

# Analiza životnog ciklusa (LCA) procesa proizvodnje etanola kao biogoriva iz obnovljivih izvora sirovina

---

**Matoković, Veronika**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:751664>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-14**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno - biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski studij Biotehnologija**

**Veronika Matoković**

**6732/BT**

**ANALIZA ŽIVOTNOG CIKLUSA (LCA) PROCESA PROIZVODNJE  
ETANOLA KAO BIOGORIVA IZ OBNOVLJIVIH IZVORA SIROVINA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Znanstveno-istraživački projekt:** *"Održiva proizvodnja bioetanol i biokemikalija iz otpadnih poljoprivrednih lignoceluloznih sirovina" (HRZZ-9158)*

**Mentor:** Doc. dr. sc. *Mario Novak*

**Zagreb, 2018.**

Ovaj rad je izrađen u Laboratoriju za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju slada i piva na Zavodu za biokemijsko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu u sklopu projekta „*Održiva proizvodnja bioetanola i biokemikalija iz otpadnih poljoprivrednih lignoceluloznih sirovina*“ (HRZZ-9158) pod mentorstvom doc. dr. sc. Maria Novaka, a Nenad Marđetko, mag. ing. je sudjelovao kao pomoć u izradi.

*Zahvaljujem se svome mentoru doc.dr.sc. Mariu Novaku i Nenadu Marđetku, mag.ing. na uloženom vremenu, savjetima i pomoći pri izradi završnog rada.*

*Zahvaljujem se i doc.dr.sc. Antoniji Trontel na susretljivosti i korisnim savjetima.*

*Također, zahvaljujem se svojoj obitelji te Goranu Šćuricu, Ines Peremin i Anji Lauder na velikoj podršci i strpljenju.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija

Zavod za biokemijsko inženjerstvo  
Laboratorij za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju piva i slada

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Biotehnologija

### **Analiza životnog ciklusa (LCA) procesa proizvodnje etanola kao biogoriva iz obnovljivih izvora sirovina**

*Veronika Matković, 0058203508*

**Sažetak:** Cilj ovog rada bio je izraditi analizu životnog ciklusa (LCA) procesa proizvodnje etanola kao biogoriva iz obnovljivih izvora. Analiza se temeljila na rezultatima dobivenim tijekom istraživanja na projektu „Održiva proizvodnja bioetanola i biokemikalija iz otpadnih poljoprivrednih lignoceluloznih sirovina“ (HRZZ-9158). Za izračun je korišten program SPionExcel, a za kvantitativni prikaz održivosti procesa izračunata je specifična parcijalna površina  $a_{tot}$  čija vrijednost predstavlja utjecaj na okoliš te ekonomsku i ekološku održivost. Dobiveni rezultati su uspoređeni sa sličnim procesima opisanim u literaturi. Vrijednosti specifične parcijalne površine  $a_{tot}$  izračunate za proces predobrade pšenične slame su za Grubišić (2016)  $a_{tot}=3307.4$  m<sup>2</sup>; Galić (2016)  $a_{tot}=4701.6$  m<sup>2</sup>; Morikawa (2014)  $a_{tot}=16960.2$  m<sup>2</sup>; Saha (2013)  $a_{tot}=14044.5$  m<sup>2</sup> za 1 kg proizvede glukoze iz slame. Niža vrijednost predstavlja veću održivost procesa s ekonomske i ekološke perspektive. Parcijalna specifična površina za proces proizvodnje etanola za Grubišić (2016) je  $a_{tot}=6541.877$  m<sup>2</sup>, a za Galić (2016)  $a_{tot}=7782.06$  m<sup>2</sup> za 1 kg proizvedenog etanola. Kod Morikawa (2014) izračunato je  $a_{tot}=21401.5$  m<sup>2</sup>/1kg, a za Saha (2013)  $a_{tot}=16701.9$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedenog etanola. Razlika u rezultatima može se objasniti velikim utjecajem samog predtretmana sirovine na održivost ukupnog procesa.

**Ključne riječi:** bioetanol, LCA, lignocelulozna sirovina, pšenična slama, SPI

**Rad sadrži:** 37 stranica, 14 slika, 3 tablice, 49 literaturnih navoda, 0 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** Doc. dr. sc. Mario Novak

**Pomoć pri izradi:** Nenad Marđetko, mag. ing.

**Datum obrane:** 19. rujna 2018.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
University undergraduate study Biotechnology

Department of Biochemical Engineering  
Laboratory for Biochemical Engineering, Industrial Microbiology and Brewing

Scientific area: Biotechnical Sciences  
Scientific field: Biotechnology

### Life cycle analysis (LCA) of the Bio-Ethanol Production processes from renewable raw materials

*Veronika Matoković, 0058203508*

**Abstract:** The aim of this paper was a life cycle analysis (LCA) of the bioethanol production process from renewable resources. The analysis was based on the results obtained during the research on project "Sustainable production of bioethanol and bio-chemicals from waste agricultural lignocellulosic raw materials" (HRZZ-9158). The SPIonExcel program was used for the calculation, and for the quantification of process sustainability, specific partial area  $a_{tot}$  was calculated. Value of  $a_{tot}$  presents an environmental impact, and economic and ecological sustainability. The results obtained were compared with similar processes described in the literature. The values of the calculated specific partial area  $a_{tot}$  were calculated for the pre-treatment of wheat straw and are for Grubišić (2016)  $a_{tot} = 3307.4 \text{ m}^2$ ; Galić (2016)  $a_{tot} = 4701.6 \text{ m}^2$ ; Morikawa (2014)  $a_{tot} = 16960.2 \text{ m}^2$ ; Saha (2013)  $a_{tot} = 14044.5 \text{ m}^2$  for 1 kg of glucose produced from straw. Lower value represents greater sustainability of the process from an economic and ecological point of view. The partial specific area for the ethanol production process for Grubišić (2016) is  $a_{tot} = 6541.877 \text{ m}^2$  and for Galić (2016)  $a_{tot} = 7782.06 \text{ m}^2$  for 1 kg of ethanol produced. Calculation for Morikawa (2014) is  $a_{tot} = 21401.5 \text{ m}^2$  and for Saha (2013)  $a_{tot} = 16701.9 \text{ m}^2$  for 1 kg of ethanol produced. The difference in the results can be explained by the greater impact of the pre-treatment process of raw material on the sustainability of the overall process.

**Keywords:** bioethanol, LCA, lignocellulosic biomass, SPI, wheat straw

**Thesis contains:** 37 pages, 14 figures, 3 tables, 49 references, 0 supplements

**Original in:** Croatian

**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** PhD Mario Novak, Assistant Professor

**Technical support and assistance:** M.Eng. Nenad Marđetko

**Defence date:** September 19<sup>th</sup> 2018

## SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD.....  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO.....   | 2  |
| 2.1. Analiza životnog ciklusa .....   | 2  |
| 2.1.1. Određivanje svrhe i opsega analize (eng. " <i>Goal and scope definition</i> ").....            | 2  |
| 2.1.2. Faza popisivanja i analize podataka (eng. " <i>Life cycle inventory analysis</i> " – LCI)..... | 3  |
| 2.1.3. Određivanje utjecaja na okoliš (eng. " <i>Life cycle impact assessment</i> " – LCIA).....      | 4  |
| 2.1.4. Faza interpretacije (eng. " <i>Life cycle interpretation</i> ").....                           | 4  |
| 2.1.5. Alati za izradu LCA analize .....  | 4  |
| 2.1.5.1. Indeks održivosti procesa SPI (eng. " <i>Sustainable Process Index</i> ") .....              | 5  |
| 2.2. Lignocelulozne sirovine .....  | 6  |
| 2.2.1. Predobrada lignoceluloznih sirovina .....  | 8  |
| 2.3. Biogoriva.....   | 10 |
| 2.3.1. Biogoriva prve generacije.....   | 10 |
| 2.3.2. Biogoriva druge generacije.....  | 11 |
| 2.3.3. Biogoriva treće generacije.....  | 11 |
| 2.3.4. Bioetanol.....   | 12 |
| 3. MATERIJALI I METODE.....   | 13 |
| 3.1. Računalni program SPIonExcel 2.0 .....   | 13 |
| 3.2. Analiza životnog ciklusa (LCA) .....   | 15 |
| 3.3. Izračun Indeksa održivosti razvoja (SPI) pomoću programa SPIonExcel 2.0.....                     | 15 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 18 |
| 4.1. Proizvodnja bioetanola iz pšenične slame predobrađene u visokotlačnom reaktoru.....              | 18 |

|  |    |
|--|----|
| 4.1.1. Proizvodnja bioetanola iz hidrolizata pšenične slame predobrađenog sumpornom kiselinom .....                              | 19 |
| 4.1.2. Proizvodnja bioetanola iz hidrolizata pšenične slame predobrađenog fosfornom kiselinom .....                              | 22 |
| 4.2. Proizvodnja bioetanola iz predobrađene pšenične slame simultanom saharifikacijom i fermentacijom .....                      | 24 |
| 4.3. Proizvodnja bioetanola procesom odvojene enzimske hidrolize i fermentacije .....  | 26 |
| 4.5. Izračun i usporedba Indeksa održivosti procesa (SPI) za procese proizvodnje bioetanola iz obnovljivih izvora sirovina ..... | 28 |
| 5. ZAKLJUČCI .....   | 32 |
| 6. POPIS LITERATURE.....   | 33 |



## 1. UVOD

Procesi proizvodnje biogoriva te biokemikalija iz obnovljivih izvora, suočeni su sa mnogim izazovima s tehnološkog, ekonomskog i ekološkog pogleda (Sandholzer, 2006). U fazi razvoja takvih bioprocasa, pokušavaju se detektirati određeni problemi i pronaći odgovarajuća rješenja za prevladavanje postavljenih izazova. Održivi razvoj predstavlja razvoj koji zadovoljava potrebe za resursima i energijom današnjih generacija bez ugrožavanja dobrobiti budućih generacija, a može biti limitiran tehnološkom razinom razvoja kao i provođenjem politike na lokalnoj, državnoj i svjetskoj razini (WECD, 1987). Samo korištenje znanja iz procesnog inženjerstva nije dovoljno za razvijanje održivih procesa, stoga implementacija znanja i tehnologija iz područja ekološke održivosti predstavlja važnu komponentu za uspostavu uspješnih procesa proizvodnje biogoriva i/ili biokemikalija iz obnovljivih izvora sirovina. Da bi se savladali izazovi u fazi projektiranja bioprocasa te uočili potencijalni problemi, takozvana uska grla u proizvodnji, potrebno je izraditi kompletnu materijalnu i energetske bilancu cjelokupnog sustava, sa svim ulaznim i izlaznim sirovinama, proizvodima, nusproizvodima te identificirati potencijalne probleme u provedenoj analizi (odabir funkcionalne jedinice, granice sustava, metodologije za određivanje utjecaja, odabir odgovarajućih podataka...). Takve detaljne materijalne i energetske bilance sustava nazivamo „Analiza životnog ciklusa“ (eng. *“Life Cycle Analysis”* - LCA). Za izradu Analize životnog ciklusa koriste se razni računalni alati, a svrha im je što brža i jednostavnija provedba analize. Izrada LCA se bazira na bazama podataka koje pružaju informacije o različitim proizvodima i proizvodnim procesima koji su potrebni u svakoj LCA analizi, a najviše su to podaci o sirovinama, proizvodnji električne energije, transportni procesi te ostalo.

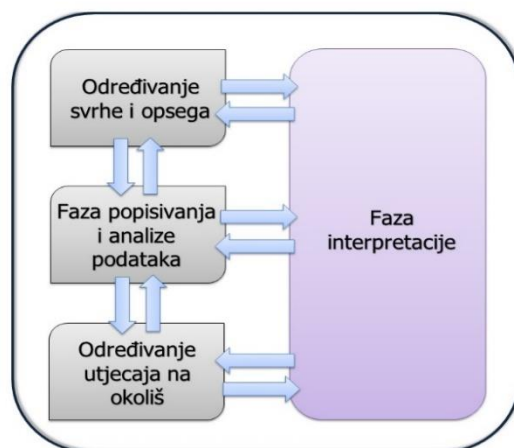
U ovom radu izradila se Analiza životnog ciklusa (LCA) procesa proizvodnje etanola kao biogoriva iz obnovljivih izvora sirovina. Analiza se temeljila na rezultatima dobivenim tijekom istraživanja na projektu „*Održiva proizvodnja bioetanola i biokemikalija iz otpadnih poljoprivrednih lignoceluloznih sirovina*“ (HRZZ-9158). Iz dostupnih podataka istraživanja također se izračunao SPI (eng. *“Sustainable process indeks”*) tzv. Indeks održivog razvoja a prikazan je kao specifična parcijalna površina  $a_{\text{tot}}$  po jedinici produkta. Dobiveni rezultati su uspoređeni sa sličnim procesima opisanim u literaturi.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Analiza životnog ciklusa

Analiza životnog ciklusa (eng. *"Life Cycle Analysis"* - LCA) je međunarodno standardizirana metodologija (ISO 14040:2006) koja se bavi proučavanjem utjecaja određenog proizvoda na okoliš te materijalnim i energetske resursima vezanim za taj proizvod. Utjecaj proizvoda se proučava kroz cijeli životni ciklus ("od kolijevke do groba", eng. *Cradle-to-grave*), od stjecanja sirovine do proizvodnje, uporabe, obrade, recikliranja i odlaganja (Rebitzer i sur., 2004; Finnveden i sur., 2009). Svrha LCA analize može biti usporedba alternativnih proizvoda, različitih životnih ciklusa za neki određeni proizvod te identifikacija koraka životnog ciklusa u kojima postoji potencijal za daljnje poboljšanje (Roy i sur., 2009).

Svaka analiza životnog ciklusa se sastoji od četiri faze (slika 1): određivanje svrhe i opsega analize, popisivanje i analiza korištenih podataka, faza određivanja utjecaja na okoliš i faza interpretacije (Roy i sur., 2009; Rebitzer i sur., 2004). Osim navedenih faza, serija normi ISO 14040 definira i konačni izvještaj te kritički osvrt o provedenoj analizi, kao i ograničenja i odnose između faza u LCA analizi.



