

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

---

**Studijní program:** N4101 Zemědělské inženýrství

**Studijní obor:** Agroekologie

**Katedra:** Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií

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

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

Využití procesu vysokotlaké hydrolýzy kyselinou sírovou při  
produkci bioplynu z pšeničné slámy

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Josef Maroušek, Ph.D.**

Autor diplomové práce:

**Bc. Drahomíra Hůrková**

---

České Budějovice, duben 2012

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Drahomíra HŮRKOVÁ**  
Osobní číslo: **Z10687**  
Studijní program: **N4101 Zemědělské inženýrství**  
Studijní obor: **Agroekologie**  
Název tématu: **Využití procesu vysokotlaké hydrolýzy kyselinou sírovou při produkci bioplynu z pšeničné slámy**  
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 :

Cílem práce je technologické a ekonomické posouzení problematiky využití procesu vysokotlaké hydrolýzy kyselinou sírovou při produkci bioplynu z pšeničné slámy.

Proveďte literární, patentovou a legislativní rešerši problému.

Dále se pod vedením vedoucího diplomové práce seznamte s provozní problematikou přípravy hydrolyzátů dané fyto-masy.

V laboratorních podmínkách bude simulována produkce bioplynu z hydrolyzátů pšeničné slámy získaných za různých procesních parametrů.

Klíčovými parametry technologického posouzení bude dynamika kumulativní produkce bioplynu v návaznosti na tlaku a době zdržení v hydrolyzátoru při konstantní dávce kyseliny.

Z ekonomického hlediska budou hlavním srovnávacím faktorem náklady na produkci plynu, či elektrické energie a tepla.

Práci vypracuje dle Opaření děkana č. 13 ze dne 18. 12. 2009.

Rozsah grafických prací: dle potřeby  
Rozsah pracovní zprávy: cca 40 - 60 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

DEUBLEIN, Dieter; STEINHAUSER, Angelika. *Biogas from Waste and Renewable Resources : An Introduction*. Weinheim : WILEY HCH, 2011. 572 s. ISBN 978-3-527-32798-0.

DOSTÁL, Petr, et al. *Řízení technologických procesů*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Ústav aplikované informatiky, 2006. 98 s. ISBN 9788073184650.

GRASSI, G.; COLLINA, A.; ZIBETTA, H. *Biomass for energy, industry, and environment*. Athens, Greece : Elsevier Applied Science, 1992. 1430 s. ISBN 9781851667307.

MITAL, K. M. *Iogas Systems : Policies, Progress And Prospects*. India : New Age International, 1997. 278 s. ISBN 81-224-1104-5.

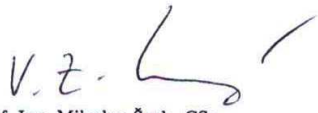
SAMIR K., Khanal, et al. *Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass*. Reston, Virginia, USA : American Society of Civil Engineers, 2010. 505 s. ISBN 978-0-7844-1089-9.

Organisation for Economic Co-operation and Development. *Biomass and agriculture : sustainability, markets and policies*. USA : OECD, 2004. 565 s. ISBN 92-64-10555-7.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Josef Maroušek, Ph.D.  
Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií


Datum zadání diplomové práce: 15. března 2011

Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2012

  
prof. Ing. Miloslav Šoch, CSc.

děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA  
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH  
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA  
studijní oddělení  
Studentská 13  
370 05 České Budějovice  
L.S.

  
prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.

vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 15. března 2011

### **Prohlášení autora DP**

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracovala 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 diplomové práce, a to v nezkrácené podobě (v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných Zemědělskou fakultou JU) elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích 22. 4. 2012

Bc. Drahomíra Hůrková

## **Poděkování**

Tímto prostřednictvím děkuji zejména vedoucímu diplomové práce panu Ing. Josefu Marouškovi, Ph.D, za věnovaný čas, rady a pomoc při psaní této diplomové práce. Další poděkování patří i mé rodině a mému příteli Bc. Petru Gardavskému za obětavou a vytrvalou podporu.

## Abstrakt

Předkládaná práce posuzuje technologické a ekonomické využití vysokotlaké hydrolýzy pšeničné slámy kyselinou sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pro produkci bioplynu. Teoretická část je zaměřena na strukturu lignocelulózové fytohmoty, na technologie mechanické úpravy a na kyselou hydrolýzu. Experimentální část vychází z produkce neutralizovaného hydrolyzátu získaného užitím technologie vysokotlaké hydrolýzy při tlaku 1,5 MPa, retenčním čase 500 s a teplotě 190 °C. S pomocí vygenerovaných dat operačního serveru Linode Platform Manager splňuje pro danou oblast nejlepší kritéria polynomiální kubická funkce, která je s nejmenší chybou aproximována. Na základě získaných dat z Maple 14 jsou vypočítána ohniska lokálních extrémů, kde dochází k ověřování kumulativní produkce  $\text{CH}_4$  při anaerobní fermentaci (v termofilní oblasti při teplotě 51 °C) v návaznosti na sušinu a pH.

Největší výnos produkce  $\text{CH}_4$  byl zjištěn při tlaku vysokotlakého hydrolyzátoru 2,372 MPa, kde bylo dosaženo maximálních hodnot  $190,0 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$  sušiny fytohmoty. Na základě optimalizace byl maximální výtěžek  $\text{CH}_4$  z biochemického hlediska zjištěn při sušině 8,57 % a pH 4,84. Z manažerského hlediska, které bere v úvahu technologická omezení a finanční ukazatele jsem dospěla k názoru, že nejvhodnější podmínky pro produkci  $\text{CH}_4$  jsou při sušině 3,92 – 5,12 % a pH 3,2 – 5,1.

**Klíčová slova:** kyselá hydrolýza, lignocelulózová fytohmota, produkce  $\text{CH}_4$

## Summary

The presented dissertation assesses the technological and economical use of high-pressure hydrolysis of wheat straw with sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) for biogas producing. The theoretical part is focusing to the structure of lignocellulosic phytomass, on technology of mechanical treatment and acid hydrolysis. The experimental part is based on the production of neutralized hydrolyzate obtained by using technology of high-pressure hydrolyse by pressure 1,5 MPa, in retention time of 500 seconds and 190 °C. Data, generated by operation server Linode Platform Manager, emerges, that the area with the best polynomial cubic function, which is approximated by the smallest mistake. The local extremes, where are the verification of the cumulative  $\text{CH}_4$  by anaerobic fermentation (in thermophilic area by temperature 51 °C) in relation on dry matter, are calculated of the data obtained of Maple 14.

The highest yield of  $\text{CH}_4$  production was found by pressure of high-pressure hydrolyser 2,37 MPa. The maximum value of production of biogas ( $\text{CH}_4$ ) was 190  $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$  of dry phytomass. Based on the optimalization, was maximum yield of  $\text{CH}_4$  (of biochemical aspects) found about dry matter 8,57 % and pH 4,84. From the managerial point of view, which takes into account technological limitations and financial indicator, are the optimal conditions by dry matter from 3,92 to 5,12 % and a pH of 3,2 to 5,1.

**Keywords:** acid hydrolysis, lignocellulosic phytomass, production of  $\text{CH}_4$

# Obsah:

<b>1. Úvod .....</b>	<b>9</b>
<b>2. Literární rešerše .....</b>	<b>10</b>
2.1 Struktura fytomasy s obsahem lignocelulózy .....	10
2.1.1 Celulóza .....	11
2.1.2 Hemicelulózy .....	17
2.1.3 Lignin.....	17
2.2 Technologie úpravy lignocelulózy.....	19
2.3 Hydrolýza fytomasy pomocí kyseliny sírové.....	22
2.4 Posouzení rentability investic při projektování bioplynových stanic (BPS).....	27
<b>3. Metodika.....</b>	<b>33</b>
3.1 Použitý materiál .....	33
3.2 Použitý software.....	34
3.3 Technologie zpracování pšeničné slámy.....	35
<b>4. Výsledky .....</b>	<b>42</b>
4.1 Mapování produkce CO <sub>2</sub> .....	42
4.2 Mapování produkce CH <sub>4</sub> .....	50
<b>Použitý polynom grafu: .....</b>	<b>56</b>
<b>6. Diskuze .....</b>	<b>57</b>
<b>7. Závěr .....</b>	<b>64</b>
<b>8. Použitá literatura.....</b>	<b>65</b>
<b>9. Příloha .....</b>	<b>80</b>
Příloha 1: Bioplynová stanice Třeboň.....	80



## 1. Úvod

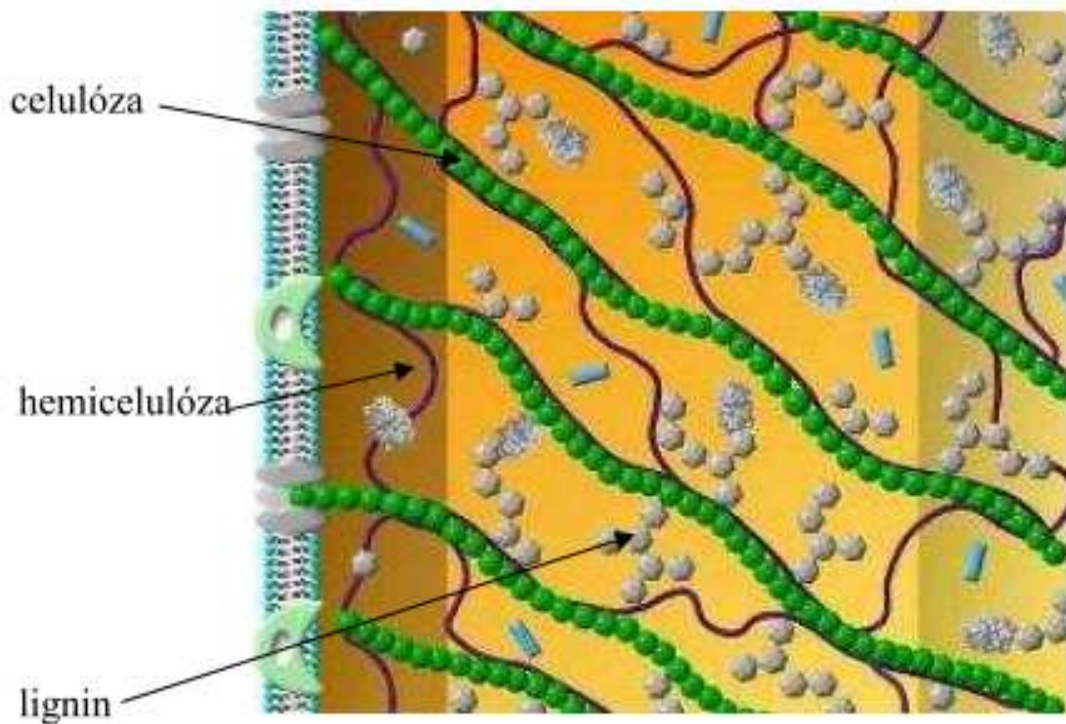
Současná situace využívání energetických zdrojů směřuje jednoznačně ke hledání nových netradičních zdrojů, včetně zdrojů obnovitelných. Tradiční fosilní zdroje jsou limitovány, neboť jsou vyčerpateľné. Z obnovitelných zdrojů energie má vzrůstající význam biomasa, která našla uplatnění v řadě bioplynových stanic po celém světě. V diplomové práci jsem se zaměřila na využití procesu vysokotlaké hydrolýzy kyselinou sírovou (dále jen  $H_2SO_4$ ) při produkci bioplynu ze slámy. V laboratorních podmínkách byla simulována produkce bioplynu, která byla hodnocena při rozdílné koncentraci  $H_2SO_4$ . Klíčovými parametry byly zmiňovaná koncentrace  $H_2SO_4$ , tlak, optimální pH, teplota a čas. Hodnoty neoptimálnějších podmínek produkce bioplynu, za kterých vznikne bioplyn s největším obsahem  $CH_4$ , byly aproximovány polynomem s nejmenší možnou odchylkou pomocí operačního systému Linode Platform Manager a matematického programu Maple 14 (sada společnosti Maplesoft). V závěru byly shrnuty rozdíly mezi ideálními parametry z pohledu hloubky procesu oproti ideálním parametrům z pohledu ekonomického.

## 2. Literární řešerše

### 2.1 Struktura fytořasy s obsahem lignocelulózy

Pod pojmem fytořasa lze zahrnout veřkeré organické látky rostlinného původu vznikající v přírodě v průběhu fotosyntézy. Pokud fytořasa obsahuje lignocelulózu znamená to, že v jejích rostlinných pletivech dochází ke vzájemnému propletení struktury hlavních složek - celulózy, hemicelulóz a ligninu (Perez–Garcia, 2005). Celulóza je nejvíce zastoupenou složkou lignocelulózy, následují hemicelulózy a lignin. Je to dáno tím, že celulóza a hemicelulózy jsou makromolekuly polymerizované z různých cukrů na rozdíl od ligninu, který je aromatický polymer syntetizovaný z fenylpropanoidových prekurzorů (Prasad et al., 2007).

Grafika č. 1. *Struktura ligninohemicelulózové sítě fytořasy*



Zdroj: Achyuthan et al., 2010

Celulóza může být enzymaticky hydrolyzována na monomerní složky (glukózové jednotky - Lynd, 1989; Lynd et al., 1991). Nicméně celulózová vlákna (fibrily) jsou uloženy v ligninohemicelulózové síti (viz grafika č. 1). Grohmann et al. (1985) uvádí, že tato síť zpomaluje působení enzymů při biodegradaci celulózy.

Struktura a zastoupení jednotlivých složek lignocelulózy se liší v závislosti na typu fytomasy (viz tab. č. 1), stanovišti a na klimatických podmínkách oblasti, v níž byly rostliny vypěstovány (Sjöström, 1993; Hendricks et Zeeman, 2009).

Tab. č. 1: *Lignocelulózové složky vybraných typů fytomasy*

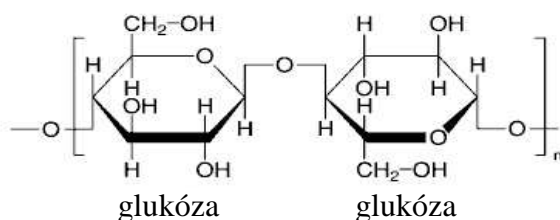
<b>Lignocelulózové zbytky</b>	<b>Celulóza (% hm)</b>	<b>Hemicelulóza (% hm)</b>	<b>Lignin (% hm)</b>
Kukuřičný klas	45	35	15
Papír	85-99	0	0-15
Pšeničná sláma	29-35	26-32	16-21
Rýžová sláma	32	24	18
Listí	15-20	80-85	0
Sloní tráva	22	24	24

Zdroj: Abbasi a Abbasi., 2010

### **2.1.1 Celulóza**

Pajaro et al. (2004) uvádí, že celulóza je nejhojnějším biopolymerem na světě. Dle Voeta (Voet a Voet, 1995) obsahuje přes polovinu veškerého uhlíku (C) přítomného v biosféře. Celulóza je hlavní stavební látkou rostlinných primárních stěn a společně s ligninem a hemicelulózami se podílí na stavbě sekundárních buněčných stěn. Dle Drawana (Drawan, 2007) celulózu také produkují živé organismy bakterie, prokaryota, některé houby a řasy. Dle Ghose a Mishra (1984) se jedná o hydrofilní lineární polymer glukózy, který je spojený s nehydroglukózovými jednotkami vázanými  $\beta$ -1,4 glukosidickými vazbami (viz grafika č. 2).

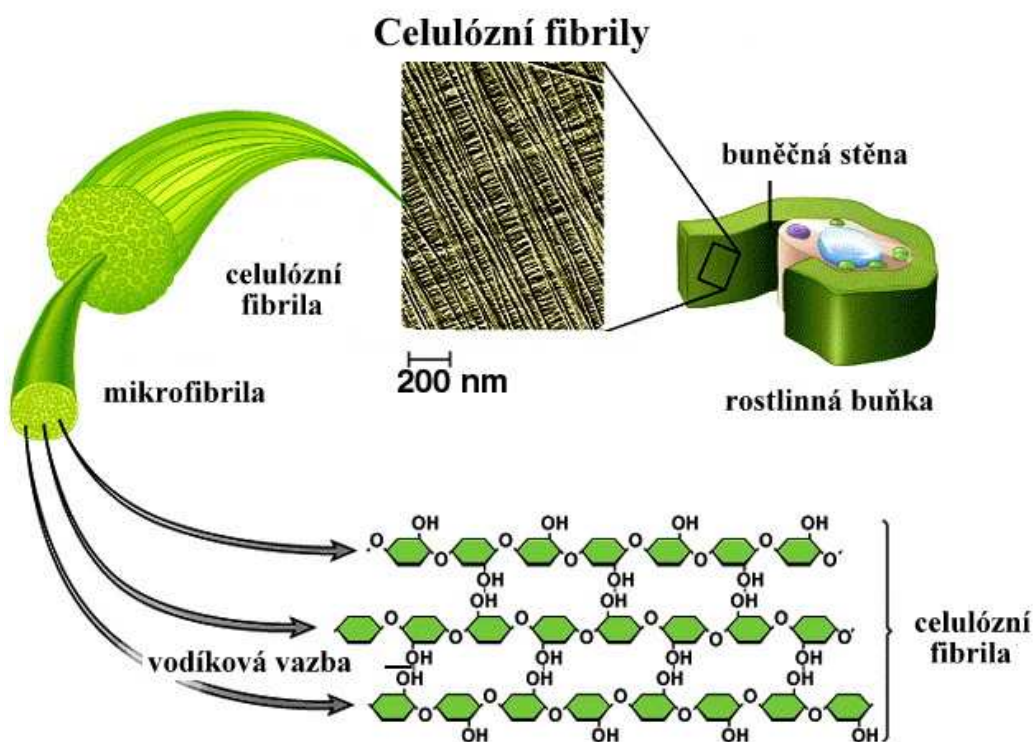
Grafika č. 2: Primární struktura celulóзовého řetězce



Zdroj: Voet a Voet, 1995

Purves (1954) definuje celulózu jako vláknitou, tuhou, ve vodě nerozpustnou látku, která se nachází v ochranné buněčné stěně rostlin (např. ve stoncích, řapících apod.). Marchessault a Sundararajan (1983) uvádí, že celulóza je nerozvětvený homopolysacharid (polysacharid kombinovaný pouze z jednoho druhu monosacharidu) složený z  $\beta$ - D- glukopyranózových jednotek vázaných (1 $\rightarrow$ 4) glykosidickými vazbami. Pro nižší stupeň polymerizace tyto dlouhé řetězce velkých a nerozpustných molekul způsobují obtíže při enzymatické a mechanické degradaci.

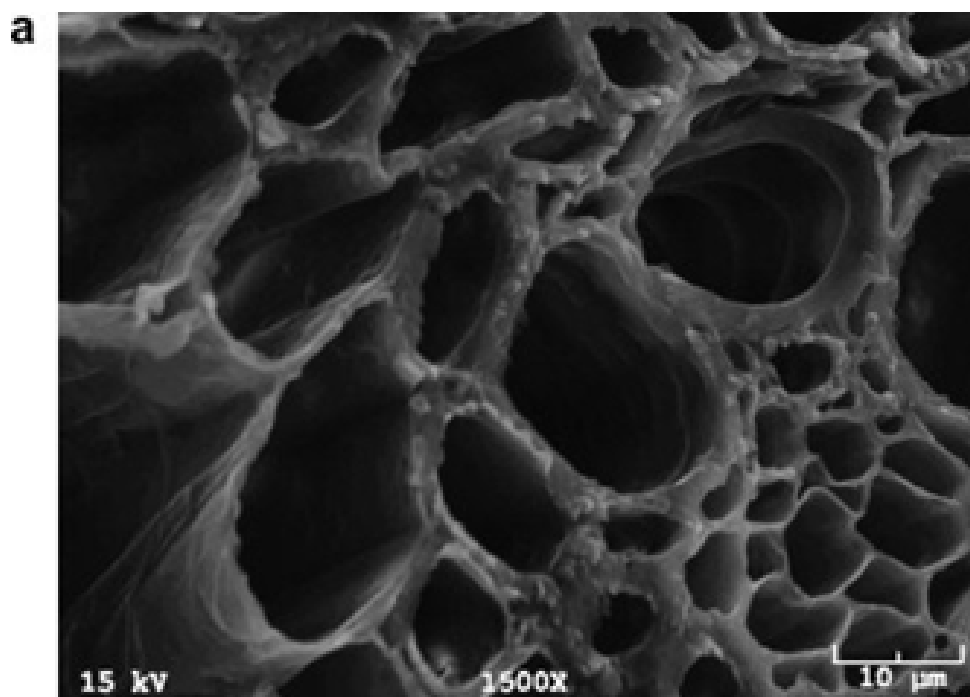
Grafika č. 3: Struktura celulózních vláken ( fibril)

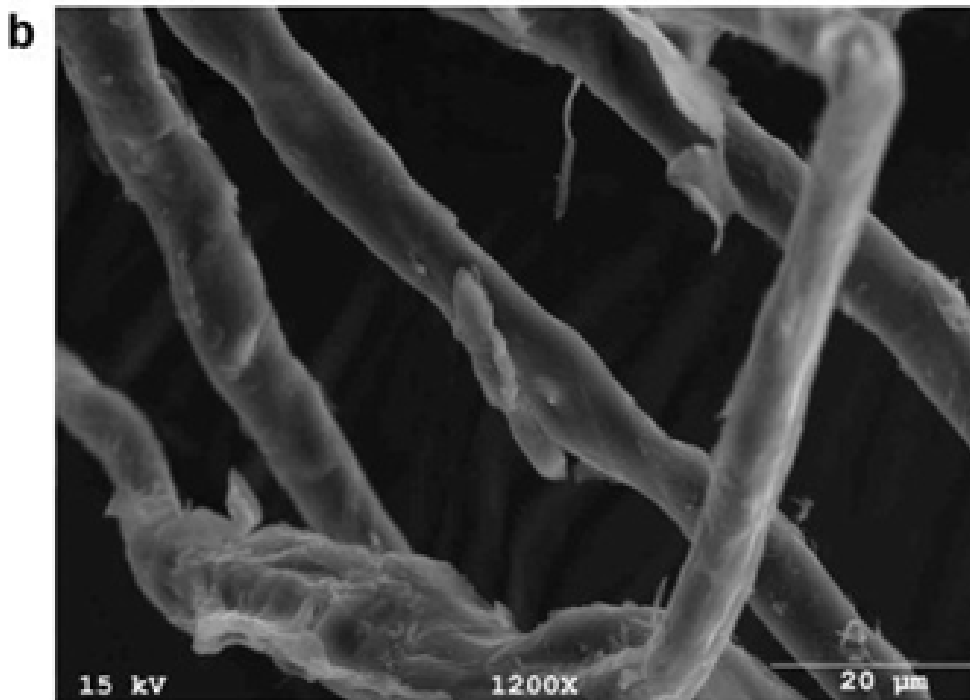


Zdroj: Achyuthan, 2010

Dle Lapčíka (Lapčík et al., 2001) je znám jen omezený počet rozpouštědel, ve kterých se celulóza rozpouští. V zásadě lze rozlišit dva druhy rozpouštěcích procesů: fyzikální proces rozpouštění beze změny chemické struktury a chemický proces rozpouštění spojený s parciální hydrolýzou. Nadmolekulová struktura celulózy se skládá z dlouhých, přímých a nitkovitých makromolekul, které jsou spojeny ve svazečky. Postupným ukládáním svazečků celulózy v podélném směru vznikají mikrofibrily, ty se pak dále spojují do fibril (Lapčík et al., 2001; Purves, 1954). Celulózové mikrofibrily (viz grafika č. 4) mají jak krystalickou tak amorfni oblast a krystaličnost je dána relativním množstvím těchto dvou oblastí (Voet a Voet, 1995). Dle Lamporta (Lamport, 1970) jsou rentgenovým měřením patrné světlé a tmavé oblasti podél celulózních mikrofibril (viz grafika č. 4), které jsou přičítány právě krystalické a amorfni celulóze.

