

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: B4131 Zemědělství

Studijní obor: Agroekologie

Katedra: Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií

Vedoucí katedry: prof. Ing. Jan Moudrý, CSc.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
Organické chemikálie z biomasy

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.

Autor bakalářské práce: David Doležal

České Budějovice, duben 2014

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
Fakulta zemědělská
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **David DOLEŽAL**
Osobní číslo: **Z11802**
Studijní program: **B4131 Zemědělství**
Studijní obor: **Agroekologie**
Název tématu: **Organické chemikálie z biomasy**
Zadávací katedra: **Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

I když většina organických chemických látek je petrochemického původu, důležitým příkladem chemické výroby ve velkém z nepetrochemických zdrojů, z biomasy je etanol. Etanol vyrobený fermentací z C6 a C5 cukrů z melasy je nejvíce používaný v potravinářském a nápojovém průmyslu. Jeho rostoucí množství se také používá jako biopalivo v dopravě a pro přípravu nepotravinářských průmyslových chemických produktů.

Ačkoliv je možná etanol nejznámější příklad chemického výrobku na biologické bázi jak v Evropě, tak i po celém světě, je možné z pentóz či hexóz získaných z celulózní biomasy vyrobit řadu dalších organických chemikálií, jako např. chemické produkty na bázi furfuralu či hydroxymethylfurfuralu a kyseliny levulové.


Při použití doporučené i další literatury vypracujte literární rešerši na téma: "Organické chemikálie z biomasy".

Bakalářskou práci vypracujte dle Opatření děkana č. 13 ze dne 18. 12. 2009.

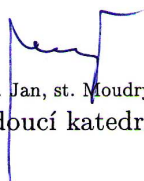
Rozsah grafických prací: tabulky, grafy, obrázky dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 30-50 stran
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

Kužel S. a kol. (2010): Komplexní využití biomasy. ZF JU v Českých Budějovicích, 1. díl, 122 s.
Scragg A. H. (2009): Biofuels production, application, and development. Cambridge University Press. CABI, 236 p.
Kamm B. et al. (2006): Biorefineries - Industrial Processes and Products. WILEY-VCH Verlag GmbH, 1 vol., 441p. and 2 vol., 497p.
Kára a kol. (2007): Výroba a využití bioplynu v zemědělství. MZE, 119 s.
Spath P. L., Dayton D. C. (2003): Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. NREL, 142 p.
Philips S. et al. (2007): Thermochemical Ethanol via Indirect Gazification and Mixed Alcohol Synthesis of lignocellulosic Biomass. NREL, 125 s.
Ramey D., Shang T. Y. (2004): Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass. U.S. Department of Energy Morgantown, WV, 103 p.
Manella M. et al. (2005): Accomplishment Towards the Roadmap for Bioenergy and Biobased Products in the United States. U.S. Department of Energy's 2005 Biomass R&D Activities.

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.
Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií
Datum zadání bakalářské práce: 15. února 2013
Termín odevzdání bakalářské práce: 15. dubna 2014


prof. Ing. Miloslav Šoch, CSc.
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚLSKÁ FAKULTA
studijní oddělení
Studentská 13
370 05 České Budějovice


prof. Ing. Jan, st. Moudrý, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 11. března 2013

Prohlášení:

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské - diplomové -rigorózní- disertační práce, a to- v nezkrácené podobě- v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných fakultou - elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích 28. března 2014

.....

David Doležal

Poděkování:

Velmi rád bych poděkoval za trpělivost, cenné rady, odborné vedení a poskytnutí potřebných materiálů pro vypracování bakalářské práce prof. Ing. Stanislavu Kuželovi, CSc.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá procesy zpracování biomasy jakožto obnovitelného zdroje, za účelem výroby chemikálií, které by mohly konkurovat chemikáliím získatelným z neobnovitelných fosilních zdrojů. Zpracování biomasy lze rozdělit do dvou hlavních přístupů a to sice termochemických a biotechnologických procesů zpracování biomasy. Tato zpracování zahrnují mnoho procesů jako třeba hydrolýzu, drcení, fermentaci, spalování či působení vysokých teplot a tlaků a mnoho dalších termochemických či biotechnologických procesů souvisejících i s povahou stavební struktury biomasy. Mezi nejvýznamnější produkty zpracování biomasy můžeme považovat biopaliva, zastoupená v mojí práci převážně etanolem, ale i metanol a další organické chemikálie jako furfural, hydroxymethylfurfural a kyselinu levulovou pocházející ze zpracování C₅ a C₆ sacharidů nacházejících se v základní stavební struktuře biomasy. Tyto organické chemikálie mohou dále sloužit jako chemické platformy a následnými úpravami lze z nich získat produkty s vlastnostmi stejnými či velmi podobnými, kterými disponují produkty petrochemického průmyslu.

This bachelor thesis deals with the processes of biomass as a renewable resource for the production of chemicals that could compete chemicals obtainable from fossil sources. Processing of biomass can be divided into two main approaches namely a thermochemical and biotechnological processing of biomass processes. This processing involves many processes such as hydrolysis, crushing, fermentation, combustion or high temperatures and pressures, and many other thermochemical or biotechnological processes associated with the nature of the structure of the biomass. As the most important products of biomass processing can be considered biofuels represented in my work mainly by ethanol, but also methanol and other organic chemicals such as furfural, levulinic acid and hydroxymethylfurfural derived from the processing of C₅ and C₆ sugars located in the fundamental structure of biomass. These organic chemicals can also serve as a chemical platform and subsequent modifications of them can get products with the same or very similar properties of the products of the petrochemical industry.

Klíčová slova:

Biomasa	biomass
Biopaliva	biofuels
Bioplyn	biogas
Biorafinerie	biorafineries
Celulóza	cellulose, wood pulp
Etanol	ethanol
Fruktóza	fructose
Furfural	furfural
Fytomasa	phytomass
Glukóza	glucose
Hydroxymethylfurfural	hydroxymethylfurfural
Kyselina levulová	levulinic acid
Kyselina mléčná	lactic acid
Kyselina octová	acetic acid
Lignin	lignin
Metanol	methanol
Organické chemikálie	organical chemicals
Syntetický plyn	synthetic gas, syngas

Slovníček:

Alifatické sloučeniny = Organické nasycené i nenasycené necyklické sloučeniny s rovným nebo rozvětveným řetězcem, například alkany, alkeny, alkyny, a sloučeniny od nich odvozené, například alifatické aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, halogenderiváty.

Cenosféra = prachové částice z pyrolýzy. Je to lehká, inertní a dutá kulatá částice tvořená převážně oxidem křemičitým, a oxidem hlinitým a vyplněná vzduchem nebo inertním plynem. Cenoféry mají šedou až téměř bílou barvu, a velikost zpravidla 5 až 500 mikronů.

Černý louh (anglicky black liquor) = odpadní produkt ze zpracování celulózy v papírnách. Černý sulfátový louh, jak odpadá z vařáků nebo difuzerů sulfátové celulóžky. Obsahuje průměrně 15-20% sušiny a 80-85% vody.

Enantiomer = Stereoizomerní vztah (vzájemné prostorové uspořádání) dvou chirálních sloučenin (izomerů) lišících se absolutní konfigurací na všech prvcích chiralit v molekule. Tyto dva izomery, nazývané enantiomery (antipody), jsou vzájemně zrcadlovými obrazy, proto se enantiomerie nazývá též zrcadlová izomerie. Enantiomery mají všechny chemické a fyzikální vlastnosti shodné s výjimkou těch, při nichž interagují s jiným chirálním prvkem; například enantiomery se liší v reakcích s chirálními chemickými činidly nebo enzymy. Z fyzikálních vlastností jeví odlišnou optickou aktivitu (znaménkem, nikoliv číselnou hodnotou), proto je enantiomerie nazývána též optická izomerie. Pro označení absolutní konfigurace páru enantiomerů se užívají znaménka optické aktivity (+) a (-) (nesprávně d- a l-) nebo symboly R a S pro všechny sloučeniny či D a L pro aminokyseliny a sacharidy; tyto symboly nevyjadřují smysl optické otáčivosti. V živé hmotě se uplatňuje obvykle pouze jeden z obou možných enantiomerů, například všechny aminokyseliny v bílkovinách mají absolutní konfiguraci L. Enantiomery se proto většinou významně liší svými biologickými vlastnostmi.

Esterifikace = Rovnovážná chemická reakce mezi alkoholem a kyselinou za vzniku esteru a vody. Esterifikace je urychlována přítomností kyseliny a rovnováha posunována ve prospěch esteru odstraňováním vody. Esterifikace má velký technický význam. Převod jednoho esteru v druhý působením nadbytku jiného alkoholu se nazývá reesterifikace.

Halogenderiváty = Skupina organických látek obsahujících jeden nebo více halogenů.

Homopolymer = Makromolekulární látka, jejíž makromolekuly obsahují stejné strukturní jednotky; například polystyren, polymetakryláty, polykaprolaktam.

Hygroskopičnost = Schopnost látek pohlcovat a udržovat vlhkost. Hygroskopické látky, například oxid fosforečný, chlorid vápenatý, se používají jako sušidla.

Nematocidy = Chemické přípravky ze skupiny pesticidů určené k hubení hád'átek a jiných hlístic (*Nematoda*) škodících na rostlinách, hlavně okopaninách, cibulové zelenině, obilninách a luskovinách.

Olefiny = Starší název pro alkeny nenasycené uhlovodíky s jednou dvojnou vazbou v molekul, například etylen $H_2C=CH_2$.

Parafiny = Alkany, C_nH_{2n+2} , nasycené acyklické uhlovodíky s řetězcem rovným (normální alkany n-alkany). Vytvářejí homologickou řadu s přírůstkem methylenové skupiny CH_2 (metan, etan, propan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan, nonan, dekan, ...). Vyskytují se například v ropě v pestrých směsích, z nichž se izolují frakcionovanou destilací, v rostlinných voscích. Jednotlivé alkany se připravují synteticky, například hydrogenací alkenů a alkynů. Alkany jsou značně stabilní, reagují až za zvýšené teploty, popřípadě tlaku. Alkany jsou nejdůležitější surovinou chemického průmyslu, slouží například jako paliva; pohonné hmoty; mazadla; rozpouštědla; suroviny pro umělé hmoty, smáčedla.

Polymer = Polymery jsou sloučeniny, v jejichž molekule se mnohonásobně opakuje v pravidelném sledu určité seskupení atomů (strukturní jednotka). Polymery jsou lineární, větvené i síťované. Organické polymery jsou přírodní (polysacharidy, bílkoviny, přírodní kaučuk), polosyntetické, které se připravují chemickou úpravou přírodních polymerů, například celulózy, syntetické (plasty, syntetické kaučuky, pryskyřice a vlákna), připravované polymerizací. Anorganické polymery jsou makromolekuly tvořené ohebnými řetězci složenými z velkého počtu strukturních jednotek neobsahujících organické skupiny, například azbest $(MgSiO_3)_n$, sulfid křemičitý $(SiS_2)_n$ nebo sklo, které je vlastně kopolymerem oxidu křemičitého a dalších oxidů (CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , MgO) s rozvětvenými až zesíťovanými makromolekulárními řetězci. Přechod mezi anorganickými a organickými polymery tvoří polymery s anorganickými řetězci a organickými funkčními skupinami. Například tepelně odolné syntetické polymery, zejména polysiloxany a polymetalosiloxany (silikony). Vlastnosti jednotlivých polymerů jsou ovlivněny též jejich strukturou. Například polymer obsahující makromolekuly nestejně molekulární hmotnosti má velkou mechanickou vratnou deformaci (kaučuk), pomalé zaujímání rovnovážných stavů projevující se výrazným relaxačním chováním (viskoelasticita, frekvenční závislost permitivity), nemá ostré fázové přechody.

Ke zpracování slovníčku byl použit web www.cojeco.cz, přičemž pojmy cenosféra a černý louh byly vypracovány s pomocí vedoucího práce.

Obsah

1. Úvod.....	11
2. Význam biomasy.....	12
2.1. Rozdíl mezi biomasou a ropou	12
2.2. Výhody a nevýhody biomasy jako chemické suroviny.....	13
3. Biopaliva	14
3.1. První generace biopaliv	16
3.2. Druhá generace biopaliv	17
3.3. Třetí generace biopaliv	18
4. Procesy zpracování biomasy	18
4.1. Termo-chemické zpracování	18
4.1.1. Fischer-Tropschova syntéza.....	20
4.1.2. Pyrolýza.....	26
4.1.3. Výroba etanolu z lignocelulózy termochemickými procesy.....	26
4.1.4. Výroba metanolu	31
4.2. Biotechnologické zpracování	34
4.2.1. Biotechnologická výroba etanolu.....	36
4.2.2. Koncept lignocelulózové biorafinerie	38
5. Chemikálie získatelné z biomasy	39
5.1. Metanol.....	41
5.1.1. Formaldehyd	41
5.1.2. MTBE (Metyl Tetra-Butyl Éter)	42
5.1.3. MTG.....	42
5.2. Bioplyn	43
5.3. Syntetický plyn k výrobě chemikálií.....	44
5.4. Kyselina mléčná (2-Hydroxypropanová)	44
5.4.1. Kyselina polymléčná.....	45
5.5. Kyselina octová (etanová)	45
5.6. Kyselina citronová.....	45
5.7. Kyselina fumarová (trans-but-2-endiová)	46
5.7.1. Anhydrid kyseliny maleinové	46
5.7.2. Kyselina maleinová (cis-but-2-endiová).....	47
5.8. Kyselina propionová (propanová).....	47
5.9. Klíčové chemikálie na bázi ligninu	48
5.10. Klíčové chemikálie na bázi hemicelulózy	49
5.10.1. Furfural (2-Furylaldehyd).....	50
5.10.2. Xylitol.....	51

5.11.	Klíčové chemikálie na bázi celulózy	52
5.11.1.	Glukóza	53
5.11.2.	Sorbitol	53
5.11.3.	Fruktóza.....	53
5.11.4.	Glukosidy	54
5.11.5.	Etanol.....	54
5.11.6.	Hydroxymetylfurfural	55
5.11.7.	Kyselina levulová (4-Oxopentanová kyselina)	56
6.	Závěr	58
	Seznam použité literatury.....	59
	Seznam použité literatury a pramenů s odkazy.....	62
	Seznam obrázků a tabulek.....	63
	Seznam obrázků	63
	Seznam tabulek	63

Cíl

Cílem této bakalářské práce je poukázat na to, že vhodnými procesy lze z biomasy získat velmi širokou škálu produktů, které mohou být vhodnými alternativami k produktům v současnosti vyráběným z ropy a uhlí. S tímto tedy souvisí i přiblížení jednotlivých procesů, technologií a zařízení (například reaktorů), jimiž lze těchto produktů docílit.

1. Úvod

Obecně se biomasou rozumí jakákoliv obnovující se látka organického původu, tj. rostliny, živočichové a jejich odpady. Biomasa byla před několika stoletími, než se začalo používat fosilních paliv, hlavním zdrojem energie a pokrývá asi 14 % celosvětové potřeby energie. Odhaduje se, že fotosyntézou se každým rokem na zemi vytváří 120 až 220 miliard tun biomasy, čili její energetický obsah je pět krát vyšší než současná světová potřeba energie. Proto se očekává, že v 21. století k energetickým zdrojům ve světě významně přispěje i biomasa. Zájem o využití rostlinné biomasy jako obnovitelného energetického zdroje se zvyšuje především z důvodu omezování produkce skleníkových plynů a snižování produkce biologických odpadů (Moudrý 2006).

Organické chemikálie, které nacházejí široké uplatnění v našich každodenních životech, jsou jedny z nejcennějších produktů, které mohou být získány z biomasy. Navíc, potenciál pro výrobu organických chemikálií z biomasy je poměrně velký. K dispozici je alespoň 1 700 000 známých organických sloučenin, se kterými se setkáváme téměř každý den. Pro srovnání, anorganických sloučenin může z biomasy být získáno kolem 500 000. Před druhou světovou válkou byla většina organických chemikálií získávána z rostlinných materiálů, ovšem s postupem času se stala fosilní paliva snadněji dostupnými i levnějšími a rozvinuly se technologie pro jejich rafinaci a zpracování, čímž se tedy začala většina organických látek získávat právě z fosilních zdrojů, klasifikovaných dnes jakožto zdrojů neobnovitelných.

Vzhledem k tomu, že ropa pochází z rostlinných a živočišných materiálů je tedy složení biomasy a ropy velmi podobné. Výsledkem tedy je to, že cokoliv, co může být vyrobeno z ropy, může být vyrobeno i z biomasy. V současné době je vyráběno z organických materiálů mnoho důležitých chemikálií zahrnujících například plasty, paliva a jiné produkty (Badger, Baskin 2005).

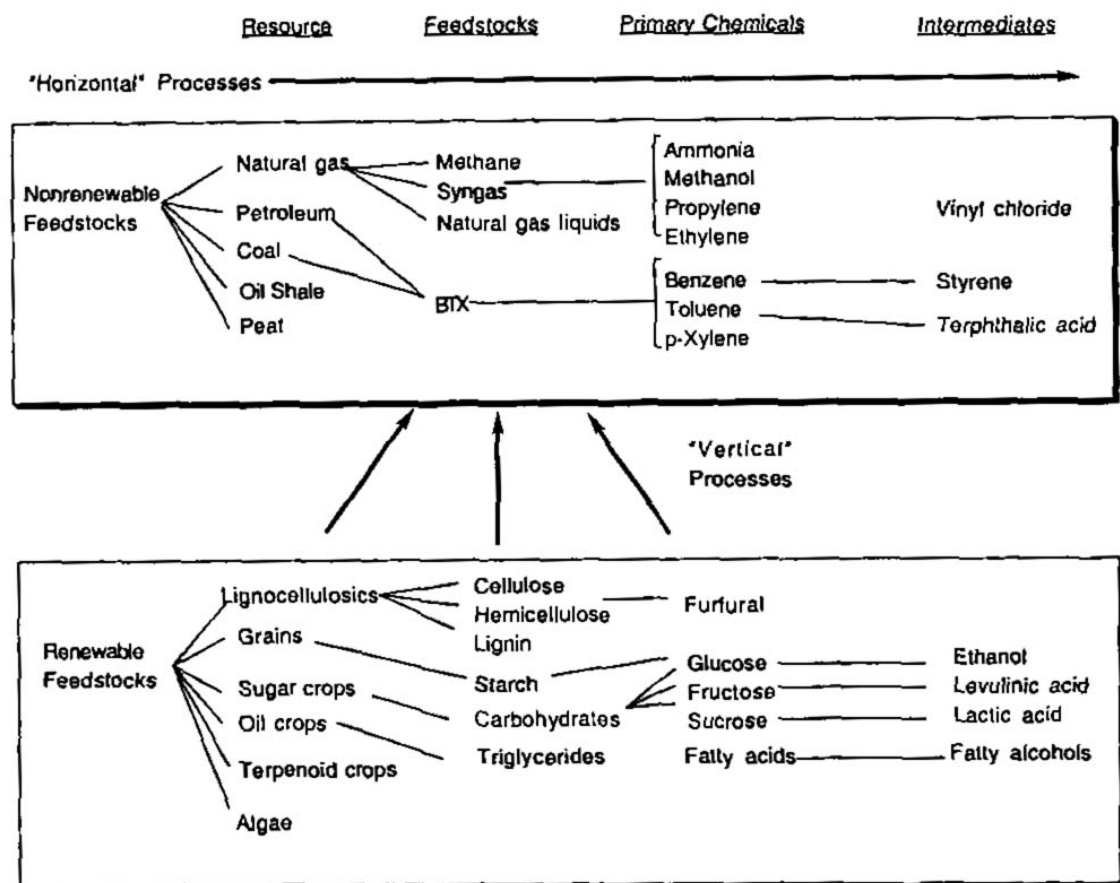
2. Význam biomasy

- Obnovitelný zdroj energie.
- Využití přebytečné půdy pro pěstování energetických rostlin.
- Účelná údržba krajiny.
- Vytvoření nových pracovních míst v regionech.

Využití fytomasy je možné suchou nebo mokrou cestou. Suchá cesta zahrnuje spalování a zplynování rostlinné hmoty o sušině 50 – 80 %, mokrá cesta pak především anaerobní fermentaci mokré hmoty o sušině 4 – 12 %, eventuálně 25 – 35 %. Anaerobní fermentací je rozklad biomasy pomocí speciálních bakterií bez přístupu vzduchu, přičemž je uvolňován metan jako zplodina metabolismu, který je využíván pro sdruženou výrobu elektrické energie a tepla (kogenerace) (Moudrý 2006).

2.1. Rozdíl mezi biomasou a ropou

Biomasa se liší od ropy v tom, že nabízí obnovitelný a trvale udržitelný zdroj uhlíku ve formě polymerní (celulóza, škrob, lignin, hemicelulózy, protein) a monomerní (sacharidy, oleje, aminokyseliny). Tyto materiály mohou být použity k náhradě stávajících petrochemických surovin a tvorbě nových stavebních bloků pro chemickou výrobu (Kerr 1998).



Obrázek 1: Porovnání zpracování ropy a biomasy (Bozell viz odkaz č. 6).

Na obrázku 1 jsou zobrazeny zdroje, suroviny, primární chemikálie a meziproducty zpracování ropy a biomasy. První vrchní polovina obrázku 1 představuje zpracování ropy, druhá spodní polovina obrázku 1 představuje zpracování biomasy.

2.2. Výhody a nevýhody biomasy jako chemické suroviny

Důvod pro použití biomasy jako chemické suroviny může být ilustrován několika významnými výhodami ve srovnání s petrochemikáliemi.

Výhody biomasy

- Z biomasy je k dispozici obrovská řada různých materiálů, často stereochemicky a enantiomericky definována, která dává uživateli mnoho nových konstrukčních prvků využití.
- Biomasa je vysoce okysličená a mohla by být použita, aby se zabránilo problémům s oxidací. Taktéž mnoho výrobků chemického průmyslu je okysličeno. Ovšem existuje jen velmi málo obecných způsobů, jak přidat kyslík do ropy a odvozených uhlovodíků a u mnohých z nich je třeba použít toxických činidel ve stechiometrických množstvích, což má za následek složité nakládání s odpady.
- Zvýšené využívání biomasy by mohlo prodloužit dobu používání ropy a tím snížit potřebu jejích dodávek.
- Využití biomasy by mohlo být způsobem, jak zmírnit nahromadění CO₂ v atmosféře, protože využívání biomasy jako vstupní suroviny doposud nezaznamenalo v žádné síti zvýšení obsahu atmosférického CO₂.
- Chemický průmysl využívající výrazné množství obnovitelných materiálů je zajištěný.
- Biomasa je pružnější surovinou než ropa. Složení ropy je dané geologickými silami. S příchodem genetického inženýrství je přizpůsobení některých rostlin k produkci vysoké hladiny specifických chemikálií možné.

