

Primjena otpada u proizvodnji kemikalija

Pribanić, Ida

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:874117>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prijediplomski studijski program Kemijsko inženjerstvo

Ida Pribanić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2024

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Ida Pribanić**

Predala je izrađen završni rad dana: 12. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Ana Vrsalović Pressečki, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Anita Šalić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2024.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prijediplomski studijski program Kemijsko inženjerstvo

Ida Pribanić

PRIMJENA OTPADA U PROIZVODNJI
KEMIKALIJA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Prof.dr.sc.Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, 2024

SAŽETAK

U današnje vrijeme, brz razvoja tehnologije, nagli porasta broja stanovništva i urbanizacija, doveli su do značajnog povećanja proizvodnje otpada, što predstavlja ozbiljan izazov za moderno društvo. Raste interes za proizvodnju kemikalija iz lignocelulozne biomase i organskog otpada kao obnovljivih prirodnih izvora kako bi se smanjila količina otpada. Lignocelulozni otpadni materijali predstavljaju obećavajuću alternativu tradicionalnim rafinerijama nafte, utirući pute biorafinerijama. Biomasa se može u potpunosti pretvoriti u vrijedne kemikalije, bioenergiju i materijale, što je čini ključnom sirovinom za razvoj kružnog bioekonomskog pristupa. Korištenje biomase za proizvodnju kemikalija od velike je važnosti za održivu budućnost kemijske industrije. Uspješan razvoj biokemikalija također ima potencijal za poticanje inovacija u područjima poput novih polimera i materijala, novih otapala te bioaktivnih spojeva. Međutim, biokemijske, termokemijske i katalitičke konvencionalne metode pretvorbe biomase imaju svoje nedostatke, što naglašava potrebu za daljnjim istraživanjima i tehnološkim napretkom u ovom području. Ovaj rad daje kratak pregled tradicionalnih tehnika obrade biomase, uključujući toplinsko zagrijavanje i biokemijske procese. Detaljnije je objašnjen postupak obrade biomase potpomognut mikrovalovima, relativno nedovoljno korištenom metodom s potencijalom da postane ključna tehnologija u budućnosti.

Ključne riječi: proizvodnja kemikalija, obnovljive sirovine, lignoceluloza, termokemijske metode, mikrovalovi

ABSTRACT

In recent years, rapid technological advancements, population growth, and urbanization have led to a significant increase in waste generation, posing a serious challenge to modern society. In response, there has been growing interest in producing chemicals from lignocellulosic biomass and organic waste, utilizing these renewable natural resources to mitigate waste accumulation. Lignocellulosic waste materials offer a promising alternative to traditional oil refineries, paving the way for biorefineries. Biomass can be fully converted into valuable chemicals, bioenergy, and materials, making it crucial resource for promoting a circular bioeconomy. The use of biomass for chemical production is essential for ensuring the sustainability of the chemical industry's future. Furthermore, the successful development of biochemicals has the potential to drive innovations in fields such as new polymers, materials, solvents, and bioactive compounds. However, conventional methods of biomass conversion whether biochemical, thermochemical, or catalytic have limitations, underscoring the need for further research and technological advancements in this area. This work provides a brief overview of traditional biomass processing techniques, including thermal heating and biochemical processes. It then delves into microwave-assisted biomass processing, a relatively underutilized method with the potential to become a key technology in the future.

Keywords: production of chemicals, renewable raw materials, lignocellulose, thermochemical methods, microwaves

Sadržaj

1. UVOD	1
2. KRUŽNO GOSPODARSTVO	2
3. VRSTE OTPADA	3
3.1. Komunalni otpad	4
3.2. Poljoprivredni otpad	5
3.3 Industrijski otpad	6
4. GOSPODARENJE OTPADOM	7
5. PROIZVODNJA KEMIKALIJA IZ OTPADNE BIOMASE	9
5.1 Uvodni dio	9
5.2. Biokemijske metode	10
5.3 Konvencionalne termokemijske metode	10
5.4 Metode proizvodnje kemikalija korištenjem mikrovalova	11
6. PROIZVODNJA KEMIKALIJA OD OTPADNE BIOMASE U PROCESU POMOĆU MIKROVALOVA	12
6.1 Uvodni dio	12
6.2 Međudjelovanje mikrovalova s biomasom	13
6.3 Procesi potpomognuti mikrovalovima za pretvorbu biomase u kemikalije	14
6.3.1 Hidrotermalno ukapljivanje (HTL)	15
6.3.2 Katalitička konverzija	17
6.4. Proizvodnja levulinske kiseline	17
6.4.1 Općenito	17
6.4.2. Proizvodnja levulinske kiseline	18
6.5 Proizvodnja metil-levulinata (MLevA)	22
6.6 Proizvodnja mliječne i glikolne kiseline	24
6.7 Proizvodnja furfurala	25
7. USPOREDBA METODA	28
8. ZAKLJUČAK	29
9. POPIS LITERATURE	30

1.UVOD

Otpad je problem suvremene civilizacije i ujedno središnji problem zaštite okoliša, a prema Zakonu o zaštiti okoliša definira se kao sve ono što vlasnik tj. proizvođač otpada odbacuje. U praksi se može susresti još niz definicija koje slikovito određuju pojam otpada, no iz svega proizlazi da otpad nikako nije gomila neiskoristivih tvari i ne mora postati "smeće" tj. mješavina neodgovorno odbačenih, a najčešće vrlo dragocjenih otpadnih tvari. "Smeće" je zapravo proizvod neprimjernog ljudskog ponašanja s vlastitim otpadom. U svakodnevnom životu često se čini kako je zapravo najvažnije otpad nekuda odvesti, no stvarni problemi nastaju tek nakon odvoza tog otpada. Gomilanje otpada na odlagalištima nije rješenje jer je naknadna sanacija takvih odlagališta vrlo skupa. Stoga je umjesto odbacivanja otpada na odlagališta potrebno organizirati i provoditi cjelovito gospodarenje otpadom (prikupljanje, razvrstavanje, recikliranje, obrada i odlaganje samo inertnog otpada). Svaki otpad se može i mora iskoristiti, a jedan od osnovnih predujeta za iskorištenje otpada je odvojeno prikupljanje svake pojedine vrste otpada.[1] Prema mjestu nastanka razlikujemo komunalni i tehnološki (industrijski otpad), prema štetnosti otpad se klasificira na opasni, neopasni i inertni otpad. Komunalni otpad je otpad iz kućanstva i otpad nastao čišćenjem javnih površina. Tehnološki otpad je otpad nastao u proizvodnim procesima u gospodarstvu. Opasni otpad je svaka ona vrsta otpada koja zbog neodgovornog postupanja može štetno utjecati na ljudsko zdravlje te uzrokuje onečišćenje prirode i okoliša. Neopasni otpad je svaka ona vrsta otpada koja nema karakteristike opasnog otpada tj. nema neko od svojstava navedenih u Prilogu II (NN 50/05). Inertni otpad je svaka vrsta otpada koja ne podliježe značajnim fizikalnim i kemijskim promjenama, nije topiv, biorazgradiv i ni na koji način štetno ne utječe na prirodu i okoliš i ljudsko zdravlje. Uredbom o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada (NN 50/05) propisan je katalog otpada u kojem su klasificirane vrste otpada prema djelatnostima u kojima otpad nastaje. [2] Dakle, krajnji cilj cjelovitog gospodarenja s otpadom je potpuno ukidanje metode odlaganja otpada tj. razvoj bez deponijskog koncepta te razvoj novih tehnologija, a sve u cilju potpunog iskorištenja otpada čime će se osigurati uspostavljenje kružnog gospodarstva.

2. KRUŽNO GOSPODARSTVO

Treba istaknuti da se sa porastom broja stanovništva povećava i potrošnja resursa pa da bi se ovaj problem ublažio i riješio radi se na tome da se uvede kružno gospodarstvo. Kružno gospodarstvo (Slika 1) odnosi se na to kako se upotrebljava, ponovno upotrebljava i odlaže materijale, kako smanjuje otpad i kako najbolje iskorištava resurse. [3]



Slika 1. Shema kružnog gospodarstva [4]

Implementacijom kružnog gospodarstva nastoji se prijeći na bolje korištenje resursa i energije te općenito stvoriti održiviju budućnost. Procjenjuje se kako bi se istom generirala korist od primarnih resursa. Napredak u sortiranju otpada učinio je biootpad vrlo pristupačnom sirovinom za biokemijsku industriju, ali zbog samog sastava ove vrste otpada to je sirovina koja je zahtjevna za preradu za primjenu na biološkoj bazi. Međutim, upotreba ove sirovine kao resursa za proizvodnju kemikalija poboljšati će ekonomičnost proizvodnje kemikalija iz otpada, a neće imati, kao do sada, samo utjecaj na trenutne potrebe za tehnologije u kojima se otpad pretvara u energiju. Kružno gospodarstvo funkcionira na način da se povećava vrijednost sirovina te povećava njihovu transformaciju u proizvode visoke vrijednosti i ukloni minimalni otpad s nižom vrijednošću. Korištenjem kružnog gospodarstva životni se vijek proizvoda povećava promjenom dizajna proizvoda. Također, kemijska industrija i proizvodnja kemikalija ne podrazumijeva samo proizvodnju otrovnih kemikalija, plastike i raznih aditiva koji stvaraju zagađenje okoliša, već i odgovornost za sigurnost okoliša uvođenjem zelenih kemikalija iz otpadnih materijala i njihovom preradom za kružno gospodarstvo.[5]

3.VRSTE OTPADA

Različite vrste otpadnih materijala (Slika 2) proizvedu se u količini od oko milijun tona na godišnjoj razini na zemlji i svakodnevno se povećavaju. Dio otpada zbrinjava se postupkom odlaganja na odlagalištu otpada, dok se preostali dio zbrinjava termičkom obradom tj. spaljivanjem otpada. Obje navedene metode uzrokuju dodatno onečišćenje okoliša. Industrija cementa jedan je od najvećih zagađivača okoliša i jedan je od najvećih uzročnika stvaranja stakleničkih plinova te proizvodnje ugljičnog dioksida, a otpad iz cementne industrije jedan je od glavnih sastojaka betona. Također i ostale vrste otpada (komunalni, kućni, poljoprivredni i industrijski) predstavljaju opasnost i za ljude i za biljke i za životinje te utječu izravno na ekosustav.[3]



Slika 2. Klasifikacija otpadnih materijala [6]

3.1. Komunalni otpad

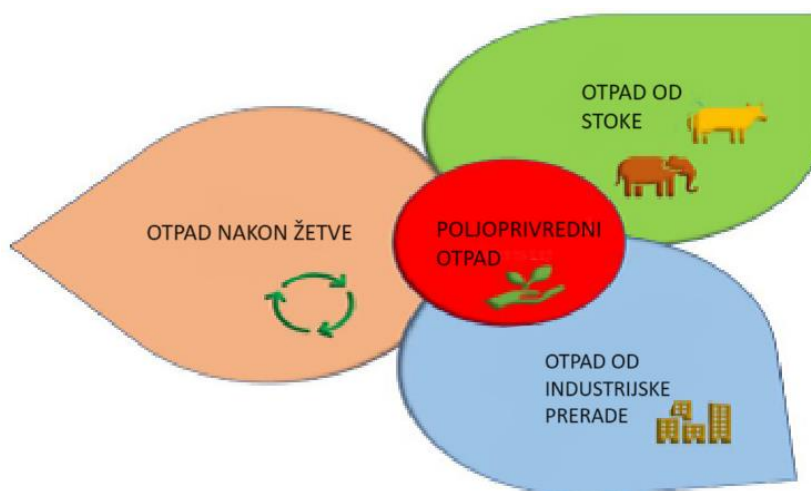
Komunalni otpad je čvrsti otpad koji je nastao u kućanstvu i to je kruti otpad. Glavni sastojci komunalnog otpada su plastika, papir, hrana, karton, staklo, metal itd. Povećanje količine komunalnog otpada u današnje vrijeme rezultiralo je uvođenjem metode razdvajanja otpada na kućnom pragu te se intenzivno radi na novim metodama, a sve u cilju smanjenja otpada i gospodarenja nastalim otpadom. Gospodarenje komunalnim otpadom uključuje mnoge korake poput prikupljanja otpada, odvoza i razvrstavanja, a najvažnije je njegovo odvajanje na razgradivi i nerazgradivi otpad. Koristeći razne metode, moguće je komunalni otpad pretvoriti u vrijedne proizvode.