Grafika č. 4: *Průřez strukturou pšeničné slámy rasrovým elektronovým mikroskopem*





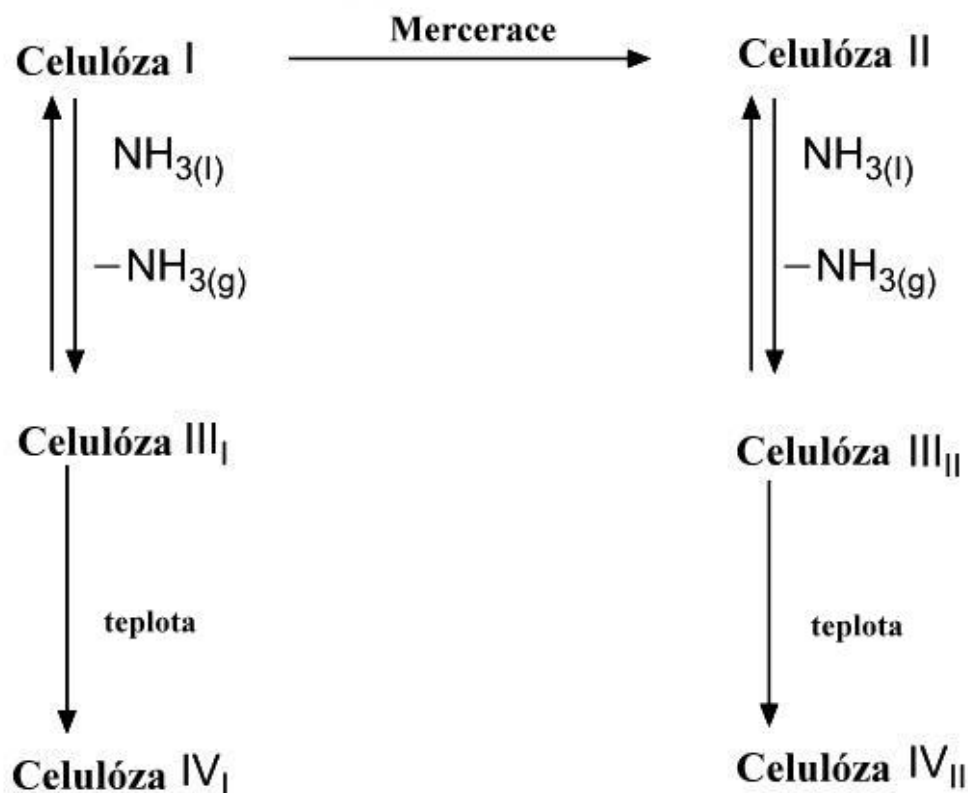
*a) průřez strukturou pšeničné slámy při zvětšení 15 000 x, b) mikrofibrily při zvětšení 12 000 x*

Zdroj: Alemdar a Sain, 2008

Hlavní část celulózy (asi 2/3 z celkového objemu) je v krystalické formě (Chum et al., 1985). Stupeň krystalinity, druh krystalické modifikace a molekulová hmotnost ovlivňují fyzikálně–chemické vlastnosti celulózy a její reaktivitu (Lapčík et al., 2001). Krystalická oblast na rozdíl od amorfni oblasti polymeru není snadno hydrolyzována chemickou nebo biochemickou reakcí (Muhlenthaler, 1967). Simon et al. (1988) uvádí, že forma krystalické celulózy, která existuje v blízkosti povrchu krystalu se liší od struktury krystalické celulózy, která se nachází v centru krystalu. Tyto dvě krystalické formy byly nazvány celulóza I $\alpha$  a I $\beta$  (Atalla a Vanderhart, 1989). Lapčík et al. (2001) rozlišuje 4 základní formy krystalické struktury celulózy: celulóza I (nativní modifikace), celulóza II (hydrát celulózy), celulóza III a celulóza IV. Marchessault a Sarko (1967) uvádí 6 krystalických forem celuloz (I, II, III<sub>1</sub>, III<sub>11</sub>, IV<sub>1</sub> a IV<sub>11</sub>), kdy celulózu III doplňuje ještě o celulózu III<sub>1</sub> a III<sub>11</sub> a formu celulózy IV o celulózu IV<sub>1</sub> a IV<sub>11</sub>. Tyto formy mohou být vzájemně přeměnitelné, jak je uvedeno v grafice č. 5.

Celulóza I (nativní celulóza) je forma nacházející se ve většině rostlin. Celulóza II je celulóza vyloučená z roztoku, nebo která vznikla procesem mercerace. Mercerace je zušlechťovací proces, při kterém dochází ke krátkodobému působení na nativní vlákna koncentrovaným studeným hydroxidem sodným (dále jen NaOH) za současného intenzivního napínání. Vlákna účinkem NaOH bobtnají a přitom se smršťují v délce (O'Sullivan, 1997). Dle Marrinana a Manna (1956); Hayashiho et al. (1975) celulózy III<sub>I</sub> a III<sub>II</sub> jsou utvářeny ve zpětném procesu z celulózy I a II za pomoci úpravy kapalným čpavkem (dále jen NH<sub>3</sub>). Po tomto procesu dojde k odpaření NH<sub>3</sub> (Davis et al., 1943; Sarko et al., 1976). Polymorfní celulózy IV<sub>I</sub> a IV<sub>II</sub> dle Hessa a Kissiga (1941); Gardinera a Sarka (1985) mohou být připraveny zahříváním celulózy III<sub>I</sub> a III<sub>II</sub> při 206 °C v glycerolu.

Grafika č. 5: *Utváření krystalických forem celulózy*

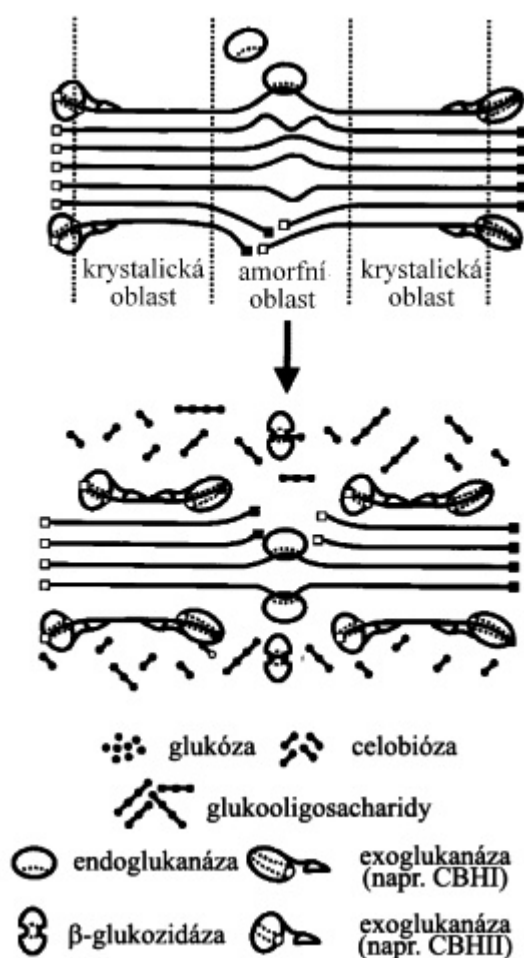


Zdroj: Marchessault a Sundararajan, 1983

Hydrolýza celulózy je proces, který je možný jen po působení vyprodukovaných celulózních multienzymů celulótických mikroorganismů (Fogarty

a Kelly, 1979). Extracelulární enzym zvaný celulóza má 3 složky endoglukanázu, exoglukanázu a  $\beta$ -glukanázu. Endoglukanáza (viz grafika č. 6) je schopná hydrolyzovat amorfnní část celulózy a štěpit ji na  $\beta$ -glukosidické vazby. Exoglukanáza rozkládá amorfnní část celulózy z neredukovaného konce pomocí odstranění celobiózní jednotky. Nicméně krystalická celulóza je rozložitelná kombinací působení endo a exoglukanázy.  $\beta$ -glukosidové působení na celobiózu a na krátké celooligosacharidy z neredukovaného konce dokáže odstranit glukózu (Bashir et al., 2001).

Grafika č. 6: Schéma enzymatické hydrolyzy celulózy celulóзовým komplexem



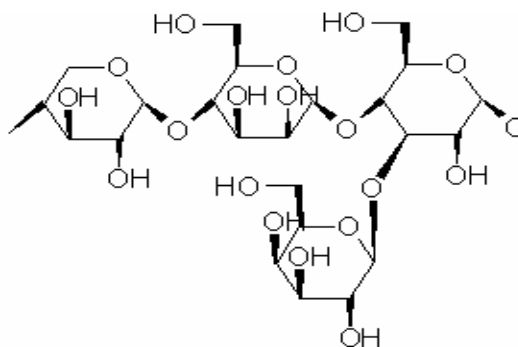
Zdroj: Lynd, 2002



### 2.1.2 Hemicelulózy

Timell (1965) hemicelulózy definuje za soubor homo- a heteropolymerů skládajících se převážně z anhydro- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-xylopyranózových, mannopyranózových, glukopyranózových a galaktopyranózových řetězců s řadou substituentů. Hemicelulózy se běžně vyskytují ve spojení s celulózou ve vedlejších stěnách rostlin, ale jsou přítomny také v primárních stěnách. Hlavní součástí hemicelulózy tvrdého dřeva a slámy je glukuronoxylan, zatímco u měkkého dřeva glukomanan. McMillan (1993) uvádí, že hemicelulózy jsou heterogenní polymery tvořené pentózany (xylan a araban), metylpentózany, hexózany (manan, galaktan, levulan) a polyuranovými kyselinami (např. polymer kyseliny hexuronové) (viz grafika č. 7).

Grafika č. 7: *Struktura hemicelulózní řetězce tvořeného zleva (1,4)- $\beta$ -xylózou, (1,4)- $\beta$ -manózou, (1,3)- $\alpha$ -glukózou a galaktózou*



Zdroj: Berserker, 2006

Skládají se z řetězců podobných celulóze, ale znatelně kratších (Kurschner, 1952; Nikitin, 1956). Na rozdíl od celulózy, která je krystalická a silná, hemicelulózy mají amorfni a rozvětvenou strukturu s malou rezistencí proti hydrolyze a jsou snadněji kyselinami hydrolyzovatelné na jednotlivé cukernaté komponenty (Ha et al., 1998).

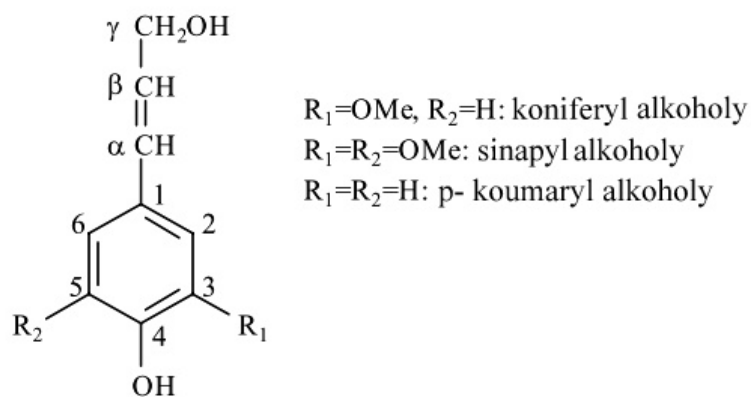
### 2.1.3 Lignin

Původ slova lignin je odvozen z latinského *lignum*, což znamená dřevo. Po celulóze je druhým nejhojnějším biologickým materiálem na planetě. Tato makromolekula hraje důležitou roli při poskytování mechanické podpory vázat rostlinná vlákna dohromady. Podle Ripperta (Rippert et al., 2009); Sjöströma (Sjöström, 1993) lignin také snižuje pronikání vody přes buněčné stěny xylémem, a

tím hraje složitou úlohu v přepravě vody a živin. Boerjan et al. (2003); Ralph et al. (2004) uvádí, že lignin je společným termínem pro velké skupiny aromatických polymerů vzniklých z oxidační vazby 4-hydroxyfenylpropanoidů. Tyto polymery jsou uloženy převážně ve stěnách sekundárně zesílených buněk, proto jsou tuhé a nepropustné (Caño-Delgado et al., 2003; Tronchet et al., 2010). Vzhledem k tomu, že lignin chrání polysacharidy buněčné stěny před mikrobiálním rozkladem, jeho odolnost vůči rozkladu je vysoká. Odolnost vůči rozkladu je také jednou z nejdůležitějších faktorů omezení přeměny rostlinné fytomasy na biopaliva. Čím vyšší podíl ligninu, tím vyšší odolnost proti chemické a enzymatické hydrolyze (Taherzadeh et al., 1999).

Odstranění ligninu z rostlinné fytomasy je nákladný proces, a proto se výzkumy nyní zaměřují na fytomasy, které obsahují nižší množství ligninu nebo na produkty ligninu, které jsou přístupnější chemické hydrolyze (Sticklen, 2008; Weng et al., 2008, Mansfield, 2009).

Grafika č. 8: *Hlavní stavební kameny fenolické struktury ligninu*



Zdroj: Freudenberg et al., 1968

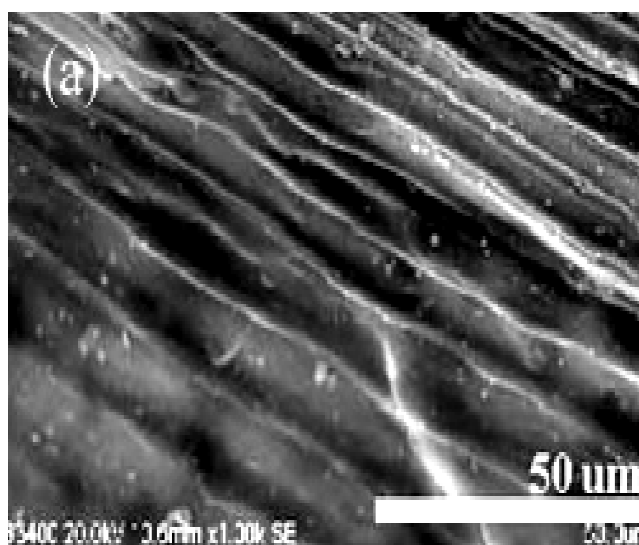
Lignin patří mezi velmi hojné přírodní aromatické polymery s velmi rozvětvenou trojrozměrnou fenolovou strukturou (Brebů a Vasile, 2010). Hlavními stavebními kameny fenolické struktury ligninu jsou hydroxycinnamyl alkoholy (nebo monolignoly), koniferyl a sinapyl alkoholy s typicky malým množstvím p-koumaryl alkoholů znázorněné v grafice č. 8 ( Rippert et al., 2009).

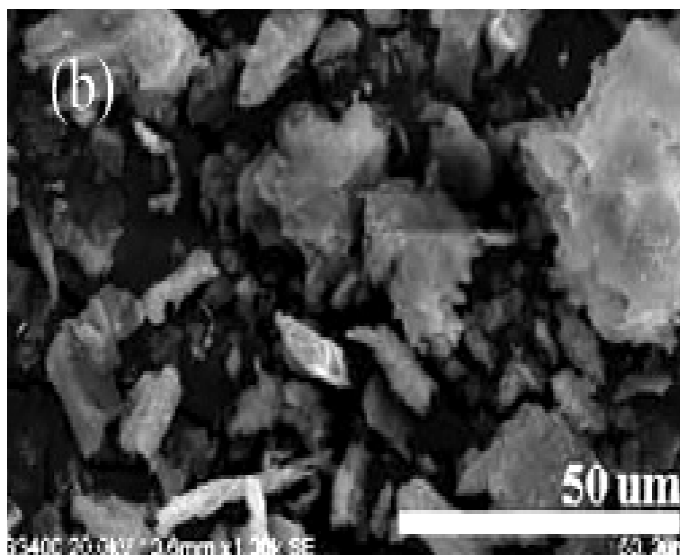
## 2.2 Technologie úpravy lignocelulózy

Lignocelulózy jsou obtížně biologicky rozložitelné (Buffiere et al., 2006). Tuto nevýhodu lze minimalizovat narušením ochranného štítu ligninu a hemicelulózy, které umožní zvýšení efektivity působení příslušných enzymů (Schell et al., 1991). Nejlepší způsob a podmínky úpravy závisí do značné míry na typu lignocelulózy (Torget, et al., 1991; Donghai et al., 2006). Lignocelulóзовý materiál má 2 různé typy povrchu: vnější a vnitřní. Vnější povrch se vztahuje k velikosti a tvaru částic, zatímco vnitřní povrch závisí na kapilární struktuře celulózních vláken. Suchá celulózní vlákna s absencí H<sub>2</sub>O mají malou velikost (15 – 40 μm), a proto mají velký vnější specifický povrch např. 0,6-1,6 m<sup>2</sup>/g. Nicméně vnitřní povrch suchého celulózního vlákna je menší než vnější povrch. Vysušení vláken může vést k nevratnému zhroucení a zmenšování kapilár a tím omezí přístupnost plochy. Je zde rozdíl oproti celulózním vláknům s obsahem H<sub>2</sub>O, která má významný vliv na specifický povrch celulózy. Specifický povrch se zvyšuje smáčením. Obsah H<sub>2</sub>O vede ke zvyšování krystaličnosti celulózy (Fan et al., 1980). Povrchová přístupnost pro enzymatické působení může souviset s krystaličností obsahu ligninu a hemicelulózy (Saha et al., 2005).

Za účelem úpravy lignocelulózy lze použít metody fyzikální, fyzikálně - chemické, chemické a biologické. Jednou z fyzikálních metod, kterou lze využít je mechanická dezintegrace (viz grafika č. 9).