Nevýhody biomasy

- Stávající ekonomická situace je důležitý problém. Obnovitelný průmysl musí být srovnatelný s petrochemickým průmyslem, jelikož sdílí stejný trh. Petrochemický průmysl je rozsáhlý a vysoce efektivní ve všech fázích provozu. Hodně z jeho kapitálové investice je již splaceno. Mechanismy a provoz je již dobře prozkoumán a tak dokáže petrochemický průmysl nabídnout produkty o vysoké čistotě. Průmysl využívající biomasu však stále vyvíjí procesy, které vykazují tyto vlastnosti.
- Mnohé zdroje biomasy považované za zdroje chemických surovin se tradičně používají jako zdroje potravin. Biomasa také vyžaduje prostor pro růst a tak byl zkoumán vliv rozsáhlých plantáží biomasy na životní prostředí.
- Biomasa je nezbytně sezónní. Výrobce chemikálií používající biomasu vyžaduje pravidelné každodenní zásobování a musí být zajištěno, že materiál použitý na začátku roku bude stejné kvality jako materiál použitý na konci roku.
- Široká škála materiálů tvořících biomasu by mohla být problémem, pokud pro získání každé suroviny bude potřeba vyvinout nové procesy. Základní stavební bloky extrahované z biomasy jsou cizí tradičním chemickým výrobcům a musí být prokázáno, že fungují podobně jako již existující stavební bloky (Bozell viz odkaz č. 6).

3. Biopaliva

Biopaliva jsou energetické zdroje získané z biologických materiálů, což je odlišuje od ostatních nefosilních paliv, jako jsou vítr či voda. Biopaliva mohou být tuhá, kapalná nebo plynná a ve všech třech formách mohou být považovány za trvale udržitelné a obnovitelné zdroje energie, protože mohou být produkovány jak z rostlin, tak zvířat a samozřejmě obnoveny za krátkou dobu. Naproti tomu, fosilním palivům trvá 10 až 100 milionů let než se vytvoří a to co my spálíme je prastará sluneční energie. Navíc ještě energie získaná z rostlinných materiálů může být vnitřně uhlíkově neutrální, jelikož uhlík akumulovaný v rostlinách fixací oxidu uhličitého v průběhu fotosyntézy je po spálení materiálu vypuštěn do ovzduší.

V současnosti je tedy jasné, že dodávka fosilních paliv je konečná a můžeme tedy očekávat, že zásoby fosilních paliv se velmi ztenčí nebo dokonce úplně dojdou. Zároveň spalování fosilních paliv uvolňuje nadměru oxidu uhličitého do atmosféry a tím narušuje normální cyklus uhlíku. Takto v atmosféře nashromážděný oxid uhličitý může být jednou z hlavních příčin globálního oteplování, což může mít za následek drastické změny v klimatu a na moři. A přesně v tuto dobu dnešní moderní společnost požaduje zvýšení dodávek energie, přičemž většina z nich pochází z fosilních paliv. Z tohoto tedy vyplývá, že celé lidstvo je zcela závislé na fosilních palivech poskytujících elektřinu, teplo/chlazení a přepravu.

Alternativní zdroje energie jsou zapotřebí, protože dokážou poskytnout výkon a palivo pro přepravu. Potenciální zdroje energie, které jsou v současnosti k dispozici, jsou velmi odlišné a zahrnují hydroelektrické, nukleární, větrné, biologické materiály a spoustu dalších. Ať už je ale použit jakýkoliv zdroj energie, měl by být trvale udržitelný a co možná nejvíce uhlíkově neutrální. Biopaliva zahrnují podíl biologických materiálů, které mohou tvořit energetický zdroj v dopravě jako kapalně palivo. Pevná biopaliva, zahrnující hlavně biomasu, byly používány po tisíce let k poskytování tepla a vaření a nadále jsou používána v současnosti k vytváření elektřiny, tepla a v oblasti výkonných systémů. Plynná biopaliva, jako třeba metan, jsou produkována anaerobní digescí odpadních vod nacházejících se třeba na skládkách a jsou též používána k výrobě elektřiny, tepla a v oblasti výkonných systémů. Ovšem jsou to právě kapalná biopaliva, která by měla nahradit fosilní paliva, kterými jsou například benzin či nafta a proto si vysloužili značnou pozornost. V současnosti se mohou kapalná paliva rozdělovat do kategorií první, druhé a třetí generace biopaliv.

První generace biopaliv zahrnuje jako hlavního zástupce etanol, který je používán jako doplněk nebo náhrada za benzin, naftu a případně bionaftu. Etanol je vyráběn z cukru nebo škrobu, který je vyextrahován z plodin jakými jsou třeba cukrová třtina, cukrová řepa, pšenice a kukuřice. Používáním etanolu lze ušetřit atmosféru o 30 – 80 % vzniklých emisí skleníkových plynů oproti benzínu. Bionafta je produkována z rostlinných olejů či živočišných tuků a může naši atmosféru ušetřit o 44 – 77 % emisí skleníkových plynů ve srovnání s naftou. Na první pohled se sice tato situace může jevit jako ideální, ale produkci a dodávky biopaliv první generace doprovází několik problémů. Jedním z problémů je množství energie, které je zapotřebí k produkci a přeměně plodin na biopaliva. Dalším problémem je množství biopaliv potřebných k náhradě fosilních pohonných hmot. Ve Velké Británii v roce 2006 bylo spotřebováno 19,918 milionu tun benzínu a 23,989 tun nafty, což celkově vychází na 43,907 milionu tun fosilních paliv, zastoupených benzinem a naftou.

Zásobovat takové množství paliva si žádá skutečně velký zásah. Jako příklad lze uvést nahrazení dodávek nafty olejem ze semen řepky. K pokrytí takové dodávky nafty bude potřeba 113 % zemědělské půdy. Toto prostě není možné a dokonce, i kdybychom snížili množství nahrazené nafty biopalivovými plodinami, tak by bylo na místě srovnání s množstvím plodin, pěstovaných pro potraviny.

To tato vlastnost přinesla mnoho námitek na biopaliva a ještě ke všemu obvinění z nedostatku potravin, avšak ve skutečnosti ceny potravin jsou ovlivněny vícero faktory. Přeměna citlivých oblastí jakými jsou třeba deštné pralesy k pěstování biopalivových plodin taktéž zplodila oprávněný odpor. Navíc plodiny, jako pšenice a ostatní škrob obsahující plodiny, vyžadují značné zpracování a energetické vstupy, čili když došlo na zkoumání pomocí analýzy životního cyklu, výsledkem byly pouze velmi malé zisky energie.

Nicméně odpor k biopalivům nemusí být případem první generace biopaliv jako je bioetanol a bionafta, které byly určeny pouze jako 5% doplněk k fosilním palivům, aby splnily nařízení EU a měly ukázat, že fosilní paliva by mohla být nahrazena. Bylo zřejmé, že větší množství by mohlo ohrozit produkci potravinových plodin. Teprve až druhá a třetí generace biopaliv by mohla být schopná nahradit většinu fosilních pohonných hmot.

Druhá generace biopaliv zahrnuje etanol produkovaný přímo z lignocelulózy. Zplynováním lignocelulózy, či odpadů z organických materiálů lze dosáhnout tvorby benzínu, nafty, metanolu a dimetyleterů. Lignocelulóza a odpady organického původu jsou dostupné v obrovských množstvích a jejich použití neohrožuje potravinové plodiny. Lignocelulóza je často vyřazená část potravinářské plodiny, jakou může být například sláma.

Do třetí generace biopaliv patří vodík, produkovaný zplynováním lignocelulózy nebo přímo mikrořasami, a bionafta produkovaná z olejů naakumulovaných pomocí mikrořas.

Druhé a třetí generace biopaliv by neměly ohrožovat potravinové plodiny, ale aby bylo možné zavést výrobu těchto paliv, je třeba výzkumu a investic. K zastavení používání oblastí, jakou jsou například deštné pralesy k výrobě biopaliv první generace by bylo zapotřebí nejspíše legislativy (Scragg 2009).

3.1. První generace biopaliv

První generace paliv zahrnuje tedy etanol a bionaftu. Tato paliva se získávají přímo z biomasy, která je poměrně dost často získávána z potravinářských plodin.

Etanol je převážně vyráběn pomocí fermentace C₆ cukrů (nejčastěji glukózy) při použití klasických nebo geneticky modifikovaných kmenů kvasinek, jako jsou třeba *Saccharomyces cerevisiae*. Používá se pouze několik odlišných surovin, nejčastěji cukrová třtina nebo kukuřice, které jsou používány v současnosti pro produkci bioetanolu první generace. Ostatní méně používané suroviny, které se mohou ještě použít k získání bioetanolu první generace, zahrnují pšenici, ječmen, bramborové odpady a cukrovku.

Proces, který umožňuje produkci etanolu z cukrové třtiny, je poměrně jednoduchý. Cukrová třtina se rozdrtí ve vodě za účelem oddělení sacharózy, která je následně očištěna a použita k výrobě surového cukru nebo etanolu. Na druhou stranu kukuřice je pro změnu hlavním zdrojem uhlohydrátů, které též mohou být použity na výrobu etanolu, ovšem je zapotřebí použití enzymů k hydrolýze škrobů a tím oddělení cukrů, které mohou být přeměněny na etanol. Nejčastěji používaným enzymem pro hydrolýzu škrobů je α -amyláza a to sice díky své nízké ceně, která se v USA pohybuje kolem US\$ 0.04 za galon vyprodukovaného etanolu (McAloon, et al. 2000). Tržní hodnota kukuřice v srpnu 2012 se pohybovala kolem 338 US\$/t, při produkci 400 – 450 litrů etanolu v závislosti na účinnosti výrobního procesu. Navíc hodnota vedlejších produktů, jako jsou zbytky po destilaci obilí používané pro krmení hospodářských zvířat, jsou dobrým přínosem pro ekonomickou bilanci procesu.

Bionafta je jediné biopalivo produkované průmyslově, čili výrobní proces se od výroby etanolu značně liší a dal by se považovat spíše za chemický proces. Samozřejmě jako vstupní surovina je použita biomasa (v podobě olejnatých rostlin a semen), ale samotný proces výroby spočívá v extrakci olejů a jejich přeměně na bionaftu pomocí rozbití vazeb spojujících dlouhé řetězce mastných kyselin na glycerol a jeho následným nahrazením metanolem v procesu transesterifikace.

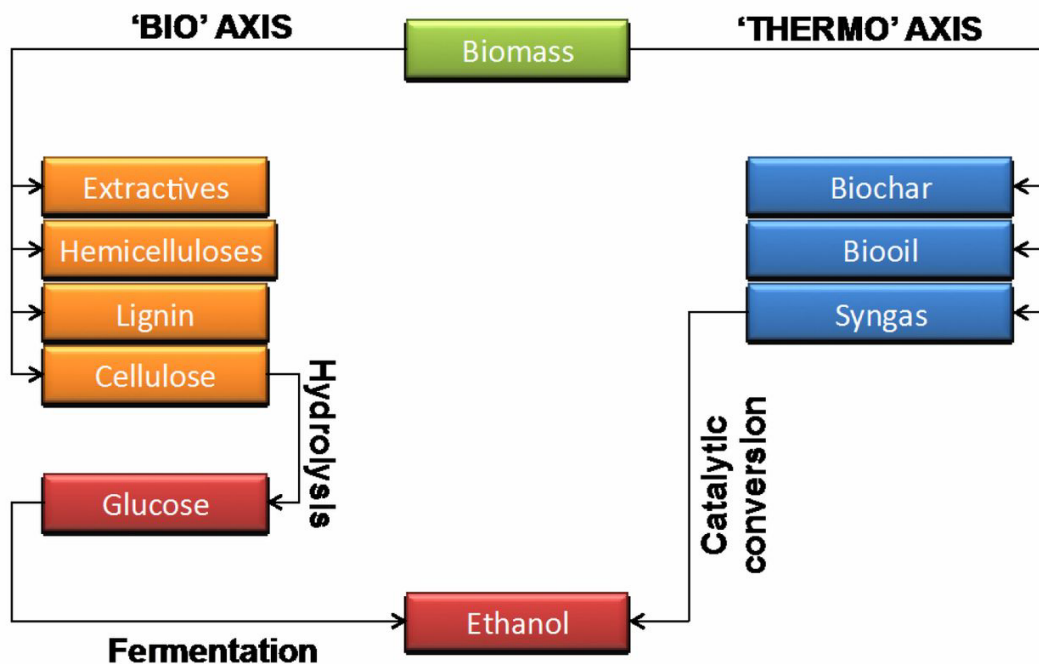
Cena vstupní suroviny je nejzásadnějším faktorem ovlivňujícím výrobu bionafty a pohybuje se v rozmezí 931 US\$/t za palmový olej až 1,230 US\$/t za olej sójový. Samozřejmě jsou k dispozici i levnější varianty, které si začínají získávat pozornost, jako například použité oleje (331 US\$/t) a oleje pocházející z nejedlých rostlin jako třeba *Jatropha*, jejíž cena se pohybuje v rozmezí 350 až 500 US\$/t. K produkci bionafty je ještě samozřejmě zapotřebí metanolu (běžně mezi 125 až 150 l na 1 t přeměněného oleje) a jeho přibližná cena se pohybuje kolem 0.35 US\$/l (Lee, Lavoie 2013).

3.2. Druhá generace biopaliv

Biopaliva druhé generace jsou definována jako paliva produkovaná ze širokého spektra různých surovin, především však nepotravinové lignocelulózové biomasy. Biomasa používaná k produkci biopaliv druhé generace je často rozdělována do tří hlavních kategorií:

- Homogenní biomasa - příkladem může být bílá štěpka s cenou pohybující se v rozmezí 100 až 120 US\$/t.
- Kvasy-homogenní biomasa - příkladem mohou být rezidua ze zemědělské produkce či z lesů s cenami pohybujícími se v rozmezí 60 až 80 US\$/t.
- Nehomogenní biomasa - zahrnuje suroviny s nižší hodnotou jako je například komunální pevný odpad, jejichž ceny mohou být v rozmezí 0 až 60 US\$/t (Lavoie, et al. 2011).

Cena této biomasy je podstatně nižší než cena za rostlinné oleje, kukuřici a cukrovou třtinu (obecně tedy veškeré potravinové plodiny), což může být dobrou motivací k používání lignocelulózové biomasy ve výrobě biopaliv. Na druhou stranu je tato biomasa složitější na přeměnu a její produkce je závislá na nových technologiích. Z toho vyplývá, že výroba biopaliv je spojená s komoditním trhem, tudíž cena přeměny původní suroviny na konečný produkt musí být co možná nejnižší, aby se dosáhlo ziskovosti. Proces přeměny biomasy za účelem produkce paliv druhé generace se obvykle provádí podle dvou různých přístupů, obecně označovanými jako „termo“ nebo „bio“ přístup. Zjednodušené schéma výroby biopaliv druhé generace je znázorněno na obrázku číslo 2 (Lee, Lavoie 2013).



Obrázek 2: Zjednodušené schéma "bio" a "termo" přístupu k přeměně lignocelulózové biomasy na biopaliva (Lee, Lavoie 2013).

3.3. Třetí generace biopaliv

Nejlépe přijatelnou definicí biopaliv třetí generace je, že se jedná o paliva produkovaná z biomasy řas, které mají velmi výrazný výnosový růst ve srovnání s klasickou lignocelulózovou biomasou (Brennana and Owendea; 2010).

Výroba biopaliv z řas závisí na obsahu lipidů v organismech. Druhy jako například *Chlorella* jsou na výrobu biopaliv vhodné díky vysokému obsahu lipidů (kolem 60 až 70 %; Liang, et al. 2009) a jejich vysoké produktivitě (7,4 g/l/d platí pro *Chlorella protothecoides*; Chen, et al. 2011).

Je zde však mnoho problémů spojených s biomasou z řas, některé problémy jsou geografického ražení a některé technického. Běžně řasy vyprodukují 1 až 7 g/l/d biomasy za ideálních podmínek (Chen, et al. 2011). V průmyslovém měřítku toto tedy má za následek používání velkých objemů vody, což ale může být problémem v zemích jako je Kanada, kde je teplota nižší než 0 °C po většinu roku. Dalším problémem je při extrakci lipidů z biomasy řas velký obsah vody, kdy je tedy nutné provést odvodňování a to sice pomocí centrifugace anebo filtrace před samotnou extrakcí lipidů. Lipidy získané z řas mohou být dále zpracovávány transesterifikací (popsanou v procesu výroby bionafty), anebo mohou podstoupit hydrogenolýzu za účelem produkce alkanů o petrolejovém stupni vhodném k použití v leteckých pohonných hmotách (Tran, et al. 2010).

4. Procesy zpracování biomasy

4.1. Termo-chemické zpracování

„Termo“ přístup se týká specifických procesů, při kterých je biomasa zahřívána pokud možno bez přístupu oxidačního činidla a pokud už se nějaké použije, tak v minimálním množství. Všechny procesy v této kategorii vedou k přeměně biomasy na tři frakce:

- První frakci tvoří pevná část.
- Druhou frakci tvoří kapalná část, v současnosti nazývaná jako pyrolytický olej nebo bioolej.
- Třetí frakce sestává z plynné části, známé jako syngas (též syntézní plyn či syntetický plyn), který obvykle tvoří směs oxidu uhelnatého (CO), vodíku, alkanů s krátkými řetězci a oxidu uhličitého (Lee, Lavoie 2013).

Pokud zavedeme nízké teploty (kolem 250 až 350 °C) bez přístupu kyslíku, biomasa podstoupí proces pražení a produktem hlavní přeměny bude pevná složka. Proces, při kterém jsou použity vyšší teploty (550 až 750 °C), opět bez přístupu kyslíku je známý jako pyrolýza (rozlišujeme na rychlou či pomalou v závislosti na rychlosti výměny tepla s biomasou) a jejím hlavním produktem je bioolej. Za použití ještě vyšších teplot (kolem 750 až 1200 °C) a s omezeným přístupem kyslíku dosáhneme procesu zplynování (nebo též gazifikace), jehož produkty jsou syngas s pevnými částicemi a navíc ještě bioolej jako vedlejší produkt (Lee, Lavoie 2013).

Procesy a produkty spalování biomasy jsem pro přehlednost uvedl do jednoduché tabulky 1.

Tabulka 1: Podmínky a produkty procesu spalování biomasy

Teplotní rozsah [°C]	Přístup kyslíku:	Produkt spalování
250 – 350	NE	Pevná složka
550 – 750	NE	Kapalná složka – bioolej
750 – 1200	OMEZENÝ PŘÍSTUP	Plynná složka – syngas Pevná složka

Jak je z tabulky 1 patrné, zavedená teplota spalování má velký vliv na skupenství produktu a tím tedy i jeho následné použití v dalším zpracovávání.

Tepelné procesy jsou do určité míry soběstačné z hlediska energie, protože energie potřebná k vytápění biomasy až do požadované teploty může být dodávána částečně nebo dokonce úplně pomocí oxidace uhlíku z biomasy, účinky jsou tedy obvykle velmi exotermní (Lee, Lavoie 2013).

Biouhlí, považované za pevné biopalivo, získává hodně pozornosti v granulačním podnikání a to zejména v těch částích světa, kde je lignocelulózová biomasa poměrně levná (Clarke, Preto 2011).

Nicméně na výrobu pohonných hmot, pyrolytického oleje nebo syntetického plynu je zapotřebí vhodnějšího meziprojektu. Pyrolytický olej je kapalným meziprojekt, který do určité míry vypadá podobně jako ropa, ovšem má odlišnou chemickou strukturu a vlastnosti. Z tohoto důvodu musí být pro výrobu pohonných hmot z pyrolytického oleje provedena druhá transformace, která je ovšem poměrně obtížná díky vysokému obsahu vody a korozivním vlastnostem biooleje. Dle výzkumu Zhanga a jeho kolegů byly zavedeny čtyři možné slibné procesy této transformace:

1. Hydrodeoxygenace - snížení množství kyslíku za účelem produkce směsi alkanů podobných ropě.
2. Katalytické krakování
3. Parní reformování
4. Vytvoření emulze s naftou (Zhang, et al. 2007).

Zplynováním, na rozdíl od pyrolýzy lze produkovat syntetický plyn, který je složen především z jednotlivých sloučenin uhlíku a vodíku. Nicméně, i když je výroba pohonných hmot ze syntetického plynu možná, opírá se o použití komplexních katalyzátorů k indukci tvorby vazeb uhlík – uhlík. Typickým příkladem takového procesu je Fischer – Tropschova syntéza (Jun, et al. 2004).

Jedním z nejjednodušších způsobů průmyslové výroby syntetických paliv je jejich výroba z metanolu. Metanol může být produkován z oxidu uhelnatého a vodíku přímo za účasti redukčního katalyzátoru. Metanol je sám o sobě konečný produkt, ale nemůže být použit jako přísada do pohonných hmot. Proto je nutná další transformace, která stojí za vznikem mnoha konečných produktů. Mezi takové transformace patří například proces MTG (metanol to gasoline) a výroba etanolu karbonylačními procesy (Lavoie, et al. 2012). Metanol je také zkoumán za účelem produkce nové generace paliv, mezi které patří bioDME, produkováný prostřednictvím éterifikace dvou molekul metanolu. BioDME byl označen jako přísada do nafty (Ribiero, et al. 2007) a má výraznou výhodu v podobě velmi snadné výroby za působení kyselého katalyzátoru (Yoo, et al. 2007). Nicméně má i specifické vlastnosti, které mají tendenci omezit jeho použití v pohonných hmotách, zejména z důvodu nízké viskozity způsobující nadměrné opotřebení uvnitř vstříkovačích palivových systémů ve srovnání s motorovou naftou (Ribiero, et al. 2007).

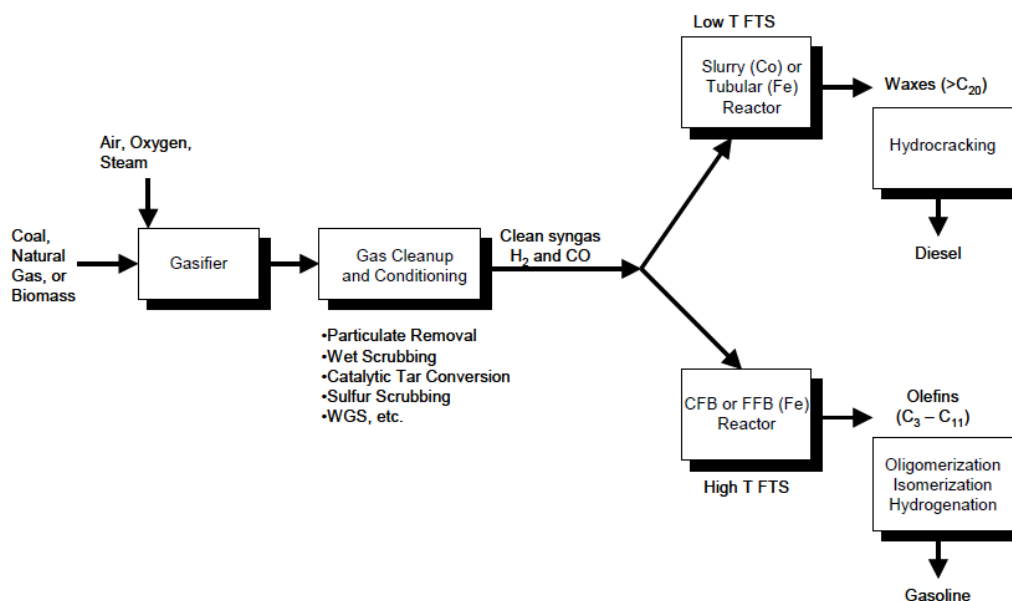
I když teoreticky veškerá biomasa na bázi uhlíku může být převedena na biopaliva za použití jakéhokoliv „termo“ procesu, existují tu stále některá technická a ekonomická omezení. Například procesy zplynování vedou k produkci syntézního plynu a nakonec k pohonným hmotám (např. etanol).