**Slika 1.** Struktura LCA metode prema ISO 14040.2

#### 2.1.1. Određivanje svrhe i opsega analize (eng. *"Goal and scope definition"*)

Prvi korak u svakoj LCA je definiranje njene svrhe. Potrebno je ukazati na osnovnu namjenu provedbe analize, za što će se dobiveni rezultati koristiti i koje se odluke mogu donijeti na temelju provedene analize (Finnveden i sur., 2009). Svaka LCA analiza može biti deskriptivna,

odnosno napravljena kao pregled trenutnog stanja ili orijentirana ka promjenama u svrhu poboljšanja. Definiranje opsega analize je slijedeći bitan korak kojim se mora obuhvatiti sve ono što je potrebno kako bi se postigla svrha same analize. Sastoji se određivanja referentnog parametra, odnosno funkcionalne jedinice kojom se žele uskladiti ulazni i izlazni podaci te osigurati mogućnost usporedbe rezultata analize (Rebitzer i sur., 2004). Opseg analize treba sadržavati i definiranu granicu sustava koja ukazuje na sve procese koji će biti obuhvaćeni analizom (Singh i sur., 2010; Finnveden i sur., 2009). To uključuje dobavu sirovina, ulaze i izlaze unutar proizvodnog procesa, distribuciju i transport, proizvodnju i uporabu energenata (električna energija, voda, gorivo..), iskorištavanje i odlaganje otpada (reciklacija, proizvodnja električne energije i slično) (Rebitzer i sur., 2004). Faze životnog ciklusa proizvoda s pripadajućim ulaznim i izlaznim tokovima su prikazane na slici 2.



**Slika 2.** Životni ciklus proizvoda s ulaznim i izlaznim tokovima (prema Anonimus 1, 2018)

### 2.1.2. Faza popisivanja i analize podataka (eng. *"Life cycle inventory analysis"* – LCI)

Cilj ove faze jest prikupiti što više relevantnih podataka unutar prethodno definirane granice sustava, popisati izmjenu tvari i energije s okolišem unutar proizvodnog procesa te transparentno prezentirati podatke (Rebitzer i sur., 2004). Rezultat i kvaliteta LCA analize se temelje upravo na količini i ispravnosti prikupljenih podataka. Izvori podataka mogu biti elektronske baze podataka koje su većinom sastavni dio računalnih programa za LCA analizu, različiti podaci iz literature (znanstveni radovi, časopisi, postojeći LCA izvještaji i slično) te izmjereni i/ili izračunati podaci.

### **2.1.3. Određivanje utjecaja na okoliš (eng. "Life cycle impact assessment" – LCIA)**

Na temelju dobivenih podataka iz prethodne faze, u ovoj fazi se pristupa procjeni ekološkog utjecaja proizvoda prema odabranoj vrsti metodologije. Serija normi ISO 14040 ne propisuje konkretnu metodu procjene u ovoj fazi te time ostavlja mogućnost odabira između velikog broja različitih pristupa u LCA analizi. Svaka vrsta metodologije u ovoj fazi ima svoje vlastite poteškoće, granične uvjete i opseg analize (Gwehenberger i Narodslawsky, 2007). Većina LCA analiza u ovom koraku identificira relevantne kategorije utjecaja na okoliš kao što su globalno zatopljenje, zakiseljavanje tla i slično. Dobiveni se rezultati zatim pripisuju identificiranim kategorijama uz odgovarajuću interpretaciju unutar kategorije (Singh i sur., 2010). Nadalje, uglavnom svi proizvodni procesi rezultiraju većim brojem proizvoda i iz tog razloga bi se ukupni ekološki utjecaj trebao raspodijeliti između dobivenih proizvoda. Jedan od mogućih pristupa u ovoj fazi LCA analize je i određivanje tzv. Indeksa održivog razvoja (eng. "Sustainable Process Index" – SPI) koji integrira različite utjecaje na okoliš u jednu vrijednost te time omogućuje jednostavnu usporedbu dobivenih rezultata za različite tehnologije proizvodnje (Gwehenberger i Narodslawsky, 2007; Krotscheck i sur., 2000).

### **2.1.4. Faza interpretacije (eng. "Life cycle interpretation")**

Faza interpretacije je posljednja faza LCA analize, gdje se dobiveni rezultati iz prethodnih faza zajednički razmatraju i analiziraju (Roy i sur., 2009). Potrebno je doći do kvalitetnih zaključaka te objasniti i donijeti adekvatne preporuke na temelju provedene analize. Prvi korak je identifikacija potencijalnih problema u provedenoj analizi (odabir funkcionalne jedinice, granice sustava, metodologije za određivanje utjecaja, odabir odgovarajućih podataka...). Za navedeno je potrebno procijeniti koliki utjecaj ima na ukupni rezultat LCA analize te da li omogućuje cjelovitost i dosljednost u analizi. U zadnjem koraku se formira zaključak koji se temelji na rezultatima prethodne procjene. Kod LCA analiza u kojima se uspoređuju različiti proizvodni procesi, potrebno je uzeti u obzir različitu kvalitetu podataka, kao i njihovu količinu i utjecaj na konačni rezultat (Hauschild i sur., 2018).

### **2.1.5. Alati za izradu LCA analize**

Alati koji se koriste za izradu LCA analize su uglavnom računalni programi, a svrha im je što brža i jednostavnija provedba analize. Većina računalnih programa kao sastavni dio sadrži baze podataka koje pružaju informacije o različitim proizvodima i proizvodnim procesima koji su

potrebni u svakoj LCA analizi, a najviše su to podaci o sirovinama, proizvodnji električne energije, transportni procesi i slično. Vodeći računalni programi kao što su SimaPro i GaBi uključuju velik broj baza podataka iz različitih izvora te procjenjuju utjecaj na okoliš unutar nekoliko kategorija. Nadalje, računalni program SPIonExcel koja se bazira na SPI metodi omogućuje laganu usporedbu različitih industrijskih procesa te se često koristi za identifikaciju koraka u procesima s velikim ekološkim utjecajem (Gwehenberger i Narodslawsky, 2007; Sandholzer, 2006).

### **2.1.5.1. Indeks održivosti procesa SPI (eng. *"Sustainable Process Index"*)**

Indeks održivosti procesa je jedan od načina za kvalitativno i kvantitativno izražavanje utjecaja na okoliš određenog proizvoda (primjerice etanola) ili samog procesa proizvodnje. Glavni fokus Indeksa održivosti procesa (SPI) je na samu održivost procesa s ekološkog i ekonomskog stajališta te na tehnološka rješenja u svrhu poboljšanja održivosti procesa (Sandholzer, 2006; Gwehenberger i Narodslawsky, 2007). Energija koja se troši unutar neke granice sustava mora se obnoviti nekim vanjskim izvorom, a bilanca energije mora biti održiva. U izračunu SPI pretpostavlja se da je taj vanjski izvor energije solarna radijacija (sunčeva svijetlost). Dostupnost energije sunca ovisi o količini koja se može apsorbirati tj. o dostupnoj površini ( $m^2$ ). Stoga sve djelatnosti ovise o iskorištavanju dostupne površine te o limitaciji dostupne energije potrebne za razmjenu masenih i energetskih tokova (Sandholzer, 2006). Indeks održivosti procesa (SPI) predstavlja izračunatu prirodnu površinu potrebnu da se obnovi utrošena masa i energija potrebna za određeni proces te da se stvori određena masa ili energija održivim procesima. Veća potrebna površina za neki proces ili produkt predstavlja veći utjecaj na okoliš, odnosno manju održivost procesa. Ukupna površina ( $A_{tot}$ ) koja se izračunava, je suma različitih utjecaja (izraženih preko parcijalnih ekvivalentnih površina) određenog proizvoda ili/i procesa:

$$A_{tot} = A_R + A_E + A_I + A_S + A_P \quad [m^2] \quad [2.1]$$

$A_{to}$  – ukupna površina;  $A_R$  - ekvivalentna površina koja predstavlja (dostupnost) sirovine za određeni proces;  $A_E$  – ekvivalentna površina potrebna za dobavu energije za određeni proces;  $A_I$  - ekvivalentna površina potrebna za instalaciju određenog procesa (npr. Površina potrebna za izgradnju postrojenja za proizvodnju);  $A_S$  – ekvivalentna površina koja predstavlja ljudske resurse i cijenu samog rada;  $A_P$  – ekvivalentna površina za distribuciju, trošak prijevoza i emisije u zrak, vodu i zemlju.

Specifična površina  $a_{tot}$  predstavlja odnos ukupne površine ( $A_{tot}$ ) i broja operacija ili procesa u određenom vremenskom razdoblju (primjerice u jednoj godini) za proizvodnju određenog produkta ( $N_p$ ).

$$a_{tot} = \frac{A_{tot}}{N_p} \left[ \frac{m^2}{N_p \cdot vrijeme} \right] \quad [2.2]$$

Dok je SPI definiran kao:

$$SPI = \frac{a_{tot}}{a_{in}} \quad [2.3]$$

odnosno, kao odnos specifične površine te površine potrebne po stanovniku određene regije/zemlje ( $a_{in}$ ). Što je niži izračunati SPI za određeni proces ili proizvod, to je manji utjecaj na okoliš. Unutar samog izračuna mogu se odrediti i parcijalne specifične površine i utjecaji za među proizvode i procese te na taj način odrediti koji dio procesa ili sirovine najviše utječe na ekološki otisak glavnog proizvoda unutar određenog procesa (Sandholzer, 2006).

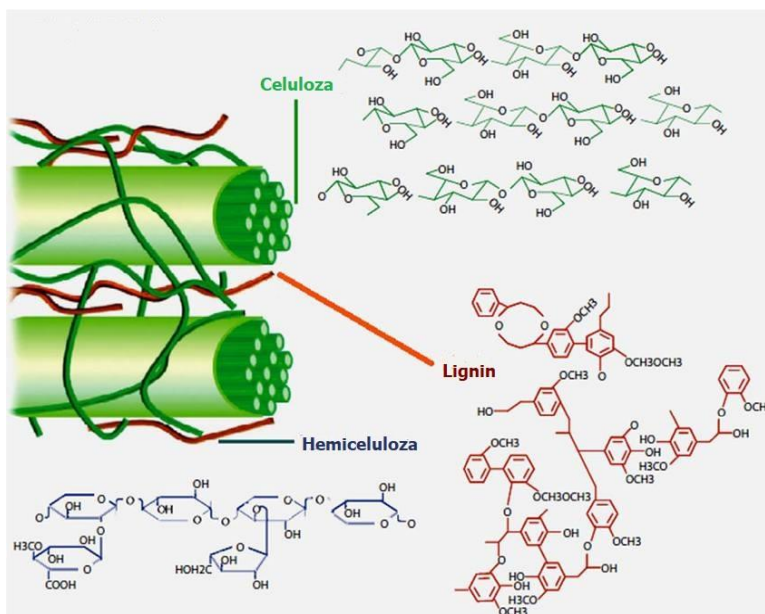
## 2.2. Lignocelulozne sirovine

Lignocelulozne sirovine predstavljaju najzastupljeniji oblik biomase i time najveći obnovljiv izvor organskog materijala u svijetu (slika 3). U njih ubrajamo poljoprivredne ostatke (stabiljka, oklasak i kumušina kukuruza, trava, bagasa šećerne trske), ostatke drvoprerađivačke industrije (piljevina i strugotine, ostaci papirne industrije), ostatke prehrambene industrije, energetske usjeve te komunalni otpadni papir (Ivančić-Šantek i sur., 2016). S obzirom da se radi o otpadnoj i jeftinoj sirovini, postoji veliki potencijal za njenu primjenu u raznim proizvodnim procesima, i to u proizvodnji goriva, raznih kemikalija i biorazgradivih materijala (Jørgensen i sur., 2007). Međutim, zbog svoje strukture i svojih fizikalno-kemijskih svojstava, zahtijevaju složenu i skupu tehnologiju obrade. Iz tog razloga, lignoceluloza se kao sirovina danas koristi rijetko, iako predstavlja lako dostupan, jeftin i održiv izvor obnovljive energije.



**Slika 3.** Lignocelulozne sirovine

U osnovni sastav lignoceluloznih sirovina se ubrajaju tri polimera: celuloza, hemiceluloza i lignin (slika 4). Osim navedenog, sadrže i manje količine pektina, proteina, ekstraktivnih tvari i pepela (Jørgensen i sur., 2007). Udio pojedine komponente se razlikuje ovisno o vrsti lignocelulozne sirovine. Većinom najzastupljeniji polisaharid je celuloza i sastoji se od ponavljajućih jedinica disaharida celobioze (dvije molekule D-glukoze povezane  $\beta$ -1,4-glikozidnom vezom) (Kumar i sur., 2009). Zbog velikog broja vodikovih mostova koje tvore hidroksilne skupine, celuloza pretežito ima kristaličnu strukturu. Hemiceluloza se sastoji od linearnih i razgranatih polisaharida sastavljenih od pentoza (ksiloza i arabinoza), heksoza (manoza, glukoza, galaktoza) i šećernih kiselina (glukuronska, galakturonska i metilgalakturonska). Osim šećera, u strukturi sadrži i manji udio acetilnih grupa (Pandey i sur., 2011). S obzirom na svoju razgranatost, hemiceluloza ima amorfnu strukturu što ju čini podložnijom djelovanju kiselina, lužina te enzima. Lignin je makromolekulski heteropolimer građen od različitih fenilpropanskih jedinica (kumaril alkohol, koniferil alkohol i sinapil alkohol) (Kumar i sur., 2009). Kako je i sama funkcija lignina da održava nepropusnost i pruža strukturnu potporu biljnom tkivu, predstavlja i najveću prepreku pri razgradnji polisaharida i dobivanju fermentabilnih šećera u proizvodnji biogoriva.



**Slika 4.** Struktura lignoceluloze (prema Alonso i sur., 2012)

Svaka se lignocelulozna frakcija može izdvojiti iz osnovne strukture različitim kemijskim, toplinskim i mikrobiološkim procesima te izolirati za odvojenu upotrebu, odnosno proizvodnju goriva i raznih kemijskih proizvoda (Alonso i sur., 2012). Osim za proizvodnju biogoriva druge

generacije kao što su bioetanol i biodizel, lignocelulozne sirovine mogu dati značajan doprinos i u proizvodnji biopolimera i različitih biokemikalija koje mogu biti ili konačan proizvod ili nusprodukt nekog tehnološkog procesa. Više od 75% organskih kemikalija se proizvodi iz nekoliko osnovnih spojeva kao što su etilen, propilen, benzen, toluen i ksilen. Trenutno se dobivaju iz fosilnih izvora, a kao odgovarajuća alternativa nude se upravo lignocelulozne sirovine (Howard i sur., 2003).

