

# Proizvodnja biogoriva na osnovi lignoceluloze

---

El-Sayed, Iman

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:040290>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Iman El-Sayed

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Iman El-Sayed  
PROIZVODNJA BIOGORIVA NA OSNOVI LIGNOCELULOZE  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko  
Članovi ispitnog povjerenstva:  
Domagoj Vrsaljko, Doc.dr.sc.  
Zana Hajdari Gretić, dr.sc.  
Vanja Kosar, Izv.prof.dr.sc.

Zagreb, rujan 2016.

## **Sažetak rada:**

### *Proizvodnja biogoriva na osnovi lignoceluloze*

Cilj ovog preglednog rada jest analiza biogoriva na osnovi lignoceluloze, te njihova usporedba s drugim biogorivima. Pregledom i proučavanjem potrebnih predtretmana kod obrade lignocelulozne biomase, može se zaključiti o vrijednosti, isplativosti i konkurentnosti biogoriva na osnovi lignoceluloze na tržištu. Kako bi razumijevanje predtretmana bilo potpuno, potrebno je imati uvid u samu strukturu lignocelulozne biomase, stoga, u ovom radu obrađeni su osnovni dijelovi od kojih se lignocelulozna biomasa sastoji; lignin, celuloza i hemiceluloza. Obzirom na to da je fermentacijski etanol najčešće proizvedeno biogorivo iz lignoceluloze, objašnjen je proces fermentacije i navedena su određena svojstva etanola. Usporedba sintetskog i fermentacijskog etanola, njihovih troškova proizvodnje i povrata investicije omogućuju bolju procjenu fermentacijskog etanola, a time i lignoceluloznog etanola u smislu konkurentnosti i isplativosti. Zaključak rada jest da lignocelulozni etanol ima budućnost na tržištu biogoriva samo ako se smanji broj potrebnih predtretmana lignocelulozne biomase, ili snize ukupni troškovi proizvodnje biogoriva na osnovi lignoceluloze.

Ključne riječi: lignoceluloza, celuloza, etanol, lignin, predtretman, biogorivo, biomasa

## **Summary:**

### *Production of lignocellulose based biofuels*

The aim of this study is to analyze lignocellulose based biofuels, their production and used biomass material. Comparing lignocellulosic biofuel with other biofuels is necessary for estimating its potential on the market. By reviewing and studying the required pre-treatment when processing lignocellulosic biomass, conclusions can be made about the economy and profitability of the process. In order to fully understand various pre-treatment processes, having an insight into the structure of the lignocellulosic biomass is unavoidable, therefore, this paper will cover the main components of which lignocellulosic biomass is composed; lignin, cellulose and hemicellulose. Given the fact that fermentation ethanol is usually the most commonly obtained biofuel from lignocellulosic biomass, an explanation of the fermentation process is provided as well as specifying certain properties of ethanol. A comparison of synthetic and fermentation ethanol, their production costs and return of investment allows a better understanding of lignocellulosic ethanol in terms of competitiveness on the market and profitability. Lignocellulosic ethanol will be more valued on the market once less pretreatments of lignocellulosic biomass are required resulting in a less expensive production process of lignocellulosic biomass.

Keywords: lignocellulose, cellulose, lignin, ethanol, pretreatment, biofuel, biomass

1. UVOD.....	1
2. Opći dio .....	2
2.1. Podjela biomase .....	2
2.2. Procesi obrade .....	5
2.3. Lignin .....	7
2.3.1. Struktura i biosinteza lignina.....	8
2.3.2. Fizikalna svojstva lignina .....	11
2.3.2.1. Topljivost.....	11
2.3.2.2. Molarna masa .....	11
2.3.3.3. Toplinska svojstva lignina.....	11
2.4. Celuloza .....	12
2.4.1. Molekularna struktura .....	14
2.4.1.1. Osnovna struktura .....	14
2.4.1.2. Molekularna veličina.....	15
3. Pregledni dio .....	17
3.1. Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase .....	17
3.1.1. Fizikalni predtretmani .....	18
3.1.1.1. Mehaničko usitnjavanje .....	18
3.1.1.2. Izbacivanje.....	18
3.1.2. Toplinski predtretmani.....	18
3.1.2.1. Proliza.....	18
3.1.3. Kemijski predtretmani.....	19
3.1.3.1. Ozonoliza.....	19
3.1.3.2. Hidroliza .....	19
3.1.3.3. Uklanjanje lignina pomoću organskih otapala.....	20
3.1.4. Fizikalno-kemijski predtretmani .....	20
3.1.4.1. Autohidroliza.....	20
3.1.4.3. Eksplozija CO <sub>2</sub> .....	21
3.1.4.4. Predtretman vrućom vodom (LHW) .....	21
3.1.4.5. Predtretman eksplozijom amonijevih vlakana.....	22
3.1.5. Biološki predtretman .....	22
3.2. Fermentacija .....	23

3.2.1. Glikoliza .....	24
3.3. Etanol .....	27
3.3.1. Kratka povijest etanola .....	27
3.3.2. Korištenje etanola .....	28
3.3.3. Klase etanola .....	28
4. Rasprava .....	30
4.1. Usporedba ekonomičnosti procesa dobivanja sintetskog i fermentacijskog etanola. ....	30
4.1.1. Troškovi proizvodnje sintetskog etanola .....	30
4.1.2. Troškovi proizvodnje fermentacijskog etanola .....	32
4.2. Usporedba biogoriva dobivenog od jednostavnih šećera te biogoriva na osnovi lignoceluloze .	35
4.3. Strategija u RH .....	38
5. Zaključak .....	40
6. Literatura .....	42
7. Životopis .....	44

# 1. UVOD

Upravljanje i kontrola vatre kao i prvo korištenje biogoriva, označili su prekretnicu u kulturološkom aspektu evolucije homoerectusa. Korištenje drvene biomase za potpalu vatre, omogućili su prvim ljudima daljnji razvitak, te je služilo kako u prehrambene svrhe tako i u zaštitne svrhe. Ta ista drvena biomasa danas, omogućuje nam proizvodnju biogoriva, koja iz dana u dan postaju sve više dominantna i potrebna za svakodnevni život (transport, industrija itd.)

Početak detaljnijeg istraživanja nekonvencionalnih oblika energije smješta se u sedamdesete godine prošloga stoljeća pojavom prvog naftnog šoka. Usmjerenost ka napretku i razvitku postavila je nove zahtjeve za energetske potrebe. Obnovljivi izvori kao i drugi nekonvencionalni oblici energije postali su meta istraživanja inženjera, znanstvenika, tehnologa itd.

Osim konkurentnosti na tržištu zbog niže cijene, obnovljivi izvori nemaju negativne posljedice na okoliš. Prvotna zamisao takvih oblika energije jest da se mogu regenerirati te da su stalni i neiscrpni, a da pritom ne onečišćuju okoliš. Prednost obnovljivih izvora je to što se oni u kružnim ciklusima obnavljaju u prirodi, prvenstveno kao posljedica aktivnosti Sunca te kao posljedica toga, pretvorba obnovljivih izvora energije u transformirane, znatno manje utječe na okoliš. Danas, obnovljivi izvori energije zauzimaju vrlo značajno mjesto u svjetskoj energetici s trendom porasta korištenja.

Biogoriva se najčešće koriste kao goriva za transport, a dobivaju se iz mnogih agrokulturnih izvora. Dolaze u kapljevitom stanju (bioetanol ili biodiesel) ili plinovitom obliku (bioplin (metan) ili vodik). U posljednje vrijeme zamjenjuju postojeća benzinska i dieselska goriva, te se upotrebljavaju u obliku smjesa s konvencionalnim mineralnim gorivima ili u čistom obliku za pokretanje automobilskih motora. Za dodavanje do 20 % etanola u benzin nisu potrebne nikakve preinake ni zahvati na motoru, dok za dodavanje većeg udjela ili za pogon samo na etanol treba djelomično modificirati motor, što poskupljuje cijenu takvih vozila za oko 5 do 10 %. Vozilo s bioetanolom može dostići oko 2/3 dometa benzinskog vozila iste veličine spremnika, što se nadomješta korištenjem etanola pomiješanog s benzinom.



Bioetanol je etanol koji se proizvodi od biomase i/ili biorazgradivog (celuloznog) dijela otpada te se koristi kao gorivo. Biomase iz kojih se bioetanol može proizvesti dijele se na tri osnovne skupine: šećeri (šećerna trska), škrob i celuloza (drvo, poljoprivredni ostaci). Na prvi pogled, sirovine bogate šećerima vrlo su pogodne za proizvodnju etanola jer sadrže jednostavne šećere poput glukoze i fruktoze koji mogu izravno fermentirati u etanol. Međutim, pokazalo se da sve veća upotreba bioetanola na bazi šećera ima za posljedicu razvijanje monokultura, smanjenja biološke raznolikosti, povećanje upotrebe genetički modificiranih biljaka te onečišćenost tla i voda uzrokovana intenzivnim uzgojem [1] .

Stoga, novi pravac proizvodnje biogoriva budućnosti se nalazi u tzv. celuloznom etanolu, odnosno bioetanolu iz lignocelulozne biomase koja uključuje sirovine iz poljoprivrednih i šumskih ostataka. Na taj način, postignut je održivi razvoj jer se ni na koji način ne ugrožavaju biljne kulture i životinjska staništa, tlo i hidrosfera nisu onečišćeni te nema negativnog utjecaja na prehranbenu i poljoprivrednu industriju.

## 2. Opći dio

### 2.1. Podjela biomase

Biomasa je biorazgradivi dio proizvoda, otpada ili ostataka proizvedenih u poljoprivredi (uključujući tvari biljnog i životinjskog podrijetla), šumarstvu i srodnim industrijama kao i biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada. Ogrjevno drvo, grane, drvni otpad iz šumarstva, piljevina, kora i drvni ostatak iz drvne industrije kao i slama, kukuruzovina, stabljike suncokreta, ostaci pri rezidbi vinove loze i maslina, koštice višanja i kore od jabuka iz poljoprivrede, životinjski izmet i ostaci iz stočarstva, komunalni i industrijski otpad, sve to uključuje biomasa.

Radi lakšeg snalaženja biomasu dijelimo na energetske biljke, ostatke, te drvni, nedrvni, odnosno životinjski otpad. U energetske biljke ubrajamo brzorastuće drveće, višegodišnje trave ili alge. Energetske biljke moraju imati visok sadržaj suhe tvari koja sadrži sirovu celulozu dobre kvalitete. Osim za proizvodnju energije, celuloza se može koristiti i u industriji za proizvodnju papira, vlaknate u građevinarstvu.

Drvena biomasa je često otpad koji opterećuje poslovanje drveno-prerađivačke industrije, a nastaje pri piljenju, brušenju ili blanjanju te služi kao gorivo u kotlovnica i kao sirovina za pelete. Razumljivo je da se drvenu biomasu više cijeni od šumske te da je bolje kvalitete, to je upravo iz razloga što je ona već jednim dijelom obrađena te sadrži veću količinu suhe tvari.

Kada se govori o ostacima i otpadu iz poljoprivrede, najčešće se misli na već spomenute ostatke poput slame, kukuruzovine, stabiljka, koštica, ljuski itd. Iz navedenog se može zaključiti da je takva biomasa heterogena i različitih svojstava. Za razliku od drvene biomase, poljoprivredna biomasa ima nisku ogrijevnu vrijednost zbog visokog udjela vlage i različitih primjesa. Da bi se takva biomasa mogla upotrijebiti za proizvodnju biogoriva mora se prethodno preraditi prešanjem, baliranjem ili čak peletiranjem. Kao primjer proizvodnje energije na bazi poljoprivrednih ostataka može se navesti Danska koja ima instaliranu elektranu snage 450 MW na ostacima žitarica.

Biomasa iz životinjskog otpada i ostataka nastaje anaerobnom fermentacijom izmeta i zelene mase ili spaljivanjem lešina najčešće u peradarskim farmama. Životinjska biomasa najčešće završava kao bioplin koji sadrži 60 % metana, 35 % ugljikovog dioksida te 5 % smjese vodika, dušika, amonijaka, sumporovodika, kisika i vodene pare [2].

Posljednja u nizu je biomasa iz otpada, ona zapravo uključuje zelenu frakciju otpada iz kućanstava, parkova, vrtova i urbanih površina te mulj iz kolektora otpadnih voda.