Typická množství etanolu vyrobená v USA se pohybují kolem 360 l/t, s cenou etanolu kolem 0,68 US\$/l a výrobní cenou v blízkosti 0,30 US\$/l. Z tohoto se dá vyvodit, že proces výroby je vysoce závislý na ceně vstupních surovin, protože konverze biomasy na syntézní plyn, čištění syntézního plynu a katalytická syntéza etanolu představují značné technologické problémy. Z tohoto důvodu asi nejvíce homogenní a nejdražší typy biomas nebudou pro „termo“ technologie vhodné a jako vhodnější by se jevila volba kvazi-homogenních biomas nebo nehomogenních biomas (Marie-Rose, et al. 2011).

4.1.1. Fischer-Tropschova syntéza

Syntéza uhlovodíků z CO hydrogenací za pomoci kovových katalyzátorů byla objevena v roce 1902, když Sabatier a Sanderens vyráběli CH_4 ze směsi H_2 a CO za přechodu přes Ni, Fe a Co katalyzátory. V roce 1923 Fischer a Tropsch oznámili výrobu kapalných uhlovodíků bohatých na oxidační směsi za použití alkalizovaných Fe katalyzátorů – tehdy označovanou jako Synthol proces. Počáteční objevy sklízely úspěch, čili značné úsilí směřovalo k rozvoji a výrobě katalyzátorů pro tento proces. V roce 1936 Fischer a Pilcher vyvinuli tlakové médium (10 – 15 bar) a následujícím tento vývoj, alkalizované Fe katalyzátory byly používány v procesu Fischer-Tropschovy syntézy nadále. Celkově tedy za proces Fischer-Tropschovy syntézy lze označit přeměnu směsi CO a H_2 na kapalně uhlovodíky za pomoci kovových katalyzátorů (Spath, Dayton 2003).

Proces výroby



Obrázek 3: Obecný vývojový diagram procesu Fischer-Tropschovy syntézy (Spath, Dayton 2003).

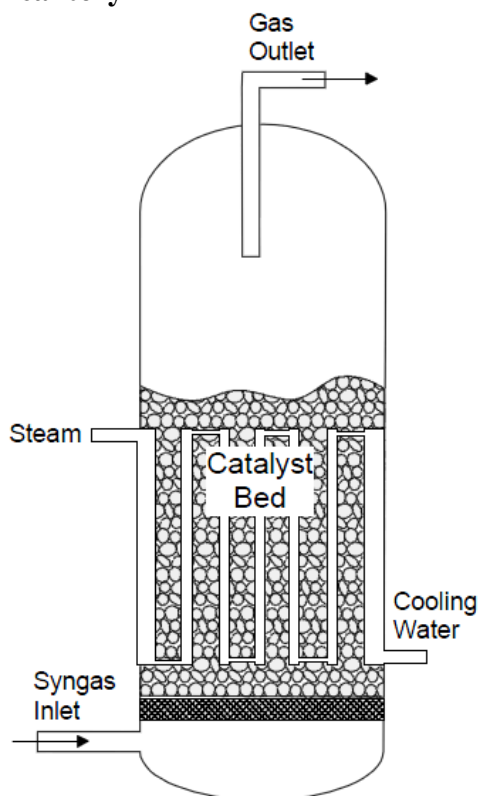
Jak je z obrázku 3 patrné, samotný proces výroby F-T produktů lze rozdělit do čtyř hlavních kroků:

1. Tvorba syntézního plynu
2. Čištění plynu
3. Fischer-Tropschova syntéza
4. Vylepšování produktu

V závislosti na typu a množství požadovaných produktů, je používána nízkoteplotní (200 až 240 °C) nebo vysokoteplotní (300 až 350 °C) syntéza spolu s katalyzátorem, kterým je železo nebo kobalt. Teploty procesu F-T syntézy jsou obvykle udržovány pod 400 °C kvůli minimalizaci produkce CH₄. Obecně platí, že katalyzátory z kobaltu jsou používány při nízkých teplotách, pokud by byly použity při vysokých teplotách, vzniklo by velké množství metanu. Nízké teploty tedy mají za následek výnos vysokomolekulárních těžkých vosků, zatímco vysoké teploty umožňují produkci benzínu a nízkomolekulárních lehkých olefinů. Pokud chceme maximalizovat zisk benzínu, je nejlepší použít železný katalyzátor, vysokých teplot a uzavřeného lůžkového fluidního reaktoru. V případě maximalizování produkce nafty je nejlepší volbou použití kobaltového katalyzátoru a suspenzního reaktoru (Spath, Dayton 2003).

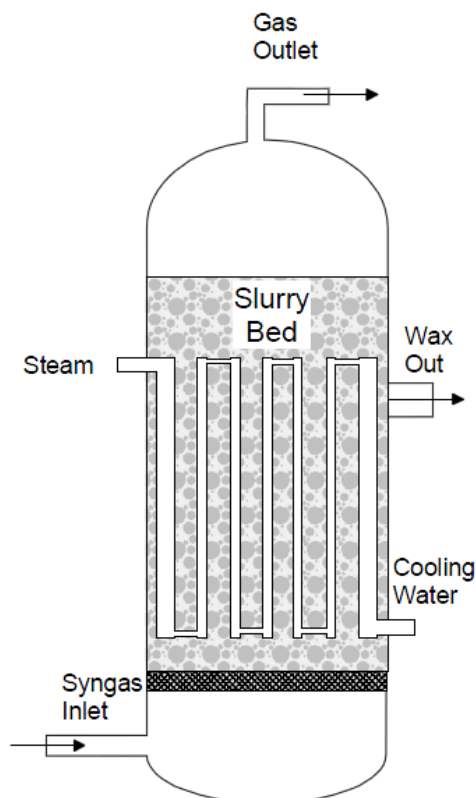
Na obrázcích 4 a 5 jsou zobrazeny oba zmíněné reaktory.

Reaktory



Obrázek 4: : Reaktor s fluidním ložem (Spath, Dayton 2003).

Na obrázku 4 je vyobrazen reaktor, který nahradil starší typy reaktorů, jakými byl například oběžný reaktor s fluidním ložem. Plyn je u tohoto reaktoru zaváděn skrze distributor a bublinové lože katalyzátoru. Teplo je odstraňováno vnitřním tepelným výměníkem ponořeným do lože katalyzátoru. Tyto nové reaktory zaberou polovinu místa co starší typ oběžného reaktoru se stejnou kapacitou a navíc ještě vyjdou přibližně na poloviční náklady. Mají také lepší tepelnou účinnost s méně závažnými teplotními gradienty a nižší pokles tlaku v reaktoru. Provozní náklady jsou výrazně nižší, poskytují větší flexibilitu procesu (pokud jde o výrobu a distribuci) a možnost pro „scale-up“ na 20 000 BPD (Lutz; 2001). Podmínky procesu v těchto reaktorech jsou však podobné dříve objeveným Synthol reaktorům (Spath, Dayton 2003).



Obrázek 5: Reaktor se suspenzním ložem (Spath, Dayton 2003).

Na obrázku 5 je zobrazen suspenzní nízkoteplotní reaktor. Jeho návrh byl používán od roku 1950 u průkopnických prací Kölbela. Tento tří-fázový reaktor se skládá z pevného katalyzátoru zavěšeného a dispergovaného v kapalině o vysokoteplotní kapacitě (často se jedná o vosk vyprodukovaný v procesu F-T syntézy). Syntetický plyn probublává kapalnou fází dosahující tak vynikajícího kontaktu s katalyzátorem, přičemž katalyzátor si zachovává své částice nadále rozptýlené. Suspenzní reaktory jsou optimalizovány na provoz při nízkých teplotách za účelem výroby velkého množství vosku a nízké produkce metanu. V porovnání s uzavřeným lůžkovým reaktorem nabízí suspenzní reaktory lepší řízení teplot, nižší zatěžování katalyzátoru a výrazně nižší ceny katalyzátorových otěrů. Vylepšené izotermické podmínky v suspenzním reaktoru umožňují dosahovat vyšších průměrných teplot uvnitř reaktoru, což umožňuje vyšší konverzi na produkty. Suspenzní reaktory navíc stojí o cca 75 % méně než mnohem složitější více trubkové uzavřené lůžkové reaktory. Tyto reaktory byly do komerční F-T výroby uvedeny teprve nedávno a to především proto, že jedním z technických problémů bylo zajistit spolehlivý způsob oddělení katalyzátorů od F-T vosků, což si žádá značný a opodstatněný vývoj (Spath, Dayton 2003).

Podle použité teploty a požadovaného produktu jsou používány čtyři reaktory, přičemž v mojí práci jsem uvedl tyto dva modernější typy odvozené od starších. Zbylé dva starší neuvedené reaktory jsou více-trubkový lůžkový reaktor (ARGE) a oběžný reaktor s fluidním ložem (Synthol).

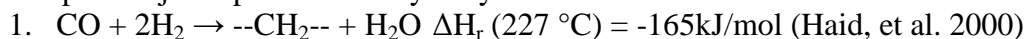
Chemické procesy

F-T syntéza byla dlouho považována za polymerizační reakci sestávající z následujících kroků:

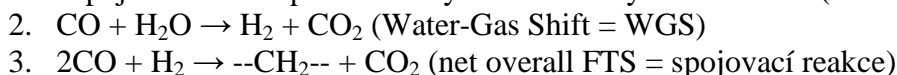
1. Adsorpce reaktantu (CO) na povrchu katalyzátoru.
2. Řetězová iniciace pomocí CO disociace následovaná hydrogenací.
3. Nárůst řetězců pomocí dalších CO molekul následovaných hydrogenací.
4. Řetězová terminace.
5. Desorpce produktu z povrchu katalyzátoru.

Chemisorbované druhy metylu jsou tvořeny disociací absorbovaných molekul CO a postupného přidávání atomů vodíku. Tyto druhy metylu lze dále hydrogenovat na metan nebo mohou působit jako iniciátory růstu řetězce. K růstu řetězce dochází sekvenčním přidáváním CH_2 skupin, zatímco zvyšující se podíl zbytkových alkylových řetězců se chemisorbcí naváže na povrch kovu, nacházejícího se na koncové metylenové skupině. Ukončení tvorby řetězce může nastat kdykoliv během procesu růstu řetězce, čímž se tedy může získat podíl α -olefinů nebo n-parafinů jakmile jednou produkt desorbuje (Spath, Dayton 2003).

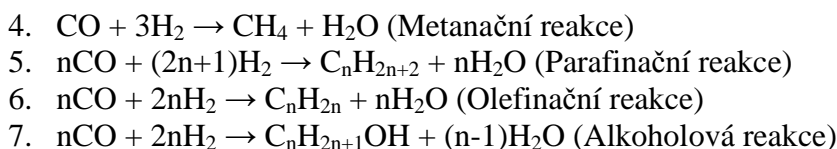
Reakce probíhající v procesu F-T syntézy:



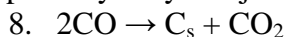
Druhou reakcí je přeměna vodní páry a CO za pomoci Fe katalyzátorů na směs plynů, která je složena z molekul CO_2 a H_2 . Pokud zkombinujeme reakci 1 s reakcí 2, získáme spojovací reakci pro Fe katalyzované F-T syntézní reakce (reakce 3).



Specifické produkty Fischer-Tropschovy syntézy jsou syntetizovány z následujících reakcí:



Další srovnatelnou reakcí, která může být důležitá v procesech Fischer-Tropschových syntéz je Boudouardova reakce:



Přemístění uhlíku na povrch katalyzátoru způsobí deaktivaci katalyzátoru.

Katalyzátory

Obecně platí, že za vhodné CO hydrogenační katalyzátory jsou považovány všechny oxidy kovů VIII skupiny. Nejdříve používané katalyzátory pro F-T syntézu byly na bázi železa (Fe) a kobaltu (Co). Dále u katalyzátorů používaných v F-T syntéze rozlišujeme tři klíčové vlastnosti a těmi jsou životnost, aktivita a nutnost volby katalyzátoru dle produktu. V pořadí s klesající aktivitou: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$ (Spath, Dayton 2003).

Ni je primárně katalyzátor používaný při metanaci a nedisponuje takovou širokou selektivitou jako jiné F-T katalyzátory.

Ru je vysoce aktivní a široce použitelný katalyzátor pro výrobu vysokomolekulárních produktů při nízkých teplotách.

Fe je též velmi aktivní a používá se v reakci WGS (2 reakce v kapitole chemických procesů F-T syntézy). Fe katalyzátory ochotně pomáhají ke tvorbě karbidů, nitridů a karbo-nitridů s kovovými vlastnostmi, které taktéž naleznou využití v procesu F-T syntézy. Oproti Ni nebo Co má Fe katalyzátor také větší tendenci produkovat uhlík, který se usazuje na povrchu a deaktivuje katalyzátor.

Co katalyzátory mají obvykle delší životnost než Fe katalyzátory, ale postrádají WGS aktivitu, která vede ke zlepšení konverze uhlíku na konečné produkty v důsledku tvorby CO₂. Co katalyzátory nacházejí tedy použití při tvorbě uhlovodíků s přímým řetězcem (bez oxygenace, jak tomu je v případě Fe katalyzátorů).

I když jsou Ru katalyzátory neaktivnější, jejich cena je cca 3×10^5 vyšší než je tomu u Fe katalyzátorů. Železo je tedy zdaleka nejlevnější katalyzátor pro F-T syntézu ze všech kovů, protože i takový Co katalyzátor je cca 230x dražší. Ovšem i tak jsou Co katalyzátory vhodným alternativním řešením k Fe katalyzátorům, jelikož prokazují vysokou aktivitu při nižším tlaku během probíhající syntézy, čímž mohou kompenzovat svou vyšší cenu menšími provozními náklady (Spath, Dayton 2003).

Účinnost procesu

Při reformování metanu je přibližně 20 % uhlíku převedeno na CO₂, zatímco pro uhlí platí, že je převedeno kolem 50 % uhlíku a to sice díky nižšímu obsahu vodíku v uhlí (Dry 2002).

Zplynováním uhlí lze vyprodukovat syntetický plyn s poměrem H₂ : CO kolem 0,67. Pro tento poměr platí, že maximální ziskatelná přeměna CO na produkty F-T syntézy bez WGS je 33 % (Raje et al. 1997).

Teoretická maximální přeměna metanu na parafiny při nízkých teplotních hodnotách (LHV) je 78 % (Spath, Dayton 2003).

V suspenzním reaktoru jsou velmi malé částice katalyzátoru suspendovány v kapalném médiu a umožní tak tedy účinný odvod tepla a i dobré řízení teploty. Díky tomu tedy má Sasolův suspenzní proces tepelnou účinnost asi 60 % a konverze uhlíku nabývá hodnot kolem 75 % (Lutz 2001).

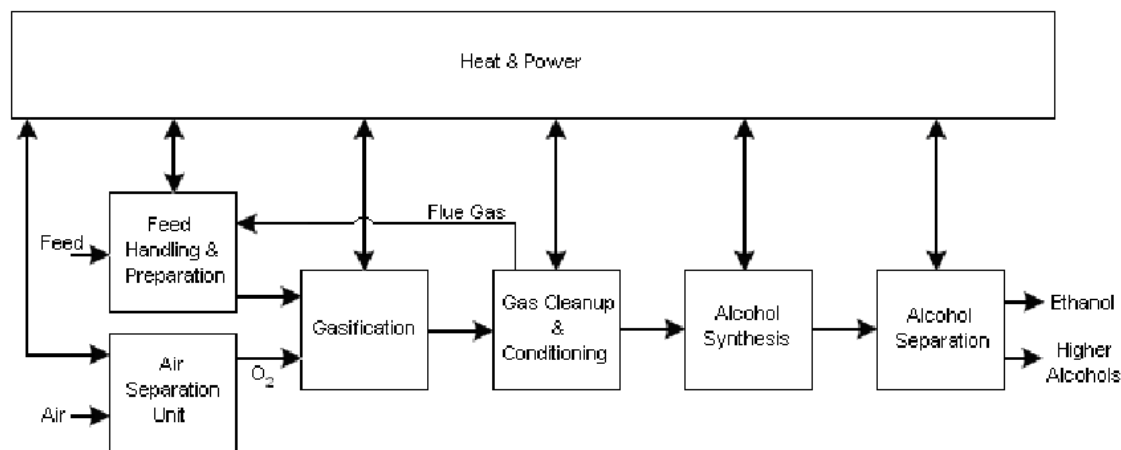
Pro F-T syntézu jsou tedy charakteristické dvě hlavní vlastnosti a to sice nevyhnutelná produkce široké škály uhlovodíkových produktů (olefinů, parafinů a oksyločených produktů) a uvolňování obrovského množství tepla z vysoce exotermních syntetických reakcí. Distribuce produktů jsou ovlivněny teplotou, složením zdrojového plynu (poměrem H₂ : CO), tlakem, typem a složením katalyzátoru. Samotné produkty F-T syntézy lze vyrábět ve čtyřech krocích a v závislosti na typech a množstvích požadovaných produktů může být syntéza prováděna za nízkých teplot (200 až 240 °C) nebo vysokých teplot (300 až 350 °C) a za přítomnosti katalyzátorů na bázi železa (Fe) nebo kobaltu (Co) (Spath, Dayton 2003).

4.1.2. Pyrolýza

Pyrolýza je komplexní děj, zahrnující jak odpařování, tak spalování viskózních a lepkavých paliv. Zdrojem vhodné biomasy k pyrolýze může být dřevěný odpad, kůra nebo jiné lesní produkty. Produktem pyrolýzy jsou oleje, skládající se z kyslíkatých organických sloučenin a vody. Proces tedy zahrnuje zahřívání a odpařování vody, které odebírá hodně energie, dále oddělení těkavých složek, mikro exploze a vytvoření porézní pevné složky nebo cenosféry z těžkých netěkavých složek. Na rozdíl od přímého spalování, pyrolýza se provádí při vysokých teplotách kolem 400 °C a zapalovací teplota je 730 °C (McFarlane 2006).

Vysokoteplotní pyrolýza byla navržena jako efektivnější metoda zplynování černého louhu, jelikož zbytky dehtů se stanou menším problémem. Dehty (netěkavé i částečně těkavé) byly identifikovány při zahřátí černého louhu k teplotám v rozmezí 700 až 1000 °C. Vysokoteplotní pyrolýzou lze získat sadu aromatických sloučenin od jednoduchých benzenových kruhů až k pyrenu. Produkty vysokoteplotní pyrolýzy jsou tedy srovnatelné s těmi, které se vyprodukují během zplynování uhlí (McFarlane 2006).

4.1.3. Výroba etanolu z lignocelulózy termochemickými procesy



Obrázek 6: Blokové schéma znázorňující výrobu etanolu termochemickými a smíšenými procesy (Dutta, Phillips 2009).

Jak je z obrázku 6 patrné, proces výroby etanolu termochemickými a smíšenými procesy se skládá z následujících hlavních částí:

- Manipulace se surovinou a její příprava
- Jednotka na separaci vzduchu
- Zplynování
- Čištění a kondicionování plynu
- Syntéza alkoholu
- Separace alkoholu
- Teplo a výkon

Manipulace se surovinou a její sušení

Biomasa, jakožto vstupní surovina o určité obdržené vlhkosti se suší na úroveň vlhkosti, která je požadována pro správné podávání do zplynovacího zařízení. Pro tento účel se používají spaliny pocházející z dehtového reformátoru (Dutta, Phillips 2009).

Jednotka na separaci vzduchu

Zplynovací zařízení vyžaduje pro svůj chod kyslík o vysokém tlaku – a právě k tomuto účelu slouží jednotka na separaci vzduchu. Zkapalněný vzduch je natlakován a ochlazen. Kyslík se oddělí jako kapalný produkt kryogenní destilace. Vyrobený N₂ se používá k tlakování násypky jako zámek v systému podávání biomasy, stejně tak ale může být použit i CO₂. Jestliže jsou k dispozici N₂ i CO₂, je vhodnější použít CO₂, pokud systém umožní plynu v zámcích nadměrně unikat do zplynovače (Dutta, Phillips 2009).

Zplynování

Teplo pro endotermické reakce probíhající v procesu zplynování je dodáváno spalováním části biomasy ve zplynovacím zařízení. Tlakové pojistné násypky slouží k dávkování biomasy do vysokotlakého zplynovacího zařízení. V zámku násypky se nachází plyn vytvořený ze separační vzduchové jednotky, a to sice tedy N₂, alternativně CO₂. Pára je vstříkována do spodní části zplynovacího zařízení, kde dojde k fluidizaci lože. Kyslík je vháněn do vyšší části lože, které se nachází v blízkosti místa vstupu surové biomasy. Samotné zplynování probíhá ve třech krocích:

1. Devolatilizace, neboli odstranění těkavých složek okamžitým tepelným rozkladem biomasy k výrobě především H₂, CO₂, lehkých uhlovodíků a vody.
2. Zplynováním uhlů z biomasy parou v přítomnosti H₂ za účelem výroby CH₄, CO, H₂ a CO₂.
3. Spalováním zbytkových uhlů z biomasy, které dodává energii potřebnou pro endotermní zplynování uhlů.

Dva cyklony na konci zplynovacího zařízení oddělují od sebe spálenou biomasu na uhly, olivín a popel ze syntézního plynu. Tyto pevné látky se pak odtlakují, ochladí a přidá se k nim voda, aby se zabránilo prášení před odesláním na likvidaci pevných odpadů. Syntézní plyn je ze zplynovacího zařízení poslán k čištění a kondicionování (Dutta, Phillips 2009).

Tabulka 2: Provozní parametry zplynovacího zařízení, složení plynu a účinnosti zplynování (Dutta, Phillips 2009).

Proměnná	Hodnota	
Teplota	1600 °F (871 °C)	
Tlak	30,2 bar	
Složení plynu u výstupu ze zplynovacího zařízení	mol [%] (vlhký)	mol [%] (vysušený)
H ₂	17,82	22,85
CO ₂	29,02	37,21
CO	14,50	18,60
H ₂ O	22,01	--
CH ₄	13,88	17,79
C ₂ H ₆	0,66	0,84
C ₆ H ₆	0,99	1,26
dehet (C ₁₀ H ₈)	0,32	0,41
NH ₃	0,20	0,26
H ₂ S	0,04	0,06
N ₂	0,03	0,03
Ar	0,53	0,68
H ₂ : CO [molární poměr]	1,23	
Účinnost zplynovacího zařízení [%]	79,7 (HHV báze)	
	78,2 (LHV báze)	

Z tabulky 2 lze vyčíst veškeré potřebné údaje o provozu a účinnosti zplynovacího zařízení, včetně složení plynu, který se v daném zařízení vyrobí.

Čištění a kondicionování plynu

Čištění a kondicionování sestává z několika operací:

- Reformování dehtů a jiných uhlovodíků na CO a H₂.
- Chlazení syntézního plynu a jeho případné hašení.
- Odstraňování kyselých plynů (CO₂ a H₂S) jejich následnou redukcí.

