

Záverečná karta projektu

Názov projektu **Biomasa - Zdroj chemikálií a biopalív** Evidenčné číslo projektu **APVV-0850-11**

Zodpovedný riešiteľ **Ing. Igor Šurina, PhD.**
Príjemca **Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave:

- Ústav prírodných a syntetických polymérov,
- Ústav biotechnológie a potravinárstva,
- Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky,
- Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva

2.

3.

4.

5.

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1.

2.

3.

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

1. Jablonský Michal, Ház Aleš, Sládková Alexandra, Škulcová Andrea, Šurina Igor: PUV 50057-2015, Spôsob stanovenia obsahu metoxylových skupín v ligníne, lignosulfonátoch a ich derivátoch, Slovenská technická univerzita v Bratislave, 1000014196, 17 jún 2015

2.

3.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Vedecké monografie, odborné knižné publikácie:

Šurina I.: Kvapalné biopalivá 2. generácie, kapitola 2. v knihe Obnoviteľné zdroje energie II (Biomasa-Slnko-Voda), Vydavateľstvo Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2014, ISBN: 978-80-89402-68-7, Rozsah: 336 strán, 226 obrázkov, 48 tabuliek.

2. Publikácie v CC časopisoch:

- 1/ Šurina I., Jablonský M., Ház A., Sládková A., Briškárová A., Kačík F., Šíma J.: Characterization of non-wood lignin precipitated with sulphuric acid of various concentrations, *BioResources*, Vol. 10, Iss. 1 (2015), p. 1408-1423, ISSN 1930-2126, WOS:000351941000113
- 2/ Jablonský M., Kočíš J., Ház A., Šíma J.: Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. In *Cellulose Chemistry and Technology*. Vol. 49, Iss. 3-4 (2015), p. 267-274. ISSN 0576-9787, WOS:000355159600003
- 3/ Lovás P., Hudec P., Hadvinová M., Ház, A.: Conversion of rapeseed oil via catalytic cracking: Effect of the ZSM-5 catalyst on the deoxygenation process. In *Fuel Processing Technology*. Vol. 134 (2015), p. 223-230, ISSN 0378-3820. WOS: 000353739200027; DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.038.
- 4/ Kreps F., Kyselka J., Burčová Z., Schmidt Š., Filip V., Dubaj T., Gajdoš P., Čertík M.: Synthesis and analysis of tocopheryl quinone and tocopherol esters with fatty acids in heated sunflower oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol. 117 (2015), ISSN: 1438-9312, Early View, DOI: 10.1002/ejlt.201500218.
- 5/ Kreps F., Vrbíková L., Schmidt Š., Sekretár S., Híreš, O.: Chemical changes in microwave heated vegetable oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol. 116, Iss. 12 (2014), p. 1685–1693, ISSN: 1438-7697, DOI: 10.1002/ejlt.201400047

3. Publikácie v recenzovaných vedeckých časopisoch:

- 1/ Ház A., Jablonský M., Dubinyová L., Sládková A., Šurina I.: Thermal Properties and Size Distribution of Lignins Precipitated with Sulphuric Acid, *Wood Research*, Vol.60, Iss. 3 (2015), p. 375-384, ISSN 1336-4561
- 2/ Tmáková L., Sekretár L., Hlásniková J., Vrbíková L., Schmidt Š.: Biosyntéza a izolácia rastlinných saponínov, *Chem. Listy* 109, p. 437–443 (2015)
- 3/ Kreps F., Vrbíková L., Schmidt Š.: Industrial Rapeseed and Sunflower Meal as Source of Antioxidants, *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, , Vol. 4, Iss. 2, (2014), p.45-54, ISSN: 2248-9622
- 4/ Jablonský M., Ház A., Sládková A., Šurina I.: Využitie biomasy: Predikcia spalného tepla pre lignín a biomasu, *Energetika*, Vol. 64, Iss. 1 (2014), p.5-7, ISSN 0375-8842
- 5/ Jablonský M., Igor Šurina I., Aleš Ház A., Milan Vrška M., Štefan Šutý Š.: Zelená chémia 1 – Biomasa a jej potenciál, *Energie* Vol. 21, Iss. 3 (2014), p. 10-12, ISSN 1803-0394