Spomenute metode mogu biti anaerobna digestija, piroliza otpada, termička obrada otpada, proizvodnja biogoriva i ostale kojima se komunalni otpad pretvara u proizvode s dodanom vrijednošću i alternativne izvore energije. U komunalnom otpadu i otpadnim vodama pronađeni su štetni virusi poput SARS-CoV- što drugim riječima znači da je komunalni otpad predstavlja opasnost od zaraze raznim štetnim virusima i direktno utječe na ljude i okoliš. Iz komunalnog se otpada može proizvesti energija kidanjem CHO veze u prisutnim organskim materijalima u komunalnom otpadu.[3]

3.2. Poljoprivredni otpad

Poljoprivredni otpad uglavnom se sastoji od usjeva, voća, mliječnih proizvoda, povrća, otpada nastalog na ribogojilištima, farmama, itd., ali isto tako otpad od životinja i otpad od usjeva (šećerna trska, slama kukuruza) (Slika 3). Otpad s polja s otrovnim kemikalijama poput insekticida i pesticida koji uzrokuje ekološke probleme, također se ubraja u kategoriju poljoprivrednog otpada. Poljoprivredni otpad uglavnom se nalazi u razvijenim područjima, a porast poljoprivrednog proizvoda izravno utječe na porast poljoprivrednog otpada. U prosjeku se proizvede oko 998 milijuna tona otpada u poljoprivredi. Ovaj čvrsti otpad i predstavlja približno 80% ukupnog organskog otpada. vlakna koja se smatraju poljoprivrednim otpadom, zbrinjavaju se postupcima recikliranja, kompostiranja, te anaerobnim putem. Inače se mogu upotrijebiti kao sirovina u građevinskoj industriji zbog lake dostupnosti, velike čvrstoće i ekonomske i ekološke prihvatljivosti. Velika količina biomase proizvedene iz poljoprivrednog otpada koristi se kao sirovina u mnogim biomedicinskim industrijama i industrijama biokompozita. Poljoprivredni otpad je štetan i ima toksičan učinak i uzrokuje zagađenje okoliša i neprikladno je za ljudsko zdravlje.

U cilju što boljeg gospodarenja ovim vrstom otpada koriste se tehnologije poput ekstrakcije superkritične tekućine i ekstrakcije približno 80 % cjelokupnog organskog otpada uz pomoć ultrazvuka.



Slika 3. Klasifikacija poljoprivrednog otpada [3]

3.3 Industrijski otpad

Pod pojmom industrijskog otpada podrazumijeva se otpad nastao u različitim vrstama industrijskih i proizvodnih procesa, a industrijski otpad čini sve ono što postaje beskorisno ili van uporabe. Industrijski otpad može biti u tekućem, krutom ili plinovitom stanju. Općenito, ova vrsta otpada je hlapljive, onečišćujuće i čak zapaljive prirode. Međutim, postoji i mnogo drugih industrijski generiranih, manje zahtjevnih i opasnih otpada kao što su s drvo, plastika i staklo.[7]

Najveći proizvođači industrijskog otpada su djelatnosti proizvodnje i prerada materijalnih dobara, kemijska industrija, metaloprerađivačka industrija, građevinska industrija, industrija kože, grafička industrija i mnoge druge iz kojih generiraju različite vrste industrijskog otpada kao što su otpadne boje, kemikalije, elektronički otpad, ljepila, adsorbensi, plastična i metalna ambalaža, kiseline i lužine, otapala, freoni, itd...

Industrijski otpad zahtijeva visokokvalificirani postupak obrade i odlaganja na kemijskoj razini, razini infrastrukture ili u pogledu emisija u prirodu. Navedena vrsta otpada jedna je od najštetnijih vrsta otpada za okoliš pa se gotovo sve vrste ovog otpada u pravilu obrađuju termičkom obradom što drugim riječima znači ova vrsta otpada obično nema mogućnost ponovne upotrebe recikliranjem.

4.GOSPODARENJE OTPADOM

Gospodarenje otpadom temelji se na hijerarhiji upravljanja koja prioritizira smanjenje otpada, ponovnu upotrebu i recikliranje prije odlaganja ili spaljivanja (Slika 4). Primjenom hijerarhije štiti se okoliš i zdravlje ljudi sprječavanjem ili smanjivanjem negativnih utjecaja stvaranja i gospodarenja otpadom. Smanjivanje i sprječavanje nastanka otpada predstavlja ključni korak u gospodarenju otpadom. Cilj je poduzeti mjere kako bi se smanjile količine otpada već tijekom proizvodnje, kroz odgovorno korištenje resursa, dizajn i ambalažu. Važnu ulogu ima i kućanstvo, gdje svaki pojedinac može doprinijeti odvajanjem otpada koji se može reciklirati, poput papira, plastike, metala i stakla. Na taj način smanjujemo otpad na „izvoru“ i doprinosimo održivom upravljanju resursima. Nažalost, nastajanje otpada ne može se u potpunosti spriječiti, međutim jako puno proizvoda koje više ne koristimo mogu se ponovno upotrijebiti: primjerice staklene boce samo treba oprati i spremne su za korištenje, upotreba platnenih vrećica koje se mogu upotrijebiti više puta, umjesto plastičnih vrećica. Dio otpada se može obraditi na način da se iz njega izdvoje korisne sirovine od kojih će nastati novi proizvod ili će imati neku drugu upotrebnu vrijednost. To je recikliranje ili kompostiranje. Primjerice staklo, papir i karton se mogu ponovno iskoristiti ukoliko se obrade na odgovarajući način. Neki materijali koji se koriste za proizvodnju elektroničkih uređaja danas su toliko rijetki da ih se mora ponovno koristiti, odnosno reciklirati. Otpada koji se ne može ponovno koristiti ili reciklirati se u nekim zemljama EU koristi za dobivanje toplinske ili električne energije, što zovemo energetska oporaba, a konačni korak je sigurno odlaganje otpada, primjenjivo samo nakon svih prethodnih metoda.



Slika 4. Hijerarhija gospodaranja otpadom [8]

Gospodarenje otpadom donosi niz pozitivnih i negativnih aspekata. Među glavnim prednostima su smanjenje onečišćenja, očuvanje resursa, energetska učinkovitost i smanjenje količine otpada. Učinkovito upravljanje otpadom može značajno smanjiti emisije štetnih tvari u zrak, vodu i tlo, čime se doprinosi očuvanju okoliša. Recikliranjem i ponovnom upotrebom materijala smanjuje se potreba za iskorištavanje prirodnih resursa, što je ključ za održivi razvoj. Pretvorba otpada u energiju, poput bioplina, omogućuje dobivanje obnovljivih izvora energije, smanjujući tako ovisnost o fosilnim gorivima. Osim toga, preventivne mjere i recikliranje smanjuju količinu otpada koji završava na odlagalištima, čime se smanjuje opterećenje tih lokacija.

S druge strane, postoje i negativne strane gospodaranja otpadom. Visoki troškovi obrade i infrastrukture, posebno za napredne tehnologije poput recikliranja i energetske oporabe, mogu predstavljati značajan financijski teret. Spaljivanje otpada može proizvesti toksične i kancerogene spojeve, što predstavlja rizik za zdravlje ljudi i okoliš. Nepravilno odlaganje otpada i neefikasni sustavi gospodaranja mogu uzrokovati zagađenje tla, vode i zraka, što narušava ekosustav. Iako energetska oporaba može smanjiti volumen otpada, može također dovesti do emisije štetnih plinova koji mogu imati negativan utjecaj na okoliš.[9]

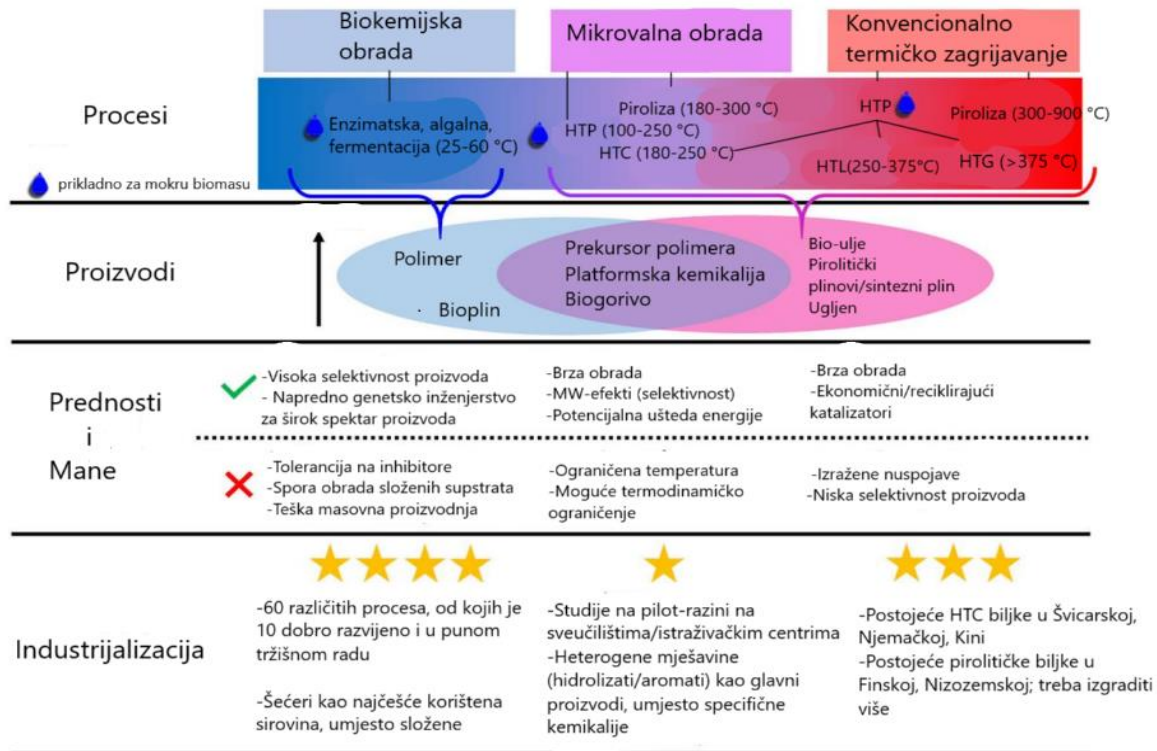
U današnje vrijeme istražuju se mnoge metode koje bi bile ekološki i ekonomski prihvatljive.