### **2.2.1. Predobrada lignoceluloznih sirovina**

Predobrada je nužan i najzahtjevniji korak u iskorištavanju lignoceluloznih sirovina kojim se želi osigurati učinkovita enzimska hidroliza, smanjenje energetske troškova, izbjeci nastajanje inhibitornih nusproizvoda, odnosno degradacija ili gubitak ugljikohidrata te postići efikasna i brza fermentacija oslobođenih šećera (Kumar i sur., 2009; Rezić i sur., 2016). Cilj je ukloniti lignin, djelomično ili potpuno hidrolizirati hemicelulozu te smanjiti kristalnost celuloze (Mosier i sur., 2005). Prema Kumaru i sur. (2009) metode predobrade se mogu podijeliti u slijedeće kategorije: fizikalne (mehaničko usitnjavanje i mljevenje, piroliza, gama-zračenje), fizikalno-kemijske (predobrada parom/autohidroliza, hidrotermoliza i mokra oksidacija), kemijske (alkalna, kiselinska hidroliza, ozonoliza, oksidirajuća sredstva, organska otapala), biološke (enzimi, mikroorganizmi), električne te različite kombinacije svih navedenih metoda (Tablica 1). Najveći utjecaj na izbor metode imaju struktura sirovine te potencijalni inhibitorni nusproizvodi koji nastaju postupkom predobrade. Visoke temperature i niske pH vrijednosti tijekom predobrade doprinose nastajanju različitih vrsta nepoželjnih nusproizvoda koji mogu inhibitorno djelovati na aktivnost enzima i rast radnog mikroorganizma. S obzirom na kemijski sastav, inhibitori se mogu podijeliti na alifatske kiseline (octena, mravlja i levulinska kiselina), furanske aldehide (furfural i 5-hidroksimetilfurfural-HMF), fenolne spojeve i anorganske ione (Rezić i sur., 2016). Degradacijom šećera nastaju furanski aldehidi (furfural dehidracijom pentoze, HMF dehidracijom heksoza). Fenolni spojevi se dobivaju razgradnjom lignina, octena kiselina deaciliranjem hemiceluloze, a mravlja i levulinska kiselina daljnjom degradacijom hidroksimetilfurfurala (Jönsson i sur., 2013).



**Tablica 1.** Pregled različitih metoda predobrade

| <i>Metoda predobrade</i>               | <i>Osnovne karakteristike (prema Kumar i sur., 2009)</i>   | <i>Sirovina/uvjeti/kemikalije</i>                                    | <i>Reference</i>         |
|--|--|--|--------------------------|
| <b>Fizikalne metode</b>                |  |  |                          |
| Mehaničko usitnjavanje                 | Povećanje dostupne površine, smanjenje kristaličnosti celuloze, no velika potrošnja energije, slabo uklanjanje lignina   |  |                          |
| <b>Kemijske metode</b>                 |  |  |                          |
| Kiselinska predobrada                  | Izdvajanje hemiceluloze, manja promjena strukture lignina, no nastajanje inhibitora, potrebna neutralizacija, korozivnost  | Kukuruzovina 10wt%, 160°C, 5min 0.75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Avci i sur., 2013.       |
| Alkalna predobrada                     | Izdvajanje lignina, hemiceluloze, povećanje dostupne površine, smanjena kristaličnost celuloze, potrebne niže temperature i tlakovi, ali dugotrajna predobrada, ugrađivanje soli, visoka cijena kemikalija | Kukuruzovina, 55°C<br>0.08g CaO/g s.tv                               | Eggeman i Elander, 2005  |
| Organosolv proces                      | Hidroliza hemiceluloze i lignina, no potrebno uklanjanje i reciklacija otapala, visoka cijena  | Pšenična slama 10wt%, 107°C, 1h 78% (w/w) mravlja kiselina           | Chen i sur., 2015        |
| <b>Fizikalno-kemijske metode</b>       |  |  |                          |
| Eksplozija parom                       | Izdvajanje hemiceluloze, promjena strukture lignina, mali troškovi, manja upotreba kemikalija i energije, ali nastajanje inhibitora i slabo odvajanje lignina  | Divlji proso 10wt%, 140°C, 10 min 0.05g SO <sub>2</sub> /g s.tv.     | Wyman i sur., 2011       |
| Tretman vrućom vodom (Hidrotermoliza)  | Izdvajanje hemiceluloze, manja depolimerizacija i otapanje lignina, nema kemikalija, niska potrošnja energije, ali nastajanje inhibitora, veliki utrošak vode, mali prinosi                                | Divlji proso 15wt%, 200°C, 10 min                                    | Wyman i sur., 2011       |
| Eksplozija vlakana s amonijakom (AFEX) | Izdvajanje lignina, manje izdvajanje hemiceluloze, dekristalizacija celuloze, manje inhibitora, ali visoka cijena, potrebna reciklacija amonijaka  | Divlji proso, 140°C, 30 min<br>1.5:1.0 NH <sub>3</sub>               | Wyman i sur., 2011       |
| Eksplozija s CO <sub>2</sub>           | Povećanje dostupne površine, nema nastajanja inhibitora, no bez veće modifikacije lignina i hemiceluloze   | Kukuruzovina, 150°C, 1h, 241 bar                                     | Narayanawmy i sur., 2011 |
| <b>Biološke metode</b>                 |  |  |                          |
| Enzimi i mikroorganizmi                | Degradacija lignina i hemiceluloze, mali utrošak energije, no dugotrajan proces, manji prinosi   | Kukuruzovina, 28°C, 20 dana<br><i>Irpex lacteus</i> CD2              | Xu i sur., 2010          |

## 2.3. Biogoriva

Biogoriva su tekuća, kruta ili plinovita goriva koja se dobivaju preradom biomase (Nigam i Singh, 2011). Biomasa kao tvar biološkog, odnosno organskog podrijetla, predstavlja jedan od najvažnijih obnovljivih izvora energije. Osim što je većinom lagano dostupna i jeftina, najveća prednost biomase u odnosu na fosilna goriva je njena uloga u smanjenju emisije stakleničkih plinova (Pathak i sur., 2013; Lynd, 1996). Dostupna biomasa se može svrstati u primarne izvore, dobivena neposredno iz biljaka kao što su na primjer šećerna trska ili krumpir te u sekundarne izvore gdje se biomasa dobiva iz ostataka proizvodnih procesa. To uključuje industrijski, komunalni, životinjski i poljoprivredni otpad kao što su lignocelulozne sirovine, organska frakcija komunalnog otpada, mulj iz obrade otpadnih voda i slično (Fischer i Schrattenholzer, 2001). Biogoriva se općenito dijele na primarna i sekundarna biogoriva. Primarna biogoriva kao što su drvo, drveni ugljen ili peleti te prirodni plinovi se koriste u neobrađenom obliku, najčešće za grijanje, kuhanje ili proizvodnju električne energije. Za razliku od primarnih, sekundarna biogoriva se koriste nakon prerade biomase i ovisno o korištenoj vrsti biomase i tehnologiji proizvodnje se dijele na prvu, drugu i treću generaciju biogoriva (Nigam i Singh, 2011). Kako bi se proizvodnjom i korištenjem biogoriva osigurao pozitivan utjecaj na okoliš i zaštitila biološka raznolikost, EU je definirala skup kriterija održivosti. Prema direktivi 2009/28/EZ Europskog ureda za obnovljive izvore energije, kako bi se smatrala održivima, biogoriva moraju postići uštedu stakleničkih plinova od najmanje 50% u odnosu na fosilna goriva. Za 2018. godinu predložena je ušteda od 60% i trenutno vrijedi samo za nove proizvodne pogone (Anonimus 2, 2009). Sve emisije životnog ciklusa se moraju uzeti u obzir prilikom određivanja uštede stakleničkih plinova, a to uključuje emisije tijekom uzgoja, prerade i transporta. Prema Europskoj komisiji, standardizirana analiza životnog ciklusa – *Life cycle analysis* se smatra najboljim okvirom za provođenje kvalitetne i odgovarajuće procjene potencijalnog utjecaja na okoliš.

### 2.3.1. Biogoriva prve generacije

Biogoriva prve generacije se uglavnom proizvode iz poljoprivrednih usjeva kao što su kukuruz, pšenica, šećerna repa i slično. Radi se o sirovinama koje su bogate lako dostupnim šećerom i škrobom, gdje je proizvodnja biogoriva relativno jednostavna i jeftina. Oko 70% globalne proizvodnje biogoriva se odvija u SAD-u i Brazilu, a temelji se na proizvodnji biogoriva prve generacije, ponajviše bioetanola na bazi kukuruza i šećerne trske. Europska Unija svoju proizvodnju fokusira na biodizel dobiven iz soje i uljane repice (Huenteler i Lee, 2015). Međutim,

korištenje prehrambenih poljoprivrednih kultura u svrhu proizvodnje goriva povlači i negativne posljedice. Sve veća potražnja i proširenje proizvodnje biogoriva stvara i veću potražnju za sirovinom i poljoprivrednim zemljištem. Često se kao najveći problemi biogoriva prve generacije navodi utjecaj na cijenu određenih prehrambenih proizvoda kao i potencijalno negativni učinak na biološku raznolikost (Pimentel i Patzek, 2005; Naik i sur., 2010). Iz tog razloga, budućnost proizvodnje biogoriva se preusmjerava na biogoriva druge i treće generacije.

### **2.3.2. Biogoriva druge generacije**

Druga generacija biogoriva, gdje se kao sirovina koristi lignocelulozna biomasa, predstavlja obećavajuću alternativu prvoj generaciji biogoriva. S obzirom da se radi o otpadnim materijalima, kao glavna prednost se, osim cijene i lagane dostupnosti, često navodi i nekonkurentnost između proizvodnje prehrambenih proizvoda i proizvodnje biogoriva druge generacije (Nigham i Singh, 2011; Rezić i sur., 2016). Međutim, u odnosu na šećerne i škrobne sirovine, proizvodnja iz lignoceluloznog materijala zahtjeva složeniji proces proizvodnje, sofisticiraniju opremu te veća kapitalna ulaganja (Rezić i sur., 2016). Da bi se ostvario sav potencijal lignocelulozne biomase kao sirovine za biogoriva, potrebno je provesti kvalitetna istaživanja, analize cijelog životnog ciklusa proizvodnje kao i razvijati nove tehnologije pretvorbe. Europska Unija trenutno financira projekt SUNLIQIUD<sup>®</sup> koji planira izgradnju komercijalnog pogona za proizvodnju bioetanola u kojem će se, kao prvom takve vrste, koristiti upravo lignocelulozni materijal kao glavna sirovina. Planira se godišnja proizvodnja od 50.000 tona bioetanola i obećava smanjenje emisije CO<sub>2</sub> za 95% u odnosu na fosilna goriva (Anonimus 3, 2018).

### **2.3.3. Biogoriva treće generacije**

Proizvodnja biogoriva treće generacije se temelji na korištenju biomase različitih mikroorganizama i mikroalgi (Nigham i Singh, 2011). Ovisno o vrsti, mikroalge mogu rasti na slatkim, slanim pa i otpadnim vodama. Jednako kao i sirovine za drugu generaciju biogoriva, ne utječu na cijenu prehrambenih proizvoda te s obzirom da se radi o fotosintetskim organizmima, smatraju se CO<sub>2</sub> neutralnima. Iako postoji veliki potencijal u korištenju mikroalgi za proizvodnju biodizela i ostalih biogoriva na bazi lipida, trenutni nedostaci predstavljaju veliki problem za održivu proizvodnju biogoriva treće generacije. Osim visokih troškova uzgoja i ekstrakcije proizvoda, navodi se i neprikladnost mnogih vrsta mikroalgi za industrijsku proizvodnju te manja

stabilnost biogoriva proizvedenih iz algi u odnosu na ostala biogoriva iz drugih izvora (Li-Beisson i Peltier, 2013; Alam i sur., 2015).

#### **2.3.4. Bioetanol**

Bioetanol se može koristiti kao pogonsko gorivo pomiješan s benzinom u različitim koncentracijama ili u čistom obliku, a dobiva se fermentacijom šećera iz biomase (Ivančić-Šantek i sur., 2016). Iako jedna litra bioetanola sadrži samo oko 66% energije jedne litre benzina, zbog svojih pozitivnih karakteristika, etanol u smjesi s benzinom daje gorivo poboljšane ukupne kvalitete (Nigam i Singh, 2011; Lynd, 1996). U usporedbi s benzinom, etanol ima veći oktanski broj i višu temperaturu isparavanja. Molekula etanola sadrži i kisik čime se omogućava potpunije sagorijevanje ugljikovodika, odnosno smanjenje emisije stakleničkih plinova, neizgorenih ugljikovodika i kancerogena (Nigam i Singh, 2011; Ivančić-Šantek i sur., 2016). Udio etanola u smjesi s benzinom može biti u rasponu od 5 do 85% (goriva E5-E85), a upotrebljava se bezvodni etanol čistoće 99,5 do 99,8% (Ivančić-Šantek i sur., 2016). Smjese s manjim udjelom etanola ( $\leq 20\%$ ) mogu se koristiti u vozilima s nemodificiranim motorima, dok su za goriva s većim postotkom etanola razvijeni motori prilagođeni za koncentracije i do 85% ("flexi-fuel" vozila) (Lynd, 1996). Bioetanol se može upotrebljavati i za proizvodnju etil-terc-butil-etera (ETBE), oksigenantnog aditiva koji može poslužiti kao zamjena za toksični metil-terc-butil-eter (MTBE) (Ivančić-Šantek i sur., 2016).

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Računalni program SPionExcel 2.0

Programski paket SPionExcel izračunava ekološki otisak procesa, proizvoda ili usluge putem unosa koji karakteriziraju proces. Unos koji kategorizira proces, proizvod ili uslugu je takozvani eko inventar. Eko inventar sadrži masene i energetske bilance u smislu ulaznih i izlaznih tokova. Ulazni parametri se dijele na utjecaje (impact) i na intermedijere (Sandholzer, 2006). Intermedijeri su međuproizvodi ili među procesi, definirani masenim i energetskim tokovima između glavnih procesa ili/i proizvoda. Stvaranje i potrošnja električne energije, transport proizvoda, stvaranje, prerada i iskorištavanje otpada te iskorištavanje određenog proizvoda također spada i intermedijere procesa.

Računalni program SPionExcel 2.0, korišten je za izračun „SPI“ odnosno Indexa održivosti razvoja za određeni proces. Program je izrađen kao aktivna i interaktivna tablica u Microsoft Excel programu (Sandholzer, 2006). Program se sastoji od dva dijela: interaktivne Excel tablice za unos podataka, izračun bilanci, analizu podataka i prikaz rezultata te Microsoft Access baze podataka gdje su spremljeni svi podaci potrebni za izračun energetskih i masenih bilanci.

