

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: Zemědělství

Studijní obor: Biotechnologie využití biomasy

Katedra: Aplikovaných rostlinných biotechnologií

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

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Biomasa jako základní surovina pro výrobu paliv a
energie

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

Autor: Jan Junga

České Budějovice dne 15. března 2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno a příjmení: Jan Junga

Studijní program: B 4131 Zemědělství

Studijní obor: 4131R017 Biotechnologie využití biomasy

Název tématu: Biomasa jako základní surovina pro výrobu paliv a energie

Zásady pro vypracování:

(v zásadách pro vypracování uveďte cíl práce a metodický postup)

Biopaliva mohou být pevná (biomasa, odpady), kapalná (metanol, etanol, biobutanol, syntetický benzín a syntetická nafta /FT původ/, bionafta /estery/, bionafta /bio-oleje/, bionafta / rostlinné uhlovodíky včetně mikroskopických řas/, bionafta (oleje z mikroskopických řas/) a plynná (bioplyn, vodík, dimetyleter). K rozdělení biopaliv byla použita jejich vývojová fáze. Jsou rozdělena na biopaliva první, druhé a třetí generace. Biopaliva, která jsou produkována v současnosti ve velkých objemech jsou řazena do první generace. Biopaliva, která byla již vyrobena, ale technické obtíže a vysoké náklady způsobily zpoždění jejich aplikace ve velkém měřítku patří k druhé generaci. Za třetí generaci jsou považována ta biopaliva, která jsou ještě ve fázi výzkumu a vývoje. Technologie využití biomasy k výrobě energie a paliv zahrnují např. spalování, zplynování, pyrolýzu, anaerobní digesci, hydrolýzu biomasy a enzymatickou fermentaci atd. Při použití doporučené i další literatury vypracujte pod vedením vedoucího práce literární rešerši na téma: „Biomasa jako základní surovina pro výrobu paliv a energie“. Bakalářskou práci vypracujte dle Opatření děkana č. 13 ze dne 18.12. 2009.

Rozsah grafických prací: tabulky, grafy, obrázky dle potřeby

Rozsah průvodní zprávy: 30-50 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

Kužel. S a kol. (2010): Komplexní využití biomasy. ZF JU v Českých Budějovicích, 1. díl, 122 s.

Scragg A. H. (2009): Biofuels production, application, and development. Cambridge University Press. CABI, 236 p.; Kamm B. et al. (2006): Biorefineries – Industrial Processes and Products. WILEY-VCH Verlag GmbH, 1 vol., 441p. and 2 vol., 497p.

Kára a kol. (2007): Výroba a využití bioplynu v zemědělství. MZE, 119 s.

Spath P.L., Dayton D.C. (2003): Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of

Synthesis gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived

Syngas. NREL, 142 p.; Duta A., Philips. S. et al. (2007): Thermochemical Ethanol via Indirect

Gazification and Mixed Alcohol Synthesis of lignocellulosic Biomass. NREL, 125 s.

Ramey D., Shang T.Y. (2004): Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass. U.S. Department of Energy Morgantown, WV, 103 p.

Manella M. et al. (2005): Accomplishment Towards the Roadmap for Bioenergy and Biobased Products in the United States. U.S. Department of Energy's 2005 Biomass R&D

Activities.

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

Datum zadání bakalářské práce: 15. března 2013

Termín odevzdání bakalářské práce: 11. dubna 2014

L.S.

Prof. Ing. Jan Moudrý, CSc.
Vedoucí katedry

Ing. Miloslav Šoch, CSc.
Děkan

V Českých Budějovicích 15. března 2013
dne

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.
V Českých Budějovicích 15. března 2013

.....
Jan Junga

Poděkování

Rád bych poděkoval za cenné rady, odborné vedení při zpracování bakalářské práce a poskytnutí potřebných podkladů pro její vypracování vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Stanislavu Kuželovi, CSc.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá problematikou výroby, využití, rozdělení a významu motorových paliv z biomasy. Od stručného přehledu několika nejzákladnějších, ale také nejdůležitějších biopaliv k těm v současnosti nevyužívaným ale potencionálně významným. Zhodnocení výhod i nevýhod paliv z biomasy oproti palivům fosilního původu a charakteristikou biopaliv první, druhé a třetí generace. Tato práce představuje shrnutí poznatků českých i zahraničních odborníků za posledních několik let.

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the production, distribution and significance of motor fuels from biomass. From a brief summary of some very basic, but also most biofuels to those currently in the unused but potentially significant. Assessment of the advantages and disadvantages of biomass fuels compared to fossil fuels and biofuels characteristic of the first, second and third generation. This paper presents a summary of findings Czech and foreign experts over the last few years.

Obsah

1. Úvod	8
2. Literární přehled.....	9
2.1. Přehled paliv vyráběných z biomasy.....	9
2.1.1. Biopaliva I. Generace	9
2.1.2. Biopaliva II. Generace	13
2.1.3. Biopaliva III. Generace	15
2.2. Technologie výroby biopaliv.....	16
2.2.1 Technologie výroby metylesteru řepkového oleje	16
2.2.2 Příprava bionafty esterifikací rostlinných olejů ethanolem.....	18
2.2.3 Příprava bionafty z odpadních živočišných tuků	18
2.2.4 Výroba bioetanolu z melasy.....	19
2.3.5 Výroba bioetanolu z lignocelulosoové biomasy.....	21
2.3.6 Biovodík jako produkt katalytické konverze syntézního plynu	24
2.3.7 Syntetická motorová nafta jako produkt Fisher – Tropscovy syntézy	24
2.3.8 Výroba pohonných látek hydrogenací.....	26
2.3. Zhodnocení efektivity využití biopaliv	28
2.3.1 Posuzování životního cyklu – metoda LCA.....	28
2.3.2 Well to wheels analýza bioetanolu.....	31
3. Závěr	33
4. Použitá literatura.....	34
5. Seznam obrázků a tabulek.....	37

1. Úvod

Fytomasou je nazývána nadzemní i podzemní rostlinná hmota, jejíž množství se vyjadřuje v hmotnostních jednotkách v sušině. Chemickou energii, obsaženou v surové nebo zpracované biomase možno přeměnit na elektřinu nebo teplo. V posledních letech se na celém světě stále zvyšuje zájem o využití rostlinné biomasy jako obnovitelného energetického zdroje, a to především z důvodu omezování produkce skleníkových plynů a snižování produkce biologických odpadů. Je snahou, pomocí pěstování energetických rostlin, snížit obsah CO₂ v ovzduší zmírnit tak vliv skleníkového efektu na globální klima.

Biopaliva jsou obecně definovatelná jako paliva, vyrobená na bázi obnovitelných zdrojů energie ze surovin rostlinného nebo živočišného původu v čisté, tj. stoprocentní koncentraci. Jestliže je biopalivo používáno jako přídavek do benzínu či nafty, lze pro něj použít i pojem biokomponenta nebo biosložka.

Provoz na silničních komunikacích neustále roste a tím značně přispívá k znečištění ovzduší. Stále zřejmější je také fakt, že stávající zdroje motorových paliv nejsou nevyčerpatelné. Avšak navzdory těmto faktorům závislost lidstva na volném pohybu osob stoupá. O tomto problému se dnes často hovoří jako o tzv. udržitelné mobilitě, což je schopnost plnit požadavky společnosti na volný pohyb, zabezpečit dostupnost, komunikaci a obchod a to bez dalšího obětování ať už lidských, či ekologických hodnot.

Součástí globálního úsilí EU na omezení emisí skleníkových plynů o 20 % do roku 2020 je i snaha o daleko širší uplatňování biopaliv v dopravě. Na téma jak dál s biopalivy se v současné době v EU rozproutila široká diskuse. Energetický balíček Evropské Komise předpokládá, že v roce 2020 by 20 % spotřebované energie v EU mělo pocházet z obnovitelných zdrojů energie. Současně by mělo dojít k navýšení biopaliv spotřebovávaných v dopravě o dalších 10 % oproti cíli stanovenému směrnicí 2003/30/EC.

Biopaliva jsou prosazována jako „uhlíkově neutrální“ zdroj energie. Dalšími argumenty Evropské Komise je vytváření nových pracovních míst a zajišťování nových zdrojů příjmů pro zemědělce. Obnovitelná paliva by také měla pomoci splnit závazky, které si EU stanovila v Kjótském protokolu, a měla by kromě toho i více diversifikovat energetické zdroje v Evropě.

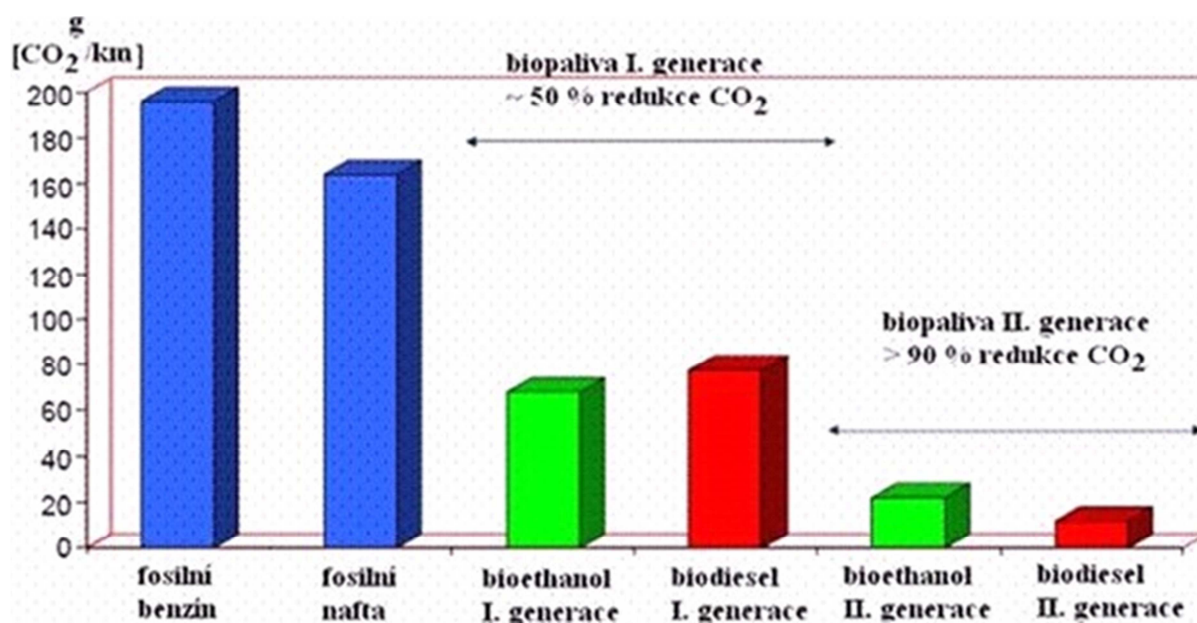
2. Literární přehled

2.1. Přehled paliv vyráběných z biomasy

Biomasa je surovinou pro chemický průmysl. Teprve zpracovaný odpad by měl být využíván jako zdroj energie. Biopaliva musí být jen jedním z produktů zpracování fytomasy, jinak bude výroba biopaliv energeticky a finančně ztrátová. (Kužel, 2009).

Biopaliva nemohou být jediným produktem, ale jedním z řady produktů komplexního zpracování fytomasy. Fytomasa obsahuje dvě hlavní složky : polysacharid celulosu a α -fenylypropanu – lignin, který se také označoval názvem „dřevovina“. Z toho je zřejmé, že rostliny pěstované zemědělci (trávy, byliny) jsou materiály lignocelulosové zatímco dřeviny jsou celulosoligninové, protože obsahují ligninu více. (Kužel,2013).

Graf 1 - Emise CO² u motorových paliv



2.1.1. Biopaliva I. Generace

V současné době jsou uplatňována biopaliva první generace, kterými jsou především bioethanol vyráběný z cukerných resp. škrobnatých plodin (obilí, cukrové řepy, cukrové třtiny nebo brambor), a methylestery vyšších mastných kyselin (FAME), získávané v Evropě zejména z řepkového oleje, potenciálně také z palmového, slunečnicového či sojového aj. (Pražák, 2008).

Výchozí surovina biomasa je neefektivněji produkována v tropických regionech, kde jsou vhodné přírodní podmínky a dostatek úrodné půdy. Vlivem nízkého ocenění životního prostředí může v těchto regionech docházet k nahrazení přírodních ekosystémů, jako jsou lesy, mokřiny a pastviny, bioenergetickými plodinami, převážně plantážemi pro pěstování cukrové třtiny.