5. PROIZVODNJA KEMIKALIJA IZ OTPADNE BIOMASE

5.1 Uvodni dio

Otpad se stvara globalno u raznim sektorima kao što su šuma, hrana, poljoprivreda, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda i industrija. Različite istraživačke skupine istražuju otpad kao održivi izvor za proizvodnju energije (biogoriva), hrane za životinje, kemikalija i materijala s dodanom vrijednošću. Taj je otpad primarno biorazgradiv i nedovoljno iskoristiv. Smanjiti, reciklirati i ponovno upotrijebiti uobičajeni su pojmovi koji se primjenjuju u gospodarenju otpadom. Zbog potrebe za održivom proizvodnjom, najnovije tehnologije potiču razvoj tehnologija za korištenje otpadne biomase za sintezu vrijednih materijala. Kemikalije poput lignina, biogoriva, bioaktivnih spojeva, nanoceluloze, 5-hidroksimetilfurfurala (5-HMF) itd. proizvedene su fermentacijom, depolimerizacijom, hidrotermalnim ukapljivanjem iz otpadne biomase. Oporaba proizvoda s dodanom vrijednošću prvenstveno ovisi o biokemijskom sastavu otpada. Prerada obnovljivog i obilno dostupnog otpada doprinosi smanjenju proizvodnih troškova i brige za okoliš. [10]

U proteklom se desetljeću povećao interes za razvoj proizvodnje kemikalija na biološkoj osnovi iz lingoceluloze biomase i organskog otpada kao obnovljivog izvora energije. Pojam biomase odnosi se na biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka iz poljoprivrede, šumarstva kao i biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada. Biomasa se može pretvoriti u platformske kemikalije kroz različite procese ovisno o vrsti, svojstvu i količini sirovine. Tehnologije pretvorbe biomase u kemikalije su biokemijske metode, konvencionalne termokemijske metode te metode pretvorbe korištenjem mikrovalova (Slika 5).



Slika 5. Sažetak tehnologija pretvorbe biomase [11]

5.2. Biokemijske metode

Biokemijskim metodama pretvaraju se ugljikohidrati iz biomase u šećere i zatim u proizvode kao što su etanol, butanol i druge kemikalije.

Biokemijski procesi uključuju hidrolizu biomase katalizirane s cijelim stanicama koje sadrže definirane enzime, procesima s fototrofnim i heterotrofnim algama te procesima aerobne i anaerobne fermentacije u kojima se šećeri i drugi supstrati transformiraju u korisne proizvode. Većina komercijalne proizvodnje kemikalija iz biomase trenutno je biokemijske prirode. [11]

5.3 Konvencionalne termokemijske metode

Konvencionalne termokemijske metode uključuju pirolizu (uglavnom brzu pirolizu) i hidrotermalnu obradu. Piroliza i hidrotermalni procesi su tehnologije u kojima se djelovanje visoke temperature biomasa pretvara u kemikalije koje se često odvajaju ili se dodatno

obrađuju kako bi se dobio željeni proizvod. Piroлиза, koja se odvija bez kisika, pretvara organske materijale u čvrste, tekuće i plinovite proizvode. Zbog složene strukture biomase i različitih reakcijskih puteva tijekom pirolize, u složenim tekućim proizvodima nastaje stotine organskih spojeva. Ovi proizvodi, poznati kao pirolizno ulje (ili bio-ulje), sadrže nisku koncentraciju kemikalija s dodanom vrijednošću. Dodavanje specifičnih katalizatora ili drugih aditiva pod optimalnim uvjetima može se povećati prinos specifičnih kemikalija tijekom selektivne pirolize.

Hidrotermalni proces (HTP) koristi vodu kao otapalo i reakcijski medij, omogućujući korištenje vlažne biomase bez prethodnog energetski zahtjevnog koraka njezinog uklanjanja. Izbjegavanjem isparavanja vode ili upotrebe skupih ili opasnih kemikalija, HTP je jednostavan, isplativ i potencijalno ekološki bezopasan. HTP proces započinje hidrolizom, pri čemu voda reagira s polisaharidima, hemicelulozom ili celulozom, razbijajući esterske i eterske veze i stvarajući različite proizvode poput topljivih (oligo-) saharida i monomera. Ovi derivati mogu slijedećim koracima sudjelovati u procesima dehidracije i kondenzacije, formirajući ugljik u obliku hidrokarbonskog ugljena na temperaturama od 180-250°C, što se naziva hidrotermalna karbonizacija. Na višim temperaturama od 250–375°C, odvija se hidrotermalna likvefakcija (HTL), gdje daljnjom hidrolizom makromolekula, dehidracijom, dekarboksilacijom i reakcijama preraspodjele nastaju bio-ulja koja mogu sadržavati glukozu.[11]

5.4 Metode proizvodnje kemikalija korištenjem mikrovalova

Unatoč uobičajenoj i jednostavnoj primjeni, konvencionalno grijanje putem kondukcije i konvekcije ima nedostatke kao što su neravnomjerna raspodjela topline, visoki troškovi grijanja i često dugo vrijeme procesa. Za usporedbu, mikrovalno zračenje omogućuje učinkovitije unutarnje zagrijavanje jer se energija izravno prenosi na molekule radi povećanja temperature putem rotacije dipola i ionske kondukcije. Time se značajno skraćuje vrijeme reakcije, poboljšava kvaliteta proizvoda s dodanom vrijednošću i smanjuju troškovi obrade.[11]

Također, sugerirano je da sinergija između komponenata biomase i mikrovalova može poboljšati učinkovitost pretvorbe biomase. Stoga mikrovalna obrada ne djeluje samo kao izvor toplinske energije, već može imati i značajnu ulogu u samim mehanizmima reakcije.

6. PROIZVODNJA KEMIKALIJA OD OTPADNE BIOMASE U PROCESU POMOĆU MIKROVALOVA

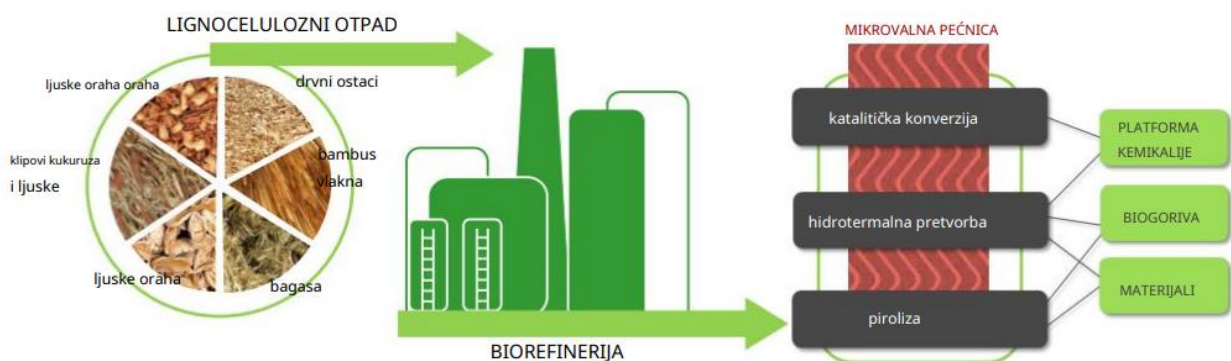
6.1 Uvodni dio

Zbog velike potražnje i potrošnje fosilnih izvora od strane rafinerija za proizvodnju energije i materijala sve više se razvijaju biorafinerije. Analogno rafineriji nafte, biorafinerija treba pretvoriti sve komponente obnovljivih izvora (uglavnom biomase) u energiju i tržišne proizvode, kroz održive procese. Glavni je cilj je zamijeniti fosilna goriva biomasom kao sirovinom u proizvodnji energije i kemikalija.

Lignocelulozna biomasa, glavni je sastojak usjeva, drva, poljoprivrednih i šumskih ostataka te predstavlja glavni resurs biomase i poznata su kao održiva sirovina za tu svrhu. Može se reći da je proizvodnja biogoriva i kemikalija iz lignocelulozne biomase potaknula razvoj novih tehnologija biorafinerija koje ne stvaraju otpad.

Općenito, (termo)kemijski i/ili biokemijski procesi obično se koriste za pretvorbu biomase u bioenergiju i kemikalije visoke dodane vrijednosti, u sklopu proizvodnih procesa biorafinerije. Na takav način može se pretvoriti širok raspon vrsta biomase u širok spektar kemikalija i materijala (Slika 6).

Termokemijska obrada biomase provodi se na povišenim temperaturama i obično obuhvaća dva načina: pirolitički i hidrotermalni. Pirolitički proces se odvija u inertnoj atmosferi i s ograničenom količinom vode, dok hidrotermalni uvjeti zahtijevaju značajan tlak u prisutnosti viška vode, a često i jake kiseline.



Slika 6. Shematski prikaz biorafinerijskog procesa za pretvorbu biomase potpomognutu MW[12]

6.2 Međudjelovanje mikrovalova s biomasom

Glavni nedostatak vezan uz biorafinerijske procese za pretvorbu biomase termičkim metodama povezan je sa prijenosom topline čime se ograničava učinkovitost samog procesa. U cilju povećanja učinkovitosti koristi se mikrovalna obrada biomase. Također, ova tehnologija može poboljšati kvalitetu proizvoda. Mikrovalovi mogu dovesti energiju unutar cjelokupnog volumena materijala. Taj proces naziva se volumetrijsko grijanje u jezgri. Stoga mikrovalnim zagrijavanjem se postiže viša temperaturu u središtu materijala u usporedbi s okolnim materijalom, dok su kod konvencionalnog zagrijavanja koji uključuje kondukciju i konvekciju stjenke spremnika i vanjski dio materijala topliji. Kao posljedica toga, dok mikrovalovi prolaze, kroz kruti dio biomase, mogu se uspostaviti značajni gradijenti temperature između vrućih unutarnjih područja i površine uzorka što dovodi do toga da je središte uzorka toplije od vanjske strane, gdje se toplina lakše raspršuje (Slika 7). U slučaju lignocelulozne biomase, učinak mikrovalnog zračenja na molekularnoj razini dovodi do fizičkog poremećaja unutarnjeg sastava stanica, povećavajući tako brzinu prijenosa mase. Zbog nehomogenosti mikrovalnog polja i mikrostrukture biomase, dolazi do pojave "vrućih točaka" – lokaliziranih područja zagrijavanja koja rezultiraju znatno višim temperaturama od okolne mase. Dokazano je da "vruće točke" značajno utječu na prinos i kvalitetu proizvoda mikrovalne obrade. Mikrovalno grijanje obično se naziva "dielektričnim grijanjem", budući da nastaje nakon trenja molekula, zahvaljujući interakciji s elektromagnetskim poljem. Stoga, sposobnost materijala da se zagrijava mikrovalovima ovisi o njihovoj sposobnosti da apsorbiraju i pohranjuju energiju (dielektrična konstanta) i potencijalu raspršivanja te energije kao topline (dielektrični gubitak). Materijali koji mogu snažno stupati u interakciju s mikrovalovima zahvaljujući svojim dielektričnim svojstvima nazivaju se apsorberi. Što se tiče biomase, polarnije i pokretljivije komponente će učinkovitije apsorbirati mikrovalove (tako na primjer, amorfnu područje celuloze apsorbira mnogo bolje od kristalne). Stoga voda u biomasi najjače apsorbira mikrovalove, ali s povećanjem temperature sadržaj vode opada.