Interaktivne Microsoft Excel radne mape su podijeljene u tzv. „Impact sheet“ – radne mape za unos svih vrsta podataka za uspostavu bilanci koji „djeluju“ na proces (tj, imaju tzv impact / utjecaj na proces);

| ID | RR            | Type            | Impact   | Unit             | Comments  | Data Source                 | Yr           |
|----|---------------|-----------------|----------|------------------|---|-----------------------------|--------------|
| 1  |               | area            | Area     | m <sup>2</sup> a |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 1 000        |
| 2  |               | area            | Area IR  | m <sup>2</sup> a |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 1 000        |
| 3  |               | area            | Area IRV | m <sup>2</sup> a |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 1 000        |
| 4  |               | area            | Area IRV | m <sup>2</sup> a |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 1 000        |
| 5  |               | area            | Area IRV | m <sup>2</sup> a |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 1 000        |
| 6  | non renewable | Bauxite         |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 40 000       |
| 7  | non renewable | Bauxite         |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 2 000        |
| 8  | non renewable | Bauxite         |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 4 000        |
| 9  | non renewable | Lead            |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 85 000       |
| 10 | non renewable | Chromite        |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 10 000       |
| 11 | non renewable | Iron            |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 3 000        |
| 12 | non renewable | Uranium         |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 0 000        |
| 13 | non renewable | Copper          |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 0 000        |
| 14 | non renewable | Cobalt          |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 2 362 000    |
| 15 | non renewable | Copper          |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 250 000      |
| 16 | non renewable | Manganese       |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 0 000        |
| 17 | non renewable | Molybdenum      |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 302 000      |
| 18 | non renewable | Nickel          |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 1 000        |
| 19 | non renewable | Palladium       |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 141 016 000  |
| 20 | non renewable | Platinum        |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 161 306 000  |
| 21 | non renewable | Rhenium         |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 17 075 000   |
| 22 | non renewable | Rhodium         |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 3 077 74 000 |
| 23 | non renewable | Sand            |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 0 000        |
| 24 | non renewable | Silver          |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 2 778 000    |
| 25 | non renewable | Rock salt       |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 2 163 000    |
| 26 | non renewable | Clay            |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 0 000        |
| 27 | renewable     | Process Water   |          | m <sup>3</sup>   | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 2 778        |
| 28 | non renewable | Zinc            |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method, process to Thesis Krottscheck C., 1996 |                             | 168 000      |
| 29 | non renewable | Tin             |          | kg               | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 162 000      |
| 30 | non renewable | Associated gas  |          | MWh              | Yield calculated via retrospagatic method   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 450 000      |
| 31 | fuel C        | Pro gas         |          | kg               |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 500 000      |
| 32 | fuel C        | Lignite         |          | kg               |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 500 000      |
| 33 | fuel C        | Hard coal       |          | kg               |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 500 000      |
| 34 | fuel C        | Raw natural gas |          | MWh              |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 450 000      |
| 35 | fuel C        | Crude oil       |          | t                |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 500 000 000  |
| 36 | renewable     | Wind            |          | kg               |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 1 000 000    |
| 37 | renewable     | Storage water   |          | m <sup>3</sup> a |   | Thesis Krottscheck C., 1996 | 0 000        |

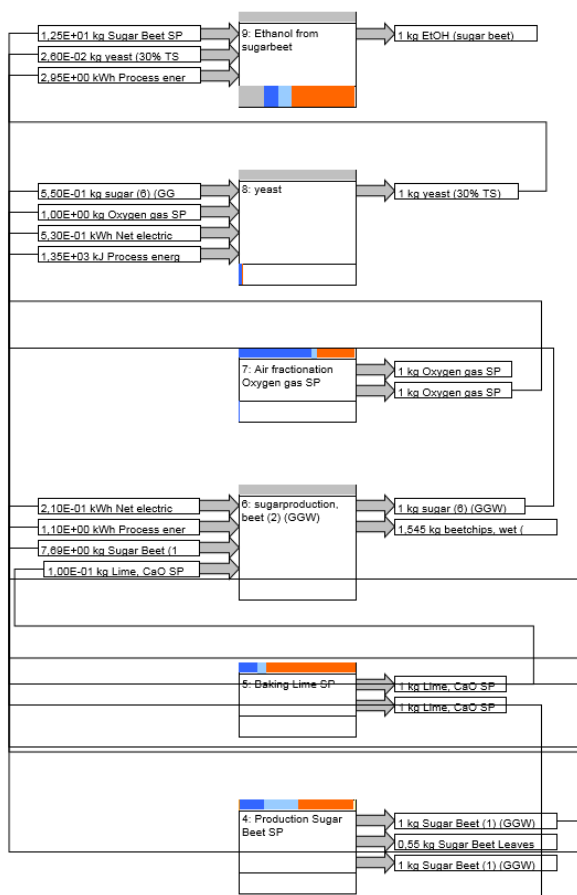
**Slika 5.** „Impact sheet“ - radne mape programa programa SPionExcel 2.0 (Sandholzer, 2006)

„Data sheet“ - radne mape za unos svih podataka i informacija o procesu (ulazne sirovine, međuproizvodi, produkti, nusprodukti, količina otpada, potrošnja energije...)

| ID | Type  | Intermediates / Impact | Unit                        | Inventory | Y <sub>proc</sub> [m <sup>3</sup> .a/q] | Q <sub>proc</sub> [m <sup>3</sup> .a/unit] | Q <sub>proc</sub> [m <sup>3</sup> .a/unit] | Value  | defined | SPI     |
|----|-------|------------------------|-----------------------------|-----------|---|--|--|--------|---------|---------|
| 22 | 20015 | N 24                   | Sodium chloride DP          | kg        | 1.454                                   | 44.717                                     | 65.030                                     | 35.67% |         | 0.000   |
| 23 | 354   | renewable              | Process Water               | kg        | 7.000                                   | 0.003                                      | 0.019                                      | 0.01%  |         | 0.000   |
| 24 | 10011 | N 42                   | Net electricity EU25 SP     | kWh       | 0.000                                   | 552.950                                    | 0.002                                      | 0.00%  |         | 0.019   |
| 25 | 220   | water                  | Hg                          | kg        | 0.000                                   | 2777770.000                                | 3.264                                      | 1.79%  |         | 113.811 |
| 26 | 75    | air                    | Dichloro monofluoro methane | kg        | 0.000                                   | 10889965.000                               | 113.811                                    | 62.42% |         | 3.264   |
| 27 | 10083 | N 90                   | Waste in disposal SP        | kg        | 0.023                                   | 7.128                                      | 0.166                                      | 0.09%  |         | 0.000   |
| 32 |       |                        |                             |           |   |  |  |        |         | 65.190  |

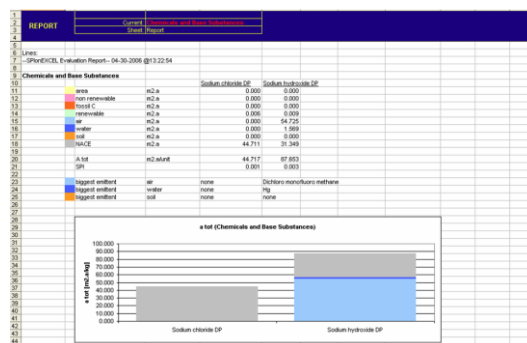
Slika 6. „Data sheet“ - radne mape programa SPiOnExcel 2.0 (Sandholzer, 2006)

„Process sheet“ – radna mapa za prikaz i analizu procesne sheme procesa



Slika 7. „Process sheet“ - radne mape programa SPiOnExcel 2.0 (Sandholzer, 2006)

„Result sheet“ – radna mapa za prikaz rezultata određivanja indeksa održivosti.



**Slika 8.** „Results sheet“ - radne mape programa SPionExcel 2.0 (Sandholzer, 2006)

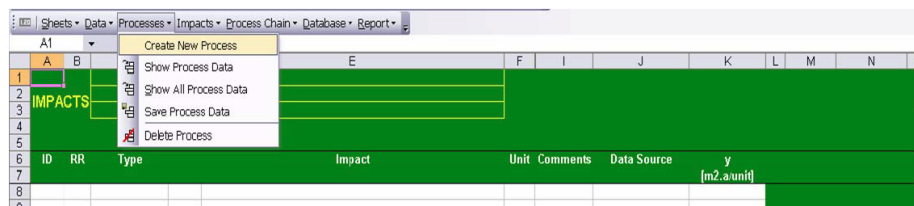
### 3.2. Analiza životnog ciklusa (LCA)

Analiza životnog ciklusa (eng. *"Life Cycle Analysis"* - LCA) sastoji se od:

- Određivanja svrhe i opsega analize (definicija granice analize, dobava sirovina, ulazi i izlazi unutar proizvodnog procesa, distribucija i transport, proizvodnja i uporaba energenata, iskorištavanje i odlaganje otpada)
- Faza prikupljanja i analize podataka (elektronske baze podataka, različiti podaci iz literature, dostupni podaci iz istraživanja)
- Određivanje utjecaja na okoliš - Indeks održive proizvodnje (eng. *"Sustainable Process Index"* – SPI)
- Faza interpretacije rezultata i zaključci

### 3.3. Izračun Indeksa održivosti razvoja (SPI) pomoću programa SPionExcel 2.0

Program SPionExcel se pokreće kao sustav makro naredbi unutar programa Microsoft Excel. Sam izračun Indeksa održivosti procesa (SPI) te prikaz rezultata sastoji se od nekoliko koraka. Novi proces se kreira pomoću naredbe "Create new Process" i skočnog prozora (slika 9).



**Slika 9.** Kreiranje novog procesa na programu SPionExcel 2.0 (Sandholzer, 2006)

U skočnom prozoru se definira ime procesa, ime primarnog produkta (etanol), jedinica proizvoda (kg, g, L, m<sup>3</sup>...) te kategorija proizvoda tzv. NACE kategorija (fra. "Nomenclature statistique des activités économiques dans la Communauté européenne" - NACE). NACE predstavlja skup statističkih podataka i ekonomskih aktivnosti u Europskoj uniji, kategoriziranih u određene skupine (NACE Rev. 2; Statistical classification of economic activities in the European Community, Eurostat).

Nakon što se definira ime procesa, produkta te kategorija, pojavljuje se novi prozor – „data sheet“ gdje se definiraju i unose svi ulazni i izlazni parametri procesa, uključujući i potrošnju energije, intermedijere procesa, nusproizvodi te stvoreni otpad. Glavni produkt (u našem slučaju – etanol) se mora definirati kao jedna jedinica npr- kilogram produkta, te se sve (materijalne i energetske bilance) potrebno za izračun indeksa održivosti preračunavaju na određenu jedinicu produkta, u našem slučaju 1 kg etanola.

| output | Process Name                  | Unit | $a_{tot} = \sum a$<br>[m <sup>2</sup> .a/unit] | $\kappa$<br>[-] | $a_{partproc}$<br>[m <sup>2</sup> .a/unit] | Value<br>[\$/unit] | defined<br>$a_{tot}$ | SPI<br>$a_{tot}/a_{sust}$ |
|--------|-------------------------------|------|--|-----------------|--|--------------------|----------------------|---------------------------|
| 20479  | 1 N 01 Ethanol from sugarbeet | kg   | 483,668  | 1,00            | 4,837E+02                                  |                    |                      | 0,01                      |
|        |                               |      |  |                 | 0,000E+00                                  |                    |                      | 0,00                      |

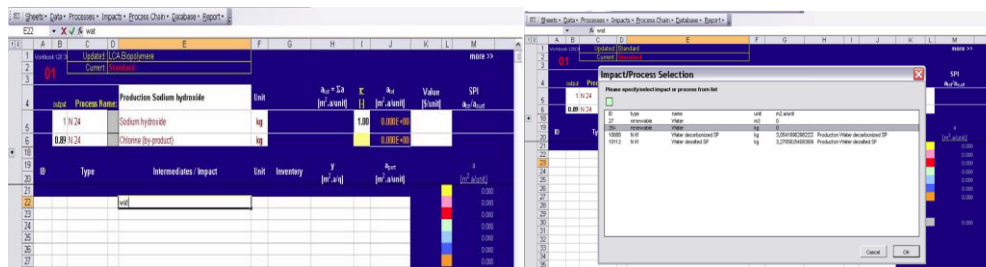
  

| ID    | Type     | Intermediates / Impact                              | Unit | Inventory | $y_{spec}$<br>[m <sup>2</sup> .a/q] | $a_{part}$<br>[m <sup>2</sup> .a/unit] | $a$<br>[m <sup>2</sup> .a/unit] |
|-------|----------|---|------|-----------|-------------------------------------|--|---------------------------------|
| 10227 | N 01     | Sugar Beet SP                                       | kg   | 12,500    | 10,977                              | 137,210                                | 28,37%                          |
| 20480 | N 01     | yeast (30% TS)                                      | kg   | 0,026     | 693,324                             | 18,026                                 | 3,73%                           |
| 722   | renewabl | Water   | kg   | 9,500     | 0,000                               | 0,000                                  | 0,00%                           |
| 10040 | N 40     | Process energy, natural gas, industrial heater >100 | kWh  | 2,950     | 70,503                              | 207,984                                | 43,00%                          |
| 2003  | N 42     | Net electricity EU25 SP                             | kWh  | 0,198     | 553,674                             | 109,627                                | 22,67%                          |
| 238   | water    | Phosphate   | g    | 10,000    | 0,000                               | 0,000                                  | 0,00%                           |
| 164   | water    | Ammonia as N  | g    | 10,000    | 0,000                               | 0,000                                  |                                 |
| 20485 | N 90     | Wastewater Treatment                                | m3   | 10,000    | 0,456                               | 4,559                                  | 0,94%                           |
| 10049 | N 60     | Transport 16t Truck SP                              | tkm  | 0,050     | 125,226                             | 6,261                                  | 1,29%                           |

**Slika 9.** „Data sheet“ - radna mapa programa SPIonExcel 2.0 sa primjerom unosa primarnog produkta (etanol – označeno elipsom) te ulaznih i izlaznih parametara procesa (označeno pravokutnikom)

Unos podataka potrebnih za izračun se izvodi jednostavnim upisivanjem željenog pojma te odabirom želejnog podatka pomoću skočnog prozora. Nakon odabira želejnog podatka, unosi se potreban „input“ tj. ulazni i izlazni materijalni i energetske tokovi potrebni za proizvodnju određene jedinice produkta (u našem slučaju za 1 kg etanola).





**Slika 10.** „Data sheet“ - radna mapa programa SPIonExcel 2.0 sa primjerom unosa intermedijera (voda/water) potrebnih za izračun indeksa održivosti (Sandholzer, 2006)

Nakon što se unesu svi potrebni podaci za proces, proces se sprema (Save proces data), te se time omogućava programu da izračuna materijalne i energetske bilance vezane uz primarni produkt i prikaže rezultate izračuna.