4. Recenzované práce v zborníkoch

- 1/ Hrdlička L., Škulcová A, Ház A.: Degradation of Lignin via Fenton Reaction, In: *Proceeding 5th International Scientific Conference Renewable Energy Sources 2014, May 20-22, 2014, Tatranské Matliare, High Tatras, Slovak Republic*, ISBN 978-80-89402-73-1, 5 pages
- 2/ Jablonský M., Kočíš J., Ház A., Sládková A., Šurina I.: The Approach to the Isolation of Lignins and its Characterization, In: *Proceeding 5th International Scientific Conference Renewable Energy Sources 2014, May 20-22, 2014, Tatranské Matliare, High Tatras, Slovak Republic*, ISBN 978-80-89402-73-1, 5 pages
- 3/ Kalabová M., Šutý Š., Lauko T., Jablonský M., Ház, A., Sládková A., Šurina I.: Conversion of Lignin to Liquid Compounds, In: *Proceeding 5th International Scientific Conference Renewable Energy Sources 2014, May 20-22, 2014, Tatranské Matliare, High Tatras, Slovak Republic*, ISBN 978-80-89402-73-1, 4 pages
- 4/ Jablonský M., Kočíš J., Šutý Š., Ház A., Igor Šurina I., Vrška M., Tiňo R.: Fractionation and characterization of lignins as and efficient tools for their better valorization: In: *Proceeding of International Scientific Conference Wood, Pulp and Paper 2014, 12-13. 3. 2014*, ISBN 978-80-89597-16-1, p. 206-211
- 5/Ház A., Tiňo R., Šutý Š., Šurina I.: LIGNIN - Isolation, thermal degradation and application in bioplastics, In: *Proceeding of EFPRO – CEPI 3th Early Stage Researchers Workshop, 25th*

5. Nerecenzované práce v zborníkoch z konferencií zahraničných

1/ Ház A., Jablonský M. Šutý Š., Sládková A., SLÁDKOVÁ, Alexandra, Škulcová A., Šurina I. Comparison of isolation techniques and characterization of lignin, evaluation of potential in compounds and searching of application in bioplastics. In Book of Abstracts of First Workshop of FP1306 COST Action "Lignoal", Belegrade, February, 3-5, 2015. 1. vyd. Belegrade: Faculty of Technology and Metallurgy, 2015, S. 57. ISBN 978-86-916637-1-1.

2/ Ház A., Sládková A., Kubačková J., Škulcová A., Jablonský M. Šutý Š., Šurina I.: Vplyv viacerých druhov lignínu na vlastnosti bioplastov Medzinárodná konferencia Papír a Celulóza 2015, Modernizace papírenských strojů. 17.-19. 6.2015, Mělník, ČR, ISBN 978-80-263-0969-7.

3/Schmidt Š., Vrbíková L., Kreps F., Tmáková L., Hlásniková J., Sekretár S.: Alternatívne zdroje rastlinných olejov z biomasy. In: ChemZi. - ISSN 1336-7242. Roč. 9, č. 1, 65. zjazd chemikov: 9.-13.september 2013, Vysoké Tatry, Tatranské Matliare., 2013, s. 125-126.

4/ Hlásniková J., Sekretár S., Vrbíková L., Tmáková L., Kreps F., Schmidt Š.: Ochranný účinok tokoferolov pri skladovaní rastlinných olejov v rôznych obaloch. In 52. mezinárodní konference o olejích a tucích, Humpolec, ČR, 14. - 16.5.2014 : sborník přednášek. Praha: Česká společnost chemická, Odborná skupina pro tuky, detergenty a kosmetickou chemii, 2014, s. 104--107. ISBN 978-80-86238-67-8.

5/ Sekretár, S., Tmáková, L., Hlásniková, J. Vrbíková, L., Kreps, F., Schmidt, Š.: Metódy izolácie prírodných antioxidantov pre stabilizáciu tukov. In 52. mezinárodní konference o olejích a tucích, Humpolec, ČR, 14. - 16.5.2014 : sborník přednášek. Praha: Česká společnost chemická, Odborná skupina pro tuky, detergenty a kosmetickou chemii, 2014, s. 94-98. ISBN 978-80-86238-67-8.

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky riešenia projektu APVV-0850-11 majú uplatnenie v oblasti pedagogickej, vedecko-výskumnej, v oblasti spolupráce s praxou a v medzinárodnej spolupráci.