Grafika č. 9: *Pomocí rastrového elektronového mikroskopu znázornění úpravy lignocelulózy (pšeničné slámy) dezintegrací*





(a) pšeničná sláma v surovém stavu zvětšená 1 000 x, (b) pšeničná sláma upravená dezintegrací zvětšená 1 000 x

Zdroj: Hideno et al., 2009

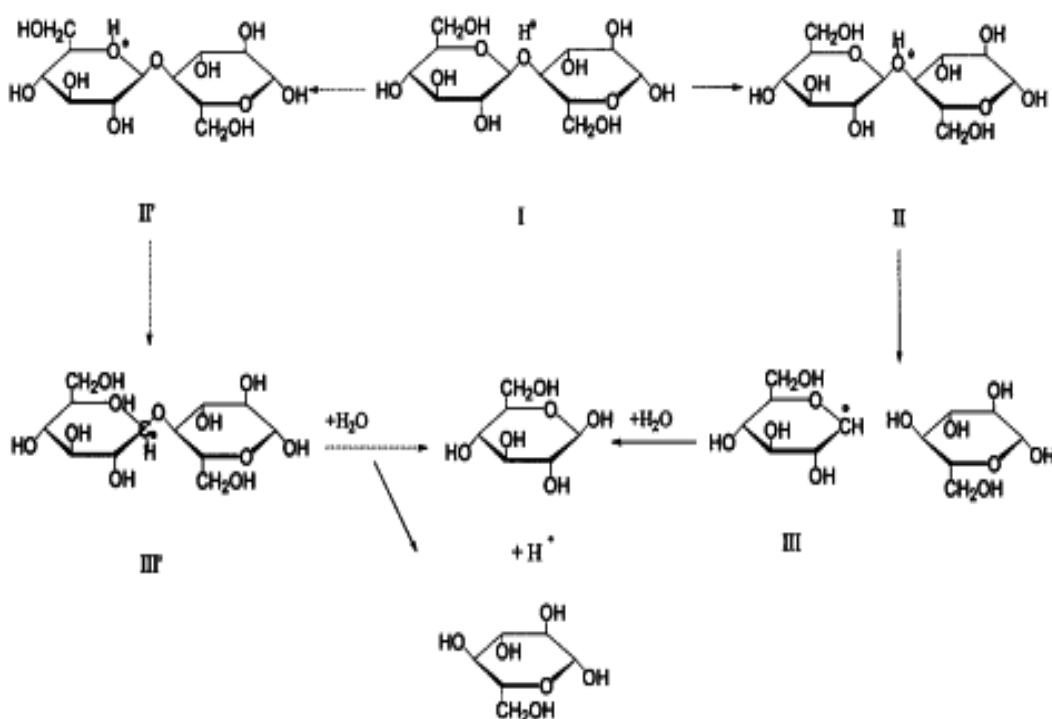
Při mechanickém rozmělnění je celulóza ze struktury materiálu získávána lámáním, drcením, dezintegrací nebo kombinací uvedených procesů (Sun a Cheng, 2002). Se zmenšením velikosti částic lignocelulózy dochází ke zvýšení přístupu povrchu, která zlepšuje účinnost dalšího zpracování (Schell, 1994; Birta et al., 2009). Zmenšení velikost částic vyvolá také snížení krystalinity a průměrného stupně polymerace (Fan, et al., 1982). Výsledná velikost částic lignocelulózy je při využití lámání 10 - 30 mm a při použití mletí 0,2 - 2,0 mm. Energetické nároky se liší podle využitých metody a použitého materiálu. Z fyzikálně-chemických úprav se jeví jako nejpoužívanější metodou úpravy lignocelulózy exploze vodní parou. Rozmělněná fytomasa je vystavena tlaku vysokotlaké nasycené páry. Potom je tlak rychle snížen, což způsobí explozivní dekompresi fytomasy. Exploze vodní parou je iniciována při teplotě 160 - 260 °C (v rozpětí tlaku 0,7 - 4,8 MPa) po několik sekund až minut, potom je fytomasa vystavena atmosférickému tlaku. Nevýhodou však jsou rozkladné části xylanových frakcí a tvorba inhibičních látek. Mezi chemické úpravy patří mimo jiné kyselá hydrolyza (Sun a Cheng, 2002). Při použití této úpravy může být fytomasa máčena v roztocích kyseliny chlorovodíkové (HCl), kyseliny trihydrogenfosforečné (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zpracování probíhá v různých typech reaktorů jak za vysokých teplot (180 °C) a krátkých dob zdržení (5 min.), tak i za nízkých teplot (120 °C) a dlouhých dob zdržení (30-90

min.). Při teplotách v rozmezí 140 - 190 °C a při nízkých koncentracích kyseliny, tj. např. při 0,1 - 1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , je však dosahováno nejvyšších výtěžností (Alvira, et al., 2010). Kyselá hydrolýza probíhá hlouběji, pokud má použitá minerální kyselina vyšší bod varu, což v důsledku zdůrazňuje využití  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rietter, 1981). Optimální pH pro kyselou hydrolýzu fytomasy je 5 (Arroyo, 1941). Při pH pod 5,5 trpí kovové součásti, při pH nad 5,75 má xylóza zvýšenou tendenci k rozkladu (Legg, 1930). Po ukončení hydrolýzy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je doporučeno, kvůli odstranění nežádoucího oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ), výsledný hydrolyzát fytomasy neutralizovat přidáním hydroxidu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Při uvedené neutralizaci se rovněž používá uhličitanu vápenatého [ $\text{CaCO}_3$ ] (Marchand, 1918).

## 2.3 Hydrolýza fytomasy pomocí kyseliny sírové

Hydrolýza celulózy je komplexní heterogenní reakce, která probíhá ve třech krocích (viz grafika č. 10). V první fázi vodíkový kationt reaguje s kyslíkovým atomem glykosidické vazby, resp. jeho volným elektronovým párem. Vzniká konjugovaná kyselina. Dochází ke štěpení vazby C1-O-C4 za přítomnosti molekuly  $H_2O$  a současně ke krácení polymerního řetězce. Tato fáze je velmi pomalá. V poslední fázi se uvolňuje vodíkový kationt. Hydrolýza probíhá přednostně v amorfní oblasti celulózy (Xiang et al., 2003).

Grafika č. 10: *Mechanismus hydrolýzy  $\beta$ -1-4-glukanu*



Zdroj: Fengel, 1984

Kyselá hydrolýza je použitelná jako proces úpravy materiálu před samotnou enzymatickou hydrolýzou. Je možné použít jednak procesy s koncentrovanými kyselinami ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$  aj.) tak i procesy používající zředěné kyseliny. Na konci procesu musí být neutralizované pH pro navazující enzymatickou hydrolýzu či anaerobní fermentaci (Sun a Cheng, 2002). Kyselá hydrolýza a to zejména pomocí  $H_2SO_4$  je široce užívanou úpravou lignocelulózních zbytků získaných

z monosacharidů (Kim et al., 2001). V procesu nejprve kyselina rozruší vazby maticové struktury vláken do přístupnější celulózy, hemicelulózy a ligninu a dále hydrolyzuje tyto polysacharidy na monosacharidy (Taherzadeh et al., 2000). Pro tento typ aplikace se běžně používá buď koncentrované kyseliny 70-77 % hm. při nízké teplotě kolem 50 °C nebo zředěné kyseliny 0,4-0,7 % hm. při vysoké teplotě kolem 200 °C (Sun a Cheng, 2002). Při dvoufázovém procesu hydrolyzy je prvním krokem hydrolyza škrobu a hemicelulózy a druhým krokem hydrolyza celulózy (Choi et al., 1996). Přidáváním hydrolyzačního činidla jako je H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se může zvýšit míra a rozsah hemicelulóзовého odstranění a vést ke zvýšení výnosů enzymatické hydrolyzy při nižších teplotách (Jurado et al., 2009).

Hemicelulózu je podstatně jednodušší hydrolyzovat než celulózu. Optimálního rozkladu hemicelulózy lze dosáhnout jak za vysoké teploty a krátké doby zdržení (270 °C, 1 min), tak i za nízké teploty a dlouhé doby zdržení (190 °C, 10 min). V mnoha studiích se ale uvádí, že tlaková hydrolyza za nižších teplot a delší doby zdržení je příznivější (Sun a Cheng, 2002). Studie Kim a Lee (1987) ukázaly, že hydrolyza hemicelulózy pšeničné slámy při 120 - 140 °C pomocí 2,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vykazovala výnosy xylózy, které ve většině případů přesahovaly 80 %. Ve studii Holladay (2009) byl při 200 °C zaznamenán nejvyšší výnos rozpustných produktů za pomoci H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (52 % hm). Předpokládá se, že za těchto podmínek se většina hemicelulózy ztrácí a rozpustí se spolu s amorfni a částí krystalické oblasti celulózy. Pevné zbytky z první hydrolyzy mohou být použity jako podklad pro druhou hydrolyzu při vyšších teplotách než 200 °C pro hydrolyzu celulózy. Spojením těchto kroků může být dosaženo přibližně 70-98 % výnosu redukováných cukrů.

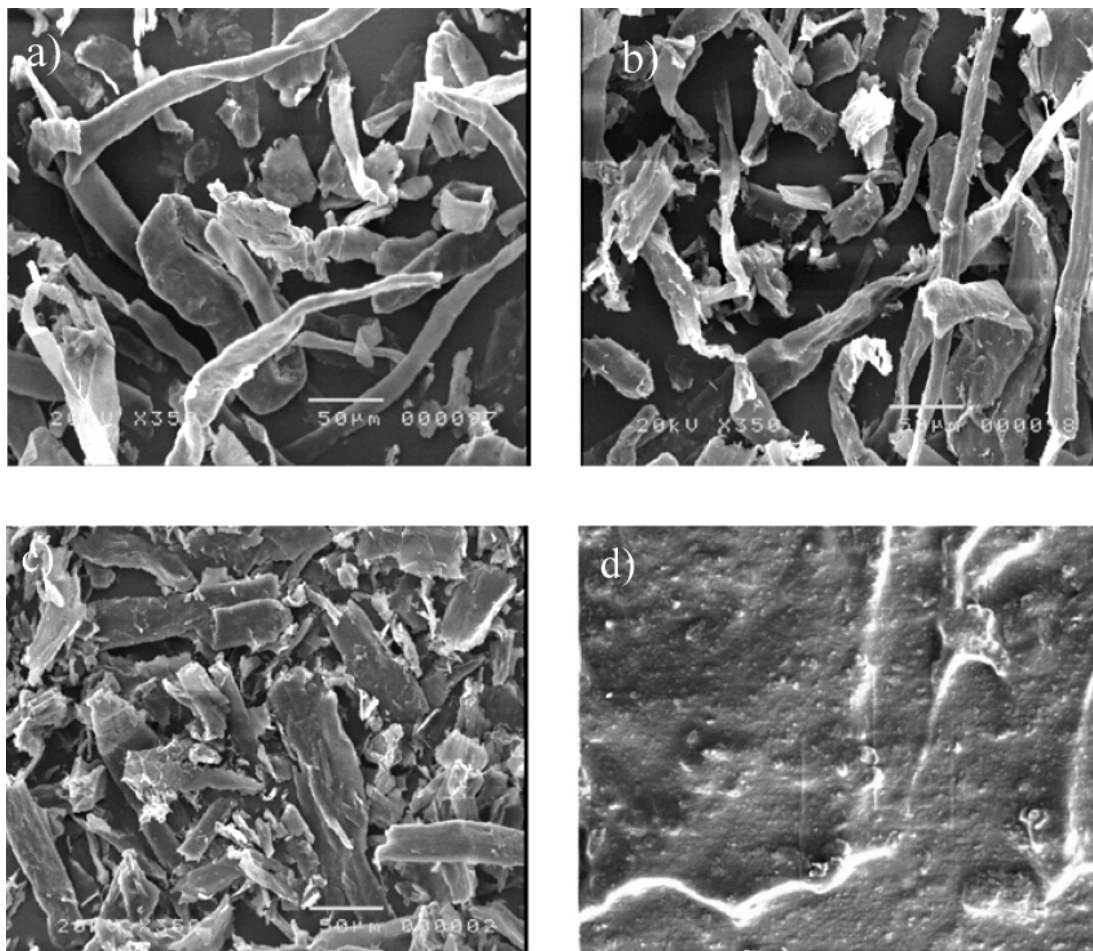
Různé studie (Converse, 1993; Gharpuray et al., 1983; Grohmann et al., 1985) prokázaly, že hydrolyza celulózy se prohlubuje se stoupající měrou odstraněného ligninu. Odstraněním ligninu by se měl také zvýšit výkon redukuující nescifické adsorpce enzymů celulózy (Converse, 1993; Lu et al., 2002, Ooshima et al., 1990). Celulóza nemůže být enzymaticky hydrolyzována na glukózu bez fyzikální nebo chemické úpravy (Lu et al., 2002). Krystalinita se zdá být nejdůležitějším faktorem, který ovlivňuje kinetiku hydrolyzy celulózy zředěnými kyselinami, a proto je důležité studovat účinky úpravy fytohmasy s cílem prověřit jejich efektivnost (Carrasco et al., 1994).

Při hydrolyze koncentrovanými kyselinami je typicky používán dvojfázový postup, při kterém je celulóza nejdříve kompletně rozpuštěna v 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při relativně nízkých teplotách (10 - 45 °C). Celulóza je v tomto stádiu depolymerizovaná na oligosacharidy, ze kterých většinou tvoří celutetróza. V druhé fázi je oligomerická směs s kyselinou zředěná na nižší koncentraci a zahřívána na 100 - 200 °C po dobu 1-3 hodin. V tomto kroku jsou oligomerické glukózové řetězce konvertované na monosacharidy (Šulák a Šmogrovičová., 2008; Rehm a Reed, 1983). Následně je nutné oddělit vzniklé sacharidy od kyselého matečného louhu a zpětně získat a zkoncentrovat recyklovanou kyselinu, aby byl proces ekonomicky efektivní (Pastorek, 2004; Rehm a Reed, 1983). Hydrolyza s koncentrovanou kyselinou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  může být provozována za méně náročných podmínek, ale vyžaduje odolné reaktory proti korozi a má velké problémy s recyklací odpadů (Sanchez et. al., 2004).

Rastrové elektronové fotografie (viz grafika č. 11) byly pořízeny u nehydrolyzované  $\alpha$ -celulózy a tato úprava byla provedena s 55, 60, a 65%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nehydrolyzovaná  $\alpha$ - celulóza a upravené vzorky s 55 a 60% kyselinou zachovávají původní vláknitou strukturu vláken, ačkoli byly rozděleny do menších fragmentů při úpravě kyselinou. Nicméně vzorek s 65% kyselinou ukazuje jiný obrázek. Původní vláknitá forma celulózy zmizela a přeměnila se na gelovou hmotu. Když jsou celulózová vlákna rozpuštěna v koncentrované kyselině, svazky glukanových řetězců se rozdělí do několika jednotlivých řetězců. Glukanové řetězce se nevrací zpět do původní strukturované vláknité formy, ale začnou tvořit nepravidelné svazky. Změna celulózové struktury v důsledku působení kyselin je pozvolná do určitého bodu (60% kyselina v tomto případě) a po dosažení tohoto bodu dochází k prudké změně. Při vyšší teplotě to vyžaduje méně koncentrovanou kyselinu pro prodělání této prudké změny. Například při 70 °C to vyžaduje pouze 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tyto náhlé změny kinetického chování a krystalinity jsou v důsledku strukturálních změn v celulóze (Xiang et al., 2003).



Grafika č. 11: *Rastrové elektronové fotografie kyselé hydrolýzy fytomasy při různých stupních koncentrace  $H_2SO_4$*



a) *nehydrolyzovaná  $\alpha$ -celulóza, zvětšení 350 x*, b)  *$\alpha$ -celulóza po kyselé hydrolýze s 55%  $H_2SO_4$* , c)  *$\alpha$ -celulóza po kyselé hydrolýze s 60%  $H_2SO_4$* , d)  *$\alpha$ -celulóza po kyselé hydrolýze s 65%  $H_2SO_4$*

Zdroj: Xiang et al., 2003

Úprava zředěnými kyselinami může významně zlepšit proces hydrolýzy lignocelulózy. Jedná se také o dvoufázový proces. Náklady tohoto procesu jsou obvykle vyšší než při některých fyzikálně-chemických procesech úpravy lignocelulózy (Sun a Cheng, 2002). Ve zředěné kyselé hydrolýze byla hemicelulózní frakce depolymerizována při nižších teplotách než celulózní frakce. Je-li vyšší teplota nebo delší retenční doba, vznikající monosacharidy jsou dále hydrolyzovány na další sloučeniny. První fázi se za relativně mírných podmínek hydrolyzuje

převážně hemicelulóza. V druhé fázi probíhá hydrolýza z rezistentnějších celulóзовých frakcí (Sanchez et al., 2004). V závislosti na povaze lignocelulóзовých surovin se teploty pohybují mezi 140 a 190 °C v první fázi a 190 - 230 °C ve druhé fázi (Galbe a Zacchi, 2002; Saha et al, 2005). Při procesech využívajících zředěné kyseliny vzniká méně degradačních produktů, ale na druhou stranu rychlost hydrolýzy je menší, protože zředěné kyseliny jsou méně účinné v hydrolýze odolných krystalických oblastech. Tímto způsobem je možné dosáhnout 65 - 80% výtěžků redukovaných sacharidů. Celkové náklady jsou spojené s procesy využívajícími zředěné kyseliny, jsou nižší než náklady pro postupy s použitím koncentrovaných kyselin. Z tohoto důvodu není nutná recyklace kyseliny pro ekonomickou životaschopnost procesu (Rehm a Reed, 1983).

Hlavní nevýhodou některých metod úpravy, zvláště při nízkém pH je tvorba různých typů inhibitorů jako jsou furany a fenolické látky. Tyto chemikálie nemají mít vliv na enzymatickou hydrolýzu, ale většinou potlačují mikrobiální růst a fermentaci, což má za následek nižší výtěžek etanolu nebo bioplynu (Taherzadeh, 1999). Pro fermentační proces, může znamenat přítomnost kyseliny octové a / nebo furfuralu v hydrolyzátu narušení nebo zamezení dalšího fermentačního kroku. Proto jsou vyžadované hydrolyzáty s nízkou koncentrací inhibitorů (Luis et al., 2002). Množství inhibitorů (furanové sloučeniny) roste se zvýšením reakční teploty, koncentrací  $H_2SO_4$  a reakční dobou. Nejvyšší koncentrace furfuralu byly získané při 170 °C, 4,0%  $H_2SO_4$  a 30 minutách ( Zhang et al., 2011).

Studie Kootstra et al. (2009) ukazuje, že použitím zředěných organických kyselin v hydrolýze fytomasy může být efektivní, a také seriózní alternativou pro úpravu zředěnou  $H_2SO_4$ . Yang a Wyman (2008) uvádí, že během úpravy organickými kyselinami je tvořeno mnohem méně furfuralu z xylózy než při použití  $H_2SO_4$ . Organické kyseliny, jako fumarová (dále jen trans- $C_4H_4O_4$ ) nebo maleinová (dále jen cis- $C_4H_4O_4$ ) se objevují jako alternativy k posílení hydrolýzy celulózy pro výrobu etanolu. Výsledky ukázaly, že organické kyseliny mohou hydrolyzovat fytomasu s vysokou účinností, ačkoli trans- $C_4H_4O_4$  je méně účinná než cis- $C_4H_4O_4$  (Kootstra et al., 2009). Dalším důvodem proč nahradit  $H_2SO_4$  v úpravě je ten, že vede ke vzniku velkého množství dihydrátu síranu vápenatého ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ), který může negativně ovlivnit následující proces (Yang a Wyman, 2008).

## **2.4 Posouzení rentability investic při projektování bioplynových stanic (BPS)**

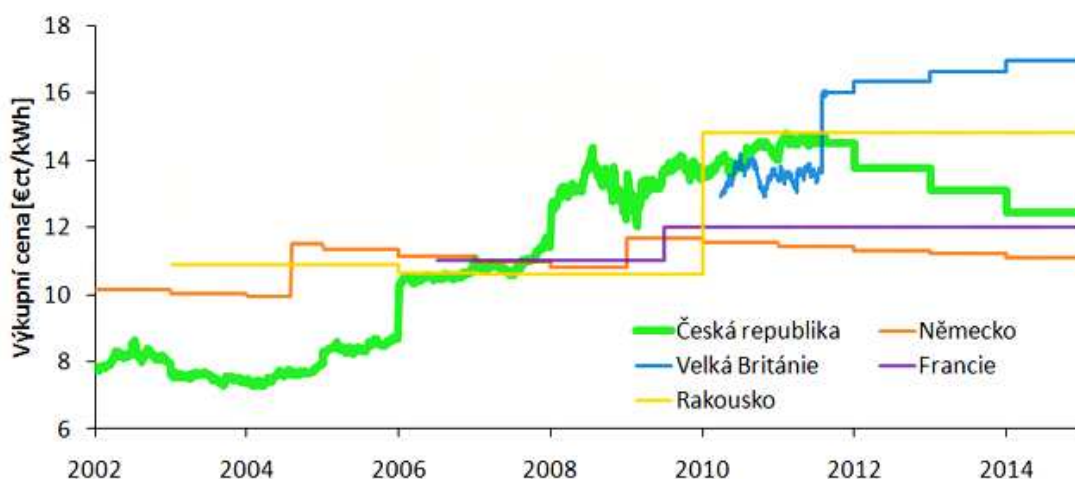
Rozhodování o investicích je dle Synka (Synek, 2010) v podstatě rozhodováním o budoucím vývoji podniku a jeho efektivnosti. Proto patří k nejdůležitějším manažerským rozhodnutím. Investiční činnost se řídí podle investičního plánu, který je konkretizován v investičních projektech. Každý investiční projekt má 2 stránky -věcnou (technické a výrobní aspekty) a ekonomickou. Při investičních nákladech do obnovitelných zdrojů energie (dále jen OZE) jako je bioplyn, jde samozřejmě i o to, aby tato investice byla ekonomicky návratná (Jakubes et al., 2006). Rentabilita BPS závisí na jejich vstupních surovinách, konkrétním technologickém řešení, využití energie z bioplynu, využití fermentovaného substrátu, výši investice, zdroji a způsobu financování, případné státní podpoře apod.

Způsob využití energie bioplynu je jedním z rozhodujících faktorů hospodárnosti BPS (Kozák, 2002). Z hlediska legislativního jsou klíčovými zákony energetický zákon č. 458/2000 Sb., který upravuje základní podmínky podnikání, výkon státní správy a regulaci v energetických odvětvích. Zákon č. 180/2005 o podpoře využívání OZE v souladu s evropskou Směrnicí 2001/77/EC a řada prováděcí vyhlášek a nařízení vlády stanovuje podporu podle velikosti instalovaného výkonu BPS a podle parametrů biomasy, pomocí které se bude vyrábět elektřina. Zákon zvýhodňuje využití odpadní biomasy, v případě spoluspalování pak účelově pěstovanou biomasu. Podle cenového rozhodnutí Energetického regulačního úřadu (dále jen ERÚ) č. 7/2011, tato regulovaná složka zaznamenává v letošním roce 2012 výrazný nárůst především z důvodu značného nárůstu výroby elektřiny z BPS a zdrojů spalujících biomasu. Pro omezení značného negativního dopadu do cen vyčlenila vláda v letošním roce opět státní dotaci ve výši 11,7 miliard Kč. Dalším zmírňujícím efektem je rozložení uhrazení korekčního faktoru do 2 let, takže výsledný nárůst příspěvku do cen je ve výši 13,3 % z hodnoty 370 Kč/MWh na hodnotu 419,22 Kč/MWh.

Zákon č. 180/2005 Sb. o podpoře výroby elektřiny z OZE také zavedl možnost volby mezi dvěma systémy výkupních cen, jimiž jsou pevné ceny a zelené bonusy. Právo na výběr je 1x za rok. Dle cenového rozhodnutí ERÚ č. 7/2011 jsou výkupní ceny (viz grafika 12) pro elektřinu z OZE uvedených do provozu v roce

2012 stanoveny tak, aby za dobu životnosti jednotlivých typů výroben elektřiny z OZE bylo výrobcům zaručeno 15 let návratnosti vložených investic.