Vezmeme-li v potaz dopady na kyselost půdy, použitá umělá hnojiva, ztrátu biodiverzity a jedovatost pesticidů mohou tyto negativní jevy převýšit jejich výhody (Doornbosch, Steenblik, 2007).

Mezi biopaliva I. Generace patří :

- Bioethanol
- MEŘO (metylester řepkového oleje)
- Rostlinný olej (v našich podmínkách zejména řepkový)
- BioETBE (bioethyltercbutylether)

Bioetanol

Postup získávání lihu destilací vína byl znám 2000 let před naším letopočtem. Ve středověku byl líh řazen mezi pět základních prvků (země, voda, vzduch, oheň, líh). V našich zemích byl připravován ve vinopalnách, hojně zakládaných zejména Karlem IV. O skutečné výrobě lihu však lze hovořit až od doby budování zemědělských lihovarů v minulém století.

Po staletí byla cukrová třtina hlavním zdrojem cukru, používaného buď jako sladidlo, nebo k výrobě alkoholických nápojů. Vysoká cena ropy koncem 20. Století však vyústila ve vývoj nových, co neekonomičtějších fermentačních technologií na výrobu etanolu jako alternativu k palivům z dovážené ropy. (Grandis, Leite, Buckeridge, 2014).

Z etylenu se vyrábí syntetický etanol pro chemické účely. Kvasný etanol se donedávna využíval hlavně k přípravě alkoholických nápojů. V současné době, kdy klesají zásoby ropy ve světě, zesilují snahy o rozšíření výroby etanolu kvasnou cestou i pro účely využití jako náhrady fosilních paliv. Výroba etanolu (tzv. gasoholu) pro tyto účely je rozvíjena především v Brazílii. Kvasná výroba na rozdíl od chemické neznečišťuje životní prostředí. Využívá se při ní obnovitelných surovin (rostlinná biomasa), energetický zisk těchto výrob na jednotku materiálu je však malý (Bendová, Janderová, 1990).

Nejznámějším příkladem státní politiky využívání bioetanolu jako pohonné látky je Brazílie, která jako hlavní složku pohonných směsí využívá etanol. Program byl zahájen v roce 1975. Ani zde se nepoužívá etanol jako jediná složka motorového paliva, v každém případě se jedná o pohon upravených zážehových motorů.

Schopnost mikroorganismů přeměňovat sacharidy v surovině na etanol je základní podmínkou pro jeho výrobu. V našich zemích se donedávna vyráběl líh ze zcukřené bramborové zápary v zemědělských lihovarech. Dnes je surovinou v průmyslových lihovarech melasa (zbytek z cukrovarské výroby po krystalizaci sacharosy z výluhů řepných řízků, obsahuje až 50 % sacharosy).

Bionafta

Mezi hlavní výhody bionafty patří její pozitivní energetická bilance, která je lepší než v případě alkoholových paliv. Bionafta však neposkytuje takový zisk energie na jednotku oseté plochy jako etanol. Další výhodou bionafty je, že má přibližně stejné cetanové číslo jako nafta, což znamená, že je jí možné přímo použít v naftovém motoru bez přísad. Bionafta má srovnatelný energetický obsah jako nafta, a proto postačuje stejně velká nádrž jako u vozidla jedoucího na naftu. Výkon motoru s tímto palivem je stejný jako u nafty.

Vzhledem ke svým chemickým vlastnostem (bod varu, vzplanutí) je transport a skladování bionafty bezpečnější než u obyčejné nafty. Protože bionafta není považována za hořlavou látku, nevztahují se na ni příslušné přepravní předpisy (Žarnovský a kol., 2007).

Silniční provoz, který je jedním z nejvýznamnějších příčin znečištěného ovzduší, neustále stoupá. To, společně se snižujícími se zásobami ropy, jasně ukazuje na důležitost najít adekvátní náhradu za fosilní paliva již v současné době. V této souvislosti se začíná často hovořit o tzv. udržitelné mobilitě, což je schopnost plnit požadavky společnosti na volný pohyb, zabezpečit dostupnost, komunikaci, obchod a vybudovat vztahy bez dalšího obětování lidských nebo ekologických hodnot v současnosti ani v budoucnosti (Pražák, 2008).

V zahraničí se pod názvem „biodiesel“ (volně přeloženo bionafta) rozumí pouze metylestery mastných kyselin rostlinných olejů, popřípadě tuků. V České republice a na Slovensku prodělala definice bionafty svůj poněkud odlišný vývoj.

Zpočátku (při koncipování tzv. Oleoprogramu - projektu zpracování řepky na motorové alternativní palivo v r. 1991) byl význam bionafta totožný s MEŘO. V té době se počítalo u nás s využíváním čistého MEŘO v motorech (podobně jako je tomu dodnes v Rakousku a Německu). V průběhu realizace Oleoprogramu však u nás došlo k jednoznačnému příklonu k používání směsného paliva do vznětových motorů (Pokorný, 1998).

Výroba řepkového oleje

Kvalita řepkového oleje je dána nízkým obsahem nasycených mastných kyselin (kyselina palmitová, stearová, arachová a behenová), vysokým obsahem mononenasyčené kyseliny olejové a příznivým poměrem i obsahem esenciálních kyselin linolenové a linolové (v poměru 2:1). Řepkový olej má i poměrně vysoký obsah tokoferolů. Obsah kyseliny erukové způsobující špatnou resorpci při trávení, retardaci růstu a kardiální lipidózu byl díky šlechtitelskému pokroku prakticky snížen na téměř nulovou hodnotu. Opačným směrem šlechtění je možno dosáhnout obsahu kyseliny erukové kolem 50-60 % (odrůda Oáza, Erox). Jedná se o tzv. „EO“ typ řepky, jejíž olej je určen pro výrobu maziv, detergentů a na další speciální účely. Využití a pěstování EO typů řepky je však závislé na zájmu ze strany zpracovatelů (Prugar a kol., 2008).

Výroba řepkového oleje probíhá buď ve velkých průmyslových lisovnách (MILO Olomouc), nebo ve středních a malých lisovnách technologií lisování „zastudena“ (tj. bez předeřevu řepkových semen). V průmyslových lisovnách je vedlejším produktem řepkový šrot s minimalizovaným obsahem zbytkového oleje (asi 2 %), protože velké tukařské závody jsou vybaveny technologickým zařízením pro extrakci (provozem, ve kterém se pomocí organických rozpouštědel získává z výlisků velká část zbytkového oleje). Takto získaný olej má však zpravidla vysoký podíl látek obsahujících fosfor (vliv vysokých teplot, tlaků), které se musí před dalším zpracováním oleje na MEŘO odstranit chemicko-fyzikálními procesy.

Olej z lisování procesem „zastudena“ nemá nadbytečný obsah fosforu. Vedlejším produktem po vylisování oleje jsou řepkové výlisky obsahující zbytkový olej v rozsahu od 12 do 16 % hm. (Pokorný, 1998)

MEŘO/ FAME

MEŘO je čistá nažloutlá kapalina bez mechanických nečistot a viditelné vody, je neomezeně mísitelná s motorovou naftou. Je netoxická, neobsahuje těžké kovy ani žádné škodlivé látky, které by škodily zdraví, je agresivní vůči běžným nátěrům a pryžím. Při výrobě MEŘO se jako vstupní surovina používá řepkový olej a menší množství metanolu. Celý proces se tak skládá z lisování oleje, filtrování a následné chemické reakce oleje, metanolu a katalyzátoru na methylester a glycerin. Ve srovnání s motorovou naftou dochází při spalování MEŘO k významnému snížení emisí nespálených uhlovodíků, částic a na nich navázaných polycyklických aromatických uhlovodíků.

Při spalování MEŘO dochází v důsledku asimilace nově vysazených rostlin k návratu CO₂ vznikajícího při spalování paliva znovu do přírodního koloběhu. Není zatěžováno životní prostředí nárůstem obsahu CO₂ 2000 litrů MEŘO v atmosféře. Oproti motorové naftě neobsahují rostlinné oleje žádnou síru a proto při jejich spalování nedochází ke vzniku oxidu síry SO_x, které ve styku se vzdušnou vlhkostí vytváří kyseliny a jsou příčinou tzv. kyselých dešťů. Vysoký obsah kyslíku v MEŘO má pozitivní vliv na oxidaci a tím na snižování úrovně smogu ve městech.

Tabulka I – složení MEŘO

Složení MEŘO	
98%	methylester mastných kyselin řepkového oleje
1%	směsi mono-, di- a triglyceridů
0,30%	metanol
0,30%	volné mastné kyseliny
0,02%	nezmýdelnitelné látky

Chemickým procesem (tzv. reesterifikací) se z řepkového oleje získává MEŘO a vedlejší produkt zvaný surový glycerin. V podstatě jde o chemickou reakci s metanolem (za přítomnosti alkalických hydroxidů jako katalyzátorů), která probíhá buď za běžné, nebo i zvýšené teploty (v závislosti na zvolené technologii). Získaný MEŘO se izoluje od vedlejšího produktu - surového glycerinu - a čistí. Surový glycerin se chemicky rafinuje (buď v centrální rafinační jednotce, kde se soustřeďuje surovina z malých a středně velkých výroben MEŘO, nebo přímo ve velko-kapacitních výrobnách MEŘO). Mezi specializovanými zpracovateli je čistý glycerol žádaným produktem, zejména pro další využití v chemickém průmyslu. (Pokorný, 1998)

Způsoby použití :

- přimíchávání FAME/MEŘO do motorové nafty v nepřekračujícím množství povoleného limitu (nyní max. 6,3 obj. %)
- jako směsná motorová nafta s obsahem FAME/MEŘO více jak 30 obj. %. Často se tohle motorové palivo prodává pod řadou obchodních názvů, nesprávně se označuje jako bionafta.
- Bionafta, čisté FAME/MEŘO.

2.1.2. Biopaliva II. Generace

Biopaliva druhé generace je etanol vyráběný z lignocelulózy nebo dřevnatých surovin (sláma, řezivo, štěpiny, hnůj a pod.) a nebo různé technologie BTL (biomass to liquid). Diskutuje se o tom, že biopaliva vyráběná na této bázi jsou mnohem vhodnější než stávající biopaliva první generace, zejména díky nižším nákladům, lepší bilanci skleníkových plynů, obsažené energii a lepší kvalitě. Navíc je při jejich výrobě možné jako surovinu využívat podstatně širší spektrum biomasy nekonkurující výrobě potravin.

Mezi biopaliva druhé generace patří :

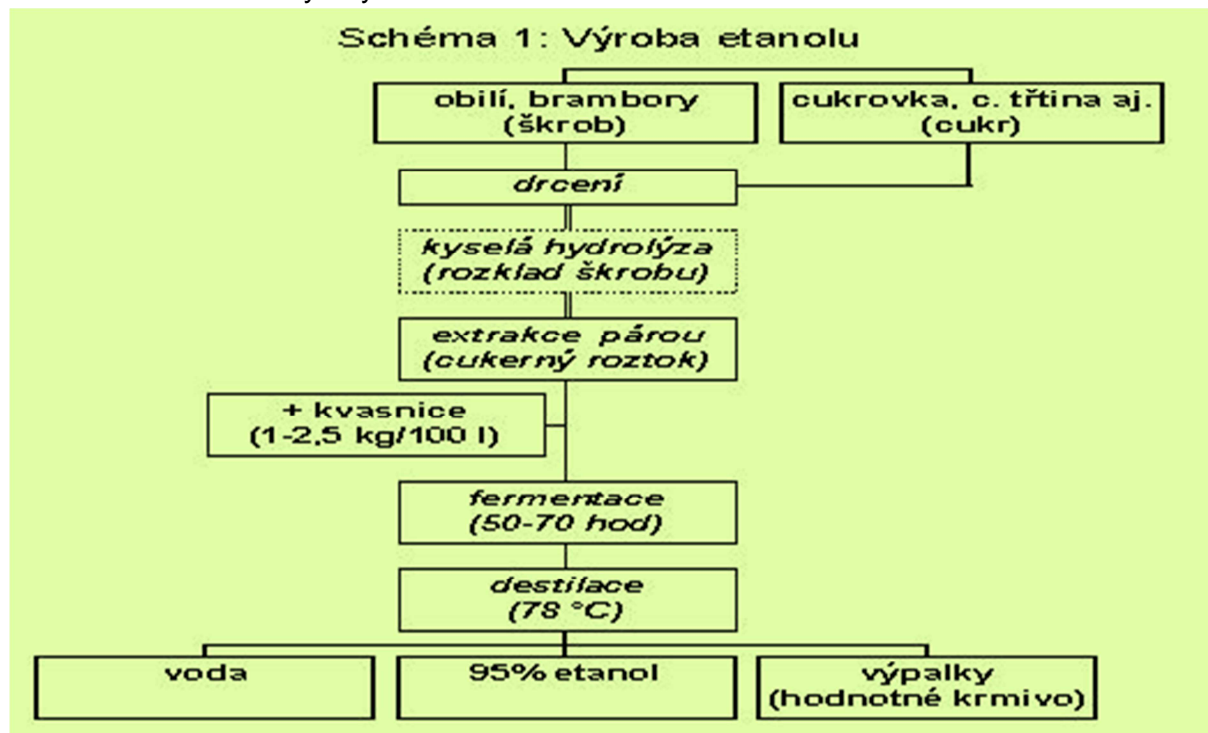
- Bioethanol vyráběný z lignocelulosové biomasy
- Biovodík, jako produkt katalytické konverze syntézního plynu
- Syntetická motorová nafta, jako produkt Fisher-Tropschovy syntézy
- Bioethanol, jako produkt katalytické konverze syntézního plynu
- Biodimethyleter , jako produkt katalytické konverze syntézního plynu

Bioetanol vyráběný z lignocelulózové biomasy

Potencionální produkce bioetanolu z lignocelulózové biomasy by mohla být až 492 miliard litrů bioetanolu ročně. Potencionální produkce bioetanolu je přibližně 16x větší než současná světová produkce bioetanolu. Jedním z hojných odpadních materiálů na světě je rýžová sláma. Její roční produkce představuje 731 mil. t, která je k dispozici po celém světě (Afrika 20,9 mil. t, Asie 667,6 mil. t, Evropa 3,9 mil. t, Amerika 37,2 mil. t a Oceánie 1,7 mil. t). Toto množství rýžové slámy může produkovat až 205 mld. l bioetanolu ročně, čímž by se rýžová sláma stala největším zdrojem suroviny sloužící k výrobě bioetanolu.

