

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Katedra za motore i vozila

ZAVRŠNI RAD

BIOGORIVA ZA POGON CESTOVNIH MOTORNIH VOZILA

Student:

Ivan Vlah

Zagreb, 2009

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Katedra za motore i vozila

ZAVRŠNI RAD

BIOGORIVA ZA POGON CESTOVNIH MOTORNIH VOZILA

Mentor:

Prof.dr.sc. Zoran Lulić

Student:

Ivan Vlah

Zagreb, 2009

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA:	I
POPIS TABLICA:	II
IZJAVA	III
1. UVOD	1
1.1 Izvori energije	3
2. BIOGORIVA	8
2.1. Počeci uporabe biogoriva	8
2.2. Biomasa - temelj proizvodnje biogoriva	8
2.3. Određenje i podjela biogoriva	10
3. BIOGORIVA PRVE GENERACIJE	11
3.1. Biodizel	11
3.1.1. Kemijski princip transesterifikacije	13
3.1.2. Sirovine za proizvodnju biodizela	14
3.1.3. Primjena i utjecaj biodizela na motor	17
3.1.4. Europa – težište na biodizelu	19
3.2. Bioetanol	20
3.2.1. Princip fermentacije	21
3.2.2. Sirovine za proizvodnju bioetanola	22
3.2.3. Primjena i utjecaj bioetanola na motor	26
3.2.4. SAD i Brazil – najveći proizvođači bioetanola	28
3.3. Bioplin	29
3.3.1. Sirovine za dobivanje bioplina	30
3.3.2. Primjena bioplina	32
3.3.2.1. Primjena bioplina kao goriva za motorna vozila	32
3.3.3. Proizvodnja bioplina u Europi	34
4. BIOGORIVA DRUGE GENERACIJE	35
4.1. Bioetanol iz lignocelulozne mase	35
4.2. Biometanol	36
4.3. BIO – DME (biodimetileter)	36
4.4. BIO – MTBE (metil-terc-butil-eter)	37
4.5. Mješavine alkohola	37
4.6. Biodizel druge generacije	37
4.6.1. Fischer – Tropsch dizel	37
4.6.2. BTL – biomasa u tekuće gorivo	38
5. BIOGORIVA TREĆE GENERACIJE	38
5.1. Biogoriva iz algi	38
5.2. Biovodik	39
5.2.1. Dobivanje vodika	39
5.2.2. Uporaba vodika za pogon vozila	40
5.2.3. Gorivne ćelije	41
6. UTJECAJ BIOGORIVA	44
7. PONUDA VOZILA KOJA MOGU BITI POGONJENA	45
NEKIM OD BIOGORIVA U EUROPI	45
7.1. FFV*	45
7.1.1. Usporedba modela Saab 9-3 1.8t i 1.8t BioPower	46
7.2. Vozila s pogonom na mješavine biodizela	47
7.3. Vozila s pogonom na bioplin	48
7.3.1. Usporedba modela Mercedes B 180 i B 180 NGT	49

7.4. Vozila s pogonom na vodik i gorivne ćelije.....	51
8. POTENCIJALI PROIZVODNJE BIOGORIVA U REPUBLICI.....	52
HRVATSKOJ.....	52
8.1. Potencijali proizvodnje biogoriva u Hrvatskoj iz pšenice, kukruza, ječma, soje i uljane repice.....	53
8.1.1 Povećanje prinosa na postojećim površinama.....	54
8.1.2. Povećanje obradivih površina uz povećanje prinosa na svim površinama	55
8.2. Proizvodnja tekućih biogoriva u Hrvatskoj.....	56
9. ZAKLJUČAK	57
LITERATURA:.....	58

POPIS SLIKA:

Slika 1.1. Svjetska potrošnja energije od 1850 do 2000 godine	1
Slika 1.2. Podjela izvora energije	3
Slika 1.3. Efekt staklenika	4
Slika 1.4. Povećanje koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi	5
Slika 2.1. Biomas	9
Slika 2.2. Proces kruženja CO ₂ , nastajanje i izgaranje biomase	9
Slika 3.1. Kemijska struktura triglicerida(R ₁ , R ₂ , R ₃ -dugi članci masni kiselina)	13
Slika 3.2. Transesterifikacija triglicerida s alkoholom	13
Slika 3.4. Uljana repica	14
Slika 3.6. Soja	15
Slika 3.8. Jatrofa	16
Slika 3.9. Zastupljenost pojedinih poljoprivrednih kultura u proizvodnji biodizela(EU)	16
Slika 3.10. Promjene u emisiji primjenom biodizela	18
Slika 3.11. Strukturna formula etanola	20
Slika 3.12. Svjetska proizvodnja etanola za gorivo, industriju i alkoholna pića	21
Slika 3.13. Šećerna repa	23
Slika 3.15. Topinambur	24
Slika 3.17. Pšenica	25
Slika 3.19. Triticale	25
Slika 3.21. Betonski digestor	31
Slika 4.1. Shematski prikaz stanične stijenke biljke	35
Slika 4.2. Tehnologija proizvodnje bioetanola iz lignocelulozne mase	36
Slika 5.1. Princip rada gorivne ćelije	42
Slika 5.2. Slog gorivnih ćelija	43
Slika 7.1. BMW Hydrogen	51

POPIS TABLICA:

Tablica 3.1. Značajke biljnih ulja.....	12
Tablica 3.2. Proizvodnja biodizela u nekim zemljama EU.....	19
Tablica 3.3. Utjecaj mješavine bioetanola i MB-a na štetnu emisiju.....	27
Tablica 3.4. Najveći proizvođači bioetanola.....	28
Tablica 3.6. Različiti sastojci bioplina.....	30
Tablica 7.1. Tehnički podaci i performanse.....	46
Tablica 7.2. Cijene i značajke potrošnje goriva – varijanta 1.....	46
Tablica 7.3. Cijene i značajke potrošnje potrošnje goriva – varijanta 2.....	47
Tablica 7.4. Tehnički podaci i performanse.....	49
Tablica 7.5. Cijene i značajke potrošnje goriva za oba modela.....	50
Tablica 8.1. Podaci o poljoprivrednim kulturama od 1997-2007.....	53
Tablica 8.2. Podaci o poljoprivrednim kulturama uslijed povećanja prinosa.....	54
Tablica 8.3. Podaci o poljoprivrednim kulturama uslijed povećanja površina i prinosa na svim površinama.....	55

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno služeći se stečenim znanjem i navedenom literaturom.

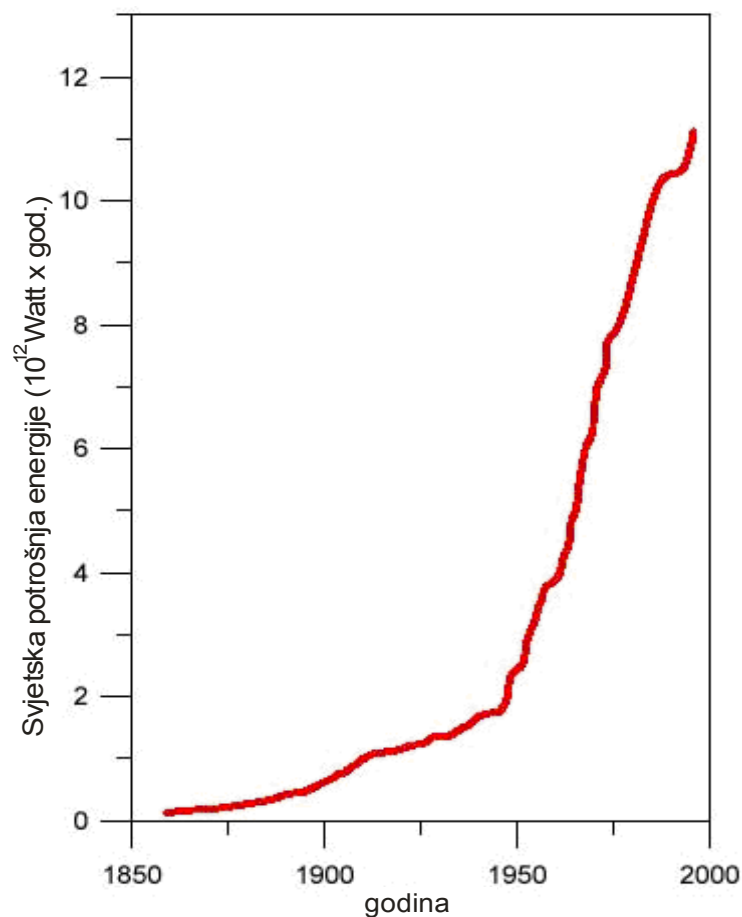
Zahvala:

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Luliću i dipl.ing. Petru Ilničiću na podršci i korisnim savjetima.

1. UVOD

Visoke cijene energije, povećani uvoz energenata, zabrinutost zbog ograničenih rezervi nafte i sve veća svijest o negativnim popratnim pojavama korištenja fosilnih goriva dovelo je do sve intenzivnije potrebe za pronalaženjem obnovljivih izvora energije. Neobnovljivi izvori energije koji uključuju fosilna goriva su danas još uvijek primarni izvori energije moderne civilizacije. Oni su doveli do društvenog razvoja i napretka, povećanja kvalitete života ali istovremeno do velike ovisnosti o njima i ekoloških problema.

Suvremeni stil života podrazumijeva sve veću upotrebu energije u svrhu postizanja sve veće učinkovitosti i komfora, pa je upotreba energije svakim danom sve veća. Na slici 1.1. je prikazana svjetska potrošnja energije od 1850. do 2000. godine. Može se uočiti nagli porast potrošnje energije u drugoj polovici 20. stoljeća zbog ubrzanog tehnološkog razvoja.



Slika 1.1. Svjetska potrošnja energije od 1850. do 2000. godine[1]

Ubrzani tehnološki razvoj doveo je do povećanja industrijske proizvodnje i ubrzao potrošnju fosilnih goriva (ugljena, nafte, prirodnog plina), a time i povećao emisiju štetnih tvari u okoliš

što je dovelo do ozbiljnih ekoloških problema kao što su onečišćenje tla, vode, zraka i globalnih klimatskih promjena.

Navedeni ekološki problemi i sve manje zalihe i ograničenost fosilnih goriva su prouzročili novi cilj u proizvodnji svih dobara, a to je štednja energije uz manje zagađenje te korištenje obnovljivih izvora energije (hidroenergija, energija vjetra, sunčeva energija, geotermalna energija, bioenergija) koji trebaju u jednom djelu zamijeniti energiju iz fosilnih izvora.

Korištenje obnovljivih izvora energije u skladu je sa zaštitom okoliša i globalnom strategijom održivog razvoja. Smanjenjem ovisnosti o fosilnim gorivima te uvozu energije povećava se sigurnost energetske opskrbe (smanjuje se uvoz energetskih sirovina). Otvaraju se nove šanse poduzetništvu i gospodarstvu (povećanje zapošljavanja). Nadalje, obnovljivi izvori energije pomažu u povećanju industrijske konkurentnosti (mogućnost izvoza-poboljšanje vanjsko-trgovinske bilance - u slučaju Hrvatske smanjenje deficita) i imaju pozitivan utjecaj na regionalni razvoj (regionalna i ekonomska lokalna aktivnost, investicije). Alternativna goriva iz obnovljivih izvora energije mogu se koristiti za grijanje i hlađenje, proizvodnju električne energije i kao biogoriva za potrebe prometa.

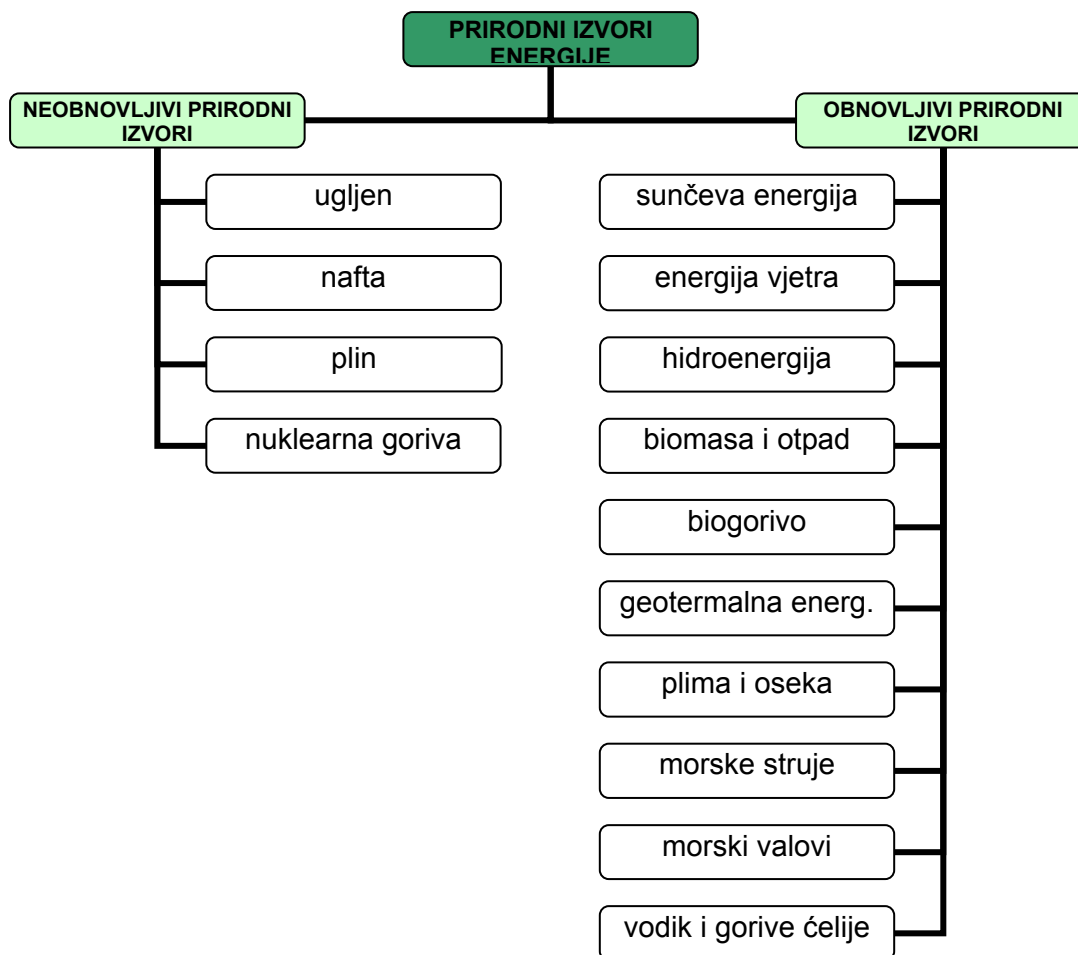
Potrebe za energijom rapidno rastu naročito u zemljama u razvoju odnosno tranziciji koje pokušavaju dohvatiti stupanj ekonomskog razvoja razvijenih zemalja. U nesigurnoj energetskej situaciji u kojoj se nalazi Europa korištenje obnovljivih izvora energije dolazi u središte energetske politike, kako razvijenih, tako zemalja u razvoju. Strategija održivog razvoja EU (engl. *Sustainable Development Strategy*) predlaže okvire strateške politike kojima se definiraju načini pristupanja razvojnim trendovima sukladno načelima održivog razvoja.

Tekuća biogoriva (u većini biodizel, bioetanol i bioplin) danas predstavljaju najvrjedniji oblik obnovljivih izvora energije za promet. Ona se sve više proizvode i koriste u cijelom svijetu. Dominantni motivi za korištenje biogoriva u prometu obzirom na udio u ukupnoj potrošnji očituju se u povećanju sigurnosti opskrbe, smanjenju emisije stakleničkih plinova (CO₂) iz cestovnog prometa te podupiranju održivog razvoja ruralnih područja.

Zbog prepoznatih pozitivnih svojstava europska komisija na temelju direktive 2003/30/EC propisala je obavezu korištenja biogoriva. Postavljen je cilj u zemljama EU prema kojem je do 2010. godine potrebno koristiti 5.75 % biogoriva u ukupnoj potrošnji goriva u transportu. To isto vrijedi i za Hrvatsku ukoliko želimo ući u EU. Hrvatska je također potpisnica Kyoto protokola te je kao buduća članica EU preuzela obveze „Zelene“ i „Bijele“ knjige o smanjenju emisije CO₂. One definiraju 2010. godinu kao krajnji rok do kojeg se emisija CO₂ mora smanjiti za 50%.

1.1 Izvori energije

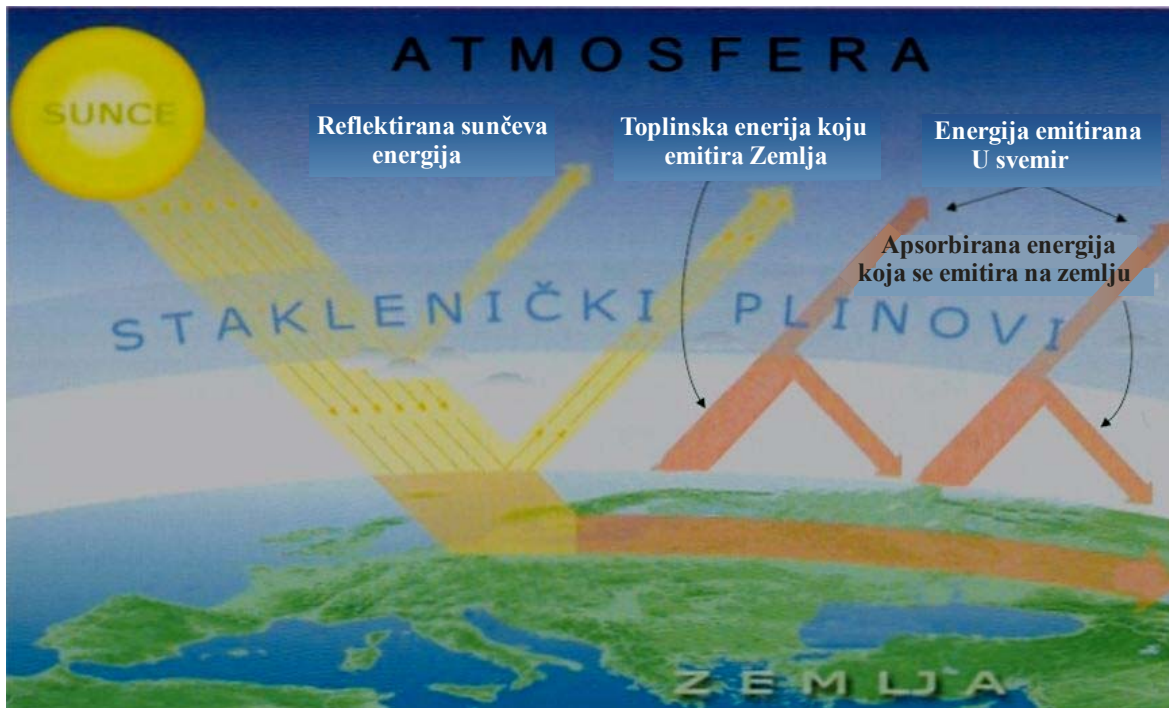
Prirodne izvore energije dijelimo na obnovljive i neobnovljive izvore energije. (slika 1.2)



Slika 1.2. Podjela izvora energije

Obnovljivi izvori energije pružaju znatni potencijal za budućnost, ali nisu konkurentni fosilnim gorivima i energija koja dolazi iz njih je skuplja. Razlog je tomu što se prava cijena fosilnih goriva ne dobiva na temelju izračuna tzv. „ekološke bilance“ koja obuhvaća fosilno gorivo od primarnog oblika do korisnog oblika energije, odnosno neposredno potrošene energije iz takva oblika. U cijenu bi trebalo uračunat ekološki porez koji sadrži naknadu onečišćivača okoliša prema emisiji CO_2 , SO_2 , NO_x , naknadu prema opterećenju okoliša, naknadu za okoliš iz prometa, vozila na motorni pogon. Moćni naftni lobiji također svojim visokim političkim utjecajem stopiraju ozbiljnije uvođenje obnovljivih izvora energije. Zbog svega toga će proći još neko vrijeme do značajnije upotrebe takvih izvora energije. Do onda se moramo osloniti na neobnovljive izvore energije koji su ujedno bili glavni izvori energije u dvadesetom stoljeću.

Od toga nafta daje oko 40%, ugljen 23%, prirodni plin 22.5%, nuklearna energija 6.5% ukupne primarne energije u svijetu. [2] Glavni izvor energije fosilnih goriva je ugljik, pa njihovim izgaranjem u atmosferu odlazi velika količina ugljičnog dioksida koji je staklenički plin. Najvjerojatnije je zbog toga došlo do globalnog porasta temperature na zemlji i efekta staklenika (slika 1.3.). To je glavni problem iskorištavanja fosilnih goriva gledano s ekološkog aspekta.



Slika 1.3. Efekt staklenika [3]

Efekt staklenika je na određeni način omogućio život na zemlji. Sunčeva svjetlost stiže do zemlje te se djelomično reflektira (oko 30%) a ostatak (oko 70%) zagrijava kopno i more. Zagrijana površina zemlje emitira toplinu dobivenu od sunca. Dio te topline prolazi kroz atmosferu i gubi se u svemiru, a dio apsorbiraju staklenički plinovi u troposferi kao što su ugljični dioksid, metan i dušikovi oksidi te vodena para. Dio apsorbirane toplinske energije ti plinovi emitiraju u svemir, a dio natrag na Zemlju. Zbog toga je prosječna temperatura zemljine površine oko 33° C veća nego što bi bila kad bi sva energija emitirana od Zemljine površine završila u svemiru. Problem je međutim nastao kada je kao rezultat ljudskih aktivnosti u atmosferi počeo rasti udjel stakleničkih plinova, ponajprije CO₂, što je izazvalo povećanje omjera energije vraćene na zemlju i one odaslane u svemir. Tako dio topline koji bi se izgubio u svemiru, vraćajući se na zemlju, uzrokuje njezino dodatno zagrijavanje, odnosno zatopljenje. Drugim riječima, povećanje udjela stakleničkih plinova remeti uspostavljenu ravnotežu između zagrijavanja i hlađenja zemlje, što dovodi do pojave koja se uobičajeno naziva globalno zatopljenje. Da se ne radi o „izmišljotini znanstvenika“ pokazuju mjerenja. Globalna srednja prosječna temperatura zraka blizu zemljine površine porasla je za 0.74 ± 0.18 ° C u posljednjih stotinu godina. Simulacije prema IPCC-eu (Međunarodni odbor

za klimatske promjene) pokazuju da bi ta temperatura u ovom stoljeću mogla porasti za daljnjih 1.1 do 6.4° C. [4]

Na slici 1.4. je prikazan rast koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi od 1870. do 2000. godine. Vidljivo je da se koncentracija u tom razdoblju povećala za čak 28%.