Rezultati se mogu prikazati kao tzv. „process chain“ (procesna shema procesa sa svim ulazima i izlazima) ili kao „report“ procesa baziran na materijalnim i energetskim bilancama proizvodnje jedne jedinice produkta- u našem slučaju 1 kg etanola.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

LCA je jedna od opće prihvaćenih metoda kojima se može procijeniti utjecaj različitih tehnoloških procesa u svim fazama proizvodnje određenog proizvoda i samog proizvoda na okoliš. Autori Cherubini i Jungmeier (2010) koristili su LCA za analizu koncepta održivosti biorafinerije u kojoj se proizvodi bioetanol, bioenergiju i kemikalije iz divljeg prosa, dok su Muñoz i sur. (2013) koristili LCA za procjenu održivosti proizvodnje bioetanola iz različitih nusproizvoda poljoprivredne industrije. Nadalje, Prasad i sur. (2016) proveli su LCA analizu različitih metoda predobrade lignoceluloze, a Niederl i Narodoslowsky (2004) iskoristili SPI metodu unutar LCA za analizu proizvodnje biodizela iz loja i biljnog ulja.

Stoga je u ovom radu izračunom SPI pomoću programskog paketa SPIonExcell provedena analiza održivosti (LCA analiza) proizvodnje bioetanola iz lignocelulozne sirovine u sklopu projekta „*Održiva proizvodnja bioetanola i biokemikalija iz otpadnih poljoprivrednih lignoceluloznih sirovina*“ (HRZZ-9158). Sirovina korištena u svrhu istraživanja proizvodnje bioetanola i različitih biokemikalija je pšenična slama, a predstavlja nusproizvod jedne od najzastupljenijih poljoprivrednih kultura u Republici Hrvatskoj.

Rezultati dobiveni u diplomskim radovima (Grubišić, 2016; Galić, 2016) poslužili su kao temelj za izradu proračuna materijalnih bilanci potrebnih za provedbu LCA analize proizvodnje bioetanola iz lignoceluloznih sirovina. Količina potrebne sirovine i dobivenih nusproizvoda izračunata je na bazi eksperimentalno dobivenih podataka (Grubišić, 2016; Galić, 2016) s pretpostavkom da će se proizvesti 1 kg etanola kao produkta (Poglavljja 4.1.1. i 4.1.2). Također, izrađene su materijalne bilance iz podataka dostupnih u literaturi (Morikawa i sur., 2014; Saha i sur., 2013) te su dobiveni rezultati uspoređeni u svrhu pronalaska optimalnog procesa za dobivanje bioetanola. Rezultati, odnosno materijalne bilance iz navedenih radova, prikazani su u poglavljima 4.2. – 4.4.

### 4.1. Proizvodnja bioetanola iz pšenične slame predobrađene u visokotlačnom reaktoru

Predtretmani lignoceluloznih sirovina te proces proizvodnje etanola iz obnovljivih izvora sirovina opisani su detaljno u diplomskim radovima Grubišić (2016) i Galić (2016). Na bazi dobivenih rezultata napravljena je LCA analiza održivosti proizvodnje etanola iz pšenične slame

kao sirovine. U tablici 2, prikazani su sumarni rezultati prinosa dobiveni u tekućoj fazi nakon predobrade pšenične slame izraženi na 100 g s.tv.

**Tablica 2.** Rezultati s najvećim prinosima dobiveni u tekućoj fazi nakon predobrade pšenične slame (izraženi na 100 g s.tv.)

| <i>Uvjeti /<br/>katalizator</i>                      | <i>Glukoza<br/>[%]</i> | <i>Ksilozna<br/>[%]</i> | <i>Furani<br/>[%]</i> | <i>Levulinska<br/>kis. [%]</i> | <i>Octena<br/>kis. [%]</i> | <i>Mravlja<br/>kis. [%]</i> | <i>LTK<br/>[%]</i> | <i>Referenca</i>  |
|--|------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------|-------------------|
| 180°C/10 min/<br>0.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4,35                   | 12,31                   | 0,28                  | <0,01                          | 1,33                       | 1,25                        | 0,22               | Grubišić,<br>2016 |
| 180°C/10 min/<br>2% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 5,47                   | 10,34                   | 0,51                  | <0,01                          | 1,31                       | 1,29                        | 0,24               | Galić,<br>2016    |

Pokazatelji uspješnosti provedene fermentacije na kojima se temeljio izračun indeksa održivosti prikazani su u tablici 3.

**Tablica 3.** Pokazatelji uspješnosti za proces alkoholne fermentacije na hidrolizatu pšenične slame u HRCB-u

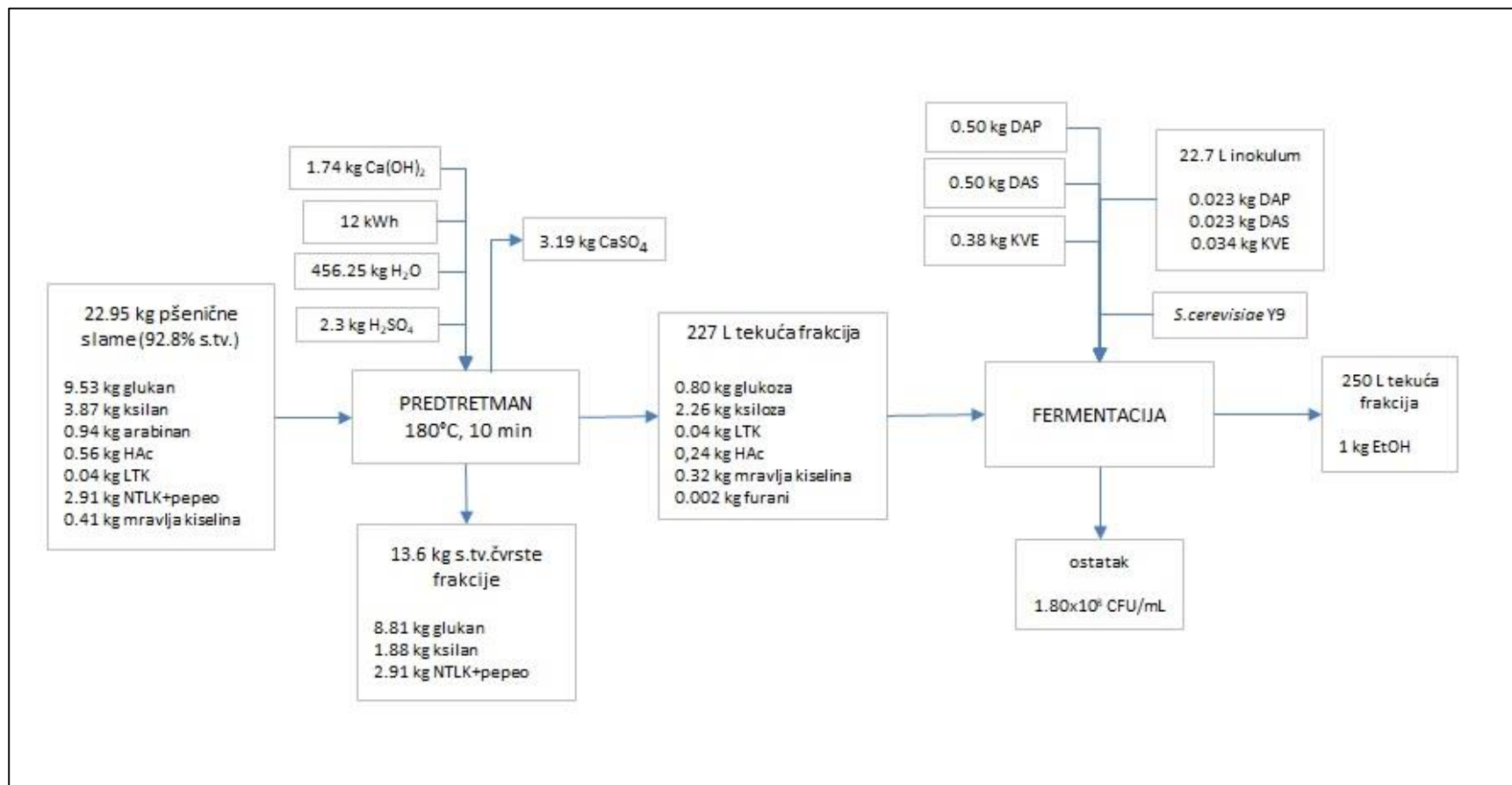
| <i>Podloga i soj kvasca</i>   | <i>Potrošnja<br/>supstrata [g]</i> | <i>Prinos<br/>produkta [g]</i> | <i>Y<sub>P/S</sub> [g/g]</i> | <i>Pr [g/Lh]</i> | <i>E [%]</i> | <i>Referenca</i> |
|---|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------|--------------|------------------|
| soj Y9/hidrolizat 0.5%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /180°C/ 10 min | 61,11                              | 19,95                          | 0,327                        | 0,143            | 64,01        | Grubišić, 2016   |
| soj Y9/hidrolizat 2.0%<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /180°C/ 10 min | 77,34                              | 24,95                          | 0,45                         | 0,22             | 88,24        | Galić, 2016      |

Također je u Rezultatima prikazana analiza masenih tokova za proizvodnju etanola iz lignoceluloznih sirovina za dva primjera iz literature (Morikawa i sur., 2014; Saha i sur., 2013), te su rezultati uspoređeni sa eksperimentalno određenim iz Grubišić (2016) i Galić (2016).

#### **4.1.1. Proizvodnja bioetanola iz hidrolizata pšenične slame predobrađenog sumpornom kiselinom**

Prema Grubišić (2016), za proizvodnju 1 kg etanola potrebno je 22.95 kg pšenične slame (92.8% suhe tvari, podrijetlo iz Hrvatskog Zagorja). Prije predtretmana, sirovina se usitnjava pomoću mlina čekićara s veličinom sita 5 mm. Usitnjavanje zelene biomase mlinom čekićarom zahtjeva energiju od 0.05 kWh po kilogramu biomase (Zhu i Zhuang, 2012), odnosno u ovom

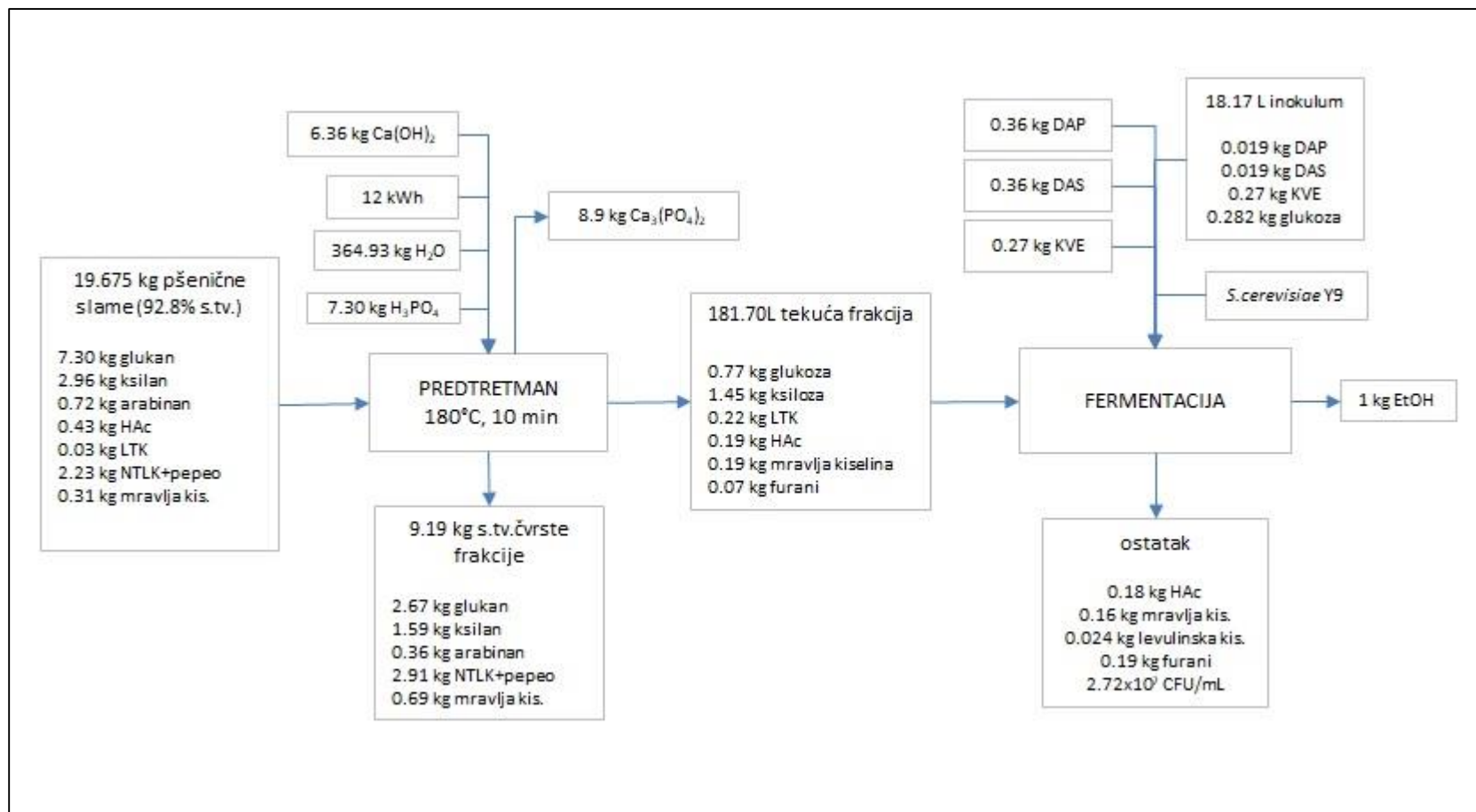
slučaju to je 1.145 kWh za 22.95 kg pšenične slame. Nakon usitnjavanja, sirovina se tretira u visokotlačnom reaktoru na 180°C, 10 minuta uz dodatak 0.5%-tne sumporne kiseline. Početni omjer omjer čvrste frakcije (pšenična slama) i tekuće frakcije (otopina sumporne kiseline) iznosi 1:20 ( $\text{kgL}^{-1}$ ), odnosno za tretman 21.3 kg suhe tvari potrebno je utrošiti 456.3 kg vode i 2.3 kg sumporne kiseline. Ukupna energija potrebna za tretiranje 22.95 kg pšenične slame na temperaturi od 180°C i punjenju reaktora na 5% čvrste tvari iznosi oko 60 kW, a izračun se temelji na ukupnoj masi, specifičnom toplinskom kapacitetu suspenzije i promjeni temperature. Nakon predtretmana, odvajaju se kruta i tekuća frakcija. Za neutralizaciju tekuće frakcije troši se 1.39 kg kalcijevog hidroksida, a dobiva 3.19 kg gipsa kao nusprodukta. Čvrsta frakcija s oko 13.6 kg suhe tvari se sprema u zamrzivač. Sadrži preko 60% glukana (8.81 kg) i oko 20% netopivog lignina (2.91 kg). Tekuća frakcija (volumen 227 L) dobivena nakon predtretmana se koristi kao hranjiva podloga za anaerobni uzgoj radnog mikroorganizma i proizvodnju 1 kg etanola. Hranjivoj podlozi potrebno je dodati ukupno 0.5 kg DAP-a i 0.5 kg DAS-a te 0.38 kg kvašćevog ekstrakta. Za pripremu ukupno 22.7 L inokuluma troši se po 0.023 kg diamonijevog fosfata i sulfata, 0.034 kg kvašćevog ekstrakta te 0.341 kg glukoze. Proizvodnja 1 kg etanola pri stupnju konverzije od  $0.327 \text{ gg}^{-1}$  i efikasnosti od 64.01% zahtjeva ukupno 3.06 kg supstrata. Pri izradi materijalne bilance pretpostavljeno je da radni mikroorganizam *S.cerevisiae* Y9 potroši svu raspoloživu količinu supstrata (0.80 kg glukoze i 2.26 kg ksiloze). Energija utrošena za proces alkoholne fermentacije u HRCB-u nije određena, a količine ostalih nusprodukata dobivenih nakon fermentacije nisu uzete u izračun. Materijalna bilanca je prikazana na slici 11.