Međutim, kako reakcija napreduje, mogu nastati neki upijajući produkti (kao što je, na primjer, ugljen od pirolize). Također, moguće je dodatno povećati interakciju biomase s mikrovalovima dodavanjem vanjskih apsorbera. Procesi potpomognuti mikrovalovima koji se temelje na pretvorbi elektromagnetske energije u toplinsku energije su brži od onih koji se provode konvencionalnim grijanjem.



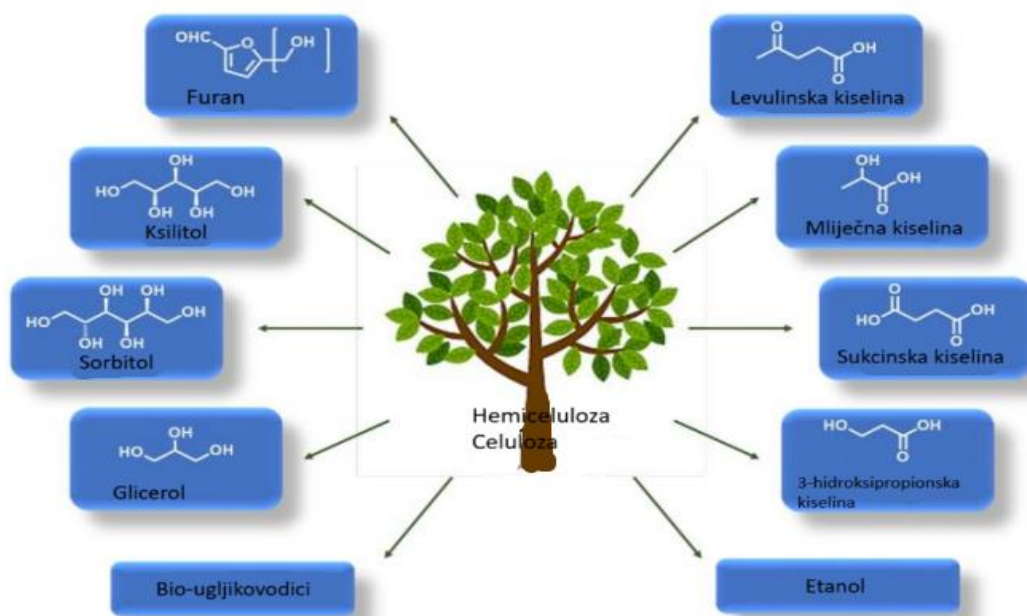
Slika 7. Poprečni presjek drva nakon 3 minute mikrovalnog zračenja

Jedinstveni unutarnji fenomen povezan s mikrovalnom energijom ne samo da dovodi do učinkovitijeg prijenosa energije i grijanja, već i do novog kemijskog profila proizvoda, različitog od onoga kada se konvencionalno grijana obrada biomase provodila na istoj temperaturi. Ta se razlika može pripisati ne-toplinskim učincima mikrovalova, tj. učincima koji nisu u korelaciji s promjenom temperature, zbog interakcije magnetskog polja s komponentama biomase. Konkretno, pokazano je da na temperaturi staklastog prijelaza komponenta biomase dolazi do povećanja mikrovalne apsorpcije, zahvaljujući povećanju pokretljivosti krajeva lanca. U slučaju celuloze, na primjer, protoni povezani s $-CH_2O(6)H$ skupinom postaju dostupniji, budući da mikrovalovi mogu opustiti ili aktivirati vodikove veze na $O(6)$, čineći ih slobodnima da se okreću i promiču njihovo usklađivanje s MW poljem. Ove skupine prenose mikrovalnu energiju na kemijsku strukturu jer se ponašaju kao "molekularni radijatori". Stoga interakcija mikrovalova s biomasom utječe na proces i produkte na dva načina: pospješuje hidrolizu i uključivanjem različitih pirolitičkih mehanizama, te se tako snižava temperatura na kojoj se odvija piroliza. [12]

6.3 Procesi potpomognuti mikrovalovima za pretvorbu biomase u kemikalije

U cilju istraživanja novih tehnologija za pretvorbu biomase u kemikalije napravljen je popis od 15 ciljnih molekula koji uključuje organske kiseline (npr. mliječnu, jantarnu, levulinsku, fumarnu i itakonska kiselina) i poliole (npr. ksilitol, glicerol i sorbitol). Iako su znanstvenici

taj popis smanjili na 10 kemikalija (Slika 8), dugoročni planovi uključuju iznalaženje novih tehnologija u pretvorbi obnovljivih sirovina u kemikalije odnosno proizvode s dodanom vrijednosti. Jedan od mogućih rješenja uključuje hidrotermalnu likvefakciju biomase i ciljanu katalitičku pretvorbu produkata hidrolize.



Slika 8. Kemikalije na biološkoj osnovi dobivene iz biomase lignoceluloze[12]

6.3.1 Hidrotermalno ukapljivanje (HTL)

Kako se razgradnja HTL odvija u vodi, prvi proizvodi razgradnje se nalaze u vodenoj frakciji. Stoga je potpuna karakterizacija ove frakcije obavezna za detekciju vrijednih proizvoda. HTL uvjeti u koje spadaju temperatura i vrijeme zadržavanja značajno utječu na vodene produkte. Istraživan je učinak ovih parametara na sastav vodene frakcije koja dolazi iz HTL-a rižine slame, pod utjecajem mikrovalova i konvencionalnim zagrijavanjem (Slika 9).

Temperatura značajno utječe na sastav produkta dok vrijeme zadržavanja ovisi o tehnologiji. Obrada MW na 210 °C dala je značajne prinose šećera nakon 5 minuta trajanja procesa, dok je pri korištenju konvencionalnog zagrijavanja bilo potrebno 30 minuta. Osim toga, ponovna polimerizacija i daljnje reakcije razgradnje izbjegnute su tijekom blage MW-potpomognute HTL rižine slame, dajući levoglukozan, glukozu, ksilozu, fruktozu, octenu kiselinu i mravlju kiselinu kao glavne proizvode.



Slika 9. MW-potpomognuti i konvencionalni HTL rižine slame.

Osim vode, mogu se koristiti i druga otapala za poboljšanje likvefakcije biomase u proizvode s visokom dodanom vrijednosti. Primjerice, likvefakcija slame repice u metanolu pod mikrovalnim zračenjem, katalizirana kiselinom, rezultirala je razgradnjom celuloze, hemiceluloze i lignina, uz dodatnu oksidaciju hidroksilnih skupina i esterifikaciju metanola. Pri relativno blagim uvjetima (140°C, 15 minuta), detektiran je visok sadržaj hidroksilnih skupina u metanolnoj frakciji, dok su više temperature (180°C, 15 minuta) dovele do većeg iskorištenja levulinskog estera. Povećanjem temperature, učinkovitost procesa se također povećala zahvaljujući mikrovalnom grijanju.

Drvni otpad se također istražuje kao sirovina za dobivanje vrijednih proizvoda pod blagim uvjetima. Usporedbom HTL procesa drva uz upotrebu mikrovalova i konvencionalnog grijanja, korištenjem fenola kao otapala, pokazalo se da mikrovalno grijanje ubrzava likvefakciju drva, dajući gotovo iste kemijske komponente kao i konvencionalni proces.

Octena kiselina je korištena kao katalizator za proizvodnju lignina i oligosaharida iz sjemenke uljane repice na temperaturama od 150 do 210°C. Reakcijski uvjeti su rezultirali različitim prinosima plinovite, tekuće i čvrste frakcije. Čvrsta frakcija sadržavala je lignin visoke čistoće, nemodificiranu celulozu, hemicelulozu i proteine, čiji se udio smanjivao s povećanjem temperature. Octena kiselina spriječila je stvaranje huminskih tvari te je omogućila solubilizaciju celuloze i hemiceluloze. Povećanje temperature također je povećalo prinos tekuće frakcije, koja je uglavnom sadržavala oligosaharide (33-51%) i karboksilne kiseline (40-62%), uz manji udio mono- i disaharida (0-3% i 0-6% C-mase). Najveća solubilizacija celuloze postignuta je na 186°C tijekom 2 minute, uz reakcijsko vrijeme od

samo jedne minute korištenjem octene kiseline. Pod ovim uvjetima, sadržaj lignina u krutini (85% tež.) ostao je nepromijenjen, a dobiven je čisti saharid. [12]

6.3.2 Katalitička konverzija

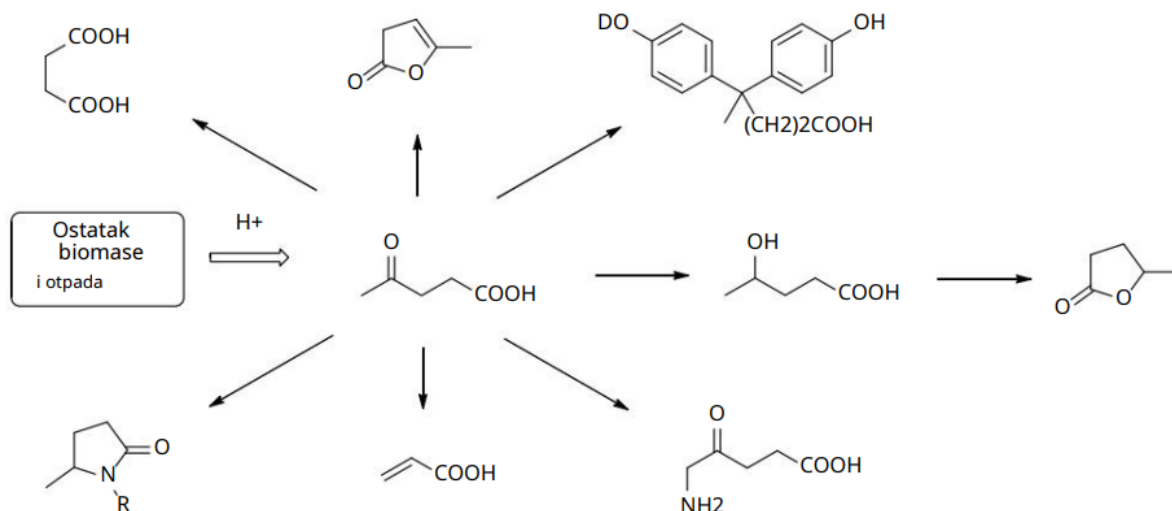
Katalitička konverzija je proces pretvorbe biomase u platformske kemikalije uz prisustvo katalizatora uz primjenu mikrovalovima. Na ovaj način mogu se postići velike brzine reakcija i selektivnost te se značajno smanjuje vrijeme reakcije i potrošnja energije. Korištenjem uređaja s ugrađenom MW tehnologijom omogućena je vrlo precizna kontrola reakcijskih parametara.[12]