Slika 1.4. Povećanje koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi [5]

Upotreba fosilnih goriva neprestano se povećavala u zadnjih 150 godina. Na početku se najviše koristio ugljen, koji je i najopasniji za okolicu jer u atmosferu ispušta uz ugljični dioksid i sumpor te neke druge tvari. Sumpor se u atmosferi spaja s vodenom parom i tvori sumpornu kiselinu, koja pada na tlo u obliku kiselih kiša. Problem kiselih kiša najizraženiji je bio u SAD-u i Kanadi, ali ni Europske države nisu bile pošteđene. U Europi su najviše problema imale Njemačka i Velika Britanija. Da bi smanjile mogućnost kiselih kiša SAD su uložile oko dvije milijarde dolara u istraživanje metoda za pročišćavanje ugljena.

Nuklearna goriva svojim izgaranjem ne oslobađaju ugljik-dioksid i nisu opasna za atmosferu, ali tvari nastale kod nuklearne reakcije ostaju radioaktivne još godinama i trebaju biti uskladištene u posebnim prostorijama. U normalnim uvjetima nuklearna energija je vrlo čisti izvor energije, ali potencijalna opasnost neke havarije sve više smanjuje broj sustava za dobivanje nuklearnih goriva.

Obnovljive izvore energije možemo podijeliti u dvije glavne kategorije: tradicionalne obnovljive izvore energije poput biomase i velikih hidroelektrana, te na takozvane "nove obnovljive izvore energije" poput energije Sunca, energije vjetra, geotermalne energije itd.

Iz obnovljivih izvora energije dobiva se 18% ukupne svjetske energije, ali je većina od toga energija dobivena tradicionalnim iskorištavanjem biomase za kuhanje i grijanje - 13 od 18%. Velike hidroelektrane daju dodatno tri posto energije. Prema tome, kad izuzmemo tradicionalne obnovljive izvore energije jednostavno je uračunati da takozvani "novi izvori energije" proizvode samo 2,4% ukupne svjetske energije. 1,3% otpada na instalacije za grijanje vode, 0,8% na proizvodnju električne energije i 0,3% na biogoriva [6]. Taj udio u budućnosti treba znatno povećati jer neobnovljivih izvora energije ima sve manje, a i njihov štetni utjecaj sve je izraženiji u zadnjih nekoliko desetljeća. Sunce daje Zemlji 15 tisuća puta više energije nego što čovječanstvo u sadašnjoj fazi uspijeva potrošiti, ali usprkos tome neki ljudi na Zemlji se smrzavaju. Iz toga se vidi da se obnovljivi izvori mogu i moraju početi bolje iskorištavati.

Obnovljivi izvori energije ne zagađuju okoliš u tolikoj mjeri kao neobnovljivi, ali nisu ni oni svi potpuno čisti. To se poglavito odnosi na energiju dobivenu iz biomase koja kao i fosilna goriva prilikom izgaranja ispušta CO₂. Potencijali obnovljivih izvora energije su golemi, ali trenutna tehnološka razvijenost nije dovoljna da se oslonimo samo na njih.

Razvoj obnovljivih izvora energije (osobito od vjetra, vode, sunca i biomase) važan je zbog nekoliko razloga:

- Obnovljivi izvori energije imaju vrlo važnu ulogu u smanjenju emisije ugljičnog dioksida (CO₂) u atmosferu.
- Povećanje udjela obnovljivih izvora energije povećava energetske održivosti sustava (zadovoljavanje energetske potrebe današnje generacije, a da se pri tome ne unište mogućnosti da buduće generacije odgovore na svoje potrebe). Također pomaže u poboljšavanju sigurnosti dostave energije na način da smanjuje ovisnost o uvozu energetske sirovine i električne energije.
- Očekuje se da će obnovljivi izvori energije postati ekonomski konkurentni konvencionalnim izvorima energije u srednjem do dugom razdoblju.

Nekoliko tehnologija, osobito energija vjetra, male hidrocentrale, energija iz biomase i sunčeva energija su ekonomski konkurentne. Ostale tehnologije su ovisne o potražnji na tržištu da bi postale ekonomski isplative u odnosu na klasične izvore energije.

Proces prihvaćanja novih tehnologija vrlo je spor i uvijek izgleda kao da nam izmiče za samo malo. Glavni problem za instalaciju novih postrojenja je početna cijena. To diže cijenu dobivene energije u prvih nekoliko godina na razinu potpune neisplativosti u odnosu na ostale komercijalno dostupne izvore energije. Veliki udio u proizvodnji energije iz obnovljivih izvora rezultat je ekološke osviještenosti stanovništva, koje usprkos početnoj ekonomskoj neisplativosti instalira postrojenja za proizvodnju "čiste" energije.

Europska Unija ima strategiju udvostručavanja upotrebe obnovljivih izvora energije do 2010. godine u odnosu na 2003. godinu. To znači da bi se ukupni udio obnovljivih izvora energije povećao na 12% 2010. godine. Taj plan sadrži niz mjera kojima bi se potaknule privatne investicije u objekte za pretvorbu obnovljivih izvora energije u iskoristivu energiju (najvećim dijelom u električnu energiju). Dodatno, države Europske unije zadale su si još jedan

ambiciozan cilj da povećaju udio obnovljivih izvora energije za 20% cjelokupne potrošnje energije u EU do 2020 godine. Zbog trenutne financijske krize u kojoj su se našle najveće države u Europskoj uniji, vjerojatno je da plan neće biti proveden u potpunosti.

U nastavku rada će biti detaljnije obrađena biogoriva koja se koriste danas i ona čija se uporaba očekuje u bliskoj budućnosti. U radu će biti opisane trenutačno najprihvatljivije vrste biogoriva i načini njihove primjene, napravljena analiza tržišta obzirom na mogućnost nabavke odnosno kupnje vozila koja mogu biti pogonjena nekim od biogoriva te napravljen pregled proizvodnje i procjena potencijala proizvodnje biogoriva u Hrvatskoj.

2. BIOGORIVA

2.1. Počeci uporabe biogoriva

Upotreba sirovina vegetabilnog podrijetla kao pogonskog sredstva za motore s unutarnjim izgaranjem nije nova i nije potaknuta problemom globalnog zagrijavanja. Prvi motori rabili su etanol - alkohol kao gorivo. Nicholas Otto koji je izumio 1876. godine danas najrašireniji motor s unutarnjim izgaranjem, upotrebljavao je etanol u jednom od svojih motora. Henry Ford konstruirao je revolucionarni model T koji je rabio kao pogonsko gorivo – etanol. Ford je bio uvjeren da su obnovljivi izvori ključni za uspjeh njegovih automobila te je sagradio postrojenje za proizvodnju etanola i sklopio partnerstvo sa *Standard Oilom* da se prodaje na njihovim benzinskim postajama. Tijekom dvadesetih godina prošlog stoljeća etanol je činio 25 % prodaje goriva na postajama američkog srednjeg zapada. S razvojem naftne industrije *Standard Oil* je usmjerio svoju djelatnost prema fosilnim gorivima, dok je Ford nastavio promovirati upotrebu etanola i u tridesetim godinama. Do kraja tridesetih godina niska cijena fosilnih goriva dovela je do zatvaranja pogona etanola. Pojava nafte odnosno fosilnih goriva istisnula je druge izvore pogonskih tvari zbog svoje cijene odnosno dostupnosti. Međutim, tvari koje su dostupne gotovo svima nisu zaboravljene kao moguća goriva. Posebno se to odnosi na biljna ulja.

Često se navodi da je Rudolf Diesel razvio svoj motor radi iskorištavanja pogonskog goriva vegetabilnog porijekla. G. Knothe opovrgava takvo gledište navodeći razmišljanja samog izumitelja i pokazuje da je njegov izum bio utemeljen na termodinamičkim razmatranjima. Rudolf Diesel je naime želio napraviti novi djelotvorniji stroj od dotada poznatih, a samo gorivo nije bilo u planu njegovih razmišljanja. Njegov osnovni cilj je i ostvaren konstrukcijom motora koji je dobio ime po svom izumitelju. Na izložbi u Parizu 1900. jedan je od izloženih motora radio na ulje kikirikija, ali ne prema zamisli Diesela, već na zahtjev organizatora izložbe. I sam Diesel kasnije piše da je stroj radio tako dobro da nitko nije primijetio da se radi o pogonskom gorivu različitom od ostalih. O gorivima koje je sam Rudolf Diesel rabio pri svojim pokusima može se naći podataka u literaturi. Govori se tako o ugljenoj prašini, o kitovom ulju i općenito uljima vegetabilnog i životinjskog podrijetla. Unatoč ranoj potvrdi da se vegetabilna ulja mogu upotrebljavati kao gorivo za Dieslove motore, uočeni su odmah i nedostaci čistog ulja. U prvom redu se to odnosi na viskoznost, koja je za red veličine veća od viskoznosti fosilnog dizelskog goriva.

2.2. Biomasa - temelj proizvodnje biogoriva

Biomasa ili biološka masa (slika 2.1.) označava živuću ili donedavno živuću materiju, biljnog ili životinjskog porijekla, koja se može koristiti kao gorivo ili za industrijsku proizvodnju. Najčešće se koristi direktno u konačnoj potrošnji energije za grijanje, kuhanje ili zagrijavanje tople vode, ali se može koristiti i za proizvodnju električne energije i topline, te se onedavno sve više koristi za proizvodnju biogoriva.



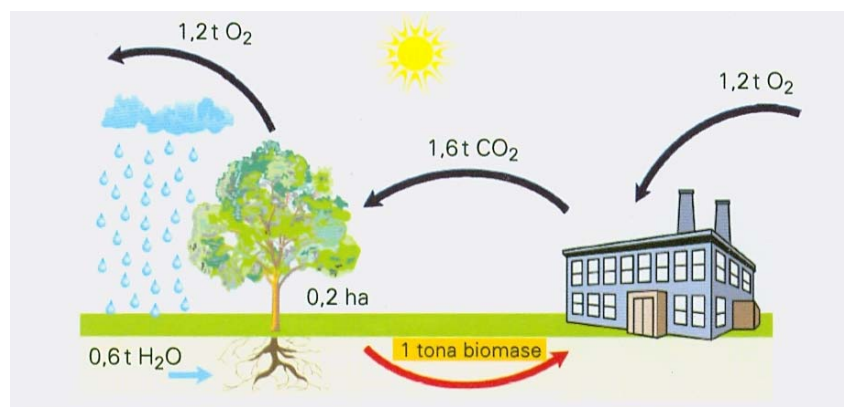
Slika 2.1. Biomasa [7]

Biomasa se općenito može podijeliti na drvenu, nedrvnu i životinjski otpad, unutar čega se mogu razlikovati:

- Drvena biomasa (ostaci iz šumarstva, otpadno drvo, otpad nastao pri piljenju, brušenju i blanjanju)
- Drvena uzgojena biomasa (brzorastuće drveće)
- Nedrvna uzgojena biomasa (trave i brzorastuće alge)
- Ostaci i otpaci iz poljoprivrede (slama, kukuruzovina, koštice, ljuske)
- Životinjski otpad i ostaci (izmet, lešine)

Biomasa je obnovljiv izvor energije koji se temelji na procesu fotosinteze. Proces fotosinteze nastaje djelovanjem sunčeve svjetlosti u kojem se od ugljikovog dioksida i vode dobivaju organski spojevi uz oslobađanje kisika. Taj proces omogućuje zeleni klorofil koji apsorbira svjetlosnu energiju i koji djeluje kao katalizator stvarajući organske spojeve u biljkama (npr. glukozu, $C_6H_{12}O_6$).

Za biomasu je karakteristično to da je emisija CO_2 neutralna, tj. koliko se ugljikovog dioksida oslobodi izgaranjem, upravo toliko pod utjecajem Sunčeve svjetlosti i vode biva ponovno vezano u organsku tvar (biomasu) uz oslobađanje one količine kisika koja je potrebna i pri procesu izgaranja. (slika 2.2.)



Slika 2.2. Proces kruženja CO_2 , nastajanje i izgaranje biomase [8]

Biomasa ipak može pridonijeti globalnom zagrijavanju ukoliko se poremeti ravnoteža sječe i sađenja drveća, npr. kod krčenja šuma ili urbanizacije zelenih površina. Kada se biomasa koristi kao gorivo umjesto fosilnih goriva ona ispušta jednaku količinu CO₂ u atmosferu. Ugljik iz biomasa koji sačinjava otprilike pedeset posto njene mase je već dio atmosferskog ugljičnog kruga. Biomasa apsorbira CO₂ tijekom svog životnog ciklusa te ga ispušta natrag u atmosferu kad se koristi za dobivanje energije. Kod fosilnih goriva je to drugačije jer se kod njih ugljik izdvaja iz dugotrajnih „spremnika“, u kojem bi inače bio zauvijek zarobljen, i ispušta u atmosferu.

2.3. Određenje i podjela biogoriva

Biogoriva su tekuća ili plinovita goriva za potrebe transporta dobivena preradom biomase. Postoje različite vrste biogoriva koje se dijele na prvu, drugu i prema nekim autorima treću generaciju ovisno o izvoru materijala za proizvodnju, tehnologiji proizvodnje, cijeni i emisiji CO₂.

Prva generacija biogoriva se temelji na proizvodnji konvencionalnim tehnologijama iz šećerne trske, uljane repice, biljnih ulja i životinjskih masnoća. Najpoznatije vrste su: biodizel, bioetanol, bioplin. Bioetanol predstavlja alternativu benzinu, dok biodizel dizelskom gorivu. Biodizel i bioetanol su trenutno najzastupljenija goriva. Razlog je tome što je ove dvije vrste biogoriva moguće koristiti u postojećim vozilima bez značajnijih modifikacija motora te mogu koristiti postojeću infrastrukturu.

S obzirom da proizvodnja prve generacije biogoriva može zamijeniti tek nekoliko postotaka svjetskih potreba za gorivom i dobiva se većinom iz usjeva, razvija se druga generacija biogoriva.

Druga generacija biogoriva dobiva se preradom poljoprivrednog i šumskog otpada. Za razliku od prve generacije, biogoriva ove generacije znatno bi mogla reducirati emisiju CO₂, a uz to ne koriste izvore hrane kao temelj proizvodnje. Najpoznatije vrste su: biodimetiler, biometanol, dimetilformamid, bioetanol iz lignocelulozne mase, Fischer – Tropsch dizel, mješavine alkohola.

U treću generaciju biogoriva spadaju biovodik dobiven iz biomase, sirovog glicerola ili biorazgradljivih otpadaka te, prema nekim autorima, biodizel iz algi.

U posljednjih nekoliko godina proizvodnja i potrošnja biogoriva raste i sve više zamjenjuje fosilna goriva. Ekološki su prihvatljivija od fosilnih goriva. Najintenzivnija im je proizvodnja u Brazilu iz šećerne trske, u SAD-u iz kukuruza, te Europi iz uljane repice.

3. BIOGORIVA PRVE GENERACIJE

3.1. Biodizel

Biodizel je gorivo koje se dobiva iz biomase, odnosno biljnih i životinjskih ulja i masti ili recikliranih otpadnih jestivih ulja. Proizvodi se kemijskim procesom koji se naziva transesterifikacija. Transesterifikacija je kemijska reakcija kojom se iz ulja, odnosno masti i metanola uz prisutnost katalizatora dobiva metilni ester (kemijsko ime za biodizel) i glicerol s nusproizvodima.

Sve do 2. svjetskog rata vegetabilna ulja su se koristila kao gorivo za pogon motora kopnenih vozila i brodova svih vrsta. Međutim, nakon rata, dijelom zbog tehnološkog razvoja Dieselovih motora, a još više zbog politike vodećih industrijskih zemalja koje su gospodarski razvoj temeljile na jeftinoj nafti došlo je do potiskivanja energenata biološkog porijekla. Takvo potiskivanje razvoja biodizela nastavilo se sve do velike naftne krize ranih sedamdesetih godina prošlog stoljeća, kada se biodizel ponovo spominje kao alternativa naftnim derivatima.

Iako sirova vegetabilna ulja imaju slična svojstva poput dizelskog goriva, dugotrajnom upotrebom u Diesel motorima mogu uzrokovati brojne probleme kao što su formiranje koksa na brizgaljki, onečišćenje ulja za podmazivanje motora, stvaranje depozita. Ove poteškoće prvenstveno su posljedica povišenog viskoziteta biljnog ulja (tablica 3.1.) u odnosu na dizel gorivo (11 do 17 puta!).

Tablica 3.1. Značajke biljnih ulja

Ulje ili mast	Cetanski broj	Gornja ogrjevna vrijednost h_g , MJ kg ⁻¹	Kinematička viskoznost $\nu_{40^\circ C}$, mm ² s ⁻¹	Plamište T_{pl} , °C
Kukuruzno	38	39,50	34,9	277
Pamučno	42	39,47	33,5	234
Laneno	35	39,31	27,2	241
Palmino	42 - 62	-	28,2	267
Kikiriki	42	39,78	39,6	271
Repičino	38	40,22	37,0	246
Šafranovo	41	39,52	31,3	260
Sezamovo	40	39,35	35,5	260
Sojino	38	39,62	32,6	254
Suncokretovo	37	39,58	37,1	274
Jatrofino	51	39,64	51,0	-
Ricinusovo	42	39,50	29,7	260
Goveđa mast	-	40,05	51,2	201
Dizelsko gor.	49	45,45	2,7	>55

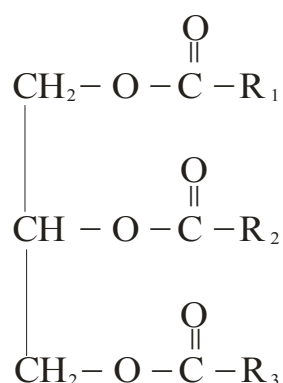
Povećani viskozitet otežava ubrizgavanje goriva i njegovo raspršivanje, a to ima za posljedicu i lošije miješanje sa zrakom odnosno nepotpuno izgaranje. Relativno visoko vrelište pridonosi također stvaranju taloga na brizgaljkama te razgradnji i razrjeđivanju ulja za podmazivanje. Kombinacija visokog vrelišta (slaba hlapljivost) i viskoznosti uzrokom su problemima pri startu i vremenskoj zadržci pri paljenju. Ovim problemima pridonose i produkti procesa oksidacije kojima su podložni nezasićeni lanci molekula pri čemu nastaju sluzave, polimerne tvari koje povećavaju viskoznost goriva, otežavaju njegov transport od spremnika do komore za izgaranje, a mogu dovesti do začepljenja vodova.

Očite probleme pri uporabi čistih biljnih a i životinjskih ulja kao goriva za Diesel motore, istraživači su pokušali riješiti na različite načine, a to su prilagodba motora gorivu ili prilagodba goriva motoru. Postupci koji služe za pretvorbu prirodnih ulja i masti u pogonsko gorivo za Diesel motore su: miješanje s dizelskim gorivom fosilnog podrijetla,

mikroemulzifikacija, piroliza i transesterifikacija. Prva tri navedena postupka pretvorbe nisu zbog nedostataka prošli laboratorijsku fazu ili imaju ograničenu primjenu. Transesterifikacija s alkoholima se pokazala kao idealna tehnologija i termin biodizel se danas koristi samo za proizvode dobivene ovom tehnologijom.

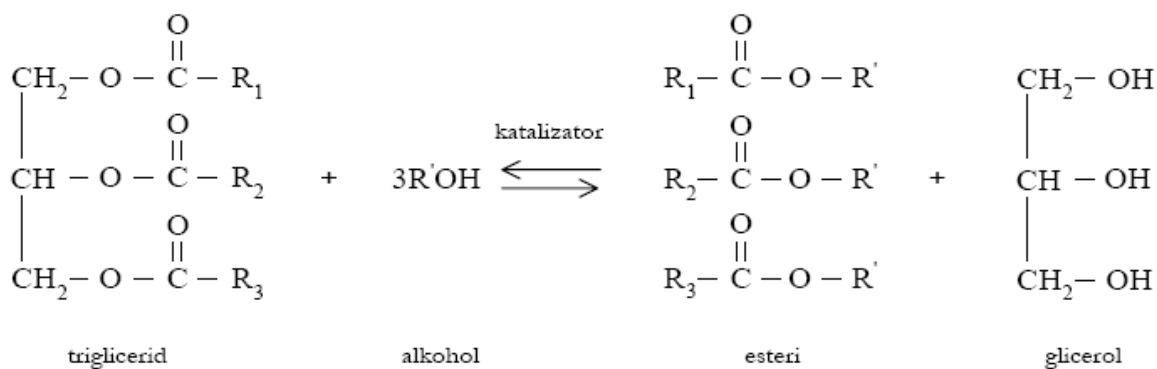
3.1.1. Kemijski princip transesterifikacije

Prirodna vegetabilna ulja i masti su po svom kemijskom sastavu triacilgliceroli (trigliceridi), odnosno esteri dugolančanih masnih kiselina i glicerola (slika 3.1.). Raznolikost svojstava ulja/masti potječe od masnih kiselina jer one mogu sadržavati različit broj ugljikovih atoma (najčešće od 12 do 24), međusobno različito povezane.