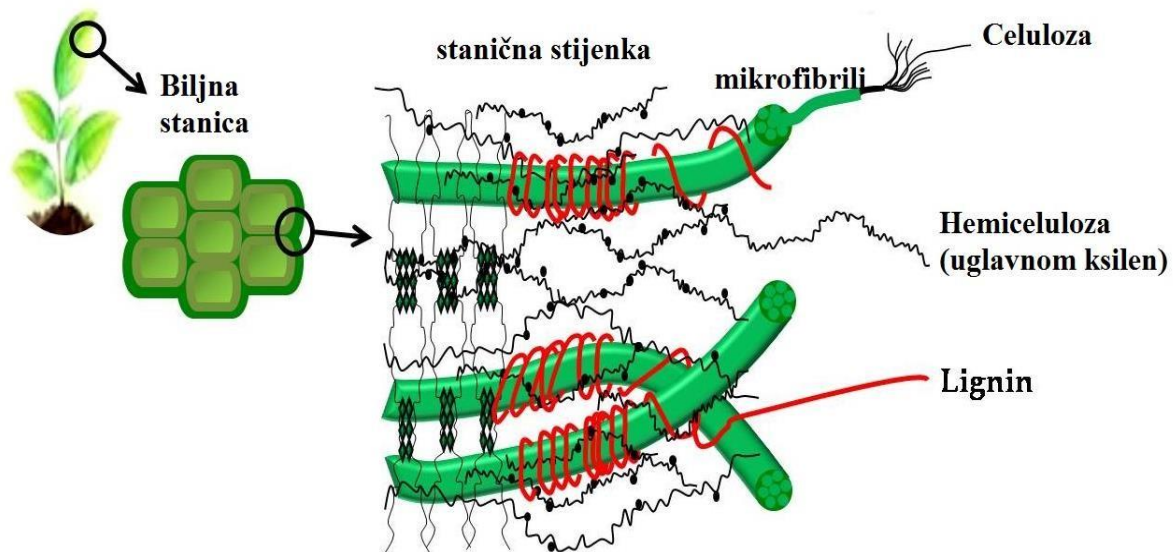
Kao što je već ranije spomenuto, biomasa se sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina. Lignin čini najmanji udio biomase (15-25 %), a sastoji se od kompleksne aromatske strukture koja sadrži vrlo visoki sadržaj energije. Hemiceluloza je ugljikohidratni polimer od pet i šest ugljikovih šećera koji čini 23-32 % sastava biomase. Celuloza je polimer glukoze, smatra se vrlo dobrom biokemijskom sirovinom te je najprisutnija tvar u biomasi (38-50 %) [2].

U procesu hidrolize, većina ugljikohidrata se može razgraditi do jednostavnih šećera te potom fermentirati u etanol. Međutim, proizvodnja bioetanola razlikuje se od tradicionalne tehnologije zbog složenosti kemijske strukture celuloze i hemiceluloze.

Kako bi proces fermentacije lignoceluloze bio učinkovit, potrebno je dobro poznavanje strukture i svojstava lignina i celuloze. Celuloza se sastoji od dugačkih lanaca glukoze i škroba različitih strukturnih konfiguracija dok je lignin visoko razgranata molekula, te se nalazi u staničnoj stijenci

koja tvori zaštitni sloj oko lanaca celuloze i hemiceluloze, štiteći na taj način te polisaharide od enzimatske razgradnje (slika 1) . Kako bi se biomasa pretvorila u bioetanol, celuloza mora biti u obliku u kojem je dostupna celulolitičkim enzimima. Međutim, nedostatak mikroorganizama sposobnih učinkovito fermentirati sve šećere nastale hidrolizom iz lignocelulozne biomase, glavni je razlog izbjegavanja korištenja iste.

Stoga, razgradnji lignocelulozne biomase do monomera šećera mora prethoditi nekoliko vrsta predtretmana, koji osiguravaju bolje iskorištenje sirovine i u konačnici veći prinos bioetanola. Predtretman se primjenjuje kako bi se razgradila lignocelulozna struktura materijala te poboljšala enzimatska razgradnja. Budući da hemiceluloza u takvoj molekuli tvori vrlo čvrste veze s ligninom i celulozom, mnogi predtretmani imaju za cilj ukloniti upravo hemicelulozu.



Slika 1. Prikaz biljne stanice, mikrofibrila koji sadrže celulozu i oko koji su omotani lignin i hemiceluloza [3].

## 2.2 Procesi obrade

Konverzija biomase je najčešće vrlo neefikasan proces, zbog kompleksne strukture. Biljni materijali sadrže tri glavne komponente: hemicelulozu, celulozu i lignin. Ako kemijski proces koristi samo jednu od tih komponenti, ostale dvije postanu suvišni otpad koji se mora negdje odložiti i na taj način predstavljaju dodatni trošak. U tradicionalnom procesu pulpiranja, celuloza za proizvodnju celuloznog vlakna te kemijsku proizvodnju, razdvaja se od lignina te se hemicelulozne frakcije najčešće ili spaljuju zbog svoje energetske vrijednosti ili obrađuju u specijalizirane kemikalije. Sve se više dolazi do zaključka da su „rafinerije biomase“ neophodne za uspješnu proizvodnju kemikalija iz biomase tj. biogoriva.

Izdvajanje i separacija komponenata lignoceluloznih materijala bez velike potrošnje energije i kemikalija, kao što se radi u postupku tradicionalnog pulpiranja drva, nije jednostavan proces. Razvoj novog tehnološkog procesa kojem bi se omogućila konverzija 6C šećera iz celuloze u etanol, usporen je upravo zbog problema separacije te je prostor intenzivnog istraživanja [4].

Kemikalije iz biomase, proizvode se iz pročišćenih komponenata lignoceluloze najčešće fermentacijom. Sirovine za proizvodnju spojeva poput etanola, butanola, limunske kiseline te ksantanske gume obično su šećer ili škrob. Fermentacija je dobro ustrojeni proces za dobivanje kemikalija iz biomase, međutim, problem se javlja kod njegove šire primjene u kemijskoj industriji. Tipični proces fermentacije proizvede razrijeđeni protočni produkt sa oko 10 % (ili manje) željenog proizvoda, produkt se zatim mora koncentrirati. Etanol se najčešće iz fermentacijske smjese separira destilacijom.

Kemikalije iz biomase se mogu proizvesti putem kemijske konverzije. Kemijski modificirani industrijski škrob kao i polimeri na osnovi škroba proizvode se na opisani način. Masne kiseline na bazi industrijskog škroba te alkoholi dobivaju se kemijskom konverzijom. [5]. Obzirom na to da je separacija komponenata biomase često skup i zahtjevan proces, neke se kemikalije biomase dobivaju termokemijskim putem koji iskoristi cijeli materijal. Destruktivna destilacija “iz drva u etanol” je najstariji i najbolje poznati primjer termokemijske konverzije.

Noviji procesi uplinjavaju biomasu do sintetskog plina, zatim sintetski plin pretvaraju u metanol. Biomasa se može uplinjavati i do metana ili putem pirolize do tekućih ugljikovodika ili katrana. Većina takvih procesa (uplinjavanja te piroliza) odvija se u laboratorijskim uvjetima te kao pilotni projekti.

Još jedan oblik kemijske konverzije materijala je anaerobna digestija biomase u krutom ili tekućem obliku. Anaerobna digestija razvijena je s ciljem obrade otpadnih voda, to je proces sa niskom potrošnjom energije koji smanjuje potrebe otpada za kisikom.

Konverzija etanola u etilen odvija se prolaskom para etanola preko zagrijanog fiksiranog aluminijskog katalizatora. Mješavina etanol-voda hladi se i zatim odvaja. Iako je ovaj proces dosta skup, često je primjenjen u visokorazvijenim državama te u Brazilu iz razloga što je brazilska vlada podržala program fermentacije do etanola.

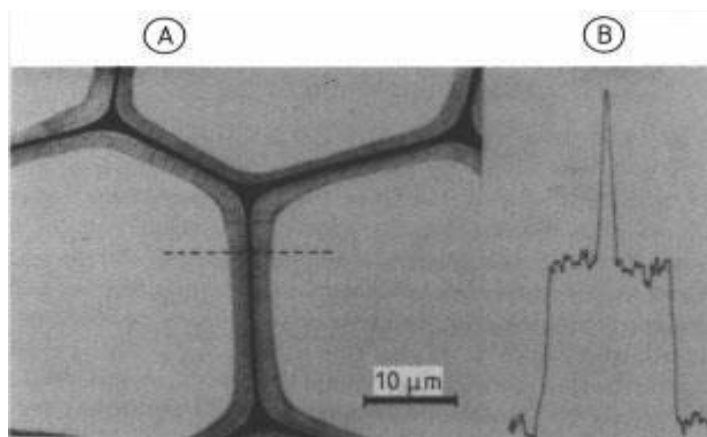
Acetaldehid je primjer kemijskog spoja iz biomase dobivenog petrokemijskim putem, ali se može proizvesti i iz etanola. Proces je prethodno opisan, međutim, katalizator nije aluminijski već kromom aktivirani bakreni katalizator. Vodik se odvaja od acetaldehida, a netretirani etanol se reciklira. Acetaldehid se također može konvertirati u n-butanol pomoću acetaldola i krotonaldehida, međutim, troškovi takvog procesa su dosta visoki [6].

Butadien se nekoć dobivao iz etanola u procesu s jednim korakom gdje acetaldehid i etanol prelaze preko tantalijeveg oksida na katalizatoru od silikagela. Velika potrošnja energije radi pročišćavanja produkta kod destilacije čini ovaj proces skupim [6].

### 2.3. Lignin

Lignin dolazi iz latinske riječi *lignum* koja se prevodi kao drvo, odnosno drvno. Odmah nakon celuloze, lignin je drugi po redu najprisutniji organski polimer u prirodi. Najveći postotak lignina nalazi se u četinjačama (27-33 %), zatim u tvrdom drveću (18-25 %) te u travi (17-24 %). Alge, lišajevi i mahunarke ne sadrže lignin u svojoj građi.

Kemijska struktura lignina svodi se na polifenil kojeg sastavljaju fenilpropanske (C9) monomerne jedinice, a od hemiceluloze i celuloze razlikuje se po svojoj apsorpcijskoj moći koja maksimum postiže pri 280 nm. Na slici 2. prikazan je tipični UV mikroskopski profil na mikrotomiranom presjeku izdvojenog vlakna smreke. Najveća koncentracija lignina, nalazi se između susjednih staničnih stijenki dviju biljnih stanica (oko 70 %) te na staničnim uglovima.



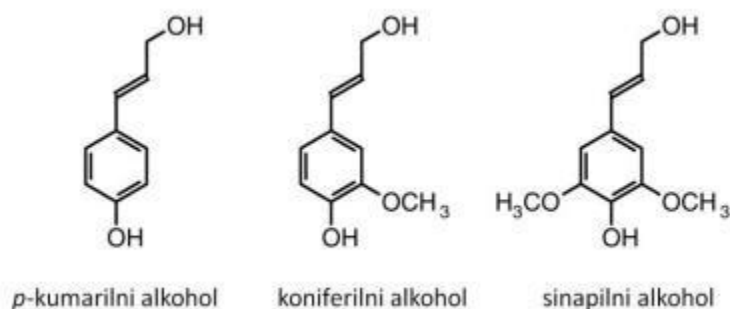
Slika 2. UV mikroskopski profil na mikrotomiranom presjeku izdvojenog vlakna smreke [7].

U skladu s njegovom podjelom u biljnoj stanici, lignin obavlja tri vrlo važne funkcije u ksilemu koje su neophodne za život biljaka. Obzirom na njegov lipofilni karakter, lignin smanjuje propusnost vode kroz staničnu stijenku koja se sastoji od celuloze i amorfne hemiceluloze te na taj način omogućuje transport vodenih otopina i metabolita u ksilemskom tkivu. Lignin također daje krutost staničnoj stijenci te u drvenom dijelu zajedno s hemicelulozom služi za međusobno povezivanje stanica pri čemu stvara čvrstu i elastičnu biljnu strukturu. Materijali obogaćeni

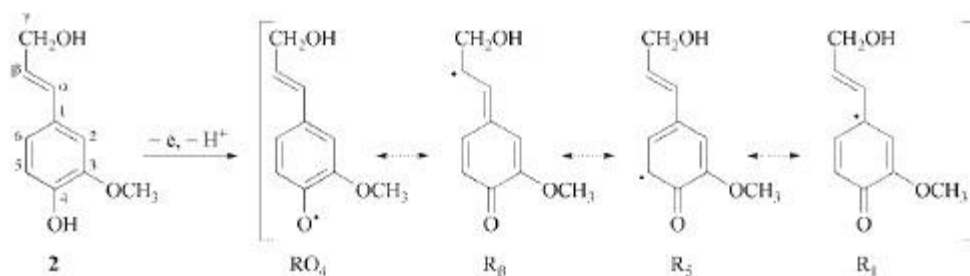
ligninom vrlo su otporni na mikroorganizme jer sprječavaju prodor destruktivnih enzima u staničnu stijenku.