Reformování dehtů je prováděno v izotermických fluidních reaktorech s fluidním ložem. V tomto reaktoru dojde k deaktivaci reformačního katalyzátoru a jeho oddělení od unikajícího syntézního plynu a tím tedy i následné regeneraci katalyzátoru. K ochlazení horkého syntézního plynu dochází výměnou tepla s parním cyklem a k dalšímu jeho chlazení dochází přídatným vodním drhnutím. Stroj na drhnutí také odstraňuje nečistoty, jakými jsou například částice amoniaku spolu s případnými zbytky dehtů. Přebytek takto drhnuté vody je strojem na její drhnutí odeslán do čističky odpadních vod. Takto ochlazený syntézní plyn vstupuje do aminové jednotky k odstranění CO₂ a H₂S. H₂S je redukován na elementární síru a ta je uchovávána pro likvidaci. CO₂ může být odvětráván do atmosféry, ale lze ho i snadno zaizolovat (Dutta, Phillips 2009).

Syntéza alkoholu

Vyčištěný a kondicionovaný plyn se převádí na alkoholy v reaktoru s pevným ložem. Směs alkoholu a nezreagovaného syntézního plynu je ochlazována výměnou tepla v parním cyklu. Kapalné alkoholy jsou odděleny od nezkonvertovaného syntézního plynu a i když nezkonvertovaný syntézní plyn má potenciál být recyklován zpět do vstupu reaktoru pro syntézu alkoholu, žádná recyklace se neprovádí. Místo toho se plyn vrací do části, která se stará o čištění plynu a kondicionování jako palivo pro reformátor dehtu (Dutta, Phillips 2009).

Separace alkoholu

Proud alkoholu pocházející ze syntézy alkoholu se musí odtlakovat a tím připravit na dehydrataci a oddělení. Další hrubá separace se provádí v bleskovém separátoru, který vytvořený syntézní plyn odvede zpět do části zabývající se čištěním a kondicionováním, odkud plyn postupuje do dehtového reformátoru (již bylo zmíněno v části o syntéze alkoholu). Odtlakovaný proud alkoholu je dehydratován pomocí plynného molekulárního síta. Odtud se alkoholový proud zavede do hlavní separační kolony, která oddělí metanol a etanol od alkoholů s vyšší molekulární hmotností. Metanol se používá k vyprázdnění adsorbované vody v molekulárních sítích. Tato směs metanolu a vody se recykluje zpět do vstupu reaktoru pro syntézu alkoholu (Dutta, Phillips 2009).

Teplo a výkon

Konvenční parní cyklus produkuje teplo (jako páru) pro zplynovací zařízení, reformovací operace a elektřinu pro interní požadavky na napájení (s možnostmi exportu přebytečné elektřiny jako vedlejší produkt). Parní cyklus je integrován s procesem konverze biomasy. Před-ohříváče, parní generátory a super-ohříváče jsou integrovány v rámci konstrukčního procesu k vytvoření samotné páry. Pára prochází turbínami určenými pro pohon kompresorů, výrobě elektrické energie, nebo takovými, které mají být staženy při různých úrovních tlaku pro vstřikování při průběhu procesu. Odplyněním upravený kondenzát je poslán zpět do parního cyklu (Dutta, Phillips 2009).

Reaktor

Reaktor používaný pro smíšenou alkoholovou syntézu je reaktor s pevným lůžkem, který obsahuje jako katalyzátor MoS_2 . Protože se jedná o systém, ve kterém probíhá čistá exotermická reakce, voda je v průběhu procesu neustále měněna a přitom vytvořená pára pomáhá udržovat konstantní teplotu reaktoru (Dutta, Phillips 2009).

Chemické procesy

Reaktor na alkoholovou syntézu je srdcem celého procesu. Syntézní plyn je při vstupu do tohoto procesu již reformován, stlačen a má snížené koncentrace kyselých plynů (H_2S , CO_2), poté je ještě více natlakován (k 69 bar) a zahříván (k 300 °C, 570 °F). Syntézní plyn za těchto podmínek v reaktoru s pevným katalyzátorovým lůžkem reaguje za vzniku alkoholové směsi (Dutta, Phillips 2009).

Water-Gas Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
Methanol	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
Methane	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Ethanol	$\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Ethane	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
Propanol	$\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Propane	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
n-Butanol	$\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Butane	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
Pentanol+	$\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Pentane+	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O}$

Obrázek 7: Systém reakcí smíšené alkoholové syntézy (Dutta, Phillips 2009).

Reakce zobrazené na obrázku 7 probíhají v reaktoru jako jednoduché konverzně-specifikované a používají se k získávání řady výrobních alkoholů a uhlovodíků (Dutta, Phillips 2009).

Účinnost procesu

Tabulka 3: Výsledky účinnosti smíšené alkoholové reakce (Dutta, Phillips 2009).

Výsledek	Rozsah hodnot stanovený "State of Technology"	Cílový výsledek pocházející z procesů zde uvedených & Aspen modelu
Úplná konverze CO (per-pass) [%]	10 - 40	60
Úplná alkoholová selektivita (báze bez CO ₂) [%]	70 - 80	90
Produktivita alkoholového katalyzátoru [g/kg katal./hod]	150 - 350	600

Jednotlivé cílové hodnoty jsou méně důležité, nežli čistý výsledek celé práce. Například katalyzovaný systém může mít vysokou konverzi CO, třeba přes 40 %, ale stejně bude většina CO přeměněna na metan nebo CO₂ a následně by mohla alkoholová selektivita být velmi nízká a ekonomika celého procesu by mohla utrpět. Podobná situace může nastat v případě, že by katalyzátor o vysoké CO konverzi a selektivitě měl velmi nízkou produktivitu, tím pádem by musel být postaven větší reaktor, aby se přizpůsobil potřebnému objemu katalyzátoru (Dutta, Phillips 2009).

4.1.4. Výroba metanolu

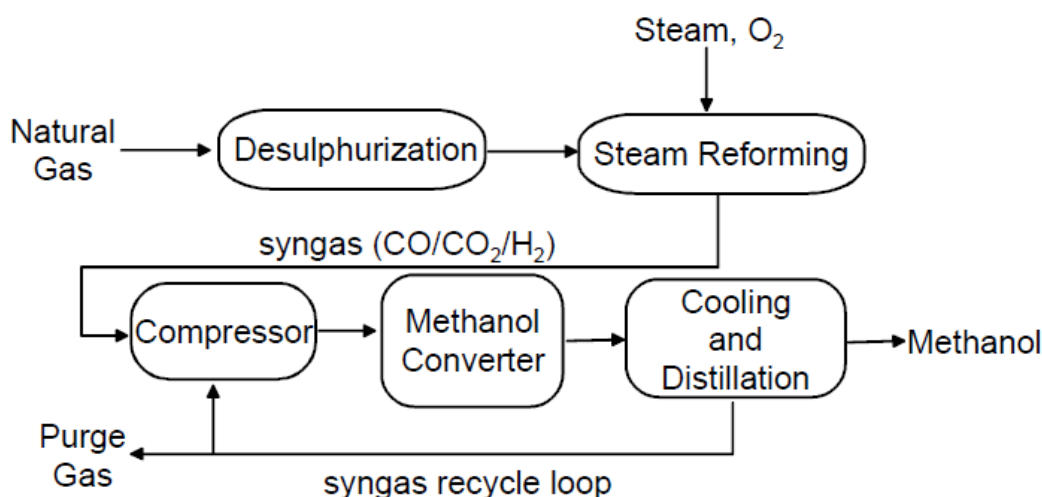
Metanolová syntéza se začala využívat na začátku 19. století a to sice izolací „dřevního“ alkoholu pomocí suché destilace (pyrolýzy) dřeva. Výzkumné a vývojové úsilí vyvinulo na počátku 20. století konverzi syntézního plynu na kapalná paliva a chemické látky, což vedlo k objevu syntézy metanolu současně s vývojem F-T syntézy. Ve skutečnosti je metanol vedlejším produktem F-T syntézy za použití kovových katalyzátorů. V současnosti je syntéza metanolu dobře vyvinutý komerční katalytický proces s vysokou aktivitou a vysokou selektivitou (> 99 %). Z ekonomických důvodů je metanol téměř výhradně vyráběn pomocí reformace zemního plynu (cca 90 % celosvětového metanolu, Davenport 2002), nicméně k výrobě může být použita řada jiných surovin (Spath, Dayton 2003).

Dlouholetý zájem o metanol je dán jeho možnostmi využití pro výrobu potenciálních paliv nebo chemikálií. Metanol může být používán přímo, nebo ve směsi s jinými ropnými produkty jako jsou čisté spalovací pohonné hmoty a nachází své uplatnění i jako důležitý meziprodukt výroby, jmenovitě například formaldehydu, di-metyl-éteru (DME), metyl-terc-butyl éteru (MTBE), kyseliny octové, olefinů, metyl-aminů a metyl-halogenidů (Spath, Dayton 2003).

Proces výroby

V současnosti je většina metanolu syntetizována ze syntézního plynu, který je vyroben parním reformováním zemního plynu, dále může být reformován za použití autotermálního reformování (ATR) nebo kombinace parního metanolového reformování (SMR) a ATR. Jakmile je zemní plyn reformovaný, výsledný syntézní plyn je přiveden do reakční nádoby, kde vznikne v přítomnosti katalyzátoru metanol a vodní pára. Tento surový metanol, který obvykle obsahuje kolem 18% vody, etanol, vyšší alkoholy, ketony a étery se přivádí do destilačního zařízení, které se skládá z jednotky starající se o odstranění těkavých látek a z druhé jednotky starající se o odstranění vody a vyšších alkoholů. Nezareagovaný syntézní plyn se recirkuluje zpět do metanolového konvertoru, což vede k 99 % účinnosti konverze (Spath, Dayton 2003).

Obecný vývojový diagram procesu metanolové syntézy je zobrazen na obrázku 8.



Obrázek 8: Zjednodušený diagram procesu metanolové syntézy (Spath, Dayton 2003).

Stejně jako tomu bylo u F-T syntézy, jedním z problémů spojeným s komerční výrobou metanolu je odstranění velkého přebytku tepla, jelikož aktivita katalyzátoru používaného v metanolové syntéze se zvyšuje až při vyšších teplotách. Vedlejšími produkty formace metanolu jsou: CH_4 , DME, metylformiát, vyšší alkoholy a aceton. Životnost katalyzátorů je snižována nepřetržitým provozem při vysokých teplotách a obvykle se teploty při provádění procesu udržují do $300\text{ }^\circ\text{C}$, aby se minimalizovalo spékání katalyzátoru (Spath, Dayton 2003).

Reaktory

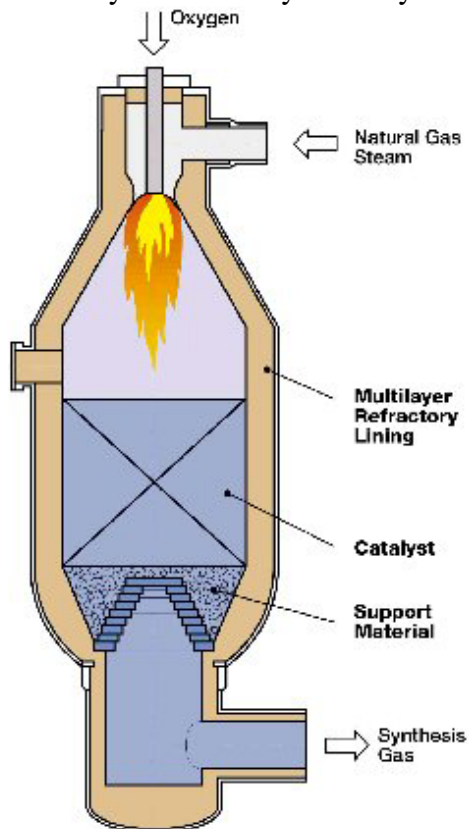
Ovládání a rozptýlení reakčního tepla spolu s překonáním rovnovážných omezení s cílem maximalizace účinnosti konverze jsou považovány za dva hlavní potřebné údaje k návrhu reaktoru na konvertor metanolu. Existují dva hlavní typy reaktorů určených ke konverzi metanolu:

- Adiabatický reaktor
- Izotermický reaktor

Adiabatické reaktory často obsahují syntézní plyn a vícero katalyzátorových lůžek oddělených od sebe zařízeními určenými k chlazení plynu, které může probíhat odvodem tepla anebo je plyn ochlazován injekčně. Axiální teplotní profily často mají pilovitý vzhled, který je nízký v bodě odvodu tepla a zvyšuje se lineárně mezi oddíly pro výměnu tepla.

Izotermické reaktory jsou navrženy tak, aby neustále odstraňovaly reakční teplo, takže v podstatě fungují jako výměníky tepla s profilem izotermické axiální teploty (Spath, Dayton 2003).

Jako příklad uvedu jeden z komerčně nejpoužívanějších reaktorů a tím je Lurgiho metanolový konvertor (ATR) (Liebner, Ulber 2000).



Obrázek 9: Lurgiho metanolový konvertor (ATR) (Liebner, Ulber 2000).

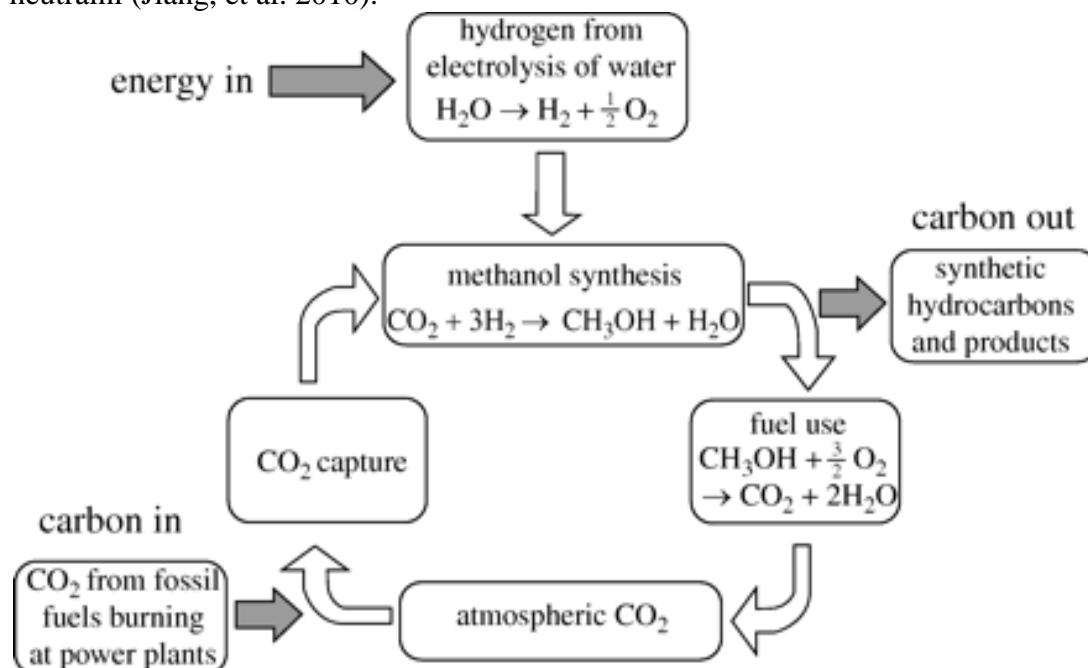
Lurgiho metanolový konvertor disponuje tvarem a trubkovitou konstrukcí podobnou reaktoru používaným ve F-T syntéze. Trubky obsahují vhodný katalyzátor (Cu/ZnO/Cr₂O₃ + promotory) a jsou obklopeny vařící vodou určenou pro odvod tepla. Tyto jednotky pracují při tlaku 50 až 100 bar a teplotách 230 až 265 °C. Změnou tlaku vařící vody se reguluje teplota reaktoru. Vedlejším produktem je pára, která se může použít k provozu kompresoru, nebo k výrobě tepla pro proces destilace (Spath, Dayton 2003).

Chemické procesy

Katalytická metanolová syntéza je běžná vysoko-teplotní a vysoko-tlaká exotermicky rovnovážně omezená reakce. Metanolová syntéza sestává z těchto reakcí:

1. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ $\Delta\text{Hr} = -90.64 \text{ kJ/mol}$
2. $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{Hr} = -49.67 \text{ kJ/mol}$
3. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta\text{Hr} = -41.47 \text{ kJ/mol}$

Stejným způsobem, jakým se produkuje biopaliva recyklací CO₂ by se dal předpokládat „trvale udržitelný“ cyklus syntetické výroby metanolu a to sice tedy extrakcí uhlíku z molekuly CO₂ z atmosféry. Celkově lze říci, že takový proces by mohl být uhlíkově neutrální. Energie k elektrolýze vody na produkci vodíku, který se používá k zachycování a uvolňování CO₂, samozřejmě též musí být uhlíkově neutrální (Jiang, et al. 2010).



Obrázek 10: Cyklus „trvale udržitelné“ výroby metanolu (Jiang, et al. 2010).

Účinnost procesu

Konverze syntézního plynu na metanol v obchodních jednotkách je omezena termodynamickými aspekty na 25 % per-pass (Wender 1996). Lurgiho více-trubkový reaktor produkuje téměř 1 kg metanolu na jeden litr katalyzátoru za jednu hodinu. Skutečná per-pass konverze metanolu je pouze 4 – 7 % objemu (Wender 1996). Průběžné odstraňování metanolu by mohlo zvýšit per-pass konverzi. Dalším způsobem jak zvýšit konverzi je „in situ“ dehydratace metanolu na DME. Obecně platí, že 100 tun metanolu se převede na téměř 44 tun uhlovodíků a 56 tun vody (Maiden 1983; Wender 1996).

4.2. Biotechnologické zpracování

Biotechnologie zpracování biomasy je poněkud srovnatelná s procesem rozvláknování, protože ve většině případů, je celulóza nejprve izolována z lignocelulózové biomasy (Lee, Lavoie 2013).

Izolace celulózy je technologickou výzvou, jelikož se při ní musí vytvořit co nejvyšší množství celulózy o co nejvyšší možné čistotě s odstraněnými inhibitory a bez spotřebování příliš mnoho energie nebo chemikálií. Po jejím očištění se obecně používají dva způsoby zcukření celulózy:

- Enzymatická hydrolýza (Sun, Cheng 2002).
- Chemická hydrolýza pomocí kyseliny (Chornet, et al. 2010).

V obou případech existují určitá omezení procesů, především z ekonomického hlediska, protože cena enzymů se předpokládá, že dosáhne 0,12 až 0,20 US\$ na litr etanolu vyrobeného v roce 2015 (Mielenz 2001). Na druhou stranu, chemické procesy spoléhají na poměrně levné chemikálie (např. kyselina sírová), ovšem jejich cena by se měla držet nízko, aby zůstaly ekonomicky výhodné. Jakmile je tedy celulóza izolována, makromolekuly (např. škrob) vyžadují hydrolýzu k fermentaci kvasinkami (Lee, Lavoie 2013).

Typická hmotnost Severoamerické lesní biomasy (např. osika) je zaujímána přibližně 45 % glukánů (Lavoie, et al. 2012), což vede k potenciální produkci 313 litrů etanolu na tunu surové biomasy. Za tržní cenu 0,68 US\$/l a výrobní cenu kolem 0,30 US\$/l by hodnota etanolu z celulózy v tomto konkrétním případě činila 212 US\$ na tunu biomasy. Máme-li na paměti, že tržní hodnota takovéto biomasy se pohybuje mezi 60 US\$ a 80 US\$ na tunu a že zcukřování celulózy je poměrně nákladný proces, je nutné zajistit maximální konverzi biomasy, kterou může být například hemicelulóza, lignin a další extrakty (Lee, Lavoie 2013).

Hemicelulózy

Hemicelulózy jsou vysoce rozvětvené polymery na bázi C₅ a C₆ cukrů a zaujímají přibližně 15 až 25 % z lignocelulózové biomasy (o suché hmotnosti). Obvykle se poměr mezi xylany a glukany v hemicelulózách pohybuje v rozmezí 50 až 75 % z celkového obsahu sacharidů (Lee, Lavoie 2013).

Mezi hemicelulózy tedy patří xylany, arabinany a mannany. Xylany (dřevná guma) se nacházejí ve dřevu listnatých stromů, mannany ve dřevu jehličnatých stromů a arabinany jsou obsaženy v pektinových látkách. Pektinové látky jsou v podobě protopektinu obsaženy v ovoci (angrešt, rybíz, jablka, maliny). Složeny jsou především z D-galaktouronové kyseliny spojené α (1-4)-glykosidovými vazbami (pektinová kyselina) (Klouda 2005).

Hlavní výhodou hemicelulóz je to, že vzhledem k jejich vysoce větvené struktuře mohou velmi snadno hydrolyzovat za použití vody a vysokých teplot, nebo ve velmi zředěné vodné směsi kyselin. Klíčovým problémem výroby etanolu z hemicelulóz je ovšem to, že C₅ cukry nelze fermentovat běžnými kmeny kvasinek a je tedy zapotřebí geneticky modifikovaných organismů (Matsushika, et al. 2009). Kromě toho, kyseliny (kyselina octová a mravenčí) mohou inhibovat proces fermentace, což vyžaduje další operace pro detoxikaci. Jiným přístupem k valorizaci C₅ cukrů by mohly být chemické způsoby (Fuente-Hernandez, et al. 2013). Mnoho výzkumníků pracuje na tomto konkrétním přístupu, ve kterém C₅ cukry (například xylózy) dehydratují na furfural, který slouží jako zprostředkovávající chemická platforma k získání drop-in paliv jakými jsou třeba metyltetrahydrofuran a etyllevulinát.

Lignin

Lignin, druhý nejhojnější přírodní polymer se k dispozici v lignocelulózové biomase (o suché hmotnosti) nachází z 25 až 35 % a je většinou složen z fenylyl-propanových jednotek (Lavoie, et al. 2011).

Mezi fenolové stavební jednotky ligninu patří p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol (Klouda 2005).

Makromolekula je velmi energická a byla používána pro kombinovanou výrobu tepla (Dickinson, et al. 1998), nebo jako palivo v papírovém průmyslu (Dayton a Frederick 1996). I když by se energie těchto molekul dala využít jako palivo nebo zdroj vodíku v procesech probíhajících v biorafineriích, aromatické monomery z ligninu mohou být použity jako bohaté zdroje chemických látek vysoké hodnoty, které mohou být využity v průmyslu plastů nebo například k výrobě lepidel. V obou případech jsou v současnosti aromáty průmyslových tříd získávány jako vedlejší produkt výroby ropy. V důsledku toho, by využití biomasy k výrobě takových monomerů (nebo zelených chemikálií) mohlo vést k zavedení nových zajímavých trhů bioadheziv a bioplastů druhé generace. Nedávné práce poukazují na to, že je možné převést 10 až 20 % hmotnosti ligninu na sloučeniny s přidanou hodnotou, jako jsou guajakol, katechol a fenol (Beauchet, et al. 2012). Oznámené práce s ligninem rovněž ukázaly, že je možné jeho části převést na pohonné hmoty, jako je palivo pro tryskové motory (Shabtai, et al. 1998).

Konverze biomasy na cukr

Biokonverze rostlinné biomasy na fermentační chemikálie závisí na základním strukturálním složení a integritě lignocelulózy. Většina lignocelulózových rostlinných materiálů vyžaduje některé předběžné biologické a/nebo chemické úpravy před samotnou přímou fermentací na etanol nebo jinou chemikálii. Obecně před mikrobiální fermentací lze uvažovat o tom, že rostlinné polymery, ať už lignocelulózové, hemicelulózové nebo škrobové musí být hydrolyzovány na jednoduché cukry pro jejich využití (Goldstein 1981).