**Slika 11.** Materijalna bilanca (prema Grubišić, 2016)

#### 4.1.2. Proizvodnja bioetanola iz hidrolizata pšenične slame predobrađenog fosforom kiselinom

Za proizvodnju 1 kg etanola prema Galić (2016), potrebno je obraditi 19.68 kg pšenične slame s 92.8% suhe tvari (podrijetlo iz Hrvatskog Zagorja). Za usitnjavanje navedene količine sirovine pomoću mlina čekičara potrebno je utrošiti 0.981 kWh energije. Nakon usitnjavanja sirovina ide u predtretman na 180°C u trajanju od 10 min, gdje je početni udio čvrste tvari u visokotlačnom reaktoru 5%. Za odabrane uvjete predtretmana i potrebnu količinu sirovine, nužno je uložiti ukupno 60 kW energije. Količina potrebne vode je 365 kg, a fosforne kiseline 7.3 kg. Za neutralizaciju tekuće frakcije utroši se ukupno 6.36 kg kalcijevog hidroksida, a dobije 8.9 kg kalcijevog fosfata. Ukupna količina suhe tvari koja se izdvoji nakon predtretmana je 9.19 kg, a sadrži 2.67 kg glukana, 1.59 kg ksilana te 2.91 kg netopivog lignina. S obzirom na efikasnost procesa od 88.24 % ( $Y_{P/S}=0.45 \text{ gg}^{-1}$ ), za proizvodnju 1 kg etanola procesom alkoholne fermentacije, potrebno je 0.77 kg glukoze i 1.45 kg ksiloze u ukupno 199.4 L hranjive podloge. Također je pretpostavljeno da će radni mikroorganizam *S.cerevisiae* Y9 utrošiti svu raspoloživu količinu supstrata. Priprema 18.17 L inokuluma zahtjeva po 0.019 kg diamonijevog fosfata (DAP) i diamonijevog sulfata (DAS), 0.028 kg kvašćevog ekstrakta i 0.282 kg glukoze. Za hranjivu podlogu je potrebno po 0.36 kg DAP-a i DAS-a te 0.27 kg kvašćevog ekstrakta. Energija potrebna za fermentaciju u HRCB-u nije određena. Nakon završetka procesa, dobiva se 1 kg etanola. Ostatak u fermentiranoj podlozi su 0.18 kg octene kiseline, 0.16 kg mravlje kiseline te 0.019 kg furana, koji su produkt pretretmana i takvi zaostaju u tekućoj frakciji. Materijalna bilanca proizvodnje je prikazana na slici 12.



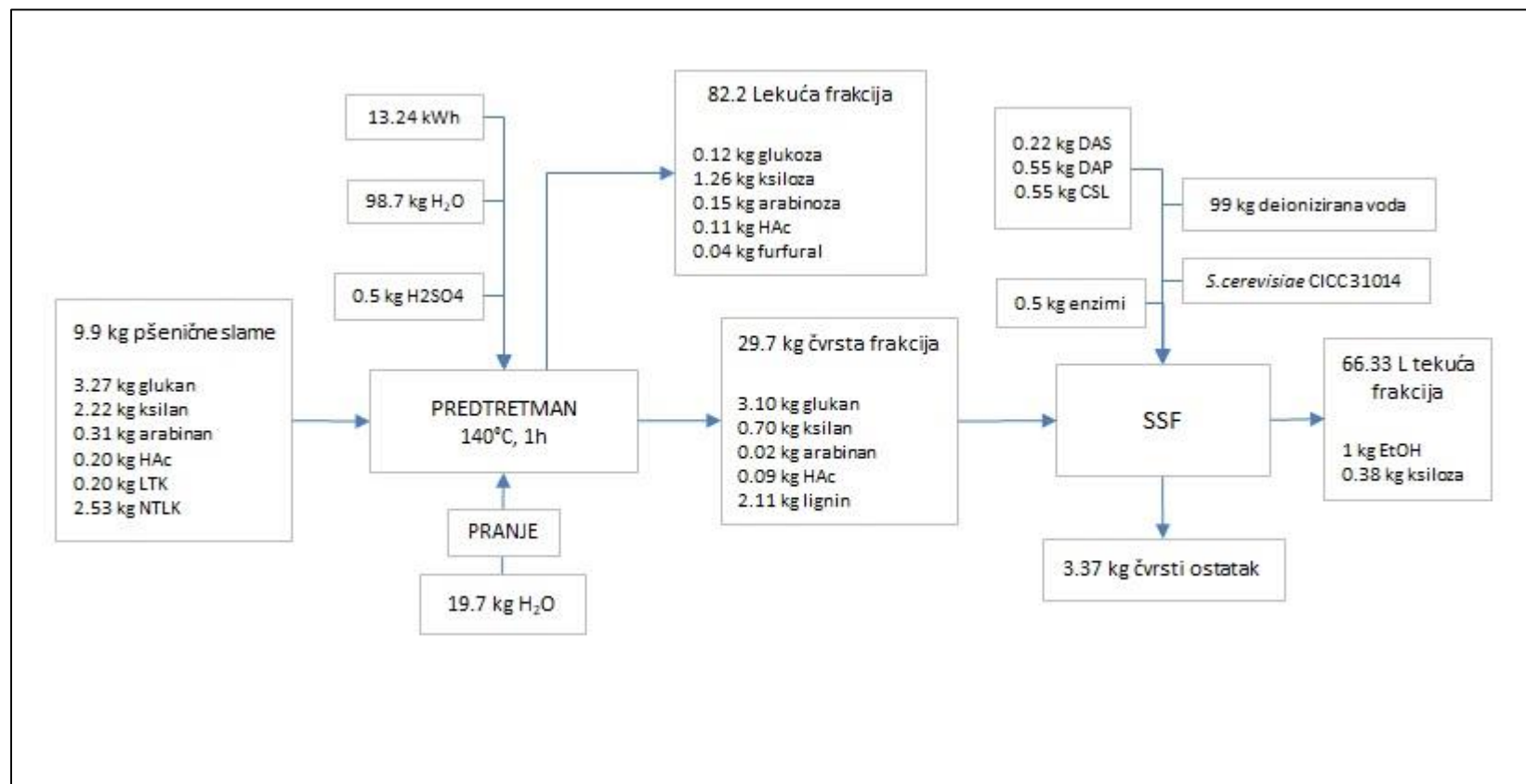
Slika 12. Materijalna bilanca (prema Galić, 2016)

## 4.2. Proizvodnja bioetanola iz predobrađene pšenične slame simultanom saharifikacijom i fermentacijom

Prema Morikawa i sur. (2014), usitnjena pšenična slama predtretirana je razrijeđenom sumpornom kiselinom (0.5%) na 140°C, 1h. Tekući hidrolizat je korišten za proizvodnju biodizela, a čvrsti za dobivanje bioetanola procesom simultane saharifikacije i fermentacije (SSF). Predtretman je odrađen u nehrđajućem čeličnom reaktoru opremljenim regulatorom temperature i impeler mikserom. Nakon predtretmana, odrađena je filtracija suspenzije nakon čega je čvrsta frakcija dodatno oprana određenom količinom vode, a filtrat spojen s tekućom frakcijom. Proces SSF odvijao se na sobnoj temperaturi, pri pH 5.0 u trajanju od 96h. Čvrsta frakcija je otopljena u određenoj količini deionizirane vode te je dodan enzim celulaza Cellic Ctec2 (Novozymes). Nakon 24h, suspenzija je inokulirana radnim mikroorganizmom *S.cerevisiae* CICC 31014. Prema dobivenim eksperimentalnim podacima, izrađena je materijalna bilanca proizvodnje 1 kg etanola iz pšenične slame prikazana na slici 13. Za proizvodnju 1 kg etanola prema Morikawa i sur. (2014), potrebno je 9.9 kg pšenične slame za čiji se predtretman utroši 0.5 kg sumporne kiseline i ukupno 118.4 kg vode. Iz čvrste frakcije mase 29.7 kg, SSF procesom proizveden je etanol, a utrošeno je 99 L deionizirane vode, 0.22 kg DAS-a, po 0.55 kg DAP-a i CSL-a te 0.50 kg enzima. Na kraju fermentacije je izdvojeno 3.37 kg čvrstog ostatka s udjelom lignina oko 63%. Materijalna bilanca je prikazana na slici 7. Količine ostalih produkata nisu navedene u radu, a energija potrebna za SSF proces nije određena.

U usporedbi s radovima od Grubišić (2016) i Galić (2016), količina potrebne sirovine za proizvodnju 1 kg etanola je puno manja (oko 50% manje sirovine u odnosu na Grubišić (2016) i Galić (2016)). Prinosi glukoze i ksiloze u tekućem hidrolizatu su podjednaki za sva tri odrađena predtretmana. Glukoza u rasponu 3-10%, ksiloza 50% u odnosu na početnu količinu glukana i ksilana u sirovini. Međutim, tekući hidrolizat je ovdje izdvojen za proizvodnju biodizela, a čvrsti hidrolizat (s velikim udjelom zaostalog glukana) je korišten za dodatnu enzimsku hidrolizu dodatkom komercijalnih enzima i fermentaciju. Time je osjetno povećano iskorištenje sirovine.



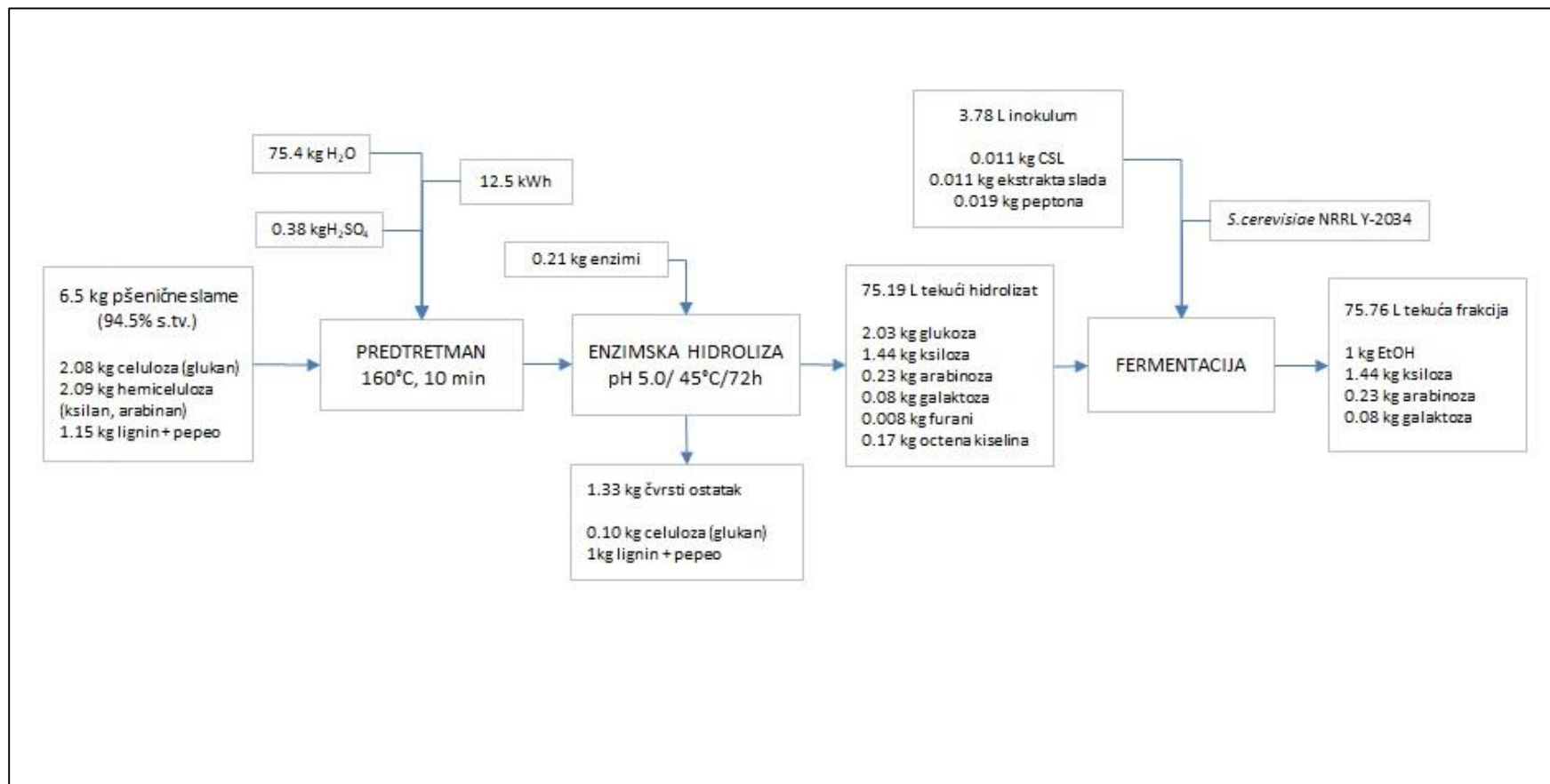


**Slika 13.** Materijalna bilanca (prema Morikawa i sur., 2014)

### 4.3. Proizvodnja bioetanola procesom odvojene enzimске hidrolize i fermentacije

Saha i sur. (2013) su proveli istraživanje uspješujući proces odvojene enzimске hidrolize i fermentacije (SHF) sa SSF procesom za proizvodnju bioetanola iz pšenične slame. Ispitana je i uspješnost enzimске hidrolize i fermentacije na hidrolizatu koji nije prošao detoksifikaciju nakon predtretmana te su dobiveni rezultati uspoređeni sa hidrolizatom na kojem je odrađena detoksifikacija pomoću gljivice *C. ligniaria* NRRL 30616. Na temelju eksperimentalnih podataka iz procesa odvojene hidrolize i fermentacije, bez detoksifikacije hidrolizata, izrađena je materijalna bilanca proizvodnje 1 kg etanola prikazana na slici 14. Nakon usitnjavanja sirovine u mlinu čekićaru, odrađen je predtretman pomoću 0.5%-tne sumporne kiseline na temperaturi od 160°C, 10 min u rotirajućem reaktoru od nehrđajućeg čelika s infracrvenim grijanjem. Za proizvodnju 1 kg etanola, tretirano je 6.5 kg pšenične slame s 94.5% suhe tvari te je utrošeno 75.4 kg vode i 0.38 kg kiseline. U istom reaktoru je odrađena enzimska hidroliza bez prethodne detoksifikacije tekuće faze na 45°C, 72 h pri pH 5.0 dodatkom 0.21 kg enzima. Nakon odvajanja čvrstog ostatka, 75.19 L tekuće frakcije je iskorišteno za fermentaciju pomoću kvasca *S. cerevisiae* NRRL Y-2034. Fermentacija se odvijala na 37°C, 94h pri pH iznad 5.0. Utrošeno je 0.011 kg CSL-a, 0.011 kg ekstrakta slada te 0.019 kg peptona. Na kraju fermentacije dobiveno je 1 kg etanola, 1.44 kg ksiloze, 0.23 kg arabinoze i 0.08kg galaktoze u volumenu od 75.76 L.