### 2.3.1. Struktura i biosinteza lignina

Nakon prestanka rasta stanice, u procesu dehidrogene polimerizacije, lignin se sintetizira iz koniferil, p-kumaril i sinapil alkohola. Važno je za napomenuti da oznake ugljikovih atoma u ligninu ne prate IUPAC-ovu nomenklaturu. Aromatski prsten numeriran je na način da je fenolnoj OH skupini dodjeljen broj 4. Bočni lanac je označen grčkim slovima  $\alpha$ , počevši od benzilnog ugljika definiranog kao  $\alpha$  ugljik. Fenilpropanoidni monomeri oksidirani su do fenoksi radikala pomoću hidrogen peroksida uz prisutnost enzima peroksidaze.



Slika 3. Monolignoli (p-kumarilni, koniferilni i sinapilni alkohol) koji ulaze u sastav lignina razlikuju se u stupnju metoksilacije [8].



Slika 4. Dehidrogenizacija koniferilnog alkohola, (2) fenoksi radikal [8].

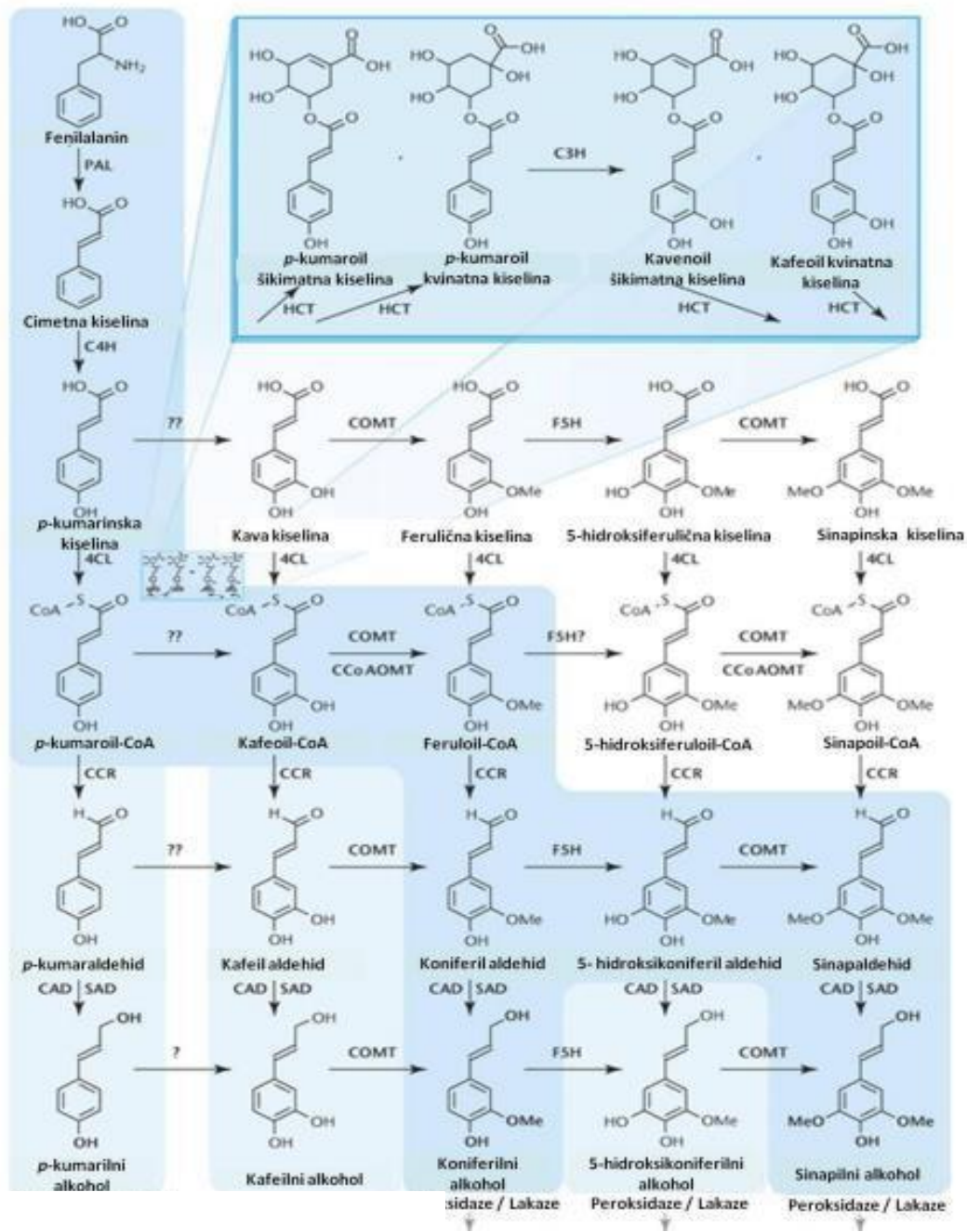
Nespareni elektron fenoksi radikala delokaliziran je iznad aromatskog prstena te konjugirane olefinske dvostruke veze, najveća gustoća nesparenih elektrona nalazi se iznad  $\beta$ -uglikovog atoma, C-5, C-1 i O-4, kao što je prikazano za koniferil alkohol na slici 4. Iz spontane rekombinacije dvaju monomernih fenoksi radikala, nastaju oligolignoli te njihovom daljnjom oksidacijom nastaje polimerni lignin. Najvažnije strukture lignina te njihovo imenovanje prikazano je na slici 5.

Kako bi potvrdio svoju tezu, Freudenberg je provodio eksperimente praćenjem tragova ugljika  $^{14}\text{C}$ , kojim se označilo D-glukozu, fenilalanin, koniferil alkohol, te D-koniferin. Također, provodio je *in vitro* simulacije i modele dehidrogeniranjem koniferil alkohola pomoću peroksidaze i vodikovog peroksida te tako dobivao polimere koji su bili slični ligninu. Takvi produkti nazvani su dehidrogenacijski polimeri te su intenzivno korišteni kao model za istraživanje lignina.

Spontana polimerizacija rekombinacijom fenoksi radikala objašnjava zašto je lignin, za razliku od ostalih prirodnih polimera poput proteina, polisaharida te nukleinskih kiselina optički neaktivan iako su ugljikovi atomi  $\alpha$  i  $\beta$  na bočnoj strain fenilpropanske strukturne jedinice asimetrični [8].

Važno je napomenuti da se posljednji korak polimerizacije odvija u sekundarnoj staničnoj stijenci žive drvene stanice, u blizini kristaliničnih celuloznih vlakana kako bi se aromatska jezgra u ligninu mogla tangencijalno oslanjati na sekundarni zid. Početak 2000. godine bio je značajan za razvoj novih teorija o sintezi lignina, jedna od poznatijih pretpostavlja da je sinteza lignina samo djelomično kontrolirana upravljačkim proteinima. Takvi proteini uključeni su u polimerizaciji lignana, grupa oligomernih produkata koji pripadaju ekstraktivnim lignoceluloznim biljkama. Najšire prihvaćena reakcija spontanog vezanja, temelji se na trodimenzionalnom amorfnom polimeru bez konstantne strukture te ponavljajuće jedinice što za posljedicu ima nedefiniranu ligninsku strukturu. Međutim, različite sheme te strukture lignina predložene su kao statistički modeli za različite biljne vrste.





Slika 5. Biosinteza lignina [19]

## 2.3.2. Fizikalna svojstva lignina

### 2.3.2.1. Topljivost

Zbog svoje razgranate strukture, prirodni lignin je netopljiv u svim neutralnim otapalima pri sobnoj temperaturi. Na temperaturama iznad 100 °C u lužnatim otapalima, prirodni lignin se djelomično otapa. Otopinama koje sadrže izolirani ili tehnički lignin svojstva variraju ovisno o procesu proizvodnje, čistoće te izoliranosti uzorka.

Lignin u mljevenom drvu topljiv je u dioksanu i acetonu s 5-10 % sadržajem vode kao i u dimetilformamidu i piridinu. Lignosulfonati su topljivi u vodi, dok su svi ostali izolirani oblici lignina topljivi u lužinama. Neke vrste lignina topive su u organskim otapalima poput dimetil sulfoksida, dimetilformamida, dioksana te piridina.

### 2.3.2.2. Molarna masa

Molarna masa *in-situ* lignina je nepoznata dok za izolirani lignin ovisi o uvjetima izolacije. Za uzorak lignina iz smreke molarna masa iznosi 11 000 g/mol (procjena pomoću ultracentrifuge).

### 2.3.3.3. Toplinska svojstva lignina

Lignin je amorfni termoplastični polimer. Temperatura staklastog prijelaza,  $T_g$ , odnosno temperatura pri kojoj amorfni polimeri prelaze iz staklastog stanja u stanje slično kaučuku ovisi o sadržaju vlage te vodikovim vezama. Taj fenomen je vrlo važan za drvno-prerađivačku industriju. Toplinska svojstva ovisna su o molarnoj masi.

## 2.4. Celuloza

Celuloza je jedan od najrasprostranjenijih polisaharida, čini ju bijela vlaknasta tvar bez mirisa i okusa. Celuloza je glavni sastojak staničnih stijenki, a građena je od dugih nizova međusobno povezanih disaharida. Celuloza pripada obnovljivim izvorima jer se obnavlja u relativno kratkim vremenskim periodima uz konstantan primarni izvor poput šuma, pamučnih plantaža itd. Procjenjeno je da su godišnji prinosi fotoinducirane celulozne mase oko  $1,3 \times 10^9$  tona te kada bi se lanci molekula celuloze poredali, svakodnevno bi se dobila nit duljine  $2,62 \times 10^{10}$  km što je proporcionalno udaljenosti Zemlje i Sunca 175 puta.

U drvenoj masi, celuloza je vrlo pomno konstruirana, vlaknom potkovana tvar u kojoj se kruti lanci celuloze organiziraju u tankim fibrilama stvarajući pri tome biljni retikulum koji se održava i štiti pomoću hidrofobnog lignina. Lignin ima vezivnu ulogu i oblaže celulozu.

Kako bi se celuloza izolirala iz drvene mase radi industrijske uporabe, drveni kompoziti moraju se razlomiti odnosno usitniti procesom koji se naziva pulpiranje. U procesu pulpiranja, druge drvene komponente poput lignina i hemiceluloze degradiraju se, te otapaju u velikoj mjeri.

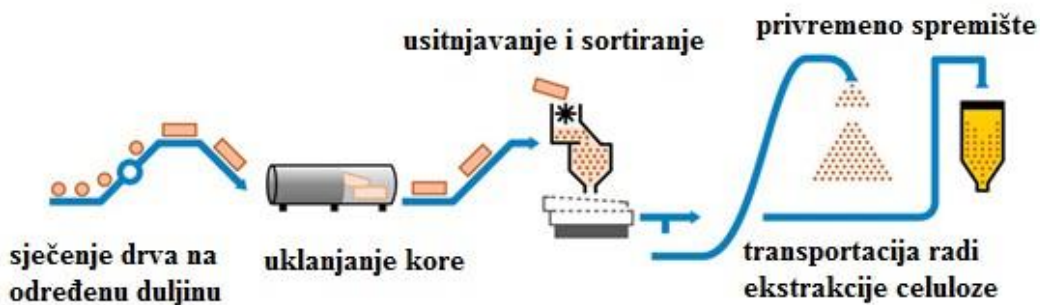
Hemiceluloza i lignin, uvijek su imali ograničenu uporabu, a tek su se nedavno počela otkrivati svojstva lignina koja u industriji mogu biti korisna. U većini slučajeva, proizvođači drvene pulpe koncentriraju otopine pulpiranja otpadaka do 50 % čvrste tvari. Organski materijal, odnosno biomasa koristi se kao gorivo koje proizvodi paru i električnu energiju, dok se anorganske kemikalije pulpiranja (magnezij, sumporni dioksid itd.) simultano regeneriraju. Takvi procesi regeneracije riješili su probleme vezane uz ekotoksičnost industrije drvnog pulpiranja.

Kao što je već ranije spomenuto, celuloza i lignin su biorazgradivi odnosno povoljni su za okoliš. Mogu se razgraditi i u otvorenom prostoru. Proizvodi celuloze, poput papira i celuloznog tekstila, dekompozicijom tvore humus koji je sinonim za plodnost tla. U industrijskoj uporabi, problemi vezani uz okoliš nisu inducirani niti celulozom niti ligninom već uz postupke njihove izolacije, odnosno uz kemijske procese transformacije celuloze u derivate i vlakna.