Hydrolýza cukrů

Monosacharidové cukry mohou být získány z biomasy a použity jako konečné produkty, nebo dále zpracovávány katalyzovanými či biologickými procesy na konečné produkty s přidanou hodnotou.

Disacharidy, jako je třeba sacharóza (fruktóza + glukóza), mohou být získány z rostlin a použity jako běžný stolní cukr, nebo hydrolyzovány na směs glukózy a fruktózy.

Škroby z biomasy zase mohou být hydrolyzovány na glukózu pomocí chemických (běžně kyselinou katalyzovaných), nebo enzymatických procesů. Inulin je podobný polysacharid získaný z cukrové řepy, který může sloužit jako zdroj fruktózy.

Složitější sacharidy, jako celulóza nebo dokonce hemicelulóza též mohou být hydrolyzovány na monosacharidy. Kyselinou katalyzovaná hydrolýza je používána v některých zemích k produkci glukózy ze dřeva. Parametry zpracování (teplota, kyselost a doba působení) mohou být kontrolovány k rozdělení polysacharidů v biomase na jednotlivé složky primárních C₅ a C₆ sacharidů.

Vývoj ekonomicky výhodných enzymatických procesů k výrobě glukózy z celulózy by mohl poskytnout obrovský nárůst výroby chemikálií z biomasy. Ještě složitější hydrolýza hemicelulózy k výrobě monosacharidů poskytuje potenciálně širší možnosti, protože použití hemicelulózy nabízí ještě několik alternativních použití na rozdíl od celulózy (Elliot 2004).

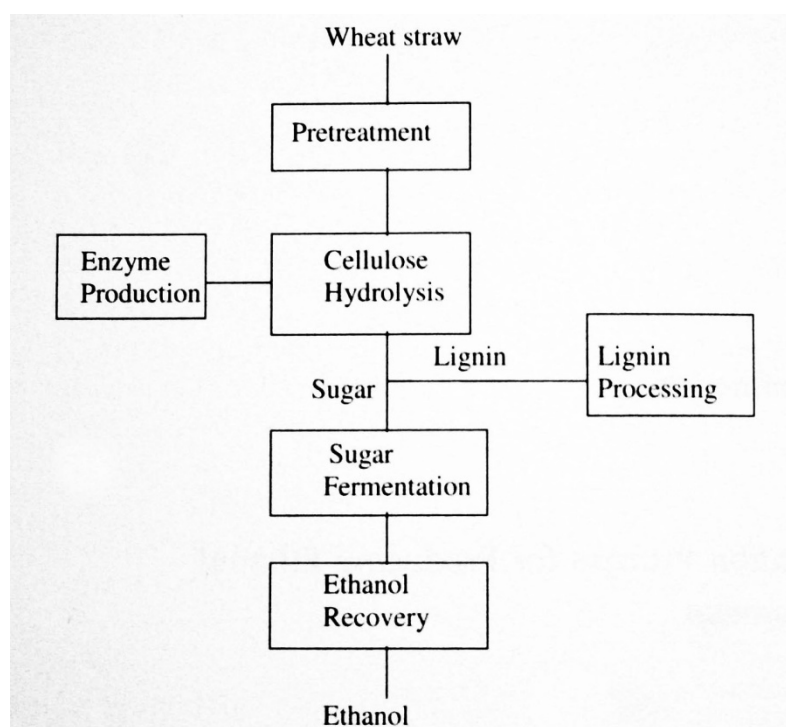
4.2.1. Biotechnologická výroba etanolu

Biomasa je bohatý a nízko-nákladový zdroj sacharidů, které často nemají konkurenci v podobě krmiv pro zvířata nebo jiná důležitá využití. Putsche a Sander (Wyman 1996) odhadli, že by USA mohly produkovat 1×10^{12} l/rok (264 miliard gal/rok) etanolu z celulózové biomasy pocházející z energetických plodin vysázených na nevyužité orné půdě, zbytků plodin (kukuřičná píce, sláma z rýže), komunálních odpadů, atd. (Spath, Dayton 2003).

Produkce palivového alkoholu z celulózové biomasy nabývá po celém světě zájmu. Celulózová biomasa může být použita k výrobě pohonných hmot (paliv), přičemž celý proces bude doprovázet malá čistá produkce skleníkových plynů. Biomasa je dostupná jako zemědělský zbytek, nebo jako vedlejší produkt mnoha procesů, případně ji lze získat ze specializovaných energetických plodin. Technologie na konverzi biomasy má mnoho významných technických a ekonomických problémů, které opoždily její komerční využívání (Kamm, et al. 2006).

Fermentační kapacita USA je 2,9 miliardy gal/rok a činná syntetická výrobní kapacita činí pouze 50 milionů gal/rok. Hlavním zdrojem sacharidů je hydrolyzát kukuřičného škrobu a to sice získávaný mokrým nebo suchým mletím kukuřičných jader. Další zemí produkující hlavně etanol je Brazílie s více než 4,0 miliardami gal/rok. Jako hlavní surovina pro získávání sacharidů se v Brazílii používá šťáva z cukrové třtiny nebo melasy (Spath, Dayton 2003).

Technologie výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je poměrně komplikovaná. V současné době je předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu 10 – 15 let. Proces konverze lignocelulózové biomasy na bioetanol je nejčastěji zahajován hydrolýzou lignocelulózové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry, která je mnohem obtížnější než hydrolýza škrobu u biomasy pro paliva I. Generace. Nejperspektivnější je kyselá hydrolýza a hydrolýza pomocí enzymů (Hromádka a kol. 2010).



Obrázek 11: Proces konverze pšeničné slámy navržený Iogen Corporation (Kamm, et al. 2006).

Schéma na obrázku 11 má zobrazit, jakým postupem Iogen Corporation vyrábí 2000 galonů etanolu z pšeničné slámy za den. Celá továrna je potom schopna za jeden den vyrobit až 170 000 galonů etanolu, což za rok činí produkci kolem 60 milionů galonů etanolu (Kamm, et al. 2006).

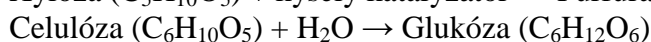
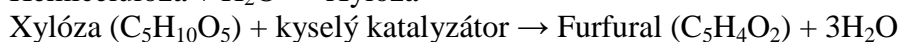
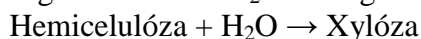
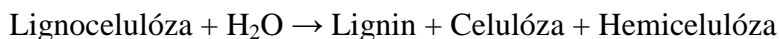
Jak je z obrázku 11 patrné, samotný proces sestává ze šesti kroků:

1. Předčištění
2. Hydrolýza celulózy
3. Výroba enzymu
4. Zpracování ligninu
5. Fermentace cukrů
6. Získání etanolu

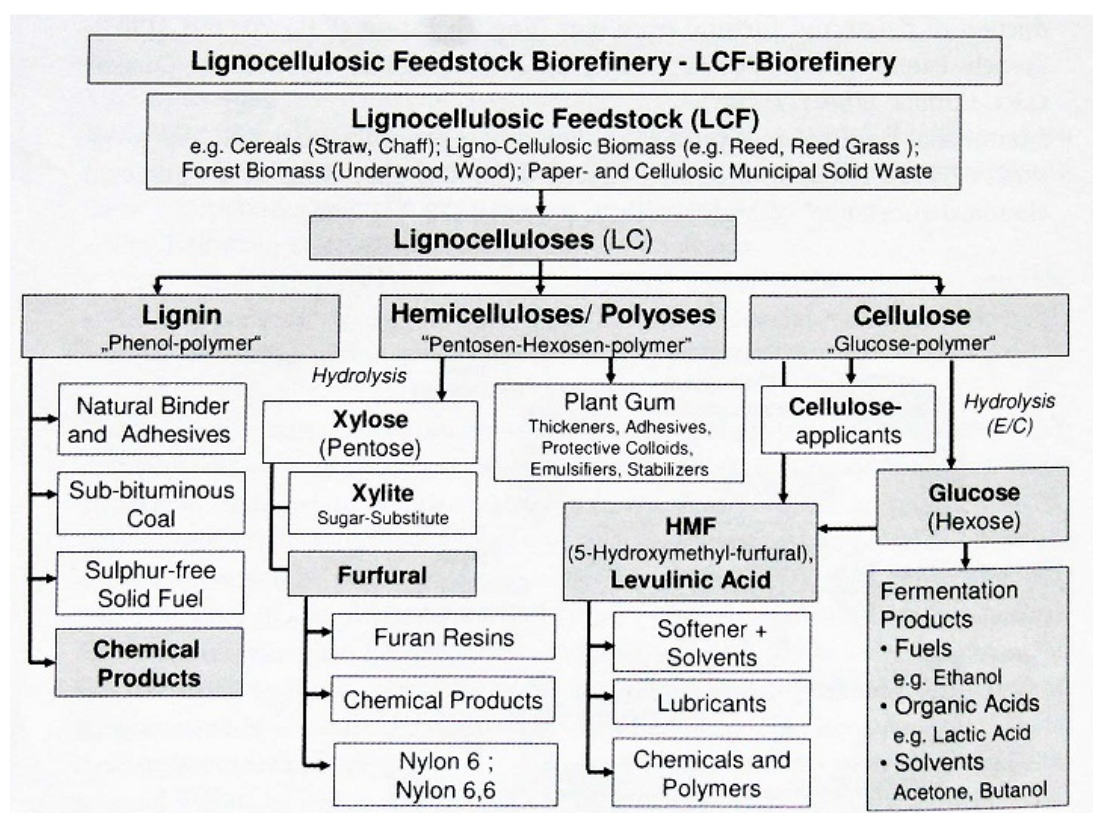
Zpracovávání celulóзовého materiálu, jako třeba pšeničné slámy, kukuřičné píče, nebo trávy začíná předčištěním, při kterém dochází k rozbití vláknité struktury za pomoci vaření v přítomnosti kyseliny. Po předčištění má materiál blátivou texturu, do které se přidají celulózové enzymy k hydrolýze celulózy na jednoduchý cukr glukózu (hydrolýza celulózy). Celulózové enzymy jsou vyráběny přímo v továrně za působení dřevokazných hub ve velkých fermentačních nádobách (výroba celulózového enzymu). Po celulózové hydrolýze jsou cukry odděleny od nehydrolyzovaných pevných částic, které zahrnují lignin a zbytkové celulózy. Tyto pevné částice jsou spáleny k získání energie pro celý proces (zpracování ligninu). Cukry jsou zfermentovány (fermentace cukrů) na etanol a to sice za použití nově vyvinutých rekombinačních kvasinek rodu *Saccharomyces* k fermentaci glukózy a složitěji fermentovatelného cukru, xylózy. V posledním kroku (získání etanolu) je etanol získáván konvenční destilací, denaturován a následně přimíchán do benzínu (Kamm, et al. 2006).

4.2.2. Koncept lignocelulózové biorafinerie

Lignocelulózová biorafinerie převádí lignocelulózu na paliva, chemikálie, polymery a mnoho dalších materiálů. V této biorafinerii veškeré termochemické procesy, jako například spalování, zplynování a pyrolýza jsou zvažovány výhradně pro využití odpadů nebo zbytkových materiálů (Kamm et al. 2006).



Obecné rovnice přeměn probíhající v lignocelulózové biorafinerii (Kamm, et al. 2006).



Obrázek 12: Produkty lignocelulózové biorafinerie (Kamm et al. 2006).

Jak je z obrázku 12 patrné, lignocelulózové materiály jsou složeny ze tří primárních chemických frakcí nebo prekurzorů:

- Hemicelulóza/polyóza, cukrový polymer složený převážně z pentóz.
- Celulóza, glukózový polymer.
- Lignin, polymer složený z fenolových jednotek (Kamm, et al. 2006).

5. Chemikálie získatelné z biomasy

K produkci chemikálií z biomasy existuje několik metod, které se používají v závislosti na získaném produktu.

- Fermentace cukrů na alkohol nebo kyselinu.
- Chemická přeměna uhlovodíků hydrolýzou, hydrogenací nebo oxidací.
- Pyrolýza biomasy za účelem získání částí (fragmentů) stavebních chemikálií.
- Zplynování parciální oxidací nebo parním reformováním na syntetický plyn jako finální produkt.

Různé kombinace těchto metod mohou být začleněny do celého konceptu biorafinerie (Elliot 2004).

Vzhledem k obrovskému množství organických chemikálií obsažených v biomase či z biomasy získaných, uvedu jen několik nejdůležitějších, jako furfural, hydroxymetylfurfural, kyselina levulová, metan, etan, kyselina octová a další. Obrázky a tabulky v této kapitole slouží k tomu, aby se dalo představit, jak komplexní a obsáhlé téma organických chemikálií z biomasy je.

Tabulka 4: Chemikálie získatelné z biomasy (Elliot 2004).

Chemikálie	Derivát chemikálie	Použití
Produkty fermentace		
Etanol		Palivo
Mléčná kyselina	Polymléčná kyselina	Plasty
Aceton/butanol/etanol		Rozpouštědla
Kyselina citronová		Složka potravin
Chemické deriváty cukrů		
Hydrolyzované cukry	Fermentační suroviny	Fermentační produkty
Furfural, hydroxymethylfurfural	Furany, adiponitrily	Rozpouštědla, pojiva
Levulonová kyselina	Metyltetrahydrofuran, kyselina δ-aminomléčná, jantarová kyselina	Rozpouštědla, plasty, herbicidy/pesticidy
Polyoly	Glykoly, glycerol	Plasty, formulace
Glukonová/glukarová kyselina		Plasty
Produkty pyrolýzy		
Chemické frakce	Fenoly, cyklické ketony	Pryskyřice, rozpouštědla
Levoglukosan, levoglukosenonan		Polymery
Aromatické uhlovodíky	Benzen, toluen, xyleny	Paliva, rozpouštědla
Produkty gazifikace		
Syntetický plyn	Metanol, amoniak	Kapalná paliva, hnojiva
Dehtové chemikálie		Paliva
Vyvinuté fermentace		
2,3-Butandiol/etanol		Rozpouštědla
Propionová kyselina		Konzervační prostředek
Glycerol, 1,3-propandiol		C3 plasty, formulace
3-Dehydroshikimová kyselina	Vanilin, katechol, adipová kyselina	Příchutě, plasty
Katalytické biozpracování		
Jantarová kyselina	Butandiol, tetrahydrofuran	Pryskyřice, rozpouštědla
Itakonová kyselina	Metyl-1,4-butandiol a tetrahydrofuran	Pryskyřice, rozpouštědla
Glutmát, lysin	Pentandiol, pentandiamid	C5 plasty
Rostlinný původ		
Oleochemikálie	Metylestery, epoxidy	Paliva, rozpouštědla, pojiva
Polyhydroxyalkanoáty		Zdravotnické prostředky

Tabulka 4 ilustruje širokou škálu z biomasy získatelných chemikálií. Tyto produkty zahrnují starší dobře známé produkty fermentace, jakož i nové produkty, jejichž výrobní metody jsou teprve vyvíjeny. Vývoj nových technologií zpracování je dalším klíčovým faktorem, který má učinit tyto produkty na trhu kompetitivními (Elliot 2004).

5.1. Metanol

Metanol je komoditní chemikálie, jedna z deseti nejvíce světově vyráběných chemikálií, může být používán přímo, nebo ve směsi s jinými ropnými produkty jako jsou čisté spalovací pohonné hmoty a jeho výrobu doprovází mnoho vedlejších produktů, jmenovitě třeba formaldehyd, DME, kyselina octová a olefiny.

V současnosti většina synteticky vyrobeného metanolu pochází z parního reformování zemního plynu. Katalytickou metanolovou syntézou syntézního plynu lze dosáhnout celkové konverze přes 99 %. Jako katalyzátory metanolové syntézy se používají ZnO, Cu nebo Cr₂O₃ a samotná syntéza probíhá při tlaku 50 až 100 barů a teplotách do 300 °C v adiabatických nebo izotermických reaktorech (Spath, Dayton 2003).

Metanol může být vyroben destruktivní destilací dřeva avšak většina metanolu je získávána z reakcí oxidu uhelnatého a vodíku. V přírodě se metanol tvoří rozbitím metylesterů anebo éterů rozkladem pektinových rostlinných materiálů (Goldstein 1981).

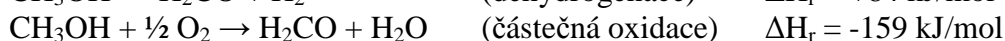
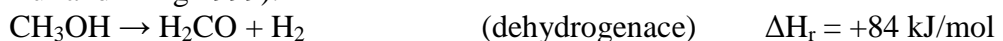
Využití

Světově největší produkce formaldehydu pochází právě z metanolu (kolem 35 % metanolu vyráběného ve světě). Další využití metanol nachází na výrobu MTBE (25 %), kyseliny octové (9 %) a jiných organických chemikálií (Davenport 2002).

5.1.1. Formaldehyd

Formaldehyd byl poprvé komerčně vyroben v roce 1890 v Německu katalytickou částečnou oxidací metanolu spolu se vzduchem za pomoci nepodporovaného Cu katalyzátoru při atmosférickém tlaku. Na počátku 20. Století byla Cu nahrazena Ag jakožto katalyzátorem, jelikož Ag katalyzátory poskytovaly vyšší výnosy. Používání kovových molybdenových katalyzátorů započalo až v roce 1940 (Satterfield 1991).

Výroba formaldehydu pomocí Ag katalyzátorů probíhá metanolovou dehydrogenací a částečnou oxidací dle následujících rovnic (Chen and Masel 1995; Ruf and Emig 1999):



Komerčně je formaldehyd produkován z metanolu třemi procesy (Reuss, et al. 2003):

1. Částečnou oxidací a dehydrogenací spolu se vzduchem za přítomnosti stříbrných krystalů, páry a nadbytku metanolu při teplotách v rozmezí 680 až 720 °C. Obecně je tento proces nazýván BASF. Metanolová konverze u tohoto procesu je 97 až 98 %.
2. Stejný jako proces 1, ovšem s výjimkou, že proces probíhá v přítomnosti krystalického stříbra nebo gázy při teplotách kolem 600 až 650 °C. Následně je produkt destilován a nezreagovaný metanol je recyklován. Primární metanolová konverze je v rámci tohoto procesu 77 až 87 %.
3. Oxidace pouze za nadbytku vzduchu a přítomnosti modifikovaného Fe/Mo/V oxidačního katalyzátoru při teplotě v rozmezí 250 až 400 °C. Tento proces je známý též jako Formox. Metanolová konverze u tohoto procesu je 98 až 99 %.

Využití

Takto vyrobený formaldehyd je používán k výrobě pryskyřic s fenolem, melaminem nebo močovinou pro výrobu různých druhů stavebních produktů. Poptávka po formaldehydu je tedy poháněna především stavebnictvím (Spath, Dayton 2003).

5.1.2. MTBE (Metyl Tetra-Butyl Éter)

Obecně platí, že více než 95 % vyprodukovaného MTBE se využije v benzínu. MTBE se také používá v petrochemickém průmyslu k výrobě isobutenu. Kromě toho může být použit v celé řadě chemických reakcí k výrobě metakroleinu, metakrylové kyseliny, nebo izoprenu. Další využití MTBE nachází jako odvozující rozpouštědlo uhlovodíkových olejů (Peters, et al. 2003).

MTBE je vyráběn reakcí isobutenu s metanolem za přítomnosti kyselého katalyzátoru podle této mírně exotermní reakce:



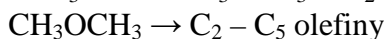
5.1.3. MTG

Proces výroby metanol-benzínu byl vyvinut Mobil Oil Corporation a spočívá v konverzi metanolu na uhlovodíky za pomoci zeolitových katalyzátorů. MTG proces je též považován za první hlavní proces výroby syntetických paliv od doby, co byla vyvinuta F-T syntéza a byl objeven úplnou náhodou v roce 1970 dvěma nezávislými skupinami vědců z Mobil, pokoušejících se přeměnit metanol na etylenoxid a dosáhnout metylace isobutanu s metanolem za pomoci ZSM-5 zeolitového katalyzátoru (Keil 1999).

Samotný MTG proces probíhá ve dvou krocích. Nejdříve je surový metanol (s obsahem 17 % vody) přehřátý na teplotu kolem 300 °C a částečně dehydrován pomocí oxidu hlinitého jakožto katalyzátoru při tlaku 27 atm, se získá vyvážená směs metanolu, DME a vody (75 % metanolu je konvertováno). Zbylá odpadní voda je pak smíchána s vyhřátým recyklovaným syntetickým plynem a zavedena do reaktoru obsahujícího katalyzátor zeolit ZSM-5 při teplotě 350 až 366 °C a tlaku 19 až 23 atm za vzniku uhlovodíků (44 %) a vody (56 %) (Hancock 1985).

Celkový proces MTG obvykle obsahuje více paralelně spojených reaktorů určených ke konverzi benzínu, protože zeolity musí být neustále regenerovány, aby došlo k úplnému spálení koksů vznikajících v průběhu reakce. Obvykle po 2 až 6 týdnech jsou reaktory vystřídané, aby jednotlivé reaktory mohly regenerovat bez zastavení procesu (Kam, et al. 1984).

MTG reakce mohou být shrnuty následně (Wender 1996):



Benzin vyrobený v MTG procesu obsahuje téměř 40 % aromatických uhlovodíků s jejich následujícím rozdělením: 43 % xyleny, 26 % toluen, 14 % trimetyl-substituované benzeny, 4 % benzen, 2 % etylbenzen, 12 % jiných aromátů (Wender 1996).

Tvarová selektivita zeolitových katalyzátorů vyústí v relativně vysoké koncentrace durenů (1, 2, 4, 5 – tetrametylbenzen) nacházejícího se v 3 až 5 % vyprodukovaného benzínu (MacDougall 1991). Z tohoto důvodu je MTG benzín obvykle destilován a těžké frakce jsou zpracovány v těžkém benzínu, což má za následek snížení koncentrace durenů pod 2 %. Takto vyrobený benzín je vysoce kvalitní a disponuje vysokým oktanovým číslem. Ovšem samotný proces MTG nemusí být nadále vhodnou metodou k výrobě benzínu, jelikož v roce 1990 Clean Air Act Amendments stanovily omezení přeměněného množství aromatických látek na benzín za účelem snížení úniku toxických látek do vzduchu (Spath, Dayton 2003). Například v Kalifornii je celkové množství aromatických látek omezeno na 25 % objemu (Owen and Coley 1995).

5.2. Bioplyn

Obecně lze tento název použít pro všechny druhy plyných směsí, které vznikly činností mikroorganismů. Tím je vyjádřeno, že všechny druhy bioplynů anaerobního původu vznikají principiálně stejným způsobem, ať probíhá metanogenní proces pod povrchem země, v zažívacím traktu živočichů, zvláště přežvýkavců, ve skládkách komunálních odpadů, v lagunách nebo v řízených anaerobních reaktorech.

V technické praxi se ustálilo použití názvu bioplyn pro plynou směs vzniklou anaerobní fermentací vlhkých organických látek v umělých technických zařízeních (reaktorech, digestorech, lagunách se zařízením na jímání bioplynu, atd.) (Kára a kol. 2007).