Grafika č. 12: *Výkupní ceny pro BPS (výkupní ceny v Německu a Francii jsou aktuálně nižší než v ČR, na druhou stranu výkupní ceny v Rakousku a Velké Británii jsou od roku 2011 již vyšší).*



Zdroj: Bechník, 2011

Zelené bonusy (viz tab. č. 2) jsou v souladu se zákonem proti výkupním cenám zvýhodněny, neboť v jejich výši je zohledněna zvýšená míra rizika spojená s možností uplatnění vyrobené elektřiny na trhu. Výkupní ceny pro stávající zdroje byly v souladu s platnou legislativou navýšeny o 2 %. Výkupní cena elektřiny dodané do sítě vyrobené spalováním bioplynu v BPS, kterou udává ERÚ pro rok 2012 činí 4 120 Kč/MWh a daná cena pro zelené bonusy dosahuje 3 070 Kč/MWh.

Tab. č. 2 *Výše výkupní ceny a zeleného bonusu pro BPS*

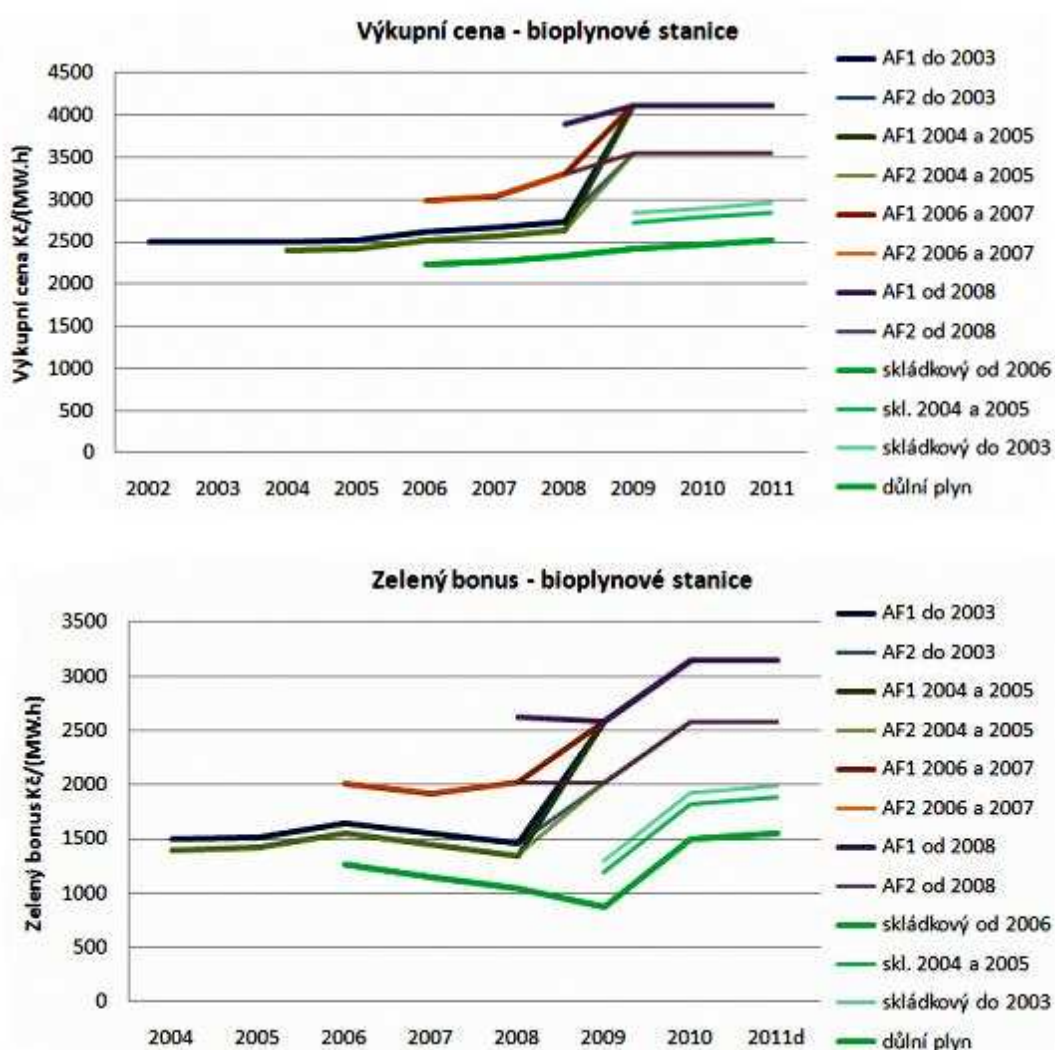
Kategorie	Podpora	2009	2010	2011	2012
AF1	Výkupní cena	4120	4120	4120	4120
	Zelený bonus	2580	3150	3150	3070
AF2	Výkupní cena	3550	3550	3550	3550
	Zelený bonus	2010	2580	2580	2500

(Pod kategorií AF1 rozumíme dle vyhlášky č. 482/2005 Sb. kategorii, „která zahrnuje biomasu s původem v cíleně pěstovaných energetických plodinách určenou k výrobě bioplynu, pokud tato biomasa tvoří v daném kalendářním měsíci více než polovinu hmotnostního podílu v sušině vstupní suroviny do bioplynové stanice a zbytek vstupní suroviny tvoří biomasa stanovená v příloze č. 1 k této vyhlášce, tabulce č. 2, skupině č. 2, písmena a) až g)“. Kategorie AF2 zahrnuje veškerou biomasu, která nespadá pod kategorii AF1) (Vyhláška MŽP č. 482/2005 Sb.)

Zdroj: ERÚ č. 7/2011

Nové ustanovení cenového rozhodnutí pro BS kategorie AF1 (zemědělské BS) uvedené do provozu po 1. lednu 2012 stanoví podmínku výroby a efektivního využití vyrobené tepelné energie v roční bilanci minimálně v úrovni 10 % vůči vyrobené elektřině (viz grafika č. 13).

Grafika č. 13: Vývoj výkupních cen a zelených bonusů pro elektřinu vyrobenou z bioplynu 2002 - 2011



Zdroj: Bechník, 2011

V případě nedodržení podmínky má taková BPS nárok na podporu pouze v úrovni podpory BPS kategorie AF2 (komunální bioplynové stanice). Snahou ERÚ je zvýšení efektivity zpracování biomasy v BPS. Dle Kozáka (2002) s ohledem na podmínky poskytované státní podpory se dnes jeví nejvýhodnější způsob spalování v kogeneračních jednotkách s prodejem elektrické energie do veřejné sítě. Vyprodukované teplo ve formě teplé vody 80 - 90 °C se zčásti spotřebuje k odběru substrátu (20 – 25 %), zbytek lze využít k vytápění, k přípravě teplé užitkové vody, v sušárnách apod. V případě větší vzdálenosti místa s odběrem tepla (občanská zástavba) lze snadněji vybudovat plynovod a energetické centrum instalovat v místě odběru (např. bioplynová stanice Třeboň využívající maximálně primární energii bioplynu využitím produkovaného tepla k vytápění nedalekých lázní Aurora).

Při technice hodnocení efektivity ekonomických investic do BPS můžeme využít výsledků dynamických a statistických metod. Dynamické metody ve svých propočtech uvažují faktor času i rizika, tj. stupně nebezpečí, že očekávaných výnosů nemusí být dosaženo. Faktor času je ve vzorcích zohledněn tzv. diskontováním, kdy budoucí hodnotu převedeme na současnou. Dynamické metody jsou u investice jako výstavba BPS, kde se kalkuluje obvykle s horizontem 15 let, mnohem více vypovídající než statistické metody. K dynamickým metodám patří zejména metoda čisté současné hodnoty, diskontované doby splácení, metoda vnitřního výnosového procenta (Kislingerová et al., 2007). Dle Krutiny a Novotné (Krutina a Novotný, 2004) statistické metody nepřihlížejí k působení faktoru času. Ke statistickým metodám patří zejména metoda výnosnosti investic a metoda doby návratnosti.

Dle Scholleové (Scholleová, 2008) čistá současná hodnota (označovaná zkratkou NPV z anglického Net Present Value) je ukazatelem, který počítá pouze a jen s budoucím cashflow (čistými peněžními toky) v jednotlivých letech projektu a se stanovením jejich současné hodnoty diskontováním. Vlastně nám říká, kolik peněz nám za zvolenou dobu životnosti projektu v jednotlivých letech daný projekt přinese anebo sebere. Nezajímá se tedy o účetní položky, jako jsou výnosy a náklady BPS, nezajímá se o nějakou hodnotu společnosti, ale řeší pouze a jen peněžní toky, které nám daná investice přinese. NPV se vypočítá podle vzorce (1).

Vzorec:

$$NPV = \sum_{t=1}^{T\bar{z}} CF_t \cdot (1+r)^{-t} - IN \quad (1)$$

kde:

NPV = čistá současná hodnota

T $\bar{z}$  = doba životnosti,

CF<sub>t</sub> = roční úspora nákladů (nebo roční příjem) v roce t

r = diskontní míra

IN = investiční výdaj

Jakubes et al. (2006) uvádí, že pokud NPV daného projektu je kladné číslo, je projekt ekonomicky efektivní (říká nám, že na investici vyděláme). Při posuzování více variant je nejefektivnější ta, jejíž ukazatel NPV je největší. Kislingerová et al., 2007 chápe tuto metodu jako úplně nejvhodnější ze všech, jelikož vypovídací schopnost dosaženého výsledku srozumitelně odpovídá na základní otázku, zda je investice výhodná.

Diskontovaná (reálná) doba návratnosti investice ukazuje, za jak dlouho dojde k úhradě celkových investičních nákladů čistými příjmy projektu při respektování časové hodnoty peněz. Vyjadřuje dobu, za kterou kumulovaný diskontovaný tok hotovosti projektu nabude kladné hodnoty, jinými slovy, časové období, pro které je NPV rovna nule (Jakubes et al., 2006). Diskontovaná doba návratnosti investice se vypočítá dle vzorce (2).

Vzorec:

$$DN = \frac{IN}{CF} \quad (2)$$

kde:

DN = doba návratnosti (roky)

IN = náklady na pořízení investice (Kč)

CF = cash-flow (Kč)

Dle Synka (Synek, 2010) ideální investice je taková, která má vysokou výnosnost, je bez rizika a co nejdříve se zaplatí. Taková investice se však v praxi prakticky nevyskytuje, ve skutečnosti jsou kritéria protikladná. Investice s vysokou výnosností je obvykle vysoce riziková, likvidní a málo riziková investice bývá zase málo výnosná. Konečným výsledkem hodnocení investice je rozhodnutí, zda investici do BPS uskutečnit či nikoli.



## **3. Metodika**

### **3.1 Použitý materiál**

#### **Pšeničná sláma**

Zkoumaným substrátem byla sláma ozimé pšenice (odrůda Alka, sklizená v roce 2009, o vlhkosti 9,8 %) ze zemědělského podniku VOŠ a SzeŠ Tábor v Měšicích (Česká republika).

#### **Inokulát**

Inokulát (sušina 1,151 %, pH (při 38 °C) = 6,7; pH (při 51 °C) = 6,8, hustota = 1157 kg/m<sup>3</sup>) pochází z bioplynové stanice Nedvědice (ČR) pracující v technologii suché fermentace kukuřičné siláže, čerstvého statkového hnoje, suchého statkového hnoje, který byl uložen po dobu šesti měsíců a zbytky z předchozí dávky v poměru 12:1:1:6. Bylo skladováno v plastových nádobách při 4 °C a po samovolném roztání v pokojové teplotě aplikováno až v okamžiku potřeby.

#### **Voda**

Použitá voda byla využita pitná z místního vodovodního řádu z laboratoře Kroměříž (ČR).

#### **Hydrolizační činidlo**

Jako hydrolizační činidlo byla použita 65% kyselina sírová H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z BiomassTechnology a.s., Hulín (Česká republika).

#### **Neutralizační činidlo**

Uhličitan vápenatý (CaCO<sub>3</sub>) a hydroxid sodný (NaOH) dodány firmou MERCI s.r.o., Brno (ČR).

## 3.2 Použitý software

### ZunZun.com

Autorem webové aplikace zunzun.com je James Phillips. Webová aplikace dokáže vygenerovat online dvojrozměrné či trojrozměrné grafy. Programována je v jazyce Python. Pracuje na operačním serveru, Linode Platform Manager (LPM), který pro dané účely využívá databázi Sequel Pro. Obsahuje soubor analýz odchylek a odchylkových histogramů, odchylkových grafů, křivkových grafů, povrchových grafů a vrstevnicových grafů. Ke každému grafu podle zvolené funkce automaticky vygeneruje z množiny funkcí polynom, podle kterého můžeme vypočítat hledané extrémy.

### Maple 14

Maple společnosti Maplesoft je program pro řešení matematických problémů. Maple ovládá pravidla algebry a matematické analýze. Maple například ví, jak řešit rovnice, zjednodušovat výrazy, vykreslovat grafy a počítat derivace či integrály. Maple pracuje přímo se symboly, kterými jsou rovnice tvořeny, což znamená, že zachovává obecnost, dokud nepotřebujeme číselnou odpověď. Maple neumí jenom vykreslovat dvojrozměrné či trojrozměrné grafy, ale také v něm lze tvořit pokročilejší grafiku, jako animace, pole vektorů, parametrické křivky nebo dynamické systémy.

### 3.3 Technologie zpracování pšeničné slámy

Pšeničnou slámu byla nadrcena nejdříve na velikost 1-2 mm v kladívkovém drtiči na biomasu 9 FQ o výkonu cca 250 - 350 kg/hod. (pořizovací náklady 25 999 Kč). Drtič slámu upravil na jemnou drť. Stroj obsahoval zásobník na drť, proto bylo možno pšeničnou drť ihned dávkovat přímo do briketovacího lisu (viz grafika č. 14) pro další zpracování.

Grafika č. 14: Kladívkový drtič na slámu 9 FQ od firmy Green Energy se zásobníkem na drť, která se dávkuje přímo do peletovacího stroje.



Zdroj: Green Energy, 2009a

Briketovací lis JGE 120 (pořizovací náklady 45 900 Kč) ji velmi snadno zpracoval a vyrobil z ní pelety o velikosti 2 - 6 mm (viz grafika č. 15).

Grafika č. 15: *Briketovací lis JGE 120 na výrobu pelet od firmy Green Energy s motorem 3 kW/ 380 V, o váze 100 kg a rozměrech - výška 71 x šířka 39 x délka 91 cm*



Zdroj: Green Energy, 2009b

Průměr pelet (viz grafika č. 16) byl dán velikostí matrice. Měkký materiál jako sláma měl denní vydatnost za 8 hod. = 600 – 800 kg. Pelety slámy splňovaly doporučenou vlhkost 10 - 17 %. Hodinový výkon byl 100 kg/hod. Za těchto podmínek výrobce udává výhřevnost pelet ze slámy 16,5 až 18,5 MJ/kg.

Grafika č. 16: *Pelety z pšeničné drži o velikosti 2 - 6 mm*



Zdroj: AgroSlatiny, 2009

Pelety slámy byly hydrolyzovány za pomoci technologie firmy Biomass Technology a.s. na hydrolyzérou firmy Pharmix s.r.o. (Kroměříž – ČR). Hydrolyzér (viz grafika č. 17) byl použit k úpravě pelet slámy metodou tlakové hydrolýzy. Důležitým návrhovým parametrem byla pracovní teplota. Měřenými provozními veličinami byl tlak a teplota uvnitř hydrolyzérou. Jednalo se o tlakově stabilní nádobu.

Grafika č. 17: *Konstrukční řešení vysokotlakého hydrolyzérou firmy Pharmix s.r.o.*

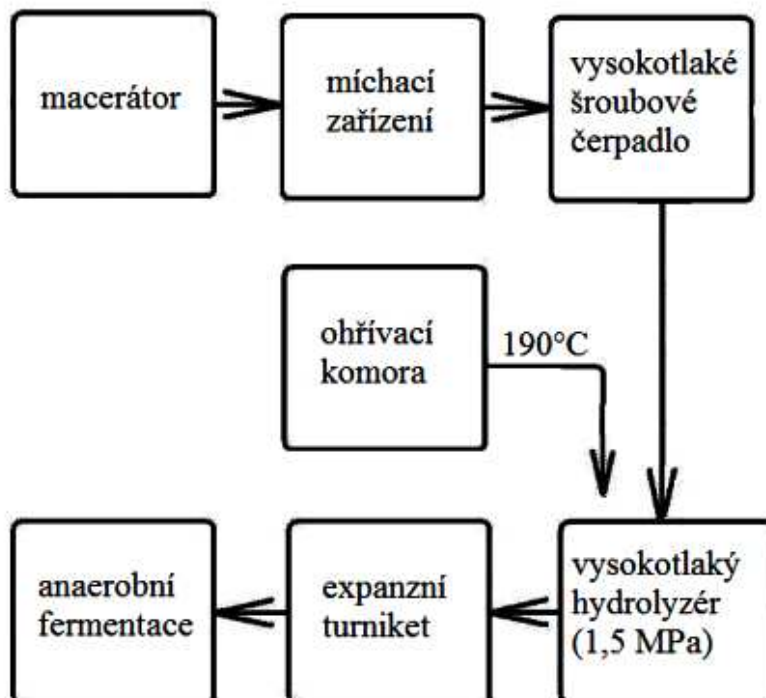


Zdroj: Pharmix s.r.o., 2010

Peletovaná sláma byla pásovým dopravníkem automaticky nakládána do macerátoru, dále postupovala do míchacího zařízení, kde se smíchala s vodou pro dosažení optimálního hydromodulu (1:7). Takto získaná řídká kaše byla pod tlakem tažena z míchacího zařízení do vysokotlakého šroubového čerpadla. Z vysokotlakého šroubového čerpadla šla do vysokotlakého hydrolyzérou, kde byla hydrolyzována při tlaku 1,5 MPa, retenčním čase 500 s a teplotě 190 °C. Hydrolyzát po uvolnění z vysokotlakého hydrolyzérou vylétával do expanzního turniketu. Pomocí uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) jsem 100 g (v sušině) hydrolyzovaného substrátu neutralizovala na  $\text{pH} \approx 7$  a poté týden sušila v 75 °C (nasycení na maximální retenční kapacitu).

Hydrolyzát byl po neutralizaci podroben anaerobní fermentaci. Schéma vysokotlaké hydrolyzy je zobrazeno v grafice č. 18.

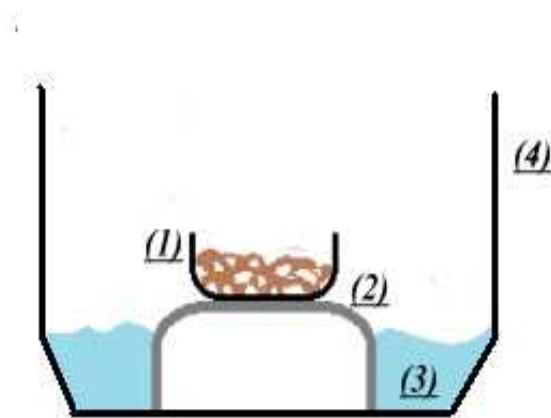
Grafika č. 18: Schéma vysokotlaké hydrolyzy



Zdroj: Maroušek, 2011

Zkoumaný hydrolyzátor nasycený na maximální vodní retenční kapacitu jsem umístila do malé skleněné misky s rovným dnem o průměru 18 cm (1). Skleněnou misku s rovným dnem (1) jsem vložila na větší misku (2), kterou jsem překlopila a instalovala do testovací nádoby (4). Dno testovací nádoby jsem vyplnila 1M NaOH (3) (viz grafika č. 19).

Grafika č. 19: Schéma aparátu na produkci CO<sub>2</sub>



(1) - menší skleněná miska s rovným dnem s obsahem hydrolyzátu nasyceného na max. retenční kapacitu, (2) - velká překlopená miska, (3) - dno testovací nádoby vyplněné 1M NaOH, (4) - testovací nádoba

Zdroj: Autor

Získané výsledky byly zadány do operačního serveru, Linode Platform Manager (LPM), který pro dané účely využívá databázi Sequel Pro. Porovnání dat v databázi zajišťovala funkce SHA-1 (Secure Hash Algorithm). Po vygenerování dat v operačním serveru (LPM) jsem získala seznam funkcí, které se pro danou oblast podařilo vhodně aproximovat. Pro nejvhodnější výběr byla zvolena metoda pro určení přesnosti virtuálního modelu Root Mean Square Error – RMSE (SSQABS), která měří rozptyl rozdělení četnosti odchylek mezi původními výškovými daty. Nejlepší kritéria vykazovala polynomiální kubická funkce, do které byly vloženy aproximované data. Do výsledného polynomu jsem vložila získaná data a v matematickém programu Maple 14, kde jsem pomocí dvojice funkcí minimize ( $f$ , location) a maximize ( $f$ , location) vypočítala ohniska lokální extrémů. V těchto parametrech byla znovu provedena hydrolyza výše uvedeným způsobem. Mapování procesu proběhlo pro tlaky 0,606 MPa, 1,777 MPa a 2,372 MPa.

Jako poslední jsem realizovala simulaci čtvrtprovozní kumulativní produkce CH<sub>4</sub>. Simulaci jsem prováděna s proměnnými veličinami jako bylo pH a teplota spolu s produkcí H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> po dobu 35 dnů na automatickém monitorovacím anaerobním fermentoru Stix (viz grafika č. 20).