Poměrně komplikovaná technologie výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je v současné době předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu 10 – 15 let. Proces konverze lignocelulózové biomasy na bioetanol je nejčastěji zahajován hydrolýzou lignocelulózové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry, která je mnohem obtížnější než hydrolýza škrobu u biomasy pro biopaliva I. generace. Nejperspektivnější je kyselá hydrolýza a hydrolýza pomocí enzymů. Postup výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je schematicky znázorněn na obr. 14 (Hromádko, Miler, Cintr 2010).

Obrázek 1 – schéma výroby etanolu



Biovodík jako produkt katalytické konverze syntézního plynu

Vodík je ekologickým nosičem velkého množství energie, je však také velmi nestabilní a při styku se vzduchem nebo při nárazu výbušným plynem. Jako palivo pro motorová vozidla je předmětem výzkumu. Nejčistější vodík se získává rozkladem vody elektrickým proudem – elektrolýzou. V uzavřeném cyklu je vodík získáván z vody a jeho spalováním opět vzniká voda. Ostatní škodliviny, které vznikají při spalování fosilních paliv, při spalování vodíku buď vůbec nevznikají, nebo vznikají v důsledku druhotných vlivů. CO₂ při spalování nevzniká díky tomu, že v molekule vodíku není obsažen uhlík. Vznik malého množství NO_x je způsobeno přítomností dusíku ve vzduchu a jejich množství závisí na teplotě spalování. Stopová množství uhlovodíků, CO, pevných částic nebo SO₂ ve spalínách vznikají v důsledku spalování zbytků motorových olejů nebo ostatních mazadel.

Spojené státy a EU počítají, že k výraznějšímu rozšíření vodíkových technologií může dojít nejdříve v roce 2020. Výroba vodíku i vodíkových palivových článků je totiž nyní několikanásobně dražší než benzin a současné spalovací systémy. Další překážkou jsou také vysoké náklady na skladovací infrastrukturu vodíku a její dostupnost. Téměř všechny významné automobilky se již zabývají vývojem technologií pohonu motorových vozidel vodíkem a palivovými články. Některé světové automobilové závody (např. společnosti Toyota a Honda) již vyvinuly modely aut, jejichž pohon zajišťují palivové články na bázi vodíku. (Požárová, 2007)

Syntetická motorová nafta jako produkt Fischer - Tropschovy syntézy

Fischer - Tropschova (FT) syntéza byla vyvinuta již ve 30. letech minulého století v Německu pro potřeby armády a byla založena na uhelné surovině (výroba motorových paliv z uhlí, v ČR používána do zprovoznění ropovodu Družba).

V současné době se syntetická motorová paliva vyrábějí ze syntézního plynu, který se získává ze zemního plynu nebo zplynováním biomasy.

Rozšíření surovinové základny FT syntézy o zemní plyn souvisí se stále rostoucí světovou spotřebou energie a se snižujícími se světovými zásobami ropy. Technologický postup výroby tohoto syntetického paliva nese označení GTL (Gas to Liquids). V současné době je do některých nadstandardních paliv přidávána složka GTL, která zvyšuje jejich kvalitu.

Výroba syntetických motorových paliv realizovaná FT syntézou na bázi biomasy nese označení BTL (Biomass to Liquids). FT syntéza představuje další variantu energetického i chemického využití biomasy, která je považována za velice perspektivní a v posledních letech je předmětem intenzivního výzkumu. Výroba syntézního plynu, základní suroviny pro FT syntézu, je nejčastěji realizována zplyňováním biomasy (Hromádka, Miler, Hönig, 2010).

Fischer - Tropschova syntéza je katalyzovaná chemická reakce, ve které jsou oxid uhelnatý a vodík, příp. methan za teploty 200-350°C a pod velkým tlakem přeměňovány na široké spektrum kapalných uhlovodíků. Obvyklé katalyzátory mají za základ železo a kobalt. Hlavním účelem této syntézy je výroba umělé náhrady ropy (http://cs.wikipedia.org/wiki/Fisher-Tropschova_synt%C3%A9za, 2013).

2.1.3. Biopaliva III. Generace

Díky nedostatku energie, globálnímu oteplování a klimatickým změnám je poslední dobou věnována palivům z biomasy zvýšená pozornost průmyslu a výzkumu. Jednou z nejslibnějších surovin pro výrobu biopaliv se zdají být zelené řasy. Výhody paliv, produkovaných z řas jsou : snadná adaptace na podmínky prostředí, vysoká fotosyntetická efektivita, vysoký obsah lipidů a to, že nekonkurují zemědělským plodinám. (Zhu, Hiltunen, Antila, 2014).

Řasy jsou jednobuněčné rostliny vyskytující se ve slaných i sladkých vodách, výjimečně i na sněhu. Pro vědce v laboratořích společnosti Exxon Mobil znamenají velkou příležitost. Řasy totiž mohou produkovat obnovitelnou energii a současně absorbovat oxid uhličitý. Energie z řas by mohla v budoucnu produkovat biopaliva srovnatelná s palivy na bázi konvenční surové ropy.

V první etapě celého procesu se mění struktura řas tak, aby produkovaly uhlovodíky. Zatímco jiné skupiny vědců se snaží CO₂ ukládat, zde je snahou CO₂ využít k přeměně řas na ropu.

Další etapa spočívá ve zpracování surové ropy z řas v existujících rafinériích a ve výrobě stejných produktů získávaných z konvenční ropy, tj. benzínu, nafty a leteckého paliva. Realizace záměru si vyžádá asi 10 let a jeho reálnost spočívá v tom, že jsou k dispozici nejen velké finanční prostředky společnosti Exxon Mobil, ale také její technické a technologické zázemí.

Vývojem přeměny řas na biobutanol se zabývají i společnosti Du Pont a Bio Architecture Lab of Seattle, které získaly od amerického ministerstva energetiky (US DOE) grant ve výši 9 milionů dolarů. Prvním cílem je výroba suroviny na bázi celulózy, která by měla mít vyšší výnosy než například kukuřice. Navíc, vyrobený biobutanol má oproti bioetanolu větší energetickou hustotu a může být proto přidáván do benzínu ve větší koncentraci. Problém je zatím v tom, že se nepodařila přeměna řas na základní cukry, ani jejich následné zpracování na biobutanol s použitím biokatalyzátoru. Pokud se ale podaří pěstovat řasy na 12,5 % příbřežních vod v USA, mohl by vyrobený biobutanol ročně nahradit 26 miliard litrů benzínu.

Po dodání CO₂ rostou zelené řasy velmi rychle a pokud se je podaří přeměnit na biopalivo, jsou stonásobně výnosnější než kukuřice, sója nebo cukrová třtina. Porovnání vyrobeného biopaliva z některých plodin ukazuje srovnání: Sojové boby – 470 l/ha; řepka olejka – 1 200 l/ha; řasy – 66 000 až 94 000 l/ha. Řasy jsou nejenom dobrým zdrojem biopaliv, mohou sloužit i jako biokatalyzátory při čištění odpadních vod (Vaněk, 2012)

Obrázek 2 – technologie pěstování řas



2.2. Technologie výroby biopaliv

2.2.1 Technologie výroby metylesteru řepkového oleje

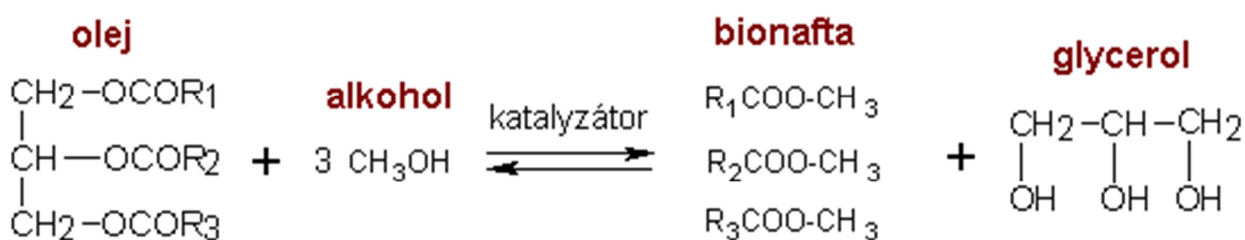
Výroba metylesteru řepkového oleje není zdaleka něco nového, co by se objevilo v nedávné době, ale obecně je tzv. transesterifikace biogenních olejů a tuků známá již několik desetiletí. V současné době se silně prosazuje ekologické hledisko výroby takzvaných recentních paliv, mezi něž mimo jiné patří právě metylester řepkového oleje (MEŘO), mezinárodně označovaný také jako RME (rape metyl eseter).

Základní složky výrobního procesu :

- 1) Transesterifikace – hlavní reakce :
 - Řepkový olej + alkohol = ester + glycerol (viz chemická rovnice)
- 2) Neutralizace jako důsledek nevyhnutelné vedlejší reakce :
 - Mastná kyselina + alkálie = mýdlo + voda
- 3) Zmýdelnění – nežádoucí vedlejší reakce :
 - Řepkový olej + alkálie = mýdlo + glycerol
- 4) Separace fází žádoucích složek – MEŘO a glycerolu :
 - A) lehká fáze : MEŘO, řepkový olej, metanol, alkálie, mýdlo, (glycerol).
 - B) těžká fáze : glycerol, alkohol, alkálie, mýdlo, voda.

Níže uvedená chemická reakce (obrázek č. 3) charakterizuje takzvanou transesterifikaci, známou též jako reesterifikace (přeesterifikování). Estery principálně vznikají sloučením organické kyseliny s alkoholem. Jde o to, že rostlinné oleje (například řepkový) jako estery obsahují vyšší nenasycené kyseliny (olejovou, linolovou a linolenovou) spojené chemicky s vyšším trojsytným alkoholem – glycerolem. Přímé spalování rostlinných olejů činí však celou řadu potíží, zejména tvorbu kalů, laků a pryskyřic, které se „lepí“ v motoru (v důsledku vlastní silné polarit) všude tam kde nechceme – na dně pístu, v kompresním prostoru válce a zvláště v pístních drážkách.

Obrázek 3 – rovnice reesterifikace



$R_{1,2,3}$ jsou hydrofóbní zbytky mastných kyselin

Další potíž je spojena s čištěním MEŘO od zbytků metanolu, zbavování se glycerolu a hlavně vody. Voda je velkým nepřítelem MEŘO, protože za její přítomnosti dochází k hydrolýze, při které se uvolňují organické kyseliny. MEŘO se tím okyseluje! Tyto volné kyseliny reagují s alkalickým katalyzátorem (KOH nebo NaOH) a vznikají mýdla, která mají neblahý vliv na proces transesterifikace, protože emulgují glycerol, přivádějí reakci do rovnováhy, čímž ji fakticky zastavují. Potom je tedy reakční směs zamýdelněná a dokončení esterifikace není možné. Vyrobený MEŘO a tím i bionafta jsou nekvalitní. Při použití takového paliva dochází k usazování mýdla na palivovém filtru a tím ke snížení průchodnosti palivové soustavy až k úplnému zastavení motoru. Takový produkt pak poškozuje dobré jméno bionafty.