Vznik bioplynu

Biologický rozklad organických látek je složitý vícestupňový proces, na jehož konci působením metanogenních acetotrofních a hydrogenotrofních mikroorganismů vzniká bioplyn, který se v ideálním případě skládá ze dvou plyných složek:

- Metanu (CH_4).
- Oxidu uhličitého (CO_2).

Průběh tohoto procesu ovlivňuje řada dalších procesních a materiálových parametrů, například složení materiálu, podíl vlhkosti, teplota prostředí, číslo pH neboli kyselost materiálu, anaerobní (bezokyslíkaté) prostředí, absence inhibičních biochemických látek atd. (Kára a kol. 2007).

Anaerobní mikroorganismy produkující metan (metanogeny) jsou považovány za jedny z nejstarších živých organismů na naší planetě. Biologický rozklad organických látek v anaerobních podmínkách je proces, který se nazývá metanová fermentace, metanové kvašení, anaerobní fermentace, anaerobní digesce, biogasifikace, biometanizace, biochemická konverze organické látky. Tento proces probíhá v přírodě za určitých podmínek samovolně nebo je vyvolán záměrně pomocí biotechnických zařízení. Výsledkem metanové fermentace je vždy směs plynů a fermentovaný zbytek organické látky (Kára a kol. 2007).

Obecně dle místa či původu vzniku rozeznáváme 5 druhů plynu:

1. Zemní plyn
2. Důlní plyn
3. Kalový plyn
4. Skládkový plyn
5. Bioplyn

Bioplyn lze získat prakticky ze všech druhů biomasy (kromě fytomasy s převládajícím podílem celulózy a ligninu), přičemž nejvhodnější jsou materiály s nízkým obsahem anorganického podílu (popelovin) a s vysokým podílem biologicky rozložitelných látek (zpravidla se zpracovávají homogenizované směsi materiálů) (Kára a kol. 2007).

Produkce bioplynu z fytomasy je efektivnější než ze zvířecích exkrementů (mrva, kejda, drůbeží trus apod.) o cca 50-70 %. Spolu s výrobou bioplynu vzniká jako odpad stabilizované organické hnojivo, které se vrací do zemědělského procesu. Zvláště důležité je, že významný podíl uhlíku zůstává v tuhém zbytku a neprochází atmosférou jako při spalování. Tím snižuje množství CO_2 v plyné biosféře (Moudrý 2006).

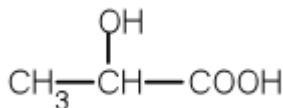
Využití

- Získávání doplňkového zdroje energie.
Nejvýhodnější variantou se jeví využít bioplyn pro své vlastní potřeby buď přímo pro ohřev teplé užitkové vody, nebo lépe pomocí kogenerační jednotky vyrobit teplou užitkovou vodu a elektrickou energii, případně chlad.
- Produkce kvalitních organických hnojiv.
Tento důvod je významný především pro zemědělské podniky. Pokud zpracovávají vlastní organický materiál a vyprodukované hnojivo využívají ve vlastním podniku a neuvádějí na trh, nemusí se řídit legislativními ustanoveními zákona 156/1998 Sb. O hnojivech ve znění pozdějších předpisů týkajícími se povinnosti registrovat hnojiva uváděná na trh. To samozřejmě neplatí pro podnikatele, který soustřeďuje odpady, anaerobní fermentací je zpracovává a hnojivo uvádí na trh.
- Zlepšení pracovního a životního prostředí.
Tento faktor bude mít stále větší motivační význam při rozhodování o výstavbě bioplynových stanic. Příčinou je stále stupňující tlak ekologické legislativy, ať už se jedná o inovace zákona o odpadech, nebo zákon o IPPC, neboli o integrované prevenci před znečištěním ovzduší a registraci znečišťovatelů. Změny obou legislativních norem jsou v kompetenci MŽP. Energetické využití biomasy (včetně výroby bioplynu z ní) má příznivý vliv na omezení koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře. Při produkci biomasy je oxid uhličitý spotřebován při fotosyntéze a následně uvolněn při energetickém využití biomasy zpět do atmosféry. Tím se uzavírá časově krátký koloběh CO₂ (Kára a kol. 2007).

5.3. Syntetický plyn k výrobě chemikálií

Syntetický plyn vyrobený z biomasy může být použit k chemické výrobě v podstatě stejným způsobem, jako syntetický plyn vyrobený parním reformováním zemního plynu či nafty. Pro řízení důležitého poměru H₂: CO mohou být použity správné optimalizace nebo katalyzátor. Syntetický plyn může být použit v katalyzovaných reakcích k výrobě metanolu, uhlovodíků nebo amoniaku. Metanol následně může být převeden dalšími katalytickými kroky na formaldehyd, kyselinu octovou, nebo benzin (Elliot 2004).

5.4. Kyselina mléčná (2-Hydroxypropanová)



Obrázek 13: Vzorec kyseliny mléčné (VŠCHT viz odkaz č. 13).

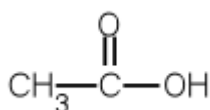
Kyselina mléčná, nejdůležitější hydrokarboxylová kyselina, se nyní vyrábí fermentací cukrů přítomných v biomase. Kromě jejího použití při syntéze biologicky rozložitelných polymerů, může být kyselina mléčná považována za surovinu pro zelenou chemii budoucnosti. Biotechnologickými a chemickými způsoby lze z kyseliny mléčné vyrobit různé potenciálně užitečné chemické látky, jako je například kyselina pyrohroznová, kyselina akrylová, 1,2-propandiol, nebo laktátový ester (Ping, et al. 2011).

Hlavní, samotný proces fermentace probíhá za použití bakterií rodu *Lactobacillus*, jako například *Lactobacillus delbrueckii*, *L. amylophilus*, *L. bulgaricus* a *L. leichmanii*, při pH v rozmezí 5,4 až 6,4, teplotě v rozmezí 38 až 42 °C a nízké koncentraci kyslíku. Obecně se k výrobě kyseliny polymléčné používá čistá forma L-kyseliny mléčné (Mehta, et al. 2005).

5.4.1. Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná je homopolymer z biomasy získané kyseliny mléčné, obvykle vyráběná ring-opening polymerací z její laktidové formy (Elliot 2004). Hlavní využití kyseliny polymléčné je v současnosti jako obalový materiál (téměř 70 %). Do roku 2020 se očekává, že bude narůstat její používání v oblastech výroby vláken a tkanin (Jamshidian 2010).

5.5. Kyselina octová (etanová)



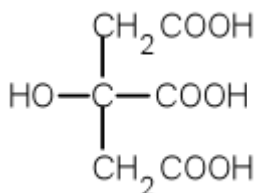
Obrázek 14: Vzorec kyseliny octové (VŠCHT viz odkaz č. 13).

Kyselina octová, v současnosti dostupná k chemickým použitím je petrochemicky derivovaná. Fermentace kyseliny octové je známá již od starověku jako výroba octa a jedná se o parciální oxidaci etanolu bakteriemi z rodu *Acetobacter*. V poslední době se rozvíjí homofermentativní konverze glukózy na kyselinu octovou pomocí „acetogenních“ bakterií rodu *Clostridium* (Elliot 2004).

Kyselina octová, jinak známá jako kyselina etanová, je čistá bezbarvá kapalina s pronikavým octovým zápachem. Velká množství kyseliny octové jsou použity k výrobě produktů jako třeba inkoustu pro textilní tisk, nátěrů, fotografických chemikálií, pesticidů, léčiv, potravinářských konzervantů, pryže a plastů (Bull 2010).

Kyselina octová také může být syntetizována z metanolu metanolovu karbonylací ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$) a lze z ní vyrobit vinylacetát, anhydridacetát a kyselinu tereftalovou. Z vinylacetátu jsou vyráběny různé latexové pryskyřičné emulze pro nátěrové hmoty a lepidla. Anhydridacetát je používán při výrobě acetátcelulózových vláken a celulózových plastů. Přibližně jedna polovina světové produkce kyseliny octové pochází z metanolové karbonylace a jedna třetina z oxidace acetaldehydu (Wagner 2002).

5.6. Kyselina citronová

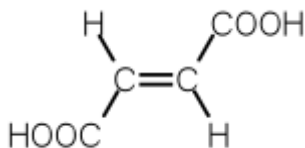


Obrázek 15: Vzorec kyseliny citronové (VŠCHT viz odkaz č. 13).

Výroba kyseliny citronové je v současnosti spojena s fermentací cukr obsahujících materiálů pomocí mikroorganismů *Aspergillus niger* (Goldstein 1981).

Přibližně jedna třetina produkce kyseliny citronové ve spojených státech je využita ve výrobě nápojů. Chemické použití kyseliny citronové bude záviset na vývoji příslušných procesů k produkci jejích derivátů (Elliot 2004).

5.7. Kyselina fumarová (trans-but-2-endiová)

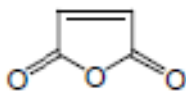


Obrázek 16: Vzorec kyseliny fumarové (VŠCHT viz odkaz č. 13).

Kyselina fumarová je produkovaná především fermentací glukózy nebo melasy plísněmi rodu *Rhizopus*. I přesto, že kyselina fumarová může být produkována s velkou výtěžností fermentací, komerčně je vyráběna jako vedlejší produkt výroby ftalových a maleinových anhydridů nebo izomerací kyseliny maleinové za tepla a přítomnosti katalyzátoru. Z kyseliny fumarové lze vyrobit například kyselinu maleinovou, kumarovou a anhydrid kyseliny maleinové (Goldstein 1981).

V důsledku zákazu používání antibiotických stimulatorů růstu v Evropské unii a požadavku předních odběratelů drůbeže v USA, aby výrobci dodávali brojlery vykrmené bez užití antibiotik, se testovala a testuje řada alternativ. Jednou z možností je kyselina fumarová, která v pokusech prováděných v Německu od konce 70. let účinně stimulovala růst a zlepšovala konverzi krmiva. Způsob působení kyseliny fumarové není zatím zcela znám, ale někteří autoři dokazují změnu v hodnotě pH střeva, aktivaci proteázy a modifikaci střevní mikroflóry. Až dosud získané výsledky dokazují, že kyselina fumarová může být hodnotným krmným aditivem, kterým lze předcházet snižování užitkovosti, spojenému s vyloučením antibiotických stimulatorů růstu. V současnosti se z hlediska úpravy pH a jako konzervační nebo aromatické činidlo v krmivech považuje jako bezpečná hladina až 0,5 % kyseliny fumarové (Schneidrová 2007).

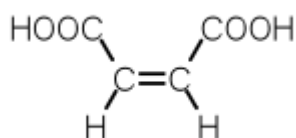
5.7.1. Anhydrid kyseliny maleinové



Obrázek 17: Vzorec anhydridu kyseliny maleinové (Felthouse 2001).

Anhydrid kyseliny maleinové sám o sobě pro spotřebitele nemá žádný význam, ovšem v derivatizované formě je velmi univerzální co se spotřebitelských použití týče. Anhydrid kyseliny maleinové se používá v mnoha aplikacích, ve kterých je kopolymer vinyl získáván kopolymerizací anhydridu kyseliny maleinové s jinými molekulami majícími vinylovou funkčnost. Typickým kopolymerem (použití) jsou styren-maleinové kopolymery (konstrukční termoplasty, chemická leštidla na podlahu, lepidla, kosmetika, toaletní potřeby a čisticí prostředky) (Felthouse 2001).

5.7.2. Kyselina maleinová (cis-but-2-endiová)

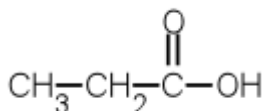


Obrázek 18: Vzorec kyseliny maleinové (VŠCHT viz odkaz č. 13).

Kyselina maleinová (C₄H₄O₄) se vyrábí hydratací anhydridu kyseliny maleinové. Nebezpečí jejího použití jsou taktéž srovnatelná s anhydridem kyseliny maleinové a to sice těžké podráždění očí, kůže a při vystavení teplu nebo ohni může vzplanout (Felthouse 2001).

Nejdůležitější aplikace kyseliny maleinové jsou jako detergentů v prostředích na čištění povrchů. Ostatní oblasti využití zahrnují textilní průmysl (klížidla), fotografické chemikálie (pro rychlá zpracování fotografií), farmaceutický průmysl (výroba maleátových solí sypkých drog – například antihistaminika), podpůrná barviva a tavná lepidla. Kromě toho se kyselina maleinová také používá k výrobě nenasycených mastných pryskyřic, pesticidů, kyseliny vinné, jantarové a D/L-jablečné (DSM 2011).

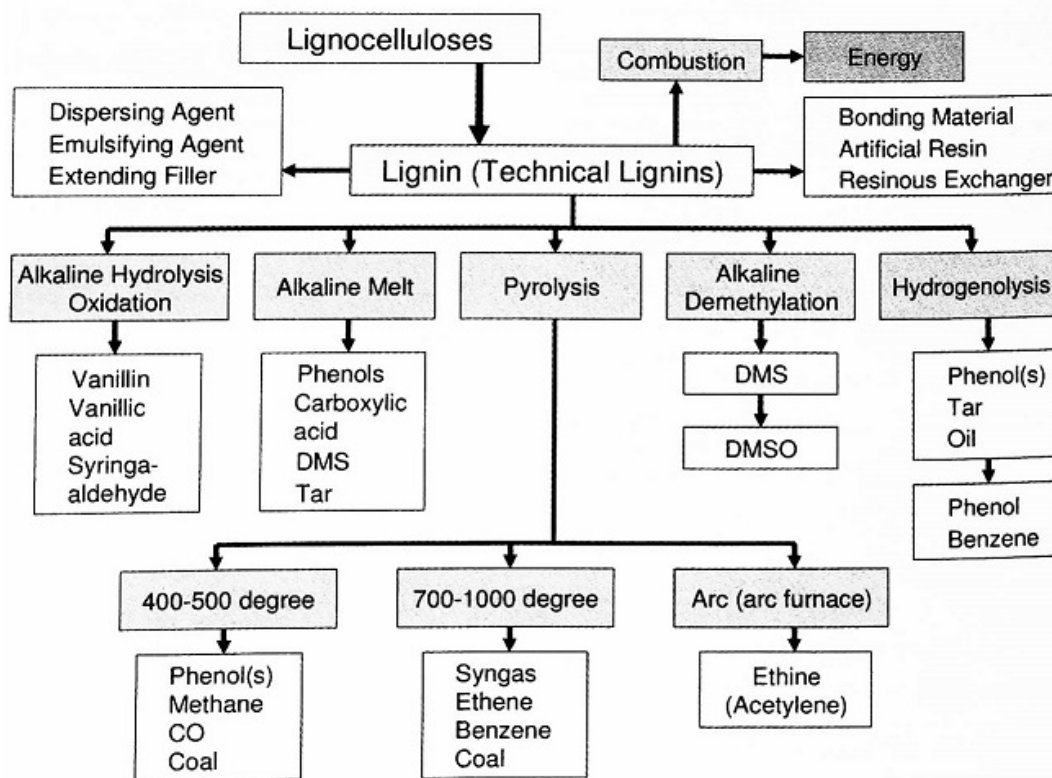
5.8. Kyselina propionová (propanová)



Obrázek 19: Vzorec kyseliny propionové (VŠCHT viz odkaz č. 13).

Veškerá chemická výroba kyseliny propionové, nejlépe známé jako konzervačního prostředku, pochází v současnosti z ropy jako koprodukt nebo vedlejší produkt několika procesů. Avšak propionová kyselina může být snadno zfermentována bakteriemi rodu *Propionibacterium*. Výroba esterů pro použití jako rozpouštědel šetrných k životnímu prostředí zaujímá malý, ale narůstající trh (Elliot 2004).

5.9. Klíčové chemikálie na bázi ligninu



Obrázek 20: Schéma produktů na bázi ligninu (Kamm et al. 2006).

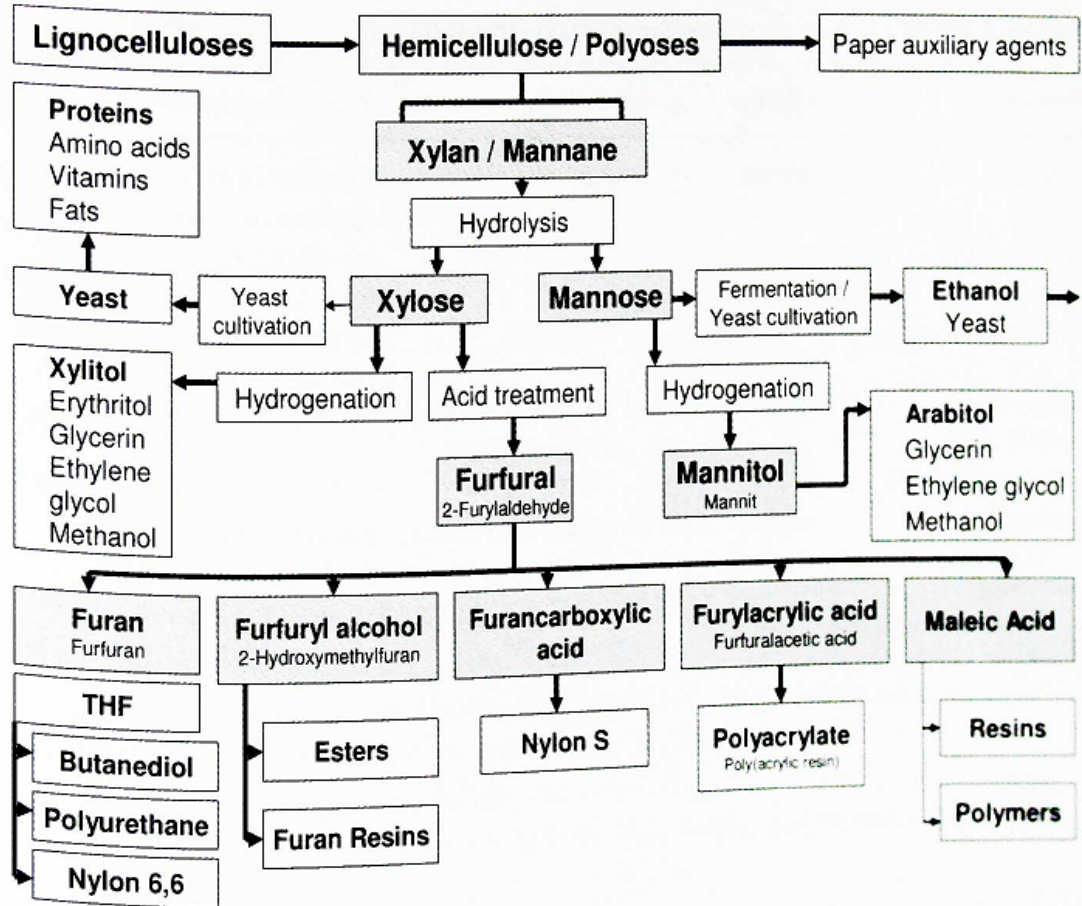
Jak je z obrázku 20 patrné například výroba vanilinu alkalickou hydrolyzou/oxidací je již technicky stanovena. Z ligninu je také možné získat dobře definované produkty jako fenoly a kresoly pomocí katalytické hydrogenace/hydrokrakování. Pyrolytické reakce a zplynování jsou pro zpracování ligninu analogické se zpracováním uhlí. Navíc, lignin má důležitý potenciál jako koreaktant pro syntézu polymerů a pryskyřic (fenolové sloučeniny, furany, epoxidy, uretany a další) (Kamm, et al. 2006).

Procesy podstatného využití ligninu mohou být rozděleny do 4 skupin:

1. Využití v polymerních formách: například jako lepidla dřevěných materiálů, přísada do cementu pro zlepšení nízkoteplotní odolnosti a výdrže.
2. Využití jako složky polymeru: koreaktant pro polymery a pryskyřice.
3. Frakcionace na nízkomolekulární částice a monomery: například výroba vanilinu z lignosulfonátů měkkého dřeva, výroba dimetylsulfoxidu (důležité rozpouštědlo).
4. Kompletní degradace na plyn, olej a uhlí pyrolýzou (Kamm, et al. 2006).

5.10. Klíčové chemikálie na bázi hemicelulózy

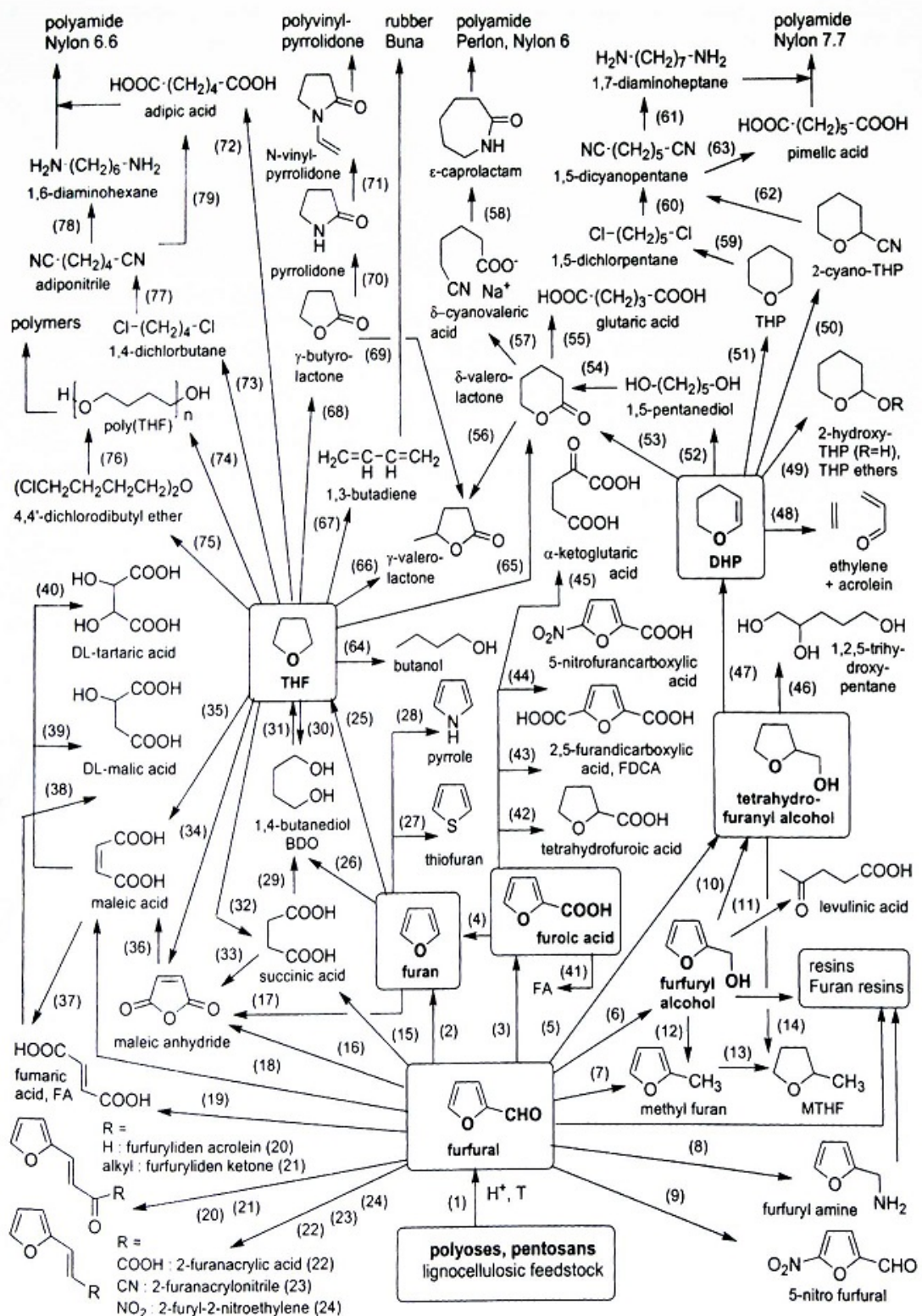
Stavební bloky hemicelulózy (polyolů) jsou glukóza, xylóza, manóza, galaktóza, arabinóza a rhamnóza. Polymerické polyoly se skládají ze specifických kombinací těchto bloků. Například tvrdé dřevo a sláma se skládají z xylanů (pentózy, degradace na pentózy), měkké dřevo obsahuje převážně glukomanany (hexózy, degradace na hexózy) (Kamm, et al. 2006).