Grafika č. 20: *Automaticky monitorovaný anaerobní fermentor Stix*

*(autor konstrukce Maroušek)*



Zdroj: Pharmix, 2010

Automaticky monitorovaný anaerobní fermentor Stix se skládá z horní nádoby, která plnila funkci hlavního reaktoru. Reaktor byl temperován na teplotu 51 °C. Teplota, pH, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S byly průběžně monitorovány systémem čidel a posílány přes Wi-Fi (802.11b/g) do laboratorního serveru. Potrubí, které bylo vedeno na levé straně spojuje horní a spodní fermentor, slouží k průchodu digestátu. Ve spodním



fermentoru je sledována zbývající produkce CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>. Teplota byla nastavena na 38 °C, pro 2 otáčky za minutu. Bilance substrátu a očkovací směsi je v poměru 20:1 (TS). Následně došlo k ředění s vodou z důvodů snížení sušiny na 10 % (požadavky BPS). Mezofilní dávka testu se provádí při 38 °C. Teplota byla udržována pomocí 4 termostatových snímačů. První byl umístěn v dolní části reaktoru, druhý v krytu reaktoru a třetí a čtvrtý snímač byl umístěn uvnitř reaktoru ve výšce 5 a 20 cm. Hodnota pH byla sledována čidly umístěné vedle vnitřních snímačů. Plynný CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, a H<sub>2</sub>S byly snímány analyzátozem GA 3000, který je vybaven technologií pracující s infračerveným detektorem a elektrochemickými senzory (Chromservis Ltd., Praha, Česká republika). Kumulativní produkce CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> je automaticky balancována na teplotu 0 °C a tlak 101 325 Pa.

## 4. Výsledky

### 4.1 Mapování produkce CO<sub>2</sub>

#### 1) tlak 0,606 MPa

Tab. č. 3 : Hodnoty získané při mapování produkce CO<sub>2</sub>

Osa X	Osa Y	Osa Z
Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu	Spotřeba HCl (mL)
4,588	3,305	91,739
4,588	4,721	92,025
4,588	5,034	92,123
9,367	3,222	92,017
9,367	4,466	92,122
9,367	4,983	92,763
17,692	3,402	92,863
17,692	4,782	93,123
17,692	4,977	93,974

Zdroj: Autor

#### Použitý polynom:

$$z = a + bx^0y^1 + cx^0y^2 + dx^0y^3 + fx^1y^0 + gx^1y^1 + hx^1y^2 + ix^1y^3$$

Kde:

$$a = 2,0559609291816739E+02$$

$$b = -8,3972173351617485E+01$$

$$c = 2,0276347662682983E+01$$

$$d = -1,6098754484345301E+00$$

$$f = -1,5587408193012793E+01$$

$$g = 1,1705959803264157E+0$$

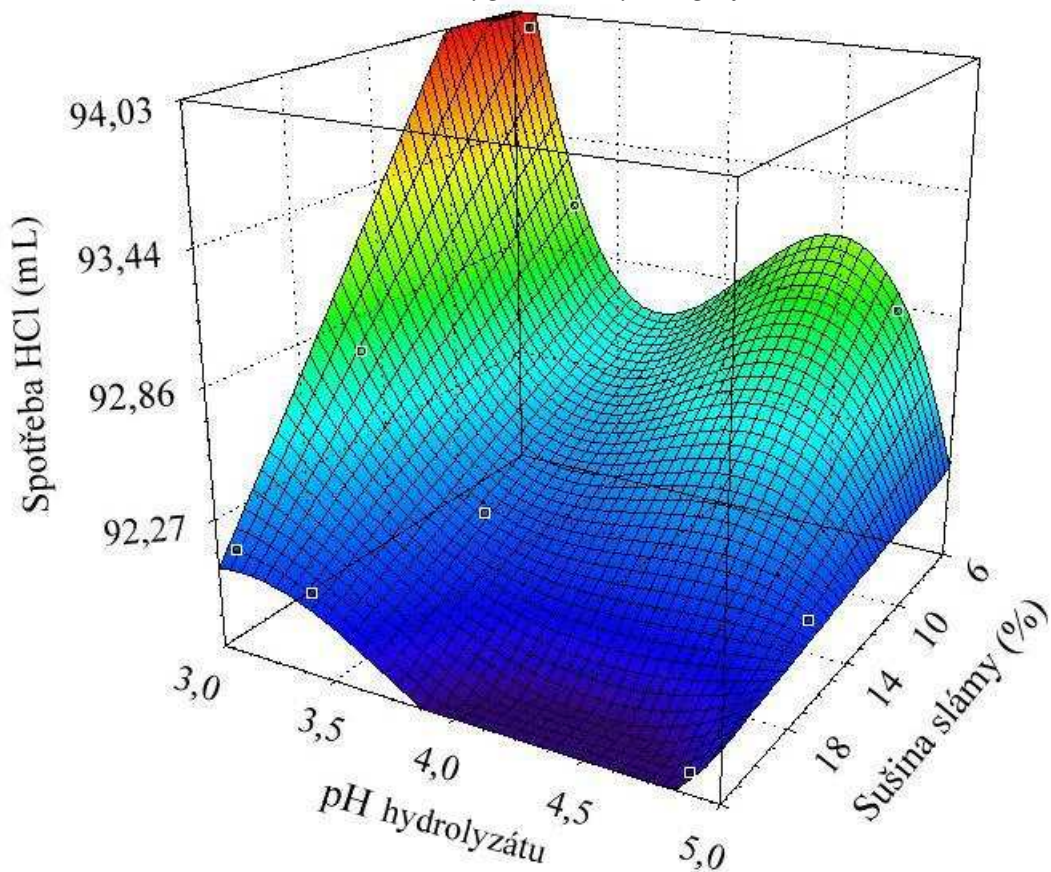
$$h = -2,8830831514809176E+00$$

$$i = 2,3429295528141836E-01$$

Suma čtverců absolutní hodnoty (dále jen SSQABS) = 0,00156270718151

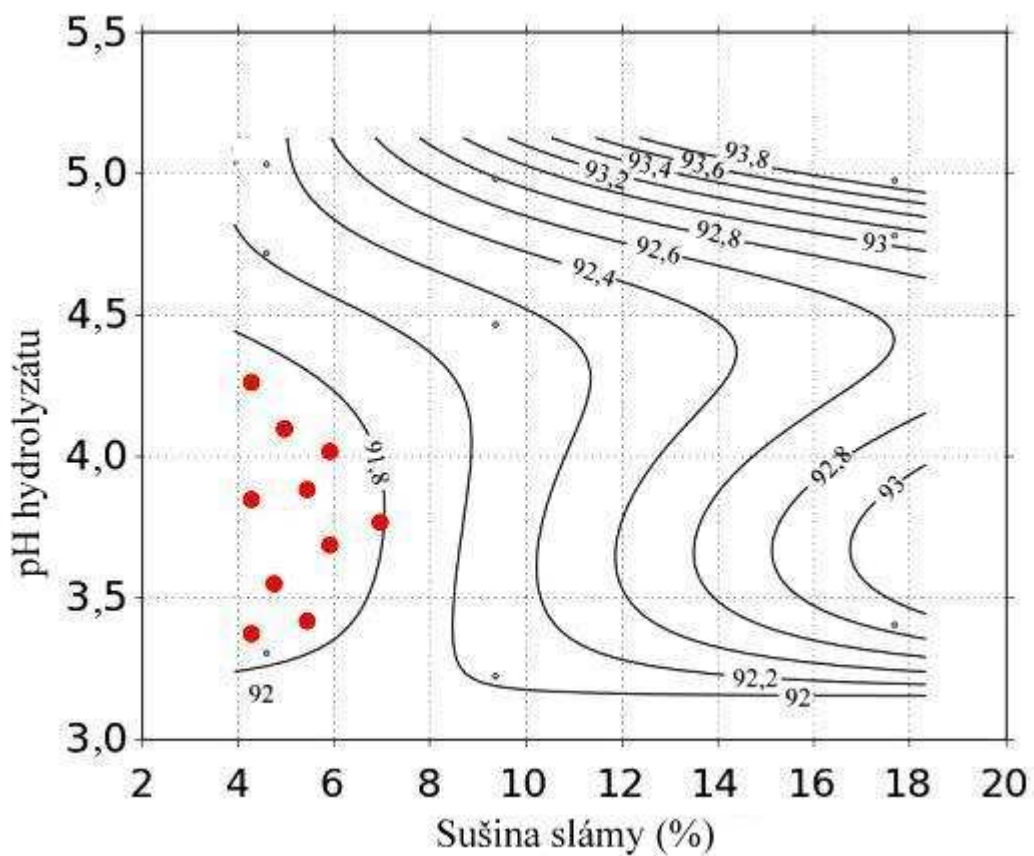
Směrodatná odchylka (dále jen RMSE) = 0,013177030442

Graf č. 1 : Vygenerovaný 3D graf



Zdroj: Autor

Graf č. 2 : Vyznačení lokálních extrémů aproximací ve vrstevnicovém graf



Zdroj: Autor

Spotřeba HCl (mL) je zakreslená v podobě vrstevnic.

Tab. č. 4: *Body lokálních extrémů*

Body	Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu
1	4,4	4,3
2	5,0	4,1
3	6,0	4,0
4	5,8	3,8
5	4,4	3,7
6	7,0	3,7
7	6,0	3,6
8	5,0	3,6
9	5,5	3,4
10	4,4	3,4

Zdroj: Autor

Lokální extrémů jsou vypisovány z grafu zleva doprava, zhora dolů.

## 2) tlak 1,777 MPa

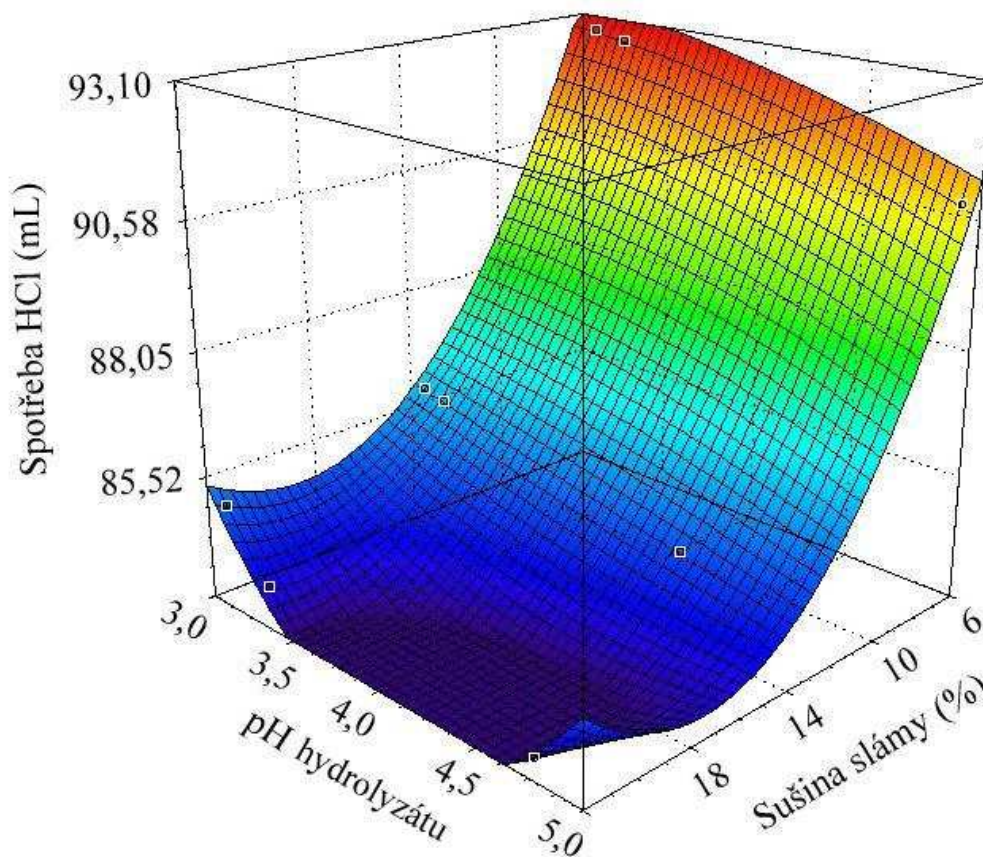
Tab. č. 5 : *Hodnoty získané při mapování produkce CO<sub>2</sub>*

Osa X	Osa Y	Osa Z
Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu	Spotřeba HCl (mL)
5,218	3,208	83,234
5,218	4,831	83,648
5,218	5,109	84,923
11,234	3,507	84,722
11,234	4,973	85,867
11,234	5,101	85,972
16,867	2,963	90,863

16,867	4,832	92,762
16,867	5,023	92,862

Zdroj: Autor

Graf č. 3: Vygenerovaný 3D graf



Zdroj: Autor

**Použitý polynom grafu:**

$$z = a + bx^0y^1 + cx^0y^2 + dx^1y^0 + fx^1y^1 + gx^1y^2 + hx^2y^0 + ix^2y^1 + jx^2y^2$$

Kde:

$$a = 1.7969516473031126E+02$$

$$b = -4.7746860313309504E+01$$

$$c = 5.8828055479166306E+00$$

$$d = -1.4665757582598923E+01$$

$$f = 6.8930003058217935E+00$$

$$g = -8.3760183185877368E-01$$

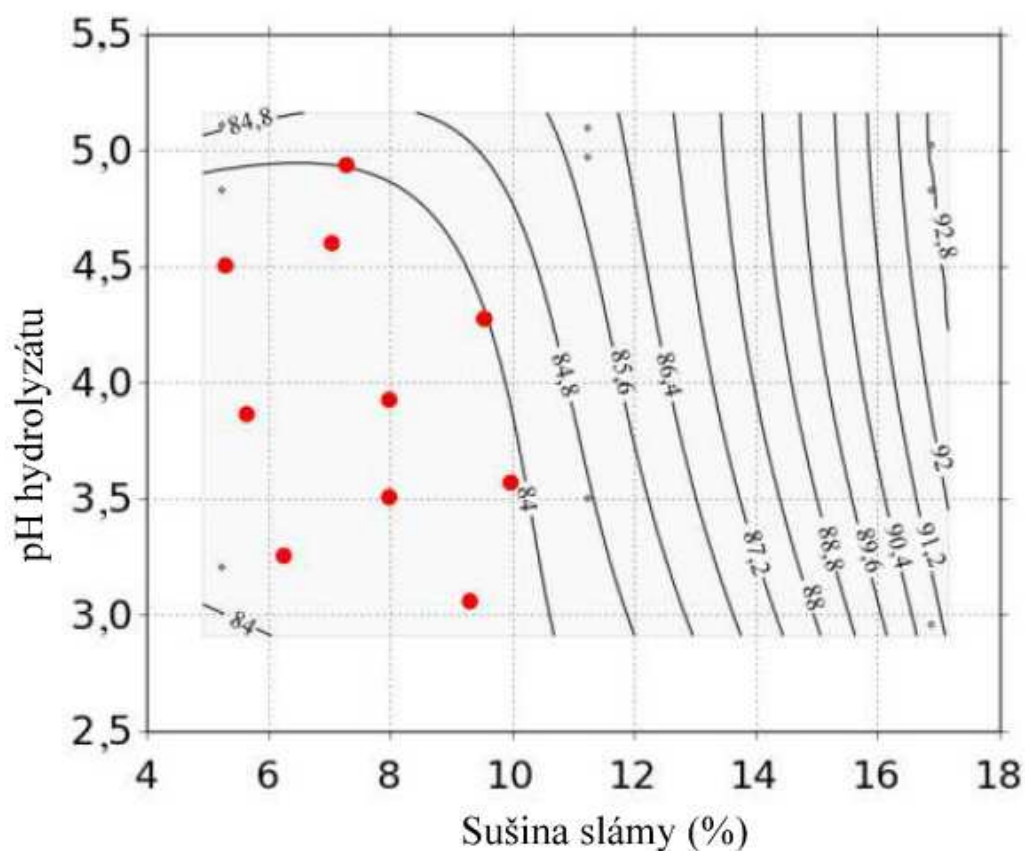
$$h = 5.3463637213889914E-01$$

$$i = -2.3071614105647065E-01$$

$$j = 2.8140852334196609E-02$$

SSQABS = 1,95813866025e-21..... RMSE = 1,47502868532e-11

Graf č. 4: Vyznačení lokálních extrémů aproximací ve vrstevnicovém grafu



Zdroj: Autor

Spotřeba HCl (mL) je zakreslená v podobě vrstevnic

Tab. č. 6: Body lokálních extrémů

Body	Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu
1	7,6	4,9
2	7,5	4,6
3	5,2	4,5
4	9,4	4,2
5	5,5	3,8
6	8,0	3,9
7	9,8	3,6
8	8,0	3,5

9	6,5	3,3
10	9,3	3,1

Zdroj: Autor

Lokální extrémny jsou vypisovány z grafu zleva doprava, zhora dolů.

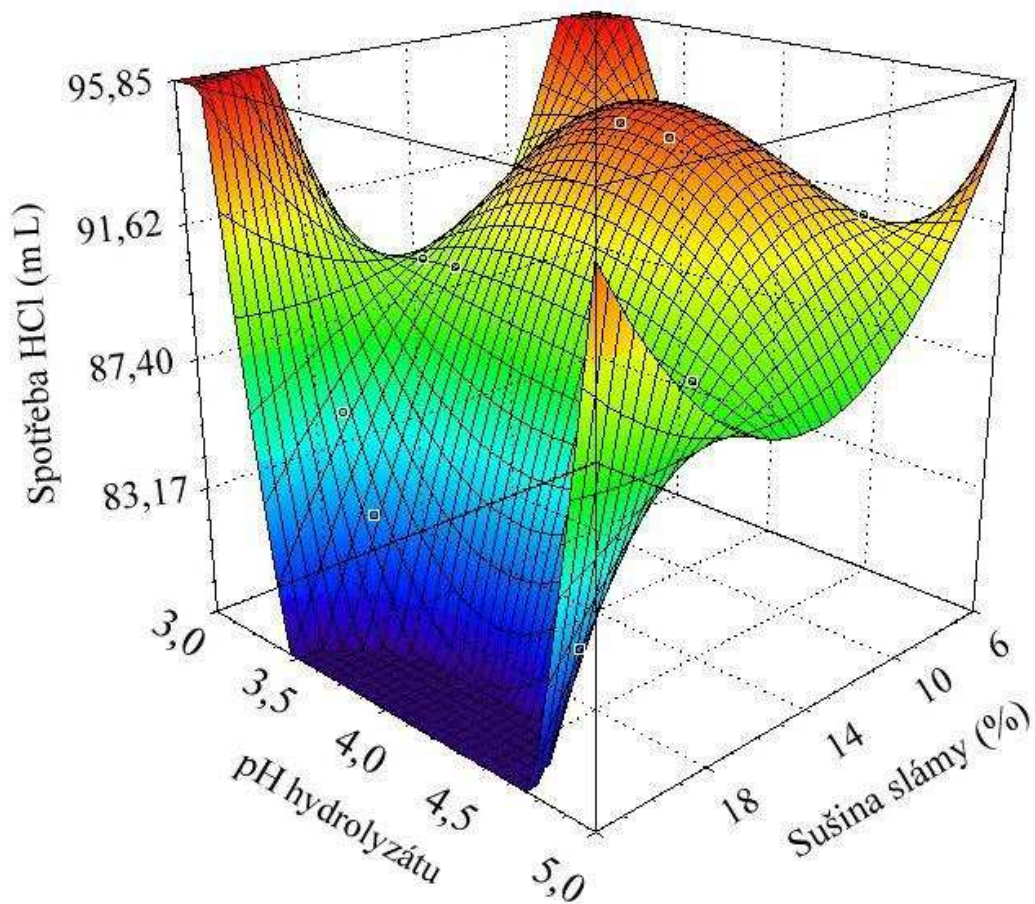
### 3) tlak 2,372 MPa

Tab. č. 7 : Hodnoty získané při mapování produkce CO<sub>2</sub>

Osa X	Osa Y	Osa Z
Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu	Spotřeba HCl (mL)
3,928	3,419	81,763
3,928	4,799	82,863
3,928	5,004	85,876
8,573	3,322	88,753
8,573	4,843	89,863
8,573	5,083	89,752
18,039	3,343	91,863
18,039	4,562	92,867
18,039	4,897	93,029

Zdroj: Autor

Graf č. 5 : Vygenerovaný 3D graf



Zdroj: Autor

**Použitý polynom:**

$$z = a + bx^0y^1 + cx^0y^2 + dx^1y^0 + fx^1y^1 + gx^1y^2 + hx^2y^0 + ix^2y^1 + jx^2y^2$$

Kde:

$$a = 4,2604892490701826E+02$$

$$b = -1,7760675658672014E+02$$

$$c = 2,1727864306977647E+01$$

$$d = -6,0852678484796108E+01$$

$$f = 3,1825548997008827E+01$$

$$g = -3,8784595724037452E+00$$

$$h = 2,3276956392535180E+00$$

$$i = -1,2106154037757904E+00$$

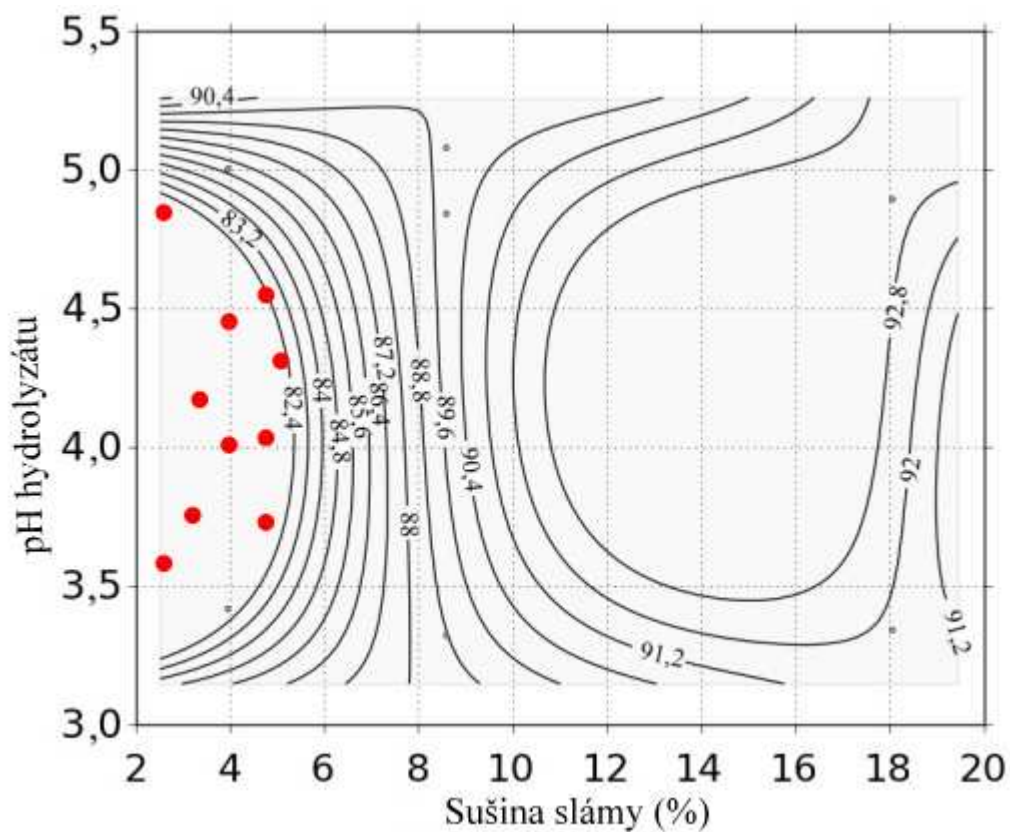
$$j = 1,4756003323748246E-01$$

$$SSQABS = 3,84603586111e-19$$

$$RMSE = 2,06721386872e-10$$



Graf č. 6: Vyznačení lokálních extrémů aproximací ve vrstevnicovém grafu



Zdroj: Autor

Spotřeba HCl (mL) je zakreslená v podobě vrstevnic

Tab. č. 8: Body lokálních extrémů

Body	Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu
1	3,4	4,8
2	4,8	4,5
3	4,0	4,5
4	5,2	4,3
5	3,4	4,0
6	5,0	4,0
7	4,0	4,0
8	3,2	3,8
9	2,6	3,7
10	3,6	3,6

Zdroj: Autor

Lokální extrémny jsou vypisovány z grafu zleva doprava, zhora dolů.

