

**Mendelova univerzita v Brně**

**Zahradnická fakulta v Lednici**

ÚSTAV POSKLIZŇOVÉ TECHNOLOGIE ZAHRADNICKÝCH PRODUKTŮ



**MOŽNOSTI ZÍSKÁVÁNÍ BIOPALIV**

Bakalářská práce

Vedúcí práce

Ing. Pavel Híc, Ph.D.

Vypracoval

Gabriel Fodor

Lednice 2016

## Čestné prehlásenie

Prehlasujem, že som túto prácu „*Možnosti získavání biopaliv*“ vypracoval samostatne a všetky použité pramene a informácie sú uvedené v zozname použitej literatúry. Súhlasím, aby moja práca bola zverejnená v súlade s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. O vysokých školách v znení neskorších predpisov a v súlade s platnou Smernicou o zverejňovaní vysokoškolských záverečných prác. Som si vedomý, že sa na moju prácu vzťahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brne má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 Autorského zákona. Ďalej sa zaväzujem, že pred spísaním licenčnej zmluvy o využití diela inou osobou (subjektom) si vyžiadam písomné stanovisko univerzity o tom, že predmetná licenčná zmluva nie je v rozpore s oprávnenými záujmami univerzity a zaväzujem sa uhradiť prípadný príspevok na úhradu nákladov spojených so vznikom diela, a to až do ich skutočnej výšky.

V Lednici dňa .....

Podpis bakalára .....

## **Pod'akovanie**

Týmto by som rád poďakoval Ing. Pavlovi Hícovi, Ph.D. za vedenie mojej bakalárskej práce a odborné rady pri zpracovávaní témy.

# OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	CIEĽ PRÁCE.....	7
3	LITERÁRNY PREHLAD .....	8
3.1	Biomasa.....	8
3.2	Biopalivo .....	8
3.3	Rozdelenie biopalív.....	9
3.4	MTBE/ETBE.....	12
3.5	Bioetanol .....	13
3.5.1	Technologické postupy pri výrobe bioetanolu.....	15
3.6	Bionafta .....	22
3.6.1	Technologické postupy pri výrobe bionafty .....	24
3.7	Butanol .....	34
3.8	Využitie biopalív ako pohonných látok .....	37
3.8.1	Využitie bioetanolu .....	37
3.8.2	Využitie bionafty .....	40
3.9	Vlastnosti bioetanolu a bionafty.....	41
3.9.1	Vlastnosti bioetanolu .....	42
3.9.2	Vlastnosti bionafty .....	43
3.10	Štatistické zhodnotenie produkcie biomasy .....	44
3.10.1	Bionafta.....	44
3.10.2	Bioetanol.....	45
3.11	Klady a zápory biopalív .....	48
4	ZÁVER.....	54
5	ZHRNUTIE .....	56
6	RESUME .....	57
7	ZOZNAM TABULIEK .....	58
8	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....	59
9	LITERATÚRA .....	63
10	PRÍLOHY .....	88

# 1 ÚVOD

Súčasná svetová ekonomika je vysoko závislá na rôznych fosílnych zdrojoch energie, ako je ropa, uhlie, zemný plyn, atď. Nadmerná spotreba fosílnych palív, a to najmä vo veľkých mestských oblastiach, má za následok znečistenia v priebehu niekoľkých posledných desaťročí. Úroveň skleníkových plynov v zemskej atmosfére sa drasticky zvýšila. Motorové vozidlá zodpovedajú za viac ako 70% globálnych emisií oxidu uhoľnatého (CO) a 19% globálnych emisií oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>). Emisie CO<sub>2</sub> z galónu benzínu sú asi 8 kg. Dovoz pohonných hmôt je ovplyvňovaný obmedzenými zásobami fosílnych palív.

Rastlinná biomasa je známa už niekoľko desaťročí tým, že je jedným z najslubnejších obnoviteľných zdrojov energie, ktoré môžu byť použité na výrobu biopalív, pretože sa jedná o bohatý zdroj, má nízke emisie CO<sub>2</sub> a nízke náklady na výrobu a spracovanie. Biomasa poskytuje približne 14% celkových svetových energetických potrieb. V súčasnej dobe výroba biopalív z biomasy ako zdroja obnoviteľnej energie je veľmi dôležitá, pretože to je čistý zdroj energie a má úzku spojitosť so životným prostredím, ekonomikou, poľnohospodárstvom a rozvojom krajiny. Okrem toho, vývoj biopalív z energetických plodín má rozhodujúcu úlohu pri rozvoji celosvetovej ekonomiky a znížení globálnej zmeny klímy.

Na základe tejto situácie sa členské štáty EÚ dohodli na určitých opatreniach vedúcich k podpore využitia biopalív v doprave. Od roku 2003 bolo cieľom podporovať ich využívanie za účelom nahradenia nafty alebo benzínu pre dopravné účely so zámerom prispieť k dosahovaniu a dodržovaniu záväzkov týkajúcich sa zmeny klímy, zaistenia bezpečnosti zásobovania palivom a podpory obnoviteľných zdrojov energie.

V januári 2008 predstavila Komisia nový návrh smernice Európskeho parlamentu a Rady o podpore energie z obnoviteľných zdrojov. Cieľom návrhu smernice je zaviesť celkový záväzný cieľ 20% podielu obnoviteľných zdrojov na celkovej spotrebe energie a záväzný minimálny cieľ pre 10% podiel biopalív v dopravnom sektore pre všetky členské štáty do roku 2020.

## **2 CIEĽ PRÁCE**

Cieľom práce je objasniť aktuálne poznatky o možnostiach výroby biopalív a ich využitia ako pohonných látok. Súčasťou práce je zhromažďovanie informácií a štatistických údajov o biomase pre výrobu biopalív ako pohonných látok.