Slika 3.1. Kemijska struktura triglicerida (R_1, R_2, R_3 -dugi članci masni kiselina)

Ako se glicerol, koji je kemijski gledano trovalentni alkohol jer ima tri alkoholne skupine (-OH) vezane na tri ugljikova atoma, zamijeni monovalentnim ili nižim alkoholom (jedna-OH skupina vezana na jedan ugljikov atom) kao što je metanol ili etanol, nastaje spoj u osnovi jednake građe, ali drugačijih svojstava. Drugim riječima, jedan ester prevede se u drugi ester, tj. izvede se transesterifikacija (slika 3.2.)



Slika 3.2. Transesterifikacija triglicerida s alkoholom [9]

Transesterifikacija se temelji na reakciji viših nezasićenih masnih kiselina (triglicerida) i alkohola (najčešće metanol - CH_3OH) uz prisutnost alkalnih katalizatora (NaOH ili KOH). U toj reakciji jedna molekula triglicerida reagira s tri molekule alkohola. Svaka molekula triglicerida otpušta postupno iz svoje strukture tri molekule masnih kiselina. Tri oslobođene molekule masnih kiselina iz jedne molekule triglicerida reagiraju s alkoholom, pri čemu nastaju tri molekule alkilnih estera masnih kiselina (npr. metil ester masnih kiselina – FAME), te jedna molekula glicerola kao nusproizvoda.

3.1.2. Sirovine za proizvodnju biodizela

Izbor osnovne sirovine za dobivanje biodizela ovisi o specifičnim uvjetima i prilikama u konkretnim zemljama (klima, zastupljenost pojedinih poljoprivrednih kultura, ekonomski razvoj zemlje, navike stanovništva u pogledu sakupljanja sekundarnih sirovina i sl). Sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela (osim raznih aditiva i katalizatora) s teoretskog su aspekta biljna ili korištena jestiva ulja (reciklirano jestivo i ulje za prženje, jestive masti) i životinjske masti. Međutim, s komercijalnog se aspekta u realnoj proizvodnji koriste jedino biljna ulja i to: repičino, sojino, suncokretovo, palmino, jatrofino i ulje od kikirikija. Među njima su za ovu primjenu najpogodnija ulja repice i soje s time da je uljana repica najznačajnija među sirovinama za dobivanje biodizela.

Repičino ulje (slika 3.4.) je zbog visokog sadržaja monozasićenih masnih kiselina i niskog sadržaja zasićenih i polizasićenih kiselina te zbog karakteristika izgaranja, oksidacijske stabilnosti i ponašanja pri niskim temperaturama idealna sirovina za proizvodnju biodizela. To je ujedno i najčešća sirovina za proizvodnju biodizela u Europi (slika 3.9.) s dugom tradicijom u proizvodnji. Ozima uljana repica ima godišnji prinos oko 3 t/ha, a proljetna oko 2,1 t/ha.



Slika 3.4. Uljana repica [10]



Slika 3.5. Suncokret [11]

Suncokretovo ulje (slika 3.5.) je druga po redu sirovina u Europi za proizvodnju biodizela (Španjolska, Italija i Grčka). U južnim krajevima Europe uzgaja se zato što je prinos uljane repice tamo manji. Visoki sadržaj linoleinske kiseline ograničava mogućnost korištenja suncokretovog ulja za proizvodnju goriva. Također je i sadržaj joda u ulju veći od granice propisane normom EURO IV.



Slika 3.6. Soja [9]



Slika 3.7. Palma [9]

Sojino ulje (slika 3.6.) je glavna sirovina za proizvodnju biodizela u SAD, a i najčešće proizvedeno ulje u svijetu. Slično kao i kod suncokretovog ulja sadržaj joda je veći od granice propisane normom EURO IV te se time ograničava korištenje čistog metilnog estera sojinog ulja kao goriva.

Palmino ulje (slika 3.7.) je najvažnija sirovina za biogoriva u jugoistočnoj Aziji. Glavna prednost palminog ulja je veliki prinos i umjerena cijena u usporedbi s ostalim jestivim biljnim uljima. Nedostatci su mu visok udio slobodnih masnih kiselina i vrlo visoka viskoznost pri niskim temperaturama.

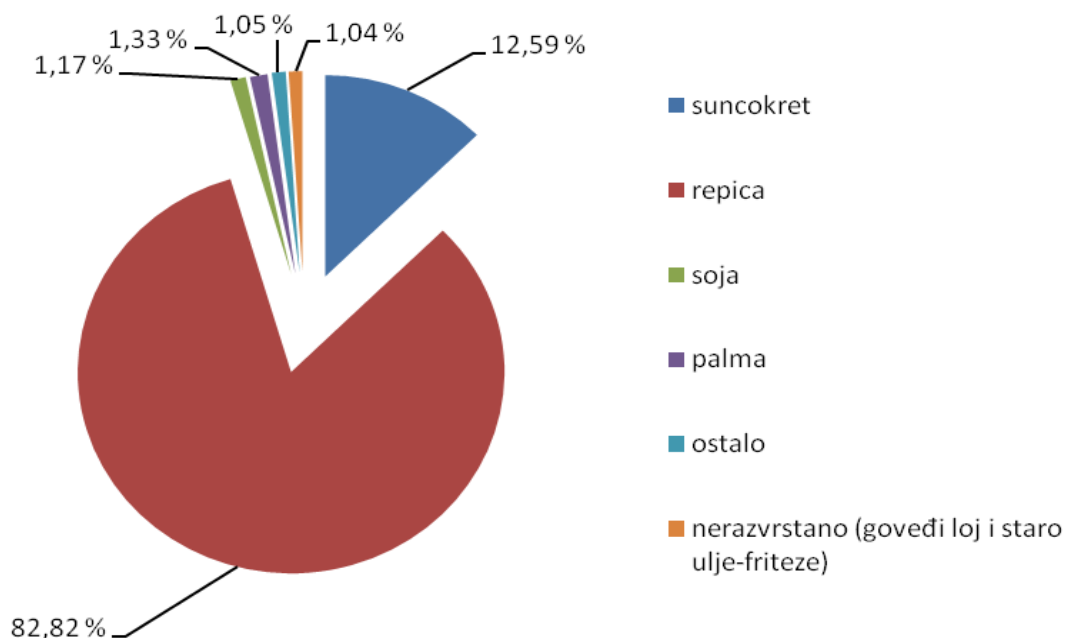
Jatrofa (slika 3.8.) je biljka za koju se smatra da će biti sigurno sirovina za proizvodnju biodizela u budućnosti. Ne koristi se u prehrambene svrhe (ni ljudske ni životinjske), ne zahtijeva gnojidbu ni uporabu pesticida, vrlo je otporna klimatske uvjete i ne zahtijeva previše vode te je vrlo otporna i na poplave, a može se koristiti i za mnoge druge svrhe (u kozmetičkoj, poljoprivrednoj i medicinskoj industriji).



Slika 3.8. Jatrofa [12]

Životinjske masti i riblja ulja su nusproizvodi prehrambene i prerađivačke industrije (goveđi loj, svinjsko salo i riblje ulje). Glavna prednost im je niska cijena. Imaju visoku razinu zasićenja koja ih čini odličnim gorivom glede visoke ogrjevne vrijednosti i cetanskog broja. Nedostaci su im promjena svojstava kod niskih temperatura (dolazi do povećanja viskoznosti) pa se koriste kao dodatne sirovine za proizvodnju biodizela.

Otpadna jestiva ulja su zbog svoje vrlo niske cijene i ekološke prednosti vrlo popularan izvor za proizvodnju biodizela. Otpadno jestivo ulje mora se prije korištenja za proizvodnju biodizela rafinirati. Viskoznost i ostaci ugljika metilnog estera otpadnog jestivog ulja su nešto veći nego kod metilnog estera repičinog ulja. Temperaturna svojstva kod niskih temperatura su mu slabija te ga je potrebno tijekom hladnijeg perioda miješati s fosilnim dizelskim gorivom.



Slika 3.9. Zastupljenost pojedinih poljoprivrednih kultura u proizvodnji biodizela u EU

Sirovina je i najvažnija karika u procesu proizvodnje biodizela jer o njoj ovisi i način vođenja procesa u cilju postizanja definirane kvalitete te isplativost proizvodnje. Za dobivanje 1 l repičinog ulja potrebno je oko 3 kg repičina sjemena. Proizvodni proces biodizela gotovo se odvija po jednadžbi 1 l ulazne sirovine = 1 l proizvedenog biodizela tako da je iskoristivost gotovo 100%.

Tehnološki proces proizvodnje biodizela sastoji se od sljedećih tehnoloških operacija:

- Skladištenje uljnih sjemenki
- Mljevenje sjemena i istiskivanje ulja
- Filtriranje i čišćenje biljnog ulja
- Proces transesterifikacije
- Izlučivanje sporednih produkata iz reakcijske smjese - u proizvodnji kao nusproizvod nastaje tehnički glicerol koji se može (ovisno o odabranoj tehnologiji) dodatno pročititi i dobiti u čistoći farmaceutskog glicerina (99.99 %) ili ponovno (nakon kemijske obrade), kao aditiv vratiti na početak proizvodnog procesa.
- Konačna obrada metilnog estera biljnog ulja – biodizela, njegovo skladištenje i prodaja

3.1.3. Primjena i utjecaj biodizela na motor

Biodizel se u motorima s unutarnjim izgaranjem može koristiti na dva načina:

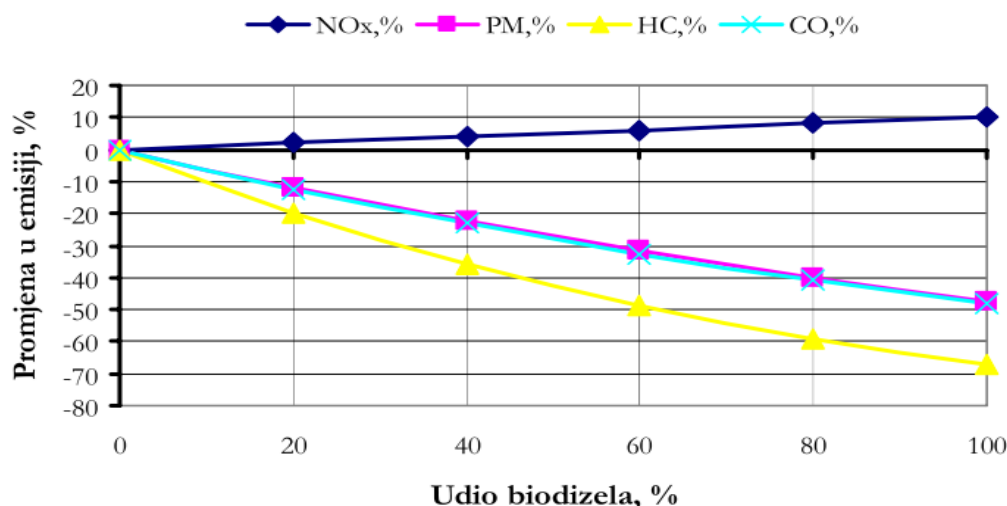
1. kao dodatak čistom dizelskom gorivu, odnosno uz primješavanje fosilnom gorivu u određenim omjerima
2. kao čisti biodizel

Zbog razmjerno male proizvodnje i apsolutno velike potrošnje fosilnih goriva te maloprodajne cijene čistog biodizela koje je gotovo jednaka cijeni eurodizela, češći način korištenja biodizela je primješavanje, odnosno kombinacija s fosilnim dizelom. Biodizel se dobro miješa s dizelskim gorivom u svim omjerima i ostaje pomiješan čak i na niskim temperaturama.

Najčešći primjeri mješavina su B20, B30, B50, B80 pri čemu slovo B označava biodizel, a broj njegov udio (odnosno metilnog estera) u mješavini. B20 (smjesa od 20% biodizela i 80% fosilnog dizela) radi u svakom Diesel motoru, obično bez ikakvih preinaka na motoru ili sustavu dobave goriva te osigurava sličnu snagu, okretni moment i prijedene put po litri goriva kao i klasično dizelsko gorivo.

Korištenje biodizela u konvencionalnim Diesel motorima pogodno je u smislu zaštite životne sredine tako što se smanjuje efekt staklenika kao i emisija drugih zagađujućih tvari. Zamjetno je znatno smanjenje neizgorenih ugljikovodika, ugljičnog monoksida i čestica. Emisija dušikovih oksida se malo povećava ovisno o sadržaju biodizela u mješavini.

Smjesa B20 smanjuje emisiju ugljikovodika (HC) za 20%, ugljičnog monoksida (CO) i čestica (PM) za 12%, a sumpora za oko 20%. Emisija dušičnih oksida (NO_x) se istovremeno povećava za 2%, što je prikazano na slici 3.10. [13]



Slika 3.10. Promjene u emisiji primjenom biodizela [13]

Što se tiče potrošnje goriva utvrđeno je da korištenje biodizela (B100) pokazuje 5% smanjenje u snazi u usporedbi s dizelom, što je manje od očekivanih 10%. Nadalje, razne specifikacije proizvođača pokazuju da je potrošnja biodizela veća 10% od potrošnje fosilnog dizela. S druge strane su iskustva korisnika biodizela koje kažu da se potrošnja povećava do 5%. Energetska vrijednost biodizela je oko 10% manja od vrijednosti za mineralni dizel. S druge strane, svojstva biodizela (sadržaj kisika, veći cetanski broj itd.) doprinose boljem izgaranju u motoru.

Istraživanja su pokazala da biodizel može pokretati konvencionalni dizelski motor u dužem vremenu bez ikakvih problema. Ispitivanja su provedena na Diesel motorima pick-up vozila, gradskih autobusa, teretnih vozila i traktora s različitim omjerima biodizelskog i dizelskog goriva. Te su smjese bile od 2% (B2), 20% (B20) pa sve do 100% biodizela (B100). Rezultati svih ovih istraživanja bili su pozitivni. Standardni Diesel motor može raditi na 100% biodizelsko gorivo, ali na temperaturama nižim od -12 °C počinje proces stinjanja te počinje izlučivanje čvrstih tvari iz goriva što može dovesti do začepljivanja filtra goriva. Biodizel se počinje stinjati na višoj temperaturi od dizelskog goriva ali postoje aditivi koji sprječavaju stinjanje. Miješanje biodizela s dizelskim gorivom će smanjiti točku stinjanja. Ugradnja grijača u spremnik goriva ili u cjevovode goriva također može pomoći u sprječavanju stinjanja u zimskom periodu. Miješanje biodizela s dizelskim gorivom će smanjiti točku stinjanja ali se ono može i dalje događati ukoliko nema grijača goriva.

Novi zahtjevi za nižom količinom sumpora u gorivu u cilju smanjenja štetne emisije ispušnih plinova smanjuju također i sposobnost podmazivanja goriva. Ovo će skratiti životni vijek sustava ubrizgavanja. Smjese s biodizelom, čak i u malim omjerima (2%), uzrokuju poboljšanje podmazivanja što će doprinijeti smanjenju trošenja i produženju životnog vijeka motora. Poboljšanje podmazivanja je naročito pozitivno za visokotlačnu pumpu goriva, a time i za ukupno trošenje. Problem su nakupine tvrdih naslaga koje se mogu formirati na brizgaljkama goriva i prstenovima klipa. Ova pojava je ovisna je o motoru, izvoru biodizela i metodi proizvodnje.

Biodizel je odlično otapalo pa svi dijelove koji dolaze u kontakt s biodizelom moraju biti otporni na djelovanje tog otapala. Biodizel može prodirati u molekularnu strukturu crijeva i brtvi što može dovesti do propuštanja i djelomičnog rastvaranja. Ovo se odnosi na plastična ili

gumena crijeva koja dolaze u kontakt s gorivom kao i odgovarajuća brtvila u sustavu napajanja. Većinu postojećih vozila potrebno je opremiti crijevima i brtvama otpornima na biodizel. Ovo je jedina prilagodba potrebna za korištenje biodizelskog goriva. Biodizel može oštetiti lakirane dijelove pa je potrebno voditi posebnu brigu prilikom punjenja goriva u spremnik vozila. Ukoliko dođe do kontakta biodizela s lakiranim dijelovima vozila, potrebno ga je što prije ukloniti. Biodizel ne sadrži sumpor pa ispušni plinovi ne sadrže sumporni dioksid, koji uzrokuje zakiseljavanje.

U određenom području opterećenja Diesel motora mala količina goriva može proći kroz prstene klipa u motorno ulje. Kod mineralnog dizelskog goriva ovo gorivo ispari i izađe kroz sustav ventilacije kućišta motora. Biodizel isparuje na relativno visokoj temperaturi i zbog toga se miješa s motornim uljem. Zbog dobrih karakteristika podmazivanja biodizela može se smatrati da razblaživanje motornog ulja nije opasno. Kako bi se izbjeglo moguće oštećenje motora proizvođači preporučuju skraćivanje intervala zamjene motornog ulja, što utječe na povećanje troškova održavanja, kao i na povećanje količine otpadnog motornog ulja koja se mora zbrinuti. Kako bi se izbjegli problemi, treba redovito kontrolirati kvalitetu ulja.

Korištenje biodizela pruža značajno manji rizik pri transportu i skladištenju jer je netoksičan i biorazgradiv za razliku od uobičajenog fosilnog dizela, te se pri njegovom transportu poduzimaju zaštitne mjere kao kod biljnih ulja. Međutim, kada se transportira i skladišti mješavina fosilnog i biodizela, poduzimaju se preventivne sigurnosne mjere kao da se radi o fosilnom dizelu.

3.1.4. Europa – težište na biodizelu

Biodizel je najvažnije biogorivo u EU, s proizvodnjom od 5.713.000 t koliko je plasirano u 2007. godini. Ta je proizvodnja veća za 823.000 t od one u 2006. godini, što predstavlja povećanje od 16,83% (tablica 3.2.). Njemačka je proizvela 50,58% od ukupne količine ili 2.890.000 tona u 2007. godini, što predstavlja povećanje od 59,5% u odnosu na prethodnu godinu. Europa je ujedno najveći proizvođač biodizela u svijetu. [14]

Tablica 3.2. Proizvodnja biodizela u nekim zemljama EU

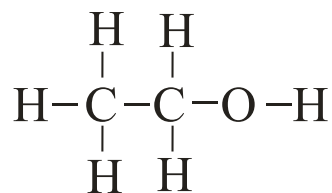
Zemlja	2005	2006	2007
Njemačka	1669	2662	2890
Francuska	492	743	872
Italija	396	447	363
Austrija	85	123	267
Portugal	1	91	175
Španjolska	73	99	168
Belgija	1	25	166
UK	51	192	150
Grčka	3	42	100
Nizozemska	0	18	85
Danska	71	80	85
Poljska	100	116	80
Švedska	1	13	63

3.2. Bioetanol

Bioetanol je etilni alkohol proizveden iz biomase koji se može koristiti kao gorivo. Proizvodi se procesom fermentacije (alkoholno vrenje) sirovina bogatih škrobom, šećerom ili celulozom. Fermentacija je prirodni proces kojim se škrob ili šećeri uz pomoć djelovanja kvašćevih gljivica ili nekih bakterija (enzima koji djeluju kao katalizatori) pretvara u etanol i CO₂. Ovaj proces je jedan od najstarijih proizvodnih procesa kojim je čovjek ovladao i u osnovi se nije promijenio do današnjih dana. Postupak dobivanja etanola iz celuloze se razvija i usavršavanju ovog postupka se poklanja velika pažnja, jer se time omogućava korištenje i ostalog biljnog materijala ili biljnog otpada iz raznih industrijskih postupaka.

Korištenje etanola kao goriva vezano je za početak automobilske industrije, mada su ga kasnije potisnula jeftina goriva na bazi nafte. O etanolu se opet počelo razmišljati kada su se pojavile prve naftne krize.

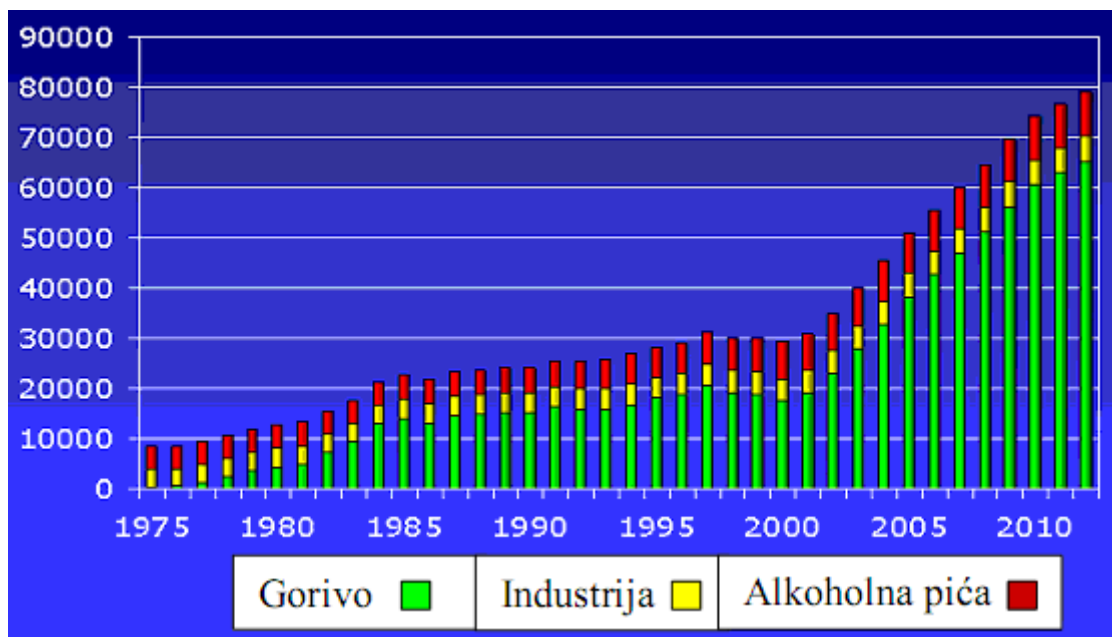
Po svojoj kemijskoj strukturi (slika 3.11.) etanol -C₂H₅OH pripada grupi organskih spojeva koji se općim imenom zovu alkoholi. Karakteristika ove grupe spojeva je da sadrže jednu ili više hidroksilnih skupina, odnosno OH – skupina (O – kisik, H – vodik) vezanih za atom ugljika.