## 4.2 Mapování produkce CH<sub>4</sub>

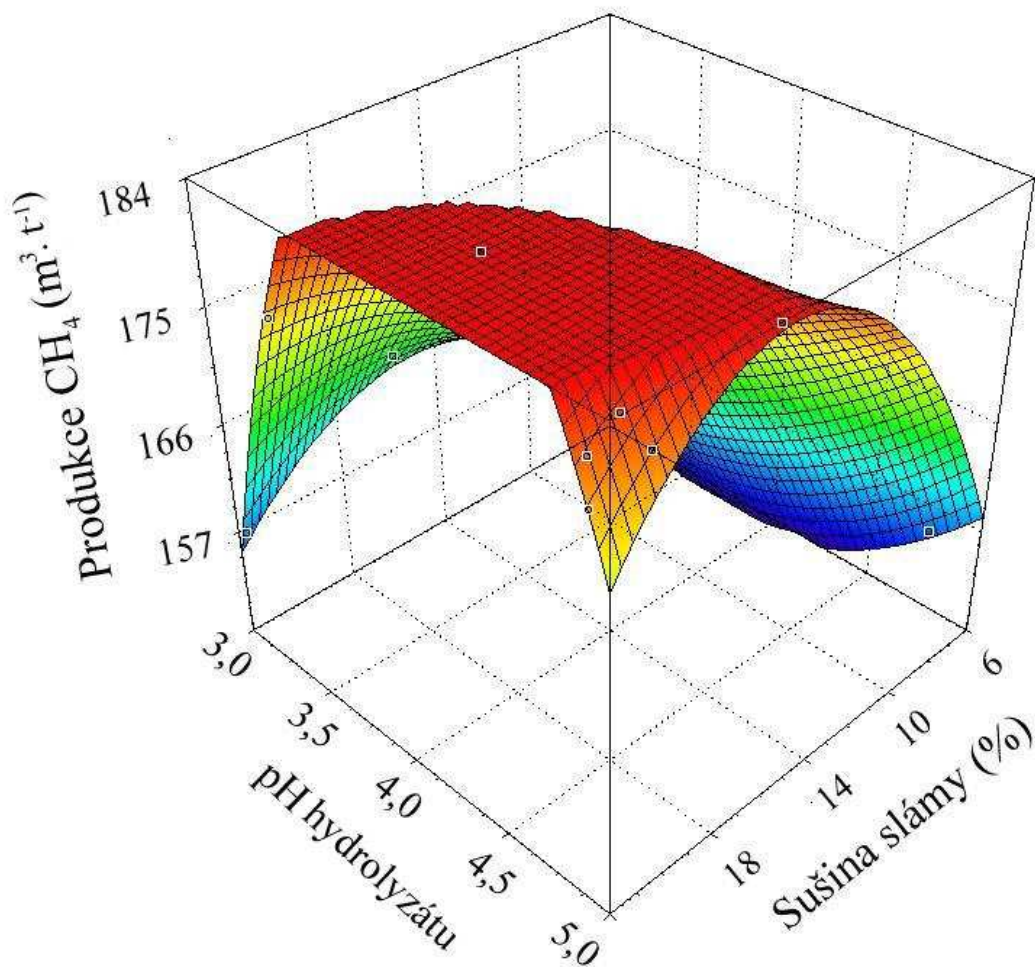
### 1) tlak 0,606 MPa

Tab. č. 9: Hodnoty získané při mapování produkce CH<sub>4</sub>

Osa X	Osa Y	Osa Z
Sušina slámy (%)	pH roztoku	Produkce CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> · t <sup>-1</sup> )
4,588	3,305	180,4
4,588	4,721	176,5
4,588	5,034	156,8
9,367	3,222	183,3
9,367	4,466	177,9
9,367	4,983	165,7
17,692	3,402	155,0
17,692	4,782	148,3
17,692	4,977	150,2

Zdroj: Autor

Graf č. 7: Vygenerovaný 3D graf



Zdroj: Autor

**Použitý polynom:**

$$z = a + bx^0y^1 + cx^0y^2 + dx^1y^0 + fx^1y^1 + gx^1y^2 + hx^2y^0 + ix^2y^1 + jx^2y^2$$

Kde:

$$a = -9,3395689283750517E+02$$

$$b = 5,5548975772508425E+02$$

$$c = -6,7990731224266767E+01$$

$$d = 1,4105933775673896E+02$$

$$f = -6,7478835051390362E+01$$

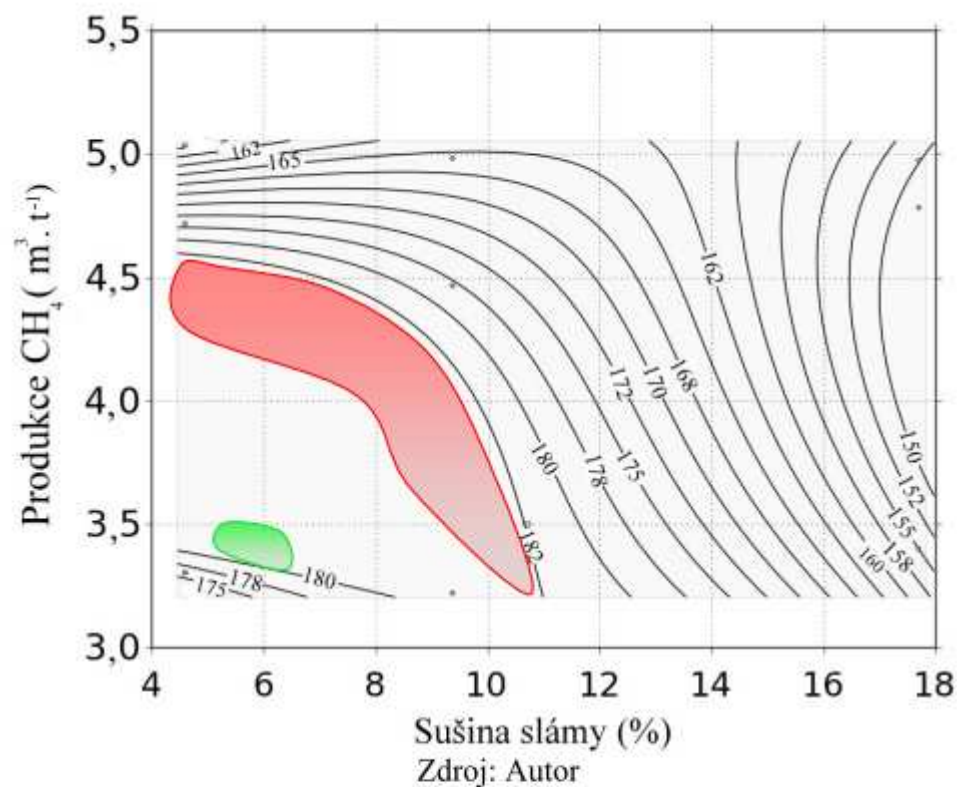
$$g = 8,0311266999081923E+00$$

$$h = -3,9595189850752632E+00$$

$$i = 1,7815369378613610E+00$$

$$j = -2,0711037977002889E-01$$

Graf č. 8: Vrstevnicový graf optimálních parametrů



Jako vrstevnice je zakreslena produkce  $\text{CH}_4$

■ - maximální produkce  $\text{CH}_4$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ )

■ - optimální produkce  $\text{CH}_4$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ )

## 2) tlak 1,777 MPa

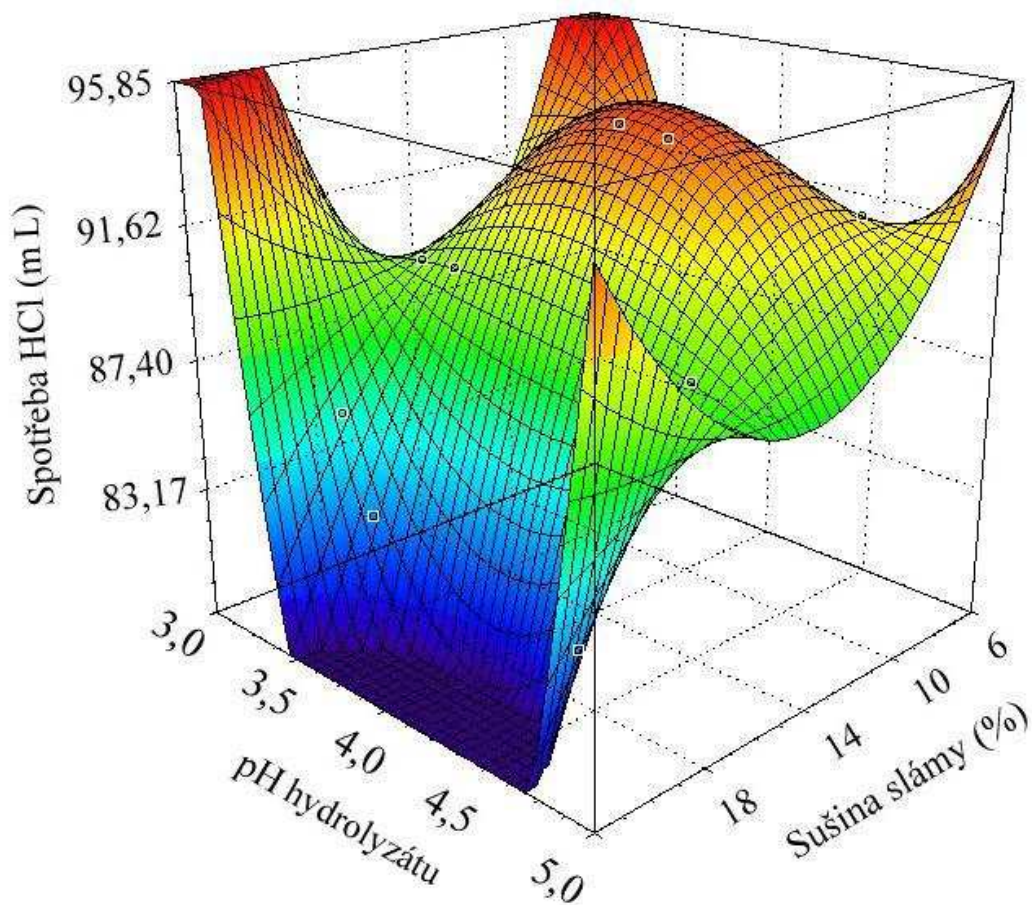
Tab. č. 10: Hodnoty získané při mapování produkce  $\text{CH}_4$

Osa X	Osa Y	Osa Z
Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu	Produkce $\text{CH}_4$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ )
5,218	3,208	169,4
5,218	4,831	173,9
5,218	5,109	161,1
11,234	3,507	163,4
11,234	4,973	169,6

11,234	5,101	172,6
16,867	2,963	165,1
16,867	4,832	170,8
16,867	5,023	166,0

Zdroj: Autor

Graf č. 9: Vygenerovaný 3D graf



Zdroj: Autor

**Použitý polynom grafu:**

$$z = a + bx^0y^1 + cx^0y^2 + dx^1y^0 + fx^1y^1 + gx^1y^2 + hx^2y^0 + ix^2y^1 + jx^2y^2$$

Kde:

$$a = -1,5249231204730695E+03$$

$$b = 8,8407546822260144E+02$$

c = -1,0953045982615609E+02

d = 3,2647204934210504E+02

f = -1,7018962659249598E+02

g = 2,1073083727527418E+01

h = -1,4135454403335970E+01

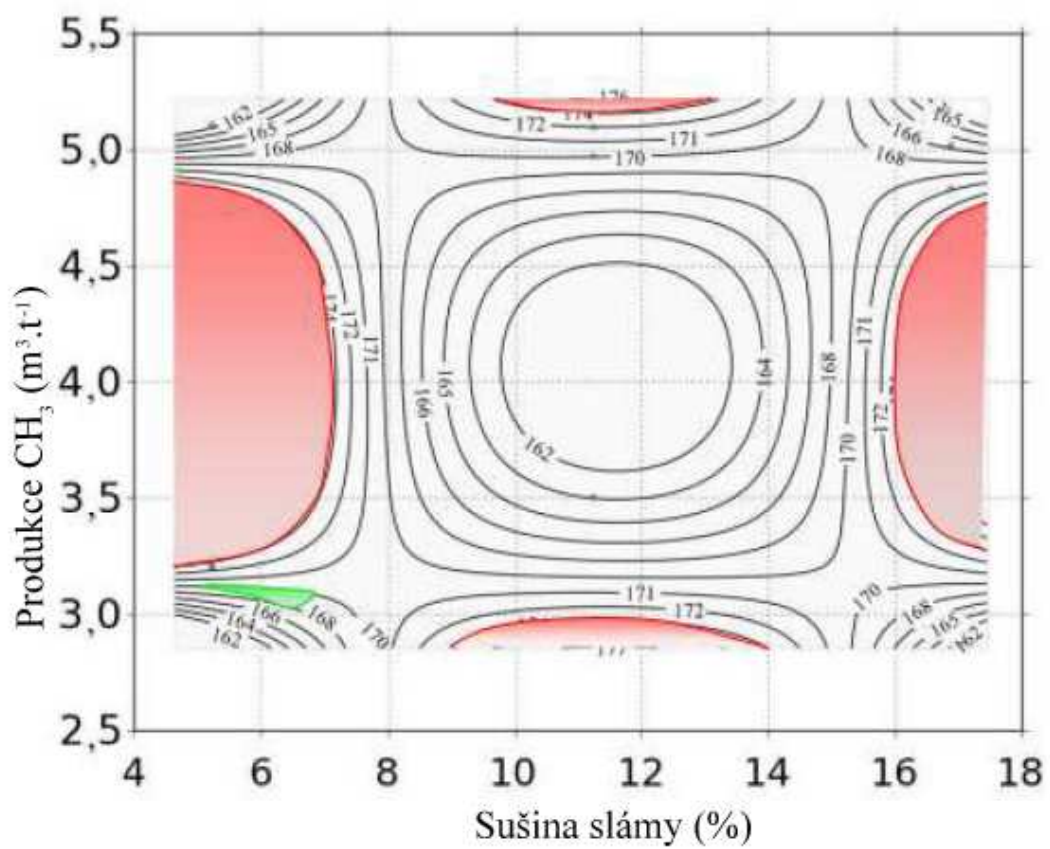
i = 7,3681178081327516E+00

j = -9,1245379203508037E-01

SSQABS:30,42

RMSE: 1,74413302245

Graf č. 10: Vrstevníkový graf optimálních parametrů



Zdroj: Autor

Jako vrstevnice je zakreslena produkce CH<sub>4</sub>

■ - maximální produkce CH<sub>4</sub> (m<sup>3</sup>.t<sup>-1</sup>)

■ - optimální produkce CH<sub>4</sub> (m<sup>3</sup>.t<sup>-1</sup>)

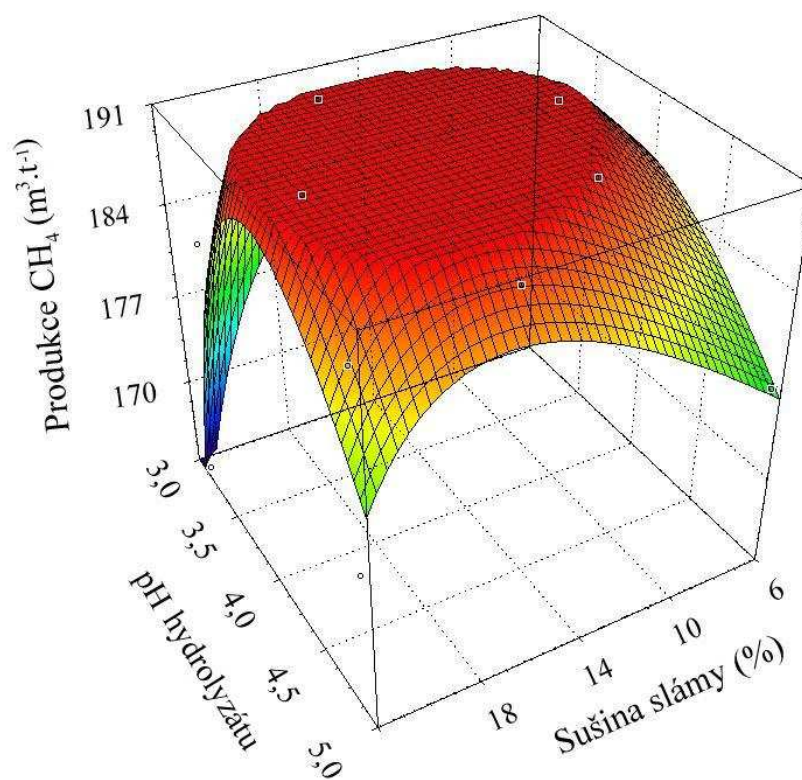
### 3) tlak 2,372 MPa

Tab. č. 11: Hodnoty získané při mapování produkce CH<sub>4</sub>

Osa X	Osa Y	Osa Z
Sušina slámy (%)	pH hydrolyzátu	Produkce CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> · t <sup>-1</sup> )
3,928	3,419	187,2
3,928	4,799	183,2
3,928	5,004	164,4
8,573	3,322	189,7
8,573	4,843	190,0
8,573	5,083	182,1
18,039	3,343	177,0
18,039	4,562	182,2
18,039	4,897	185,5

Zdroj: Autor

Graf č. 11: Vygenerovaný 3D graf



Zdroj: Autor

### Použitý polynom grafu:

$$z = (a + b \cdot \ln(x) + c \cdot \exp(y) + d \cdot \ln(x) \exp(y)) / (1 + fx + gy + hxy)$$

Kde:

$$a = 1.0190023199634459E+02$$

$$b = 1.7681636686925650E+01$$

$$c = -4.2889034878441101E-01$$

$$d = 6.2355794322547869E-02$$

$$f = 9.7436824003372217E-03$$

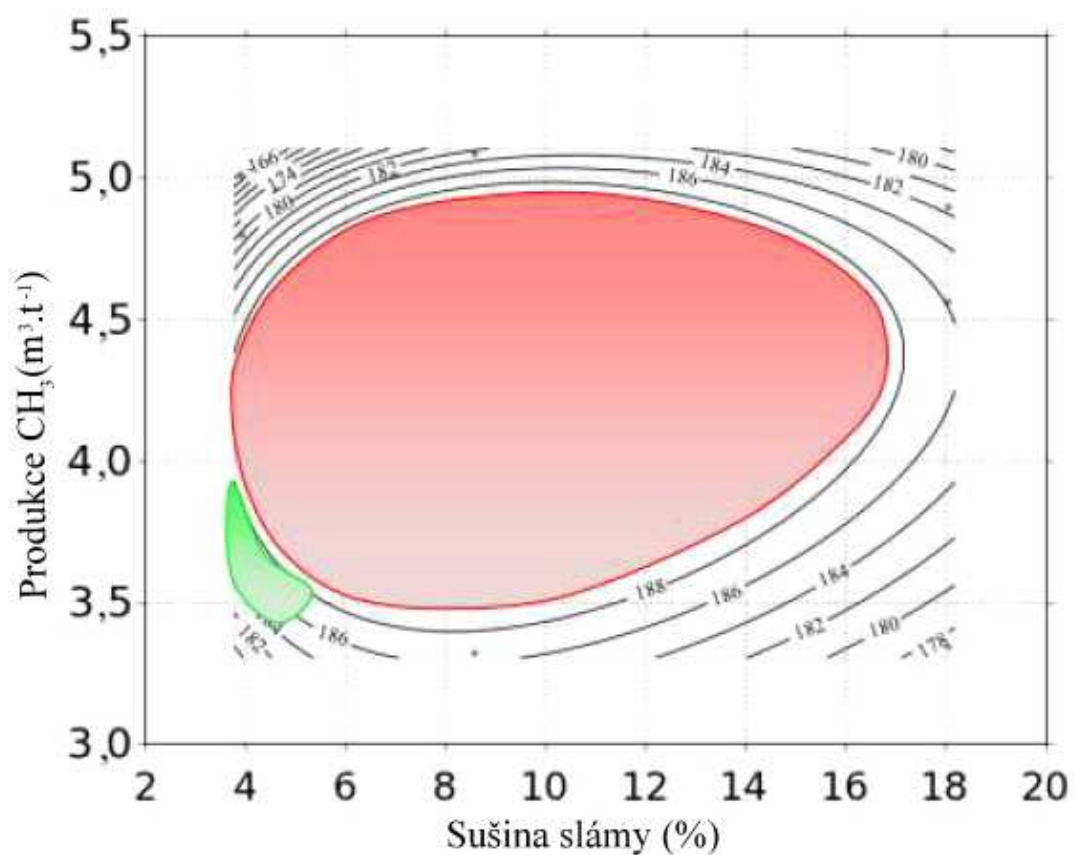
$$g = -1.2126078258642967E-01$$

$$h = 8.8338899968336076E-04$$

$$SSQABS: 166,056120887$$

$$RMSE: 4,0749984158$$

Graf č. 12: Vrstevnicový graf optimálních parametrů



Zdroj: Autor

■ - maximální produkce CH<sub>4</sub> (m<sup>3</sup>. t<sup>-1</sup>)

■ - optimální produkce CH<sub>4</sub> (m<sup>3</sup>. t<sup>-1</sup>)

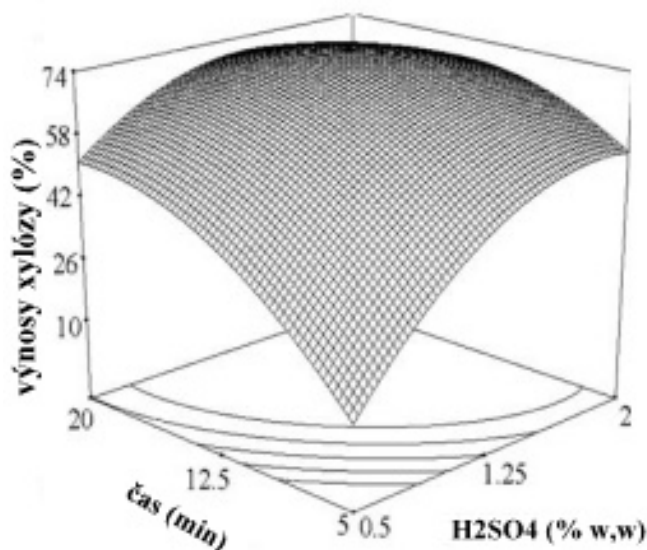


## 6. Diskuze

„Dezintegrace patří mezi velmi důležité metody před dalším zpracováním fytomasy, kterým může být např. kyselá hydrolyza“ (Sun a Cheng, 2002). Zmenšení částic fytomasy představuje mechanický proces, který obvykle zahrnuje drcení. V diplomové práci byla drcena pšeničná sláma na velikost 1-2 mm, a poté briketovacím lisem upravena na pelety o velikosti 2-6 mm. Hendricks a Zeeman (2009) došli k závěrům, že se „během mechanické úpravy specifický povrch fytomasy zvětšoval a docházelo ke snížení stupně krystalinity celulózy. Celková účinnost hydrolyzy se tak zvýšila o 5-25 % a zároveň se snížila doba rozkladu přibližně o 23-59 %“. Po mechanické úpravě následovala chemická úprava fytomasy pomocí hydrolyzačního činidla.