6.4. Proizvodnja levulinske kiseline

6.4.1 Općenito

Levulinska kiselina (LevA) je bijeli kristalni prah blago slatkog mirisa. Njegova molekularna formula je $C_5H_8O_3$. Topiva je u vodi, etanolu i eteru, a talište se kreće od 31 do 34 °C. Može se jednostavno sintetizirati iz celuloze dobivene iz biootpada. Levulinska kiselina je organski spoj koji ima široku primjenu u sintezi farmaceutskih proizvoda, agrokemikalija i finim kemikalija. Također, može se koristiti kao otapalo i sredstvo za poboljšanje okusa. [13]

Zbog svoje molekularne strukture, LevA se može pretvoriti u razne vrijedne kemikalije. Na primjer, LevA se može hidrogenirati u γ -valerolakton, metiltetrahidrofuran, estere pentanske kiseline, 1,4-pentandiol, itd. (Slika 10). Također, različite organske kiseline (npr. jantarna kiselina i anhidrid maleinske kiseline) mogu se dobiti oksidacijom LevA, a reduktivnom aminacijom moguće je sintetizirati različite pirolidinonine. Međutim, proizvodnja LevA je ograničena svojom sposobnošću da nagriza većinu opreme koja se koristi za njegovu proizvodnju i potrebnom složenošću opreme za odvajanje.



Slika 10. Odabrane primjene LevA kao molekule C5-platforme [12]

Neke od primjena levulinske kiseline su:

- Kao prekursor za -valerolakton, zeleno otapalo i gorivo.
- Kao zamjena za plastifikatore ftalate u plastici i smolama.
- Kao sredstvo za poboljšanje okusa i konzervans u primjeni hrane i pića.
- Kao sirovina za proizvodnju estera levulinata, koji imaju primjenu u kozmetici i proizvodima za osobnu njegu.[13]

6.4.2. Proizvodnja levulinske kiseline

Levulinska kiselina može se proizvesti iz biomase ili petrokemijskih proizvoda. Proces proizvodnje uključuje dehidraciju fruktoze ili glukoze. Ovaj se postupak tipično provodi u prisutnosti kiselih katalizatora. Dokazano je da se tijekom termičke hidrolize biomase katalizirane kiselinom, celuloza i hemiceluloza razgrađuju u heksoze i pentoze (npr. glukozu, ksilozu, itd.), ključne intermedijere u daljnjoj proizvodnji raznih proizvoda s dodanom vrijednošću kao što je furfural (FA), 5-hidroksimetil furfural (5-HMF), levulinsku kiselinu (LevA) i mravlju kiselinu (FA).[14]

Među raznim kemikalijama koje nastaju iz biomase, levulinska kiselina se smatra jednom od najperspektivnijih kemikalija koja ima široku primjenu u industriji. Temeljni mehanizam koji omogućuje proizvodnju LevA iz biomase je hidroliza celuloze i hemiceluloze do

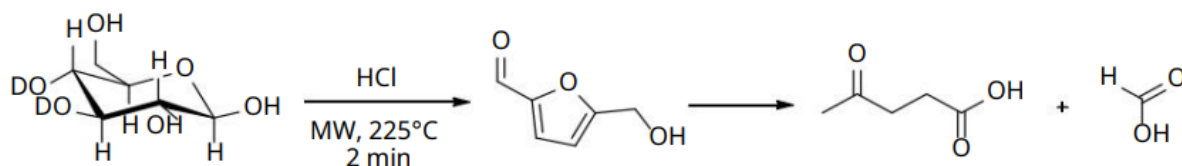
ugljikohidrata, njihova selektivna dehidracija do 5-HMF i naknadna rehidracija u LevA, s teoretskim prinosom od 64,5% (zbog stvaranja mravlje kiseline).[15]

Kemijska složenost biomase čini je izuzetno privlačnim izvorom za proizvodnju kemikalija s dodanom vrijednošću, poput levulinske kiseline (LevA). Ovaj cilj može se postići održivim i integriranim procesima koji koriste tehnologije s niskim utjecajem na okoliš i učinkovite izvore energije poput mikrovalova (MW). Postoji niz katalizatora za izravnu hidrolizu biomase i njezinu pretvorbu u LevA, uključujući trifluoroctenu kiselinu, čvrste kisele katalizatore, poliacide, zeolite i druge. Ipak, najčešće se koriste mineralne kiseline. Znanstveni dokazi sugeriraju da reaktivnost mineralnih kiselina slijedi redoslijed $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$, sukladno vrijednostima njihovih primarnih konstanti disocijacije.[16]

Hlapljive kiseline, poput HCl, preferiraju se zbog jednostavnije separacije LevA, iako obično daju skromne prinose (7–10%) tijekom duljih reakcijskih vremena.

Kako bi se ubrzala proizvodnja LevA, koristi se kombinacija ekonomski prihvatljivih kiselih katalizatora i MW-potpomognutih postupaka (Slika 11). U jednom istraživanju korištena je lignocelulozna sirovina, biljka rajčice nakon berbe (PHTP), za procjenu učinka koncentracije HCl (od 12 do 0,1 M) na MW-potpomognutu pretvorbu biomase u LevA. LevA nije proizvedena iz PHTP-a pri koncentracijama HCl nižim od 0,1 M. Pri temperaturama ispod 225 °C dolazi do selektivne hidrolize ugljikohidrata biomase u jednostavne monosaharide.

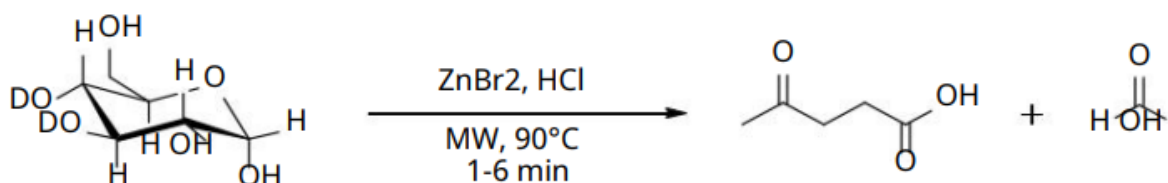
Optimirana pretvorba PHTP biomase u LevA (s prinosom od 63–95%) postignuta je pri 225 °C za samo 2 minute MW zračenja u prisutnosti 1 M HCl. Ovi rezultati proizlaze iz osobina MW reaktora koji omogućuje brzo zagrijavanje i hlađenje, te kontrolu visokog tlaka plina. Osim toga, ovaj se proces pokazao izuzetno svestranim, jer se jednostavnom promjenom reakcijske temperature može selektivno proizvesti jednostavne šećere ili čista LevA.



Slika 11. Reakcija pretvorbe šećera u mravlju i levulinsku kiselinu[17]

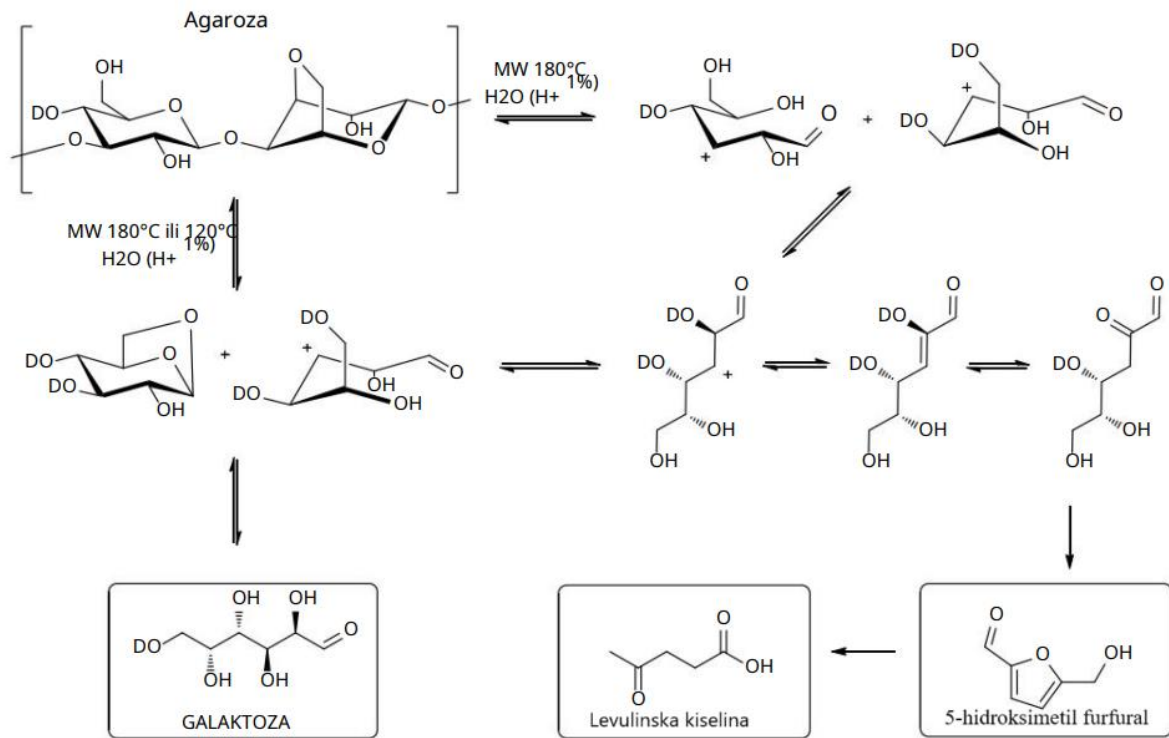
Konverzija biljaka rajčice nakon berbe uz pomoć MW pokazala je sinergistički učinak ZnBr_2 i HCl u pretvorbi ugljikohidrata u levulinsku kiselinu provođenjem procesa u MW pećnici izlazne snage pri temperaturi od 90°C tijekom 1-6 min (Slika 12). MW zračenje glukoze bilo u prisutnosti samog HCl ili u kombinaciji HCl i ZnBr_2 dovelo je do stvaranja levulinske

kiseline. Međutim, pretvorba glukoze u levulinsku kiselinu bila je znatno brža kada su HCl i ZnBr₂ korišteni zajedno. Objašnjenje navedenog je stvaranje HBr-a na samom mjestu reakcije, doprinosi bržoj pretvorbi ugljikohidrata u levulinsku kiselinu.[18] Ova metoda potpomognute MW uz kombinaciju ZnBr₂ i HCl kao katalizatora odvija se pri reakcijskim uvjetima pri kojima ne dolazi do nastajanja nusproizvoda poput huminskih kiselina i ugljičnih ostataka. Nusproizvodi se obično pojavljuju tijekom katalitičke konverzije ugljikohidrata u levulinsku kiselinu koja se provodi pri višim temperaturama (150-220°C).[19]