## **3 LITERÁRNY PREHLAD**

### **3.1 Biomasa**

Biomasa je biologicky odbúrateľná časť produktov, odpadu a zvyškov z poľnohospodárstva (vrátane rastlinných a živočíšnych materiálov, lesníctva a príbuzných priemyselných odvetví, ako aj biologicky odbúrateľná časť priemyselného a mestského odpadu).

Biomasu využiteľnú k energetickým účelom môžeme rozdeliť do piatich základných skupín:

1. Fytomasa olejnatých plodín
2. Fytomasa s vysokým obsahom škrobu a cukru
3. Fytomasa s vysokým obsahom lignocelulózy
4. Organické odpady a vedľajšie produkty zo živočíšnej výroby
5. Zmesy rôznych organických odpadov

K energetickým účelom sa využíva za:

- a) Biomasa pestovaná zámerné k tomu účelu: plodiny s vysokým obsahom škrobu a cukru (pre výrobu etanolu), olejninu (pre výrobu bionafty), energetické dreviny (vrby, topole, jelše, agáty a ďalšie stromové a kríkové dreviny).
- b) Odpadná biomasa: rastlinné zvyšky z poľnohospodárskej výroby a údržby krajiny; komunálne organické odpady z vidieckych sídiel; odpady zo živočíšnej výroby; organické odpady z potravinárskej a priemyselnej výroby; lesné odpady (Pastorek Z., et al.; 2004).

### **3.2 Biopalivo**

Biopalivá sú kvapalné alebo plynné palivá vyrobené z rastlinnej hmoty a zvyškov, ako poľnohospodárske plodiny, komunálne odpady, poľnohospodárske a lesné vedľajšie produkty. Tekuté biopalivá môžu byť použité ako alternatívne palivo pre dopravu, rovnako ako iné alternatívy, ako je kvapalný zemný plyn (LNG), stlačený zemný plyn

(CNG), skvapalnený ropný plyn (LPG) a vodík. Existuje mnoho rôznych druhov biopalív, ktoré sú vyrábané z rôznych plodín a prostredníctvom rôznych procesov (Hammond, G. P., et al.; 2008).

### 3.3 Rozdelenie biopalív

Biopalivá delíme najčastejšie podľa skupenstva a podľa druhu použitej suroviny. Môžeme ich rozdeliť na dve hlavné skupiny na základe možnosti využitia v každodennom živote.

#### **Podľa skupenstva:**

##### **Pevné:**

- palivové drevo
- drevené piliny
- drevené pelety
- drevené uhlie
- slama
- seno

##### **Kvapalné:**

- bioalkoholové (bioethanol, biomethanol, biobutanol a iné)
- rastlinné oleje a ich deriváty, bionafta
- skvapalnené plynné biopalivá

##### **Plynné:**

- drevoplyn (vzniká splyňovaním biomasy)
- bioplyn (vzniká prirodzeným rozkladom biomasy)
- vodík (vzniká štiepením uhl'ovodíkového paliva alebo pri splyňovaní)



### **Podľa využitia:**

**Biokvapalina:** Kvapalina vyrobená z biomasy, využívaná v energetike (výroba elektriny, kúrenie)

**Biopalivo:** Palivo vyrobené z biomasy využívané v doprave (kvapalné, plynné)

### **Podľa druhu použitej suroviny:**

#### **Biopalivá prvej generácie**

Biopalivá prvej generácie sa vyrábajú priamo z potravinárskych plodín, preto sa produkujú hlavne v tropických oblastiach, kde majú vhodné prírodné podmienky a dostatok úrodnej pôdy. Biopalivo je nakoniec odvodené od škrobu, cukru, rastlinných olejov, ktoré sú obsiahnuté v plodinách a živočíšnych tukoch. Štruktúra a chemicko-fyzikálne vlastnosti jednotlivých biopalív sa nelíšia medzi generáciami, záleží skôr na zdroji, z ktorého je biopalivo vyrobené. Kukurica, cukrová trstina, cukrová repa a najrôznejšie druhy obilnín sú najčastejšou biomasou pre biopalivá prvej generácie (<http://biofuel.org.uk/first-generation-biofuel.html>).

Medzi biopalivá prvej generácie patria:

- MERO (methylester repkového oleja)
- Bioethanol (vyrobený z rastlín bohatých na škrob alebo cukor)
- BioETBE (bioethyltercbutylether- vyrobený adičnou reakciou bioethanolu s isobutanom)
- Rastlinný olej

(Hromádko J., et al.; 2010).

Pri pestovaní energetických plodín môže dôjsť k nahradeniu prírodných ekosystémov, ako sú lesy, mokrade a pastviny. Negatívne dopady na kyslosť pôdy, použitie umelých hnojív a pesticíd a strata biodiverzity môžu ľahko prevýšiť výhody (Hromádko J., et al.; 2010).

## **Biopalivá druhej generácie**

Biopalivá druhej generácie sa líšia od biopalív prvej generácie svojím vplyvom na životné prostredie a druhom biomasy použitej k výrobe. Pre výrobu biopalív druhej generácie sa využíva lignocelulózová biomasa, ako je drevo, seno, slama, rastlinné odpady, rýchlo rastúce dreviny a trávy, komunálny odpad organického pôvodu, živočíšne exkrementy, odpad z poľnohospodárskej produkcie (Hromádko J., et al.; 2010). Na rozdiel od biopalív prvej generácie sa nevyužívajú potravinárske produkty, jedine tie, ktoré splnili svoj potravinársky účel (odpadový rastlinný olej) (<http://biofuel.org.uk/second-generation-biofuels.html>).

