material. It is enabled, besides to complete utilization of raw materials, with significant energetic savings, what demonstrate data shown in Table 11.1.

Table 11.1. Overview of energy consumption in conventional and in contemporary processes of ethanol production from cereal raw materials

Production phase	MJ/l	
	Conventional process	Modern process
Pretreatment of raw materials	0.1	0.1
Saccharification	8.0	0.7
Fermentation	0.06	0.06
Distillation to the absolute ethanol	10.9	5.8
Evaporation and drying of stillage	10.9	8.1

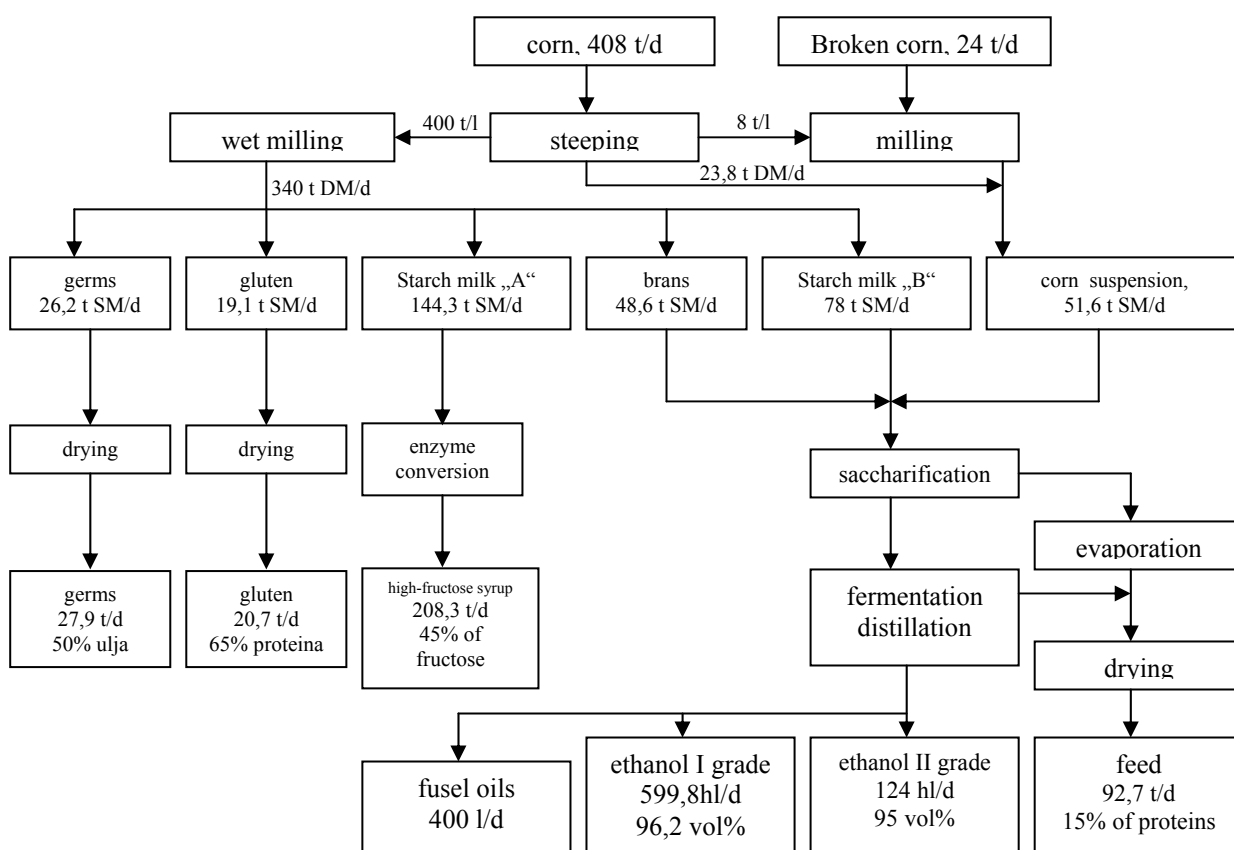


Fig. 11.5. Scheme of complex technological process of ethanol production from corn with its material balance for a capacity of 30,000 hl°/day