Jako hydrolyzační činidlo byla v kyselé hydrolyze zvolena  $H_2SO_4$ . Důležitými návrhovými parametry byly teplota, tlak, a doba zdržení v hydrolyzátoru. Lu et al. (2009) došli z analýz odchylek k závěru, že „interakce koncentrace kyseliny a času při úpravě fytomasy bývá výraznější ( $P < 0,05$ ) než obsah sušiny, což znamená, že koncentrace kyseliny a doba zpracování mají silný vliv na úpravu procesu (viz grafika č. 13).

Grafika č. 13 Výnosy xylózy v souvislosti s koncentrací kyseliny a dobou úpravy



Zdroj: Lu et al., 2009

Podle Jurcoane et al. (2009) nejlepších výsledků bývá dosahováno při chemické a fyzikální úpravě fytomasy při různých koncentracích  $H_2SO_4$ , při teplotě 121 °C a při

reakční době 30 minut. Hydrolýza fyto­masy zředěnou  $H_2SO_4$  je podle Bruni et al., (2010) dobře známou metodou k získání fermentačních hydrolyzátů, ale použití této metody úpravy pro zvýšení výnosu bioplynu má jen omezené využití v praxi. To je v rozporu ze studiemi Galbe a Zacchi (2002); Sánchez a Cardona (2008); „kdy úprava zředěnou  $H_2SO_4$  je nejvíce široce používanou chemickou metodou úpravy.“ V této diplomové práci byla použita kyselina o koncentraci 65% s optimálními podmínkami hydrolýzy při tlaku 1,5 MPa, retenčním čase 500 s a teplotě 190 °C. V patentové studii Bulla et al. (2011) uvádí, že „při použití  $H_2SO_4$  nejčastěji uvedené koncentrace jsou od 0,5 % až do 3 % a teploty se pohybují mezi 130 °C a 260 °C. Tyto podmínky však mohou způsobovat vážné potíže, kdy mohou podporovat paralelní reakce, které mohou snížit výnos celého procesu.

Hlavní nevýhodou chemické úpravy je podle Taherzadeh (1999) to, „že zvláště při nízkém pH se tvoří různé typy inhibitorů jako jsou furany a fenolické látky. Tyto chemikálie většinou potlačují mikrobiální růst a fermentaci, což má za následek nižší výtěžek bioplynu.“ Z tohoto důvodu úprava při nízkém pH by měla být vybrána správně, aby se zabránilo nebo alespoň omezilo tvorbě těchto inhibitorů. Zhang et al. (2011) došel k závěru, že „množství inhibitorů se zvyšuje se zvýšením reakční teploty, koncentrací  $H_2SO_4$  a reakční dobou. V rámci experimentální rozsahu nejvyšší koncentrace furfuralu byly získané při 170 °C, 4,0 %  $H_2SO_4$  a 30 min. Tento výrok je v rozporu ze studií Talebnia et al. (2010), kde „tvorba furfuralu je zaznamenána pouze při nejvyšší teplotě 180 °C“.

Na hydrolýzu navazuje anaerobní fermentace, ve které v poslední fázi (metanogeneze) dochází k produkci oxidu uhličitého ( $CO_2$ ) a  $CH_4$  pomocí enzymatické anaerobní přeměny. V této diplomové práci probíhala anaerobní fermentace při termofilní teplotě 51 °C a době zdržení 35 dní. Fox et al. (2003) uvádí ve své studii, „že vysoké koncentrace  $H_2SO_4$  výrazně snížily výnosy  $CH_4$ . Domnívá se, že by to „mohlo být pravděpodobně příčinou inhibičních látek.“ Protože teplota, koncentrace  $H_2SO_4$  a reakční doba hrají klíčovou roli v úpravě fyto­masy, „optimální podmínky úpravy musí být optimalizovány tak, aby se dosáhlo maximálního výnosu  $CH_4$ ,“ (Zhang et al., 2011). Tyto výroky potvrzuje Chou et al. (2010), který popisuje ve svém výzkumu, že „maximální výnos bioplynu nemusí být dosažen při nejpříznivějších podmínkách úpravy vzhledem k vysoce inhibičním účinným furanovým sloučeninám s vysokou koncentrací.“ Dle studie Malíka (2012) snaha o

*dosažení maxima je z biologického pohledu nesprávná, protože musíme respektovat technologická omezení. Až v jejich limitech je možno hledat optima takovým způsobem. Parametr, který se může projevit v ekonomické stránce je nízká koncentrace sušiny, jelikož práce v nízkých koncentracích vyžaduje konstrukci mnohem větších reaktorů, což se projeví ve zvýšených provozních nákladech.*

Pokud bychom diskutovali o aplikaci studované technologie v provozu, v případové studii BPS Třeboň (základní parametry viz příloha č. 1) je nutno při výstavbě na zelené louce počítat se změnami v ekonomické bilanci.

Tab. č. 13: Výdaje k pořízení investice

<b>Investice</b>	<b>1. BPS Třeboň</b>	<b>2. BPS Třeboň s technologií hydrolyzy</b>
Budovy	2 000	2 000
Sklad biomasy	850	650
Fermentor včetně kogeneračních jednotek	11 000	5 000
Nakladač	500	350
Odpadní jímka	1 200	800
Osobní automobil	400	400
Běžný účet v bance při založení společnosti	200	200
Hydrolyzér	-	6 000
<b>Celkem</b>	<b>16 150 tis. Kč</b>	<b>15 400 tis. Kč</b>

Zdroj: BPS Třeboň, 2011

Tab. č. 16: *Příjmy*

<b>Příjmy</b>	<b>1. BPS Třeboň</b>	<b>2. BPS Třeboň s technologií hydrolýzy</b>
Eletrická energie	5 149 440	7 585 284
Teplo	1 431 408	0
Fermentační zbytek jako hnojivo	60 000	48 000
<b>Celkem</b>	<b>6 640 848 Kč/rok</b>	<b>7 633 284 Kč/rok</b>

Zdroj: BPS Třeboň, 2011

Tab. č. 15: *Náklady*

<b>Fixní náklady</b>	<b>1. BPS Třeboň</b>	<b>2. BPS Třeboň s technologií hydrolýzy</b>
Mzda (hrubá mzda + sociální a zdravotní pojištění)	567 000	548 400
Elektřina	48 000	44 400
Voda	12 000	24 000
Vytápění	60 000	60 000
<b>Celkem</b>	<b>687 000</b>	<b>676 800</b>
<b>Variabilní náklady</b>		
kukuřičná siláž	1 038 600	606 000
hmota z TTP	122 400	60 000
kejda prasat	0	0
doprava materiálu	240 000	240 000
užitková voda	24 000	36 000
údržba zařízení	42 000	48 000
kyselina	-	87 600

Celkem	1 467 000	1 077 600
<b>Celkové náklady</b>	<b>2 154 000 Kč/rok</b>	<b>1 754 400 Kč/rok</b>

Zdroj: BPS Třeboň, 2011

Variabilní náklady jsou sníženy o 18,5 % s použitím technologie využívající hydrolýzu, to má vliv převážně na celkové náklady a tím pádem i na výnosy kapitálu.

### **Porovnávání doby návratnosti bez a s technologií hydrolýzy**

1. BPS bez hydrolýzy  $DN = IN/CF = 16\,150\,000/4\,486\,848 = 4$  roky

2. BPS s hydrolýzou  $DN = IN/CF = 15\,400\,000/5\,878\,884 = 3$  roky

Kriteriální hodnotou pro vyloučení investic je doba návratnosti delší než je očekávaná doba životnosti, což signalizuje, že prostředky vložené do investice se nevrátí. Z výsledných hodnot výpočtu obou podniků je však zřejmé, že se jejich celkové investice navrátí na počátku životnosti stavby, což je nejen v oblasti BPS je velmi příznivý výsledek. Obecně pro BPS platí, že doba návratnosti investice do 5 let je velmi dobrá a do 10 let přijatelná. Po 15 letech provozu dosáhne většina hlavních prvků BPS konce a je potřeba počítat s vyššími náklady na opravy a údržbu. Tento výpočet však udává pouze pohled na investice. Neuvažuje se v něm ani s faktorem času, ani s časovou hodnotou peněz. Proto pro přesnější výpočet budoucích přínosů z provozu BPS Třeboň byl použit finanční ukazatel, který vyjadřuje tzv. čistou současnou hodnotu hotovostních toků (net present value) NPV (viz vzorec 2). Kislingerová et al., 2007 chápe tuto metodu „jako úplně nejvhodnější ze všech, jelikož vypovídací schopnost dosaženého výsledku srozumitelně odpovídá na základní otázku, zda je investice výhodná“.

### **Porovnávání Cash Flow bez a s technologií hydrolýzy**

1. BPS bez hydrolýzy  $CF = P-V = 6\,640\,848 - 2\,154\,000 = 4\,486\,848$  Kč/rok

2. BPS s hydrolýzou  $CF = P-V = 7\,633\,284 - 1\,754\,400 = 5\,878\,884$  Kč/rok

Hotovostní, peněžní tok (cash flow)  $CF_t$  je v každém t-tém roce dán rozdílem očekávaných přínosů a výdajů na realizaci a provoz viz vzorec. Předpokládaná doba životnosti BPS byla 15 let a požadovaná výnosnost vlastního kapitálu bylo 10 %. Diskontovaná doba návratnosti investice v tomto případě činila při požadované úrokové sazbě 10 %.

### Porovnávání čisté současné hodnoty bez a s technologií hydrolýzy

$$1. \text{ BPS bez hydrolýzy } NPV = \sum_{t=1}^{T\check{z}} \frac{4\,486\,848}{(1+0,1)^{15}} - 16\,150\,000 = 17\,977\,323 \text{ Kč}$$

$$2. \text{ BPS s hydrolýzou } NPV = \sum_{t=1}^{T\check{z}} \frac{5\,878\,884}{(1+0,1)^{15}} - 15\,400\,000 = 27\,907\,886 \text{ Kč}$$

Tab. č. 16: NPV pro BPS Třeboň

Rok	Odúročitel	1. Současná hodnota CF	2. Současná hodnota CF s technologií hydrolýzy
1	1,100	4 078 953	5 344 440
2	1,210	3 708 139	4 858 582
3	1,331	3 371 035	4 416 893
4	1,464	3 064 578	4 015 631
5	1,611	2 785 980	3 649 214
6	1,772	2 532 709	3 317 655
7	1,949	2 302 462	3 016 359
8	2,143	2 093 148	2 743 296
9	2,358	1 902 861	2 493 165
10	2,593	1 729 874	2 267 213
11	2,853	1 572 613	2 060 597
12	3,138	1 429 648	1 873 507
13	3,452	1 299 680	1 703 037
14	3,797	1 181 527	1 548 297
15	4,177	1 074 116	1,407 441
Σ		34 127 323 Kč	43 307 886 Kč
IN		16 150 000 Kč	15 400 000 Kč
NPV		<b>17 977 323 Kč</b>	<b>27 907 886 Kč</b>

Zdroj: Autor

Investiční projekt výstavby BPS s technologií hydrolýzy lze považovat za přijatelný, protože  $NPV \geq 0$ . Lze jej uvést do praxe. Současná hodnota investice je u BPS s použitou technologií vyšší než u BPS bez ní.

## 7. Závěr

Z výše získaných hodnot čtvrtprovozní simulace byly aproximovány složitým polynomem třetího řádu optimální parametry hydrolýzy pšeničné slámy pro maximální produkci CH<sub>4</sub>. Kumulativní produkce CH<sub>4</sub> probíhala při anaerobní fermentaci (v termofilní oblasti při teplotě 51 °C) v návaznosti na sušinu a pH. Největší výnos produkce CH<sub>4</sub> byl zjištěn při tlaku vysokotlakého hydrolyzéro 2,372 MPa, kde bylo dosaženo maximálních hodnot 190,0 m<sup>3</sup> t<sup>-1</sup>sušiny fytomasy. Na základě optimalizace byl maximální výtěžek CH<sub>4</sub> z biochemického hlediska zjištěn při sušině 8,57 % a pH 4,84. Z managerského hlediska, které bere v úvahu technologická omezení a finanční ukazatele jsem dospěla k názoru, že nejvhodnější podmínky pro produkci CH<sub>4</sub> jsou při sušině 3,92 – 5,12 % a pH 3,2 – 5,1.

Pro posouzení investic byl jako hlavní ukazatel zvolen diskontující finanční ukazatel čisté současné hodnoty investice (NPV). NPV zohlednilo veškeré technologické i managerské limity analyzovaných biologických projevů. V případě modelové BPS Třeboň se zavedením vysokotlaké hydrolýzy klesly provozní náklady o 18,5 %. Celková doba zdržení fytomasy ve fermentoru se zkrátila z původních 54 dní na 35 dní. Z tohoto důvodu mohl být použit fermentor o polovičním objemu a nižších pořizovacích nákladech. To má vliv převážně na celkové náklady a tím pádem i na výnosy kapitálu. U BPS s technologií hydrolýzy došlo k nárůstu NPV o 55 % oproti stávající technologii. Z těchto zjištění vyplývá, že realizace technologie vysokotlaké hydrolýzy pšeničné slámy je zajímavou a výhodnou investicí.



## 8. Použitá literatura

ABBASI, T., ABBASI, S.A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2010, vol. 14., pp. 919 – 937.

AGRO SLATINY A.S. Obnovitelné energetické zdroje: Sláma – nevyužitý zdroj energie [online] [2009] [cit. 3. 5. 2011]. Dostupný na WWW:<  
<http://www.agroslatiny.cz/obnovitelne-energeticke-zdroje/>>.

ACHYUTHAN, K.E., ACHYUTHAN, A.M., ADAMS, P.D., DIRK, S.M., HARPER, J.C., SIMMONS, B.A., SINGH, A.K. Supramolecular Self- Assembled Chaos: Polyphenolic Lignin's Barrier to Cost-Effective Lignocellulosic Biofuels. *Molecules.* 2010, vol. 15, pp. 8641-8688.

ALEMDAR, A., SAIN, M. Biocomposites from whet straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Comp. Sci. Technol.* 2008, vol. 68, no. 2, pp. 557- 565.

ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M., NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis. A review. *Biores. Technol.* 2010, vol. 101, pp. 4851-4861.

ARROYO, Ethanol Fermentation of Blackstrap Molasses, United States Patent Office, Patent number: 2295150, Filing date: Nov. 28, 1941, Issue date: Sep 1942.

ATALLA, R.H., VANDERHART, D.L. Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state <sup>13</sup>C NMR. In: SCHUERCH, C. et al. *Cellulose and Wood: Chemistry and Technology*, Proc. Tenth Cellulose Confer. New York: John Wiley and Sons. 1989, pp. 169 -187.

BASHIR B, ASHFAQ, S.R., RAJOKA, M.I., MALIK. K.A., BATT, C.A. Cloning of cellulase gene using PUC18 and Lambda 2001 vector. *Proc. Internat. Symp. Biotechnol. Energy.* 1989, pp. 55-63.

BERSERKER, B. Hemicellulose [online] [2006] [cit. 8.1. 2012]. Dostupný z WWW:< <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Hemicellulose.png>>.

BECHNÍK, B., Výkupní ceny elektřiny z bioplynu ve vybraných zemích EU [online]. [2011] [cit. 1. 2. 2012]. Dostupný z WWW: < <http://oze.tzb-info.cz/biomasa/7815-vykupni-ceny-elektriny-z-bioplynu-ve-vybranych-zemich-eu>>.

BIRTA, V.S.P., WOMAC, A. R., CHEVANAN, N., MIU, P.I., IGATHINATHANE, C., SOKHANSANJ, S., SMITH, D.R. Direct mechanical energy measures of hammer mill comminution of switchgrass, wheat straw, and corn stover and analysis of their particle size distributions. *Powder Technol.* 2009, vol. 193, pp. 32-45.

BOERJAN, W., RALPH, J., BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. *Ann. Rev. Plant Biol.* 2003, vol. 54, pp. 519–546.

BREBU, M., VASILE, C. Thermal degradation of lignin – a review. *Cellulose Chem. Technol.* 2010, vol. 44., no. 8., pp. 353-363.

BRUNI, E., JENSEN, A.P., ANGELIDAKI, I. Steam treatment of digested biofibers for increasing biogas production. *Biores. Technol.* 2010, vol. 101, pp. 7668–7671.

BUFFIERE, P., D. LOISEL, N. BERNET, J.P. DELGENES. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties, *Wat. Sci. Technol.* 2006, vol. 53, no. 8, pp. 233-241.

BULLA, R., GONZALEZ, G.S., PELLEGRINI, F.I. Acid hydrolysis proces sof cellulosic and lignocellulosic materials. Pub.Date: Apr. 28,2011, patentní spis, Sao Paulo, Pub. no. 0094505A1.

CAÑO-DELGADO, A., PENFIELD, S., SMITH, C., CATLEY, M., BEVAN, M. Reduced cellulose synthesis invokes lignification and defense responses in *Arabidopsis thaliana*. *Plant J.* 2003, vol. 34, pp. 351–362.

CARRASCO, J.E., SAIZ, M.C, NAVARRO, A., SORIANO, SÁEZ, F., MARTINEZ, J.M. Effects of dilute acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials. *Applied Biochem. Biotechnol.* 1994, vol. 45/46, pp. 23-28.

CHOI, C.H. , MATHEWS, A.P. MATHEWS, B. Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass: 1. Experimental studies on the formation and degradation studies on the formation and degradation of sugar. *Biores. Technol.* 1996, vol. 58, pp. 101 - 106.

CHUM, H.L.; DOUGLAS, L. J.; FEINBERG, D.A., SCHROEDER, H.A. Evaluation of pretreatments of biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Solar Energy Res. Inst. Golden, Colorado.* 1985, pp. 1 - 64.

CHOU, K.W., NORLI, I., ANEES, A. Evaluation of the effect of temperature, NaOH concentration and time on solubilization of palm oil mill effluent (pome) using response surface methodology (rsm). *Biores. Technol.* 2010, vol. 101, pp. 8616 – 8622.

CONVERSE, A.O. Substrate factors limiting enzymatic hydrolysis. In: SADDLER, J.N. (ed.), *Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues.* CAB Internat., Oxford, Uk. 1993, pp. 95–106.

DAVIS, W.E., BARRY, A.J., PETERSON, F.C., KING, A.J. X-ray studies of reactions of cellulose in non-aqueous systems. II. Interaction of cellulose and primary amines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1943, vol. 65, pp. 1294-1300.

DHAWAN, A. Synthesis of block copolymers from cellulose nanoparticles via atom transfer radical polymerization. Thesis, North Carolina State University. 2007.

DONGHAI, S.; JUNSHI, S.; PING, L.; YANPING, L. Effects of different pretreatment modes on the enzymatic digestibility of corn leaf and corn stalk. Chinese J. Chem. Eng. 2006, vol. 14, pp. 796-801.

*ERÚ č. 7/2011 - cenové rozhodnutí ze dne 23. listopadu 2011, kterým se stanovuje podpora pro výrobu elektřiny z obnovitelných zdrojů energie, kombinované výroby elektřiny a tepla a druhotných energetických zdrojů.*

FAN, L. T.; LEE, Y.; BEARDMORE, D.H. Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effects of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis. Biotechnol. Bioeng. 1980, vol. 22, pp. 177-199.