Obsah vody v rostlinném oleji v množství pouhých 0,1 % znamená, že ve 100 kg oleje je 100 g vody. Další voda vzniká jako chemický produkt při esterifikaci oleje louhem draselným. Další voda vznikne z metanolu s 99,5 % MeOH. V tomto případě je to 70 g na 100 kg oleje. Další voda vznikne při neutralizační reakci VMK alkálií. V každém případě je volné vody v reakční soustavě víc než dost a tím se potom množství mýdla v MEŘO zvyšuje. (Beran, Červený, 2003)

2.2.2 Příprava bionafty esterifikací rostlinných olejů ethanolem

Bionafta je směs esterů nízkomolekulárního alkoholu a vyšších mastných kyselin. Nejčastěji se vyrábí transesterifikací rostlinných olejů alkoholem za bazické katalýzy. Nejvíce používaným alkoholem při transesterifikaci je metanol, ale použití etanolu je také možné. Jeho výhodou oproti metanolu je menší jedovatost a snadná možnost výroby z obnovitelných zdrojů. Nevýhodou je horší reaktivita. Při transesterifikaci totiž platí, že delší uhlíkový řetězec alkoholu zhoršuje průběh reakce. Po transesterifikaci, neutralizaci zbytkového katalyzátoru a přebytku etanolu se směs rozdělí na dvě fáze: horní esterovou (bionafta) a dolní glycerolovou (všechny ostatní látky – glycerol, mýdla, voda ...).

Ethanolýza řepkového oleje probíhá hůře než methanolýza. Pro dosažení stejné konverze je potřeba delší reakční doba, vyšší molární poměr alkoholu k oleji a vyšší množství katalyzátoru. Rozdíl je v i v reakční teplotě, kde vzhledem k výtěžku je lépe provádět ethanolýzu při nižší teplotě.

Byl studován proces přípravy bionafty etanolýzou řepkového oleje. Studií bylo zjištěno, že Je vhodné zvolit nižší teplotu a naopak delší reakční čas, vyšší množství katalyzátoru a větší molární poměr alkoholu k oleji. Výtěžky bohužel snižuje nejen vedlejší reakce, zmýdelňování, ale i to, že po separaci zůstává část esterů (bionafty) v glycerolové fázi. Pro další zvýšení kvality a kvantity procesu je nutno hlouběji prozkoumat separaci esterové a glycerolové fáze. Srovnání s methanolýzou řepkového oleje ukazuje, že pro dosažení stejné konverze jsou třeba jiné reakční podmínky (delší čas, větší molární poměr alkoholu k oleji, více katalyzátoru, vhodná je nižší reakční teplota). (Černochoch, Skopal, Hájek, 2007).

2.2.3 Příprava bionafty z odpadních živočišných tuků

Biodiesel se nejčastěji vyrábí transesterifikací sojového oleje, palmového oleje případně oleje z rýžových slupek. Konkurence mezi potravinami a biopalivem vedla ke snaze o využití některých nepotravinářských surovin, jako např. oleje z defektních kávových zrn nebo odpadního oleje z restaurací. Všechny tyto zdroje mají nedostatky. Využití palmového a sojového oleje odčerpává významnou potravinářskou surovinu, defektních kávových zrn je vzhledem k předpokládané spotřebě transesterifikovaných tuků velmi málo a odpadní oleje z restaurací jsou rovněž surovinou dostupnou jen v omezeném množství, navíc jsou zdroje

velmi rozptýlené. Další možností je pěstování olejotvorné řasy *Rhodotorula glutinis*. Vzhledem k nákladům na kultivaci by však transesterifikace oleje z rhodotoruly byla schopná konkurovat ropě až když cena ropy stoupne nejméně na dvojnásobek současné ceny.

Na druhé straně je zde k dispozici odpadní kafilerní tuk v poměrně velkém množství, soustředěný v malém počtu kafilerii a dostupný jako surovina pro transesterifikaci bez omezení. Cena tohoto odpadu je taková, že již při dnešních relacích dovoluje výrobu biopaliva v ceně srovnatelné s cenou ropných produktů. V porovnání s obvyklými surovinami pro transesterifikaci má kafilerní tuk dvě nevýhody – obsahuje poměrně vysoké množství volných kyselin (tj. má vysoké číslo kyselosti) a má vysoký bod tuhnutí, dokonce vyšší než ostatní živočišné tuky.

Vzhledem k vlastnostem kafilerního tuku nelze využít dosavadní zkušenosti z transesterifikace jiných tuků, ať rostlinných nebo živočišných, a je proto nutné vyvinout pro tento proces nový postup. Tím se zabývá Výzkumný ústav potravinářský Praha v projektu podporovaném Ministerstvem zemědělství ČR grant.č. QG60079. Základem je předpoklad, že volné mastné kyseliny přítomné v kafilerním tuku mohou být esterifikovány obvyklou kyselé katalyzovanou reakcí za podmínek velmi podobných s reakčními podmínkami za nichž probíhá transesterifikace. Určujícím faktorem transesterifikace je přebytek jednoduchého alkoholu, nejčastěji (stejně jako v našem případě) methanolu, přičemž koncentrace kyseliny může být poměrně nízká. Esterifikace volných kyselin probíhá stejným způsobem, jen s tím rozdílem, že obvykle vyžaduje vyšší koncentraci kyseliny, protože kyselina v tomto případě rovněž odebírá z prostředí vodu. Esterifikace volných mastných kyselin, v souladu s mechanismy organických reakcí, neprobíhá v alkalickém prostředí. Proto alkalicky katalyzovaná transesterifikace se týká pouze té části mastných kyselin, které jsou ve formě glyceridů. (Pomijová, 2012)

V rámci experimentálních podmínek byly sledovány hlavní proměnné u kyselé transesterifikace tuku kuřecího, vepřového a hovězího, a to poměr metanolu k tuku, množství katalyzátoru, reakční teplota a i doba reakce, které mají zásadní vliv na produkci metylesterů (tj. biopaliva) z tuku. U všech testovaných tuků probíhala transesterifikační reakce nejlépe při poměru metanolu k tuku 30:1, další zvýšení na 40:1 již nemělo na reakci výrazný vliv. Jako katalyzátor byla použita kyselina sírová a vliv jejího množství na tvorbu metylesterů byl sledován v oblasti koncentrací 1-5%. U vepřového a hovězího tuku bylo dosaženo maximálních výtěžků při koncentraci 1 až 2% kyseliny sírové, u tuku kuřecího až při 4%. Z hlediska reakčních teplot vhodných pro transesterifikaci je nutné v případě všech testovaných tuků a kyselé katalyzované reakce používat teplotu co nejvyšší tj. za normálního tlaku 95°C. Takto vysoká teplota reakci výrazně urychluje, při nižších teplotách by bylo nutné pracovat s velmi dlouhými reakčními časy. Za těchto podmínek bylo 100% konverze dosaženo po 7 až 9 hodinách. (Prošková, Kučera, Kopicová, 2008)

2.2.4 Výroba bioetanolu z melasy

STRAKA a kol. (2006) zmiňují, že etanol může být vyráběn z mnoha obnovujících se zdrojů obsahující cukry, škroby, celulózu nebo lignocelulózu.

Brazílie vyrábí z cukrové třtiny 13mil.m³ etanolu ročně. V USA, kde je cena cukru vyšší, se pak produkuje 85-90% všeho alkoholu z kukuřice. Zájem o etanolová paliva stále trvá a je stimulován ekologicky. Výhody směsných benzínů s alkoholem jsou zřejmé a zahrnují jak zvýšení oktanového čísla bez přísadků olova, tak i snížení emisí CO.

Roku 1857 Louis Pasteur zjistil a prokázal, že lihové kvašení (fermentace) cukernatých roztoků je proces, které způsobují živé mikroorganismy - kvasinky, případně jejich enzymy (fermenty). Tento biochemický proces probíhá anaerobně. (Jílek, Pentrich, 1999)

Ke kvasné výrobě etanolu je důležitá rychlost schopnosti mikroorganismů (bakterií, kvasinek nebo mikromycet) zkvašovat sacharidy obsažené v surovině. Nejběžněji jsou využívány tzv. lihovarské kmeny kvasinek *Sacharomyces cerevisiae*. Používané kmeny musí vykazovat dostatečnou rychlost kvašení, vysoký výtěžek etanolu na jednotku spotřebovaného substrátu, dostatečnou toleranci k etanolu, dostatečnou toleranci k vyšším teplotám. Lihovarské kvasinky *S. cerevisiae* výkonně zkvašují sacharosu obsaženou v melase, neštěpí však škrob, laktosu nebo pentosy.

Klasická výroba etanolu probíhá ve 4 fázích:

- 1) Příprava melasové zápary
- 2) Pomnožení kvasinek
- 3) Fermentace
- 4) Destilace alkoholu

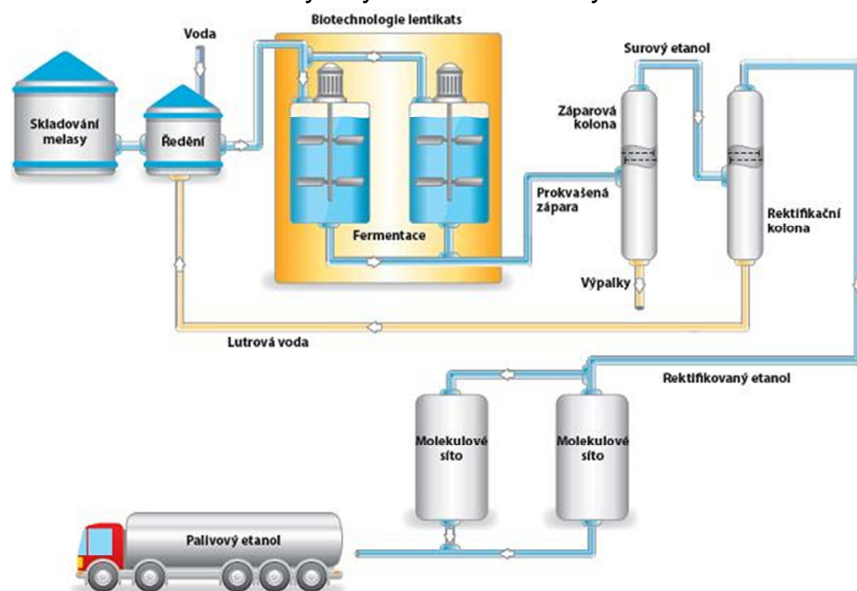
Melasa pro výrobu lihu se ředí vodou na záparu o dvou různých koncentracích: 10 - 20 °Bg (pro zahájení kvašení) a 30 - 40 °Bg (pro doplňování tanků). Stupně Ballinga (°Bg) udávají v % hmotnost rozpustné sušiny, z níž asi 5/8 tvoří sacharidy. Alkalické pH je snižováno kyselinou sírovou na pH 5,5 - 5,0, jsou přidány anorganické soli, zdroj fosforu a odpěňovadla .

Čistá kultura kvasinek je připravována pomnožením ve sterilní melase o výchozí koncentraci 12 - 14 °Bg, při teplotě 28 °C za aerace. Při poklesu koncentrace melasy na 6 - 7 °Bg je převáděna opakovaně do většího objemu. Konečným stupněm je 1/3 objemu hlavního kvasného tanku. Zde se ke kvasící kultuře v pravidelných časových intervalech nebo kontinuálně připouští koncentrovanější melasa tak, aby se koncentrace substrátu, kvasinek a etanolu udržovala na konstantní hodnotě. Hlavní kvašení probíhá při teplotě 30 - 31 °C bez vzdušnění po dobu 24 - 48 hodin. Po skončeném kvašení se zápara odstředí, kvasničné mléko se propírá v kyselé lázni a používá opakovaně ke kvašení. Zápara bez kvasnic se destiluje. Jde o tzv. postup podle Boinota. Starší způsob Jacqueminův, představoval destilaci zápary i s kvasinkami, pro každý cyklus kvašení se proto kvasinky musely znovu pomnožovat. Produktivita uvedeného klasického postupu je nízká - za 1 hodin jsou z 1 litru melasy získány asi 2 g etanolu. Během kvašení se kromě CO₂ uvolňuje i značné množství alkoholových par. Proto se kvasné plyny vedou z uzavřeného kvasného tanku do rekuperačního zařízení, v němž se etanol zachycuje v adsorpčních kolonách aktivním uhlím nebo v promývacích kolonách studenou vodou.