Medzi biopalivá druhej generácie patria:

- Bioethanol (vyrobený z lignocelulózovej biomasy)
- Syntetická motorová nafta (Fischerova-Tropschova syntéza- výroba zo syntézneho plynu, ktorý sa získava zo zemného plynu alebo skvapalnením biomasy)
- Biomethanol (produkt katalytickej konverzie syntézneho plynu)
- Biodimethylether (produkt katalytickej konverzie syntézneho plynu)
- Biovodík (produkt katalytickej konverzie syntézneho plynu)

(Hromádko J., et al.; 2010).

## **Biopalivá tretej generácie**

Biopalivá tretej generácie je pomerne nový pojem, jednalo sa o biopalivá druhej generácie vyrábané z rias. Avšak keď sa zistilo, že riasy sú schopné oveľa vyšších výnosov s nižšími vstupmi zdrojov ako ostatné suroviny, mnohí navrhli aby boli zaradené do vlastnej kategórie. Rozmanitosť paliva, ktoré riasy vedia vyrábať pramení z dvoch vlastností mikroorganizmov. Prvá, riasy produkujú olej, ktorý môže byť ľahko prepracovaný rafinovaním na naftu alebo dokonca na určité zložky benzínu. Druhou, ešte dôležitejšou vlastnosťou je, že môžu byť geneticky upravené, aby vyrábaly čokoľvek od etanolu a butanolu, až dokonca priamo po benzínové a naftové palivo (<http://biofuel.org.uk/third-generation-biofuels.html>).

Zoznam palív, ktoré môžu byť vyrobené z rias:

- Bionafta
- Butanol
- Benzín
- Metán
- Etanol
- Rastlinný olej
- tryskové palivo

(<http://biofuel.org.uk/third-generation-biofuels.html>)

### 3.4 MTBE/ETBE

Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) je jednoduchý alkohol bežne známy ako "drevný lieh", ktorý sa môže použiť v zážihových motoroch. Metanol obsahuje podstatne menej energie ako benzín a je menej horľavý, ale jeho vysoké oktánové číslo poskytuje lepší výkon a akceleráciu. Je jedovatý, žieravý, taktiež je miešateľný s vodou, pri ktorom môže dôjsť k životnému nebezpečenstvu, ak dôjde k úniku (Scragg, A. 2009).

V ranných dobách motorizmu sa používal v spaľovacích motoroch, ako zmes s benzínom. V Nemecku počas druhej svetovej vojny bol použitý ako palivo, kvôli nedostatku ropy (Antoni et al., 2007). Od sedemdesiatich rokov sa použil, len vo zvláštnych prípadoch, ako Indianapolis preteky áut (Solomon et al., 2007). Metanol sa dá využiť na výrobu prísady do benzínu proti klepaniu motora. Metanol sa prevedie kyslou katalýzou s izobutánom na metyl-terciár-butyl-éter (MTBE), prísada proti klepaniu. MTBE bol pridaný do benzínu, aby nahradili olovnaté zlúčeniny, ktoré sa pred tým používali, ale teraz sú zakázané. Avšak boli obavy, týkajúce sa karcinogenity a znečistenia podzemných vôd pri použití MTBE, preto sa nahradil s etyl-terciár-butyl-éterom (ETBE), ktorý sa dá získať z etanolu. (Scragg, A. 2009).

V súčasnej dobe sa väčšina metanolu vyrába zo zemného plynu, ale na jeho výrobu sa dajú využiť aj zdroje ako drevné plodiny, poľnohospodárske zvyšky, lesné, priemyselné, a komunálne odpady. Metanol môžeme získať z týchto zdrojov

termochemickou premenou alebo splyňovaním. Pri splyňovaní vzniká zmes oxidu uhoľnatého a vodíku, ktoré môžu byť prevedené na metanol za pomoci Cu/Zn/Al katalyzátorov (Scragg, A. 2009).

MTBE sa môže nahradiť s ETBE, ktorý sa získava zo 47 % etanolu a 53 % izobutánu. ETBE sa kladne líši od etanolu ako zložky pohonnej hmoty, pretože sa bezproblémovo primiešava do motorového benzínu a môže sa taktiež prepravovať potrubím. Je menej rozpustný vo vode než MTBE, preto ho treba považovať za vhodnejší. Avšak nie je tak dobre odbúrateľný ako metanol a etanol. (Pastorek Z., et al.; 2004).

Tieto étery MTBE/ETBE sa používajú ako kyslíkaté komponenty dobre miešateľné s uhlíkovými látkami, majú malú afinitu k vode a nevykazujú žiadne anomálie tlaku par ako pri etanole. Podiel kyslíku má pozitívny dopad na emisie výfukových plynov, pretože prispieva k ochudobneniu zmesi a tým k zníženiu emisií. Podľa EN 228 je povolené primiešavať étery do motorového benzínu až do 15 % obj. Dnes sa MTBE väčšinou využíva, ako zložka pohonných hmôt zvyšujúca oktánové číslo a predovšetkým kvalitu u motorového benzínu Super Plus. Tento éter sa získava pri katalyticky dávkovanej premene z 36 % metanolu a 64 % izobutánu. Izobután vzniká pri výrobe benzínu, ako vedľajší produkt. Podstatné je, že MTBE sa vyrába spoločne s ropou a v následnom spracovávaní priemyselnom zariadení, takže sa môže využiť kombinácia týchto procesov ako pri výrobných nákladoch, tak pri spotrebe energie (Pastorek Z., et al.; 2004).