Obrázek 21: Schéma produktů na bázi hemicelulózy (Kamm et al. 2006).

Jak je z obrázku 21 patrné, k využití bohatých chemikálií a biotechnologického potenciálu hemicelulóz je přednostně provedena hydrolýza hemicelulózy na xylózu (pentózu) a manózu (hexózu). Výsledná oddělená a očištěná xylóza/manóza může být dále použita v dalších reakcích, jako například oxidaci, redukcí, nebo esterifikaci (Kamm, et al. 2006).

5.10.1. Furfural (2-Furylaldehyd)



Obrázek 22: Schéma produktů na bázi furfuralu (Kamm, et al. 2006).

Na obrázku 22 můžeme vidět vzorec furfuralu a produkty z něj získané, přičemž za nejdůležitější produkt výroby furfuralu se považuje furfurylalkohol (C₅H₆O₂), který se používá například k výrobě kyseliny levulové, furanu, furanových pryskyřic či výrobě umělých vláken, rozpouštědel a změkčovadel (Alibaba.com viz odkaz č. 1).

Furfural je nejstarší a nejdůležitější látka průmyslově produkovaná z hemicelulózy. V roce 1998 bylo celosvětově vyrobeno přibližně 142 000 tun furfuralu a to především v Číně, Dominikánské republice, Jižní Africe a USA. Průmyslově použitelné materiály k výrobě furfuralu jsou: kukuřičné klasy (23,4 %), ovesné slupky (22,3 %), otruby z bavlníků (18,6 %), třtinové odpady (17,4 %) a rýžové slupky (11,4 %), přičemž procenta v závorce poukazují na výtěžnost furfuralu z dané suroviny. Furfural je kapalina s bodem varu 161,7 °C, která je téměř neomezeně mísitelná s veškerými rozpouštědly, kromě nasycených alifatických sloučenin. Čerstvě zdestilovaný furfural je bezbarvá, teplotně stabilní kapalina s vysokou odolností v anaerobních podmínkách (Kamm, et al. 2006).

Hlavní využití furfuralu nachází:

- Jako počáteční materiál k výrobě derivátů jako třeba furfurylalkoholu, furanu, metylfuranu, tetrahydrofuranu a kyseliny fuorové (viz obrázek 21). Přibližně 60 % veškerého vyrobeného furfuralu je použito k výrobě furfurylalkoholu.
- Jako extrakční činidlo při rafinaci mazacích olejů, motorové nafty a zeleninových olejů.
- Jako fungicid.
- Jako nematocid (Kamm, et al. 2006).

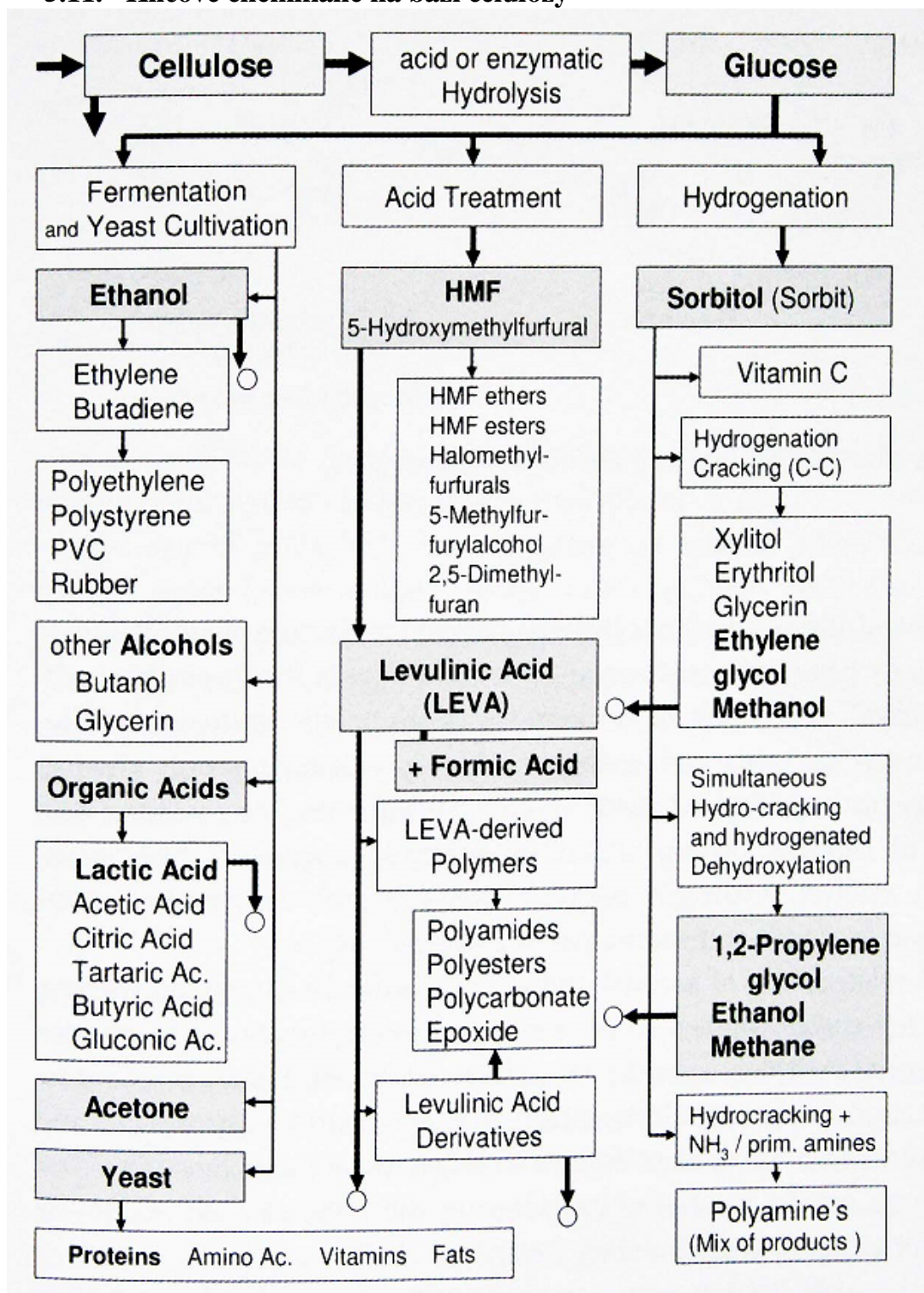
Výroba furfuralu z dřevního hydrolyzátu

V tomto procesu je furfural považován za vedlejší produkt rozpouštění buničiny dřeva. Během předhydrolyzační fáze je pentózan obsažený ve dřevě hydrolyzován na pentózy, které jsou poté převedeny na furfural, který je později získán destilací. Furfural získaný z kondenzátu se pohybuje v rozmezí 1,3 až 4,1 %, z hydrolyzátu kolem 0,35 %, což je srovnatelné s jinými materiály obsahujícími furfural. Tento proces navrhuje nový přístup k výrobě furfuralu a mohl by být užitečný pro další vývoj (Bawagan 1987).

5.10.2. Xylitol

Xylitol je získáván katalytickou vysokotlakou hydrogenací xylózy a poprvé byl syntetizován v roce 1891 Fisherem a Strobelem redukcí xylózy za použití amalgámu sodného. Xylitol, stejně jako sorbitol je sladký a používá se v potravinářství jako sladidlo, nebo v kosmetice či toaletních potřebách jako vlhkost zadržující prostředek (například v zubních pastách). Použití xylitolu jako surového chemického materiálu je analogické s použitím sorbitolu. V roce 1960 byl v rozvíjející se USSR (Ukrajinská sovětská socialistická republika) z velkého množství xylitolu použitého jako počátečního materiálu vyroben vitamin C. V současnosti se preferuje k výrobě vitaminu C používat sorbitol. Xylitol dále může být použit jako počáteční materiál k výrobě alkidových pryskyřic, povrchově aktivních látek a změkčovadel (Kamm, et al. 2006).

5.11. Klíčové chemikálie na bázi celulózy



Obrázek 23: Produkty chemického průmyslu na bázi celulózy (Kamm, et al. 2006).

Na obrázku 23 můžeme vidět produkty zpracování glukózy (základní stavební jednotka celulózy) a jak je z obrázku patrné, zpracování glukózy je prováděno třemi způsoby a to sice fermentací, působením kyselin a hydrogenací, kdy každým procesem zpracování lze získat jiný velmi důležitý produkt (například etanol, HMF, sorbitol, kyselinu levulovou, atd.).

5.11.1. Glukóza

Glukóza je hexóza (D-glukóza, D-Glc, dextróza, hroznový cukr, atd.) a jedná se o nejdůležitější celulózní derivát z lignocelulózy. Glukóza hraje nezastupitelnou roli jako „klíčová chemikálie“ v rámci celého konceptu bioproduktů.

Glukóza se vyskytuje jako čistý krystalický materiál, přičemž pro lékařské aplikace se používá 5 až 50% vodný roztok. Nejvíce glukózy se v současnosti vyrábí hydrolýzou škrobu. Největší množství je využito v podobě glukózového sirupu k výrobě cukroví. V chemickém průmyslu jsou velká množství glukózy použita k chemickým syntézám například sorbitolu, kyseliny glukonové, glutamové a glutamátů nebo metylglykosidů, v technických aplikacích například k fermentaci za vzniku etanolu, kyseliny octové a mléčné (Kamm, et al. 2006).

5.11.2. Sorbitol

D-sorbitol (D-glucitol, glucit, $C_6H_{14}O_6$) je krystalický cukr s přibližně 50 % sladivostí sacharózy. Jedná se o hexaalkohol (cukerný alkohol, polyalkohol, polyol), který vnitromolekulárně může uvolnit dvě molekuly vody a tím vytvářet cyklické étery (například sorbitan a sorbit). Výroba sorbitolu z glukózy již byla zindustrializována a technika pevně stanovena. V současné době se sorbitol získává katalytickou hydrogenací, zejména vysokotlakou hydrogenací (Ni katalyzátor, tlak vodíku 100 – 150 atm, teplota 100 – 150 °C) glukózy nebo škrobu a sacharózy. Sorbitol je široce používán jako přísada do papíru, vláken, tabáku, kosmetiky, kůží a léčiv, protože je vhodně hygroskopický a díky tomu tedy pevně udržuje vlhkost obsahu i přes změny vlhkosti vzduchu. V krystalické formě může být použit jako sladidlo či dietní cukr. D-sorbitol je komerčně používán k výrobě vitamínu C (L-kyseliny askorbové) a během války byl používán k výrobě výbušnin. V současnosti však nachází sorbitol největší využití jako surovina pro výrobu alkydových pryskyřic a povrchově aktivních látek (Kamm, et al. 2006).

5.11.3. Fruktóza

D-fruktóza (levulóza, ovocný cukr) je nejsladší ze všech cukrů. V porovnání se sacharózou je fruktóza přibližně o 73 % sladivější. Molekulární váha a elementární složení fruktózy je stejné jako glukózy. Jediný rozdíl je ten, že glukóza je aldehydového typu, kdežto fruktóza je keto typu (ketohehexóza). Nejdůležitější přírodní zdroje fruktózy jsou sacharóza a inulin. Glukóza se na fruktózu převádí izomerací pomocí enzymů či chemických metod. D-fruktóza se používá jako náhrada cukru v léčivech a dietním průmyslu zabývajícím se zejména případy cukrovky. Pro biochemický průmysl má fruktóza význam vynikajícího počátečního materiálu k výrobě 5-hydroxymetylfurfuralu (HMF) a levulové kyseliny. Využití přírodní fruktózy jako suroviny, například inulinu (polyfruktózany) ze speciálních kultur jako artyčoků a topinamburů nebo sacharózy z cukrové třtiny a cukrovky, případně syntetické D-fruktózy k výrobě kyseliny levulové a HMF bude vystaveno značnému ekonomickému tlaku (Kamm, et al. 2006).

5.11.4. Glukosidy

Glukosidy jsou glykosidy glukózy. „Glykosidy“ jsou kolektivním názvem pro velkou skupinu rostlinných látek či synteticky získaných sloučenin, které považujeme ve vodě nebo zředěné kyselině mohou být rozděleny na jeden nebo více sacharidů (mono- nebo oligosacharidů).

Významným zástupcem glykosidů je metylglukosid, používaný k výrobě alkydových pryskyřic. Alkydové pryskyřice získané esterifikací lněného a sójového oleje mají vynikající vlastnosti. Vysušený olej získaný z mastné kyseliny a metylglukosidových forem má nepromokavé a přilnavé vlastnosti a používá se jako surovina k výrobě barev (Kamm, et al. 2006).

5.11.5. Etanol

Komerční výroba v současné době probíhá přímou fermentací sacharidů nebo hydratací etylenu. Přímá fermentace tvoří více než 95 % světového objemu (Davenport et al. 2002). Poptávka po etanolu je tažena především díky jeho možnostem použití jako příměsí do benzínu, jinak spotřeba nepalivového etanolu v USA činila v roce 2001 pouze 269 milionů gal/rok (Davenport et al. 2002). Etanol má vysoké oktanové číslo (v mnoha případech), ale jeho použití je díky požadavkům na obsah oxidačních složek dle legislativy menší než by být mohlo (Spath, Dayton 2003).

Schopnost produkovat etanol z glukózy je široce rozšířená mezi různými mikroorganismy. Nicméně výtěžnost se napříč mikroorganismy značně liší. Například získá téměř 2 mol etanolu na 1 mol glukózy je specifický pro kvasinky. Mnohé bakterie však dosahují značně nižších množství vyprodukovaného etanolu. Příklady dvou typů metabolických cest výroby etanolu:

1. Glykolýza:

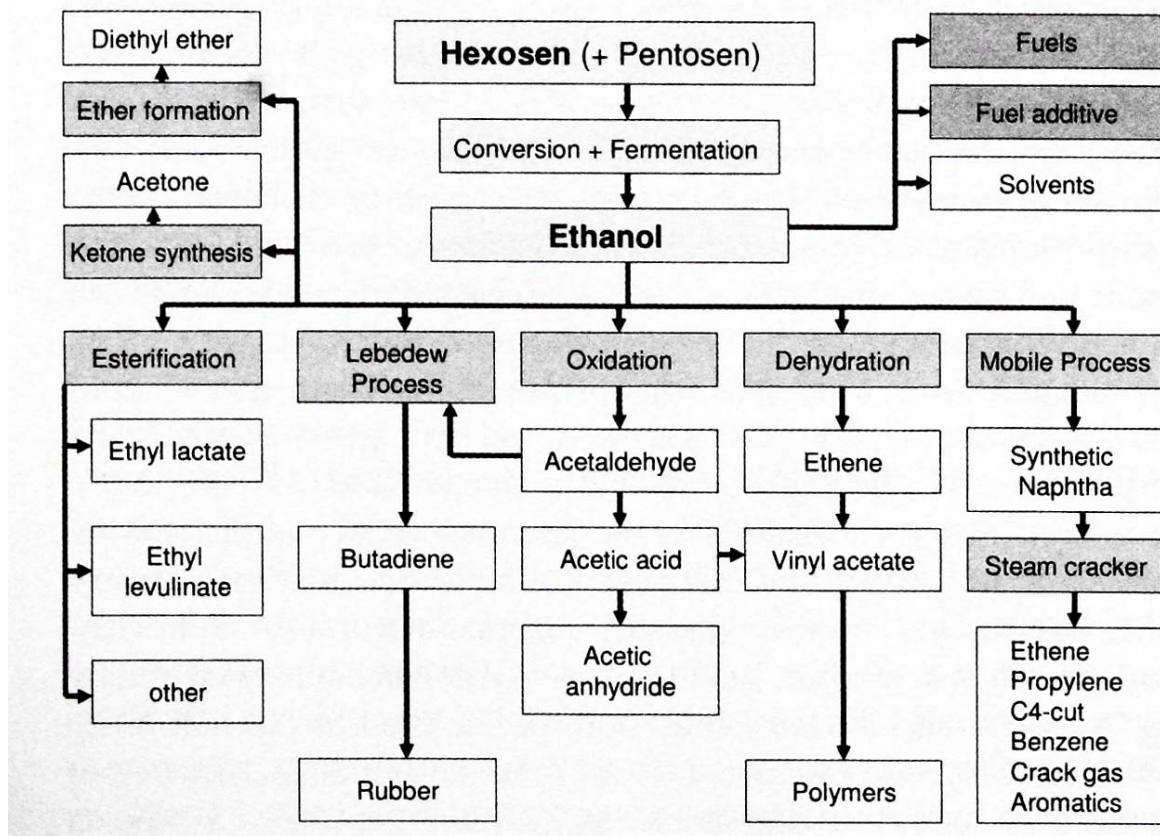
$\text{Glukóza} + 2\text{NAD} + 2\text{ADP} + 2\text{P}_i \rightarrow 2\text{Kyselina pyrohroznová} + 2\text{NADH}^+ + 2\text{ATP}$
 $\text{Pyruvát} \rightarrow \text{Acetaldehyd} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Etanol}$ (Goldstein 1981).

2. Heterolaktózová fermentace:

$\text{Glukóza} \rightarrow \text{Etanol} + \text{Kyselina mléčná} + \text{CO}_2$ (Goldstein 1981).

V současnosti je etanol jediné obnovitelné palivo vyráběné v komerčních množstvích. Výroba na území USA dosahovala v roce 2002 asi 2,13 miliardy gal/rok, oproti předchozímu roku, kdy bylo vyrobeno 1,7 miliardy gal/rok se tedy jednalo o slušné navýšení jeho výroby (Renewable Fuels Association 2003).

Ačkoliv část etanolu je pitná a využívá se v potravinovém průmyslu, drtivá většina vyrobeného etanolu je určena pro palivový průmysl na míchání s benzinem. Nicméně další případné chemické produkty získané z etanolu zahrnují acetaldehyd, kyselinu octovou, butadien, etylen a různé estery, přičemž některé z nich byly používány v minulosti a mohou být opět ekonomicky výhodné (Elliott 2004).



Obrázek 24: Schéma znázorňující chemikálie získatelné z etanolu (Kamm, et al. 2006).

Jak je z obrázku 24 patrné, etanol je počátečním materiálem k získání mnoha chemikálií jako například paliv, rozpouštědel, éterů, etylenu, acetonu, polymerů, kyseliny octové, etyllaktátu, etyllevulinátu a dalších.

5.11.6. Hydroxymetylfurfural

5-hydroxymetylfurfural (HMF) je univerzální derivát cukru, který může být považován za klíčový meziprodukt mezi biologicky založenou sacharidovou chemií a minerálně olejově založenou průmyslovou organickou chemií. HMF je základním produktem dehydratace všech hexóz a je dostupný z biomasy jednoduchou dehydratační reakcí. HMF je přeměnitelný na di- a tetrahydrofuranové deriváty a také deriváty benzenu, pyridazinu, pyridinu atd. (Kamm, et al. 2006).

HMF může být vyráběn třemi odlišnými kyselinou katalyzovanými dehydratujícími procesy při kterých je fruktóza (ketohehexóza) použita jako vstupní materiál:

1. Reakce ve vodném roztoku s H_2SO_4 jako katalyzátorem, výtěžnost 50-60 %.
2. Eliminace vody v DMSO, výtěžnost je vysoká, izolace HMF složitá.
3. Eliminace vody ve vícefázových reakčních směsích (Kamm, et al. 2006).

Přeměna sacharidů na HMF bude poskytovat nový krok směrem k dosažení obnovitelně získatelných chemikálií z biomasy. Příkladem úspěšné výroby čistého HMF může být dosažení 91 % výtěžnosti HMF v dimetylsulfoxidu (DMSO) za přítomnosti sulfonovaného uhlíku jako katalyzátoru, ovšem separace HMF z reakční směsi zůstává výzvou, protože DMSO disponuje vysokým bodem varu. Řešením se zdá být použití směsi tetrahydrofuranu (THF), rozpouštědla s nízkým bodem varu a DMSO k dehydrataci fruktózy, kdy výtěžnost HMF činila 98 %. Pokud porovnáme použití jen čistého DMSO rozpouštědla s kombinací DMSO a THF, nejenže získáme více HMF, ale zároveň zlepšíme účinnost separace (96,4 %) (Wang, et al. 2013).

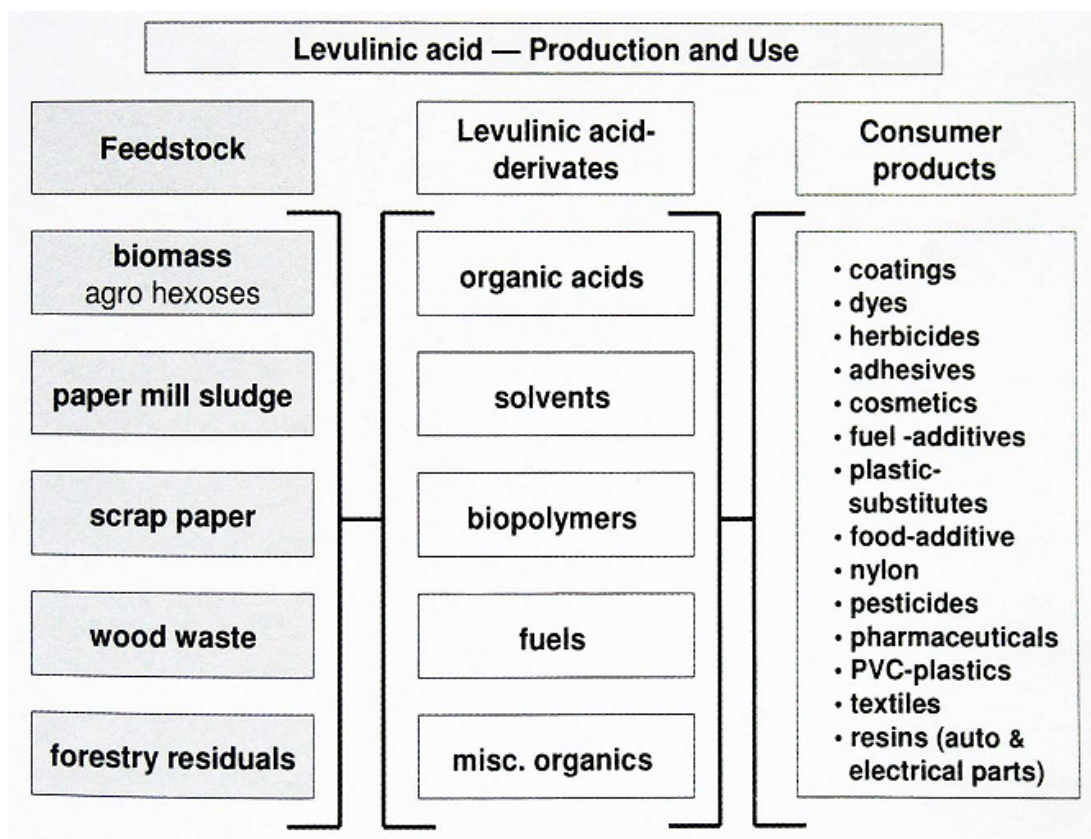
5.11.7. Kyselina levulová (4-Oxopentanová kyselina)

Kyselina levulová je nejjednodušším členem poměrně vzácné třídy organických sloučenin známých jako γ -ketokyseliny. Chemická struktura kyseliny levulové může být representována vzorcem $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ a získává se kyselou hydrolýzou hexózu a hexózových materiálů. Kyselina levulová může být snadno přeměněna na chemické deriváty a díky její velké chemické stabilitě může být použita jako extender v kapalných palivech (Kamm, et al. 2006).