Stoga, dugoročno pitanje sadašnjih i budućih istraživanja celuloze bit će vezano uz razvijanje novih procesa koji nemaju nusprodukte i štetne utjecaje na okoliš. Ako se takvi procesi uspiju

postići, celuloza će zadržati te učvrstiti svoju poziciju na listi obnovljivih, ekološki prihvatljivih sirovina.

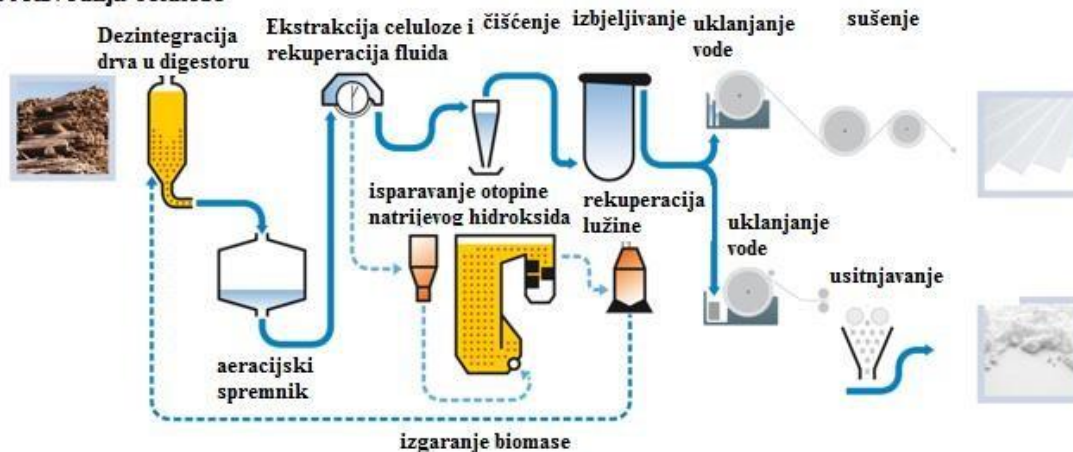
### Obrada drva



Slika 6. Obrada drvnog materijala [20]

Slika 6. prikazuje proces obrade drvnog materijala koji se sastoji od više različitih koraka. Prvi je rezanje drvene građe u manje dijelove, zatim odvajanje drvne mase od kore, usitnjavanja i sortiranja te transportiranje u privremeno skladište gdje se usitnjena drvena biomasa naknadno ekstrahira kako bi se dobila celuloza.

### Proizvodnja celuloze



Slika 7. Proizvodnja celuloze [20]

Slika 7. prikazuje proces proizvodnje celuloze nakon što je drvena sječka tj. drvena biomasa spremna za dezintegraciju u digestoru. U digestoru, visoke temperature i tlakovi kao i prisutnost natrijeva sulfata i natrijevog hidroksida izazivaju kemijsko raspadanje drvene biomase. Time se razgrađuje i lignin koji veže drvenu građu čime se oslobađaju vlakana celuloze. Nakon procesa dezintegracije, vlakana se pročišćuju i ispiru u aeracijskom spremniku te tretiraju u ECF (eng: *elemental chlorine free*) procesima i procesima na osnovi kisika. Tako tretirana drvena vlakna odvlažuju se i suše, a određenio dio se melje. U ovom procesu uključena je regeneracija ekotoksičnih kemikalija.

### 2.4.1. Molekularna struktura

Celuloza je izotaktični 1,4 poliacetalni spoj celobioze(1\*) (4-O-D-glukopiranozil-D-glukoze. Osnovna jedinica celobioze sastoji se od dvije molekule glukoze, iz tog razloga, celuloza se također može smatrati poliacetalom glukoze.

#### 2.4.1.1. Osnovna struktura

Osnovna kemijska formula celuloze je sljedeća:



gdje je  $P$  stupanj polimerizacije odnosno broj jedinica u lancu. Elementarni sastav celuloze poznat Payenu 1842. godine je sljedeći: 44,4 % C, 6,2 % H i 49,4 % O. Molekularna masa glukoznih monomernih jedinica je  $MO=162$ . Haworth je prvi otkrio kovalentne veze unutar i između glukoznih jedinica, dok je Staudinger dokazao makromolekularnu prirodu molekule celuloze. Glukopiranozični prsten ima konformaciju stolca, što je uočeno rendgenskom kristalografijom te istraživanjima atomskom magnetnom rezonancom na glukozi [9].

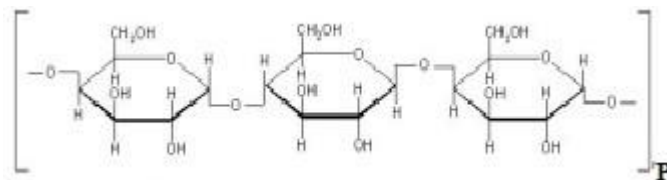
Za razliku od konformacije čamca, konformacija stolca ima slobodnu stabilizacijsku entalpiju od  $G_s=20,05$  kJ/mol [10]. U takvoj konformaciji tri hidroksilne skupine pozicionirane su na prstenu planarno dok su atomi vodika pozicionirani vertikalno. Logično je za pretpostaviti da takva konformacija postoji i u molekuli celuloze.

Kako je celuloza prirodni polimer, mogućnost da sadrži druge komponente osim glukoze (preko 99 %) postoje. Takve komponente parcijalno su ugrađene unutar ili na molekule glukoze tijekom biosinteze (npr. kompleksni spojevi celuloze i lignina). Većina promjena u molekularnoj strukturi rezultat su sekundarnih reakcija poput hidrolize ili oksidacije tijekom izolacije iz prirodnih izvora. Zbog morfoloških razloga, takve promjene u kemijskim svojstvima odvijaju se najvjerojatnije u područjima gdje je moguće povezivanje između kristalita elementarnih vlakana ili njihovih agregata. Glukozidne veze prisutne su u takvim dostupnim područjima, posebice ako su oksidirane, cijepaju se 1000-5000 puta brže od glukozidnih veza unutar pravilno strukturiranih kristalita. Postojanje slabih veza teško je ustvrditi. U homogenoj kiselinskoj hidrolizi, sve glukozidne veze, cijepaju se istom brzinom.

Celuloza uvijek sadrži karboksilne skupine; u drvenoj pulpi postoji sljedeći odnos: jedna karboksilna skupina prema 100-1000 anhidroglukoznih jedinica (AHG).

#### 2.4.1.2. Molekularna veličina

Molekularna veličina nekog polimera definirana je srednjom molekulskom masom ili prosječnim stupnjem polimerizacije. Istraživanjem fizikalnih svojstava celuloze, može se odrediti prosječni stupanj polimerizacije. Tablica 1 prikazuje iznos prosječnog stupnja polimerizacije celuloze iz različitih sirovina.



Slika 8. Strukturna formula celuloze [21]

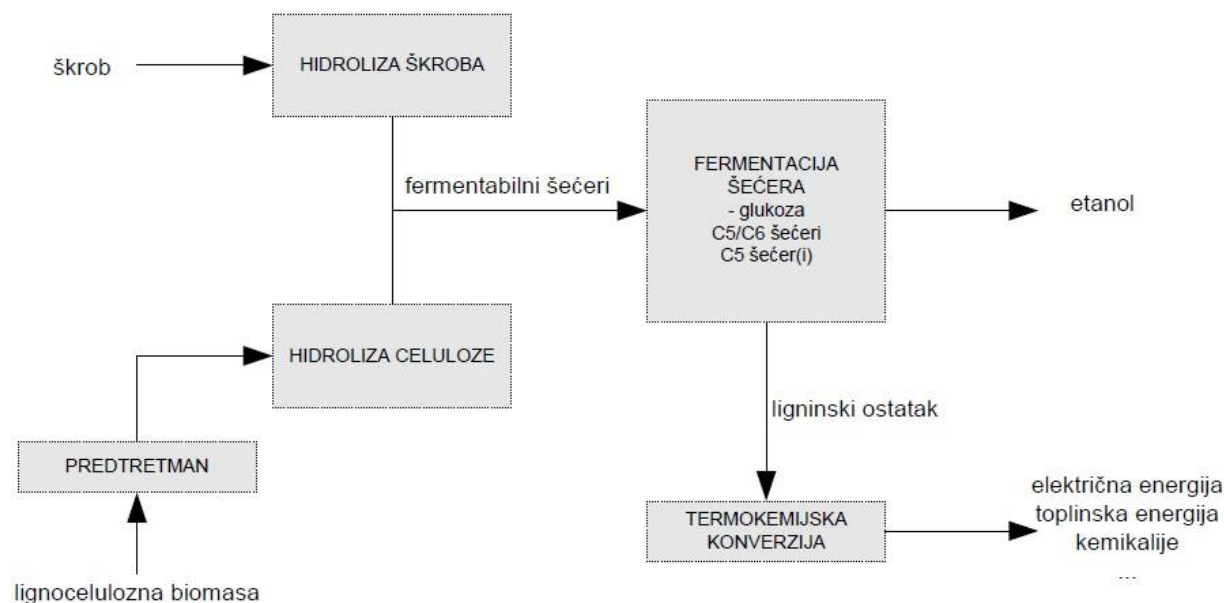
Tablica 1. Prosječni stupanj polimerizacije celuloze iz različitih sirovina [11].

Vrsta celuloze	P
Sirovi pamuk	7000
Sirovi pamuk (prema ruskim standardima)	14000
Sirovi pročišćeni pamuk	1500-300
Pamučna lintera	6500
Lan	8000
Rami	6500
Celuloza izdvojena iz drvnog vlakna	1100-800
Smreka	3300
Bukva	3050
Jasika	2500
Jela	2500
Bakterijska celuloza	2700
Acetobakterijska celuloza	600

### 3. Pregledni dio

#### 3.1. Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase

Proizvodnja bioetanola iz lignocelulozne biomase nije jednostavan proces, pogotovo kada se uzmu u obzir financijski troškovi i ulaganja u predtretmane biomase kako bi ona bila prikladna za hidrolizu te kasnije fermentaciju u jednostavne šećere. Predtretmani poboljšavaju razgradnju sirovine, dovode do djelomične ili potpune hidrolize hemiceluloze, te smanjuju količine kristalinične frakcije celuloze. Obzirom na to da je netretirana sirova biomasa vrlo otporna na enzimatsku razgradnju, razvijen je veliki broj različitih predtretmana s ciljem poboljšanja razgradivosti lignocelulozne biomase. Međutim određeni predtretman predviđen je da utječe na samo neke komponente biomase, a to uvjetuje da se u procesu hidrolize biomase moraju koristiti dodatni enzimi, što poskupljuje cijeli proces. Predtretman u tehnologiji proizvodnje bioetanola iz lignocelulozne biomase mora poboljšati efikasnost hidrolize, izbjeći moguću razgradnju ili gubitak ugljikohidrata (jer su oni ključni u postupku fermentacije), izbjeći nastajanje ostataka proizvoda koji inhibiraju daljnje procese hidrolize i fermentacije i mora biti ekonomski isplativ. Predtretmane dijelimo na fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke.



Slika 9. Shematski prikaz prerade lignocelulozne biomase i škrobnoga materijala [12]



### **3.1.1. Fizikalni predtretmani**

#### *3.1.1.1 Mehaničko usitnjavanje*

Kako bi se smanjila kristaliničnost celuloze, lignocelulozna biomasa se usitnjava kombinacijom sjeckanja i mljevenja. Mehanička separacija frakcija, ovisno o veličini čestica, ostvaruje se mljevenjem u mlinovima. Veličina čestica materijala nakon sjeckanja je 10-30 mm, dok je nakon mljevenja ona 0,2-2,0 mm. Količina energije koja se utroši za mehaničko usitnjavanje poljoprivrednih otpadaka ovisi o željenoj veličini konačnoga proizvoda, kao i o karakteristikama biomase. Umjesto klasičnog mlina čekićara, za usitnjavanje biomase koristi se oštrica na njihalu. Iako mlinski čekićar daje ravnomjerniju raspodjelu veličine čestica i može usitnjavati većinu biljnih i drvnih ostataka, on troši puno više energije 16 kWh/t. S druge strane, oštrica na njihalu u stanju je učinkovitije usitniti biomasu s većim sadržajem vlage, a pri tome ne troši puno energije.