### **3.5 Bioetanol**

Bio-etanol je etylalkohol, obilný lieh, alebo chemicky  $C_2H_5OH$  alebo EtOH (DemirbasA., S. Karslioglu; 2007). Etanol sa môže použiť ako náhrada benzínu pre pohon zážihových motorov. Fermentačná technológia bola známa už 4000 rokov pred naším letopočtom, vďaka ktorej ľudia vyrobili alkohol ako nápoj z bobúľ, hrozien, medu, a obilnín. Etanol bol skutočne testovaný ako motorové palivo ďaleko pred komerčnou výrobou benzínu v roku 1913. Na začiatku roka 1826, americký vynálezca

Samuel Morey navrhol motor s vnútorným spaľovaním, ktorý bol poháňaný etanolom a terpentínom pre pohon lode s rýchlosťou 7 až 8 míľ za hodinu. V roku 1860 nemecký inžinier Nicolaus Otto August vyvinul ďalší spaľovací motor, ktorý jazdil na zmesi etanolového paliva (Songstad, D., et al 2009). Bioetanol a bioetanol-benzínové zmesi majú dlhú históriu ako alternatívne pohonné hmoty. V Nemecku a vo Francúzsku sa použil už v roku 1894 vo vznikajúcom priemysle motorov s vnútorným spaľovaním (IC) (Demirbas A., S. Karslioglu; 2007). Brazília využíva bio-etanol ako palivo prepravy od roku 1925. Využívanie bioetanolu pre palivo bolo rozšírené v Európe a v Spojených štátoch až do skorých deväťdesiatych rokov. V dôsledku toho, že sa stal pre produkciu drahší než pohonné hmoty na báze ropy, a to najmä po druhej svetovej vojne, potenciál bioetanolu bol do značnej miery ignorovaný, až do 1970 keď, nastala ropná kríza (Balat M.; 2009). Od roku 1980 sa zvýšil záujem o využívanie bioetanolu ako alternatívne palivo. Brazília a Spojené štáty majú dlhodobo podporovanú tuzemskú výrobu bio-etanolu (DemirbasA.; 2005).

Bio-etanol sa dá vyrobiť z rôznych druhov surovín. Suroviny pre bioetanol môžu byť rozdelené do troch hlavných skupín: (1) suroviny obsahujúce sacharózu (napr. cukrová trstina, cukrová repa, cirok zrnový a ovocie), (2) škrobnaté materiály (napríklad kukurica, milo (cirok), pšenica, ryža, zemiaky, maniok, sladké zemiaky a jačmeň) a (3) lignocelulózová biomasa (napríklad drevo, slama, a trávy). V krátkodobom horizonte, výroba bioetanolu ako automobilové palivo je takmer úplne závislá na škroboch a cukroch z existujúcich potravinárskych plodín (Smith A. M.; 2008).

Predpokladá sa, že lignocelulózova biomasa poskytne veľkú časť surovín pre výrobu bioetanolu v strednodobom a dlhodobom horizonte kvôli jej nízkej cene a vysokej dostupnosti (Gnansounou E; et al 2005a). Lignocelulózovú biomasu je možné konvertovať na bioetanol hydrolýzou a následnou fermentáciou. Tiež, môžu byť použité termochemické procesy: splyňovanie, nasledované buď fermentáciou alebo katalytickou reakciou (HamelinckC. N., et al.; 2005).

Biokonverzia lignocelulóz na bioetanol je náročná vzhľadom na: (1) rezistentnú povahu biomasy voči rozkladu, (2) rôzne cukry, ktoré sa uvoľňujú pri rozpade hemicelulózových a celulósových polymérov a nutnosť nájsť alebo geneticky upraviť

organizmy, aby účinne skvasili tieto cukry, a (3) náklady na zber a skladovanie lignocelulózových surovín s nízkou hustotou. Spracovanie lignocelulóz na bioetanol sa skladá zo štyroch hlavných jednotkových operácií: (1) predbežná úprava, (2) hydrolýza, (3) fermentácia, (4) separácia produktu / destilácia (Balat M., H. Balat; 2009).

### **3.5.1 Technologické postupy pri výrobe bioetanolu**

#### ***Fyzikálne predúpravy***

Mechanickým rozdrvením lignocelulózovej biomasy dôjde k zmenšeniu veľkosti častíc a kryštalickosti, v dôsledku toho celulázy majú prístup k materiálom so zníženou interakciou bunecných stien z lignínu a hemicelulózy. Tento efekt sa môže dosiahnuť štiepaním, mletím, frézovaním a ich kombináciou v závislosti na konečnej veľkosti častíc materiálu (10-30 mm po štiepaní a 0,2-2 mm po frézovaní) (Sun Y. a J. Cheng; 2002). Príkladom takéhoto procesu je dry ball milling (suché frézovanie), avšak je energeticky náročné a je nepravdepodobné, že sa prakticky využije vo väčšej miere (Zhu et al. 2008).

Extrudovanie je nová a sľubná fyzikálna predúprava pri výrobe etanolu. Pri extrudovaní sú materiály podrobené ohrevu, miešaniu, strihaniu. Extrudér má mnoho výhod, ako rýchly prenos tepla a účinné, a rýchle miešanie. Vďaka prispôsobeniu k rôznym modifikačným procesom, ako je prídavok chemikálií alebo odstraňovanie materiálov a aplikácia vysokého tlaku a expanzívnej predúpravy (za pomoci pary alebo iných rozpúšťadiel), má extrudovanie veľký potenciál vo využití pri predbežnej úprave biomasy. (Karunanithy a Muthukumarappan; 2010). Pri fyzikálnej predúprave väčšina lignínu, celulózy a xyľanu zostáva v pevnom stave (Bayer, E. A., et al.; 2010).