V oblasti využitia odpadovej biomasy sa navrhli spôsoby získavania chemikálií a biopalív, ktoré prispievajú k rozvoju biorafinérií. Tieto výsledky vznikli v spolupráci s firmami Mondi SCP, Bukóza, Callendula a Bioenergo, ktoré ich môžu použiť pri rozvoji svojich aktivít súvisiacich s trvalo udržateľným rozvojom spracovania biomasy. Navrhli sa spôsoby spracovania biomasy na získavanie chemikálií s pridanou hodnotou (antioxidanty, farbivá, povrchovo aktívne látky, vonné a chuťové látky, potravinársky využiteľné prídavné látky, biologicky účinné látky pre farmáciu, kozmetiku, špeciálne chemikálie) s následným spracovaním takto získaných odpadov na biopalivá a využitie tuhých odpadov ako alternatívneho zdroja energie z obnoviteľných surovín.

V rámci riešenia projektu sa objasnili niektoré degradačné mechanizmy štiepenia lignínu. Vedomosti o nich prispievajú k poznaniu a vedeniu degradačných reakcií takým spôsobom, že výsledkom je vznik požadovaných chemikálií pri daných podmienkach. Ďalším obchodovateľným výsledkom je patentová prihláška stanovenia obsahu metoxylových skupín v lignínových preparátoch. Výsledkom je tiež spôsob výpočtu hodnoty spalného tepla lignínových preparátov, ktoré je založené na elementárnom stanovení zastúpenia jednotlivých zložiek (CHNSO) bez nutnosti použitia kalorimetrického stanovenia. Využitie heterogénnej katalýzy (Pt/C, H₂) sa ukázalo ako vhodné riešenie na zvýšenie účinnosti konverzie pri tvorbe biopalív z odpadnej biomasy vznikajúcej pri výrobe vlákien. Prispelo sa k rozvoju a k aplikácii rôznych separačných metód na izoláciu látok s pridanou hodnotou z rôznych typov lignocelulózy suroviny a odpadnej biomasy. Výsledky riešenia projektu Biomasa - zdroj chemikálií a biopalív, zlepšili konkurencieschopnosť v oblasti základného výskumu a vývoja. Projekt priniesol spoluprácu medzi inštitúciami vzdelávania a výskumu (ESEIA, Univerzita Hohenheim, TU Graz) a priemyslom (Biobase Industry Consortium, FTP (Forest based technology platform), Innventia AB, Mondi SCP, Bukóza, Callendula, BIOENERGO), čo určite prispeje ku zabezpečeniu trvalo udržateľného rozvoja (TUR) v oblasti biomasy.

Zvýšila sa možnosť zapojenia sa do medzinárodnej spolupráce - spolupráca na príprave projektov: Interreg CENTRAL EUROPE (Levulinic Acid Platform for Value-Added Biomass Conversion), EcoFinanCe – spolupráca s Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ) a Fraunhofer (DE), TREC – Danube, Univerzita Hohenheim – koordinátor prípravy projektov HORIZON 2020. V súvislosti s riešením projektu APVV-0850-11 sa pripravili aj národné projekty: Komplexné využitie extraktívnych zlúčenín kôry (APVV-14-0393), Frakcionácia lignocelulóзовých surovín s eutektickými rozpúšťadlami (APVV-14-0144), ale aj projekty VEGA, s cieľom získania špecifických výhod v medzinárodnom postavení a zvyšovania konkurencieschopnosti vlastných postupov a zariadení. Poznatky z riešenia projektu slúžia tiež na podporu podnikateľských aktivít, na motiváciu mladej generácie a prípravu a zapojenie študentov SR v tejto oblasti. Výsledky priniesli zlepšenie prepojenia poznatkov z oblasti spracovania biomasy a získavania cenných chemikálií a biopalív. Nepriamym inovačným efektom a propagácie výsledkov sa dosiahlo aj zvýšenie záujmu študentov v 1., 2., ale aj v 3. stupni VŠ vzdelávania o túto oblasť. Výstupy riešenia sú základom pre zabezpečenie TUR v riešenej oblasti. Na druhej strane výsledky poslúžia aj ako strategická informačná základňa: správy, publikácie, knihy, web stránky a vedomostná databáza výsledkov pre zabezpečenie TUR pomocou nových projektov v oblasti OP VaV a štrukturálnych fondov. Dosiahlo sa zvýšenie kvality interdisciplinárneho vzdelávania v 2. a 3. stupni VŠ vzdelávania v oblasti biomasy a kontinuita vzdelanostného rastu pedagogických a výskumných pracovníkov.

CHARAKTERISTIKA VÝSLEDKOV

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Ciele projektu Biomasa – Zdroj chemikálií a biopalív boli splnené.