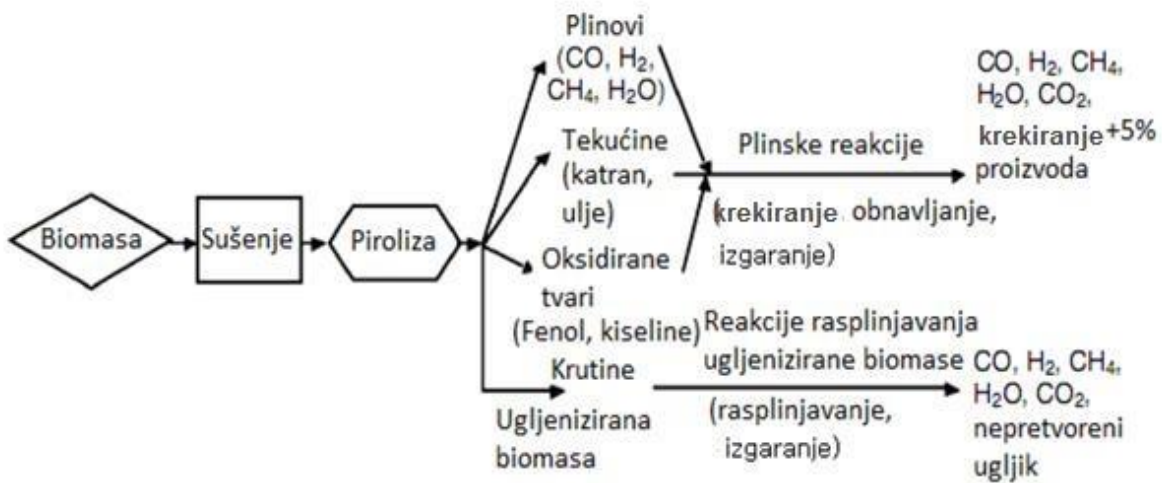
#### *3.1.1.2. Izbacivanje*

Proces izbacivanja narušava lignoceluloznu strukturu te čini ugljikohidrate dostupnijim napadima enzima. U procesu izbacivanja, materijali su podvrgnuti grijanju, miješanju i smicanju što rezultira fizikalnim i kemijskim modifikacijama. Spomenuti proces je relativno nov te nije široko prihvaćen [12].

### **3.1.2. Toplinski predtretmani**

#### *3.1.2.1. Piroliza*

Piroliza je postupak u kojem dolazi do razgradnje organskih tvari zbog djelovanja topline bez prisutnosti kisika ili nekog drugog reagensa osim vodene pare. Celuloza iz lignocelulozne biomase naglo se razgrađuje pri temperaturi višoj od 300 °C te se oslobađaju različiti plinovi poput ugljikovog monoksida, metana i vodene pare.



Slika 10. Shematski prikaz puteva rasplinjavanja biomase [13].

### 3.1.3. Kemijski predtretmani

#### 3.1.3.1. Ozonoliza

Ozon je alotropska modifikacija kisika, a može se koristiti u predtretmanu lignocelulozne biomase, s ciljem razgradnje lignina i hemiceluloze. Ozonoliza je postupak dodavanja ozona nezasićenim organskim spojevima, pri čemu najprije nastaju ozonidi koji se potom razgrađuju. Nedostatak te metode jest činjenica da ozon u znatnoj mjeri djeluje na lignin, slabije na hemicelulozu, a gotovo nikako na celulozu. Prednosti su mnoge, ali zbog velike količine potrebnog ozona, taj postupak nije ekonomičan [12].

#### 3.1.3.2. Hidroliza

Hidroliza je razgradnja molekula kovalentnih složenih kemijskih spojeva u reakciji s vodom, kidanjem kovalentnih veza, pri čemu se vodikov ion iz vode spaja s jednim, a hidroksidni ion (hidroksilna skupina) s drugim produktom raspada (proizvodom cijepanja) [12].

## A) Kiselinska hidroliza

Hidroliza koncentriranim kiselinama, poput sumporne i kloridne kiseline, koristi se u predtretmanu lignocelulozne biomase. Kiselinska hidroliza primjenjuje se s ciljem uklanjanja lignina iz materijala. Međutim, kiselinsku hidrolizu, kao predtretman, karakterizira nekoliko nedostataka, i to visoki troškovi procesa te neutralizacija supstrata potrebna za zadovoljavajuće provođenje daljnje enzimatske hidrolize i fermentacije.

## B) Alkalna hidroliza

Hidroliza nekim lužinama (npr. NaOH) također se može koristiti kao predtretman u proizvodnji bioetanolu iz lignocelulozne biomase, a sam učinak predtretmana ovisi o udjelu lignina u materijalu. Kao i kiselinska, i alkalna hidroliza primjenjuje se s ciljem uklanjanja lignina iz materijala.

### *3.1.3.3. Uklanjanje lignina pomoću organskih otapala*

Uklanjanje lignina pomoću organskih otapala jedan je od najboljih postojećih predtretmana upravo iz razloga što postiže visoku učinkovitost uklanjanja lignina te pritom minimalni gubitak celuloze. Koriste se brojna organska i vodena otapala poput metanola, etanola, acetona, etilen glikola itd. kako bi se omogućila topljivost lignina a zatim njegova regeneracija. Nedostatak takvom procesu su visoke cijene organskih otapala [12].

## **3.1.4. Fizikalno-kemijski predtretmani**

### *3.1.4.1. Autohidroliza*

Autohidroliza, odnosno eksplozija vodenom parom, najčešće je korišten predtretman lignocelulozne biomase. U tom predtretmanu, usitnjeni se materijal podvrgava zasićenoj pari pri visokome tlaku, nakon čega se tlak naglo smanji, što dovodi do eksplozivne dekompresije

materijala. Tijekom procesa autohidrolize dolazi do djelomične hidrolize hemiceluloze, dok lignin biva depolimeriziran.

Prednosti predtretmana autohidrolizom jesu mali troškovi procesa, dok je nedostatak metode djelomično uništavanje frakcije ksilana, nepotpuno kidanje veza između lignina i ugljikohidrata te tvorba potencijalnih inhibitora hidrolize i fermentacije [12].

#### *3.1.4.2. Ultrazvučni predtretman*

Korištenje ultrazvučnih predtretmana na lignoceluloznoj biomasi uglavnom je u svrhu ekstrakiranja hemiceluloze, celuloze i lignina. Međutim, osjetljivost lignocelulozних materijala na taj proces nije još dovoljno istražena [12].

#### *3.1.4.3. Eksplozija CO<sub>2</sub>*

Predtretman eksplozijom CO<sub>2</sub> oslanja se na korištenje superkričnih fluida kako bi se lignin efektivno uklonio čime bi se povećala probavljivost supstrata. Nedostatak spomenute metode su zahtjevi za visokim tlakovima [12].

#### *3.1.4.4. Predtretman vrućom vodom (LHW)*

Predtretman vrućom vodom odnosno *LHW* (*eng.*) je proces koji koristi stlačenu vodu čiji tlak ne prelazi 5 MPa i čija temperatura varira između 170 i 230 °C u razdoblju od nekoliko minuta. Nakon toga slijedi dekompresija do atmosferskog tlaka. Male koncentracije otopljenog lignina i hemiceluloze te visoki zahtjevi za energijom i vodom čine proces neisplativim i neekonomičnim [12].

### 3.1.4.5. Predtretman eksplozijom amonijevih vlakana

Biomasa se tretira tekućim anhidridnim amonijakom pri temperaturama od 60-100 °C i pri visokom tlaku u različitim vremenskim periodima. Dekompresija uzrokuje ekspanziju plina koja razara vlakna biomase i uzrokuje djelomičnu kristalizaciju hemiceluloze. Proces je učinkovit za materijale s manjim sadržajem lignina, dakle ne može se primjeniti na sirovu biomasu s visokim udjelom lignina [12].



Slika 11. Sječka palminog drva prije i nakon predtretmana eksplozijom vodene pare [12]

### 3.1.5. Biološki predtretman

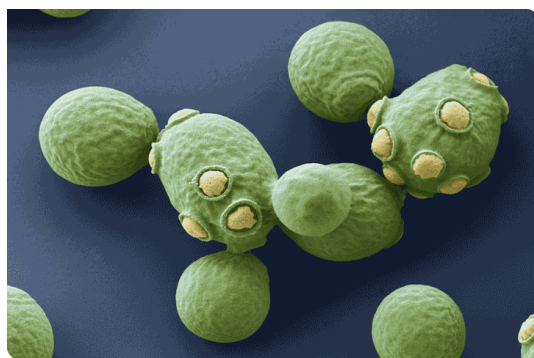
Za biomasu s visokim sadržajem vlage, koristi se biološki predtretman gdje različite vrste gljivica razgrađuju lignin, celulozu i hemicelulozu. Biološki predtretmani su blagi i nemaju negativnih posljedica na okoliš. Taj predtretman koristi se za biomasu s visokim udjelom vode, a može se kombinirati i s djelovanjem povišene temperature.

U biološkom predtretmanu, koriste se razni mikroorganizmi kao što su bijele i meke gljive truležnice, aktinomicete i bakterije za razgradnju lignina, najotpornijeg polimera u biomasi, jer sadrže enzime poput peroksidaze.

Gljivica *Phanerochaete chrysosporium* predstavlja model na kojem se trenutno istražuju procesi degradacije lignina pomoću bijelih gljiva truležnica. Gljive razgrađuju lignin anaerobnim putem pomoću izvanstaničnih enzima koji se skupno nazivaju lignaze. Najvažniji predstavnici tih skupina enzima su fenol oksidaza, lignin peroksidaza i mangan peroksidaza.

### 3.2. Fermentacija

Alkoholno vrenje ili alkoholna fermentacija je biokemijski proces pretvorbe monosaharida poput glukoze i fruktoze u alkohol i ugljikov dioksid pomoću kvasaca i enzima. L. Pasteur je prvi znanstvenik koji je postavio biološku teoriju kao osnovu za daljnja istraživanja i provođenja procesa fermentacije. Biološka teorija objašnjava kako proces alkoholne fermentacije nije rezultat raspadanja kvasca, već naprotiv, rezultat života i razmnožavanja kvasca. Danas znamo da se alkoholna fermentacija odvija u kvaščevoj stanici posredstvom skupine enzima zajedničkog naziva zimaza. Važno je naglasiti da su za alkoholnu fermentaciju značajni kvasci iz grupe *Saccharomyces sensu stricto* (*S. cerevisiae*, *S. paradoxus*, *S. bayanus* i *S. pastorianus*). Najznačajniji među njima je svakako *Saccharomyces cerevisiae* koji se smatra „glavnim“ vinskim kvascem [14].



Slika 12. Mikroskopska slika kvasca *S.cerevisiae* [15].

Razgradnja šećera u anaerobnim uvjetima, odnosno, bez prisustva kisika, odvija se u živoj stanici kvasca. Dok vladaju anaerobni uvjeti, pretvorba šećera ne ide do kraja već samo do formiranja alkohola (etanola) i ugljičnog dioksida gdje se oslobađa samo 56 kcal/mol. Dakle to je nisko ekonomičan proces koji ne daje dovoljno energije za razmnožavanje kvasaca. Da bi osigurao potrebnu energiju kvasac mora fermentirati veliku količinu šećera, što je od velikog praktičnog značaja



Nakon hidrolize, celuloza se razgrađuje u jednostavne šećere glukozu i fruktozu koji kasnije podliježu procesu fermentacije.

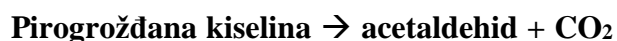
Alkoholno vrenje je složen biokemijski proces koji možemo podijeliti na dvije faze: prva, glikoliza, u kojoj se odvija razgradnja glukoze do pirogroždane kiseline (piruvata) te druga, koja uključuje alkoholnu fermentaciju.

### 3.2.1. Glikoliza

Skup reakcija koje su katalizirane brojnim enzimima imaju zajednički naziv glikoliza. Proizvodnja gliceraldehid-3-fosfata smatra se jednim od važnijih koraka u glikolizi. To je endergoni proces, jer troši energiju u obliku 2 molekule Adenozin trifosfata (ATP). Slijedi egzergoni proces koji daje energiju u obliku 4 molekula ATP-a te dovodi do stvaranja pirogroždane kiseline.