## *Fyzikálne-chemické úpravy*

### **Liquid Hot Water (LHW)**

Proces LHW je stále vo vývoji a má veľký potenciál kvôli jeho jednoduchosti, nízkej tvorbe vedľajších inhibičných produktov a vďaka vysokým výnosom (Hamelinck C. N., et al.; 2005). Pri tomto procese sa použije tlak, aby voda zostala v kvapalnom stave pri zvýšených teplotách. Bežne sa používajú teploty v rozmedzí 170-230 °C a tlak do 5 MPa (Talebnia, et al.; 2010). Základom je aplikácia vody pod kritickým tlakom, ktorá je následne doprovozená oxidačnou hydrolýzou (Schacht et al., 2008). Aby sme sa vyhli tvorbe inhibičných produktov, tak by sa malo pH udržiavať medzi 4 - 7 počas zákroku (Moiser et al., 2005b; Weil et al., 1998). Rozdiel medzi LHW a parnou predúpravou je množstvo a koncentrácia rozpustených produktov. Množstvo rozpustených produktov je väčšie pri procese LHW, pričom koncentrácia týchto produktov je nižšia, ako u parnej predúprave. Je to pravdepodobne spôsobené väčším prídavkom vody (Bobleter et al., 1994).

### **Parná predúprava/Parná explózia**

Biomasa sa zaparuje za vysokých teplôt a zvýšeného tlaku, ktorý pôsobí na pár minút. Po určitom čase sa vypustí para a biomasa sa rýchlo ochladí. Úlohou parnej predúpravy/parnej explózie je rozloženie hemicelulózy tak, aby bola celulóza prístupnejšia pre enzymatickú hydrolýzu. Rozdiel medzi "parno" a "parno explóznou" predúpravou je rýchle zníženie tlaku a ochladenie biomasy pri parno-výbušnej predúprave, ktoré zapríčiňuje "výbuch" vody v biomase (Mok a Antal; 1992). K parnej explózii typicky dochádza pri teplotách okolo 160-260 °C (príslušným tlakom o hodnote 0,69-4,83 MPa) niekoľko sekúnd, až minút pred tým, ako je biomasa vystavená atmosférickému tlaku (Öhgren, et al.; 2007).

### **Ammonia Fiber Expansion (AFEX) - expanzia vlákniin za pomoci amoniaku**

Predbežná úprava AFEX (Dale 1986) je proces alkalickej úpravy, ktorá mení fyzikálno-chemickú štruktúru lignocelulózovej biomasy pri teplotách 60-100 °C a pri zvýšených tlakoch 250-300 psi. Alkalickej hydrolýze, tak ako AFEX spôsobujú zvýšenie vlhkosti spracovávanej biomasy (Sulbaran de Ferrer, et al.; 1997; Shishir, et al.; 2007), dekrystalizáciu celulózy (Gollapalli, et al.; 2002), čiastočnú depolymerizáciu

hemicelulózy, štiepenie ligníno-sacharidových štruktúrnych väzieb (Shishir et al. 2007) a zvyšujú povrchovú plochu v dôsledku štruktúrného narušenia (Ezeji T. C. a H. P. Blaschek; 2008). Pri typickej predbežnej úprave kukuričnej siláži s metódou AFEX (Shishir, et al.; 2007) sa najprv upraví vlhkosť biomasy na 60 % (kilogram vody/kilogram suchej biomasy) a následne sa premiestni do vysoko-tlakového Parr reaktora a pomaly sa pridáva tekutý amoniak (1 kg amoniaku/1 kg suchej biomasy). Teplota sa zvýši na 90 °C, ktorá je udržiavaná po dobu 5 minút, po odstupe ďalších 5 minút sa rýchlo vypustí tlak. Náhlý pokles tlaku v reaktore spôsobí rýchle vyparenie amoniaku, ktorá zapríčiní výbušnú dekompresiu a narušenie biomasy. Predbežne ošetrovaná kukuričná siláž sa cez noc uskladní pod digestorom, behom ktorého sa zvyškový amoniak vyparí. Následne sa kukuričná siláž upraví enzymatickou hydrolýzou alebo sa uskladní v mrazničke pre ďalšie použitie (Ezeji T. C. a H. P. Blaschek; 2010).

Predúprava AFEX má niekoľko výhod, ktorými sa odlišuje od ostatných predbežných úprav a tie sú (Teymouri et al. 2005): (1) značné množstvo amoniaku, použitého pri ošetrovaní, sa obnoví a znovu využije; (2) AFEX je v podstate suchý proces, lebo v ňom neprebíha žiadne prúdenie vody a nevzniká odpad; (3) predbežne upravená biomasa je stabilná po dlhú dobu; (4) proces AFEX poskytuje neporušené celulózové a hemicelulózové polyméry s malou alebo žiadnou degradáciou; (5) nie je potrebná neutralizácia pred enzymatickou hydrolýzou (Ezeji a Blaschek; 2008a).

### **Hydrolýza biomasy**

Fermentácia lignocelulózovej biomasy na etanol vyžaduje dodatočné kroky v spracovaní pri hydrolýze biomasy na jednoduché cukry pred tým, ako tieto cukry môžu byť fermentované (Qureshi N., S. Hughes, a T. C. Ezeji; 2010). Aby bolo možné biomasu použiť pre prípravu fermentačných médií, je nutné ju hydrolyzovať. Proces väčšinou prebieha v dvoch krokoch, ktoré zahŕňajú predbežnú úpravu a potom následnú enzymovú hydrolýzu celulózy a hemicelulózy na kvasiteľné sacharidy. Aj keď je predbežná úprava energeticky náročná, jej prevedenie je nevyhnutné pre úspešný priebeh ďalších krokov procesu (Paulová L., et al.; 2012).