V projekte sa riešila izolácia lignínov z odpadových výluhov (sulfátový, nátronový) a využitie vedľajších produktov a odpadov potravinárskeho priemyslu. Cieľom bolo zhodnotenie týchto surovín transformáciou na zlúčeniny s vyššou hodnotou resp. biopalivá. Ligníny sa izolovali pomocou anorganických a organických kyselín, ultrafiltráciou, zrážaním s CO₂ a s kationickým tenzidom. Izolované zlúčeniny sa podrobili chemickej a fyzikálnej charakterizácii. Zistilo sa, že metódy izolácie a zdroj lignínu výrazne ovplyvňujú vlastnosti produktov. Frakcionácia biomasy sa overila aj s použitím zelených rozpúšťadiel - DES. Zlúčeniny s pridanou hodnotou sa získali rôznymi spôsobmi rozkladu lignínu na nízkomolekulové produkty (katalyzovaná mokrá oxidácia vzduchom, modifikované Fentonové reakcie, systém kovový hliník/kyselina a oxidácia s využitím TiO₂ a termochemická solvolytická reakcia). Kombinácia pyrolýzy a GC/MS sa osvedčila ako metóda na rýchlu identifikáciu degradačných produktov rozkladu izolovaných frakcií. Zistil sa vzťah medzi povahou izolovanej frakcie lignínov a množstvom vytvorených degradačných produktov. Navrhli sa mechanizmy termickej degradácie lignínov. Fytochemikálie získané z vedľajších produktov a odpadov potravinárskeho priemyslu (saponíny, prírodné antioxidanty a iné) sa uplatnili ako náhrada syntetických produktov v rôznych aplikačných formuláciách. Na prípravu kvapalných biopalív 2. generácie sa použili ligníny z rastlinných surovín. Aplikáciou katalyzátora Pt/C a kyseliny šťavelovej sa zvýšil výťažok bio-olejov. Získané kvapalné biopalivá dosahovali výhrevnosť od 30 do 32,6 kJ/g, čo znamená nárast o 30% v porovnaní s východiskovou surovinou.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The objectives of the project Biomass – The sources of chemicals and biofuels, have been met. The project dealt with the isolation of lignin from waste liquor (sulphate, soda), and the use of by-products and wastes from food industry. The aim of the project was the upgrading of these wastes into compounds with a higher value and into biofuels. The lignins were isolated by means of inorganic and organic acids, ultrafiltration, precipitation with CO₂. The isolated compounds were subjected to chemical and physical characterization. It was found that the methods of isolation and the original source of lignin significantly affect the final product. Biomass fractionation was also tested by using of green solvents - DES. Compounds with added value were obtained in various ways of lignin decomposition into low molecular weight products (using catalyzed wet oxidation with air, modified Fenton's reactions, the

system of aluminum metal/acid and oxidation employing TiO₂ and solvolytic thermochemical reaction). The combination of pyrolysis and GC / MS has proved to be a rapid method for the identification of degradation products of isolated fractions. The relationship between the nature of the isolated lignin fraction and the quantity of obtained degradation products were found. Mechanisms of thermal degradation of lignin were proposed. Phytochemicals derived from by-products of the food industry (i.e. saponins, natural antioxidants and others) were utilized as a replacement of synthetic products in various applications. Lignins were used to prepare 2nd generation liquid biofuels. The yield of bio-oils was enhanced by employing a Pt/C catalyzer and oxalic acid. The obtained liquid biofuels achieved a heating value of 30 to 32.6 kJ / g, which indicates an increase of 30% when compared to the starting material.

Svojím podpisom potvrdzujem, že údaje uvedené v záverečnej karte sú pravdivé a úplné a súhlasím s ich zverejnením.

Zodpovedný riešiteľ

Ing. Igor Šurina, PhD.

V Bratislave 24. 08. 2015

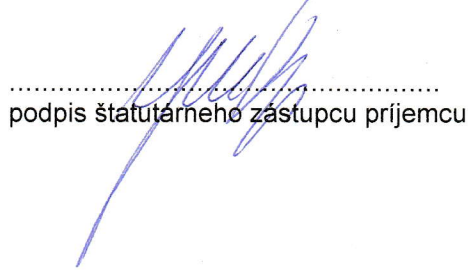


.....
podpis zodpovedného riešiteľa

Štatutárny zástupca prijemcu

prof. Ing. Ján Šajbidor, DrSc.,
dekan FCHPT STU

V Bratislave 24. 08. 2015



.....
podpis štatutárneho zástupcu prijemcu

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE
Dekanát
Radlinského 9, 812 37 BRATISLAVA 1