Ethanol je ze záparů oddestilován spolu s dalšími těkavými produkty a vodní parou. Při destilaci se využívá toho, že ethanol s vodou tvoří směs, která dává páru s vyšším podílem ethanolu již je v původní vroucí směsi. Používá se většinou rovnovážné destilace v kolonách o velkém počtu pater. Při deflegmaci (kondenzaci vodních par v deflegmátoru chlazeném vodou) kondenzují páry obsahující více méně těkavé látky, čímž se obohacuje destilát o ethanol. Část zkondenzované kapaliny proudí protiproudově zpět a přispívá k rafinaci lihových par. Kondenzací lihových par je získáván tzv. surový ethanol. Ten se po naředění na přibližně 30 % podrobuje další destilaci, při níž jsou odděleny znečišťující těkavé složky. (Bendová, Janderová, 1990).

Protože obsah vody je základním kvalitativním znakem palivového bioethanolu, je nutné použít dalších metod k jeho odvodnění. Destilací jsme schopni dostat pouze směs obsahující 95,5 % hm. ethanolu. Pro chemické, či petrochemické účely je mnohdy potřeba získat ethanol bezvodý. K tomu se nejčastěji používá membránová filtrace, založená na rozdílné velikosti molekul. Dosahuje se čistoty až 99,9 % hm. ethanolu. V současné době se k odvodnění nejčastěji používají molekulární síta (zeolity).

Obrázek 4 – schéma výroby ethanolu z melasy



2.3.5 Výroba bioethanolu z lignocelulosové biomasy

Hydrolyza biomasy je proces, při kterém jsou z biomasy, tedy obnovitelné suroviny, získávány substance pro další zpracování v chemickém a energetickém průmyslu (dochází zde k degradaci složitých sacharidů na jednoduché sacharidy) (<http://www.pharmix.cz/vivc/>, 2013).

Technologie výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy je poměrně komplikovaná. V současné době je předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu několika let.

Do okruhu surovin patří rychle rostoucí energetické plodiny (vrba, blahovičnick - eukalyptus, některé hybridní druhy javorů), zbytky ze zemědělské produkce (sláma, řepné řízky, vylisovaná cukrová třtina), zbytky ze zpracování dřeva a další dřevnaté odpady (kůra, piliny) (Hromádka a kol. 2011).

Proces konverze lignocelulosové biomasy na bioetanol je nejčastěji zahajován hydrolýzou lignocelulosové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry, která je mnohem obtížnější než hydrolýza škrobu u biomasy pro biopaliva I. generace. Nejperspektivnější je kyselá hydrolýza a hydrolýza pomocí enzymů (MPO, 2005).

Kyselá hydrolýza

Nejpoužívanějším chemickým postupem je kyselá hydrolýza. Při ní je však použití koncentrovaných kyselin jako H_2SO_4 (kyselina sírová) a HCl (kyselina chlorovodíková) nevhodné, zvláště pro jejich toxicitu a korozivnost. Proto se vyvinuly způsoby využití ředěných kyselin. V současnosti se využívají zejména dva typy procesů ředěných kyselin. Při nízkých teplotách (nižší než $160^\circ C$) pro vysoce pevné materiály (10-40 % hmotnost substrátu/hmotnost reagující směsi) a při vysokých teplotách (vyšší než $160^\circ C$) pro nízko pevné materiály (5-15 %). Kyselá hydrolýza je ovšem dražší než fyzikálně-chemické zpracování a před vlastní fermentací je nutné neutralizovat pH (Kokrhelová, Jirout, 2008).

Proces hydrolyzace je představen schématicky:

celulosa \rightarrow glukosa \rightarrow 5- hydroxymethylfurfural (HMF) \rightarrow dehty

xylan \rightarrow xylosa \rightarrow furfural \rightarrow dehty (Kamm a kol., 2006).

Enzymatická hydrolýza

Enzymatická hydrolýza se skládá ze tří kroků: adsorpce enzymů celulózy na povrchu celulózy, biologický rozklad celulózy na fermentovatelné cukry a desorpce celulózy. Její účinnost závisí především na koncentraci substrátu, typu a koncentraci enzymů založených na celulóze a dalších podmínkách, při kterých reakce probíhá (teplota, pH). Zvýšením dávky celulózy se může zvýšit rychlost a obsah celulózy, ale zvýší se i cena. Ale výhodou je, že se může celulóza získaná z kalové vody opět použít pro další rozklad.

Při adsorpci celulózy na povrch celulózy však dochází ke zpomalování zcukření, a proto je potřeba tomuto nežádoucímu jevu zabránit. Jednou z metod, jak toho docílit je přidat do roztoku tenzidy, které změní vlastnosti povrchu celulózy a minimalizují nevratné vázání celulózy na celulózu. Další je tzv. SSF metoda. Je to proces založený na současně probíhajícím zcukření a fermentaci vzniklých cukrů. Děj probíhá při teplotě $38^\circ C$, což je kompromis mezi teplotou vhodnou pro hydrolýzu ($45-50^\circ C$) a teplotou fermentace ($30^\circ C$) a má následující výhody:

- nižší požadavky na enzymy
- vyšší produkce cukrů
- nižší požadavky na sterilní podmínky, protože glukosa je odstraněna ihned

- kratší čas
- vše lze provádět v jednom reaktoru

Nevýhody jsou pak :

- rozdílné ideální teploty hydrolýzy a fermentace
- zpomalení enzymů etanolem
- schopnost přežití mikroorganismů produkujících enzymy v etanolu (Kokrhelová, Jirout, 2008).

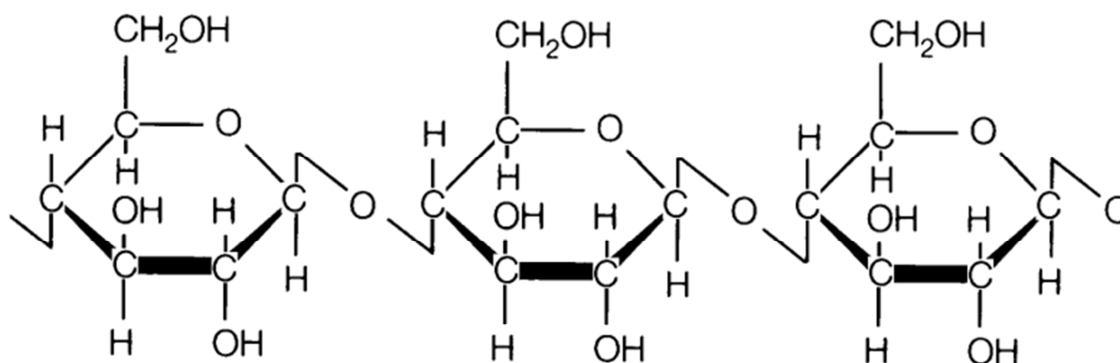
Chemické složení substrátu k hydrolýze

Vlastní biomasa rostlin včetně dřevin je tvořena zesílenými stěnami buněk. Buněčná struktura je kompozitní povahy, kde dlouhé řetězce celulózy vytvářejí jakousi "buněčnou armaturu" vytvořenou z vláken - celulózových fibril. Tato vlákna mají relativně velmi jednoduchou strukturu a sestávají z D-anhydroglukopyranó-zových jednotek spojených (1-4)- β -D-glykosidovou vazbou. (Straka a kol., 2006).

Celulóza je polysacharid a hlavní stavební materiál vyšších rostlin. Skládá se z D-glukózových jednotek spojených do dlouhých nerozvětvených řetězců vazbou $\beta(1\rightarrow4)$. Ve vodě je zcela nerozpustná. Celulóza je nejrozšířenější organickou sloučeninou na zemi, ročně jí biosyntézou vzniká asi 10^{11} tun. Získává se ze dřeva odstraňováním doprovodných složek. Takto získaná tzv. buničina se používá v papírenském a textilním průmyslu (Kodíček, 2004).

Celulóza vytváří krystalické formy a její různě prostorově orientované řetězce se skládají průměrně z tisíce molekul glukózy. Základní cukernou složkou celulózy je D-glukóza. Při enzymatické hydrolýze odštěpují exoglukanázy konce řetězců celulózy a endoglukanázy rozbíjejí řetězce uprostřed. Vzniklá látka se nazývá celobióza a teprve jejím rozpadem pomocí enzymu β -glykosidázy vzniká glukóza (Straka a kol., 2006).

Obrázek 5 – uspořádání glukosových jednotek v polymeru celulosy



Hemicelulóza je oproti celulóze složitější heteropolysacharid, je amorfni a obsahuje rozvětvené řetězce. Je podpůrnou, resp. prostorovou armaturou celého systému a současně i pojícím "cementem". Podléhá však rychleji enzymatické hydrolýze než celulóza (Straka a kol. 2006).

2.3.6 Biovodík jako produkt katalytické konverze syntézního plynu

Vodíkové hospodářství lze definovat jako soubor technologických řešení pro uspokojování energetických potřeb, jejichž společným jmenovatelem je vodík. Využívání energie z fosilních paliv a zejména jejich dominantní využívání v dopravě s sebou přináší vedle nesporných výhod i mnohé negativní důsledky. Mezi nejzávažnější z nich patří poškozování životního prostředí a v případě ČR téměř úplná závislost na dovozu plynných a kapalných fosilních paliv.

V souvislosti s expanzí východních ekonomik a tenčícími se zásobami fosilních paliv jsou především státy EU již dnes ohrožovány jejich nedostatkem. Postupný přechod na obnovitelnou energetiku a jiné nefosilní udržitelné energetické koncepty, jako je např. jaderná energetika, je pro většinu států podmínkou zachování technického rozvoje a přijatelné kvality života. Zatímco v oblasti produkce energie již dnes existuje mnoho funkčních a využívaných alternativ, v oblasti dopravy je využívání fosilních paliv stále dominantní. Vodíkové hospodářství je jednou z funkčních možností řešící výše uvedené nedostatky hospodářství založeného na využívání fosilních paliv. Aby byl vodík opravdovou alternativou, není možné jej ve větším měřítku vyrábět z fosilních paliv. (Bouzek, Janík, Doucek, Dlouhý, 2012)

Vodík je ekologickým nosičem velkého množství energie, je však také velmi nestabilní a při styku se vzduchem nebo při nárazu výbušným plynem. Jako palivo pro motorová vozidla je předmětem výzkumu. Nejčistější vodík se získává rozkladem vody elektrickým proudem – elektrolýzou. V uzavřeném cyklu je vodík získáván z vody a jeho spalováním opět vzniká voda. Ostatní škodliviny, které vznikají při spalování fosilních paliv, při spalování vodíku buď vůbec nevznikají, nebo vznikají v důsledku druhotných vlivů. CO₂ při spalování nevzniká díky tomu, že v molekule vodíku není obsažen uhlík. Vznik malého množství NO_x je způsobeno přítomností dusíku ve vzduchu a jejich množství závisí na teplotě spalování. Stopová množství uhlovodíků, CO, pevných částic nebo SO₂ ve spalinách vznikají v důsledku spalování zbytků motorových olejů nebo ostatních mazadel.

Spojené státy a EU počítají, že k výraznějšímu rozšíření vodíkových technologií může dojít nejdříve v roce 2020. Výroba vodíku i vodíkových palivových článků je totiž nyní několikrát dražší než benzín a současné spalovací systémy. Další překážkou jsou také vysoké náklady na skladovací infrastrukturu vodíku a její dostupnost.

Téměř všechny významné automobilky se již zabývají vývojem technologií pohonu motorových vozidel vodíkem a palivovými články. Některé světové automobilové závody (např. společnosti Toyota a Honda) již vyvinuly modely aut, jejichž pohon zajišťují palivové články na bázi vodíku. (Požárová, 2007)

2.3.7 Syntetická motorová nafta jako produkt Fischer – Tropšovy syntézy

Fischer - Tropšova (FT) syntéza byla vyvinuta již ve 30. letech minulého století v Německu pro potřeby armády a byla založena na uhelné surovině (výroba motorových paliv z uhlí, v ČR používána do zprovoznění ropovodu Družba).

V současné době se syntetická motorová paliva vyrábějí ze syntézního plynu, který se získává ze zemního plynu nebo zplyňováním biomasy.

Rozšíření surovinové základny FT syntézy o zemní plyn souvisí se stále rostoucí světovou spotřebou energie a se snižujícími se světovými zásobami ropy. Technologický postup výroby tohoto syntetického paliva nese označení GTL (Gas to Liquids). V současné době je do některých nadstandardních paliv přidávána složka GTL, která zvyšuje jejich kvalitu.