FAN, L.T., LEE, Y.H., GHARPURAY, M.M. The nature of lignocellulosics and their pretreatment for enzymatic hydrolysis. Advances in Biochem. Engin./Biotechnol. 1982, vol. 23, pp. 157-182.

FENGEL, D., WEGENER, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.. In: XIANG., P. FOGARTY, M.W. , KELLY, C.T. Enzyme and Fermentation Biotechnology. Ed by Wiseman, Ellis Hardwood Publ. 2003, vol 3, pp. 45.

FOX, M.H., NOIKE, T., OHKI, T. Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste. Water Sci. Technol. 2003, vol. 48, no. 4, pp.77–84.

FOGARTY, M.W., KELLY, C.T: Enzyme and Fermentation Biotechnology. In by Wiseman, Ellis Hardwood Publ. 1979, vol. 3, pp. 45.

FREUDENBERG, K., NEISH, A.C. Constitution and Biosynthesis of Lignin. In: SPRINGER, G.F., KLEINZELLER, A. et al.: New York. 1968, pp. 119 - 120.

GALBE, M., ZACCHI, G.A review of the production of ethanol from softwood. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002, vol. 59, pp. 618 - 628.

GARDINER, E. S., SARKO, A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structures of celluloses IV<sub>I</sub> and IV<sub>II</sub>. Can. J. Chem. 1985, vol. 63, pp. 173-180.

GHARPURAY, M.M, LEE, Y.H, FAN, L.T. Structural modification of lignocellulosics by pretreatments to enhance enzymatic hydrolysis. Biotechnol. Bioeng. 1983, vol. 25, pp. 157–172.

GHOSE, T. K., MISHRA, S.: Role of biochemical in food and energy production. Symp. Proc. 1984, pp. 123-147.

GREEN EMERGY. Drtičky na biomasu: Kladívkové drtiče na biomasu 9 FQ [online] [2009a] [cit. 7. 7. 2011]. Dostupný z WWW:<<http://briketovacilis.eu/drticky-na-biomasu>>.

GREEN EMERGY. Peletovací lisy PROFI: Briketovací lis na výrobu pelet JGE 120 [online] [2009b] [cit. 7. 7. 2011]. Dostupný z WWW:<<http://briketovacilis.eu/peletovaci-lisy-profi#pr8>>.

GROHMANN, K., TORGET, R. AND HIMMEL, M. Optimization of dilute-acid pretreatment of biomass. Biotechnol. Bioeng. Symp. 1985, vol. 15, pp. 59-80.

HA, M. A., APPERLEY, D. C., EVANS, B. W., HUXHAM, I. M., JARDINE, W. G.; VIETOR, R. J.; REIS, D.; VIAN, B.; JARVIS, M. C. Fine structure in cellulose microfibrils: NMR evidence from onion and quince. Plant J. 1998, vol. 16, pp. 183-190.

HAYASHI, J., SUFOKA, A., OHKITA, J., WATANABE, S. The conformation of existence of cellulose III<sub>I</sub> , III<sub>II</sub> , IV<sub>I</sub> and IV<sub>II</sub> by X-ray method. J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1975, vol. 13, pp. 23 - 27.

HESS, K. AND KISSIG, H. Zur Kenntnis der Hochtemperatur- Modifikation der Cellulose (Cellulose IV). Zeitschr. Physikal. Chem. B. 1941, vol. 49, pp. 235-239.

HENDRICKS A.T., ZEEMAN G.: Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Biores. Technol. 2009, vol. 100, pp. 10 - 18.

HIDENO, A., INOUE,H., TSUKAHARA,K., FUJIMOTO, S., MINOWA, T., INOUE, S., ENDO, T., SAWAYAMA, S. Wet disk milling pratreatment without sulfuric acid for enzymatic hydrolysis of rice straw, Biores. Technol. 2009, vol. 100, pp. 2706 - 2711.

HOLLADAY, J.D., HU, J., KING, D.L., WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. Catal Today. 2009; vol. 139, pp. 244 - 260.

.

JAKUBES, J., PIKÁLEK, J., PROUZA, Z. Příručka obnovitelné zdroje energie [online].[2006] [cit. 8. 9. 2011]. Dostupný z WWW: <  
[http://www.businessinfo.cz/files/2005/061106\\_oborova-prirucka-oze.pdf](http://www.businessinfo.cz/files/2005/061106_oborova-prirucka-oze.pdf)>.

JURCOANE, S., RADOI-MATEI, F., TOMA, R., STELIAN, P., VINTILOIU, A., DIGUTA, C. Hydrolysis of agricultural biomass by combined pretreatment and enzymatic methods in order to produce biofuels (ethanol, biogas). Sci. Breed. Biotechnol. 2009, vol. 42, no. 1, pp. 60.

JURADO, M., PRIETO, A., MARTÍNEZ-ALCALÁ, Á., MARTÍNEZ, Á.T., MARTÍNEZ, M. J. Laccase detoxification of steam-exploded wheat straw for second generation bioethanol. Biores. Technol. 2009, vol. 100, pp. 6378 – 6384.

KIM, S.B., LEE, Y.Y. Kinetics in acid-catalyzed hydrolysis of hardwood hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 1987, vol. 17, pp. 71 – 84.

KIM, J.S, LEE, Y.Y, TORGET, R.W. Cellulose hydrolysis under extremely low sulphuric acid and high temperature conditions. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2001, vol. 91, pp. 331 – 340.

KISLINGEROVÁ, E. et al.. *Manažerské finance. 2.* C. H. Praha: Beck. 2007, s. 268-269.

KOOTSTRA, A. M. J, BEEFTINK, H. H., SCOTT, E. L., SANDERS, J. P. M. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Biochem. Engineer. J.* 2009, vol. 46, pp. 126 - 131.

KOZÁK, J.: Zkušenosti s výstavbou zemědělských bioplynových stanic. *Biom.cz* [online]. [2002] [cit. 7. 4. 2012]. Dostupné z WWW: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/zkusenosti-s-vystavbou-zemedelskych-bioplynovych-stanic>.

KURSCHNER K., *Chemie dřeva - II svazok technologie dreva.*, Bratislava: vydavateľstvo ROH. 1952.

KRUTINA, V., NOVOTNÁ, M. *Ekonomika podniku – cvičení.* JČU: České Budějovice: 2004, s. 91 -96.

LAMPORT, D. T. A. Cell wall metabolism. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 1970, vol. 21, pp. 235-270.

LAPČÍK, L.; MACHÁČKOVÁ, A. et al. Celulóza. Její modifikace a její aplikační možnosti. Literární studie ÚFMI FT, Synthesii a.s. Semtím. Zlín: UTB. 2001, pp. 1 - 60.

LEGG, D., CHRISTENSEN, L. Production of butylalkohol and acetone by fermentation, Patent number: 1913164, Filling date: Jul. 18, 1930.

LU, Y.P., YANG, B., GREGG, D., SADDLER, J.N., MANSFIELD, S.D. Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2002, vol. 98, pp. 641 – 654.

LUIS, S. J., RANIREZ, J. A., VÁZQUEZ, M. Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw. *J. Food Engineer.* 2002, vol. 52, pp. 285 - 291.

LYND, L.R. Production of ethanol from lignocellulosic materials using thermophilic bacteria: critical evaluation of potential and review. *Adv. Biochem. Enginer./Biotechnol.* 1989, vol. 38, pp. 1 - 52.

LYND, L.R., CUSHMAN, J.H., NICHOLS, R. J. WYMAN, C.E. Fuel ethanol from cellulosic biomass. *Science.* 1991, vol. 251, pp. 1318-1323.

LYND, L.R. et al. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiol. Molecular Biol. Rev.* 2002, vol. 66, no. 3, pp. 506-577.

MALÍK, V. Technologie a ekonomické posouzení využití extruze kukuřičné siláže pro výrobu bioplynu [magisterská práce]. České Budějovice: Zemědělská fakulta JČU. 2012, s. 64, 82 s.



MANSFIELD, S.D. Solutions for dissolution-engineering cell walls for deconstruction. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2009, vol. 20, pp. 286 – 294.

MARCHAND, C., Process of Treating Liquors from Wood-pulp Sulfite Plants, Patent number: 1253854, Issue date: Jan 1918.

MARCHESSAULT, R.H., SARKO, A. X-ray structure of polysaccharides. In WOLFROM, M. L. et al. *Advanced Carbohydrate Chemistry*, Academic Press: New York. 1967, vol. 22, pp. 421-483.

MARCHESSAULT, R.H. SUNDARARAJAN, P.R. In *Cellulose, in the Polysaccharides*. Academic Press.: New York. 1983, pp. 10 - 11.

MARRINAN, M., MANN, J. Infrared spectra of the crystalline modifications of cellulose. *J. Polymer Sci.* 1956, vol. 21, pp. 301 - 311.

MAROUŠEK, J. Srovnání hydrolýzy vybraných druhů fytomasy [dizertační práce]. České Budějovice: Zemědělská fakulta JČU. 2009. 98 s.

MAROUŠEK J. Produkci bioplynu lze zvýšit dezintegrací vstupní fytomasy, *Energie* 21, 2011.

MCMILLAN, J. D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: HIMMEL, M. E., Baker, J.O., OVEREND, R.P. *Enzymatic conversion of biomass for fuel production*. American Chemical Society Washington D.C. 1993, pp. 292 - 323.

MUHLENTHALER, K. Ultrastructure and formation of plant cell walls. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 1967, vol. 18, pp. 1 - 24.

NIKITIN V. M., Chémia dreva a celulózy. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry Bratislava. 1956.

O'SULLIVAN, A.C. Cellulose: the structure slowly unravels Cellulose. Biotechnol. Bioeng. 1997, vol. 4, pp. 173 - 207.

OOSHIMA, H., BURNS, D.S, CONVERSE, A.O. Adsorption of cellulase from *Trichoderma reesei* on cellulose and lignaceous residue in wood pretreated by dilute sulfuric acid with explosive decompression. Biotechnol. Bioeng. 1990, vol. 36, pp. 446 – 452.

PARAJO, J.C.; GARROTE, G.; CRUZ, J.M.; DOMINGUEZ, H. Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. Trends Food Sci. Technol. 2004, vol. 15, pp. 115 - 120.

PASTOREK, Z., KÁRA, J., JEVIČ, P. Biomasa obnoviteľný zdroj energie. FCC Public: Praha. 2004, pp. 141 - 288.

PEREZ-GARCIA, J., LIPKE, B., COMMICK, J., MARNIQUEZ, C. An assessment of carbon pools, storage and wood products market substitution using life-cycle analysis results. Wood Fiber Sci. 2005, vol. 37, pp. 139 - 140.

PHARMIX s.r.o. Vybudování vývojového inovačního centra hydrolýzy biomasy [online]. [2010] [cit. 1. 7. 2011]. Dostupný z WWW: <  
<http://www.pharmix.cz/vivc/>>.

PRASSAD, S., SINGH, A., JOSHI, H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. Res. Cons. Recycle. 2007, vol. 50, pp. 1 – 39.

PURVES, C. B. In Chain structure in cellulose and cellulose derivatives: Part 1 (Ott and Spurlin, eds). New York: Wiley-Interscience. 1954, pp. 53 - 54.

RALPH, J., LUNDQUIST, K., BRUNOW, et al., Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids. *Phytochem. Rev.* 2004, vol. 3, pp. 29 – 60.

REHM, H.J, REED, G., *Biotechnology*, Weinheim: Verlag-Chemie; 1983, vol. 3, pp. 257 – 385.

RIETTER, F., Two Stage Continuous Hydrolysis of Plant Biomass to Sugars, Patent number: 4427453, Filing date: Oct 15, 1981, Issue date: Jan 24, 1984.

RIPPERT, P., PUYAUBERT, J., GRISOLLET, D., DERRIER, L., MATRINGE, M. Tyrosine and phenylalanine are synthesized within the plastids in *Arabidopsis*. *Plant Physiol.* 2009, vol. 149, pp. 1251 – 1260.

SAHA, B.C., ITEN, L.B., COTTA, M.A., WU, Y.V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochem.* 2005, vol. 21, pp. 816 - 822.

SANCHEZ, G., PILCHER, L., ROSLANDER, C., MODIG, T., GALBE, M., LIDEN, G. Dilute-acid hydrolysis for fermentation of the Bolivian straw material Paja Brava. *Biores. Technol.* 2004; vol. 93, no. 3, pp. 249 – 56.

SÁNCHEZ, Ó. J., CARDONA, C.A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Biores. Technol.* 2008, vol. 99, pp. 5270 – 5295.

SARKO, A., SOUTHWICK, J., HAYASHI, J. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides 7. Crystal structure of cellulose III and its relationship to other cellulose polymorphs. *Macromolecules*. 1976, no. 9, pp. 857 - 863.

SCHELL, D.J., TORGET,R., WALTER P.J., GROHMANN,K., HIMMAN,D. A technical and economic analysis of acid-catalyzed steam explosion and dilute sulfuric acid pretreatments using weat straw or aspen wood chips. *Appl. Biochem. Biotechnol*. 1991, vol.28/29.

SCHELL, D. J., HARWEED, C. Milling of lignocellulosic biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol*. 1994, vol. 45, no. 1, pp. 159-168.

.SCHOLLEOVÁ, H. Ekonomické a finanční řízení pro neekonomy. [s.l.] : Grada Publishing, a. s. 2008. 256 s.

SIMON, I., SCHERAGA, H.A., MANLEY, R.S.J. Structure of cellulose. 1. Low-energy conformations of single chains. *Macromolecules*. 1988, vol. 21, pp. 983 - 990.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: Fundamentals and applications. San Diego: Academic Press. 1993, pp. 44 - 45.

*SMĚRNICE 2001/77/EC. Evropského parlamentu a Rady EU ze dne 27. září 2001 „o podpoře výroby elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie na vnitřním trhu“.*

STICKLEN, M.B. Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. *Nat. Rev. Genet*. 2008, vol. 9., pp. 433 – 443.

SUN, Y., CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Biores. Technol.* 2002, vol. 83, pp. 1 – 11.

SYNEK, M., KISLINGEROVÁ, E. et al. *Podniková ekonomika*. Praha: C.H. Beck. 2010, vol. 493 pp. 23 - 24.

ŠULÁK, M., ŠMOGROVIČOVÁ, D. Bioethanol: současné trendy vo výskume a v praxi. *Chem. Listy* [online]. [2008], [cit. 7. 6. 2011]. Dostupný z WWW: <[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_02\\_108-115.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_02_108-115.pdf)>.

TAHERZADEH, M.J. Ethanol from lignocellulose: physiological effects of inhibitors and fermentation strategies. Ph.D thesis in Biotechnology, Chem. Reaction Engineer., Chalmers University of Technology, 1999.

TAHERZADEH, M.J. GUSTAFSSON, L., NIKLASSON, C., LIDE'N, G. Physiological effects of 5-hydroxymethyl furfural on *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000, vol. 53, no. 6, pp. 701 – 708.

TALEBNIA, F., KARAKASHEV, D., ANGELIDAKI, I., Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Biores. Technol.* 2010, vol. 101, pp. 4744 – 4753.

TIMELL, T.E. Wood hemicelluloses: Part II. *Carbohydr. Chem.* 1965, vol. 20, pp. 409-483.

TORGET, R., HIMMEL, M.E.; GROHMANN, K. Dilute sulfuric acid pretreatment of hardwood bark. *Biores. Technol.* 1991, vol. 35, pp. 239 - 246.

TRONCHET, M., BALAGUÉ, C., KROJ, T., JOUANIN, L., ROBY, D. Cinnamyl alcohol dehydrogenases C and D, key enzymes in lignin biosynthesis, play an essential role in disease resistance in Arabidopsis. *Mol. Plant Pathol.* 2010, vol. 11, pp. 83 – 92.

VÁŇA, J., KRATOCHVÍL, Z.: Vývoj technologie výroby bioetanol ze slámy v České republice úspěšně ukončen. *Biom.cz* [online]. [2002] [cit. 8. 9. 2011].  
Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyvoj-technologie-vyroby-bioetanolu-ze-slamy-v-ceske-republice-uspesne-ukonceni>>.

VOET, D., VOET, J. G. *Biochemistry*. New York: Wiley. 1995, pp. 1357 - 1360.

*VYHLAŠKA MŽP č. 482/2005 Sb., o stanovení druhů, způsobů využití a parametrů biomasy při podpoře výroby elektřiny z biomasy.*

WENG, J.K., LI, X., BONA WITZ, N.D., CHAPPLE, C. Emerging strategies of lignin engineering and degradation for cellulosic biofuel production. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2008, vol. 19, pp. 166 – 172.

XIANG, Q., LEE, Y. Y., PETTERSSON, P. O., TORGET, R.W. Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of  $\alpha$ -Cellulose. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2003, vol. 105-108, pp. 504 - 505.

YANG, B. WYMAN, C.E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, *Biofuels Bioprod. Biorefining*. 2008, vol. 2, pp. 26 – 40.

*ZÁKON č. 458/2000 Sb. o podmínkách podnikání a o výkonu státní správy v energetických odvětvích a o změně některých zákonů (energetický zákon).*

*ZÁKON č. 180/2005 o podpoře výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů energie (zákon o podpoře využívání obnovitelných zdrojů).*

ZHANG, J., XIA, L. Simultaneous saccharification and fermentation of alkaline pretreated corn stover to ethanol using a recombinant yeast strain. *Fuel Processing Technol.* 2009, no. 90, pp. 1193 - 1197.

ZHANG, Q., TANG, L., ZHANG, J., MAO, Z., JIANG, L. Optimization of thermal-dilute sulfuric acid pretreatment for enhancement of methane production from cassava residues., *Biores. Technol.* 2011, vol. 102., pp. 3598 - 3965.

## 9. Příloha

### Příloha 1: Bioplynová stanice Třeboň

BPS Třeboň je tvořena dvěma fermentory každý o celkovém objemu 2076 m<sup>3</sup> a postfermentorem o celkovém objemu 2493 m<sup>3</sup> pro přípravu bioplynu ze třech regionálních rostlinných biomas (prasečí kejda, kukuřičná a travní siláž). Část bioplynu je využita jako palivo pro kogenerační jednotku o elektrickém výkonu 175 kW a tepelném výkonu 223 kW. Zbytek bioplynu je po úpravě dopravován vybudovaným bioplynovodem o délce 4,3 km do bioteplárny postavené v areálu lázní Aurora. Průměrná denní produkce bioplynu v bioplynové stanici je 12 300 m<sup>3</sup>. Z toho se 10 100 m<sup>3</sup> dopravuje do kogenerační jednotky v bioteplárně, když denní výroba elektrické energie je 20 000 kWh a denní výroba tepla 72 GJ. V zimním období je všechno vyrobené teplo dodáno do lázní. S růstem venkovní teploty množství dodávaného tepla logicky klesá. Zbytek 2 200 m<sup>3</sup> bioplynu se využije pro vlastní spotřebu v kogenerační jednotce instalované u BPS. Denní produkce elektrické energie se pohybuje kolem 4 000 kWh, teplo je využito k ohřevu fermentačních nádraží.

Roční spotřeba kejdy prasat (viz tab. č. 12) o sušině 5 % a 82 % organických látek v sušině je cca 3000 t, kdy náklady na tunu činí 0 Kč. Průměrný obsah CH<sub>4</sub> v bioplynu je 53,5 %. Roční spotřeba kukuřičné siláže (viz tab. č. 12) jako nosného substrátu o referenční sušině 30 % a obsahu organických látek v sušině 92 % je cca 15 000 t, kdy náklady na tunu činí 750 Kč. Potřebné množství kukuřičné siláže je zabezpečeno na 300-350 ha. Roční spotřeba travní siláže z Mokřých luk (viz tab.) o referenční sušině 35 % a 92 % organických látek v sušině je cca 4 300 t, kdy náklady na tunu činí 750 Kč. Potřebné množství travní siláže je zabezpečeno na 1000 ha. Celková roční produkce bioplynu je 3 977 668 Nm<sup>3</sup> (viz tab. č. 12) Předpokládaná doba životnosti je 15 let a požadovaná výnosnost vlastního kapitálu je 10 %.



Tab. č. 12: *Roční spotřeba kejdy prasat, kukuřičné a travní siláže*

<b>Kejda prasat</b>	<b>Jednotky</b>	<b>Hodnota</b>
Množství (FS – čerstvá sušina )	t/rok	3000
Sušina (TS – celková sušina)	%	5,0
Organické látky v sušině (o TS)	%	82,0
Výtěžnost bioplynu	Nm <sup>3</sup> /t o TS	420
Obsah CH <sub>4</sub> v bioplynu	obj. %	55
Produkce bioplynu	Nm <sup>3</sup> /rok	51 660
<b>Kukuřičná siláž</b>		
Množství (FS – čerstvá sušina )	t/rok	15 500
Sušina (TS – celková sušina)	%	30
Organické látky v sušině (o TS)	%	92
Obsah CH <sub>4</sub> v bioplynu	obj. %	53
Produkce bioplynu	Nm <sup>3</sup> /rok	3 122 940
<b>Travní siláž</b>		
Množství (FS – čerstvá sušina )	t/rok	4300
Sušina (TS – celková sušina)	%	35
Organické látky v sušině (o TS)	%	92
Výtěžnost bioplynu	Nm <sup>3</sup> /t o TS	580
Obsah CH <sub>4</sub> v bioplynu	obj. %	54,7
Produkce bioplynu	Nm <sup>3</sup> /rok	803 068
<b>Celkem</b>		
Substrátu	t/rok	22 800
Organických látek	t/rok	5 786
<b>Produkce bioplynu</b>	Nm <sup>3</sup> /rok	<b>3 977 668</b>

Zdroj: BPS Třeboň, 2012

Tab. č. 14: *Financování*

Vlastní náklady	1 450 000
Úvěr (15 let, při sazbě 10 %)	9 700 000
Účelové dotace na nákup technologií	5 000 000
<b>Celkem</b>	<b>16 150 000</b>

Zdroj: BPS Třeboň, 2012