Slika 12. MW Pretvorba glukoze u levulinsku kiselinu.[18]

Jednostavan, ali vrlo učinkovit proces pretvorbe agaroze iz morskih algi u LevA ili 5-HMF pomoću mikrovalov(180 °C, 10 min) omogućuje promjenu u selektivnosti. Proces može proizvesti LevA (maksimalni prinos od 64% uz dodatak 1% sulfatne kiseline) ili HMF (maksimalni prinos od 51% bez katalizatora) počevši od otopine agaroze u vodi. Također, galaktoza se može dobiti kao glavni proizvod, ovisno o temperaturi MW i količini sulfatne kiseline. Reakcijski mehanizam prikazan je na slici 13. Glavni problem za proizvodnju LevA ili 5-HMF je stvaranje međuprodukta tijekom hidrolize agaroze.[20]



Slika 13. predloženi mehanizam reakcije za MW potpomognutu konverziju agroze u LevA i galaktozu.

Nedavno je otkriveno da jeftini i lako dostupni lignocelulozni otpad, poput slamki, kora povrća i voća, ljuski, kao i ostataka hrane proizvedenih u velikim količinama (npr. talog kave i otpad od kuhanog čaja) se mogu upotrijebiti kao sirovina za proizvodnju levulinske kiseline. Ovisno o vrsti otpada, kada je za pretvorbu korištena otopina sulfatne kiseline (2 M), prinosi LevA bili su u rasponu od 10-25% na 170 °C. Štoviše, primjenom MW vrijeme reakcije moglo se značajno smanjiti s 8 sati na 30 minuta bez utjecaja na količinu proizvoda. Istražen je i utjecaj sadržaja vode u biomasi, koji bi mogao biti ključan za procese sušenja, te se pokazalo da nema značajan utjecaj na konačne prinose. Zbog toga se energetski zahtjevan proces predtretmana može izostaviti iz MW postupka. Osim toga, zamjena tradicionalnih sirovina agroindustrijskim otpadom može smanjiti ukupne troškove proizvodnje LevA s 59-75% na 20-40% u odnosu na način dobivanja iz konvencionalnih sirovina.[21]

Sukladno tome pokazalo se da je agroindustrijski otpad uspješno iskorišten kao održiva sirovina za proizvodnju levulinske kiseline (LevA). Poseban naglasak stavljen je na kiselinsku kataliziranu termalnu hidrolizu uz pomoć mikrovalova (MW) za obradu različitih vrsta otpada, uključujući kruti otpad od komine jabuke (APS), mulj iz ultrafiltracije (APUS), tekući

otpad iz pivovare (BLW), istrošeno zrno (BSG) i otpad iz industrije škroba (SIW), koji su proučavani kao alternativne sirovine za proizvodnju LevA. Uspoređene su dvije različite tehnike hidrolize sušenog otpada: (a) Brønstedova metoda katalizirana kiselinom uz korištenje autoklava i (b) Brønstedova metoda katalizirana kiselinom uz primjenu MW digestora na 1000 W. MW potpomognuta hidroliza, izvedena u prisutnosti HCl (2M) pri koncentraciji supstrata od 40 g/L, omogućila je proizvodnju LevA u količinama od 204, 160, 66, 49 i 12 g/kg redom iz BLW, BSG, APS, APUS i SIW u samo 60 minuta na 140 °C. Na temelju ovih početnih rezultata, BLW i BSG su odabrani za daljnju optimizaciju. Maksimalna proizvodnja LevA od 409 i 341 g/kg za BLW i BSG postignuta je u samo 27,5 minuta MW zračenja na 160 °C, u prisutnosti HCl (4,5 M) i početne koncentracije supstrata od 85 g/L. Dobiveni rezultati ukazuju na potencijal pivskog otpada kao obećavajuće sirovine za veću proizvodnju LevA. Uporabom agroindustrijskog otpada za proizvodnju kemikalija smanjio bi se problem otpada te bi se istovremeno doprinijelo razvoju biogospodarstva. [22]

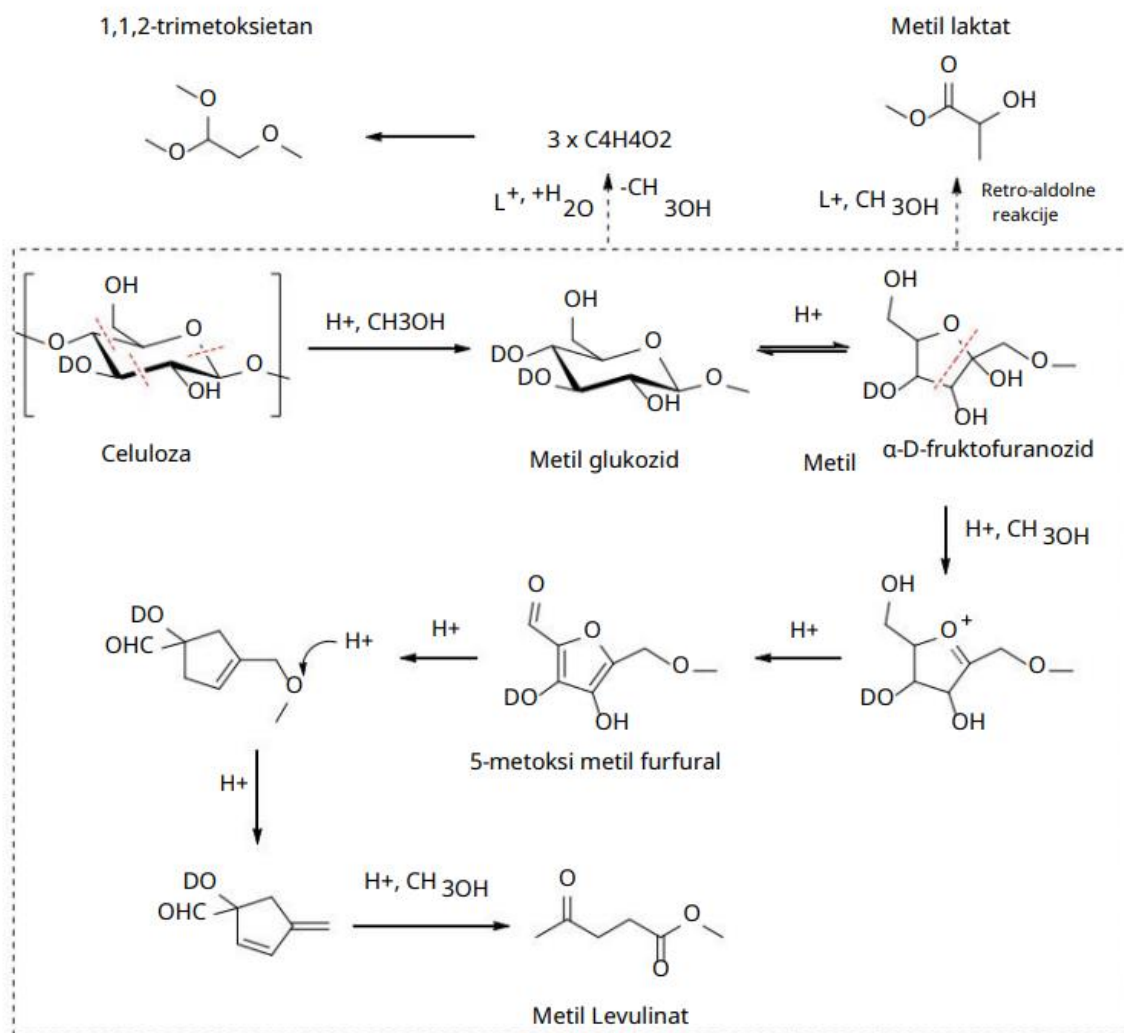
6.5 Proizvodnja metil-levulinata (MLevA).

Među ostalim korisnim kemikalijama koje se mogu proizvesti iz biomase su esteri levulinata, posebice metil-levulinat (MLevA). Nedavno je MLevA pokazao potencijal kao aditiv za goriva te se koristi i u različitim područjima poput organske kemije, medicine i kozmetičke industrije. U usporedbi s levulinskom kiselinom, MLevA ima niže vrelište (oko 190 °C) i manje korozivna svojstva, što ga čini još učinkovitijim u smislu utroška vremena i energije tijekom proizvodnih i separacijskih procesa. Zbog nestabilne kristalne strukture celuloze u biomasi, većina istraživanja o proizvodnji MLevA fokusirala se na modelne spojeve, iako postoji veliki interes za izravnu pretvorbu biomase u visokokvalitetni MLevA.[23]

U tom kontekstu, prvi primjer selektivne katalitičke pretvorbe različitih vrsta biomase u MLevA je proces likvefakcije biomase koji koristi dielektrično zagrijavanje za proizvodnju MLevA. Konkretno, ispitivana je metanoliza biomase pomoću MW u prisutnosti različitih katalizatora uključujući tekuće i čvrste jake kiseline (tj. HNO₃, H₂SO₄, HCl ili C₇H₇SO₃H i NH₂SO₃H), heteropolikiseline (H₄SiW₁₂O₄₀ i H₃PW₁₂O₄₀), te čvrste kisele zeolite (HZSM-5 i HBEA). Između ostalog, H₂SO₄ se pokazao kao najuspješniji katalizator za maksimalnu pretvorbu biomase u MLevA, dok su niži prinosi kod katalizatora HZSM-5 i HBEA objašnjeni njihovom malom veličinom pora (manje od 1 nm), što je uzrokovalo ograničenja u

prijenosu mase tijekom likvefakcije pomoću MW. Pod optimiranim uvjetima, C6 šećeri iz biomase uspješno su pretvoreni u MLevA kada je H₂SO₄ korišten kao katalizator u metanolu na 180 °C, s najvećim prinosom MLevA od približno 30 wt% za biomasu dobivenu iz bambusa.

Ovaj rezultat je nadmašio prinos koji se može postići u vodenoj otopini za LevA pod istim reakcijskim uvjetima (14 wt% prinosa). Osim toga, vrijeme reakcije skraćeno je za trećinu kada je MW zračenje korišteno kao učinkovitija metoda zagrijavanja u usporedbi s konvencionalnom metodom. Različiti modeli ugljikohidrata korišteni su za istraživanje mogućih reakcijskih puteva, pri čemu je otkriveno da metanoliza bambusa pomoću MW slijedi niz: celuloza → metil glukozid → 5-metoksimetilfurfural → MlevA (Slika 14). Rezultati su pokazali da bi ciljana likvefakcija pomoću MW mogla biti učinkovita metoda.