U tekućoj fazi nakon kiselinskog predtretmana, prinos glukoze bio je 7.5%, a ksiloze 56% u odnosu na početne količine glukana i ksilana u sirovini, što se može usporediti s rezultatima dobivenim u radovima od Grubišić (2016) i Galić (2016). Nakon enzimске hidrolize, prinos glukoze je povećan na 88.9%. Nadalje, efikasnost fermentacije nedetoksificiranog hidrolizata bila je 96%, jednaka kao i za proces u kojem je korišten detoksificirani hidrolizat. Time je ukazana mogućnost da se ostvari zadovoljavajuća uspješnost fermentacije na nedetoksificiranom hidrolizatu povećanjem pH vrijednosti fermentacijskog medija (pH>5), čime se pomaže kvascu da efikasnije reducira toksične spojeve kao što su furfural i HMF. Međutim, zbog produžene lag faze u kojoj je kvasac reducira furfural i HMF, produktivnost procesa na nedetoksificiranom hidrolizatu je bila za 68% manja. Iako su prinosi etanola na kraju SHF i SSF procesa podjednaki, proces simultane saharfikacije i fermentacije može smanjiti vrijeme potrebno za fermentaciju za preko 50%.



**Slika 14.** Materijalna bilanca (prema Saha i sur., 2013)

#### 4.5. Izračun i usporedba Indeksa održivosti procesa (SPI) za procese proizvodnje bioetanola iz obnovljivih izvora sirovina

Pomoću programskog paketa SPIONExcel izračunao se ekološki otisak procesa proizvodnje 1 kg etanola iz pšenične slame kao obnovljivog izvora sirovine. Ekološki otisak je izražen kao specifična površina za svaki proces ( $a_{tot}$ ). Specifična površina  $a_{tot}$  predstavlja odnos ukupne površine ( $A_{tot}$ ) i broja operacija ili procesa u određenom vremenskom razdoblju (primjerice u jednoj godini) za proizvodnju određenog produkta. Što je veća specifična površina  $a_{tot}$  to je veći ekološki otisak i time manja održivost procesa. Podaci dobiveni analizom masenih tokova iz experimentalnih podataka iz diplomskih radova Grubišić (2016) i Galić (2016) uspoređeni su sa literaturnim podacima (Morikawa i sur., 2014; Saha i sur., 2013). Za svaki proces se izračunala specifična površina ( $a_{tot}$ ) te su se rezultati analize usporedili.

Za izračun su se postavila tri zasebna procesa, koja su međusobno povezana masenim i energetskim bilancama. Prvo je analizirana proizvodnja slame kao obnovljivog izvora sirovina, tj napravljena je eko bilanca materijala, opreme, energije i sirovina za proizvodnju slame i samog žita. U analizu proizvodnje slame ulazi ekološki otisak samog potrebnog sjemenja za uzgoj, trošak mehanizacije za vođenje uzgoja, kultivaciju i obradu (izraženo u radnim satima), uporaba gnojiva, emisija plinova, potrebna površina za uzgoj i trošak same infrastrukture. Tako je prema dostupnim literaturnim podacima potrebno oko 3 g suhog sjemenja za uzgoj 1 kg slame, uz što se dobiva i oko 0.6 kg žita. Za uzgoj je potrebno oko 1 m<sup>2</sup> površine, oko 1.5 g gnojiva te je potrebno utrošiti oko 0.0015 radnih sati za taj prinos. Kad se svi podaci unesi u programski paket SPIONExcel, izračunom se dobije da je specifična parcijalna površina  $a_{tot}=154,88$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene slame za Grubišić (2016);  $a_{tot}=111,51$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene slame za Galić (2016);  $a_{tot}=327,4$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene slame za Morikawa (2014);  $a_{tot}=215,9$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene slame za Saha (2013). Niska vrijednost znači da je taj proces jako održiv i ima jako niski ekološki otisak, što je i razumljivo jer slama predstavlja obnovljiv izvor sirovina. Najveći utjecaj na vrijednost specifične parcijalne površine ima trošak kultivacije, tj., utrošak radnih sati na uzgoj, obradu i žetvu (preko 80 %). Za sve procese proizvodnje etanola opisane u ovom radu (Grubišić, 2016 i Galić, 2016; Morikawa i sur., 2014; Saha i sur., 2013) taj prvi proces (proizvodnje slame) je isti, budući da je slama u svim procesima korištena kao sirovina za proizvodnju etanola. Različite vrijednosti specifičnih parcijalnih površina  $a_{tot}$  rezultat su povezanosti procesa proizvodnje slame sa procesom predobrade slame.

Drugi proces se direktno nadovezuje na prvi, a to je predobrada pšenične slame u svrhu dobivanja fermentabilnih šećera kao supstrata za alkoholnu fermentaciju. Za pretretman se koristila sulfatna kiselina (Grubišić, 2016; Morikawa i sur., 2014; Saha i sur., 2013) te fosfatna kiselina (Galić, 2016). Sami procesi predobrade su opisani u poglavljima 4.1-4.3. Za izračun specifične parcijalne površine  $a_{tot}$  korišteni su podaci izračunati iz bilance mase (4.1-4.3) i to količina pšenične slame potrebne da se proizvede 1 kg glukoze kao fermentabilnog šećera. Izračunom je dobiveno da je za proces prema Grubišić (2016) potrebno  $m_{slama}=22.95$  kg; za proces prema Galić, (2016) potrebno  $m_{slama}=19.675$  kg; za proces prema Morikawa i sur. (2014) potrebno  $m_{slama}=9.95$  kg, a za proces prema Saha i sur. (2013) potrebno je  $m_{slama}=6.5$  kg. Potrebne količine kiselina također variraju od procesa do procesa, tako naprimjer za Grubišić (2016) potrebno  $m_{KISELINA}=2.3$  kg; kod Galić (2016) potrebno  $m_{KISELINA}=7.3$  kg; kod Morikawa (2014) potrebno  $m_{KISELINA}=0.5$  kg, a kod Saha (2013) potrebno  $m_{KISELINA}=0.38$  kg. Razlika u količini upotrebjene kiseline je očita ako se uspoređi količina iz Grubišić (2016) i Galić (2016) sa količinom iz Morikawa (2014) i Saha (2013). Razlog je u tome što je kod Morikawa (2014) i Saha (2013), upotreba kiseline samo prva faza predobrade, a druga faza je uporaba enzima, te je time potrebna količina kiseline za predobradu manja nego kad se koristi samo kiselina za predobradu kao kod Grubišić (2016) i Galić (2016). Sukladno tome vidljiva je i razlika u upotrebjenoj vodi za proces. Kod Grubišić (2016) i Galić (2016) potrebno je utrošiti čak 456.25 kg vode odnosno 364.9 kg vode, dok je kod Morikawa (2014) ta količina i do 4 puta manja (100 kg), a kod Saha (2013) je još i niža – 75.4 kg. Ovdje je važno napomenuti da je razlika i u količini početne suhe tvari u samom procesu. Kod Grubišić (2016) i Galić (2016) ona je 5% dok je kod Morikawa (2014) i Saha (2013) viša od 10%. Utrošak energije za proces predobrade otprilike je isti za sve procese (od 12 do 13.5 kWh) i on predstavlja komponentu procesa koja najviše utječe na ekološku održivost samog procesa. Kod Grubišić (2016) utjecaj potrošene energije na proces predobrade je sa 81.3 % dok je kod Galić (2016) utjecaj oko 49 %. Kod Morikawa (2014) i Saha (2013), utjecaj utrošene energije na cjelokupan proces je preko 97 %. Vrijednosti specifične parcijalne površine  $a_{tot}$  izračunate za proces predobrade su za Grubišić (2016)  $a_{tot}=3307,44$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene glukoze iz slame; Galić (2016)  $a_{tot}=4701,68$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene glukoze iz slame; Morikawa (2014)  $a_{tot}=16960,22$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvede glukoze iz slame; Saha (2013)  $a_{tot}=14044,58$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvede glukoze iz slame. Ako se usporede vrijednosti za specifične parcijalne površine  $a_{tot}$  za procese predobrade pšenične slame, može se uvidjeti kako su vrijednosti dobivene proračunom iz dostupnih literaturnih podataka (Morikawa, 2014; i Saha, 2013) do 5 puta veće nego vrijednosti

dobivene iz podataka prema Grubišić (2016) i Galić (2016). To se može objasniti utroškom energije u procesu predobrade ako se razmatra količina utrošene energije po radnom volumenu (volumenu utrošene vode) tijekom procesa. U radu Grubišić (2016) količina potrošene energije iznosi 0.0263 kWh/kg H<sub>2</sub>O, dok je u radu Galić (2016) ta vrijednost 0.0328 kWh/kg H<sub>2</sub>O. S druge strane, količina utrošene energije po kilogramu utrošene vode za Morikawa (2014) je 0.1324 kWh/kg H<sub>2</sub>O, a za Saha (2013) je 0.166 kWh/kg H<sub>2</sub>O. Kako je otprilike ista količina energije utrošena kod svih opisanih procesa, razlika je u radnom volumenu procesa predobrade. Energetski je efikasnije s ekonomske i ekološke perspektive ako se za istu količinu stvorenog fermentabilnog šećera (1 kg glukoze) utroši manja količina energije po radnom volumenu procesa. Drugi aspekt koji se mora uzeti u obzir za objašnjenje visokih vrijednosti specifičnih parcijalnih površina za rezultate dobivene iz radova Morikawa (2014) i Saha (2013) je i uporaba enzima za poboljšanje iskoristivosti obrade sirovine u svrhu dobivanja viših koncentracija fermentabilnih šećera. Enzimi koji se upotrebljavaju (celulaze) predstavljaju velik utjecaj na ekonomski i ekološki aspekt proizvodnje fermentabilnih šećera tj., na sam proces fermentacije. Proizvodnja kiseline koja se koristi za predobradu također ima ekološki utjecaj na održivost procesa. Ekološki otisak proizvedene sulfatne kiseline ovisi o potrebnoj količini kiseline za proces predobrade (4.1-4.3). Specifična parcijalna površina  $a_{tot}$  izračunata za proces proizvodnje korištene kiseline za Grubišić (2016) je 169.532 m<sup>2</sup>/1 kg proizvede kiseline; kod Morikawa (2014) ta vrijednost je 205.607 m<sup>2</sup>/1 kg proizvede kiseline; a kod Saha (2013) je 137 m<sup>2</sup>/1 kg proizvede kiseline. Kod Galić (2016) uz upotrebu fosfatne kiseline za predobradu, izračunata specifična parcijalna površina  $a_{tot}$  je 1861.685 m<sup>2</sup>/1 kg proizvede kiseline. Razlog tome je i veća količina upotrebene kiseline za predobradu (7.3 kg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u usporedbi sa 2.3kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Grubišić, 2016 ).

Treći proces je proizvodnja etanola iz fermentabilnih šećera dobivenih predobradom pšenične slame. Dobiveni šećeri su glukoza i ksiloza, a kao radni mikroorganizam korišten je genetski modificirani kvasac *Saccharomyces cerevisiae* koji može koristiti pentoze kao izvor ugljika. Za poboljšanje iskorištenja dostupnih šećera u hranjivu podlogu dodani su i izvori dušika te fosfora (4.1-4.3). Količine iskorištene glukoze i ksiloze opisane su u poglavljima 4.1-4.3. Proizvodnja kvasca za inokulum također je proces koji ima svoj otisak na ekološku i ekonomsku održivost. Određena specifična parcijalna površina  $a_{tot}$  izračunata za proces proizvodnje kvasca za inokulum ovisi o količini kvasca upotrebjenog za sam proces proizvodnje. Kod Grubišić (2016) ta vrijednost je  $a_{tot}=2260$  m<sup>2</sup>/1 kg kvasca, kod Galić (2016) dobiven je sličan rezultat  $a_{tot}=2107.722$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedenog kvasca. Kako je kod Morikawa (2014) i Saha (2013) količina upotrebjenog