Slika 3.11. Strukturna formula etanola

Etanol je bezbojna, isparljiva i zapaljiva tekućina karakterističnog mirisa. Skrućuje se pri -114,1° C i vrije pri 78,5° C, a specifična gustoća mu je 789 kg/m³ pri 20° C. Gori svjetlo plavim plamenom i bez čađe. Veoma se dobro miješa s vodom i većinom organskih otopina te ga se zato upotrebljava za dobivanje drugih kemikalija (boja, parfema i eksploziva).

Najstariju tradiciju ima proizvodnja etanola za dobivanje alkoholnih pića, a najveća po kapacitetu je proizvodnja etanola kao goriva. Tokom posljednjih trideset godina proizvodnja bioetanola u svijetu je porasla za oko šest puta a razlog toga je u činjenici da se bioetanol sve više koristi kao zamjena djela benzina za pogon motornih vozila. Svjetska proizvodnja etanola je prikazana na slici 3.12. sa koje se može procijeniti da je svjetska proizvodnja etanola za gorivo, posljednjih godina, predstavljala oko 70 % od ukupne. Predviđa se da će do kraja ovog desetljeća ova količina porasti preko 80 %.



Slika 3.12. Svjetska proizvodnja etanola za gorivo, industriju i alkoholna pića [15]

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

3.2.1. Princip fermentacije

Fermentacija se izvodi najčešće pomoću kvasaca (gljivice alkoholne fermentacije) na temperaturi od oko 30 °C. Pored kvasaca i neke bakterije se mogu koristiti u procesu. Kvasci došavši u tekućinu u kojoj je rastvoren šećer, počinju intenzivno razmnožavanje, te pod anaerobnim uvjetima (bez prisustva kisika) razlažu šećere na etanol i ugljik-dioksid (CO₂) uz oslobađanje određene količine energije koju je potrebno odvoditi iz sustava, prema Gay – Lussacovoj jednačbi:



Pored ovih osnovnih produkata alkoholne fermentacije, stvara se, u znatno manjim količinama i čitav niz raznih drugih spojeva, kao što su glicerol, octena kiselina, jantarna kiselina i druge. Tekućina dobivena na ovaj način sadrži 7 do 12 % etanola i biva nizom destilacija pretvorena u 95 % -tni etanol. Prema navedenoj jednačbi može se vidjeti prilikom proračuna da se po kilogramu glukoze može dobiti 0,51 kg etanola. Međutim, stvarni prinos koji se može ostvariti u toku fermentacije ovisi o vrsti šećera koji se fermentira, vrsti mikroorganizama (kvasci, bakterije), primijenjenih procesnih uvjeta (pH-vrijednost,

temperatura, miješanje, koncentracija šećera u hranjivoj podlozi, koncentracija drugih izvora supstrata neophodnih za metabolizam proizvodnog mikroorganizma, eventualno prisustvo inhibitora u hranjivoj podlozi itd.). U dobro koncipiranim postupcima prinos se kreće oko 90 – 95 % od teorijskog.

3.2.2. Sirovine za proizvodnju bioetanol

Svi organski supstrati koji se različitim kemijskim ili biokemijskim transformacijama mogu razgraditi do jednostavnih šećera koje kvasac može koristiti za svoj metabolizam, mogu poslužiti kao sirovina za proizvodnju bioetanol. Šećeri koje kvasac ili proizvodni mikroorganizam može koristiti su glukoza, fruktoza, saharoza i maltoza, a primjenom specijalnih kvasaca i galaktoza i laktoza. Polisaharidi koji se mogu razgraditi do ovih fermentabilnih šećera (kemijski ili enzimski) su dekstrini, škrob, inulin, hemiceluloze i celuloze. Navedeni šećeri i polisaharidi veoma su rasprostranjeni u biljkama, te postoji velik broj potencijalno mogućih sirovina za proizvodnju etanol. Tri kategorija sirovina su najrasprostranjenije i to: šećerne (šećerna repa, šećerna trska, topinambur i melasa), škrobne (žita i razni usjevi) i lignocelulozni(drvo,stari papir, kukuruzovina, slama i slični poljoprivredni nusproizvodi).

Šećerne sirovine se mogu razgraditi direktno metaboličkim putem, te ne zahtijevaju skupu pripremu. Sirovine koje sadrže škrob i lignocelulozu su jeftinije od sirovina koje sadrže šećer, ali je prevođenje ovih sirovina do oblika koji je dostupan kvascima skupo i predstavlja nedostatak ovih supstrata. Jeftinije sirovine, kao otpadne vode raznih tehnologija, imaju veliki potencijal kao izvori fermentabilnih šećera. Koncentracija šećera u ovim sirovinama je niža nego u poljoprivrednim sirovinama.

Kada se razmatra mogućnost industrijske proizvodnje bioetanol na određenim sirovinama, moraju se uzeti u obzir faktori kao što su količina etanol koja se može dobiti iz jedinice mase sirovine, zatim cijena i dostupnost sirovine, kao i cijena tehnološkog postupka za proizvodnju etanol na određenoj sirovini. Cijena i dostupnost različitih sirovina se razlikuju u različitim dijelovima svijeta i logično je da se svaka zemlja opredjeljuje za korištenje onih sirovina kojih ima najviše u njenom geografskom i klimatskom području.

Šećerne i škrobne sirovine mogu se svrstati u konvencionalne sirovine za proizvodnju bioetanol i dosad se proizvodnja bioetanol uglavnom temeljila na njima. Međutim, budući da se te sirovine koriste u ljudskoj prehrani i ishrani životinja, proizvodnja bioetanol iz istih smatra se neekonomičnom. Do velikog značenja dolazi uporaba nekonvencionalnih sirovina u koju se mogu ubrojati sporedni i otpadni proizvodi različitih industrija i poljoprivredni otpad.

Navedene sirovine se najviše baziraju na celulozi i hemicelulozi, ili na šećernim komponentama (melasa šećerne repe i melasa šećerne trske). Treba naglasiti da se sirovine na bazi celuloze i hemiceluloze, iako su malo zastupljene u industrijskim razmjerima, trenutno smatraju najperspektivnijim za buduću proizvodnju bioetanol. Na današnjem nivou razvoja tehnologije pretvorbe ovih sirovina do fermentabilnih šećera su niske i procesi su ekonomski nepovoljni, ali se zbog niske cijene i velike dostupnosti polazne sirovine danas ulaže u razvoj i unapređenje ovih tehnologija. Stoga je cilj buduću proizvodnju bioetanol temeljiti na lignoceluloznoj masi.

3.2.2.1. Šećerne sirovine

Šećerna repa (slika 3.13.) je vrlo rasprostranjena biljka, prilagodljiva širokom opsegu različitih klimatskih i zemljišnih uvjeta. U tehnološkom pogledu najveći značaj ima korijen šećerne repe, jer je u njemu sadržan najveći dio šećera, saharoze. Vrat korijena se također upotrebljava za proizvodnju šećera, dok su glava i rep siromašni šećerom i ne upotrebljavaju se za proizvodnju šećera, već se odsijecaju i koriste za ishranu stoke. Kemijski sastav šećerne repe može varirati u ovisnost od uvjeta kao što su: sorta šećerne repe, sastav zemljišta, uvjeti vegetacije i drugo. Sadrži 75% vode i 25% suhe materije. Sadržaj saharoze, kao osnovne komponente za proizvodnju šećera je u prosijeku 17,5%. Dobra je sirovina za proizvodnju bioetanola ali sa ekonomskog aspekta nije konkurentna bioetanolu proizvedenog od šećerne trske ili kukuruza.



Slika 3.13. Šećerna repa [16]



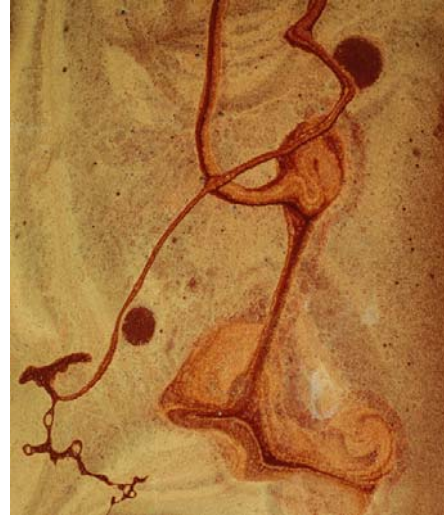
Slika 3.14. Šećerna trska [17]

Šećerna trska (slika 3.14.) pripada porodici trava, a uspijeva u tropskim i suptropskim zemljama. Raste i do 6m visine, debljine oko 5cm. Vodeća je sirovina za proizvodnju etanola, a najveći proizvođači šećerne trske su Brazil, Indija, Južnoafrička Republika i Kuba. Ne uzgaja se u našoj zemlji. U suhoj materiji sadrži i do 95 % fermentabilnih šećera.

Topinambur (slika 3.15.) potiče iz Južne Amerike i uzgaja se kod nas. Otporan je na štetočine i razne biljne bolesti, a raste i na siromašnim zemljištima. Prinos korijena varira u zavisnosti od sorte i zemljišta; na srednje plodnom zemljištu prinos može biti oko 50 t/ha. Krtole sadrže oko 80% vode a u suhoj materiji ima oko 17% ugljikohidrata pretežno inulina – polimera fruktoze.



Slika 3.15. Topinambur [18]



Slika 3.16. Melasa [19]

Melasa (slika 3.16.) je sirupasti, viskozni, karamelasto obojeni zaostatak u proizvodnji šećera koji nastaje pri posljednjem stupnju kristalizacije u postupku prerade šećernih sirovina. Minimalni sadržaj suhe materije iznosi 75%, sa sadržajem saharoze iznad 46%. Etanol se tradicionalno i veoma dugo proizvodi iz melasa od šećerne trske ili od šećerne repe. Dugo vremena u prošlosti melasa je imala primat kao sirovina za proizvodnju etanola. Međutim, danas melasa ima visoku cijenu i na raspolaganju su ograničene količine koje su uslovljene proizvodnjom šećera.

3.2.2.2. Škrobne sirovine

Pšenica (slika 3.17.) sadrži oko 13% vode i oko 60% škroba. Dobra je sirovina za fermentacijske procese s tim da se prije fermentacije mora obraditi termički i enzimatski. Glavna smetnja potencijalnom korištenju pšenice za proizvodnju alkohola je njena primarna potrošnja u prehrambenoj industriji i kao sekundarna potrošnja za stočnu hranu. Osim toga, proizvodnja pšenice nije na istom nivou u svim zemljama svijeta, pa se dobivanje bioetanola iz pšenice odnosi samo na oblasti gde je pšenica proizvod u višku.



Slika 3.17. Pšenica [20]



Slika 3.18. Kukuruz [21]

Kukuruz (slika 3.18.) je jedna od važnijih sirovina koje se u Južnoj Americi, Sjevernoj Americi i Evropi koriste za proizvodnju etanola. Zrna kukuruza sadrže obilje škroba (oko 63% i 13% vode), koji se prije fermentacije mora razložiti na jednostavne šećere nizom reakcija. U mnogim dijelovima Europe zahvaljujući klimatskim prilikama, kukuruz ne sazrijeva dovoljno za žetvu kao prirodno suh kukuruz, čime je sadržaj škroba znatno manji. Problem se rješava umjetnim sušenjem i silažom kukuruza, pri čemu korištenje umjetnog sušenja utječe na povećanja troškova.

Tritikale (slika 3.19.) je žitarica dobijena križanjem pšenice i raži. Uzgaja se u više od 50 zemalja, a najviše u Francuskoj, Rusiji, SAD, Brazilu. Prinosi su slični kao kod pšenice, ali se može uspješno uzgajati i na siromašnim zemljištima, sušnim pa i zaslanjenim regijama. Sadržaj škroba u suhoj materiji može biti i do 72%.



Slika 3.19. Tritikale [22]



Slika 3.20. Sirak [23]

Sirak (slika 3.20.) se veoma lako prilagođava klimatskim i zemljišnim uvjetima pa se uzgaja na svim kontinentima i na četvrtom je mjestu među žitaricama u svijetu – iza pšenice,

kukuruzu i riže. Najveći proizvođači sirka su Indija i Kina. Sadrži škroba kao i kukuruz, ali škrob sirka sadrži oko 25% amiloze i oko 75% amilopektina.

3.2.2.3. Lignocelulozne sirovine

Lignocelulozne sirovine (papir, karton, drvo, trava, i drugi biljni materijali) su vrlo rasprostranjene i jeftinije od šećernih i škrobnih. To su sirovine koje su sastavljene iz celuloze, hemiceluloze i lignina. Celuloza je glavna komponenta, a po kemijskom sastavu to je polimer glukoze sa stupnjem polimerizacije (broj monomernih jedinica koje se ponavljaju - u ovom slučaju glukoznih) od 2000 do 27000 glukoznih jedinica. Na današnjem nivou tehnološkog razvoja proizvodnja bioetanola na celuloznoj osnovi je neekonomična u odnosu na škrobne i šećerne sirovine ali se očekuje da će već 2015. godine stanje da izgleda sasvim drugačije i da će proizvodnja bioetanola i na celuloznoj biomasi biti ekonomski prihvatljiva.

Tehnologija za proizvodnju etanola se razlikuje u zavisnosti o vrsti primijenjene sirovine – supstrata. Može se podijeliti u tri faze:

- priprema sirovine za fermentaciju, prethodna kemijska i biokemijska obrada supstrata
- fermentacija supstrata
- izdvajanje i pročišćavanje finalnog proizvoda (destilacija i rektifikacija)

3.2.3. Primjena i utjecaj bioetanola na motor

Bioetanol se može upotrebljavati u motorima s unutarnjim izgaranjem kao:

- dodatak motornom benzinu u određenim omjerima
- konverzija do ETBE (etil-tercijarni butil eter) i kao takav dodavati benzinu ili pak dizel gorivu u koncentraciji do 15%. ETBE je oksigenat koji služi za povećanje oktanskog broja i smanjivanje zagađenosti ispušnih plinova ostvarujući bolje izgaranje u motoru.

U upotrebi su različite mješavine etanola i benzina. Kakav je odnos mješanja sa benzinom eksplicitno se vidi iz oznake goriva. E je oznaka za etanol, a brojni podatak označava postotni volumni udio etanola u benzinu.

Smjese sa niskim udjelom bioetanola su smjese od 5 do 22 % i takvo gorivo se označava sa E5 – E22. Ove smjese se mogu koristiti u konvencionalnim motorima bez modifikacija i generalno se može vršiti njihova opskrba korištenjem postojeće infrastrukture. Pored toga moguće je mješati 10 do 15 % bioetanola (uz dodatak specijalnih aditiva) u dizelsko gorivo.

Smjese sa visokim udjelom bioetanola su smjese u kojima se sadržaj etanola kreće do 85 % (E85). Prilikom korištenja ove mješavine potrebne su određene modifikacije na motoru. S obzirom da je bioetanol odlično otapalo, pri konstrukciji sistema za napajanje motora gorivom treba voditi računa o materijalima koji će biti primjenjeni. Treba izbjegavati metale kao što su aluminij, mesing, olovo koje bioetanol rastvara. Rad sa kontaminiranim gorivom može

prouzrokovati naslage i havarije vitalnih elemenata motora, odnosno pumpne instalacije. Slično vrijedi i za nemetalne materijale. Etanol rastvara prirodnu gumu, poliuretane, pluto, polivinil-klorid, poliamid i mnoge druge sintetičke materijale. Zato se za instalacije za napajanje etanolom od metala koriste nehrđajući čelik, bronca, željezo, a od nemetala polimetilmetakrilat, polipropilen, neopren, viton, teflon i sl. Što se tiče samog rada motora, važna je činjenica da bioetanol ima niži sadržaj energije i drugačiju stehiometrijsku količinu zraka od mnogih fosilnih tekućih goriva. Pri tome je potrebno prilagoditi doziranje goriva u sustavu za pripremu smjese, kao i parametre sustava za paljenje. Potrebno je upravljačku jedinicu sustava za ubrizgavanje programirati za drugačije parametre dobave goriva i zraka.

Energetski sadržaj bioetanola iznosi 21,2 MJ/litri, a benzina 31,2 MJ/litri. Prema tome bioetanol ima 67 % energije koju sadrži benzin. Zbog toga bioetanol smanjuje snagu motora za oko 33 % u usporedbi sa benzinom. Međutim, kada se bioetanol koristi u relativno malim koncentracijama u smijesi sa fosilnim gorivom (tj. E5, E10) ovaj efekt je višestruko smanjen. Latentna toplina isparavanja mu je viša u odnosu na benzin, što se povoljno odražava na stupanj punjenja motora, jer je zahvaljujući tome, niža temperatura svježije smjese koja ulazi u cilindar čime se donekle kompenzira gubitak snage uslijed nižeg energetske sadržaja. Sa druge strane, visoka latentna toplina isparavanja znači da je gorivo manje isparljivo što može izazvati probleme prilikom paljenja i pokretanja motora u hladnijim klimatskim predjelima. Za razliku od benzina etanol dobro provodi električnu struju. Vrlo čisto izgara te se na ventilima, čelu klipa i svjećicama ne stvaraju talozi i nečistoće. Lošija isparljivost čini ga sigurnijim za manipulaciju, jer je gorivo manje sklono zapaljenju. Temperatura zapaljenja etanola je viša u odnosu na benzin. Pare etanola su teže od zraka, pa se zadržavaju pri tlu. Također, kada se upali, etanol gori sporije, odnosno manje eksplozivno u odnosu na benzin. Biorazgradiv je, te su posljedice eventualne kontaminacije zemljišta i voda daleko manje i brže se saniraju nego u slučaju izljevanja benzina.

Najvažnija prednost korištenja goriva na bazi mješavina s etanolom u motorima s unutarnjim izgaranjem je u znatno manjoj emisiji štetnih ispušnih plinova. Kancerogene supstance se ne nalaze u čistom etanolu, ali ih ima u mješavini etanola i benzina, i one upravo potječu od benzina, ali u znatno manjoj mjeri. Rezultati istraživanja koja su vršena sa E10 (mješavina 10% etanola i 90% motornog benzina) i usporedba sa motornim benzinom, prikazana su u tablici 3.3. [15]

Tablica 3.3. Utjecaj mješavine bioetanola i MB-a na štetnu emisiju

Zagađivači zraka	Mješavina MB sa etanolom(E10) u usporedbi s konvencionalnim MB
1. CO	-
2. NO _x	+
3. Isparljive organske jed.	+
4. Čvrste čestice	-

Legenda: + povećava se, - smanjuje se

Najveći značaj primijene etanola sa aspekta emisije štetnih plinova je smanjenje emisije ugljik-monoksida koji pripada plinovima koji značajno doprinose efektu staklenika. Primjena E10 ukazuje na smanjenje emisije ugljik-monoksida za 25%, što se objašnjava potpunijim izgaranjem zbog prisustva kisika u gorivu. Emisija isparljivih organskih jedinica raste

prilikom primijene bioetanola zbog povećanja pritiska zasićenih para goriva. U općem slučaju, dodavanje samo nekoliko postotaka bioetanola (2 - 5%) u mješavini sa motornim benzinom značajno utječe na povećanje emisije isparljivih organskih jedinica, ali dalje dodavanje bioetanola, odnosno veće količine ne utječu značajno na dalje povećanje. Emisija dušičnih oksida (NO_x) se malo povećava ali ne značajno.

Glavni problem upotrebe bioetanola kao goriva nastaje uslijed emisije aldehida (posebno acetaldehida), jer njegove količine u zraku nisu još regulirane zakonom. Aldehidi se direktno ispuštaju u atmosferu uslijed izgaranja etanola i pojedinih ugljikovodika. Aldehidi su fotokemijski reaktivni. Emisija aldehida je kod alkohola 2 – 4 puta veća nego kod benzina, zbog visokog sadržaja vezanog kisika. Ipak, ona se lako može neutralizirati u katalizatoru koji je obavezan sistem na suvremenim vozilima opremljenim Otto motorima. Etanolska goriva sadrže i minimalne količine sumpora, koji ima negativan efekt na rad katalizatora.

Smatra se da će u budućnosti prevladavati smijese bioetanola sa fosilnim motornim gorivom, a ne čist bioetanol. Time bi se favorizirale pozitivne strane bioetanola kao goriva i pozitivni efekti na životnu sredinu, a ne bi bila potrebna modifikacija konvencionalnih motora. Iako se smatra da trenutno postojeći motori mogu nesmetano koristiti smijese bioetanola sa fosilnim gorivom sa udjelom bioetanola do 22%, u praksi međutim, većina proizvođača automobila preporučuje korištenje smijesa sa do 10% etanola.

3.2.4. SAD i Brazil – najveći proizvođači bioetanola

Po najnovijim podacima, u SAD-u se tijekom 2008. proizvelo oko 34068 milijuna litara bioetanola, dok u Brazilu 24499 milijuna, odnosno skoro 10000 milijuna litara manje (tabl 3.4.). Navedene količine čine više od tri četvrtine svjetske proizvodnje tog biogoriva. [24]

Tablica 3.4. Najveći proizvođači bioetanola

Zemlja	2008	2007
SAD	34068	24599
Brazil	24499	18999
EU	2776	2158
Kina	1899	1839
Kanada	897	799,9
Tajland	339,9	299,8
Kolumbija	300,1	283,5
Indija	249,8	199,8

u milijunima litara

U Brazilu, gdje sve više raste proizvodnja etanola iz šećerne trske, potrošnja bioetanola ima udio od preko 18 % u ukupnoj potrošnji goriva te je Brazil vodeća zemlja u korištenju etanola kao pogonskog goriva. Etanol se u Brazilu počeo proizvoditi sedamdesetih godina, na vrhuncu naftne krize, kako bi se smanjila ovisnost o inozemnoj nafti, a zahvaljujući i velikom

urodu šećerne trske. Manje zagađenje i bolja kvaliteta zraka dodatni su učinci koji su se time postigli. Mlinovi šećerne trske također su profitirali, dobivši milijune dolara vladine pomoći za rafiniranje šećerne trske u etanol. U Brazilu je etanol dostupan na svakoj benzinskoj postaji i sve odlično funkcionira, brzo i sigurno pretvarajući Brazil u prvu „alternativnu“ državu u svijetu.