As it follows from this scheme, corn is firstly degerminated and deglutenated, with the obtaining of products that are very valuable and which have high demands on the world market. Starch milk that is obtained by milling (smaller grains) is processed into high fructose syrup which is very demandable as sweetener on the world market, so that its production has trend of high expansion. Starch milk containing larger particles, broken corn and bran are sent to saccharification. Saccharified mass is separated from solid residues and transported to fermentation, and after that to distillation and rectification. The separated (nonsaccharified) part of kernel is blended with stillage and through evaporation and drying processes converted into animal feed. In this production waster streams are absent, so that the total utilization of raw materials reaches values of 99 %.

Just described technological model of complex processing of cereals is the most perspective one and it should serve as a basis for future development of this production. The newest investments in the world confirm this. Only Vogelbusch Company from Wien constructed in the USA several plants for complex processing of corn into ethanol, each of which with the capacity of 500,000 hl° per day.

Technological model of separate grain processing ad ethanol production from dextrose hydrolysates of starch is interesting for countries possessing plants for ethanol production from molasses and plants for cereals processing into starch and dextrose hydrolysates of starch. Such situation is in Vojvodina. Simplified scheme of this model is outlined in Fig. 11.6.

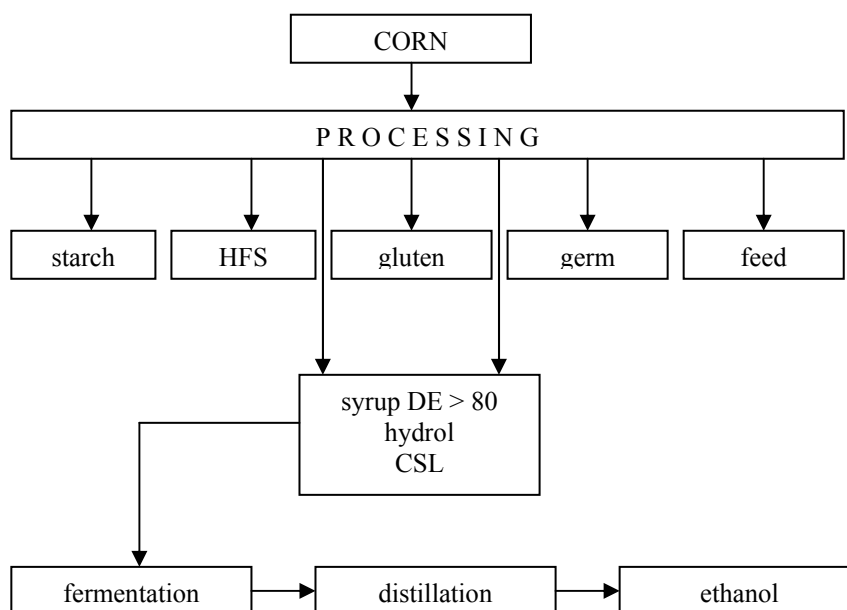


Fig. 11.6. Simplified scheme of technological model of the separate processing of cereals and production of ethanol from dextrose starch hydrolysates

On Fig. 11.6 is arbitrary given degree of processing of cereals in the so-called starch producing factory. However, in every case, starch factory produces dextrose containing hydrolysate of starch having higher DE values (more than 80), hydrol and corn steep liquor (CSL), which are, mixed in the established ratios, transferred into ethanol producing plant.

For ethanol production can be applied already existing plants for ethanol production from molasses, or newly constructed plants.

Using such model of cereals processing and ethanol production, as in the case of complex plants, high rationality of production is achieved, although not so high as in complex plants, which enable creation of completely closed material and energy streams.

Great benefit of such one model of cereals processing is based on the fact that by application of hydrol and of CSL which are by-products from processing of cereals, as well as with specified production of starchy dextrose hydrolysates with high DE values (above 80), considerable quantities of molasses can be freed for production of small-scale valuable products, such as organic acids, vitamins, antibiotics, fine chemicals etc. That strongly contributes to development of biotechnology, which is considered to be one of the most prospective industrial branches in Vojvodina.