Pri predbežnej úprave dochádza k rozrušeniu komplexnej štruktúry materiálu, zvýšeniu pórovitosti a kryštalickosť celulózy, čo umožňuje efektívne naviazanie



celulolytických enzýmov na substrát. Existuje mnoho spôsobov na dosiahnutie tohto cieľa (fyzikálne, chemické a biologické metódy), ale najpoužívanejšou metódou je kyslá hydrolýza. Do pomletej biomasy sa pridá zriedený (0,4-2,0%) roztok minerálnej kyseliny (sírová, chlorovodíková, dusičná), celá zmes sa zahreje za zvýšeného tlaku na teplotu 121-220°C a nechá sa reagovať (2 až niekoľko desiatok minút), pričom dochádza k oddeleniu lignínu, rozrušeniu a čiastočnej degradácii celulózovej štruktúry a takmer úplnej degradácii hemicelulózy. Pri tomto procese dochádza k žiaducemu uvoľneniu oligo- a monosacharidov a k degradácii týchto cukrov, pri ktorej vznikajú ďalšie produkty (Paulová L., et al.; 2012). Všeobecne platí, že chemické látky ako zriedená kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) alebo hydroxid sodný (NaOH), ktoré sa používajú na prečistenie lignocelulózového substrátu dosahujú vyššie výnosy cukrov v porovnaní s predbežnými úpravami, ako je horúca voda a amoniak. Tieto predbežné úpravy (kyselina/alkálie) vytvárajú produkty, ktoré môžu ovplyvňovať aktivitu enzýmov pri následnej enzýmovej hydrolýze, tak tiež inhibujú rast buniek, či proces fermentácie alebo oboje (Hahn-Hägerdal a Pamment 2004; Sedlak a Ho 2004; Hughes et al., 2009a, b). Množstvo a rozmanitosť vzniknutých degradačných produktov závisí na type a zložení materiálu a na podmienkach predbežnej úpravy. Obecne sa dajú tieto látky rozdeliť do troch hlavných skupín: alifatické kyseliny vzniknuté degradáciou sacharidov a lignínu, furanové deriváty vzniknuté degradáciou sacharidov a fenolové zlúčeniny a ich deriváty, ktoré pochádzajú z lignínu (Paulová L., et al.; 2012).

Na enzýmovú hydrolýzu upraveného lignocelulózového hydrolyzátu sa používajú väčšinou komerčne dostupné enzýmové preparáty (najväčšími výrobcami sú firmy Novozyme a Genencor), ktoré katalyzujú rozklad materiálu na jednoduché sacharidy. Obvykle sú to zmesi enzýmov s endo-1,4-β-glukanasovou, exo-β-1,4-glukosidasovou a β-glukosidasovou aktivitou. Enzýmovú hydrolýzu a efektivitu premeny na jednoduché sacharidy ovplyvňujú rôzne faktory. K najvýznamnejším patrí inhibícia substrátom a produktom, ale aj prítomnosť degradačných produktov môže negatívne pôsobiť na priebeh hydrolýzy. (Paulová L., et al.; 2012)

Ďalším závažným problémom, pokiaľ sa jedná o fermentáciu biomasy sú ťažkosti rôznych fermentačných mikroorganizmov pre použitie pentózového cukru. Lignocelulózová biomasa obsahuje až 30% pentózových cukrov, ktoré nevedia využiť tradičné kultúry vyrábajúce etanol, ako je napríklad *Saccharomyces cerevisiae*.

Fermentácia hexózu môže byť efektívne dosiahnutá pomocou tradičných kmeňov, ako je *S. cerevisiae* a *Zymomonas mobilis*. Počas posledných dvoch až troch desaťročí boli vyvinuté nové kultúry *Saccharomyces cerevisiae*, ktoré sú schopné využiť hexózu rovnako ako pentózoové cukry uvoľnené z lignocelulózových hydrolyzáto. (Hahn-Hägerdal a Pamment 2004; Sedlak a Ho 2004; Hughes et al 2009a, b). Napriek tomu, že boli vyvinuté nové kultúry celková produktivita a koncentrácia etanolu, ktorá môže byť dosiahnutá týmito kmeňmi nie je optimálna (Qureshi N., Hughes S. a T. C. Ezeji 2010).

### **Fermentačné inhibítory**

Pri predbežnej úprave lignocelulózovej biomasy za použitia zriedenej kyseliny sírovej dochádza k tomu, že niektoré cukry uvoľnené z biomasy reagujú a tvoria chemické látky, ktoré pôsobia inhibične na rast buniek a fermentáciu. *Pichia stipitis*, prírodná kvasnica fermentujúca pentózu, je blokovaná zlúčeninami, ktoré sa vytvorili počas predbežnej úpravy a hydrolýzy lignocelulózovej biomasy (Slininger et al., 2009). Medzi tieto inhibítory patria napríklad furfural, hydroxymetyl furfural, kyseliny (octová, ferulová, glukuronová, vanilínová, syringová, p- kumarová) a ďalšie chemické látky ako vanilín a syringaldehyd (Tran a Chambers 1985; Grohmann a Bothast 1997 ; Ezeji kolies 2007a). Aby bolo možné fermentovať toxické hydrolyzáty na etanol alebo butanol existuje rada detoxikačných metód, ako je napríklad liečba s hydroxidom vápenatým  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  alebo použitie kultúr, ktoré môžu metabolizovať inhibítory. Štúdiá o vývoji takýchto kultúr (*Coniochaeta ligniaria*) boli úspešné (Nichols et al., 2008). Ďalšou alternatívou môže byť vývoj kultúr, ktoré môžu tolerovať a využívať inhibítory a zároveň vyrábať etanol alebo butanol. Zo zaujímavého hľadiska, kyslá a alkalicky-elektrolyzovaná voda, ktorá bola použitá na hydrolýzu poľnohospodárskej biomasy a výrobu biopaliva nemala podstatnejší inhibičný účinok na mikrobiálne kultúry (Wang B., et al., 2009). Avšak boli dosiahnuté menšie výnosy cukrov, ako pri použití zriedenej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Qureshi N., S. Hughes, and T. C. Ezeji 2010).