SAD se često, što se tiče proizvodnje bioetanola, kritizira zbog visokih iznosa subvencija, koje su rezultirale da se poljoprivredna površina koja bi se trebala koristiti za proizvodnju hrane, koristi za uzgoj poljoprivrednih kultura za proizvodnju bioetanola, čime se za ostvarenje većih prinosa koristi veća količina pesticida i umjetnih gnojiva, što dodatno zagađuje tlo. Masovna proizvodnja bioetanola dovela je i do poremećaja na tržištu žitarica, što dovodi do rasta njihovih cijena, primjerice kukuruza koji je i dalje značajna sirovina za prehranu.

Što se tiče EU, između 27 članica i dalje ostaju velike razlike u proizvodnji bioetanola. Ukupna europska proizvodnja je značajno porasla otkad je EU objavio svoju prvu direktivu o obnovljivim gorivima 2003. godine. U 2008. godini je proizvodnja bioetanola porasla ponajviše zbog povećanja proizvodnje u Francuskoj. Time je u EU-u u 2008. godini proizvedeno nešto više od 2,75 mlrd. litara bioetanola prema 2.16 mlrd. litara proizvedenog prethodne godine, dok je 2004. proizvedeno samo 528 mil. litara (tabl 3.5.). Francuska je preuzela primat u proizvodnji bioetanola, a slijede je Njemačka i Španjolska te kao daleko manji proizvođači Poljska i Mađarska. [25]

3.3. Bioplin

Bioplin je plinovito gorivo koje se proizvodi od biomase, odnosno biorazgradivog djela otpada, koje se može pročititi do kakvoće prirodnog plina, kako bi se koristilo kao biogorivo, ili generatorski plin. To je kvalitetno gorivo koje može zamijeniti fosilna goriva, a također je i CO₂ neutralno. U vrijeme kada rezerve fosilnih goriva opadaju, energetske troškovi rastu, a životnu sredinu ugrožava nepravilno odlaganje smeća, pronalaženje rješenja za problem biološkog otpada i tretman otpadnih organskih materija, postaje pitanje od najveće važnosti.

Bioplin se dobiva fermentacijom (anaerobnom razgradnjom) organskih tvari (biorazgradivi otpad, energetske tvari) uz pomoć anaerobnih mikroorganizama. Često se za bioplin koriste i nazivi kao što su barski plin, deponijski plin, močvarski plin i sl. već prema mjestu nastanka. Dobivanje bioplina iz otpada nije nova stvar. Bioplin se koristio za grijanje vode u Siriji još 1000. godine prije Krista. Prvi biodigestor (spremnik) je pušten u rad u koloniji gubavaca 1859. godine u Bombayu.

U bioplinu je sadržano više od stotinu različitih kemijskih tvari, no glavne supstance su metan CH₄ (40-75 %), ugljikov-dioksid CO₂ (25-60 %) i malo postotka ostalih plinova poput dušika N₂, vodika H₂, sumporovodika H₂S i ugljik-monoksida CO (tablica 3.6.). [26] Sastav, kakvoća i udio pojedinih kemijskih spojeva ovisi o načinu dobivanja i porijeklu organske tvari, pa tako za različite uvjete može imati različite vrijednosti.

Tablica 3.6. Različiti sastojci bioplina

Tvar	%
Metan, CH ₄	40 - 75
Ugljični dioksid, CO ₂	25 - 60
Dušik, N ₂	0 - 10
Vodik, H ₂	0 - 1
Sumporovodik, H ₂ S	0 - 3
Kisik, O ₂	0 - 1

Takav plin je lakši od zraka, bez mirisa je i bez boje. Temperatura zapaljenja mu je između 650° C i 750° C , a gori čisto plavim plamenom. Energetska vrijednost kubičnog metra bioplina ovisi o udjelu metana, prosječno je ekvivalentna 0.6 l nafte. Energetska vrijednost bioplina je niža od energetske vrijednosti zemnog plina koji se većinom sastoji od metana.

Danas se bioplin većinom koristi za proizvodnju toplinske ili električne energije izgaranjem u kotlovima ili motorima s unutrašnjim izgaranjem.

Proces dobivanja bioplina postaje sve popularniji za tretiranje organskog otpada, jer omogućava prikladan način pretvaranja otpada u električnu energiju, čime se smanjuje i količina otpada, kao i broj patogenih supstanci, koje se nalaza u otpadu.

Prednosti ovog načina prerade otpada su:

- Dobivanje bioplina kao energenta.
- Otpad je razgrađen i transformiran u masu s visokom hranidbenom vrijednošću šato je čini idealnim gnojivom (često puta to gnojivo je glavni proizvod iz digestora, a bioplin ima tek sporednu važnost).
- Tijekom procesa u digestoru se uništi čak 99% patogenih bakterija (istovremeno se eliminiraju oblaci muha koje prate takav otpad).
- Tvari koje kod netretiranog otpada dovode do neugodnih mirisa, kao što su masne kiseline, fenoli, fenolderivati, u bioplinskom postrojenju se uglavnom razgrađuju i emisija neugodnih mirisa se smanjuje za 90%.
- Izuzetan ekološki značaj. Metan u atmosferi je odgovoran za oko 10% globalnog zatopljenja, a 30 bioplinskih postrojenja prosječne veličine pohrani 4800 metričkih tona metana godišnje i spriječi njihovu emisiju u atmosferu.

3.3.1. Sirovine za dobivanje bioplina

U praksi se za dobivanje bioplina koriste komunalne i industrijske otpadne vode, ljudski i životinjski otpad, te otpadna biljna biomasa. Osnovni zahtjevi tih tvari za za ekonomično dobivanje bioplina su:

- Da imaju takav sastav koji omogućuje učinkovitu i ekonomičnu proizvodnju bioplina.
- Da pružaju dovoljne količine preko cijele godine.
- Da ne sadrže supstance koje bi djelovale toksično ili inhibitorno na proces.

Organske substrat dijelimo na sljedeće skupine:

- otpad domaćih životinja i ljudi
- organski otpadci industrije
- poljodjelski otpadci
- uzgojena biomasa
- kanalizacijske otpadne vode

Svi organski materijali mogu se razgraditi aerobno (uz prisustvo kisika) ili anaerobno (bez prisustva kisika). Produkti njihove razgradnje su različiti. Aerobnom razgradnjom nastaje ugljični dioksid, amonijak i nešto malo ostalih plinova. Oslobađa se velika količina topline. Konačni proizvod se može koristiti kao gnojivo.

Anaerobnom razgradnjom (fermentacijom) nastaje metan, ugljični dioksid, nešto vodika s ostalim plinovima i vrlo malo topline. Konačni proizvod je gnojivo, ali kvalitetnije jer sadrži dušik u mineraliziranom obliku koje biljke lakše preuzimaju nego dušik u organskom obliku. Anaerobna razgradnja odvija se samo u specifičnim uvjetima među kojima su odgovarajuća kiselost (pH) ulazne mješavine i temperatura u spremniku za anaerobnu razgradnju (digestoru). Također, različiti supstrati traže različite uvjete kao i vrijeme koje je potrebno da mješavina prođe u digestoru (fermenteru) kako bi potpuno sazrela. Digestori su brtvljeni, nepropusni spremnici koji osiguravaju odgovarajuće uvjete za anaerobnu razgradnju organskog otpada.



Slika 3.21. Betonski digestor [27]



Slika 3.22. Čelični digestor [27]

Različitih su oblika i dimenzija te se najčešće se izrađuju iz betona (slika 3.21), ali se koriste i drugi materijali npr. čelik (slika 3.22.), cigla, polimeri. Na gornjoj površini digestora nalaze se cijevi za transport plina koje idu prema skladištu.

3.3.2. Primjena bioplina

Uporaba bioplina danas je najčešća:

- Za proizvodnju topline i pare.
- Za proizvodnju električne energije/kogeneracija toplinske i električne energije.
- Kao gorivo za motorna vozila.
- Za dobivanje vodika iz samog bioplina.
- Za proizvodnju kemikalija.

3.3.2.1. Primjena bioplina kao goriva za motorna vozila

Bioplin se može koristiti kao gorivo za motorna vozila ukoliko se pročisti na razinu 97-98 % udjela metana u plinu. Takav se može miješati sa prirodnim plinom te se može koristiti i distribuirati njegovom mrežom.

Bioplin se na vozilu može skladištiti:

- Kao adsorbirani (bioplin je adsorbiran u nekoj supstanci, npr. aktivnom ugljiku, pod tlakom 7 do 10 bara – uobičajeni naziv u literaturi je ANG – Adsorbed natural gas).
- Kao komprimirani (bioplin je uskladišten u rezervoare (boce) pod tlakom 200 do 250 bara – uobičajeni naziv u literaturi je CNG – Compressed natural gas).
- Kao ukapljeni (bioplin je uskladišten u rezervoare u tekućem stanju – uobičajeni naziv u literaturi je LNG – liquefied natural gas)

Optimalan kompromis količine uskladištenog goriva, težine rezervoara i troškova uskladištenja pruža uskladištenje plina u boce pod visokim tlakom, pa je komprimirani prirodni plin (CNG) našao najveću uporabu.

Motori s unutarnjim izgaranjem na prirodni plin koji se danas koriste za pogon cestovnih vozila predstavljaju u osnovi konvencionalne motore s unutarnjim izgaranjem koji su prilagođeni korištenju prirodnog plina, bilo da se radi o novim motorima koje isporučuju proizvođači, bilo da se radi o naknadnoj prilagodbi motora.

U ovisnosti o načinu i mjestu dobave goriva, načinu stvaranja smjese, bogatstvu mješe i načinu zapaljenja smjese postoje različite izvedbe motora na prirodni plin, koji se mogu podijeliti u četiri kategorije:

1. Motori s paljenjem smjese zrak/bioplin pomoću svjeće.
2. Motori s paljenjem smjese zrak/bioplin pilotnim ubrizgavanjem male količine dizelskog goriva.
3. Motori s direktnim ubrizgavanjem bioplina pod visokim tlakom u cilindar i paljenjem pomoću užarene površine.
4. Motori sa samozapaljenjem prethodno pripremljene smjese zrak/bioplin [28]

Svi tipovi motora na prirodni plin mogu se izvesti tako da koriste isključivo prirodni plin kao pogonsko gorivo, tzv. monovalentni plinski motori. Motori s paljenjem smjese pomoću svjećice ili pilotnim ubrizgavanjem dizelskog goriva mogu se izvesti tako da za pogon koriste ili prirodni plin ili konvencionalno gorivo (benzin, odnosno dizelsko gorivo), tzv. bivalentni motori, pri čemu korisnik na vrlo jednostavan način u tijeku vožnje odabire koje će gorivo koristiti. Ova dva tipa motora se već nalaze u komercijalnoj uporabi. Motori s ubrizgavanjem prirodnog plina direktno u cilindar motora su eksperimentalno primijenjeni i ispitani na vozilima i očekuje se njihova komercijalna uporaba. Motori sa samozapaljenjem smjese se razvijaju.

Vozila koja koriste bioplin postižu smanjenje emisije štetnih ispušnih plinova. U odnosu na benzin postiže se smanjenje emisije CO , C_xH_y i NO_x , uz istodobno smanjenje kancerogenosti ispušnih plinova i njihovog utjecaja na stvaranje smoga. Emisija plinova koji pomažu efekt staklenika (CO_2) također je smanjena. U odnosu na dizelsko gorivo znatno se smanjuje emisija NO_x , uz iznimno nisku emisiju čestica, dok emisija CO i C_xH_y , te ekvivalentna emisija CO_2 ostaje na razini dizelovog motora. Bitno je napomenuti da se navedene karakteristike mogu postići i bez uporabe naknadnog tretmana ispušnih plinova, odnosno katalizatora. Primjenom naknadnog tretmana ispušnih plinova kod motora na prirodni plin može se postići dodatno smanjenje emisije.

Zbog vrlo čistog izgaranja nema prisustva ugljika i kiseline u ulju motora. Produžuje se vrijeme redovne izmjene ulja. Nema taloženja taloga i nečistoća na klipnu, klipnim prstenovima i svjećicama što rezultira duljim vijekom trajanja samog motora. Rad motora je mirniji čime se utječe na smanjenje buke.

Bioplin je sigurniji od tradicionalnih tekućih goriva kao što su benzin i dizel. U slučaju curenja brzo se rasprši, dok se tekućine nakupljaju na zemlji stvarajući potencijalnu opasnost od požara. Ima mnogo višu temperaturu paljenja od tekućih goriva (580°C naspram 220°C kod benzina), pa je mnogo manji broj potencijalnih izvora zapaljenja u slučaju curenja. Nije toksičan ne zagađuje podzemne vode. Skladišni cilindri u vozilima i na stanicama za dopunjavanje izrađeni su od veoma čvrstog čelika i zaštićena su sigurnosnim ventilima i drugim sigurnosnim uređajima. Ovi cilindri prolaze veliki broj strogih testova kao što su otpornost na vatru, udarce, mehanička oštećenja itd. Proces dopunjavanja na distributivnoj pumpi je također veoma siguran zato što je cijeli sistem hermetičan, čime se sprječava bilo kakvo curenje ili prosipanje proizvoda.

Problem koji se javlja kod upotrebe bioplina jest nedostatak punionica. Iako je to plin koji koristimo kod kuće, nije moguće priključiti auto na ventil kućne plinske instalacije i pustiti plin. Potrebni su kompresori koji će pod tlakom utisnuti plin u automobilski spremnik. Kao i za ostala alternativna vozila i za vozila na bioplin značajna je viša početna investicija, ali niži troškovi goriva. Benzinske postaje s bioplinom predstavljaju velik trošak, a komercijalno su podržive jedino u slučaju da ih za opskrbu gorivom upotrebljava veliki broj korisnika. U Hrvatskoj trenutno postoji jedna jedina takva stanica u Zagrebu.

3.3.3. Proizvodnja bioplina u Europi

Krajem 2002. godine samo u Njemačkoj bilo je gotovo 2000 postrojenja za proizvodnju bioplina raznih veličina. Pravi primjer za organizaciju i poticaj proizvodnje električne energije iz bioplina je Njemačka, u kojoj distributivni operateri moraju i dužni su spojiti na mrežu postrojenja koja proizvode električnu energiju iz bioplina. Sve preinake, poboljšanja i dodatne priključke dužan je osigurati distributer električne energije koji također plaća tu kupljenu električnu energiju. Dodatno se subvencioniraju razni bonusi na primjenu različitih tehnologija poput primjerice suhe fermentacije ili primjene nekonvencionalnih motora. Za manja postrojenja subvencije su veće jer se na taj način ohrabruje manja poljoprivredna gospodarstva da ravnopravno sudjeluju u borbi za tržište. Dodatno potporu dobivaju proizvođači toplinske energije koji opskrbljuju lokalnu zajednicu nekim oblikom topline. Uz Njemačku danas najveći proizvođači bioplina su Ujedinjeno Kraljevstvo, Italija, Španjolska, Francuska, Nizozemska i Austrija.

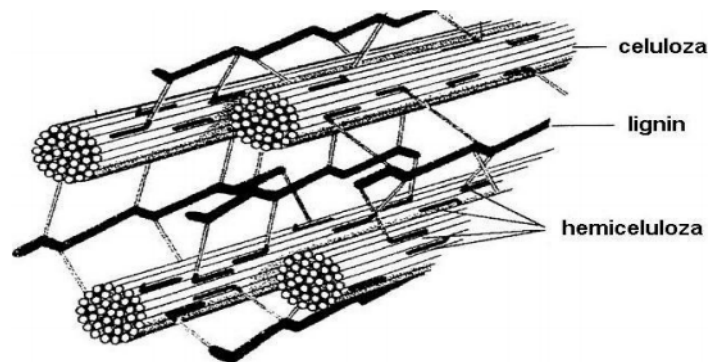
Pri primjeni bioplina kao goriva za vozila najdalje su otišle Švedska i Italija . U Švedskoj postoji niz javnih pumpi za punjenje osobnih vozila metanom iz bioplina i još ih se planira izgraditi. Švedska najavljuje da će biti prva zemlja koja će potpuno prestati s uporabom nafte kao energenta. Danas im nafta treba samo za prijevoz, što do 2020. planiraju ukinuti. Znanstvenici usavršavaju biogorivo, a glavni izvor sirovina bilo bi drvo. Volvo i Saab, vodeći švedski proizvođači automobila, usavršavaju motore na etanol i druga biogoriva.

4. BIOGORIVA DRUGE GENERACIJE

4.1. Bioetanol iz lignocelulozne mase

Bioetanol se danas uglavnom proizvodi iz sirovina na bazi jednostavnih šećera ili škroba. Većinom su to sirovine iz usjeva koji se koriste u ljudskoj prehrani i ishrani stoke. Zbog toga se proizvodnja iz tih sirovina smatra neekonomičnom. Kao moguće rješenje smatra se lignocelulozna masa, odnosno sirovine poput šumskog i poljoprivrednog otpada i ostataka.

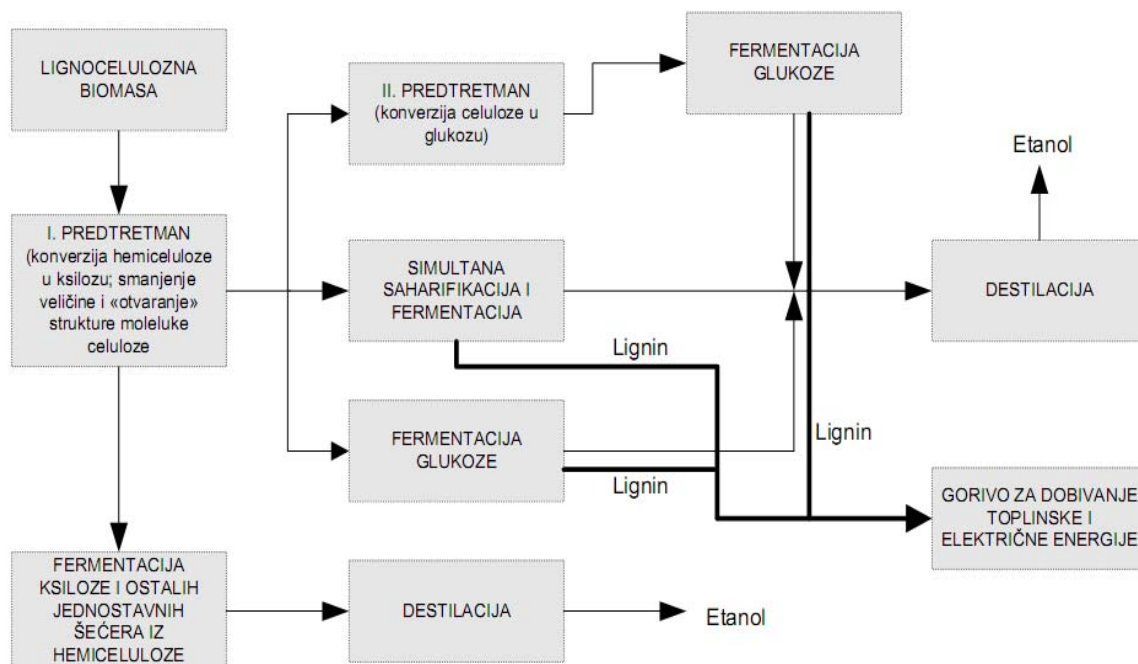
Lignocelulozna masa je jedan od najčešćih biopolimera u prirodi koji se sastoji od celuloze (40-50%), hemiceluloze (25-35%) i lignina (15-20%). Ima vrlo kompleksnu strukturu (slika 4.1.). Udio tih komponenti u biomasi razlikuje se ovisno o sirovini (stabljika kukuruza, klip kukuruza, slama pšenice i trave).



Slika 4.1. Shematski prikaz stanične stijenke biljke [29]

Celuloza i hemiceluloza su polisaharidi sastavljeni od nizova (lanaca) međusobno povezanih molekula monosaharida (najčešće glukoza i pentoza). Razlika je u tome što hemiceluloza ima mnogo kraći lanac nego celuloza. Lignin je visoko razgranati polimer. On obavija celulozu i hemicelulozu, štiteći ih na taj način od enzimatske razgradnje do jednostavnijih molekula, odnosno monomera. Hemiceluloza tvori vrlo čvrste veze s ligninom i celulozom.

Kompleksnost ove strukture uzrokuje to da se proizvodnja bioetanola razlikuje od konvencionalne tehnologije od „od škroba do etanola.“ Prije same hidrolize, odnosno pretvorbe složenijih šećera (polisaharida) u jednostavnije, prethode različiti tipovi predtretmana čiji je cilj modifikacija lignoceluloznog materijala kako bi se razgradila njegova struktura i poboljšala enzimatska razgradnja. Mnogi predtretmani imaju za cilj ukloniti hemicelulozu (slika 4.2.)



Slika 4.2. Tehnologija proizvodnje bioetanol iz lignocelulozne mase [29]

4.2. Biometanol

Biometanol je vrsta biogoriva druge generacije koje se može dobiti pirolizom iz stabljika ili organskih sastojaka, oksidacijom metana iz zemnog plina, ili kemijskim postupkom Fischer-Tropsch iz sintetiziranog plina. Sto postotni metanol od 1960-ih se koristi u automobilskim utrckama. Može se koristiti kao zamjena nafte u paljenju motora na iskru zbog visokog oktanskog broja. Ima nižu točku zapaljivosti nego benzin, ali viši oktanski broj i slabije hlapi. Zbog slabe ogrijevne moći (19.7 MJ/L) i manjeg stehiometrijskog omjera sa zrakom (6.42 : 1) potrebna je veća količina goriva. Baš kao i kod bioetanol kod upotrebe ovog goriva trebali bi u obzir uzeti nekompatibilnost s materijalima u motoru. Metanol se može miješati s benzinom u raznim omjerima. 10 do 20 % biometanola pomiješanog s benzinom može se koristiti u motorima bez potrebe za njihovom modifikacijom. Zbog otrovnosti i gorenja nevidljivim plamenom treba prilikom uporabe metanola poduzeti stroge mjere opreza.