Výroba syntetických motorových paliv realizovaná FT syntézou na bázi biomasy nese označení BTL (Biomass to Liquids). FT syntéza představuje další variantu energetického i chemického využití biomasy, která je považována za velice perspektivní a v posledních letech je předmětem intenzivního výzkumu. Výroba syntézního plynu, základní suroviny pro FT syntézu, je nejčastěji realizována zplyňováním biomasy (Hromádka, Miler, Hönig, 2010).

Zplyňování biomasy

Zplyňování je termochemická konverze uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství, čímž získáme plyn pro výhřevné generátory za pomoci zplyňovacích médií a vysoké teploty. Jako zplyňovací médium bývá použit volný či vázaný kyslík nebo vodík. Produktem je plyn obsahující výhřevné složky (H_2 , CO , CH_4 a další organické minoritní sloučeniny – C_xH_y), doprovodné složky (CO_2 , H_2O a N_2) a znečišťující složky (dehet, prach, sloučeniny síry, chlóru, alkálie a další).

Proces se skládá z několika základních pochodů: sušení, pyrolýzy (odplynění prchavých podílů hořlaviny), redukce a oxidace. Tyto jednotlivé dílčí procesy mohou probíhat buďto postupně – v sesuvných generátorech, či souběžně – ve fluidních a hořákových generátorech. Teplo je do procesu dodáváno přímo tj. částečným spalováním biomasy v reaktoru (jedná se o tzv. autotermní zplyňování), anebo nepřímo – přísunem tepla zvenku, tzv. alotermní zplyňování (Pohořelý, Jeremiáš, Kameníková, 2012).

Fischer - Tropschova syntéza je katalyzovaná chemická reakce, ve které jsou oxid uhelnatý a vodík, příp. methan za teploty 200-350°C a pod velkým tlakem přeměňovány na široké spektrum kapalných uhlovodíků. Obvyklé katalyzátory mají za základ železo a kobalt. Hlavním účelem této syntézy je výroba umělé náhrady ropy (http://cs.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropschova_synt%C3%A9za, 2013).

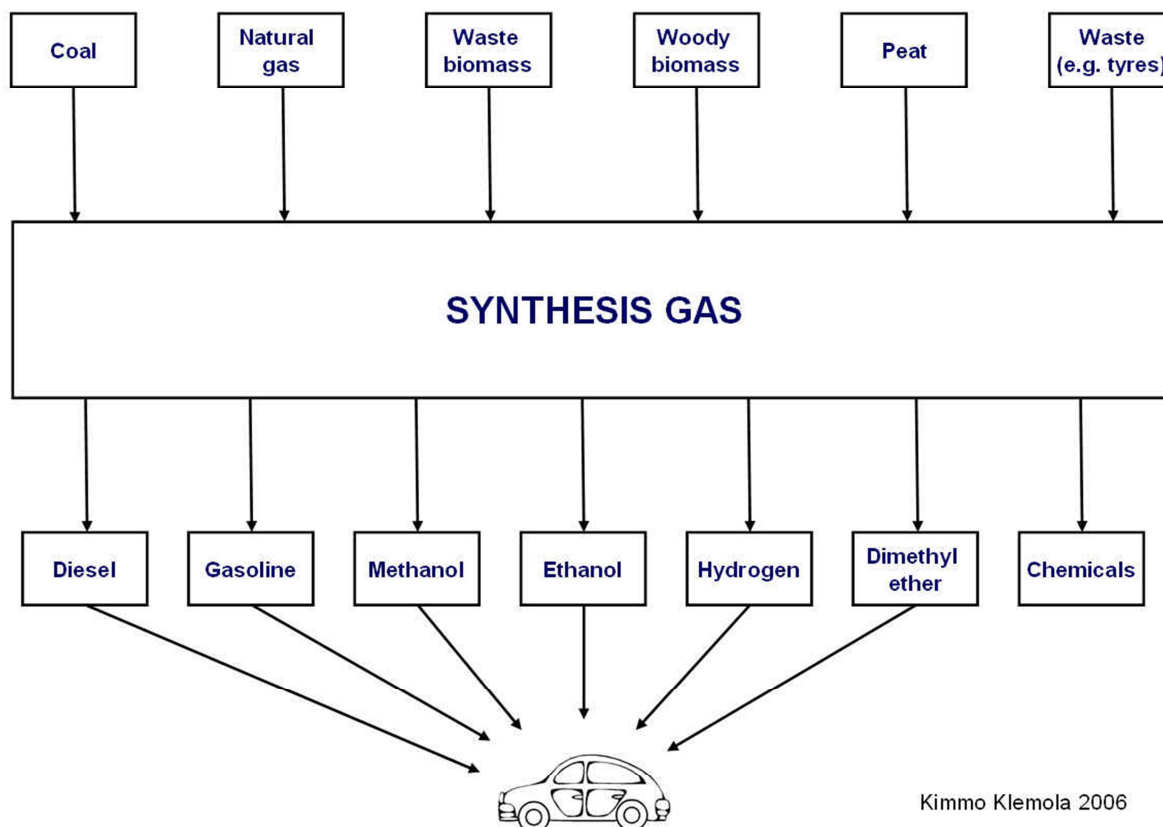
Výhody výroby nafty Fischer-Tropschovou syntézou

V zemích jako Německo a Česká republika se může výroba kapalných biopaliv z řepkového oleje a obilí dostat do střetu s výrobou potravin. Německá firma Choren přišla s řešením a v roce 2009 otevřela závod, jehož výrobní program přeměny biomasy je založen na komerční technologii BtL (Biomass to Liquid). Sídlo továrny je ve Freibergu v Sasku a další závody se plánují v Německu i v Norsku.

Syntetický plyn je Fischer-Tropschovou metodou, pomocí kobaltového katalyzátoru, přeměněn na směs kapalných uhlovodíků. Závod Choren bude zpočátku zpracovávat odpadní dřevo. V případně nedostatku dřeva lze zpracovat i slámu, stonky, listí, lusky, plevy. Mohou to být i některé traviny, byliny, poškozené zrniny a průmyslové odpady jako piliny, dřevní štěrpká, slupky, výlisky ovoce a olejnin a podobně.

Využíváním těchto surovin se zlepší využití i zemědělské půdy dočasně ležící ladem (v EU je to nyní asi 10 % z celkové výměry.) Ve výrobně-klimatických podmínkách Střední Evropy je reálné očekávat, že z ročního výnosu organické hmoty z jednoho hektaru lze vyrobit až 4000 litrů biopaliv, což je asi třikrát více, než z řepky olejky. (Sladký, 2010).

Obrázek 6 – schéma Fischer-Tropshovy syntézy



2.3.8 Výroba pohonných látek hydrogenací

Roku 1860 se slavnému francouzskému chemikovi Berthelotovi podařilo jodovodíkem převést uhlí na kapalné produkty. Zteutil je sice pouze v zatavené skleněné trubici, ale jeho objev měl nesmírnou důležitost. V hydrogenaci uhlí pokračoval Bergius, který roku 1912 přihlásil první patenty pro hydrogenaci uhlí. Technologický vývoj však byl pomalý. Teprve v letech 1920 – 1923 dospěl bergius k polotechnickému měřítku a po dramatickém střetnutí s řadou předních vědců, kteří pochybovali o tom, že uhlí hydrogenuje, dosáhl toho, že se průmyslového uskutečnění ujala Badische Anilin u. Soda Fabrik, sloučená později v I.G. Farbenindustrie. Z čistě hospodářského hlediska byla výroba dlouho ztrátová. Když se v Německu ujal moci Hitler a zahájil velké přípravy na válku, začal v Německu i velký rozmach hydrogenace. Roku 1940 stálo v Německu již 12 továren na výrobu pohonných látek hydrogenací s roční kapacitou 3-4 miliony tun benzínu. Hydrogenace uhlí se zaváděla také v USA, neboť, ač jsou USA největším producentem ropy, jsou také jejím největším spotřebitelem. Podle odhadu těžby a spotřeby nebyl schopen dovoz krýt spotřebu, a tak tato výroba nabývala významu v tomto období i pro USA.

Patenty na výrobu pohonných látek hydrogenací patřily International Hydrogenating patent Co., v níž byly zastoupeny nejen I.G. Farbenindustrie, ale i anglická I.C.I. a americká Standard Oil Co.

V pohonných látkách připadá na 1 kg v nich obsaženého uhlíku 0,166 kg vodíku, tj. asi 1,86 Nm³, kdežto v uhlí je ho asi 0,05 až 0,1 kg, a proto při hydrogenaci musíme dodat chybějící vodík v elementární formě. Musíme ho dodat nejen na výstavbu skupin CH₂, ale též na odstranění kyslíkatých, sirných a dusíkatých sloučenin. Hydrogenovat můžeme buď přímo uhlí, nebo dehty. Podle Burel of Mines se k hydrogenaci hodí každé uhlí, které nemá přes 85 % uhlíku v hořlavině. Můžeme použít jakýchkoliv dehtů z hnědého i z černého uhlí. Dehty z černého uhlí vyžadují však vyšší tlak. Hydrogenaci lze vést podle potřeby buď tak, že vzniká hlavně benzin, nebo tak, že vzniká hlavně petrolej a motorová nafta. Výhodou hydrogenace je, že prakticky všechen hydrogenovaný materiál se přemění v pohonné látky za vzniku poměrně malého množství plynu. Hydrogenací uhlí se získá asi 60% a hydrogenací mazutu nebo ropy asi 90% benzínu.

Hydrogenace hnědého uhlí se provádí tak, že se k mokrému uhlí přidává (asi 4% hmotnosti) Bayerova hmota (odpad při výrobě hydroxidu hlinitého, obsahující převážně hydroxid železitý, který katalyzuje hydrogenaci), potom se suší (až na 5% vody) a skrápí dehtem nebo olejem. Uhlí se mele v trubnatých mlýnech za přidávání dehtu, až pasta obsahuje 44% uhlí. Tato pasta se pod tlakem nastříkuje do hydrogenačního zařízení.

Pasta společně s okružním plynem vstupuje do výměníku tepla a po ohřátí na 480 – 490 °C se hydrogenuje v hydrogenačních tělesech (reaktorech) při tlaku 230 atm. V novějších závodech se používá vyššího tlaku. V nádobě podobné hydrogenačnímu tělesu, ale mnohem nižší, zvané horký třidič, se oddělují páry od nevyčerpatelného podílu při teplotě asi 440 °C. z horkého třidiče se vedou do chladičů a do nádob, v nichž se postupně snižuje tlak. Při prvním snížení tlaku se uvolňuje okružní plyn, při dalším snížení tlaku tzv. chudý plyn a při uvolnění tlaku na tlak atmosférický se uvolňuje tzv. bohatý plyn. Zkondensovaná kapalina se rozděluje destilací na podíl vroucí do 325 °C, který se zpracovává další hydrogenací na tzv. střední fázi, na benzin a těžší pohonné látky a na podíl nad 325°C, který se vrací zpět.

Odkal z horkého třidiče se zředí těžkým olejem a na odstředivkách se z něho odstraní tuhé látky (nehydrogenovatelné uhlí, katalyzátor a popel). Z kapalného podílu z odstředivek se připravuje pasta. Při hydrogenaci hnědého uhlí se přes 60 % uhlíku obsaženého v uhlí mění v oleje. Dehty se zpracovávají podobně. K dehtům, které neobsahují dost síry (např. k dehtům z mosteckého uhlí), se musí síra přidávat, aby se zabránilo koksování v předeříváči. Dehty se smíchají se sírou a katalyzátorem jednak čerstvým, jednak již použitým (který se získá odstředěním kalu vycházejícího z hydrogenačních těles těžké fáze) v otáčivých dlouhých bubnech. Katalyzátorem je sirník železnatý, vysrážený na nosiči (prach z Winklerových generátorů). Velmi účinným katalyzátorem se ukázal být sirník cínatý a vůbec sloučeniny cínu, např. oxalát. Pasta je tlačena pístovými čerpadly (hydraulickými) do předeříváče a z něho do hydrogenačních těles spolu s čerstvým dehtem, který se předeřívá průchodem dvěma výměníky tepla a předeříváčem. Předeříváč je trubková pec vyhřívána plynem. Trubky jsou z legované žáruvzdorné oceli. Hydrogenuje se za tlaku, který vyvozuje hlavně vodík. Vodík se přidává před výměníky tepla. Nejstarší závod na hydrogenaci mladého hnědého uhlí (Leuna Werkle) pracuje s tlakem 230 atm. Novější závody na hydrogenaci černých uhlí nebo smol zvyšují tlak až na 700 atm. Většina závodů pracuje s tlakem 320 – 350 atm.