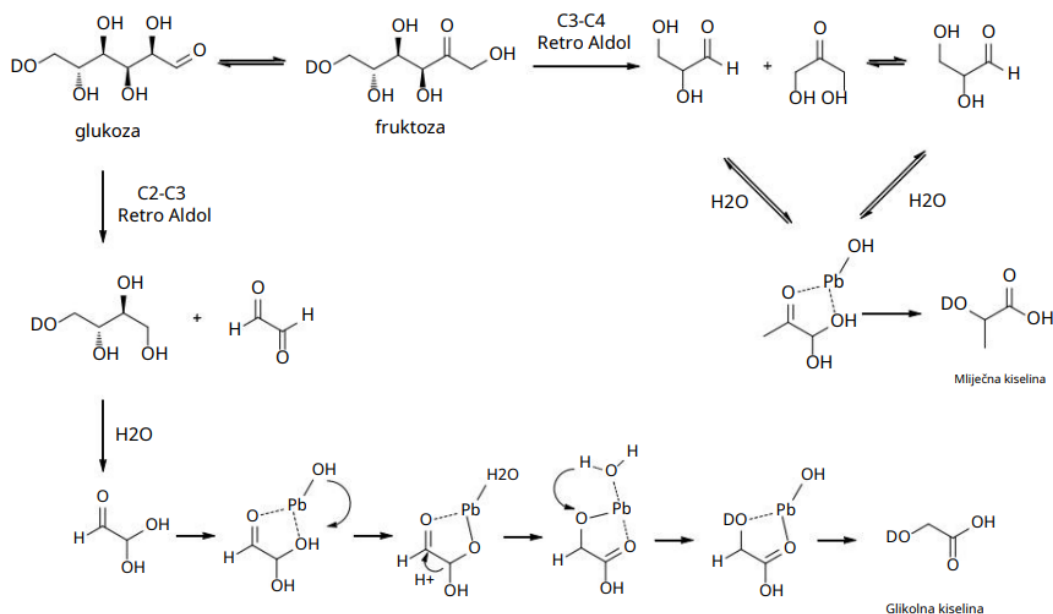
Slika 14. Predloženi postupak likvefakcije za konverziju biomase u MLevA kataliziran kiselinom u metanolu. [24]

6.6 Proizvodnja mliječne i glikolne kiseline

Među ostalim proizvodima visoke dodane vrijednosti dobivenim iz biomase, mliječna kiselina (LA) igra važnu ulogu kao komercijalna kemikalija koja se koristi u preradi hrane, kao i u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Između ostalog, LA se koristi za pripremu 1,2-propandiola, zelenih otapala kao što je etil laktat i biorazgradive plastike. Nadalje, za poboljšanje svojstava polimliječne kiseline (PLA), neki LA kopolimeri (PLGA) su sintetizirani počevši od glikolne kiseline (GA) putem izravne polikondenzacije i polimerizacije s otvaranjem prstena. Zbog svoje visoke biokompatibilnosti i biorazgradljivosti kopolimeri PLA i PLGA imaju nekoliko primjena u područjima medicine.[25]

LA se uobičajeno proizvodi fermentacijom monosaharida i unatoč tome ovaj biološki pristup ne omogućuje izravnu pretvorbu biomase lignoceluloze u monosaharide bez prethodne obrade.[26]

Stoga je u posljednjih nekoliko godina razvoj održivih kemijskih procesa za brzu i ekonomičnu proizvodnju LA postao jedna od glavnih tema istraživanja. Jedna od metoda koja se istražuje je brzi proces potpuno vođen MW zračenjem za valorizaciju lignoceluloznog otpada u dva koraka: pretvorba celuloze i PHTP u LA i GA, te upotreba ovih visokovrijednih kemikalija za daljnju proizvodnju bio-baziranih kopolimera. Korištenjem katalizatora $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3$ (35 mm) na 220 °C u šaržnom MW sustavu pod povišenim tlakom (3 MPa), uspostavljen je selektivni protokol koji omogućava proizvodnju LA i GA u samo 2 minute iz celuloze (97%) i iz PHTP (50%) (Slika 15). Ova metoda može proizvesti LA i GA duž dva različita predložena reakcijska puta; C2–C3 ili C3–C4 retro-aldolne reakcije.



Slika 15. Reakcijska pretvorbe celuloze u LA i GA, kataliziran s Pb(II) u dva reakcijska puta C2–C3 ili C3–C4 retro-aldolne reakcije. [27]

Osim toga, šaržni MW sustav za proizvodnju LA i GA redizajniran je u kontinuirani proces pomoću MW cjevnog protočnog reaktora, pri čemu su konverzije i prinosi zadržani (pri 220 °C, 3 MPa i 18 mL/min), uz povećanje produktivnosti i smanjenje potrošnje energije. Dobivene smjese LA i GA, idealne za proizvodnju bio-baziranih PLA i PLGA oligomera, izravno su polikondenzirane uz pomoć MW. Izvršni rezultati postignuti su bez korištenja otapala i katalizatora (130 °C, 3 h) pomoću MW reaktora sličnog rotacijskom isparivaču pod vakuumom (70 mbar). MW tehnologija mogla bi igrati ključnu ulogu u razvoju održivih procesa valorizacije biomase na industrijskoj razini.[28]

6.7 Proizvodnja furfurala

Furfural je organski spoj s formulom C_4H_3OCHO . To je bezbojna tekućina, iako su komercijalni uzorci često smeđi. Furfural nastaje dehidracijom šećera, što se spontano događa u različitim poljoprivrednim nusproizvodima, uključujući kukuruzne pahuljice, zob, pšenične ljuske i piljevinu. Furfural se dobiva samo iz osušene biomase. Osim etanola, octene

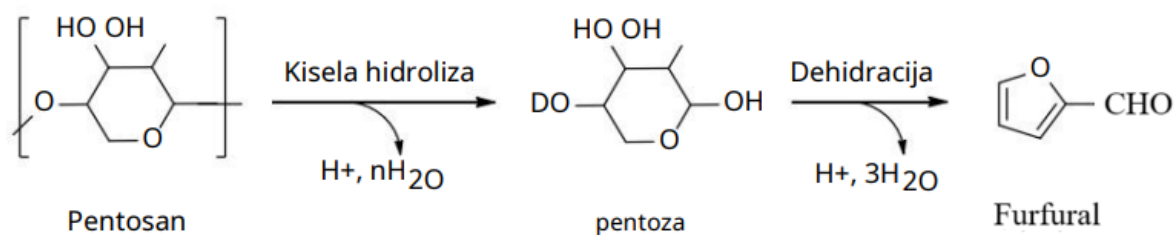
kiseline i šećera, furfural je jedna od najstarijih organskih kemikalija koja se lako može dobiti iz prirodnih izvora. [29]

Predstavlja važnu molekulu platforme te je identificirana kao jedna od kemikalija s vrhunskom dodanom vrijednošću dobivenih iz biomase. Uglavnom se proizvodi od hemiceluloze, drugog polisaharida najzastupljenijeg u prirodi, koji čini oko 20- 35% lignocelulozne biomase. Hemicelulozni šećeri mogu se pretvoriti različitim hidrotermalnim procesima u različite kemikalije s dodanom vrijednošću (kao što su ksilitol, mliječna kiselina itd.) među kojima je furfural važan kao višenamjenski bioizveden proizvod. Koristi se kao sirovina za mnoge proizvode na bazi furana koji je našao veliku potražnju u plastičnoj, prehrambenoj, poljoprivrednoj i farmaceutskoj industriji.[30]

Konkretno, furfural alkohol, koji je najvažniji derivat furfurala, naširoko se koristi kao osnovna komponenta za proizvodnju furanskih smola.[31]

Furfural se proizvodi jedno ili dvostupanjskim procesom koji se temelji na kiselj hidrolizi i naknadnoj dehidraciji pentoza (uglavnom ksiloze) koje čine hemicelulozu (Slika 16).[32]

U jednostupanjskom procesu, pentozani se najprije hidroliziraju u ksilozu i zatim dehidriraju u furfural u istom reaktoru. Ova metoda obično daje nizak prinos furfurala (0,7–3,3 %) i preostali kruti materijal može se koristiti samo kao gorivo. U dvostupanjskom procesu, najprije se pentoza hidrolizira pod blagim uvjetima, a zatim se ksiloza dehidrira u furfural u odvojenim reaktorima. Ova metoda omogućava veći prinos furfurala i bolje iskorištavanje čvrstog ostatka, koji se može pretvoriti u druge korisne kemikalije putem fermentacije (poput fenola i etanola). Međutim, u industrijskoj proizvodnji furfurola postoje problemi s niskim prinosima i upotrebom katalizatora koji su korozivni i štetni za okoliš.



Slika 16. Kisela hidroliza pentozana praćena dehidracijom u furfural.

Napravljena je studija usmjerena na proizvodnju furfurola iz hemiceluloznih monomera uz pomoć MW, testiranjem različitih kiselih katalizatora. U istraživanju su korištene tekućine

bogate ksilanom dobivene iz autohidrolize klipova kukuruza izvedene na 180 °C u Parrovom uređaju (30 min s omjerom čvrsto:tekućina 1:8). Ove tekućine tretirane su sa ili bez HCl i H₂SO₄ kao kiselih katalizatora, kako bi se postigla maksimalna proizvodnja furfurala pod MW zračenjem. Rezultati su pokazali da na proizvodnju furfurala izrazito utječe koncentracija katalizatora, vrijeme reakcije i temperatura. Korištenje kiselih katalizatora značajno je povećalo proizvodnju furfurala iz tekućina od klipova kukuruza. Maksimalni prinos od 37,06% (u odnosu na ukupnu hemicelulozu) postignut je pri temperaturi od 180 °C, uz 2% HCl i vrijeme reakcije od 5 minuta. Osim furfurala, dobivene su visoke koncentracije drugih konačnih proizvoda razgradnje, poput octene kiseline (5,91 g/L) i mravlje (5,32 g/L). Štoviše, primijećene su visoke koncentracije ksiloze pri niskim vrijednostima faktora, kao što su vrijeme, temperatura, koncentracija ili drugi uvjeti procesa tijekom MW zračenja pa se ova tehnologija pokazala dobrom za pretvaranje oligomera (sadržanih u tekućinama autohidrolize kukuruza) u monomere. Konačno, može se zaključiti da je korištenje MW tehnike prikladno za brzu proizvodnju furfurala iz biomase.[33]