4.3. BIO – DME (biodimetileter)

Bio - DME je dimetileter proizveden iz biomase koji se može koristiti kao gorivo. Na sobnoj temperaturi je u plinovitom stanju, dok u tekuće prelazi ukoliko je tlak iznad 5 bara ili na temperaturi nižoj od -25°C . Može se dobiti neposredno iz sintetičkog plina, koji je još u razvitku. U kemijskoj industriji najčešće se proizvodi iz čistog metanola procesom katalitičke dehidracije, kojom se kemijski razdvaja voda od metanola. Po svojstvima je vrlo sličan bioetanolu. Često se proizvodnja metanola i DME obuhvaća jednim procesom. Tek nedavno se na DME počelo gledati kao na mogući izvor goriva. U prošlosti je bio korišten kao zamjena

klorofluorkarbonu u sprejevima. Zbog svoje niske temperature izgaranja i visokog oktanskog broja pogodan je kao gorivo u dizelskim motorima. Iako ne potiče koroziju metala (kao bioetanol i biometanol), DME utječe na određene vrste plastike i gume nakon određenog vremena.

4.4. BIO – MTBE (metil-terc-butil-eter)

Bio – MTBE ili bio- metil-terc-butil- eter je vrlo pogodna komponenta za namješavanje benzina jer je kao visokooktanski spoj niskog vrelišta povećava oktanski broj motornih benzina. Bio-MTBE se dobiva prevođenjem para biometanola i 2 metil-propena preko pogodnog katalizatora pri povišenom tlaku i temperaturi.

4.5. Mješavine alkohola

Sintetički plin, mješavina ugljikovog monoksida i vodika, može se proizvesti iz biomase kroz niz termalnih procesa, kao isparavanje. Katalitičkim reakcijama se može pretvoriti u goriva, kao etanol i kemikalije velike vrijednosti, kao propanol i butanol. Trenutačni katalizatori za sintezu "mješanih alkohola" su proizvedeni za sintetički plin dobiven iz ugljena ili pare metana. Međutim, oni nisu baš najbolje rješenje te se pokušavaju proizvesti poboljšani katalizatori koji bi usavršili proizvodnju ove vrste biogoriva.

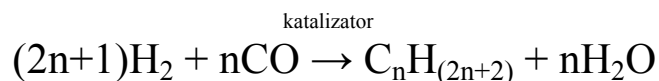
4.6. Biodizel druge generacije

Biodizel druge generacije je kemijski različit od biodizela dobivenog od biljnih ulja. Pretvaranjem biomase u plin proizvodi se "sintetski plin" koji se sastoji uglavnom od ugljičnog monoksida i vodika. Pod utjecajem odgovarajućeg katalizatora pretvara se u ugljikovodike (Fischer-Tropsch sinteza), koji će kasnije proizvesti mješavinu benzina, avionskog goriva i dizela. Zbog visoke cijene avionskog goriva, odlične kvalitete dizelske frakcije i niske kvalitete benzinske frakcije (niski oktanski broj), proces se obično optimizira za proizvodnju avionskog goriva i dizela.

Prednost druge generacije biodizela je dijelom u tome da je osnovna operacija sirovinskog materijala (pretvaranje u plin) moguća za svaki organski materijal, a dijelom u tome da se dobiva dizelsko gorivo vrhunske kvalitete, koje se može koristiti samostalno ili u mješavini s mineralnim dizelom. Njegova emisija CO₂ od ovisi o tome da li je energetska sirovina samo biomasa ili je korišten vanjski energetski izvor, te da li je biomasa otpadni proizvod (npr. slama) ili izvor energije. Ovo također utječe na cijenu.

4.6.1. Fischer – Tropsch dizel

Fischer – Tropsch proces je katalitička kemijska reakcija prilikom koje se „sintetski plin“ ugljikov monoksid i vodik pretvaraju u tekući ugljikovodik različitih oblika. Pri tome se koriste tipični katalizatori kao željezo ili kobalt. Kemijska jednažba je:



Osnovni cilj ovog procesa je produkcija sintetičke zamjene nafti, prvenstveno od ugljena ili prirodnog plina (CTL – coal to liquid, GTL – gas to liquid), a da bi se upotrijebila kao sintetičko ulje za podmazivanje ili sintetičko gorivo. Ovo pogonsko gorivo posjeduje, zbog svoje sintetske proizvodnje, jako dobra goriva svojstva i povoljnu emisiju štetnih plinova. CTL gorivo je zanimljivo za tržišta koja raspolažu velikim količinama ugljena u kojima prednjače Južna Afrika i Kina. GTL gorivo posjeduje potencijal za smanjenje CO₂, budući da u ukupnom arapskom naftnom prostoru još ima neiskorištenog zemnog plina za njegovu proizvodnju.

4.6.2. BTL – biomasa u tekuće gorivo

BTL (engl. Biomass to liquid) je termokemijski postupak proizvodnje dizela gdje se čvrsta biomasa izlaže visokoj temperaturi i tlaku te prerađuje u sintetski plin. Dobiveni plin se zatim može u daljnjim koracima obrade pretvarati u takozvano sintetsko tekuće biogorivo. Prednost BTL-postupka je korištenje velikog broja različitih sirovina i dijelova biljaka (drvo, žitarice, slama...). Gorivo dobiveno ovim postupkom se kod današnjih motora može bez problema koristiti kao mješavina ili u čistom obliku. Njegovim korištenjem se bez preinaka na motorima dostiže smanjenje emisija štetnih tvari za više od 20%. Ima visok cetanski broj te ne sadrži sumpor. Proizvodni proces BTL goriva se danas intenzivno istražuje. Za 2020. godinu predviđen je njegov tržišni udio od 4%, koji bi u narednim godinama trebao rasti, što čini BTL nadolazećim biogorivom s velikim potencijalom.

5. BIOGORIVA TREĆE GENERACIJE

5.1. Biogoriva iz algi

Jednostavne ili primitivne alge (mikro-alge) mogu poslužiti kao sirovina za dobivanje goriva. Pod pojmom mikroalge podrazumijeva se skupni naziv za sve niže biljke koje u svom tijelu imaju klorofila. Mikro-alge mogu doprinijeti znatnom smanjenju emisija stakleničkih plinova, osobito ugljičnog dioksida (CO₂). On je uz sunčevu energiju, vodu i hranjive sastojke koje dolaze sa vodom potreban za rast mikro-algi.

Iz mikroalgi se mogu kemijskom obradom proizvesti različiti tipovi biogoriva. Važniji su: proizvodnja bioplina metana putem biološkog ili termičkog procesa rasplinjavanja proizvodnja etanola putem procesa fermentacije, proizvodnja biodizela te izravno izgaranje biomase na bazi mikro-algi u svrhu proizvodnje toplinske i/ili električne energije.

Proizvodnja mikro-algi još uvijek je skupa. Trenutni troškovi proizvodnje biomase iz mikro-algi su ekonomski neprihvatljivi. Drvno – celuloznu biomasu moguće je proizvesti po puno nižoj i prihvatljivijoj cijeni.

5.2. Biovodik

Biovodik je vodik dobiven iz biomase, sirovog glicerola ili biorazgradljivog djela otpada. Vodik, kemijski simbol H, je pri standardnoj temperaturi i tlaku zapaljivi plin bez boje, okusa i mirisa koji čini 75% ukupne mase svemira. Zagušljiv je, ali nije otrovan i lakši je od zraka 14,4 puta. Najlakši je element u prirodi sa atomskom masom od 1.00794 g/mol. Vodik se na Zemlji nalazi samo u kombinaciji s drugim elementima kao što su kisik, ugljik i dušik. Da bi se mogao upotrebljavati kao izvor energije, treba ga odvojiti od tih elemenata. Tehnički se koristi u kemijskoj industriji (u proizvodnji amonijaka, pročišćavanju nafte i proizvodnji metanola), za punjenje balona te kao alternativno gorivo za gorive ćelije.

5.2.1. Dobivanje vodika

Vodik je moguće dobiti na više načina. Kod većine se koristi razlaganje vode na vodik i kisik. Najčešći su sljedeće metode:

- uplinjavanje i prerada prirodnog plina
- elektroliza vode

Kod prve metode imamo obradu uplinjavanja prirodnog plina te potom ekstrakciju vodika, premda je moguća i uporaba drugih sirovina pored prirodnog plina, kao što su biomasa i ugljen, koji se također mogu upliniti i potom izlučiti vodik.

Kod elektrolize koristimo električnu energiju za cijepanje molekule vode na vodik i kisik. Električna energija koja je potrebna za cijepanje lako se može dobiti također iz obnovljivih izvora.

Ostale metode su:

- Parna elektroliza koja umjesto električne energije za cijepanje molekule koristi toplinu. Takav proces ima veću iskoristivost energije.
- Termo – kemijsko cijepanje vode koristi kemikalije i toplinu u više uzastopnih koraka za cijepanje vode na vodik i kisik
- Foto-elektro- kemijski sustavi koriste poluprovodne materijale za rascjep vode. Potrebna je sunčeva svjetlost.
- Foto – biološki sistemi koriste mikroorganizme i sunčevu svjetlost za cijepanje vode
- Biološki sistemi koriste mikrobe za cijepanje biomase na vodik i druge komponente
- Termalni sustav koristi vrlo visoku temperaturu (oko 1000°C) za cijepanje vode
- Uplinjavanje je proces koji koristi visoku temperaturu za rascjep biomase ili ugljen u plin, iz kojega je moguće izlučiti čisti vodik

Samo dobivanje vodika trenutno je najekonomičnije reformiranjem prirodnog plina, a u budućnosti će se najvjerojatnije moći dobiti na potpuno čist, ekološki način iz elektrolize vode, gdje se za električnu energiju dobiva iz obnovljivih izvora (svjetlost, vjetar i podobni alternativni izvori). Voda koju bi elektrolizom rascijepili na vodik i kisik bi se u gorivnim ćelijama obrnutom reakcijom vratila u prvotno stanje.

Energetska gustoća vodika je pri normalnim uvjetima veoma niska. Poradi toga vodik je teže spremati i distribuirati, kao benzin ili naftu. Sistemi za pohranu vodika su trenutno tri:

- vodik pohranjen pod visokim tlakom, uobičajeno pod 200 bara
- tekući vodik, pri -240°C
- vodik povezan sa skladišnim materijalom, kao što su npr. metal-hidridi

Ipak, proizvodnja vodika danas još nije na dovoljno visokoj razini da bi omogućila prijelaz na vodik kao glavno pogonsko gorivo. Glavna poteškoća je naime visoka cijena proizvodnje vodika i uvedba tehnologije za masovnu proizvodnju. Potrebno još mnogo velikih koraka do masovne uporabe vodika za pogon vozila. Budući da je za proizvodnju vodika u većini primjera potrebna električna energija, to bi prouzročilo da bi vodik bio skuplji od goriva koje bi nadomjestio.

5.2.2. Uporaba vodika za pogon vozila

Jedna od najboljih mogućnosti za pogon vozila je uporaba vodika za dobivanje električne energije u gorivnim ćelijama. Pri tome imamo dvije mogućnosti za pohranu vodika. Kod prve mogućnosti pohranjujemo vodik u obliku tekućih ugljikovodika (npr. metanola) te ga u samom vozilu prevedemo u vodik u plinastom stanju. Ta mogućnost je zanimljiva, jer tekući ugljikovodici imaju veliku energijsku gustoću i omogućuje rješenje autonomije vozila. Pored toga je skladištenje i distribucije tekućih ugljikovodika veoma jednostavna i standardna – sva potrebna i infrastruktura ostaje. Poteškoća je relativno kompliciran proces samog reforminga, u kojima iz tekućih ugljikovodika dobivamo plinoviti vodik. Taj proces zahtjeva dodatni element na vozilu i zahtjeva izvedbu.

Druga mogućnost je na prvi pogled jednostavnija jer imamo vodik pohranjen u plinovitom stanju u posebnim visokotlačnim rezervoarima. Budući da je vodik veoma rijedak plin, potrebno nam je za dostizanje energetske potrebe visoki tlak – uobičajeno između 350 i 700 bara. Takvi rezervoari su veoma čvrsti, izdržljivi i teški. Uobičajeni rezervoar, u kojega lako pohranimo 2 kg vodika, teži približno 50 kg. Sigurnost pri mogućem sudaru i samom procesu punjenja zadovoljava, najveće poteškoće nastupaju pri dodatnoj infrastrukturi crpki gdje bi se dalo rezervoar napuniti. Trenutno je u svijetu više prototipa koji se temelje na tom principu.

Prednosti uporabe vodika su:

- mogućnost neograničenog dobivanja iz obnovljivih izvora
- omogućava izvanredno nisku emisiju štetnih tvari npr. kod gorivnih ćelija ispušni plin je vodena para
- vodik je izvanredno lagan plin (najlakši kemijski element)
- električna energija, koja je potrebna za dobivanje vodika, lako se dobiva iz obnovljivih izvora

- omogućava energetska neovisnost države što se tiče goriva
- uporaba vodika ima ugodan utjecaj na okoliš
- pri uporabi vodika za pogon nastaju kao produkt voda i toplina
- u slučaju izlivanja pri prijevozu (tankeri, cisterne...) vodik bi ispario ili se pretvorio u vodu
- uporaba vodika pomaže smanjenju smoga koji je veliki problem u velikim gradovima
- s početkom masovne uporabe bi se otvorio veliki broj radnih mjesta (dobivanje vodika, izrada dijelova, prodaja opreme, stvaranje i širenje infrastrukture)

Nedostaci uporabe vodika:

- proizvodnja vodika je veoma skupa jer pri dobivanju koristimo velike količine energije
- pohrana vodika je zahtjevna
- rezervoari za vodik (komprimiran ili tekući) su veoma skupi i zauzimaju veliki prostor
- opskrba vodikom je nedostupna široj javnosti

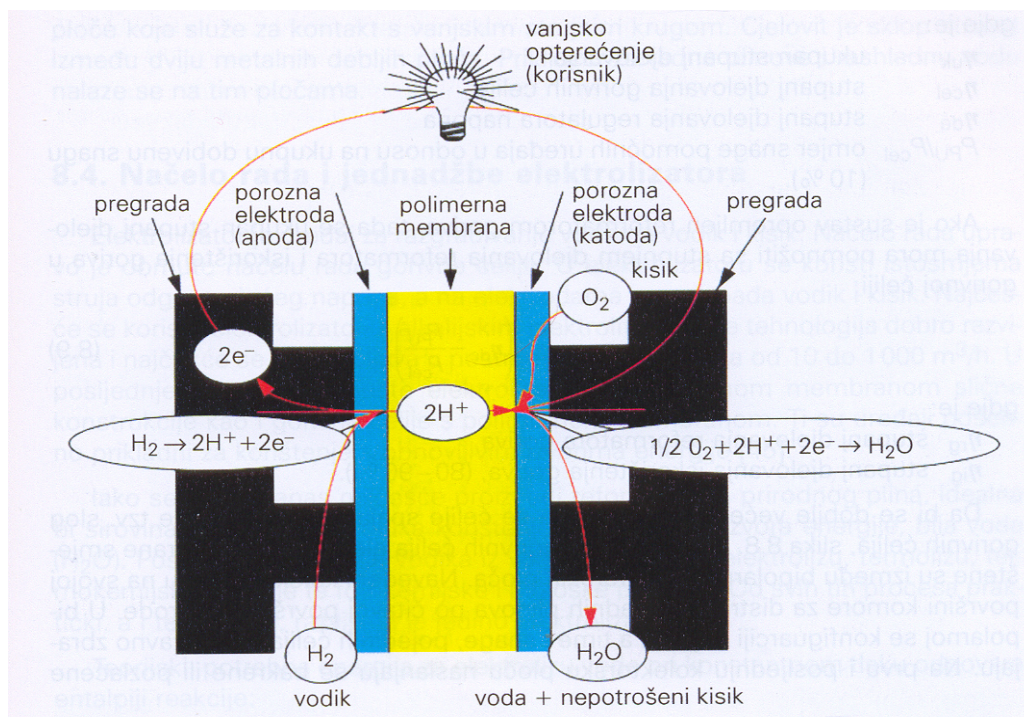
5.2.3. Gorivne ćelije

Gorivne ćelije su elektrokemijske naprave koje omogućuju pretvorbu kemijske energije u električnu. Odlikuju se dobrom iskoristivošću, malom masom i volumenom, te tihom i okolišu prihvatljivom djelovanju. Trenutna je njihova glavna slabost visoka cijena i nepotpuna infrastruktura pri ponudi goriva. Najjednostavnije niskotemperaturne gorive ćelije lako kao gorivo koriste čisti vodik, bolje komplicirane ili pak visokotemperaturne koriste metanol i ostale tekuće ugljikovodike. Visoke cijene su povezane s visokim razvojnim troškovima i djelom sa korištenjem skupih materijala. Trenutno se najviše koriste gorivne ćelije F-cell (Fuel-Cell) koje omogućuju jednostavno i učinkovito dobivanje električne energije iz vodika.

5.2.3.1. Djelovanje vodikovih gorivnih ćelija

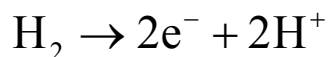
Vodikova gorivna ćelija djeluje isto kao baterija. Kemijski spojevi koji su potrebni za kemijsku reakciju su veoma jednostavni: vodik i kisik, odnosno zrak. Atomi vodika i kisika se pri reakciji spajaju i pri tome tvore vodu i električnu energiju.

Načelo rada gorivne ćelije s polimernom membranom prikazano je na slici 5.1. Glavni je dio polimerna membrana. S obje strane membrane nalaze se planarne porozne elektrode s platinom kao katalizatorom. Moderne elektrode imaju manje od 0.3 mg platine po cm².

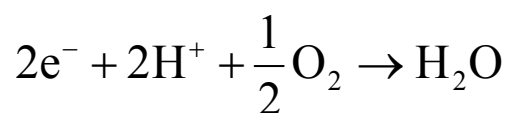


Slika 5.1. Princip rada gorivne ćelije [8]

Elektrokemijske reakcije događaju se na površini katalizatora u dodiru s polimerom. Na jednu se elektrodu, tj. anodu, dovodi vodik, a na drugu elektrodu, tj. katodu, kisik ili kisikom bogata mješavina (zrak). Vodik se u kontaktu s platinom razlaže na elektrone i protone prema sljedećoj kemijskoj reakciji:



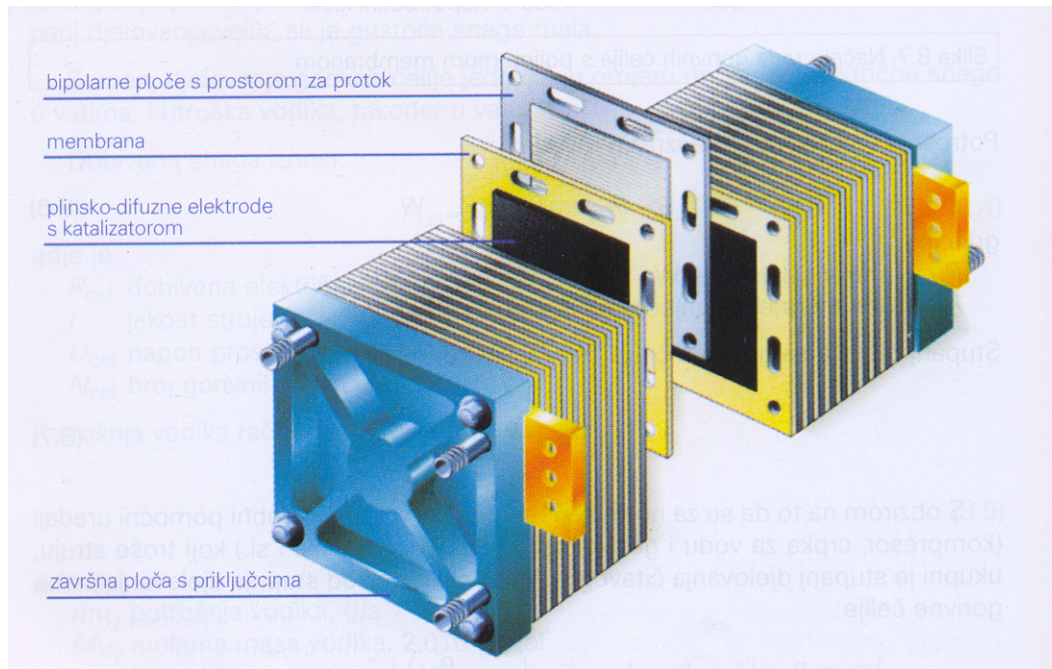
Zatim se elektroni odvođe u strujni krug preko električno vodljive elektrode i kolektorskih ploča, a protoni prolaze kroz polimernu protonski provodljivu membranu. Na drugoj se strani membrane na površini elektrode, također uz prisustvo katalizatora (platine), protoni vodika sreću s kisikom i elektronima koji su prošli kroz vanjski strujni krug i obavili koristan rad. Rezultat je te elektrokemijske reakcije na katodi čista voda:



Dakle, prolaskom elektrona strujnim krugom stvara se električna energija. Preostala energija koja se oslobađa u kemijskom procesu prelazi u toplinu. Oko polovice oslobođene energije može se pretvoriti u električnu, a ostatak otpada na toplinsku.

Teorijski potencijal te reakcije iznosi 1.23 V, ali zbog gubitaka u praksi iznosi oko 1 V pri otvorenome električnom krugu, tj. bez opterećenja. Nazivni se napon obično odabire između 0.6 i 0.7 V.

Da bi se dobile veće snage, gorivne se ćelije spajaju u seriju i čine tzv. slog gorivnih ćelija (slika 5.2.) U takvu slogu gorivnih ćelija elektrode i membrane smještene su između bipolarnih kolektorskih ploča. Navedeni kolektori imaju na svojoj površini komore za distribuciju radnih plinova po čitavoj površini elektrode. U bipolarnoj se konfiguraciji naponi, a time i snage pojedinih ćelija jednostavno zbrajaju. Na prvu i posljednju kolektorsku ploču naslanjaju se bakrene ili pozlaćene ploče koje služe za kontakt s vanjskim strujnim krugom. Cjelovit je sklop stisnut između dviju metalnih debljih ploča. Priključci za radne plinove i rashladnu vodu nalaze se na tim pločama.