Tlak vodíku při hydrogenaci je důležitým činitelem jednak proto, že je potřebný termodynamicky k posunutí rovnováhy, jednak proto, že se tlakem zvyšuje rozpustnost vodíku v olejích, a tak se zvyšuje difuzní rychlost. Zvýšení tlaku vodíku způsobuje důkladnější hydrogenaci a lze pracovat s větším prosazením. Důležitý je nejen absolutní tlak vodíku, nýbrž i poměr parciálních tlaků vodíku a olejových par. (Kužel, 2010)

2.3. Zhodnocení efektivity využití biopaliv

Biopaliva mohou hrát velmi významnou roli ve snižování spotřeby fosilních paliv. Např. v dopravním sektoru, ve kterém je spotřebováno 30% celkové Evropské spotřeby energie. Pokud budou do výzkumu investovány dostatečné prostředky, očekáváme velice slibné výsledky při vývoji nových a efektivnějších technologií na výrobu paliv z biomasy. (Sanna, 2014).

Jedním z hlavních argumentů pro využívání biopaliv jsou ekologické důvody. Při spalování biopaliv se, v porovnání s klasickými fosilními pohonnými hmotami, uvolní výrazně nižší množství skleníkových plynů (Green House Gasses – GHG), a také se sníží produkce dalších anorganických a organických škodlivin obsažených ve výfukových plynech spalovacích motorů tj. oxidu uhelnatého (CO), oxidů dusíku (NO_x), nespálených uhlovodíků (HC), pevných částic (PM) a minoritních organických sloučenin s vysokým rizikovým potenciálem (např. polyaromatické uhlovodíky, aldehydy, alkeny). Biopaliva také vykazují lepší biologickou odbouratelnost ve srovnání s klasickými fosilními pohonnými hmotami.

Ekologickou výhodnost využívání biopaliv nelze hodnotit pouze finální produkcí škodlivin vznikajících při spalování biopaliva ve vozidle, ale je zapotřebí zohlednit celý „životní cyklus“ paliva zahrnující počáteční fázi produkce suroviny, přes výrobu paliva až po finální spálení ve vozidle. Pouze takto vytvořená komplexní analýza je objektivní a umožňuje zohlednit skutečnost, že v některých případech může výrobní fáze být natolik ekologicky a energeticky náročná, že je v celkové bilanci zcela negován pozitivní efekt konečné spotřeby paliva ve vozidle, nebo je jeho pozitivní efekt zanedbatelný. Pro komplexní environmentální hodnocení jednotlivých motorových paliv se používá analýza hodnocení životního cyklu (LCA – Life Cycle Assessment), která se v kontextu s motorovými palivy označuje jako analýza od zdroje ke kolům (Well to Wheels Analyses). Výsledkem této analýzy je stanovení množství potřebované fosilní energie a množství vyprodukovaných emisí skleníkových plynů vozidlem na ujetou vzdálenost v rámci celého řetězce paliva. (Hromádka, Miler, Hönig, Štěrba, 2009)

2.3.1 Posuzování životního cyklu – metoda LCA

Se vzrůstajícím tlakem na zavádění alternativních paliv v dopravě, zejména biopaliv, v různých světových regionech se stále častěji také otevírá otázka vlivu výroby biopaliv na životní prostředí a udržitelnost tohoto procesu. V současnosti se kromě pozitivních dopadů využívání biopaliv v dopravě, jako jsou snížení závislosti na dovozu ropy, snižování vlivu dopravy na životní prostředí, nové zemědělské příležitosti atd., začínají na odborné úrovni řešit otázky udržitelnosti spotřeby biopaliv.

Mezi tyto otázky patří například energetická bilance biopaliv, bilance emisí CO₂ v celém životním cyklu, negativní dopady spojené zejména se zemědělskou praxí, například zábor půdy, narušení biodiverzity, nadměrná spotřeba vodních zdrojů, znečištění životního prostředí v důsledku nadměrného využívání syntetických hnojiv apod.

Odpovědi na některé z uvedených otázek přináší analýza hodnocení životního cyklu (LCA) motorových paliv, v souvislosti s motorovými palivy také nazývána „od studny ke kolům“ (well-to-wheels).

Metoda LCA se vyvinula v USA z metody „Zdroje a profilová analýza z hlediska životního prostředí“ (Resource and environmental profile analysis – zkratka REPA), která na základě analýzy nákladů a užitků posuzovala výrobky z hlediska spotřeby přírodních zdrojů a energie v době ropné krize, tj. na přelomu šedesátých a sedmdesátých let minulého století. Koncem sedmdesátých let došlo k přenosu stále vylepšované metody do Evropy, především do Německa a Švýcarska, kde byla používána hlavně při rozhodování výběru obalů na nápoje. Na konci osmdesátých let se do metody, která dostávala různé názvy v závislosti na zemi, v níž byla používána, zařazuje i posuzování likvidace výrobku a zájem o metodu stále roste. Objevuje se značný počet příruček a vznikají i potřebné databáze. V roce 1979 byla založena Společnost pro environmentální toxikologii a chemii (Society for Environmental Toxicology and Chemistry – zkratka SETAC), která se mezi jinými začala intenzivně věnovat i rozvoji metody, především sjednocení postupu. V roce 1990 na pracovním semináři této společnosti ve Vermontu byl schválen dnes jednotný užívaný název metody a ustanovilo se každoroční setkávání odborníků za účelem jejího dalšího rozvoje.

Posuzování životního cyklu, nebo-li metoda LCA (life cycle assessment) je významný analyticko- informační nástroj, s jehož pomocí lze zjistit a posoudit vliv vybraného systému na životní prostředí, v průběhu celého jeho životního cyklu, tj. po sobě jdoucích provázaných stádiích výrobního systému od získání surovin nebo tvorby přírodních zdrojů po konečné zneškodnění. Základem metody je stanovení energeticko-materiálových toků, které sledovaný systém spojuje s jeho okolím.

Typická LCA studie se skládá z následujících stádií :

- cílová a rámcová definice
- detailní analýza soupisu životního cyklu (LCI) se shromážděnými daty o energii a užití zdrojů a emisí v životním prostředí během životního cyklu
- posouzení možného dopadu, spojeného se způsoby užití zdrojů a emisemi
- interpretace výsledků z předešlých fází studie ve vztahu k cílům studie

Hodnocením životního cyklu motorových paliv se zabývá několik významných institucí, jak na úrovni národní tak mezinárodní. Jako příklad nejcitovanějších well-to-wheels analýz v Evropském regionu lze uvést konsorcium EUCAR, CONCAVE nebo JRC. Z institucí, které řeší LCA analýzy motorových paliv na lokální úrovni jednotlivých států jsou nejznámějšími švýcarská EMPA a německá IFEU. (Jedlička, 2011)

Well to wheels analýza

WTW analýzy porovnávají environmentální dopady jednotlivých druhů paliv, od klasických fosilních paliv (automobilový benzin a motorová nafta), přes alternativní paliva (stlačený nebo zkapalněný zemní plyn – CNG, LNG, zkapalněný ropný plyn – LPG a stlačený nebo zkapalněný vodík – CH₂, LH₂) až po biopaliva první a druhé generace (bioetanol, biometanol, bionafta, ETBE, FAME, syntetická motorová nafta a bioetanol z lignocelulóзовých materiálů). Analýzy také hodnotí různé druhy použitých technologických postupů a využití vedlejších produktů.

Každá WTW analýza se skládá ze dvou částí. První se nazývá od zdroje do nádrže tzv. Well to Tank (WTT) analýza. Posuzuje energetickou náročnost a produkci emisí skleníkových plynů v jednotlivých fázích výroby paliva, které předcházejí spálení paliva ve vozidle. U fosilních paliv se jedná zejména o těžbu suroviny (ropy, zemního plynu), dopravu do rafinérií, výrobu paliva a distribuci do čerpacích stanic, u biopaliv se zohledňuje druh použité půdy pro pěstování, způsob jejího obdělávání, množství a druh použitých hnojiv, klimatické podmínky pro pěstování, sklizeň a přeprava biomasy, druh a kvalita biomasy, způsob výroby jednotlivých druhů biopaliv a distribuce do čerpacích stanic; Druhá část se nazývá od nádrže ke kolům tzv. Tank to Wheels (TTW) analýza. Posuzuje energetickou náročnost a produkci emisí skleníkových plynů při spálení paliva ve vozidle. Zohledňuje tak kvalitu jednotlivých vyrobených paliv a také možnosti spalování různých druhů paliv ve spalovacích motorech (účinnost při spalování atd.). Dohromady pak tyto dvě části zohledňují celý životní cyklus jednotlivých druhů paliv od zdroje až ke kolům. Za nejvýznamnější Well to Wheels analýzu motorových paliv pro evropský region lze považovat studii Well to Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context vypracovanou EUCAR (the European Council for Automotive R & D), CONCAVE (the Oil Companies' European Association for Environment, Health and Safety in Refining and Distribution) a JRC (the Joint Research Centre of the EU Commission). První pracovní verze byla publikována v roce 2003 a je neustále aktualizována. Poslední aktualizovaná verze studie byla publikována v roce 2007. Závěry této studie lze shrnout do následujících bodů:

- Klíčovou roli v produkci GHG emisí a při spotřebě energií hraje nejen charakter motorového paliva a způsob jeho výroby, ale i účinnost pohonné jednotky ve vozidle.
- Alternativa motorových paliv z obnovitelných zdrojů může přinést významné snížení GHG emisí, ale obecně za cenu vyšší energetické náročnosti.
- Výsledky analýzy vlivu na životní prostředí musí být vždy dále ještě hodnoceny z hlediska reálných zdrojů, praktické realizovatelnosti, výše nákladů a kladného přijetí veřejností.
- Přesun z fosilních k alternativním palivům z obnovitelných zdrojů je v současné době finančně velmi náročný. Snížení GHG emisí má vždy za následek zvýšení nákladů. Avšak vyšší náklady nemusí automaticky znamenat větší snížení GHG emisí.
- Neexistuje jednoduchá cesta, která by v blízké budoucnosti umožnila zajistit dostatečné množství „nízkouhlíkového“ paliva. Na trhu bude figurovat široké spektrum alternativních paliv v kombinaci řady výrobních technologií. Z důvodů přiměřených nákladů se po přechodnou dobu v případech, kdy je to možné, jeví pravděpodobné využívání směsí konvenčních a alternativních motorových paliv.

2.3.2 Well to wheels analýza bioetanolu

K výrobě bioetanolu může být, ve své podstatě, použita jakákoli biomasa obsahující cukr nebo látky, které lze na cukry převést (škrob, celulóza). Dále lze bioetanol produkovat i z jakékoli lignocelulózové biomasy. Nejběžněji používanými plodinami pro výrobu bioetanolu jsou cukrová třtina, obiloviny (pšenice aj.) a cukrová řepa. Právě poslední dvě plodiny jsou považovány za hlavní zdroje výroby bioetanolu v Evropě v současné době.

V posledních letech se do popředí zájmů dostává možnost výroby bioetanolu z lignocelulózových surovin jako je dřevo a sláma. Při této výrobě však musí nejdříve dojít k rozštěpení celulózy na fermentovatelné cukry. Tento proces je však v současné době příliš náročný a využití tohoto postupu se předpokládá v blízké budoucnosti, asi za pět let. V současné době existuje mnoho způsobů výroby bioetanolu. Při hodnocení dopadů spalování bioetanolu na životní prostředí je důležité si uvědomit, že konečnou spotřebu energie na produkci emisí skleníkových plynů ovlivňují především tyto dva faktory:

- způsob jakým je vyrobena potřebná energie pro technologický postup.
- způsob využití vedlejších produktů.

U výroby bioetanolu z obilí počítá výše zmíněná studie se čtyřmi základními způsoby výroby energie potřebné pro technologický proces a se dvěma možnostmi využití vedlejších produktů.