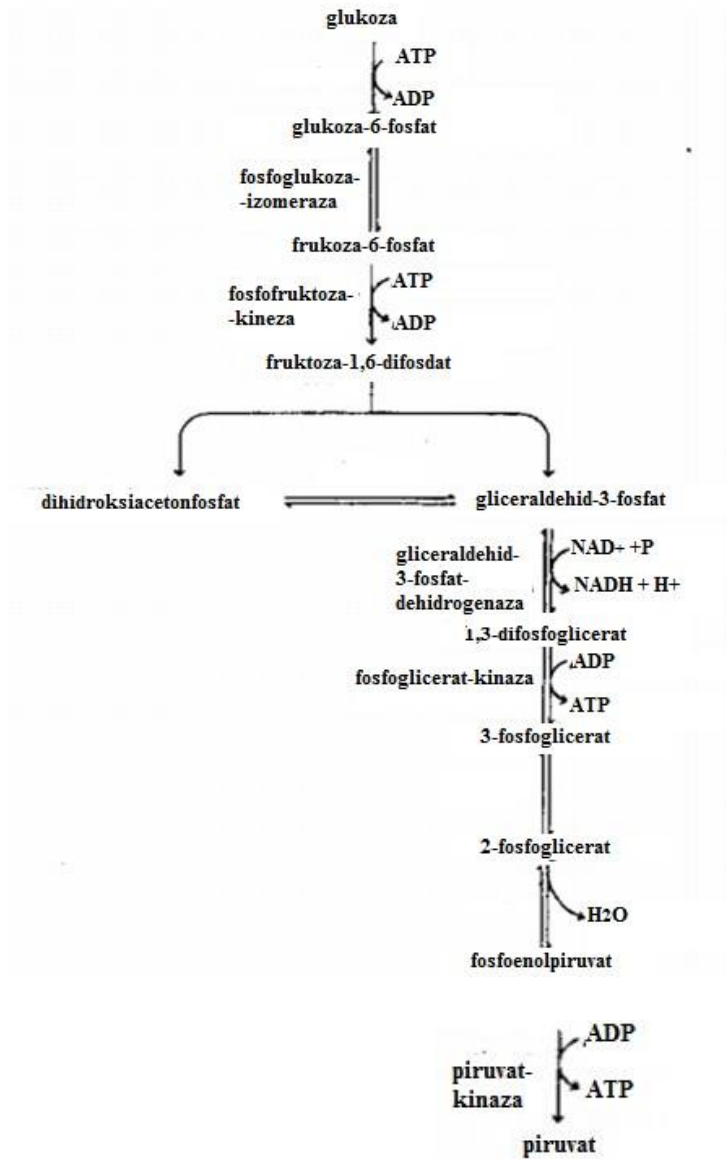
Kad proces proizvodnje piruvata završi, do tog je stupnja, anaerobna razgradnja šećera, jednaka procesu aerobne razgradnje (disanju).

Kada se glikolizom proizvede veća količina pirogroždane kiseline započinje „prava“ alkoholna fermentacija. Prvo se odvija dekarboksilacija pirogroždane kiseline u acetaldehid, a nakon toga stvoreni acetaldehid se reducira te nastaje alkohol etanol, uz istovremenu oksidaciju  $\text{NADH}_2$  u  $\text{NAD}$ .



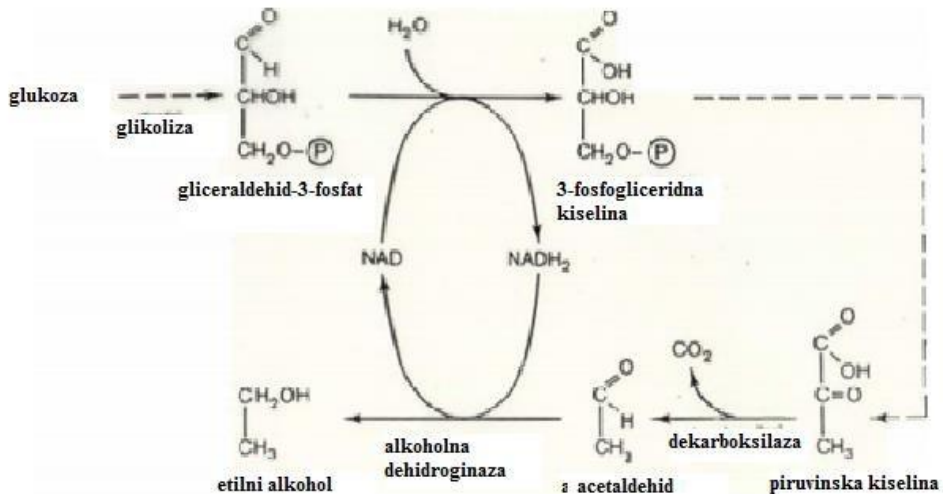


Alkoholno vrenje, kvascu služi za oksidaciju NADH<sub>2</sub> u NAD<sup>+</sup>, tj. za obnavljanje NAD<sup>+</sup>, kako bi se omogućilo nesmetano odvijanje glikolize. U pretvorbi gliceraldehid-3-fosfata u 1,3 difosfoglicerat, NAD<sup>+</sup> je akceptor vodika te se daljnje reakcije glikolize neće se odvijati ako ne bude dovoljno ovog koenzima. Etanol je posljednji nusprodukt vrenja i ne sudjeluje u daljnjem metabolizmu. Obnavljanje NAD<sup>+</sup> moguće je i preko alternativnog puta, redukcijom dihidroksiaceton-fosfata i 1,3 difosfoglicerata [15].



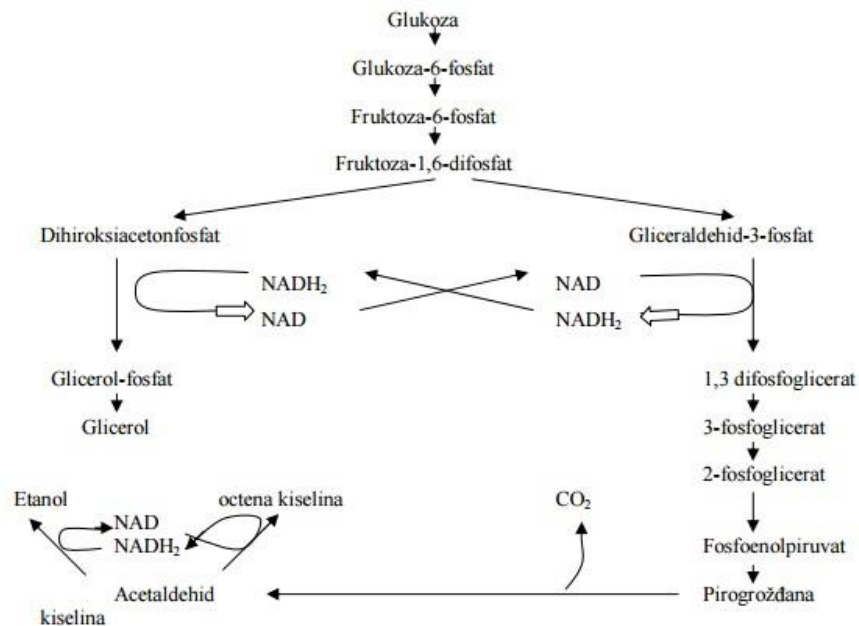
Slika 13. Glikoliza [14].





Slika 14. Alkoholna fermentacija [14].

Jedan od oblika fermentacije prikazuje slika 13. koja predstavlja proces formiranja etanola, octene kiseline, glicerola i CO<sub>2</sub>. Ovaj proces biološki se interpretira prisustvom jedne dehidrogenaze koja skreće pretvorbu acetaldehida od njegovog uobičajenog puta u alkoholnoj fermentaciji, izazivajući na taj način stvaranje etanola i octene kiseline.



Slika 15. Formiranje etanola i octene kiseline [14]

### 3.3. Etanol

#### 3.3.1. Kratka povijest etanola

Etanol se može smatrati jednim od najstarijih ljudskih prehrambenih proizvoda. Prvo konzumiranje piva smješta se još u Babilonu, a što se tiče proizvodnje vina, čak 3000 godina pr. Kr. Počeci destilacije najvjerojatnije su započeli u razdoblju između 10. i 14. stoljeća. U tom razdoblju etanol se koristio u crkvenim te duhovnim ceremonijama, pa se tako razvila riječ *spiritus* kao skupni naziv za alkoholne proizvode. Prvo korištenje vinskog destilata bio je u medicinske svrhe, a ne kao proizvod za piće.

Sve do 17. stoljeća, alkoholno vrenje smatralo se štetnim procesom gdje se kvasac redovito uklanjao, tek otkrićem mikroskopa u 19. stoljeću zaključeno je da se kvasac sastoji od živih stanica. Međutim, trebalo je oko 150 godina da se dođe do spoznaje da je upravo kvasac odgovoran za proces fermentacije.

U 19. stoljeću, razvile su se dvije teorije kako bi se objasnio mehanizam fermentacije; mehanistički i vitalni proces. Louis Pasteur (1822-1895) bio je pobornik vitalne teorije kojom se tvrdilo da su živi organizmi odgovorni za konverziju šećera u alkohol. S druge strane, mehanistička teorija, koju su promovirali Justus Freiherr Von Liebig (1803-1873) i Friedrich Wohler (1800-1882) tvrdila je da se različitim mehanizmima, tj. fizikalno-kemijskim procesima, šećer konvertira u alkohol. Edward Buchner (1860-1917) demonstrirao je alkoholno vrenje kao proces koji nije toliko povezan uz živu stanicu već uz supstancu u fermentacijskoj otopini koju danas nazivamo enzimom. Danas je poznato da su enzimi neizbježni dio procesa konverzije ugljikohidrata u etanol [16].

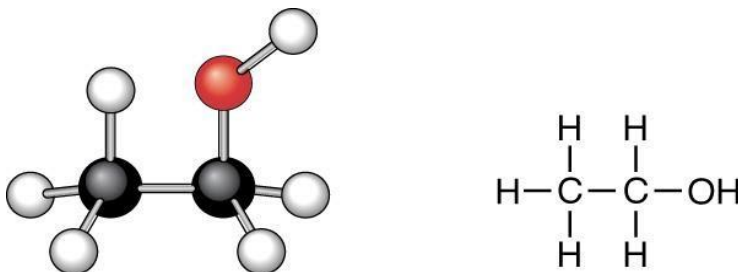
### 3.3.2. Korištenje etanola

Etanol ili etilni alkohol ovisno o sadržaju vode, pripremi te konačnoj upotrebi postoji u različitim oblicima na tržištu. 99 % -tni alkohol, koristi se isključivo u farmaceutskim preparacijama, kao otapalo, antiseptik ili u obliku parfema. Ako se alkohol koristi u druge svrhe (osim za piće), denaturira se dodatkom metanola, piridina, formaldehida ili sublimata. Denaturirani alkohol koristi se u industriji kao otapalo i sirovina za proizvodnju kemikalija ili kao gorivo.

### 3.3.3. Klase etanola

Postoje različite klase etanola:

1. *Industrijski etanol* (96,5 vol %) koristi se u industrijske i tehničke svrhe i konvertira se u mnoge druge proizvode. Industrijski etanol najčešće se denaturira pomoću 0,5-1% sirovog piridina te se ponekad oboji radi lakšeg prepoznavanja.
2. *Denaturirani spirit* (88 vol %) izraz koji se koristi u određenim državama kako bi se opisao 88 %-tni etanol koji je denaturiran, obojan i koristi se za rasvjetu i zagrijavanje.
3. *Obični alkohol* (96,0-96,5 vol%) je čišći oblik etanola koji se uglavnom koristi u farmaceutskim i kozmetičkim preparatima te za konzumiranje.
4. *Apsolutni ili anhidridni etanol* (99,7-99,8 vol %) najčišći etanol koji se koristi u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji kao i u proizvodnji aerosola. Anhidridni etanol pomiješan sa 70-80 vol % benzina koristi se kao gorivo kod motora s unutrašnjim izgaranjem [16].



Slika 16. Kemijska struktura etanola

Tablica 2. prikazuje specifikacije anhidridnog etanola dobivenog azeotropnom destilacijom [16].

Parametar	Specifikacija	Prosječna vrijednost	Metoda testiranja
Čistoća, vol %	99.8 min.	>99.9	ETM 240.03 *
$d_{20}^{20}$	0.7911 max.	0.790	ASTM D 268
kiselost, wt %, octena kiselina	0.002 max.	0.001	ASTM D 1613
boja, Pt-Co	10 max.	5	ASTM D 1209
neispariva tvar, mg/100 mL	2.0 max.	1.0	ASTM D 1353
<b>destilacijska temperatura</b>			
početna	77.5 min.	78.2	
suha točka	79.0 max.	78.4	
permanganatno vrijeme, min	25 min.	45	ETM 110.77 *
rezidualni miris	nil	nil	ASTM D 1296
pojava	<b>bistro, bez suspendiranih tvari</b>	<b>bistro, bez suspendiranih tvari</b>	ETM 80.65 *

Tablica 2. „Motor fuel ethanol“ tj. etanol za gorivne motore odnosi se na etanol koji se koristi kao anhidridno ili hidridno gorivo, sredstvo koje poboljšava mješljivost i oktanski broj benzina.