Slika 5.2. Slog gorivnih ćelija [8]

Prednosti upotrebe gorivnih ćelija:

- visok stupanj energetske iskoristivosti
- velika ekološka prednost pošto gorivne ćelije ne proizvode štetne ispušne plinove
- djelovanje gorivnih ćelija je bešumno

Nedostaci upotrebe gorivnih ćelija:

- jedna sama ćelija daje napon od 0.7 do 0.9 V tako da je potrebno više ćelija udružiti u čelični blok čime se povećava njihova težina
- materijali gorivnih ćelija su veoma skupi, osobito platina

Smatra se da će vodik kao vrsta goriva biti najzastupljenija u budućnosti i imati vodeću ulogu u razvoju alternativnih pogona budući da je obnovljiv, ne uzrokuje emisiju stakleničkih plinova pri sagorijevanju, već oslobađa veliku količinu energije te se lako pretvara u električnu energiju pomoću gorivnih ćelija. S vodikom su letjele svemirske letjelice kao što su Appolo, Gemini, Sputnjik, Space Shuttle. Većina svjetskih proizvođača motornih vozila

istražuje i razvija primjenu vodika u gorivnim ćelijama na svojim vozilima. Uglavnom su ta vozila proizvedena prilagodbom postojećih modela.

6. UTJECAJ BIOGORIVA

Biogoriva kao obnovljiv izvor energije i kao zamjena fosilnim gorivima imaju svoju pozitivnu stranu kao što su utjecaj na okoliš i smanjenje ovisnosti države o uvozu fosilnih goriva. Većina ljudi govori o tome kao savršenom izvoru kojega može proizvoditi bilo tko. No ukoliko uzmemo u obzir izvor za proizvodnju biogoriva moramo se zapitati da li su ona dobro rješenje.

Neki znanstvenici smatraju da su ona izuzetno opasna za razvoj čovječanstva. Tvrde da je proizvodnja biogoriva zapravo direktna pretvorba hrane u naftu, pa bi dodatna potražnja za nekim vrstama hrane mogla dići cijenu te hrane i tako izravno povećati rasprostranjenost gladi u svijetu jer veća cijena znači i manju dostupnost te hrane siromašnim državama.

Dva glavna biogoriva danas (biodizel i bioetanol) većinom se proizvode iz usjeva, odnosno biljaka koje se koriste za prehranu ljudi i stoke pa postoji opravdana briga oko utjecaja na globalne cijene i dostupnosti hrane. Problem nije samo u cijeni hrane. Da bi se povećala proizvodnja biogoriva traže se nove poljoprivredne površine što dovodi do sječe i uništavanja šuma. To dovodi do narušavanja biološke raznolikosti, povećanja CO₂ i globalnog zatopljenja. Intenzivna poljoprivredna proizvodnja dovela bi do veće primjene najačih pesticida i umjetnih gnojiva koja doprinose zagađivanju tla. Znanstvenici traže da se stane sa proizvodnjom biogoriva dok nije kasno. Po njima biogorivo može ostati u upotrebi, ali samo ako uspije projekt na kojem se radi, a to je uvođenje druge generacije biogoriva koje bi se proizvodilo od poljoprivrednog otpada, drvenastih biljaka i recikliranog ulja. Smatra se da će tehnologije koje bi omogućile ovakvu proizvodnju za komercijalnu uporabu biti spremne tek za deset godina.

7. PONUDA VOZILA KOJA MOGU BITI POGONJENA NEKIM OD BIOGORIVA U EUROPI

7.1. FFV*

Vozila s prilagodljivim tipom goriva (flexible fuel vehicles) mogu koristiti kao gorivo benzin i etanol. Imaju zajednički rezervoar za gorivo te ih je moguće voziti ako se upotrijebi mješavina benzina i etanola sve do 85%-og udjela etanola (E85) u gorivu. Mješavinu goriva prepoznaje senzor i proces izgaranja prilagodi s obzirom na mješavinu. Za vozila s prilagodljivim tipom goriva odnosno posebno vozila, koja pokreće etanol, prikladne su mješavine, koje sadrže više od 25% etanola. Kod prerađenih vozila nije moguće očekivati nikakve promjene u karakteristikama tokom vožnje. Etanol nije preporučljivo upotrebljavati za pogon neprerađenog motora. Bioetanol se može u skladu s europskim standardom EN 228 upotrebljavati i kao 5%-na mješavina s benzinom. Takvoj mješavini promjene motora nisu potrebne. Važne su i upute proizvođača, koje vozači vozila s mješavinom bioetanola trebaju uzeti u obzir. Neki proizvođači određuju da može najveći udio bioetanola u mješavnima iznositi 5%, a drugi dozvoljavaju 10%-ni udio bioetanola u benzinu.

FFV vozila većinom su ponuđena tržištima na kojima je razvijena i dobra infrastruktura za E85 i na kojima postoji značajan interes za ekološki korisna vozila. FFV vozila se naročito koriste u SAD-u i Brazilu, gdje je otprilike 30% svih kupljenih vozila iz ove kategorije. Što se tiče Europe, FFV vozila su dostupna na tržištima Švedske, Njemačke, Ujedinjenog Kraljevstva, Nizozemske, Španjolske, Francuske, Italije, Austrije i Irske. Švedska je europski predvodnik sa najviše prodanih FFV vozila te ujedno ima najveću paletu komercijalno dostupnih FFV modela. Trenutni proizvođači FFV automobila su Saab, Volvo, Ford, VW koncern, Renault, Peugeot, Citroën. Na hrvatskom tržištu mogu se nabaviti samo modeli Volvoa i Saaba.

Trenutni FFV modeli na europskom tržištu su:

- Saab 9-3 1.8t Biopower i 2.0t Biopower, 9-5 2.0t Biopower
- Volvo C30 1.8F, S40 1.8F, S80 2.0F i 2.5FT, V50 1.8F, V70 2.0F i 2.5FT
- Ford Focus FFV 1.8, Focus C-max FFV 1.8, Galaxy FFV 2.0, Mondeo FFV 2.0, S-max FFV 2.0
- Citroën C4 BioFlex 1.6i, C5 BioFlex 2.0i
- Peugeot 307 BioFlex 1.6 16V, 308 BioFlex 1.6 16V i 2.0 16V, 407 BioFlex 2.0 16V
- Renault Clio III Eco2 FlexFuel 1.2 16V, Kangoo Etanol 1.6 16V, Megane Eco2 FlexFuel 1.6 16V, Modus Eco2 FlexFuel 1.2 16V
- VW Golf ethanol 1.6, Jetta(Bora) ethanol 1.6
- Audi A3 ethanol 1.6, A4 ethanol 2.0 TFSI
- Škoda Octavia Greenline E85 1.6
- Seat Leon ethanol 1.6, Altea ethanol 1.6

FFV* - (engl. Flexible fuel vehicles) –vozila s prilagodljivim tipom goriva

7.1.1. Usporedba modela Saab 9-3 1.8t i 1.8t BioPower

Tehnički podaci i performanse modela Saab 9-3 1.8t i 1.8t BioPower prikazani su u tablici 7.1.

Tablica 7.1. Tehnički podaci i performanse

SAAB	1.8t	1.8t BioPower
Tip motora	Otto	Otto
Gorivo	Benzin	E85/benzin
Broj cilindara	4	4
Radni obujam [cm ³]	1998	1998
Kompresijski omjer	9.5 : 1	9.5 : 1
Maksimalni pritisak turbopunjača[bar]	0.5	1.1
Maksimalna snaga	110kW(150 KS) pri 5500 o/min	129 kW(175 KS) pri 5500 o/min
Maksimalni moment	240 Nm pri 2000-3500 o/min	265 Nm pri 2500-3500 o/min
Maksimalna brzina	200 km/h	210 km/h
Kapacitet spremnika za gorivo[l]	58	61
Ubrzanje(0-100km/h)	9.5 sek	8.4 sek
Potrošnja goriva(l/100km) Grad/otvorena cesta/kombi.	10.5/5.7/8	Nema podataka. Oko 30% viša u odnosu na benzin.
Emisija CO ₂ [g/km]	249/137/178	Oko 80% niža
Masa praznog vozila	1460 kg	1460 kg
Cijena	29573€ (215000KN)	32874.8€ (239000KN)

Saabov bioetanolom (E85) pogonjeni motor istog radnog volumena kao motor pogonjen benzinom benzinski pruža veću snagu i moment upravo zahvaljujući korištenju bioetanola kao goriva. Ekološki je prihvatljiviji te u odnosu na motor pogonjen benzinom te smanjuje emisiju CO₂ za oko 80 % ako promatramo cijeli ciklus procesa od proizvodnje do potrošnje.

Zbog manjeg energetskeg sadržaja bioetanola od benzina potrošnja BioPower motora je 30 % viša. Također mu je cijena za 24000 kn viša od osnovnog modela pogonjenog benzinom. Cijena litre bioetanola u Njemačkoj stoji oko 0,85 €/l [30] što je oko 6,18 KN/l. Trenutna cijena motornog benzina EUROSUPER 95 u Hrvatskoj na INI-im crpkama je 7.90 KN/l (Tablica 7.2.). [31]

Tablica 7.2. Cijene i značajke potrošnje goriva – varijanta 1

Model	1.8t	1.8t BioPower
Gorivo	EUROSUPER 95	E85
Cijena litre goriva [kn/l]	7,90	6,18
Potrošnja(kombinirano) [l/100km]	8	10,4
Potrošnja kuna na 100 km [KN/100km]	63.2	64.27

Prema ovim cjenama ne bi nam se isplatila kupnja BioPower modela jer bi za prijeđenih 100 km platili goriva za 1.07 KN više nego kod osnovnog 1.8t modela, a već smo u minusu 24000 tisuće kuna s obzirom cijenu osnovnog modela. Poznato je da cijene benzina stalno variraju. Analiza stanja ukoliko bi se cijena benzina povećala na 9 KN/l kao što je bila nedavno prikazano je u tablici 7.3.

Tablica 7.3. Cijene i značajke potrošnje potrošnje goriva – varijanta 2

Model	1.8t	1.8t BioPower
Gorivo	EUROSUPER 95	E85
Cijena litre goriva [kn/l]	9,00	6,18
Potrošnja(kombinirano) [l/100km]	8	10,4
Potrošnja kuna na 100 km [KN/100km]	72,00	64.27

Ukoliko bi bila ovakova cijena benzina, na svakih prijeđenih 100 km s BioPower modelom uštedjeli bismo 7,73 KN ili 0,0773 KN/km. 24000 KN koje smo dali više u početku vratili bi si nakon prijeđenih 310478,65 km sto je pokazano u izrazu:

$$X = 24000KN / 0,0773KN / km = 310478,65km$$

Za razliku od Saaba povoljnije je uzeti model Volvo S40 1.8F (Flexifuel) koji je od svog klasičnog benzinskog modela 1.8 skuplji za samo 2800 KN i isplatio bi nam se puno prije nego Saabov model.

7.2. Vozila s pogonom na mješavine biodizela

Biodizelsko gorivo može obično dizelsko gorivo zamijeniti u slučaju da imaju pumpe za ubrizgavanje goriva vanjski sustav za podmazivanje i da je sustav za gorivo prikladan za uporabu biodizela. U slučaju dizelskih motora na kompresijsko paljenje biodizelsko se gorivo može primiješati do postotka 20-30%. Uporaba mješavina značajna je za brojne države, a najčešća je 5%-na mješavina (5% biodizela i 95% običnog dizelskog goriva). EN 590, europski standard za obično dizelsko gorivo, dozvoljava do 5% biodizela u dizelskom gorivu.

Većinu modernih dizelskih motora bi zapravo mogle pokretati mješavine s do 30% biodizela, ali je pritom potrebno biti pažljiv, jer uporaba mješavina koje sadrže više od 5% biodizela poništi garanciju brojnih proizvođača. 5%-ne mješavine ponašaju se kao čisti dizel te imaju čak i neke prednosti - kao npr. čišćenje gorivnog sustava i poboljšanje izgaranja zbog sadržavanja kisika.

Proizvođači motora obično garanciju za motor ne ponište, ako se upotrijebi 5%-na mješavina. Većina proizvođača ne podržava uporabu mješavina s većim udjelom biodizela.

Za pogon nekih automobila možemo upotrijebiti B100 (100% biodizel), ali se je zbog problema s visokotlačnim pumpama za ubrizgavanje dizelskog goriva popis takvih vozila

skratio. Za vozne parkove taksi služba i poduzeća, koja se bave najmom vozila, moguće je nabaviti vozila:

- Škoda Octavia tip 1U, Fabia tip 6Y, Superb tip 3U

Francuski proizvođači Renault te jedan je od malobrojnih proizvođača čiji modeli mogu upotrijebiti smjesu B30 (30 % biodizela). Renaultovi modeli koji koriste smjesu B30 su:

- Renault Kangoo B30 1.5 dCi, Laguna B30 (svi dCi motori), Megane B30 1.5 dCi

Uskoro se očekuje da i drugi proizvođači ponude svoje dizelske motore koji mogu koristiti smjesu B30. Na hrvatskom tržištu se trenutno ne mogu kupiti modeli koji mogu koristiti smjesu B30

Da bi se povećao broj vozila na bioetanol i biodizel, tzv. zelenih vozila, država bi trebala stimulirati kupce porezno-poticajnim povlasticama npr. ukidanjem trošarine i naknade za ceste, mogućnost besplatnog parkiranja i oslobodjenje naknada plaćanja zastoja prometa.

7.3. Vozila s pogonom na bioplin

Bioplin postaje sve zanimljiviji kao alternativno gorivo, a to je uglavnom zbog čistog izgaranja plina. Zbog plinovitog oblika potrebno ga je čuvati pod tlakom: komprimirani prirodni plin (CNG) ili u tekućem obliku: ukapljeni prirodni plin (LNG).

Prema podacima Međunarodnog udruženja za vozila na prirodni plin (International Association of Natural Gas Vehicles) na svijetu su u uporabi skoro 4 milijuna spomenutih vozila, od kojih je 1,4 milijuna u Argentini te 1 milijun u Brazilu. U Europi je talijanski vozni park (420.000 vozila) daleko najveći, slijedi mu Njemačka s 27.000 vozila i Irska s 10.000 vozila. [32] U Madridu u javnom sektoru djeluje na prirodni plin više od 500 vozila, uključujući autobuse i vozila za odvoz smeća.

U Europi su na raspolaganju CNG modeli sljedećih proizvođača:

- Fiat Panda 1.2 Natural Power, Punto 1.2 Natural Power, Grande Punto 1.4 Natural Power, Doblo 1.6 Natural Power, Fiat Multipla 1.6 Natural Power
- Opel Combo CNG ECOTEC 1.6, Zafira 1.6 CNG TURBO ECOTEC
- Citroen C3 GNV 1.4i, Berlingo GNV 1.4i
- VW Caddy EcoFuel-CNG 2.0, Caravelle EcoFuel-CNG 2.0, Passat TSI EcoFuel-CNG 1.4, Touran EcoFuel-CNG
- Volvo S60 Bi-Fuel 2.4, V70 Bi-Fuel 2.4, S80 Bi-Fuel 2.4
- Mercedes B180 NGT
- Peugeot Partner Bivalent 1.4
- Ford Focus C-max CNG

Na hrvatskom tržištu mogu se nabaviti Fiat Doblo 1.6 Natural Power, Multipla 1.6 Natural Power, Opel Combo 1.6 CNG ECOTEC, Zafira 1.6 CNG TURBO ECOTEC. Kao što smo već rekli u Hrvatskoj postoji jedna punionica za prirodni plin i to Gradske plinare Zagreb pa ne postoji ni interes za takvim vozilima iako je prirodni plin oko 50% jeftiniji od cijene benzina. Također kod nas još uvijek nema ovlaštenih firmi koje ugrađuju instalacije za stlačeni prirodni plin. Hrvatska naftna kompanija - INA i austrijska naftna kompanija -OMV najavili su da će tokom 2009. godine na tržište staviti stlačeni prirodni plin što će zasigurno povećati interes za takvim vozilima.

7.3.1. Usporedba modela Mercedes B 180 i B 180 NGT

Tehnički podaci i performanse modela B 180 i B 180 NGT prikazani su u tablici 7.4.

Tablica 7.4. Tehnički podaci i performanse

MERCEDES	B 180	B 180 NGT
Tip motora	Otto	Otto(bivalentni)
Gorivo	Benzin	Prirodni plin
Broj cilindara	4	4
Radni obujam [cm ³]	1699	2034
Kompresijski omjer	11 : 1	11 : 1
Maksimalna snaga	85 kw(116KS) pri 5500o/min	85 kw(116KS) pri 5750 o/min
Maksimalni moment	155 Nm pri 3500-4000o/min	165 Nm pri 3500-4000 o/min
Maksimalna brzina	184 km/h	184 km/h
Kapacitet spremnika za gorivo	54 l	Plinski-16 kg Benzinski-54 l
Ubrzanje(0-100)	11.3 sek	12.4 sek
Potrošnja goriva Grad/otvorena cesta/kombi.	Benzin[l] 8.6/5.8/6.8	Plin[kg] 6.4/4.1/4.9 Benzin[l] 9.7/6.0/7.3
Emisija CO ₂ [g/km]	163-171	Zemni plin 135-139 Benzin 175-181
Obujam prtljažnika[l]	544	416
Masa praznog vozila[kg]	1310	1470
Cijena	25644.5€ (186435.5KN)	29333.5€ (213254KN)

Model B 180 NGT ima bivalentni motor koji može koristiti benzin ili plin kao gorivo. Ovakva izvedba modela B 180 razvija jednaku snagu bez obzira vozimo li se na plin ili benzin. Možemo reći da su performanse potpuno jednake, osim što osnovni model B 180 ima bolje ubrzanje. Pored spremnika za benzin imamo i pet spremnika za plin čiji je ukupni kapacitet 16 kilograma. Plin se u spremniku nalazi pod tlakom od 200 bara. S korištenjem oba goriva NGT verzija može prijeći do 1000km bez svraćanja na benzinsku pumpu. Vozač odlučuje koje gorivo koristi pritiskom na gumb koji se nalazi na volanu. Pri korištenju plina vozilo s punim spremnikom može prijeći nešto malo više od 300 kilometara uz prosječnu potrošnju od 4.9 kg plina na 100 kilometara. Dodatni rezervoari za plin koji se nalaze ispod stražnjih sjedišta reduciraju prtljažnik za 128 litara. Također mu je masa veća za 160 kilograma od osnovnog

modela B 180. Ekološki je prihvatljiviji te smanjuje emisiju CO₂ za 23 % ako koristimo prirodni plin. Ukoliko bi koristio bioplin to bi naraslo na 80%.

U tablici 7.5. prikazane su cijene i značajke potrošnje goriva oba modela. Trenutačna cijena prirodnog plina u Hrvatskoj je 3.97 KN/kg [33] , a benzina EUROSUPER 95 7,90 KN/L.

Model	B 180	B 180 NGT
Gorivo	EUROSUPER 95	PRIRODNI PLIN
Cijena litre goriva	7,90 KN /l	3,97 KN/kg
Potrošnja(kombinirano)	6,8 l/100 km	4,9 kg/100 km
Potrošnja kuna na 100 km [KN/100km]	53,72	19,45

Tablica 7.5. Cijene i značajke potrošnje goriva za oba modela

Ako bismo se vozili s modelom NGT koji koristi plin, uštedjeli bismo 34,27 KN na svakih 100 km ili 0,3427 KN/km u odnosu na osnovni benzinski model. Kako je model NGT u početku skuplji za 26818,5 KN, taj iznos bi si vratili nakon prijeđenih 78256,5 km što je pokazano izrazom:

$$X = 26818,5KN / 0,3427KN / km = 78256,5km$$

Očekuje se da će instaliranje plinske instalacije kod nas koštati između 10 i 14000 tisuća kuna ovisno o veličini motora, tipu ubrizgavanja itd. [34] Ukoliko bismo prvo kupili osnovni model B 180 i zatim platili oko 13000 KN ugradnju plinske instalacije uštedjeli bismo 13818,5KN. U Njemačkoj se na instalaciju za stlačeni prirodni plin i pripadne komponente daje do dvije godine garancije.

7.4. Vozila s pogonom na vodik i gorivne ćelije

Skoro svi proizvođači sudjeluju u važnim istraživačkim programima na području gorivih ćelija, a većina misli da vozila na gorive ćelije (FCV) u narednih 10 godina vjerojatno još neće biti često prisutna u prometu. Uglavnom su ta vozila proizvedena prilagodbom postojećih modela. Gospodarska održivost vozila na gorive ćelije jako ovisi o snižavanju troškova proizvodnje gorivih ćelija, njihovog duljeg životnog doba i razvoja infrastrukture pumpi, koje bi se mogle komercijalno održati.

Većina vozila na gorive ćelije nisu na raspolaganju u slobodnoj prodaji, moguće ih je unajmiti. Jedino BMW prodaje svoj luksuzni model BMW Hydrogen 7 (slika 7.21.) s pogonom na vodik.



Slika 7.1. BMW Hydrogen 7 [35]

8. POTENCIJALI PROIZVODNJE BIOGORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Na temelju direktive EU iz 2003. godine, po kojoj svaka članica treba koristiti u prometu 5,75 % biogoriva u 2010. godini, 20 % u 2020. i 25 % u 2030 godini, kao i potrošnje dizel goriva i benzina u prometu Hrvatske od ukupno 2,028.700 t godišnje (2007) [36], Hrvatska treba u prometu koristiti ove količine biogoriva:

- 2010. godine 116.650 t
- 2020. godine 405.740 t
- 2030. godine 507.175 t

Unija ne propisuje kako će koja država članica ili ona koja je već dobila pozitivno mišljenje za pristup doći do te cifre. Nepridržavanje ovoga sa sobom nosi kazne za članice i zemlje kandidate. S obzirom da je Hrvatska kandidat za članstvo u EU, potrebno je najprije raditi na ispunjenju obveza od 5,75 % udjela biogoriva, koju ima svaka članica do 2010. godine.