### **Geneticky modifikované kultúry**

Pri tradičnom kvasení etanolu bola použitá kultúra *S. cerevisiae* na výrobu tohto biopaliva buď z cukrovej trstiny alebo kukurice. Tieto substráty obsahujú glukózu alebo sacharózu (disacharid glukózy a fruktózy) a neobsahujú pentózoové cukry. Aj keď prírodná xylózoová- fermentujúca kvasinka *Pichia stipitis* vyrába etanol s pomerne

dobrou produktivitou (Hahn-Hägerdal et al., 2006) z pentózových cukrov, je inhibovaná, ak sú prítomné hydrolyzáty biomasy. Z tohto a ďalších dôvodov ideálna kultúra na produkciu etanolu, by mala mať tieto nasledujúce vlastnosti: nemala by byť inhibovaná inhibítormi produkovaných počas predbežného spracovania biomasy, rovnako ako jeho vlastné vedľajšie metabolické produkty, ako je kyselina octová a kyselina mliečna, mala by byť schopná využiť hexózu a pentózové cukry a mala by byť schopná produkovať a tolerovať vysokú koncentráciu etanolu. Produkcia vedľajších produktov, ako je kyselina octová znižuje výťažok etanolu a zabraňuje bunecnému rastu a kvasnému procesu. Veľké množstvo štúdií sa ubera týmto smerom s cieľom vytvoriť vhodné mikrobiálne kmene, napriek tomu k dnešnému dňu bol dosiahnutý len čiastočný úspech. Boli vyvinuté rekombinantné kmene z kvasiniek a baktérií, a to: *Escherichia coli* (KO11 a FBR5) (Ingram et al. 1987), *Klebsiella oxytoca*, *Zymomonas mobilis*, a *S. cerevisiae* (424A [LNF-ST], TMB3006, TMB3400). Doteraz však iba rekombinantné kmene *S. cerevisiae* boli schopné vyrobiť etanol z xylózy, ktorá bola obsiahnutá v nedetoxikujúcich hydrolyzátoch. Niektoré z týchto kmeňov *S. cerevisiae* boli použité v dávkovacích systémoch v kombinácii s extrémne spomaľujúcimi hydrolyzátnymi mäkkého dreva. (Hahn-Hägerdal et al. 2006).

### **Simultánne odstraňovacie techniky produktu**

Väčšina rekombinantných kmeňov nemôžu tolerovať vysoké koncentrácie etanolu. Alternatívnym riešením tohto problému by mohlo byť odstránenie etanolu súčasne, ako sa tvorí. Ak sa etanol odoberie z fermentačnej živnej pôdy, tak sa kultúra zbaví toxických účinkov etanolu a výsledkom je, že produkuje viac etanolu. Pri tvorbe etanolu sa znižuje hladina cukru prítomná v reaktore. Aby sa nahradil cukor, tak sa privádza do reaktoru koncentrovaný roztok cukru v miere, ktorá je optimálna pre mikróby k výrobe etanolu. Tento proces sa volá fed-batch (prívodný dávkovač) a je možné ho aplikovať pri systémoch, kde je použitý koncentrovaný roztok cukru toxický pre kultúru. Je potrebné poznamenať, že väčšina lignocelulózových hydrolyzátoch obsahuje nízke hladiny cukru, a preto je kombinácia lignocelulózového hydrolyzátnu, ktorý je doplnený glukózou kvôli zvýšeniu hladiny cukru zákrok, ktorý musíme brať do

úvahy. Kultúry, ktoré nie sú inhibované vysokou koncentráciou cukru sa môžu využiť v dávkovacích systémoch so simultánnou obnovou produktu. V takýchto systémoch sú všetky cukry, prítomné v bioreaktore, prevedené na konečný produkt. Aplikáciou techník simultánnej obnovy produktu, by sa mohla zmenšiť veľkosť bioreaktoru, objem procesného prúdu a následkom tohto by to viedlo k efektívnemu premiestneniu konečného produktu, čo by bolo energeticky úspornejšie. Použitie týchto techník pri výrobe butanolu boli úspešne demonštrované v reaktoroch v laboratórnej mierke (Qureshi 2009).

Na odstraňovanie etanolu behom fermentačného procesu boli použité štyri metódy: vákuum, odplynovanie, membrány a kvapalná extrakcia. Etanol má bod varu 78 °C, takže pôsobením vákua na fermentor (fermentačná nádoba) sa odstráni z média. Táto technika sa vo väčšej miere nevyužila (Scragg, A. 2009).

Dve najbežnejšie technológie, ktoré sa môžu využiť pre obnovu produktu, zahŕňajú odplynovanie a vyparovanie (Qureshi N., S. Hughes a T. C. Ezeji 2010). Odplynovanie spočíva v privádzaní plynu (v mnohých prípadoch oxidu uhličitého), ktorý prechádza cez kvasnú kultúru v oddelenom stĺpci a tým sa etanol vymiesi (Scragg, A. 2009). Proces odplynovania môže byť prevedený použitím fermentačných plynov (CO<sub>2</sub> v prípade výroby etanolu a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> pre výrobu butanolu). Použitie odparovania vyžaduje selektívnu membránu, ktorá umožňuje difúziu iba biopaliva a obmedzuje transport vody cez membránu (Qureshi N., S. Hughes, a T. C. Ezeji 2010). Použitie keramických membrán pre separáciu etanolu z rastového média bolo študované použitím separačnej jednotky z fermentoru, známeho ako odparovacia jednotka. Membrány využívané na znehybnenie buniek sa môžu kombinovať s procesom odstraňovania etanolu. Ukázalo sa, že odparovanie môže znížiť náklady etanolu o 75 %, ako veľkú čiastku nákladov spojených s destiláciou (Scragg, A. 2009).