## 4. Rasprava

### 4.1. Usporedba ekonomičnosti procesa dobivanja sintetskog i fermentacijskog etanola.

Trošak proizvodnje etanola etilenskim hidriranjem (sintetski etanol) ili fermentacijom (fermentacijski etanol) ovisi o cijeni sirovine koja se koristi. Fermentacijski etanol postao je konkurentan sintetskom etanolu kada se cijena sirove nafte podigla 1970-ih i 1980-ih godina (Prvi naftni šok) budući se etilen dobiva iz rafinerijskih proizvoda.

Troškovi proizvodnje etanola dobivenog fermentacijom, mogu biti manji upotrebom novih poboljšanih procesa i tehnologija koje koriste drvo, otpad i druge jeftine sirovine. Tu upravo leži prednost fermentacijskog etanola nad sintetskim. Naime, sirovine za dobivanje sintetskog etanola su vrlo skupe iako su zahtjevi za kapitalnim troškovima niski. S druge strane, bez obzira na nižu cijenu sirovine, sam proces pripreme i predobrade te sirovine radi dobivanja etanola fermentacijom skuplji je od procesa obrade sintetskog etanola.

#### 4.1.1. Troškovi proizvodnje sintetskog etanola

Sinteza etanola iz etilena, provodi se u tri procesna koraka: hidratacija, purifikacija te destilacija. Kako bi se izračunali troškovi proizvodnje sintetskog etanola, procijenjen je broj instaliranih dijelova glavne opreme i njihova cijena u američkim dolarima. Procijenjene su vrijednosti ukupnih toškova investicija za hipotetska postrojenja čiji su potencijalni kapaciteti 25 000, 50 000, 100 000 i 150 000 t/a [16].

**Popis investicija za glavno procesno postrojenje je sljedeći:**

1. Oprema i strojevi, uključujući cjevovode, električne instalacije, bojanje i izolacije; 50 %
2. Izgradnja i sklapanje postrojenja; 25 %
3. Građevinski poslovi; 10 %
4. Inženjerstvo, troškovi opreme i pokretanje procesa; 15 %

### Troškovi proizvodnje:

Godišnji troškovi (računanjem s  $10^6$  \$) sintetskog etanola proizvedenog od 50 000 t/god postrojenju iz etilena cijene 350 \$/t su sljedeći: (prepostavljajući da se 0,652 t etanola može dobiti iz 1 t etilena) [16]:

**Sirovine..... $11,26 \times 10^6$  \$ (59 %)**

**Troškovi komunalne infrastrukture..... $4,18 \times 10^6$  \$ (22 %)**

**Obrada sirovine ..... $0,24 \times 10^6$  \$ (1 %)**

**Amortizacije, kamate, održavanje..... $3,59 \times 10^6$  \$ (18 %)**

---

**Ukupni troškovi : ..... $19,27 \times 10^6$  \$ (100%)**

### Vrijeme povrata investicije:

Vrijeme povrata investicije (u godinama) za postrojenje od 50 000 t/a može se izračunati korištenjem sljedećih podataka (računa se sa  $10^6$  \$ s pretpostavkom da je cijena etanola 450 \$/t te da je cijena etilena 350 \$/t).

Godišnji promet..... $22,50 \times 10^6$ \$

Ukupni troškovi proizvodnje..... $19,27 \times 10^6$ \$

Razlika..... $3,23 \times 10^6$ \$

Pad vrijednosti.....  $1,65 \times 10^6$ \$

Tijek novca..... $4,88 \times 10^6$ \$

Investicija

Vrijeme povrata investicije = ----- = 3,4 godine

Tijek novca

Za postrojenje dvostrukog kapaciteta (100 000 t/a) vrijeme povrata investicija se smanjuje na 2,5 godine.

#### **4.1.2. Troškovi proizvodnje fermentacijskog etanola**

Procesna shema fermentacije etanola iz obnovljivih izvora, može se podijeliti u 5 osnovnih koraka:

1. Rukovanje sirovinama
2. Predtretman hidrolizom
3. Fermentacija
4. Destilacija I dehidracija
5. Obrada ostatka i proizvodnja mogućih nusprodukata

Kako bi jedno postrojenje melase normalno funkcioniralo potrebno je oko 140 velikih dijelova procesne opreme, dok je za funkcioniranje drvno-saharafikacijskog postrojenja potrebno je čak oko 200 glavnih dijelova opreme.

#### **Troškovi investicije:**

Procijenjeni troškovi investicije za fermentacijsko postrojenje na bazi etanola kapaciteta 52 000 t/a (200 000 l/dan) su sljedeći:

(troškovi su dani za svaki procesni korak te za cijelokupno procesno postrojenje. Ukupni troškovi investicije odnose se na postrojenja koja koriste saharozu ili škrob kao sirovinu, ili sirovine koje sadrže celulozu poput melase, maniok (tropska biljka) ili drvo).

Tablica 3. Prikazuje godišnje troškove proizvodnje etanola iz Melase, Manioka te Drva eukaliptusa [16].

	Drvo		
	Troškovi, 10 <sup>6</sup> \$/god		
	Melasa	Maniok	Drvo eukaliptusa
Sirovine	9,27	14,77	7,19
Troškovi komunalne infrastrukture	3,77	7,66	12,32
Obrada sirovine,	0,76	1,10	1,18
Pad vrijednosti, održavanje,	7,06	7,75	11,58
Ukupni troškovi proizvodnje	20,86	31,28	32,27

Kukuruz i pšenica koriste se u velikim industrijama za proizvodnju etanola u kukuruznom pojasu SAD-a. Ekonomija proizvodnje etanola iz takvih sirovina slična je ekonomiji proizvodnje melasnog etanola. Za razliku od melasnog etanola, proizvodnja kukuruznog odnosno pšeničnog etanola mnogo ovisi o tržišnim vrijednostima.

Postupak vlažnog mljevenja rezultira visoko kvalitetnim etanolom i zadržava kukuruzno ulje te protein u prehrambenom lancu. U takvom procesu, kukuruz se razdvaja na škrob, kukuruzno ulje, gluten i vlakna koja se kasnije konvertiraju u mnoštvo drugih proizvoda. Komunalni troškovi smanjuju se korištenjem konvencionalnih oblika energije na bazi ugljena. U nekim postrojenjima, enzimska hidroliza dizajnirana je na način da omogući preokret proizvodnje sezonski, s etanola na proizvodnju kukuruznog sirup [16].



## Vrijeme povrata investicija

Vrijeme povrata investicija (u godinama) može se izračunati korištenjem sljedećeg seta podataka: (računa se s 10x6 \$ s pretpostavkom da je prodajna cijena etanola 450\$ te da je cijena melase 45\$/t.)

Godišnji promet.....	24,90x10 <sup>6</sup> \$
Ukupni troškovi proizvodnje.....	20,86x10 <sup>6</sup> \$
Razlika.....	4,04x10 <sup>6</sup> \$
Pad vrijednosti.....	3,18x10 <sup>6</sup> \$
Tijek novca.....	7,22x10 <sup>6</sup> \$

Investicija

Vrijeme povrata investicije = ----- = 4,4 godine

Tijek novca

Ako je prodajna cijena etanola viša, npr. 550 \$/t vrijeme povrata investicija smanjit će se na 2,8 godina.

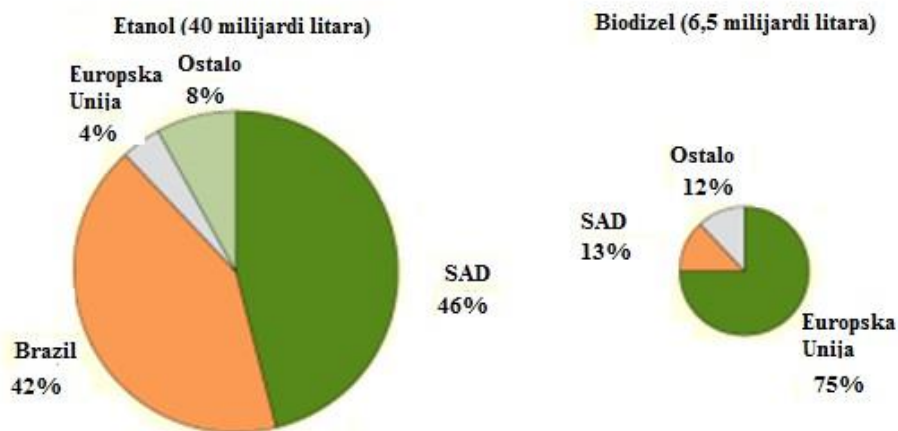
Melasa šećerne trske, manioka i drvo eukaliptusa, smatraju se sirovinama za proizvodnju etanola, njihove cijene kako slijedi iznose 45 \$, 50 \$ i 15 \$ po toni.

Početakom 70-ih godina, sintetski etanol bio je jeftiniji od fermentacijskog etanola jer cijena sirove nafte, pa tako i cijena etilena, bila niža. Porast cijene nafte odnosno etilena, kao posljedicu je imala nižu cijenu kukuruzne melase i melase šećerne trske; to je značilo da je i cijena fermentacijskog etanola niža, odnosno njegova proizvodnja jeftinija.

Očekuje se da će fermentacijski etanol zadržati nižu cijenu od sintetskog, sve dok cijena sirovine ostane niska. Ako se etanol pomiješa s benzinom za korištenje u motorima kao gorivo, vrijeme povrata investicija od 3 do 4 godine je prihvatljivo [16].

## 4.2. Usporedba biogoriva dobivenog od jednostavnih šećera te biogoriva na osnovi lignoceluloze

Činjenica da su ogromne poljoprivredne površine namjenjene za prehrambene potrebe stanovništva, pretvorene u sadnice kukuruza i šećerne repice radi dobivanja što većih količina etanola, postavlja jednu moralno-etičku dilemu. Osim toga, intenzivno gnojenje tih površina dovodi do onečišćenja podzemnih voda a time i površinskih voda te ugrožavanja flore i faune na tim lokacijama. Dobivanje etanola iz biomase poput kukuruza i šećerne trske ne zahtjeva dugačak niz predtretmana pa je u tom smislu jednostavniji i jeftiniji od procesa dobivanja etanola na bazi lignoceluloze. Lignocelulozna biomasa ne zahtjeva velike površine jer se uglavnom dobiva iz poljoprivrednih i biljnih ostataka odnosno ne smanjuje površinu namjenjenu za poljoprivredu tj. prehranu. Bioetanol dobiven od lignocelulozne biomase i od jednostavnih šećera izgaranjem emitira ugljikov dioksid u atmosferu, stoga se ne može u potpunosti eliminirati sa liste goriva koja pridonose efektu staklenika, tj. globalnom zatopljenju. Također, treba navesti da je transport biomase dosta skup te da bi se isplativost postupka proizvodnje bioetanola povećala, postrojenja moraju biti na području neposredno udaljenom od lokacije nastajanja biomase.



Slika 17. Svjetska proizvodnja biogoriva u 2006. godini [17]

Kao što se vidi iz priložene slike 16, proizvodnja etanola u svijetu puno je veća od proizvodnje biodizela. Također, najveći proizvođači etanola su Brazil i SAD, a što se tiče biodizela, najveći proizvođač je EU. Brazil raspolaže ogromnim poljoprivrednim površinama koje su nastale uslijed dezertifikacije i deforestacije šuma. Iako se taj dio zemlje uspio prenamjeniti i iskoristiti za proizvodnju biogoriva, upitna je kvaliteta tla zbog konstantnog gnojenja te tretiranja monokultura (kukuruz, repica, soja) pesticidima.

Tablica 3. Godišnja proizvodnja i kapacitet postrojenja za proizvodnju etanola [16].