Nejjednodušším způsobem je získání tepla potřebného k technologickému procesu pomocí konvenčních kotlů a potřebné elektrické energie ze sítě. Jelikož je potřebná teplota pro technologický proces nízká, vzniká zde možnost výhodné kogenerace (současná výroba tepla a elektřiny). Kombinováním spalování zemního plynu s využitím plynové turbíny se výrazně zvyšuje efektivita vynaložené energie. V oblastech, kde je finančně dostupné hnědé uhlí, je jednodušší proces založit na vytápění uhlím spolu s výrobou elektrické energie pomocí parní turbíny. Je také možné použít pro získání potřebného tepla spalování slámy. Využití vedlejších produktů, lihových výpalků, se předpokládá buď jako palivo pro vstup do technologického procesu nebo jako krmivo. U výroby bioetanolu z cukrové řepy počítá studie se dvěma způsoby využití výpalků, buď jako paliva pro technologický proces nebo jako krmiva. Tradiční produkce bioetanolu poskytuje relativně nízkou úsporu energie z fosilních paliv a skleníkových plynů ve srovnání s automobilovým benzinem. Při zpracování cukrové řepy a pšenice pomocí současných technologií a při současném využití vedlejších produktů dojde k úspoře energie z fosilních paliv o 23 % a o snížení produkce emisí o 30 % ve srovnání s výrobou automobilového benzínu. Využitím kogenerace, zvláště kombinace zemního plynu s plynovou turbínou, zvyšuje úsporu fosilní energie až na 43 % a produkci emisí CO₂ na 45 %. Používání lignitu (málo kvalitní hnědé uhlí) spolu s kogenerací (kombinace lignitu a parní turbíny), může smazat výhody kogenerace, až do takové míry, že dojde ke zvýšení produkce CO₂ ve srovnání se spalováním automobilového benzínu. Využívání slámy k ohřevu je z energetického hlediska velmi výhodné, naráží však na spoustu problémů. Z těchto důvodů není v současné době téměř využívána. Využití výpalků pro energetické využití místo krmiva zvyšuje úsporu emisí GHG. Při výrobě bioetanolu z cukrové řepy s využitím výpalků pro vytápění může dojít k úspoře energie fosilních paliv až o 73 % a o snížení produkce emisí CO₂ až o 65 %.

Ekonomické důvody však zatím tomuto způsobu využití moc nepřejí. Moderní způsoby výroby bioetanolu z dřevní hmoty nebo slámy mohou poskytnout ještě vyšší úspory a to díky tomu, že část vstupní biomasy se použije jako palivo. Z tohoto důvodu se při výrobě bioetanolu spotřebuje jen malé množství energie fosilních paliv. Relativně velký rozdíl mezi výrobou bioetanolu ze slámy nebo dřevěných zbytků je způsoben zcela jinými požadavky na chemický proces. Toto je znamením, že technologický proces nemusí být nejdůležitějším faktorem, který ovlivňuje výslednou úsporu energie fosilních paliv a produkce emisí CO₂. Zbytek cukrové třtiny po extrahování cukru, tj. bagasa, je vhodná pro použití jako palivo. Při tomto způsobu zpracování zbytků se využije celá rostlina. V nejlepších případech tak může dojít k nadbytečné výrobě tepla nebo elektřiny, která může být následně použita k vyrovnaní energetické bilance, tak jak je tomu uvažováno v této studii. (Hromádko, Miler, Hönig, Štěrbá, 2009)

Ekologickou výhodnost využívání biopaliv nelze hodnotit pouze finální produkcí škodlivin vznikajících při spalování biopaliva ve vozidle. Je zapotřebí zohlednit celý „životní cyklus“ paliva zahrnující počáteční fázi produkce paliva, přes výrobu paliva až po finální spálení ve vozidle. Celková spotřeba energie z fosilních paliv a produkce emisí skleníkových plynů jsou zejména ovlivněny druhem použitého fosilního paliva k získání energie pro technologický proces a využitím vedlejších produktů. Při výrobě bioetanolu z cukrové řepy nebo pšenice lze obecně konstatovat, že ke snížení spotřeby fosilní energie i produkce emisí skleníkových plynů dojde využíváním zemního plynu k výrobě potřebné energie pro technologický proces a při používání vedlejších produktů jako paliva. Nová směrnice Evropského parlamentu a Rady o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů uvádí, že výroba biopaliv by měla být udržitelná. Biopaliva využívaná k dosažení souladu s cíli stanovenými v této směrnici, tj. pro oblast dopravy dosáhnout minimálního 10% podílu energie z obnovitelných zdrojů na spotřebě benzínu a motorové nafty do roku 2020, a biopaliva na která se vztahují vnitrostátní režimy podpory, by tedy měla splňovat kritéria udržitelnosti. (Hromádko, Miler, Hönig, Štěrbá, 2009)

3. Závěr

Motorová paliva vyrobená z biomasy budou jistě v budoucích letech díky zvyšujícím se cenám ropy nabývat na významu. Mají oproti palivům z ropy jistě mnoho výhod, avšak i nevýhod. Ty jsou však odstranitelné zdokonalením technologických postupů výroby a používáním zejména odpadní biomasy. Ve své práci jsem uvedl technologie, které jsou již hojně používány, ale i některé kterým se ještě nedostalo širšího využití. Doufejme že v budoucnu dokážeme zefektivnit výrobu biopaliv natolik, že budou zcela schopna nahradit paliva fosilní, protože ta pomalu ale jistě docházejí.

4. Použitá literatura

- 1) Biopaliva druhé a třetí generace. VANĚK, Václav. 3.POL [online]. Praha, 2012 [cit. 2013-03-17]. Dostupné z: <http://3pol.cz/1258-biopaliva-druhe-a-treti-generace>
- 2) BENDO VÁ, Olga a Blanka JANDEROVÁ. *Vybrané kapitoly z biotechnologií*. Praha: Statní pedagogické nakladatelství, 1990. ISBN 80-7066-204-2.
- 3) BERAN, Miloš, ČERVENÝ Jan. Alternativní pohony v dopravě a jejich vliv na životní prostředí. Dopravní fakulta Jana Pernera, Univerzita Pardubice, 2003.
- 4) BOUZEK, Karel, JANÍK Luděk, DOUCEK Aleš, DLOUHÝ Petr. Implementační akční plán rozvoje vodíkového hospodářství v ČR. Zpracováno v rámci projektu Česká vodíková technologická platforma v programu OPPI Spolupráce, 2012.
- 5) ČERNOCH, Michal, SKOPAL František, HÁJEK Martin. Příprava bionafty ethanolýzou řepkového oleje. Univerzita Pardubice, Fakulta fyzikální chemie, 2007.
- 6) Dlouhodobá strategie využití biopaliv v České republice, předkládací zpráva MPO 2005 <http://download.mpo.cz/get/26605/26641/295747/priloha001.doc>.
- 7) DOORNBOSCH, R. a R. STEENBLIK. *Round Table on Sustainable Development-Organasation for Economic Co-operation and Development*. Paris, 2007
- 8) Fisher-Tropschova syntéza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Fisher-Tropschova_synt%C3%A9za
- 9) Grandis, A (Grandis, Adriana) ; Leite, DCC (Leite, Debora C. C.) ; Buckeridge, MS (Buckeridge, Marcos S.) *Sugarcane as a Bioenergy Source: History, Performance, and Perspectives for Second-Generation Bioethanol*, 2014.
- 10) HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILER, Vladimír HÖNIG a Martin CINDR. *TECHNOLOGIE VÝROBY BIOPALIV DRUHÉ GENERACE*. Praha: Technická fakulta, Česká zemědělská univerzita, 2010. Dostupné z: www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf
- 11) HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILER, Vladimír HÖNIG a Pavel ŠTERBA. *Hodnocení životního cyklu fosilních paliv a bioetanolu*, 2009. Česká zemědělská univerzita v Praze, Ministerstvo životního prostředí, TŮV SUD Auto CZ s. r. o.
- 12) JEDLIČKA, Jiří, ŠPIČKA Libor. *LCA analýza kapalných biopaliv*. Centrum dopravního výzkumu, v.v.i. Beroun, 2011.
- 13) JÍLEK, Jan a Josef Antonín ZENTRICH. *Příprava ovocných kvasů na výrobu slivovice (a ostatních pálenek): výroba slivovice a její léčivé účinky*. Olomouc: Dobra, 1999, 208 s. ISBN 80-861-7928-1.
- 14) KAMM, Birgit, Patrick R GRUBER a Michael KAMM. *Biorefineries - industrial processes and products: status quo and future directions*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 2 v. ISBN 35-273-1027-4.

- 15) KAMM, Brigit, Patrick GRUBER a Michael KAMM. *Biorafineries - Industrial Processes and Products*. 1. vyd. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1985. ISBN 3-527-31027-4.
- 16) KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy: výkladový slovník*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2004. ISBN 80-7080-551. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/vydavatelstvi>
- 17) KUŽEL, Stanislav. Přednáška ZF JU v ČB, 2013.
- 18) KUŽEL, Stanislav, Jiří PETERKA a Ladislav KOLÁŘ. *Komplexní využití biomasy: I. díl*. České Budějovice, 2010. Skripta. JU v Č. Budějovicích.
- 19) PRAŽÁK, Václav. *Motorová paliva a biopaliva*. Litvínov: Česká rafinérská, a.s, 2008. Dostupné z: http://www.ceskarafinerska.cz/data/publications/motorova_paliva_a_biopaliva.pdf
- 20) PROJEKT: VYBUDOVÁNÍ VÝVOJOVÉHO INOVAČNÍHO CENTRA HYDROLÝZY BIOMASY SPOLEČNOSTI PHARMIX s.r.o. PHARMIX S.R.O. *Operační program podnikání a inovace* [online]. [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://www.pharmix.cz/vivc/>
- 21) PROŠKOVÁ, Alexandra, KUČERA Jiří, KOPICOVÁ Zdenka. *Využití odpadních živočišných tuků jako druhotných surovin pro výrobu biopaliv*. Výzkumný ústav potravinářský Praha, 2008.
- 22) PRUGAR, Jaroslav. *Kvalita rostlinných produktů na prahu 3. tisíciletí*. Praha: Výzkumný ústav pivovarský a sladařský a.s, 2008. ISBN 978-80-86576-28-2. Dostupné z: www.beerresearch.cz
- 23) POHOŘELÝ, Michael, Michal JEREMIÁŠ a Petra KAMENÍKOVÁ. *Zplynování Biomasy*. Praha, 2012.
- 24) POKORNÝ, Zdeněk. *Bionafta: ekologické alternativní palivo do vznětových motorů*. 1. vyd. Praha: Institut výchovy a vzdělání Ministerstva zemědělství ČR, 1998. ISBN 80-7105-173-X.
- 25) Pomijová, Zuzana, *Organické chemiálie z biomasy, katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích*, 2012.
- 26) POŽÁROVÁ Ivana *Alternativní zdroje energie-biopaliva*. Zlín, 2007. ISBN 80-73660717. Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/alternativni_zdroje_energie_biopaliva_bp.pdf. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

- 27) SANNA, A (Sanna, Aimaro), *Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe*, 2014.
- 28) SLADKÝ, Václav: *Výroba syntézního plynu z pevné biomasy*. *Biom.cz* [online]. 2010-12-15 [cit. 2013-03-18].
- 29) STRAKA, František. *Bioplyn: Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů*. 2. vyd. Praha: Gas s.r.o., 2006. ISBN 80-7328-090-6.
- 30) ŠKARKOVÁ, Ludmila, KUČERA Jiří, PROŠKOVÁ Alexandra. *Využití kafilerního tuku k výrobě paliva*. Výzkumný ústav potravinářský Praha, Česká zemědělská universita v Praze, 2008.
- 31) Zhu, LD (Zhu, L. D.), Hiltunen, E (Hiltunen, E.), Antila, E (Antila, E.), Zhong, JJ (Zhong, J. J.), Yuan, ZH (Yuan, Z. H.), Wang, ZM (Wang, Z. M.) *Microalgal biofuels: Flexible bioenergies for sustainable development*, 2014.
- 32) ŽARNOVSKÝ, Jozef, KOVÁČ a Róbert MATYUS. *ENERGETICKÉ VYUŽITIE ALTERNATÍVNYCH PALÍV ALTERNATIVE FUEL ENERGETIC EXPLOITATION*. Nitra: Katedra spoľahlivosti strojov, MF SPU, 2007. Dostupné z: www.slpk.sk/eldo/2007/025_07/59.pdf

5. Seznam obrázků, tabulek a grafů

Seznam obrázků

[Obrázek 1 – schéma výroby etanolu](#). Zdroj: www.etext.cz

[Obrázek 2 – technologie pěstování řas](#). Zdroj : www.nazeleno.cz

[Obrázek 3 – rovnice reesterifikace](#). Zdroj : kfch.upce.cz

[Obrázek 4 – schéma výroby etanolu z melasy](#). Zdroj : www.lentikats.eu

[Obrázek 5 – uspořádání glukosových jednotek v polymeru celulosy](#). Zdroj : www.kosar121290.wz.cz

[Obrázek 6 – schéma Fisher-Tropschovy syntézy](#). Zdroj : www3.lut.fi/webhotel/teke/kklemola/20060417-eng-Fischer-Tropsch.htm

Seznam grafů

[Graf 1 - Emise CO² u motorových paliv](#). Zdroj: www.biom.cz

Seznam tabulek

[Tabulka 1 – složení MEŘO](#). Zdroj: www.biom.cz