kvasca za fermentaciju nešto niža, shodno tome je dobiven i nešto niži rezultat za specifičnu parcijalnu površinu  $a_{\text{tot}}=1733.11 \text{ m}^2/1 \text{ kg}$  proizvedenog kvasca. Na sam proces fermentacije u smislu održivosti procesa, najveći utjecaj imaju količine upotrebljenih fermentabilnih šećera (glukoze i ksiloze), što je i logično jer je sam proces dobivanja fermentabilnih šećera jako energetski zahtjevan. Kod Grubišić (2016) utjecaj glukoze na ukupnu održivost procesa fermentacije je 13.2% a utjecaj ksiloze 37.34%. Kod Galić (2016) utjecaj glukoze na ukupnu održivost procesa fermentacije je 21.48%, a utjecaj ksiloze 38.94%. Kod Morikawa (2014) utjecaj glukoze na ukupnu održivost procesa fermentacije je 64.33% te 14.92% za ksilozu, dok je kod Saha (2013) utjecaj glukoze na ukupnu održivost procesa fermentacije 45.64%, a utjecaj ksiloze 32.38 %. Kod izračuna specifične parcijalne površine za proizvodnju etanola iz fermentabilnih šećera dobivenih pretretmanima pšenične slame uzeti su u obzir svi procesi opisani u ovom poglavlju (proizvodnja slame, predobrada pšenične slame, alkoholna fermentacija) povezani masenim i energetskim bilancama. Izračunata parcijalna specifična površina za proces proizvodnje etanola za Grubišić (2016) je  $a_{\text{tot}}=6541.877 \text{ m}^2$ , dok je za Galić (2016)  $a_{\text{tot}}=7782.061 \text{ m}^2$  za 1 kg proizvedenog etanola. Za usporedbu, kod Morikawa (2014) izračunato je  $a_{\text{tot}}=21401.5 \text{ m}^2$ , a za Saha (2013)  $a_{\text{tot}}=16701.9 \text{ m}^2$  za 1 kg proizvedenog etanola. Vrijednosti određene kod Morikawa (2014) i Saha (2013) su nekoliko puta veće od vrijednosti dobivene izračunom za Grubišić (2016) i Galić (2016). Ovakva razlika može se objasniti velikim utjecajem samog pretretmana sirovine na ukupan proces, a kako je kod Morikawa (2014) i Saha (2013) parcijalna specifična površina za proces predobrade veća kad se usporedi sa rezultatima dobivenim iz rezultata za Grubišić (2016) i Galić (2016), shodno tome povećava se i sama vrijednost parcijalne specifične površine za ukupan proces proizvodnje etanola. Da bi proces bio održiv s ekonomske i ekološke perspektive, potrebna je dodatna optimizacija procesa. Primjerice smanjiti količinu utrošene energije za proces predobrade pšenične slame i koristiti obnovljive izvore energije kao solarnu energiju ili energiju dobivenu iz bioplina. Bioplin bi se primjerice mogao proizvesti iz organskog ostatka preostalog nakon pretretmana (zaostali kruti ili tekući dio), ili iz ostatka nakon fermentacije. Također je jedno od mogućih poboljšanja održivosti procesa proizvodnje etanola iz lignoceluloznih sirovina, optimizacija samog procesa pretretmana čime bi se dobile više koncentracije fermentabilnih šećera, upotrebnom novih tehnologija kao uporaba ultrazvuka, mikrovalova, etuketičkih otapala ili N-metilmorfolina (Alonso i sur., 2017). Također, stvoren lignin tijekom procesa predstavlja visokovrijednu sirovinu za razne kemijske sinteze (Laurichesse i Avérous, 2013) ili kao izvor sirovine za procese pirolize, gasifikacije i spaljivanja.

## 5. ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata analize održivost (LCA) proizvodnje bioetanola iz lignoceluloznih sirovina iz rezultata dobivenih u diplomskim radovima (Grubišić, 2016; Galić, 2016) te na bazi dobivenih podataka dostupnih u literaturi (Morikawa i sur., 2014; Saha i sur., 2013) zaključeno je:

1. Izračunata je količina pšenične slame potrebna da se pretretmanom proizvede 1 kg glukoze. Za proces prema Grubišić (2016) potrebno je  $m_{slama}=22.95$  kg; za proces prema Galić, (2016)  $m_{slama}=19.675$  kg; za proces prema Morikawa (2014)  $m_{slama}=9.95$  kg a za proces prema Saha i sur. (2013) potrebno je  $m_{slama}=6.5$  kg. Količina potrebne slame uvelike ovisi o samom procesu pretretmana lignocelulozne sirovine. Utrošak energije za proces predobrade otprilike je isti za sve procese (od 12 do 13.5 kWh) i on predstavlja komponentu procesa koja najviše utječe na ekološku održivost samog procesa.
2. Izračunata količina vode za proces pretretmana lignocelulozne sirovine je za Grubišić (2016) 456.25 kg vode, Galić (2016) 364.9 kg vode, Morikawa (2014) 100 kg vode, a kod Saha (2013) 75.4 kg.
3. Vrijednosti specifične parcijalne površine  $a_{tot}$  izračunate za proces predobrade pšenične slame su za Grubišić (2016)  $a_{tot}=3307.4$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene glukoze iz slame; Galić (2016)  $a_{tot}=4701.6$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedene glukoze iz slame; Morikawa (2014)  $a_{tot}=16960.2$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvede glukoze iz slame; Saha (2013)  $a_{tot}=14044.5$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvede glukoze iz slame. Niža vrijednost predstavlja veću održivost procesa s ekonomske i ekološke perspektive.
4. Izračunata parcijalna specifična površina za proces proizvodnje etanola za Grubišić (2016) je  $a_{tot}=6541.877$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedenog etanola, dok je za Galić (2016)  $a_{tot}=7782.061$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedenog etanola. Kod Morikawa (2014) izračunato je  $a_{tot}=21401.5$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedenog etanola, a za Saha (2013)  $a_{tot}=16701.9$  m<sup>2</sup>/1 kg proizvedenog etanola. Vrijednosti određene kod Morikawa (2014) i Saha (2013) su nekoliko puta veće od vrijednosti dobivene izračunom za Grubišić (2016) i Galić (2016), a takva razlika može se objasniti velikim utjecajem samog pretretmana sirovine na održivost ukupnog procesa.



## 6. POPIS LITERATURE

Alam F., Mobin S., Chowdhury H. (2015) Third generation biofuel from Algae. 6th BSME International Conference on Thermal Engineering (ICTE 2014). *Procedia Eng.* **105**: 763-768.

Alonso D. M., Hakim S. H., Zhou S., Won W., Hosseinaei O., Tao J., Garcia-Negron V., Motagamwala A. H., Mellmer M. A., Huang K., Houtman C. J., Labbe N., Harper D. P., Maravelias C. T., Runge T., Dumesic J. A. (2017) Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: Maximizing feedstock utilization. *Science Advances* **3** (5): e1603301.

Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A. (2012) Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews* **41**: 8075-8098.

Anonimus 1 (2018) Life Cycle Assessment (LCA) Overview. Sustainable Facilities Tool, <<https://sftool.gov/plan/400/life-cycle-assessment-lca-overview>> Pristupljeno 15. Svibnja 2018.

Anonimus 2 (2009) Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, *Official Journal of the EU*, L 140/16, 5. 6. 2009, <<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2009/28/oj>> Pristupljeno 15. Svibnja 2018.

Anonimus 3 (2018) Sunliquid Project, <<https://www.sunliquid-project-fp7.eu>> Pristupljeno 20. Svibnja 2018.

Avci A., Saha B. C., Kennedy G. J., Cotta M. A. (2013) Dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover for enzymatic hydrolysis and efficient ethanol production by recombinant *Escherichia coli* FBR5 without detoxification. *Bioresource Technology* **142**: 312-319.

Chen H., Zhao J., Hu T., Zhao X., Liu D. (2015) A comparison of several organosolv pretreatments for improving the enzymatic hydrolysis of wheat straw: Substrate digestibility, fermentability and structural features. *Applied Energy* **150**: 224-232.

Cherubini F., Jungmeier G. (2010) LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. *Int J Life Cycle Assess* **15**: 53-66.

Eggeman T., Elander R. T. (2005) Process and Economic Analysis of Pretreatment Technologies. *Bioresource Technology* **96**: 2019-2025.

- Finnveden G., Hauschild M. Z., Ekvall T., Guinée J., Heijungs R., Hellweg S., Koehler A., Pennington D., Suh S. (2009) Recent developments in Life Cycle Assessment, Review. *Journal of Environmental Management* **91**: 1-21.
- Fischer G., Schrattenholzer L. (2001) Global bioenergy potentials through 2050. *Biomass and Bioenergy* **20** (3): 151-159.
- Galić M. (2016) Proizvodnja bioetanola na blago kiselinskom hidrolizatu pšenične slame dobivenom pomoću fosforne kiseline u različitim mjerilima. Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Grubišić M. (2016) Proizvodnja etanola na hidrolizatima lignoceluloznih sirovina pomoću kvasca *Saccharomyces cerevisiae* u horizontalnom rotirajućem cijevnom bioreaktoru. Diplomski rad, Prehrambeno- biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Gwehenberger G., Narodoslawsky M. (2007) The Sustainable Process Index SPI as an engineer's tool for environmental impact assessment of processes: the sugar industry as a case study. Sustainable Development and Planning III. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* **102**: 333-340.
- Hauschild M. Z., Bonou A., Olsen S. I. (2018) Life Cycle Interpretation. Life Cycle Assessment: Theory and practice, 1. izd., Springer. 12. poglavlje, str. 323-334.
- Howard R. L., Abotsi E., Jansen van Rensburg E. L., Howard S. (2003) Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology* **2** (12): 602-619.
- Huenteler J., Lee, H. (2015) The Future of Low-Carbon Road Transport: What Role for Second-Generation Biofuels? Workshop Rapporteur's Report. Belfer Center for Science and International Affairs, Harvard Kennedy School, str. 3.
- ISO 14040:2006, Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework.
- Ivančić Šantek M., Miškulin E., Beluhan S., Šantek B. (2016) Novi trendovi u proizvodnji etanola kao biogoriva. *Kemija u industriji* **65**: 25-38.

- Jørgensen H., Kristensen J. B., Felby C. (2007) Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **1**: 119-134.
- Jönsson L. J., Alriksson B., Nilvebratnr N. (2013) Bioconversion of lignocellulose: inhibitor and detoxification. *Biotechnology for Biofuels* **6**: 16.
- Krotscheck C., König F., Obernberger I. (2000) Ecological assessment of integrated bioenergy systems using the Sustainable Process Index. *Biomass and Bioenergy* **18**: 341-368.
- Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P. (2009) Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**: 3713-3729.
- Laurichesse S., Avérous L. (2013) Chemical modification of lignins: Towards biobased polymer. *Progress in Polymer Science* **39** (7): 1266-1290.
- Li-Besson Y., Peltier G. (2013) Third-generation biofuels: current and future research on microalgal lipid biotechnology. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids* **20** (6) D606: 1-8.
- Lynd L. R. (1996) Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment and policy. *Annual Review of Energy and the Environment* **21**: 403-465.
- Morikawa Y., Zhao X., Liu D. (2014) Biological co-production of ethanol and biodiesel from wheat straw: a case of dilute acid pretreatment. *Royal Society of Chemistry Adv.* **4**: 37878-37887.
- Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y. Y., Holtzapple M., Ladisch M. (2005) Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* **96**: 673-686.
- Muñoz I., Flury K., Jungbluth N., Rigarlsford G., Milà L., Canals L., King H. (2014) Life cycle assessment of bio-based ethanol produced from different agricultural feedstocks. *Int J Life Cycle Assess* **19** (1): 109-119.
- Naik S. N., Goud V. V., Rout P. K., Dalai A. K. (2010) Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**: 578-597.

Narayanaswamy N., Faik A., Goetz D. J., Gu T. (2011) Supercritical Carbon Dioxide Pretreatment of Corn Stover and Switchgrass for Lignocellulosic Ethanol Production. *Bioresource Technology* **102** (13): 6995-7000.

Niederl A., Narodoslowsky M. (2004) BIODIEPRO Final Report: Life Cycle Assessment of Biodiesel from Tallow and Used Vegetable Oil. Institute for Resource Efficient and Sustainable Systems. EU project number: NNE5/2001/832. 2004.

Nigam P. S., Singh A. (2011) Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science* **37**: 52-68.

Pandey A., Larroche C., Ricke S. C., Dussap C-G., Gnansounou E. (2011) Biofuels Alternative Feedstocks and Conversion Processes, 4. Izd., Elsevier Inc. str. 53

Pathak B., Chaudhari S., Fulekar H. (2013) Biomass – Resource for Sustainable Development. *Int J of Advancements in Research & Techn.* **2** (6): 271-285.

Pimentel D., Patzek T.W. (2005) Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. *Natural Resources Research* **14** (1): 65-73.

Prasad A., Sotenko M., Blenkinsopp T., Coles S. R. (2016) Life cycle assessment of lignocellulosic biomass pretreatment methods in biofuel production. *Int J Life Cycle Assess* **21** (1): 44-50.

Rebitzer G., Ekvall T., Frischknecht R., Hunkeler D., Norris G., Rydberg T., Schmidt W.-P., Suh S., Weidema B.P., Pennington D.W. (2004) Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment International* **30**: 701-720.

Rezić T., Ivančić Šantek M., Andlar M., Pavlečić M., Šantek B. (2016) Comparison of different techniques for bioethanol production from lignocellulosic raw material. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology* **11**: 6-17.

Roy P., Nei D., Orikasa T., Xu Q., Okadome H., Nakamura N., Shiina T. (2009) A review of life cycle assessment (LCA) on some food products. *Journal of Food Engineering* **90**: 1–10.

Saha B. C., Nichols N. N., Qureshi N., Cotta M. A. (2011) Comparison of separate hydrolysis and fermentation and simultaneous saccharification and fermentation processes for ethanol production from wheat straw by recombinant *Escherichia coli* strain FBR5. *Appl Microbiol Biotechnol* **92**: 865–874.

Saha B. C., Nichols N. N., Qureshi N., Cotta M. A. (2013) Comparison of Separate Hydrolysis and Fermentation versus Simultaneous Saccharification and Fermentation of Pretreated Wheat Straw to Ethanol by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* **7**: 409-414.

Sandholzer D. (2006) Ecological Evaluation of Processes from Renewable Resources. PhD Thesis, Institute for Resource Efficient and Sustainable Systems, Graz University of Technology.

Singh A., Pant D., Korres E. N., Nizami A.-S., Prasad S., Murphy J. D. (2010) Key issues in life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic biomass: Challenges and perspectives. *Bioresource Technology* **101**: 5003-5012.

WECD (1987) Our common Future. Report of the World Commission on Environment and Development., Oxford University Press, str. 16-17.

Wyman C. E., Balan V., Dale B. E., Elander R. T., Falls M., Hames B., Holtzapple M. T., Ladisch M. R., Lee Y. Y., Mosier N., Pallapolu V. R., Shi J., Thomas S. R., Warner R. E. (2011) Comparative data on effects of leading pretreatments and enzyme loadings and formulations on sugar yields from different switchgrass sources. *Bioresource Technology* **102**: 11052-11062.

Xu C., Ma F., Zhang X., Chen S. (2010) Biological Pretreatment of Corn Stover by *Irpex lacteus* for Enzymatic Hydrolysis. *J. Agric. Food Chem.* **58**: 10893–10898.

Zhu J. Y., Zhuang X. S. (2012) Conceptual net energy output for biofuel production from lignocellulosic biomass through biorefining. *Progress in Energy and Combustion Science* **38**: 583-598.

## Izjava o izvornosti

*Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.*

Jeronika Matković

ime i prezime studenta