Godišnja proizvodnja i kapacitet postrojenja za proizvodnju etanola						
Sinteza				Fermentacija		
Instalirani kapacitet postrojenja L/dan	Broj postrojenja	Proizvodnja 10 <sup>6</sup> L/god		Instalirani kapacitet postrojenja a L/dan	Broj postrojenja	Proizvodnja 10 <sup>6</sup> L/god
Razvijene države						
Australija, Novi Zeland.				0,270	9	40
Istočna Europa				1,100	28	165
Zapadna Europa	2,283	8	610	4,327	123	974
Izrael, Japan, Južna Afrika	0,231	4	69	0,918	31	138
Sjeverna Amerika	3,262	10	880	9,569	74	2153
Sovjetski savez	0,200	2	55	0,850	75	128
Ukupno	5,976	24	1614	17,034	340	3598
Države u razvoju						
Afrika				1,035	35	155
Azija	0,230	4	62	4,608	163	691
Središnja Amerika				1,931	67	290
Južna Amerika				7,704	116	1156
Oceania				0,036	2	
Ukupno	2,470	4	667	15,314	383	2297
Ukupno u svijetu	8,446	28	2282	32,348	723	5895

Kao što se vidi, među razvijenim državama, Sjeverna Amerika prednjači u oba područja proizvodnje sintetskog i fermentacijskog etanola. Razlog tome su prirodna bogatstva tog kontinenta kao i činjenica da je SAD velika svjetska sila, koja ima veći pristup nafti i njezinim derivatima u različitim dijelovima svijeta. Što se tiče proizvodnje fermentacijskog etanola, zapadna Europa zauzima prvo mjesto, tu se uglavnom misli na Portugal, Španjolsku, Francusku itd.

Kod zemalja u razvoju općenito se može uočiti puno manji broj postrojenja, pogotovo onih kod proizvodnje sintetskog etanola. Od svih navedenih država u razvoju, jedino Azija ima postrojenja za proizvodnju sintetskog etanola, i to 4, što je skoro dvostruko manje od Sjeverne Amerike. Uzimajući u obzir broj stanovnika na oba kontinenta, može se zaključiti da broj stanovništva nema utjecaja na instalirana energetska postrojenja. Razvijena država znači i veće potrebe za energijom.

Postrojenja za proizvodnju fermentacijskog etanola dominiraju na području Južne Amerike. Činjenica je da Južna Amerika, mnogo ovisi o poljoprivrednom sektoru, kako u prehrambenoj industriji, tako i u energetske području. Međutim u zadnje vrijeme, sve veće su kritike na račun fermentacijskog etanola dobivenog od kukuza i šećerne trske zbog spomenutih devastirajućih posljedica na tlo [16].

### 4.3. Strategija u RH

Zbog namjere pridruživanja EU, država je morala usuglasiti zakonodavstvo sa zakonima Europske Unije, a tu se ubraja i uporaba biogoriva i osiguranje određenog udjela biogoriva u potrošnji energije.

Stoga je Hrvatski sabor na sjednici 22. svibnja 2009. godine donio „Odluku o proglašenju zakona o biogorivima za prijevoz.“ U ovom zakonu definiraju se osnovni pojmovi potrebni za razumijevanje i predstavljanje biogoriva javnosti [18].

#### *Članak 9.*

(1) Nacionalni akcijski plan poticanja proizvodnje i korištenja biogoriva u prijevozu je planski dokument koji se donosi za vrijeme od tri godine, u skladu s nacionalnim programom, kojim se

utvrđuje provedba politike povećanja proizvodnje i korištenja biogoriva u prijevozu u Republici Hrvatskoj (u daljnjem tekstu: Nacionalni akcijski plan).

(2) Nacionalni akcijski plan sadrži ciljeve, uključujući nacionalni cilj stavljanja na tržište biogoriva, mjere za poticanje povećanja proizvodnje i korištenja biogoriva u prijevozu, nositelje aktivnosti, rokove, izvore i proračun potrebnih sredstava te druge potrebne podatke.

(3) Nacionalni akcijski plan priprema Ministarstvo, u suradnji s ministarstvom nadležnim za zaštitu okoliša, ministarstvom nadležnim za poljoprivredu, ministarstvom nadležnim za šumarstvo, ministarstvom nadležnim za promet i ministarstvom nadležnim za financije, a donosi ga Vlada.

Zakonom se također potiče proizvodnja sljedećih biogoriva: biodizela iz uljane repice, bioetanola iz kukuruza, biodizela iz otpadnog jestivog ulja, biodizela iz lignoceluloznih sirovina, bioetanola iz lignoceluloznih sirovina, bioplina te biometanola.

Tablica 4: Mogućnosti proizvodnje biogoriva iz prehrambenih sirovina

		Kukuruz	Pšenica	Ječam	Uljana repica	Soja	Ukupno
<i>Hrana i rezerve</i>							
Količina potrebna za hranu i rezerve	t	2.600.000	1.000.000	250.000	22.000	220.000	4.092.000
Prinos po hektaru	t/ha	8	5,5	4,5	3,5	2,8	
Površina za proizvodnju hrane i rezerva	ha	325.000	182.000	56.000	6.300	79.000	648.300
<i>Biogoriva</i>							
Potrebna količina biogoriva	t	102.000	0	0	148.000	0	250.000
Količina sirovine za proizvodnju biogoriva	t/t	3,3	0	0	3	0	
Površina za proizvodnju biogoriva	ha	42.075	0	0	126.857	0	168.932
Ukupna potrebna površina	ha	367.075	182.000	56.000	133.157	79.000	817.232

Izvor: Energetska strategija Republike Hrvatske

## 5. Zaključak

Zahtjevi stanovništva za energijom rastu iz dana u dan, stoga, jedan od najvećih „problema“ današnjice jest kako da energija bude dostupna svakome u svakom trenutku. Obnovljivih izvori energije nadopunjavaju konvencionalne oblike energije. Mnogi obnovljivi izvori energije (npr. solarna, hidro i geotermalna energija kao i energija vjetra) koriste se u kućanstvima uz konvencionalne oblike jer se ne mogu skladištiti. To otvara mnoge mogućnosti dalje u području istraživanja obnovljivih izvora i tehnologija koje bi omogućile akumulaciju i skladištenje dobivene energije.

Biogoriva, koja su se počela koristiti 70-ih godina, danas doživljavaju svojevrsni napredak, sve češće se pokušavaju proizvesti goriva i prometna vozila koja neće ovisiti o nafti i njenim derivatima. Goriva na osnovi lignoceluloze, čija proizvodnja nema kao posljedicu deforestaciju i devastaciju tla, ne proizvode se istim intenzitetom kao i goriva dobiveno iz kukuruza i šećernih trski. Razlog tome je velik broj predtretmana kojima lignoceluloza mora podleći prije daljnje obrade, što povećava ukupne troškove proizvodnje etanola na osnovi lignoceluloze. Biogoriva prve generacije, nisu komplicirana što se tiče obrade te ne zahtjevaju previše predtretmana.

Najveći problem kod proizvodnje goriva na osnovi lignoceluloze je lignin koji se teško i skupo uklanja. Kao što je već navedeno, predtretmani mogu biti fizikalni, fizikalno-kemijski, kemijski, toplinski i biološki. Proučavanjem svih predtretmana, logičan zaključak jest da je biološki predtretman osim što je cijenom najdostupniji, vrlo efikasan i nema ekotoksične nusprodukte i najbolji je predtretman za uklanjanje lignina bez ugrožavanja strukture celuloze. Unaprijeđenjem tehnologija i opreme, može se smanjiti broj predtretmana i tako sniziti ukupni trošak proizvodnje fermentacijskog etanola na osnovi lignoceluloze. Lignocelulozni etanol djelomično može riješiti problem otpada, jer se može raditi od ostataka u drvnoj industriji i općenito biootpada.

U Hrvatskoj interes za proizvodnju fermentacijskog etanola nije visok, čak štoviše nije potpuno razjašnjen u dokumentu „Energetske strategije RH“. Uzimajući u obzir da su države u razvoju uspješno razvile industrije za proizvodnju fermentacijskog etanola, nema razloga zašto se nešto slično ne bi moglo dogoditi i u Hrvatskoj. Osim što bi se smanjila energetska ovisnost o drugim

državama i poticao rad u poljoprivrednom sektoru, takva bi postrojenja u različitim dijelovima Hrvatske otvorila veći broj radnih mjesta.

Goriva na osnovi lignoceluloze imaju veliki potencijal, međutim nisu dovoljno istražena, a njihova budućnost leži u novim tehnologijama i procesima obrade. Sve dok se cijena obrade lignocelulozne biomase ne snizi, (cijena same biomase je dovoljno niska) lignocelulozni etanol neće biti konkurentan na tržištu biogoriva, bez obzira na sve pozitivne učinke koje ima na okoliš.



## 6. Literatura

- [1] Ante Jukić, biogoriva, kolegij Obnovljivi izvori energije, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju, FKIT, 2012
- [2] Ante Jukić, biomasa kolegij Obnovljivi izvori energije, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju, FKIT, 2012
- [3] Khanok Ratanakhanokchai, Rattiya Waeonukul, Patthra Pason, Chakrit Tachaapaikoon, Khin Lay Kyu, Kazuo Sakka, Akihiko Kosugi and Yutaka Mori, Paenibacillus curdlanolyticus Strain B-6 Multienzyme Complex: A Novel System for Biomass Utilization, Biomass Now - Cultivation and Utilization, Dr. Miodrag Darko Matovic (Ed.), ISBN: 978-953-51-1106-1, 2013.
- [4] J. M. Nystrom, C. G. Greenwald, F. G. Harrison: "The Production of Ethanol from Cellulosic Feedstocks," American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting, Washington, D.C., October 30, 1983.
- [5] C. E. Dunlap: "Opportunities for Chemicals from Carbohydrates," American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting, Washington, D.C., October 30, 1983.
- [6] Biomass Process Handbook: A Production/Economic Guide to 42 Chemical Processes that Use Biomass as a Raw Material, revised ed.; Technical Insights, Inc. Fort Lee, N.J., 1983
- [7] B. J. Fergus, A. R. Prokter, J. A. N. Scott, D.A. I. Goring, *Wood Sci. Technol.* **3** (1969) 117–13
- [8] B. J. Fergus, A. R. Prokter, J. A. N. Scott, D.A. I. Goring, *Wood Sci. Technol.* **3** (1969) 117–13.
- [9] A. Payen: Troisième mémoire sur le développement des Végétaux, Extrait des Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, Tome III des Savants Etrangères, Imprimerie Royale, Paris 1842.
- [10] V. S. R. Rao, P. R. Sundararajan, C. Ramakrishnan, G. N. Ramachandran in G. N. Ramachandran (ed.): Conformation of Biopolymers, Academic Press, London-New York 1957, p. 721.
- [11] Hans Krässig, Josef Schurz, Robert G. Steadman, Karl Schliefer, Wilhelm Albrecht, Marc Mohring, Harald Schlosser; "Cellulose", Standard Article, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Published Online: 15 JUN 2000

- [12] Thomas Canam, Jennifer Town, Kingsley Iroba, Lope Tabil and Tim Dumonceaux. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Using Microorganisms: Approaches, Advantages, and Limitations, Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization, Dr. Anuj Chandel (Ed.), ISBN: 978-953-51-1119-1, (2013)
- [13] [www.fsb.hr](http://www.fsb.hr) (pristup srpanj 2015)
- [14] [www.veleri.hr](http://www.veleri.hr) (pristup srpanj, 2015.godina)
- [15] [www.microbiologyonline.org.uk](http://www.microbiologyonline.org.uk) (pristup srpanj, 2015.godina)
- [16] Naim Kosaric, Zdravko Duvnjak, Adalbert Farkas, Hermann Sahn, Stephanie Bringer-Meyer, Otto Goebel, Dieter Mayer "Ethanol", Standard Article, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
- [17] <http://www.federalreserve.gov/> (pristup srpanj, 2015.godina)
- [18] Zakon o biogorivima za prijevoz“, NN 65/09, 145/10, 26/11, 144/12
- [19] Lidija Begović, Anatomski, fiziološki i molekularni biljezi lignifikacije u razvoju stabljike jarog ječma (*Hordeum vulgare* L.), Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku (2013).
- [20] <http://www.zellstoff-poels.at> (pristup rujan 2016)
- [21] <http://www.ache.org.rs> (pristup rujan 2016)

## 7. Životopis

Iman El-Sayed rođena je 29.ožujka 1993. godine u Zagrebu. Vrlo rano odlazi u Libanon gdje pohađa osnovnu školu Al-Abrar Educational Center, Jib Janeen. Po povratku u Zagreb (2008.godina) nastavlja školovanje u Prvoj gimnaziji u Zagrebu nakon čega upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Ekoinženjerstvo. Na trećoj godini fakulteta (2014/2015) razvija interes za obnovljive izvore energije te pohađa različite seminare pod organizacijom studentske udruge SUPEUS.

### **Društvene i ostale aktivnosti**

U lipnju 2013. godine, dodjeljena joj je diploma sa UN Akademije koju je uz fakultet pohađala od veljače do lipnja 2013.godine. Slobodno vrijeme najčešće provodi pišući tekstove te izražavajući se kroz različita glazbeno-scenska djela. Član je gospel zbora Sunce, s kojim je nastupala u Bečkom muzeju glazbe *Haus der Musik*.