Poznato je da se danas najviše proizvode dvije vrste biogoriva: biodizel i bioetanol. Kao što smo već rekli u toku ovog rada biodizel se najviše proizvodi u Europskoj uniji iz uljane repice, soje i suncokreta. Bioetanol se najviše proizvodi u Brazilu i SAD-u iz šećerne trske i kukuruza. U Hrvatskoj bi se biodizel mogao proizvoditi iz soje i uljane repice, a bioetanol iz pšenice, kukuruza i ječma pošto su to najraširenije ratarske kulture u Hrvatskoj.

8.1. Potencijali proizvodnje biogoriva u Hrvatskoj iz pšenice, kukuruza, ječma, soje i uljane repice

U tablici 8.1. su prikazani podaci o zasijanim prosječnim površinama, prosječnim prinosima po hektaru, prosječnoj proizvodnji po toni, prosječnom izvozu i uvozu, prosječnim potrebama Hrvatske sa strateškom rezervom spomenutih pet poljoprivrednih kultura u razdoblju od 1997. do 2007. godine s izuzetkom 2004 godine za koje nema podataka. [37]

Tablica 8.1. Podaci o poljoprivrednim kulturama od 1997-2007

Sirovina	A	B	C	D	E	F	G	H
Pšenica	203.184	4,04	822.514	146.325	29.235	705.424	1.000.000	294.576
Kukuruz	372.889	5,50	2.027.889	86.896	35.266	1.976.259	2.569.137	592.878
Ječam	49.153	3,24	159.806	1238	34.831	193.399	251.419	58.020
Uljana rep.	12.394	2,23	27.240	11.109	842	16.973	22.065	5.092
Soja	43.807	2,27	99.533	10.483	77.925	160.975	217.068	50.093

A-prosječno požnjevena površina(ha); B-prosječan urod po ha; C-prosječna proizvodnja(t); D-prosječan izvoz(t); E- prosječan uvoz(t); F- prosječna potrošnja u RH(t); G- prosječne potrebe RH sa strateškom rezervom(t); H- količina zrna koja nedostaje do podmirenja potreba(t)

Iz tablice se može vidjeti da su prosječni prinosi pojedinih kultura po hektaru relativno niski. Tako je prosječni prinos za kukuruz iznosi 5,50 t/ha, za pšenicu 4,04 t/ha, za ječam 3,24t/ha, za uljanu repicu 2,23 t/ha i za soju 2,27 t/ha. Mali prosječni prinosi uzrokom su relativno male proizvodnje zrna. Kod nas se trenutno upotrebljavaju tehnologije uzgoja poljoprivrednih kultura koje su na nižoj razini u odnosu na tehnologije u zemljama s visoko razvijenom poljoprivredom. Iz podataka se vidi da proizvedene količine zrna kukuruza, pšenice i uljane repice osiguravaju podmirenje postojećih potreba bez stvaranja strateških rezervi, a da se kod ječma i soje kroz uvoz moraju osigurati dovoljne količine za postojeće potrebe. Pri postojećim uvjetima nema rezervi za proizvodnju tekućih biogoriva iz spomenutih kultura.

8.1.1 Povećanje prinosa na postojećim površinama

Prinose navedenih kultura možemo povećati primjenom odgovarajućih agrotehničkih mjera te korištenjem novih hibrida i kultivara. Viša razina agrotehlike rezultira i povećanjem ulaganja u proizvodnji ali vrlo često rezultira i povećanjem prinosa. Ukoliko se ovo primjeni moguće je u vrlo kratkom vremenu povećati prinos zrna kukuruza na 8 t/ha, pšenice na 5,5 t/ha, ječma na 4,5 t/ha, uljane repice na 3,5 t/ha i soje na 2,8 t/ha (tablica 8.2.). Na kraju svega na ruku nam moraju ići klimatske prilike jer uslijed nepovoljnog djelovanja klimatskih čimbenika provedene agrotehničke mjere neće moći utjecati na povećanje prinosa. Na osnovi povećanih prinosa napravljena je analiza potencijalne proizvodnje zrna i tekućih biogoriva.

Tablica 8.2. Podaci o poljoprivrednim kulturama uslijed povećanja prinosa

A	B	C	D	E	F	G	H	I
KUKURUZ								
372.889	8,00	2.983.112	86.896	35.226	2.931.482	2.569.137	362.345	109.602
PŠENICA								
203.184	5,50	1.117.512	146.325	29.235	1.000.422	1.000.000	422	113
JEČAM								
49.153	4,50	221.189	1.238	34.831	254.782	251.419	3.363	803
ŽITARICE UKUPNO								110.518
ULJANA REPICA								
12.394	3,50	43.379	11.109	842	33.112	22.065	11.047	3.682
SOJA								
43.807	2,80	122.660	10.483	77.925	190.102	217.068	0	0
ULJARICE UKUPNO								3.682
UKUPNA POTENCIJALNA PROIZVODNJA BIOETANOLA I BIODIZELA								114.200

A-prosječno poŕnjevena površina(ha); B-prosječan urod po ha; C-prosječna proizvodnja(t); D-prosječan izvoz(t); E- prosječan uvoz(t); F- prosječna količina zrna nakon uvoza i izvoza(t); G-prosječne potrebe RH sa strateškom rezervom(t); H- višak proizvodnje (zrno) koji se može iskoristiti u proizvodnji biogoriva(t); I- moguća proizvodnja etanola (kukuruz, pšenica i ječam u tonama) ili biodizela (soja i uljana repica u tonama)

Povećanjem prinosa kukuruza na 8t/ha i pod uvjetom da izvoz i uvoz zrna kukuruza ostanu na razini prosječnih vrijednosti za dano razdoblje (1997.-2007. godina), može se proizvesti dovoljno zrna za podmirenje potreba u RH sa strateškom rezervom (2569137 t). Stvorit će se i viškovi zrna iz kojih je moguće proizvesti oko 110000 t bioetanola. Povećanje prinosa zrna pšenice na 5,5 t/ha rezultiralo bi stvaranjem količina zrna dovoljnih za podmirenje potreba sa strateškom rezervom u RH, ali bi viškovi zrna koji bi ostali za proizvodnju bioetanola bili zanemarivi. Količine zrna ječma koje bi nastale povećanjem prinosa na 4.5 t/ha dale bi zajedno s prosječnim izvozom i uvozom, količine koje bi bile dostatne za potrebe u RH sa strateškom rezervom. Međutim, još je uvijek značajan uvoz ječmenog zrna i bez uvoza i sa povećanjem prinosa zrna ječma ne bi bilo moguće podmiriti potrebe u RH sa strateškom rezervom. Pri povećanju prinosa sojinog zrna nije još moguće ostvariti niti potrebe u RH a kamoli ostvariti strateške rezerve bez uvoza. Povećanjem prinosa uljane repice na 3,45 t/ha mogle bi se podmiriti potrebe sa strateškom rezervom, ali bi se i moglo proizvesti nešto više od

3600 t biodizela. Dakle pri povećanju prinosa zrna pojedinih kultura moguće je proizvesti nešto više od 114000 t biogoriva i skoro količinu od 116650 t biogoriva koje moramo koristiti od 2010. godine. Pri svemu tome potrebe RH sa strateškom rezervom zadovoljene su u tri od pet odabranih kultura. Ukoliko želimo još povećati proizvodnju biogoriva trebali bi koristiti još obradivih površina koje se trenutno ne obrađuju.

8.1.2. Povećanje obradivih površina uz povećanje prinosa na svim površinama

U RH ima više od 300000 ha neobrađenih površina. Nije poznato u kakvom su stanju ta tla, odnosno da li se sve neobrađene površine mogu u vrlo kratkom vremenu koristiti za poljoprivrednu proizvodnju. Poljoprivredna tla koja se ne obrađuju postepeno se pretvaraju u šikare, a nakon toga u šume. Zato se pretpostavlja da bi se trenutno 150000 ha neobrađenih površina moglo koristiti za proizvodnju odabranih kultura. Smatra se da se još toliko može naći tala koja se bez velikih ulaganja mogu revitalizirati u poljoprivredna. U ovom slučaju je tako povećana površina pod kukuruzom za 50000 ha te sada iznosi 422889 ha. Ječmena i pšenična površina povećana je za dodatnih 30000 ha te sada iznose 233184 ha i 79153 ha. Površina pod uljanom repicom i sojom povećana je za 20000 ha i za uljanu repicu iznosi 32394 ha, a soju 68307 ha. Također se smatra da su prinosi povećani na svim površinama. Takvo stanje prikazano je tablici 8.3.

Tablica 8.3. Podaci o poljoprivrednim kulturama uslijed povećanja površina i prinosa na svim površinama

A	B	C	D	E	F	G	H	I
KUKURUZ								
422.889	8,00	3.383.112	86896	35.266	3.331.482	2.569.137	762.345	230.594
PŠENICA								
233.184	5,50	1.282.512	146.325	29.235	1.165.422	1.000.000	165.422	44.423
JEČAM								
79.153	4,50	356.189	1.238	34.831	389.782	251.419	138.363	33.041
ŽITARICE UKUPNO								307.878
ULJANA REPICA								
32.394	3.50	113.379	11.109	842	103.112	22.065	81.047	27.016
SOJA								
63.807	2.80	178.660	10.483	77.925	246.102	217.068	29.034	5.377
ULJARICE UKUPNO								32.353
UKUPNA POTENCIJALNA PROIZVODNJA BIOETANOLA I BIODIZELA								340.231

A-prosječno poželjevena površina(ha); B-prosječan urod po ha; C-prosječna proizvodnja(t); D-prosječan izvoz(t); E- prosječan uvoz(t); F- prosječna količina zrna nakon uvoza i izvoza(t); G-prosječne potrebe RH sa strateškom rezervom(t); H- višak proizvodnje (zrno) koji se može iskoristiti u proizvodnji biogoriva(t); I- moguća proizvodnja etanola (kukuruz, pšenica i ječam u tonama) ili biodizela (soja i uljana repica u tonama)

Zbog povećanih površina pod kukuruzom i povećanja prinosa, višak količine zrna iznosit će više od 760000 t. Iz te količine moguće je proizvesti 230000 t bioetanola. To su količine zrna koje ostaju nakon što se podmire potrebe za kukuruzom i nakon što se popune strateške rezerve. Viškovi zrna pšenice i ječma povećat će se na 165 odnosno 138000 t iz kojih će se moći proizvesti više od 77000 t bioetanola. Rezultat povećanja površina i prinosa uljane repice i soje je proizvodnja biodizela od približno 33000 t. Ukupno povećanje površina i prinosa svih kultura omogućuje proizvodnju biogoriva od približno 340000 t.

8.2. Proizvodnja tekućih biogoriva u Hrvatskoj

Prvi pogon za proizvodnju biogoriva počeo je s radom 2006. godine. To je tvrtka Modibit d.o.o. iz Ozlja čiji su proizvodni kapaciteti oko 20000 t godišnje biodizela. Uglavnom proizvode za izvoz a manji dio za ZET-ove autobuse. U lipnju 2007. godine započeo je s radom drugi pogon za proizvodnju biodizela tvrtke Vitrex d.o.o. iz Virovitice. Pogon za sirovinu koristi otpadno jestivo ulje. Ukupni kapacitet pogona je do 9000 t biodizela godišnje čime su ukupni kapaciteti u Hrvatskoj za biodizel oko 29000 t.

Planirana je i gradnja novih pogona u Tvornici ulja Čepin – 60.000 tona, Europa Mill Vukovar – 35.000 tona te Ingra Slavonski Brod – 150.000 tona, no to je veoma upitno zbog manjka sirovine. Ona trenutno u dovoljnim količinama ne stiže niti iz uvoza jer se u svijetu vodi „bitka“ između proizvodnje hrane i goriva.

Proizvodnja i iskorištavanje bioplina je jedan od najmanje razvijenih, ali istovremeno i najdinamičniji sektor među obnovljivim izvorima energije u Republici Hrvatskoj. Prvo bioplinsko postrojenje Hrvatskoj pustila je u rad tvrtka BIO MOTO d.o.o. Postrojenje služi za dobivanje električne energije. Instalirana snaga postrojenja je 2036 kW s godišnjom proizvodnjom od oko 7,5 milijuna kWh. Početkom ove godine otvoreno je bioplinsko postrojenje Veterinarske stanice u Dvoru na Uni. Djelatnost veterinarske stanice je uzgoj i prodaja pilića. Kapacitet farme je 110000 pilića po turnusu. Tako velika količina pilića stvara dnevno preko sedam tona otpada. Plin dobiven iz otpada koristi se isključivo za dobivanje električne i toplinske energije kojima se pokrivaju cjelokupne energetske potrebe farme. Postavljen je i agregat snage 130 kVA koji radi isključivo na bioplin. Planirana dnevna količina bioplina dobivenog u ovom postrojenju je oko 1500m³. To je prvo postrojenje tog tipa u Hrvatskoj. Trenutno je u tijeku gradnja nekoliko proizvodnih postrojenja za bioplin. Najviše su napredovali tvrtka Vrana pored Biograda, koja će za sirovinu u bioplinskom postrojenju koristiti otpad iz svojih primarnih djelatnosti pri uzgoju krava i kokoši nesilica, proizvodnji povrća, voća i žitarica, te tvrtka Osatina iz Semeljaca pokraj Đakova, koja podiže čak tri bioplinska postrojenja pokraj svojih farma mliječnih krava i svinja.

9. ZAKLJUČAK

Zalihe konvencionalnih fosilnih goriva nisu neograničene i ima ih sve manje. Konvencionalna fosilna goriva doprinose povećanju udjela stakleničkih plinova u atmosferi te nastaje efekt staklenika. Efekt staklenika utječe na promjenu klimatskih prilika na Zemlji i globalnog zatopljenja. Moramo pokušati naći nove izvore energije koji će ih postupno zamijeniti kako se ne bi suočili s padom dostignutog standarda i ekološkom katastrofom.

Današnji promet cestovnih vozila motornih vozila potpuno zavisi o fosilnim gorivima. Smatra se da će svjetske zalihe nafte, ako se potrošnja nastavi ovakvim intenzitetom biti iscrpljene za manje od pedeset godina. Zbog ovoga, a i ekoloških razloga sve više dolazi do zamjene konvencionalnih goriva biogorivima. Danas se proizvode i istražuju mnoge vrste biogoriva, no najvažnija su biodizel i bioetanol. Biodizel predstavlja alternativu dizelskom gorivu, a bioetanol benzinu. Imaju veliku ekološku prednost pred benzinskim i dizelskim gorivom jer znatno smanjuju emisiju štetnih ispušnih plinova. Mogu se koristiti u postojećim vozilima bez ikakvih ili s malim modifikacijama postojećih motora. Nedostatak im je što se danas najviše proizvode iz usjeva koji služe za prehranu ljudi i stoke. Poljoprivreda je tako počela služiti ne samo za proizvodnju hrane već i za proizvodnju energije. Mnogi znanstvenici upravo ovdje nalaze uzrok povećanju cijene hrane. Zbog toga se intenzivno razvijaju postupci za dobivanje biodizela i bioetanolu iz sirovina koje se ne koriste u prehrani ljudi, a to su poljoprivredni i šumski otpad. Kao konačno rješenje goriva za cestovna motorna vozila u bliskoj budućnosti smatra se upotreba vodika i gorivnih članaka. Glavna prednost vodika je to što potpuno čisto izgara te nema štetnog utjecaja na okoliš. Automobilaska industrija se također prilagođava tako da razvija nove ili prilagođava postojeće motore za korištenje biogoriva.

Hrvatska kao zemlja s izrazitim poljoprivrednim potencijalima treba što prije organizirati proizvodnju sirovina i sagraditi postrojenja za proizvodnju biogoriva. Poticajne mjere Vlade usmjerene prema proizvodnji i primjeni biodizela u Republici Hrvatskoj moraju biti dobro promišljene zbog prednosti koje donose (smanjenje uvoza nafte, povećanje proizvodnje umjetnih goriva, smanjenje emisije stakleničkih plinova, povećanje zapošljavanja, povećanje količine kvalitetne stočne hrane, obradu trenutno neobrađene zemlje te razvoj apikulture). Kako se površine trenutno namijenjene proizvodnji hrane ne bi koristile za proizvodnju sirovina namijenjenih proizvodnji biogoriva, potrebno je uključiti kontrolu namjenskog korištenja poljoprivrednih površina. Samo pod tim uvjetom proizvodnja biodizela bit će pozitivnim čimbenikom održivog razvoja.

LITERATURA:

- [1] [http:// www.ecolo.org/documents/documents_in_english/WorldEnergyConsump](http://www.ecolo.org/documents/documents_in_english/WorldEnergyConsump)
- [2] [http:// www.en.wikipedia.org/wiki/World_energy_resources_and_consumption](http://www.en.wikipedia.org/wiki/World_energy_resources_and_consumption)
- [3] Sinčić D., Biodizel – Svojstva i tehnologija proizvodnje, PBF Zagreb 2008, ISBN 953-96846-8-4
- [4] [http:// www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)
- [5] <http://kenny2.globalnet.hr/klima.mzopu.hr/UserDocsImages/koncentracija.jpg>
- [6] [http:// www.izvorienergije.com/obnovljivi_izvori_energije.html](http://www.izvorienergije.com/obnovljivi_izvori_energije.html)
- [7] [http:// www.izvorienergije.com/bioenergija.html](http://www.izvorienergije.com/bioenergija.html)
- [8] Majdandžić, L.J., Obnovljivi izvori energije, GRAPHIS d.o.o. 2008, ISBN 978-953-279-004-7
- [9] Virkes, T., Biodizel u prometu kao čimbenik održivoga razvoja Republike Hrvatske, magistarski rad, FSB Zagreb 2007.
- [10] [http:// www.eecroatia.com/wp-content/uploads/2008/04/repica.jpg](http://www.eecroatia.com/wp-content/uploads/2008/04/repica.jpg)
- [11] [http:// www.biokal.com.hr/MyFiles/91/916a897a-4daa-4e76-94cd-52ac510ec16c.jpg](http://www.biokal.com.hr/MyFiles/91/916a897a-4daa-4e76-94cd-52ac510ec16c.jpg)
- [12] [http:// www.img1.tradeget.com/taomedia/X1A4NMFF1jatropha.jpg](http://www.img1.tradeget.com/taomedia/X1A4NMFF1jatropha.jpg)
- [13] Ljubas, D., Podloge za predavanja iz kolegija: GORIVO I MAZIVO, FSB, 2006., Zagreb
- [14] [http:// www.ebb-eu.org/biodiesel.php](http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php)
- [15] Zavargo, Z., Popov S., Dodić S., Razmovski R., Tomanović R., Dodić J.,
Mogućnosti razvoja proizvodnje i primjene bioetanolu u autonomnoj pokrajini
Vojvodini, studija, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2008.
- [16] [http:// www.hr.music.openfun.org/wiki/%C5%A0e%C4%87erna_repa](http://www.hr.music.openfun.org/wiki/%C5%A0e%C4%87erna_repa)
- [17] [http:// www.prodigyengr.com/front/showcontent.aspx?fi...](http://www.prodigyengr.com/front/showcontent.aspx?fi...)
- [18] [http:// www.ffmpeg.de/images/articles/topinambur.jpg](http://www.ffmpeg.de/images/articles/topinambur.jpg)
- [19] [http:// www.secerana.hr/UserDocsImages/melasa.jpg](http://www.secerana.hr/UserDocsImages/melasa.jpg)
- [20] [http:// www.kleinverzet.blogspot.com/2008_02_01_archive.htm](http://www.kleinverzet.blogspot.com/2008_02_01_archive.htm)
- [21] [http:// www.cro-rss.com/.../2008-01/ekonomija_43-49.htm](http://www.cro-rss.com/.../2008-01/ekonomija_43-49.htm)
- [22] [http:// www.outdoors.webshots.com/photo/25703266200820159..](http://www.outdoors.webshots.com/photo/25703266200820159..)
- [23] [http:// www.nybiofuels.info/.../Pages/EnergyCrops.aspx](http://www.nybiofuels.info/.../Pages/EnergyCrops.aspx)

- [24] [http:// www.en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_fuel](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_fuel)
- [25] [http:// www.biofpr.com/.../news/2009/NEWS%20APRIL2.jpg](http://www.biofpr.com/.../news/2009/NEWS%20APRIL2.jpg)
- [26] [http:// www.izvorienergije.com/biogoriva.html](http://www.izvorienergije.com/biogoriva.html)
- [27] [http:// www.kunalenviro.com/productspecs.htm](http://www.kunalenviro.com/productspecs.htm)
- [28] Filipovic, I., Pikula P., Bibic Dž., Trobradovic M., Primjena alternativnih goriva u cilju smanjenja emisije zagađivača kod cestovnih vozila, pregledni rad objavljen u časopisu Goriva i maziva, 44, 4 : 241-262, 2005.
- [29] Jurišić, V., Ćurić, D., Krička, T., Voća, N., Matin, A., Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne mase, rad objavljen u časopisu Poljoprivreda (Osijek). 14 (2008) , 1; 53-58 (znanstveni članak).
- [30] <http://www.gas-tankstellen.de>
- [31] [http:// www.ina.hr/](http://www.ina.hr/)
- [32] [http:// www.sugre.info/tools.phtml?id=663&sprache=co](http://www.sugre.info/tools.phtml?id=663&sprache=co)
- [33] [http:// www.plinara-zagreb.hr/default.aspx](http://www.plinara-zagreb.hr/default.aspx)
- [34] [http:// www.vjesnik.hr/pdf/2008\12\03\06A6.PDF](http://www.vjesnik.hr/pdf/2008\12\03\06A6.PDF)
- [35] [http:// www.searsbmw.wordpress.com/.../](http://www.searsbmw.wordpress.com/.../)
- [36] Energija u Hrvatskoj, Godišnji energetske pregled, Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva Republike Hrvatske, Zagreb 2007.
- [37] Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Tržišno informacijski sustav u poljoprivredi RH