7.USPOREDBA METODA

Mogućnosti i ograničenja bioloških, konvencionalnih toplinskih i mikrovalnih procesa iz tehničke perspektive sažeti su u niz spojeva sintetiziranih u laboratoriju, uključujući alkohole, aldehide, ketone, aromatske spojeve, ugljikovodike itd. Bioprocima je moguće asimilirati složene sirovine i proizvesti jednu dobro definiranu molekule, što je važno za masovnu kemijsku proizvodnju. Međutim, trenutno se koristi samo nekoliko organizama, a industrijska biotehnologija nailazi na neke kritične prepreke u proizvodnji velikih razmjera. Te prepreke uključuju nedostatak sterilnosti pri velikoj proizvodnji i izazove u uzgoju mikroorganizama pri ekstremnim uvjetima, kao i ograničenja vezana uz napredak u genetičkom inženjeringu i usmjerenju evoluciji, zbog nemogućnosti postizanja optimalne gustoće mikroorganizama potrebne za učinkovit proces. Također, procesi su ograničeni obzirom na metabolizam šećera i oligosaharida, kao i tolerancija na inhibitore koji su dio lignoceluloznih hidrolizata. Aerobni procesi ograničeni su potrebom za kisikom te se poteškoće nailaze prilikom prijenosa mase i plina u velikim fermentorima. Svi lignocelulozni procesi povezani su s iznimno visokom cijenom koštanja same proizvodnje, a visoka cijena enzima i odvajanja, posebno složenih fermentacijskih smjesa, može značajno povećati troškove proizvodnje. Što se tiče društvene zabrinutosti, nedostatak prihvaćanja proizvoda genetski modificiranih organizama (GMO) u nekim sektorima također predstavlja izazov za komercijalnu bioprerađu. Za usporedbu, termokemijski procesi koriste ekonomične katalizatore umjesto skupih enzima u bioprocima, koji omogućuju brže reakcije općenito kako bi se smanjilo vrijeme rada. Korištenje krutih katalizatora omogućuje recikliranje i ponovnu upotrebu istrošenih katalizatora, što može dodatno smanjiti troškove proizvodnje. Međutim, nedostatak toplinskih procesa je stvaranje nusproizvoda, osobito kada je sirovina složena smjesa, i kada se proces odvija pri izrazito visokim temperaturama. Dok konvencionalni toplinski procesi ostaju popularni i na istraživačkoj i na industrijskoj razini, procesi pretvorbe uz korištenje mikrovalova postaju sve popularniji obzirom na svoj potencijal u selektivnoj aktivaciji supstrata i manjoj potrošnji energije. Međutim, metode pretvorbe korištenjem mikrovalova možda neće u potpunosti zamijeniti konvencionalno grijanje obzirom na temperaturno ograničenje u kojem bi se mogla pojaviti termodinamička prepreka. Uzimajući u obzir mogućnosti i ograničenja ovih tehnologija, nova kombinacija termokemijskih puteva s biološkim procesima pokazuje potencijalnu ekonomsku prednost u odnosu na tradicionalne bioprocise.[11]

8.ZAKLJUČAK

Lignocelulozna biomasa predstavlja obnovljivi izvor za proizvodnju kemikalija s dodanom vrijednošću, koji može zamijeniti naftne resurse i pridonijeti održivom razvoju. Dok su bio tehnologije ranije dominirale komercijalnim procesima, danas se sve više istražuju termokemijski i mikrovalni procesi. Buduća istraživanja trebala bi se fokusirati na učinkovito frakcioniranje lignocelulozne biomase te razvoj dugotrajnih i zelenih katalizatora za poboljšanje selektivnosti proizvoda i smanjenje nuspojava, koje predstavljaju ključne izazove u termokemijskim procesima. Iako su procesi potpomognuti mikrovalovima obećavajući, potrebno je dublje razumijevanje njihovih mehaničkih uloga i neiskorištenog potencijala elektromagnetskih valova. Istraživački napori trebali bi se usmjeriti na integraciju termokemijskih i bioloških metoda radi povećanja prinosa proizvoda i raznolikosti proizvoda. Primjeri uključuju mikrovalnu prethodnu obradu prije anaerobne digestije i mikrovalnu hidrolizu praćenu fermentacijom. Održive biorafinerije mogu se unaprijediti troškovno učinkovitom integracijom tretmana lignocelulozne biomase, čime se potiče kružna bioekonomija.

9. POPIS LITERATURE

- [1]- Z. Milanović, S. Radović, V. Vučić, *Otpad nije smeće*, Zagreb, 2002., str. 8.
- [2]- <https://www.zakon.hr/z/2848/Zakon-o-gospodarenju-otpadom> (Pristupljeno: 7. srpanj 2024.)
- [3]- K. Mishra, S.S. Siwal, S.C. Nayaka, et al., Waste-to-chemicals: Green solutions for bioeconomy markets, *Science of the Total Environment*, 2023, 886, 2-4.
- [4]- <https://makarskadan.hr/zajedno-do-fondova-eu-zasto-je-vazan-prelazak-na-kruzno-gospodarstvo/> (Pristupljeno: 12. srpanj 2024.)
- [5] – E. Antonetti, G. Laquaniello, A. Salladini, L. Spadaccini, S. Perathoner, G. Centi, Waste-to-Chemicals for a Circular Economy: The Case of Urea Production (Waste-to-Urea), *Catalysts*, 2023, 13, 912.
- [6]- <https://zgrecice.cistoca.hr/sto-se-mijenja/10> (Pristupljeno: 12. srpanj 2024.)
- [7] - [/hr.economy-pedia.com/11035560-industrial-waste](https://hr.economy-pedia.com/11035560-industrial-waste) (Pristupljeno: 12. srpanj 2024.)
- [8] - <https://www.volimviroviticu.hr/hijerarhija-otpada/> (Pristupljeno: 8. rujan 2024.)
- [9] - https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Uvod_u_ekoinzenjerstvo_I_dio.pdf (Pristupljeno: 8. rujan 2024.)
- [10]- P. Priyadharsini, S. Sarojadevi, S. A. Anitha, S. S. Dawn, N. Nirmala, and J. Arun , *Waste to Chemicals, Handbook of Waste Biorefinery*, 2020., 505.
- [11]- I.K.M. Yu, H. Chen, F. Abeln, H. Auta, J. Fan, V.L. Budarin, J.H. Clark, S. Parsons, C.J. Chuck, S. Zhang, G. Luo, D.C.W. Tsang, Chemicals from lignocellulosic biomass: A critical comparison between biochemical, microwave and thermochemical conversion methods, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 51, 1479-1532.
- [12]- E.C. Gaudino, G. Cravotto, M. Manzoli, S. Tabassob, From waste biomass to chemicals and energy via microwave-assisted processes, *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210, 2-16.
- [13]- <http://hr.fengchengroup.org/chemicals/featured-chemicals/levulinic-acid-laevulinic-acid-levulic-acid.html> (Pristupljeno: 17. kolovoz 2024.)
- [14]- V. Choudhary, S.H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N.S. Marinkovic, A.I. Frenkel, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (10), 3997-4006.

- [15]- Z. Xue, Q. Liu, J. Wang, T. Mu, Sustainable Production of Bioplastics from Renewable Resources: A Review, *Green Chemistry*, 2018, 20, 4391-4408.
- [16]- J. Y. Cha and M. A. Hanna, Biodiesel from Vegetable Oils and Animal Fats: A Review, *Industrial Crops and Products*, 2002, 16, 109-118.
- [17]-S. Tabasso, E. Montoneri, D. Carnaroglio, M. Caporaso, G. Cravotto, Microwave-assisted synthesis of bio-based esters from vegetable oils, *Green Chemistry*, 2014, 16(1), 73-76.
- [18] - V. B. Kumar, I. N. Pulidindi, A. Gedanken, Microwave-assisted synthesis of highly dispersed and stable palladium nanoparticles on a reduced graphene oxide support for selective hydrogenation of alkenes, *RSC Advances*, 2015, 5(15), 11043-11048.
- [19]- W. Ronen, Y. T. Kim, G. A. Tompsett, A. Fern´andez, K. S. Han, E. W. Hagaman, W. C. J. Conner, J. A. Dumesic and G. W. Huber, Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Renewable Fuels and Chemicals, *Journal of Catalysis*, 2013, 304, 123-134.
- [20]- M. Francavilla, S. Intini, L. Luchetti, R. Luque, Microwave-assisted catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable chemicals, *Green Chemistry*, 2016, 18(22), 5971-5977.
- [21] - J. M. Tukacs, A. T. Hollo, N. Retfalvi, E. Csefalvay, G. Dibo, D. Havasi, L. T. Mika, Catalytic Conversion of Biomass into Platform Chemicals: The Case of Lignocellulosic Materials, *ChemPlusChem*, 2017, 2(4), 1375-1380.
- [22] - S. Maiti, G. Gallastegui, G. Suresh, V. L. Pachapur, S. K. Brar, Y. Le Bihan, P. Drogui, G. Buelna, M. Verma, R. Galvez Cloutier, Microwave-assisted conversion of biomass to biofuels and value-added chemicals, *Bioresource Technology*, 2018, 265, 471-479.
- [23]- L. Yang, X. Yang, E. Tian, V. Vattipalli, W. Fan and H. Lin, Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass into Renewable Fuels and Chemicals: A Review, *Journal of Catalysis*, 2016, 333, 207-216.
- [24]- J. Feng, J. Jiang, C. Y. Hse, Z. Yang, K. Wang, J. Ye, J. Xu, Microwave-assisted catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable chemicals, *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(5), 1035-1045.
- [25]- N. Wang, X. Shen Wu, C. Li, M. Fang Feng, Synthesis and Characterization of Biodegradable Polymers for Biomedical Applications, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2000, 11, 301-318.
- [26]- R. Datta, M. Henry, Economic and Environmental Aspects of the Production of Bioethanol from Lignocellulosic Biomass, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2006, 81, 1119-1129

- [27]- D. Carnaroglio, S. Tabasso, B. Kwasek, D. Bogdal, E. Calcio Gaudino, G. Cravotto, Microwave-assisted synthesis of furan-based compounds from biomass-derived sugars, *ChemSusChem*, 2015, 8(8), 1342- 1349.
- [28]- S.P. Dubey, H.A. Abhyankar, V. Marchante, J.L. Brighton, B. Bergmann, G. Trinh, C. David, Efficient Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass into Renewable Chemicals: A Review, *RSC Advances*, 2017, 7, 18529- 18538.
- [29]- <https://en.wikipedia.org/wiki/Furfural> (Pristupljeno: 9. rujan 2024.)
- [30]- R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sadaba and M. Lopez Granados, Catalytic Transformation of Biomass into Renewable Fuels and Chemicals, *Energy & Environmental Science*, 2016, 9, 1144- 1189.
- [31]- R. Crossley, P. Schubel, A. Stevenson, Recycling of Reinforced Plastics: Processes and Applications, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, 33, 58-68.
- [32]- G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M. E. Mollmann, P. Eichler, Advances in the Utilization of Biomass for Renewable Energy and Chemicals: A Review, *Nature Resources*, 2016, 7, 115-129.
- [33]- C. Sanchez, L. Serrano, M. A. Andres, J. Labidi, Production of Bio-based Chemicals from Lignocellulosic Biomass: A Review, *Industrial Crops and Products*, 2013, 42, 513-519.