Kyselina levulová vzniká hydrolýzou HMF. Je relativně stabilní vůči dalším chemickým reakcím za podmínek hydrolýzy. Procesy výroby byly vyvinuty k produkci ze dřeva, celulózy, škrobů, nebo glukózy (Elliot 2004).

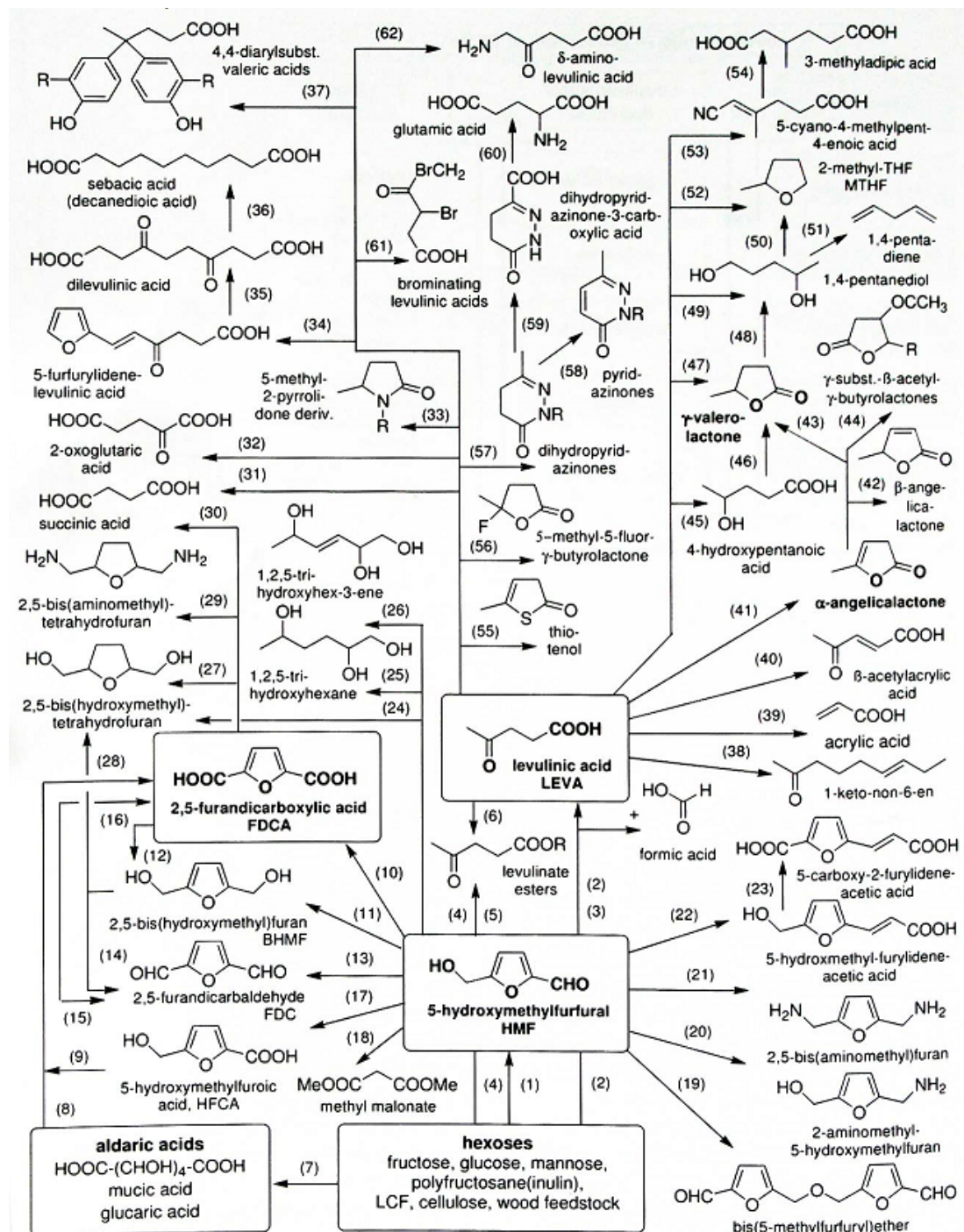
Kyselina levulová je považována za obnovitelnou chemickou platformu a může být použita k syntéze různých důležitých paliv a chemikálií. Zejména esterifikace s etanolem vytváří etyllevulinát, který může být použit jako v naftě rozpustné biopalivo a tím zamezovat tedy globálnímu oteplování díky sníženému uvolňování CO_2 do atmosféry (Nandiwale, et al. 2013).

Estery kyseliny levulové jsou známé jako použitelná změkčovadla či rozpouštědla a byly navrženy jako přísady do pohonných hmot. Z kyseliny levulové lze připravit například kyselinu difenolovou (složka dekorativních a ochranných přípravků) a kalcium levulinát (vhodná forma vápníku pro nitrožilní injekce v případě nedostatku vápníku). Další použití kyseliny levulové jsou k přípravám sklu podobných syntetických pryskyřic, hydraulických brzdových kapalin a ve výrobě nylonu a gumy (Kamm, et al. 2006).



Obrázek 25: Levulová kyselina - přehled výroby a použití (Kamm, et al. 2006).

Jak je z obrázku 25 patrné, kyselina levulová je počátečním materiálem k přípravě organických chemikálií, barviv, polymerů, farmaceuticky aktivních sloučenin a chuťových látek.



Obrázek 26: Chemické produkty na bázi hydroxymethylfurfuralu a levulové kyseliny (Kamm, et al. 2006).

Jak je z obrázku 26 patrné, 5-hydroxymethylfurfural a kyselinu levulovou lze získat z hexóz. Proces jejich získávání probíhá pomocí kyselinou katalyzované dehydratace hexóz. Jak je dále z obrázku patrné, z HMF lze získat katalyzovanou oxidací furan-2,5-dikarboxylovou kyselinu (FDCA), která může potenciálně nahradit kyselinu tereftalovou. V současnosti je kyselina tereftalová nejdůležitější dikarbonovou na fosilní bázi založenou kyselinou vyráběnou v milionech tun a hlavně používanou k výrobě polyesterů (například polyetylentereftalátu – PET, polykondenzačních výrobků z tereftalátové kyseliny – TPA a etylenglykolu - EG) pro balení, nápojové láhve, fólie atd. (Kamm, et al. 2006).

6. Závěr

Biomasa a především její lignocelulózní složka představuje velmi nadějný zdroj surovin, který by mohl obnovitelným a trvale udržitelným způsobem nahradit velkou část produktů, které se získávají z ropy a uhlí jakožto neobnovitelných zdrojů. Mezi nejvýznamnější chemikálie z biomasy lze zařadit etanol, metanol, bioplyn, kyselinu mléčnou, kyselinu octovou, hydroxymetylfurfural, furfural a kyselinu levulovou, ale i samotné sacharidy získatelné z jednotlivých stavebních složek biomasy. Všechny tyto chemikálie ať už samy o sobě, či po určité úpravě by měly být vhodnou alternativou k produktům vyráběným z ropy a měly by být schopny je eventuelně i nahradit. Typickými příklady použití chemikálií z biomasy mohou být biopaliva a to především II. a III. generace, která poukazují na vývoj správným směrem a kladou důraz na nevyužívání potravinových plodin jako surovin k jejich výrobě. Další využití mohou po určitých úpravách výše uvedené chemikálie nacházet jako plasty, rozpouštědla, různé pryskyřice, lepidla, nátěry a barviva, což by opět poukazovalo na podobnosti ve využití s produkty petrochemického průmyslu. Poměrně velkou výzvou je ovšem získávání těchto chemikálií z biomasy, jelikož výtěžnost požadované chemikálie nemusí být dostatečně vysoká a dalším problémem mohou být vysoké ceny enzymů, katalyzátorů a samotných zařízení. Nutno však podotknout, že technologie zpracování biomasy se zatím neustále vyvíjí a i díky výzkumu v oblasti biotechnologií výtěžnost chemikálií získatelných z biomasy narůstá.

Taktéž se vyvíjí nové druhy mikroorganismů a navrhuje nové efektivnější postupy, čili problémy a nevýhody spojené s výrobou chemikálií z biomasy mohou v budoucnu být menší a dokonce mohou být eliminovány. Zpracování biomasy k výrobě chemikálií může probíhat mnoha způsoby, avšak principiálně se rozděluje do dvou hlavních kategorií a to sice termochemických a biotechnologických procesů zpracování, přičemž tyto dva způsoby zpracování se dále větví podle zpracovávaného materiálu, požadovaného produktu a použitých teplot či katalyzátorů. Ve své bakalářské práci jsem se snažil nastínit budoucnost a potenciál těchto chemikálií tím, že jsem prozkoumal samotný zdroj (tedy biomasu), následně uvedl několik procesů a postupů vzniku těchto chemikálií a nakonec i oblasti jejich využití spolu s jejich vlastnostmi.

Seznam použité literatury

1. Bawagan B. O. (1987): Furfural from wood hydrolyzate.
2. Beauchet R., Monteil-Rivera F., Lavoie J.-M. (2012): Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels).
3. Brennana L., Owendea P. (2010): Biofuels from microalgae - A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products.
4. Bull S. (2010): Acetic acid General information
5. Clarke S., Preto F. (2011): Biomass densification for energy production.
6. Davenport B. (2002): Methanol.
7. Dayton D. C., Frederick W. J. Jr.. (1996): Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification.
8. Dickinson J. A., Verrill C. L., Kitto J. B. (1998): Development and evaluation of a low-temperature gasification process for chemical recovery from kraft black liquor.
9. Dry, M. E. (2002): The Fischer-Tropsch process.
10. DSM (2011): Product safety summary – Maleic Acid (MA).
11. Dutta A. and Phillips S. D. (2009): Thermochemical Ethanol via Direct Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass.
12. Elliott D. C. (2004): Biomass, Chemicals from.
13. Felthouse R. T., Burnett C. J., Horell B., Mummey M., Kuo Y.-J. (2001): Maleic anhydride, maleic acid and fumaric acid.
14. Fuente-Hernandez A., Corcos P., Beauchet R., Lavoie J.-M. (2013): Biofuels and co-products out of hemicelluloses.
15. Goldstein I. S. (1981): Organic Chemicals from Biomass.
16. Haid M. O., Schubert P. F. and Bayens C. A. (2000): Synthetic fuel and lubricants production using gas-to-liquids technology.
17. Hancock E. G. (1985): The manufacture of gasoline and the chemistry of its components.
18. Hromádka J., Hromádka J., Miler P., Hönig V., Štěrbá P. (2010): Výroba bioetanolu.
19. Chen A. K., and Masel R. (1995): Direct Conversion of Methanol to Formaldehyde in the Absence of Oxygen on Cu(210).
20. Chen C.-Y., Yeh K.-L., Aisyah R., Lee D.-J., Chang J.-S. (2011): Cultivation, photobioreactor design, and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review.
21. Chornet M., Chornet E., Lavoie J.-M. (2010): Conversion of cellulosic biomass to sugar.
22. Jamshidian M., Tehrany E. A., Imran M., Muriel J., Desobry S. (2010): Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies.
23. Jiang Z., Xiao T., Kuznetsov V. L., and Edwards P. P. (2010): Turning carbon dioxide into fuel.
24. Jun K-W., Roh H-S., Kim K-S., Ryu J-S., Lee K-W. (2004): Catalytic investigation for Fischer – Tropsch synthesis from biomass derived syngas.
25. Kam A. Y., Schreiner, M. and Yurchak S. (1984): Chapter 2-3: Mobil Methanol-to-Gasoline (MTG) Process.
26. Kamm B., et al. (2006): Biorafineries – Industrial Processes and Products.
27. Kamm B., Schneider B. Uwe, et al. (2006): Lignocellulosic Feedstock biorefinery – Combination of technologies of agroforestry and biobased substance and energy economy.

28. Kára J., Pastorek Z., Příbyl E., a kol. (2007): Výroba a využití bioplynu v zemědělství.
29. Keil F. J. (1999): Methanol-to-hydrocarbons: process technology.
30. Kerr, R. A. (1998): Science.
31. Klouda P. (2005): Základy biochemie.
32. Lavoie J.-M., Beauchet R., Berberi V., Chornet M. (2011): Biorefining lignocellulosic biomass via the feedstock impregnation rapid and sequential steam treatment. In: Biofuel's Engineering Process Technology.
33. Lavoie J.-M., Marie-Rose S., Lynch D. (2012): Non-homogeneous residual feedstocks to biofuels and chemicals via the methanol route.
34. Lee R. A. and Lavoie J.-M. (2013): From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity.
35. Liang Y., Sarkanyet N., Cui Y. (2009): Biomass and lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic, heterotrophic, and mixotrophic growth conditions.
36. Liebner W., Ulber D. (2000): MPG - LURGI MULTI PURPOSE GASIFICATION: APPLICATION IN "GAS-GASIFICATION".
37. Lutz B. (2001): New age gas-to-liquids processing.
38. MacDougall L. V. (1991): Methanol to fuels routes - the achievements and remaining problems.
39. Maiden C. J. (1983): New Zealand gas to gasoline plant.
40. Marie-Rose S., Lemieux-Périnet A., Lavoie J.-M. (2011): Conversion of non-homogeneous biomass to ultraclean syngas and catalytic conversion to ethanol.
41. Matsushika A., Inoue H., Kodaki T., Sawayama S. (2009): Ethanol production from xylose in engineered *Saccharomyces cerevisiae* strains: Current state and perspectives.
42. McAloon A., Taylor F., Yee W., Ibsen K., Wooley R. (2000): Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks.
43. McFarlane J. (2006): Survey of Alternative Feedstocks for the Chemical Industry.
44. Mehta R., Kumar V., Bhunia H. (2005): Synthesis of poly(lactic acid): a review.
45. Mielenz J. (2001): Ethanol production from biomass: Technology and commercialization status.
46. Moudrý J. (2006): Fytomasa – databáze.
47. Nandiwale K. Y., Sonar S. K., Niphadkar P. S., Joshi P. N., Deshpande S. S., Patil V. S., Brokade V. V. (2013): Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-5 as catalyst.
48. Owen K. and Coley T. (1995): *Automotive fuels reference book*.
49. Peters U., Nierlich F., Schulte-Körne E., Sakuth M., Deeb R., Laugier M., Suominen M., and Kavanaugh M. (2003): Methyl tert-Butyl Ethyl.
50. Ping X., Chao G., Cuiqing M. (2011): Biotechnological routes based on lactic acid production from biomass.
51. Raje A., Inga, J. R. and Davis, B. H. (1997): Fischer-Tropsch synthesis: process considerations based on performance of iron-based catalysts.
52. Reuss G., Disteldorf W., Gamer A. O. and Hilt A. (2003): Formaldehyde.

53. Ribeiro N., Pinto A., Quintella C., da Rocha G., Teixeira L., Guarieiro L., et al 2007. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A Review.
54. Ruf S. and Emig G. (1999): Homogeneous catalysis by evaporated solids.
55. Satterfield C. N. (1991): *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*.
56. Scragg A. H. (2009): Biofuels Production, Application and Development.
57. Shabtai J., Zmierczak W., Chornet E. (1998): Process for conversion of lignin to reformulated hydrocarbon gasoline: The University of Utah Research Foundation.
58. Schneidrová P. (2007): Kyselina fumarová – alternativa antibiotických stimulátorů růstu.
59. Spath P. L., Dayton D. C. (2003): Preliminary Screening – Technical and Economic Assesment of Synthesis gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas.
60. Sun Y., Cheng J. (2002): Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review.
61. Tran N., Bartlett J., Kannangara G., Milev A., Volk H., Wilson M. (2010): Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae.
62. Wagner J., Frank S. (2002): Acetic Acid.
63. Wang J., Ren J., Liu X., Lu G., Wang Y. (2013): High yield production and purification of 5-hydroxymetylfurfural.
64. Wender I. (1996): Reactions of synthesis gas.
65. Yoo K., Kim J.-H., Park M.-J., Kim S.-J., Joo O.-S., Jung W.-D. (2007): Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts.
66. Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. (2007): Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research.

Seznam použité literatury a pramenů s odkazy

1. Alibaba.com - Furfurylalkohol – oblasti využití.
K dispozici zde:
http://www.alibaba.com/product-detail/Furfuryl-alcohol_646176086.html
2. Bull S. (2010): Acetic acid General information.
K dispozici zde:
http://www.hpa.org.uk/webc/hpawebfile/hpaweb_c/1287147437792
3. DSM (2011): Product safety summary – Maleic Acid (MA).
K dispozici zde:
https://www.dsm.com/content/dam/dsm/cworld/en_US/documents/dsm-gps-product-safety-summary-maleic-acid-110-16-7.pdf
4. Felthouse R. T., Burnett C. J., Horell B., Mummey M., Kuo Y.-J. (2001): Maleic anhydride, maleic acid and fumaric acid.
K dispozici zde: <http://www.southalabama.edu/chemistry/barletta/felthouse.pdf>
5. Hromádka J., Hromádka J., Miler P., Hönig V., Štěrbá P. (2010): Výroba bioetanolu.
K dispozici zde:
http://www.cukr-listy.cz/on_line/2010/PDF/267-271.PDF
6. <http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Volumes/Vol44-2.pdf>
(obdrženo v době zadání práce; našel jsem odkaz).
Citovaný autor, avšak v hlavičce ani na konci nebylo uvedeno datum publikace:
Bozell J. J.: Renewable feedstocks for the production chemicals.
(strana 1 – 6).
7. Jamshidian M., Tehrany E. A., Imran M., Muriel J., Desobry S. (2010): Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies.
K dispozici zde:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x/full>
8. Kamm B., Schneider B. Uwe, et al. (2006): Lignocellulosic Feedstock biorefinery – Combination of technologies of agroforestry and biobased substance and energy economy.
K dispozici zde:
http://www-docs.tu-cottbus.de/pressestelle/public/Forum_der_Forschung/Heft_19/053-062_LignocellulosicFeedstockBiorefinery.pdf
9. Liebner W., Ulber D. (2000): MPG - LURGI MULTI PURPOSE GASIFICATION: APPLICATION IN "GAS-GASIFICATION".
<http://www.ulber.com/gtc.htm> (staženo 2.1.2014).
10. Moudrý J. (2006): Fytomasa – databáze.
K dispozici zde:
<http://www2.zf.jcu.cz/~moudry/databaze/Fytomasa.htm>
11. Renewable Fuels Association (2003): www.ethanolrfa.org; see Ethanol Plants tab updated April 2003.
12. Schneidrová P. (2007): Kyselina fumarová – alternativa antibiotických stimulátorů růstu.
K dispozici zde:
<http://www.agronavigator.cz/default.asp?ch=1&typ=1&val=55976&ids=123>
13. VŠCHT – triviální názvy, skupina karboxylová kyselina.
K dispozici zde:
http://vydavatelstvi.vscht.cz/echo/organika/trivialni-sk-karboxylova_kyselina.html

Seznam obrázků a tabulek

Seznam obrázků

Obrázek 1: Porovnání zpracování ropy a biomasy (Bozell viz odkaz č. 6).....	12
Obrázek 2: Zjednodušené schéma "bio" a "termo" přístupu k přeměně lignocelulózové biomasy na biopaliva (Lee, Lavoie 2013).	17
Obrázek 3: Obecný vývojový diagram procesu Fischer-Tropschovy syntézy (Spath, Dayton 2003).....	21
Obrázek 4: : Reaktor s fluidním ložem (Spath, Dayton 2003).	22
Obrázek 5: Reaktor se suspenzním ložem (Spath, Dayton 2003).	23
Obrázek 6: Blokové schéma znázorňující výrobu etanolu termochemickými a smíšenými procesy (Dutta, Phillips 2009).	26
Obrázek 7: Systém reakcí smíšené alkoholové syntézy (Dutta, Phillips 2009).	30
Obrázek 8: Zjednodušený diagram procesu metanolové syntézy (Spath, Dayton 2003).....	31
Obrázek 9: Lurgiho metanolový konvertor (ATR) (Liebner, Ulber 2000).	32
Obrázek 10: Cyklus „trvale udržitelné“ výroby metanolu (Jiang et al. 2010).....	33
Obrázek 11: Proces konverze pšeničné slámy navržený Iogen Corporation (Kamm, et al. 2006).....	36
Obrázek 12: Produkty lignocelulózové biorafinerie (Kamm et al. 2006).	38
Obrázek 13: Vzorec kyseliny mléčné (VŠCHT viz odkaz č. 13).	44
Obrázek 14: Vzorec kyseliny octové (VŠCHT viz odkaz č. 13).	45
Obrázek 15: Vzorec kyseliny citronové (VŠCHT viz odkaz č. 13).	45
Obrázek 16: Vzorec kyseliny fumarové (VŠCHT viz odkaz č. 13).	46
Obrázek 17: Vzorec anhydridu kyseliny maleinové (Felthouse 2001).	46
Obrázek 18: Vzorec kyseliny maleinové (VŠCHT viz odkaz č. 13).....	47
Obrázek 19: Vzorec kyseliny propionové (VŠCHT viz odkaz č. 13).	47
Obrázek 20: Schéma produktů na bázi ligninu (Kamm et al. 2006).	48
Obrázek 21: Schéma produktů na bázi hemicelulózy (Kamm et al. 2006).	49
Obrázek 22: Schéma produktů na bázi furfuralu (Kamm, et al. 2006).....	50
Obrázek 23: Produkty chemického průmyslu na bázi celulózy (Kamm, et al. 2006).	52
Obrázek 24: Schéma znázorňující chemikálie získatelné z etanolu (Kamm, et al. 2006).....	55
Obrázek 25: Levulová kyselina - přehled výroby a použití (Kamm, et al. 2006).	56
Obrázek 26: Chemické produkty na bázi hydroxymetylfurfuralu a levulové kyseliny (Kamm, et al. 2006).....	57

Seznam tabulek

Tabulka 1: Podmínky a produkty procesu spalování biomasy	19
Tabulka 2: Provozní parametry zplynovacího zařízení, složení plynu a účinnosti zplynování (Dutta, Phillips 2009).....	28
Tabulka 3: Výsledky účinnosti smíšené alkoholové reakce (Dutta, Phillips 2009).	30
Tabulka 4: Chemikálie získatelné z biomasy (Elliot 2004).....	40