Extrahovanie etanolu z fermentačného média sa môže doceliť pomocou biokompatibilného rozpúšťadla, ako alifatické alkoholy *n*-dodekanol, oleylalkohol a dibutylftalát. Rozpúšťadlo sa môže pridať do fermentačného procesu, pri ktorom sa hydratačná a vodnatá fáza môžu separovať v oddeľovači. Pri verzii takejto techniky sa môže previesť dvojfázová fermentácia za použitia dvoch nekompatibilných polymérov a tým sa môže rozdeliť etanol do jednej fázy a biomasa do druhej (Scragg, A. 2009).

## **Destilácia a dehydratácia**

Etanolová zmes, získaná z fermentačného procesu sa destiluje za účelom odstránenia vody a izolovania etanolu (Basu, P.; 2013). Etanol sa izoluje zo suspenzie destiláciou, následne sa použijú molekulárne sitá k dokonalému odstráneniu vody a na záver sa denaturuje zmiešaním s 2-5% benzínu. (Mosier N. S., K. Ileleji; 2006)

## **Konsolidovaná alebo Integrovaná fermentácia**

Výsledkom integračného procesu je zníženie kapitálových a prevádzkových nákladov. Existujú procesy známe ako samostatná hydrolýza a fermentácia (SHF), simultánne cukornatenie a fermentácia (SSF), a simultánne cukornatenie, fermentácia a obnova (SSFR). V procese SHF sa uskutočňuje hydrolýza a fermentácia v samostatných reaktoroch. V procese SSF enzymatická hydrolýza nepretržite uvoľňuje cukry, ktoré sú zároveň využívané kultúrou. Proces, ktorý je spojený s obnovou produktu sa volá SSFR. SSF možno tiež dosiahnuť tým, že hydrolýza a fermentácia prebehnú v jednom bioreaktore za použitia jedného alebo viacerých zmiešaných mikrobiálnych kmeňov, ktoré produkujú všetky potrebné enzýmy, a ktoré využijú všetky hexóзовé a pentóзовé cukry. Proces takéhoto typu sa nazýva konsolidované/integrované biospracovanie (CBP/IBP) (Lynd, et al.; 2005). CBP/IBP sa líši od SSF v tom, že CBP nevyžaduje pridávanie exogénnych hydrolytických enzýmov (vytvára ich totiž mikrobiálny kmeň produkujúci etanol), na rozdiel od SSF, ktorý vyžaduje prídavok exogénnych enzýmov kvôli hydrolýze substrátu. Tieto procesy CBP/IBP môžeme využiť so simultánnou obnovou produktu a spolu ich môžeme nazvať CBP/IBP s obnovou produktu (CBPPR alebo IBPPR) (Qureshi N., S. Hughes, a T. C. Ezeji 2010)

### **3.6 Bionafta**

Keď nemecký inžinier Rudolf Diesel vynášiel vznetový dieselový motor v roku 1893, tak si predstavil, že čistý rastlinný olej by mohol poháňať poľnohospodárske stroje v odľahlých oblastiach sveta. Vykonával rozsiahle testy na rôznych rastlinných olejoch a veril, že poľnohospodári by mohli ťažiť z výroby ich vlastného paliva. V 1900 na svetovej výstave v Paríži francúzska spoločnosť Otto Company predstavila dieselový motor, ktorý bol poháňaný arašidovým olejom. Pozornosť pre vývoj palív na báze

rastlinných olejov, však bola zastavená neskôršie rozšírenou dostupnosťou lacnej ropnej nafty. Neskôr v roku 1937 belgický vedec George Chavanne patentoval "Postup pre transformáciu rastlinných olejov pre ich použitie ako paliva," prezentujúca spôsob transesterifikácie (alkoholýzy) pre rozklad molekúl triglyceridov (olejov a tukov) nahradením skupiny glycerínu s etanolom alebo metanolom. Toto je najskorší popis výroby bionafty (Knothe, G.; 2001).

Rôzne biolipidy môžu byť použité na výrobu bionafty. Sú to (a) suroviny panenského rastlinného oleja; repkový a sójový olej sú najbežnejšie používané, hoci aj iné plodiny, ako je horčica, palmový olej, slnečnica, konope, a dokonca aj riasy sú sľubné; (b) odpadový rastlinný olej; (c) živočíšne tuky vrátane loja, bravčová masť a žltý tuk (tuk z bravčového, ktorý sa nepoužije na slaninu, či sádlo, tuk z odsúdených a odmietnutých zvierat); a (d) nejedlé oleje, ako je *Jatropha*, nimbový olej (*Azadirachta indica*), ricínový olej, a tállový olej (Demirbas, A.; 2008a).

Rastlinné oleje majú potenciál nahradiť zlomok ropných destilátov a petrochemikálií v blízkej budúcnosti. Avšak, ich priame použitie vo vznetovom motore bolo obmedzené v dôsledku vysokej viskozity, ktorá mala za následok slabú atomizáciu paliva, pri čom dochádza k nedokonalému spaľovaniu a usadzovaniu uhlíka na vstrekovači a ventilových sedlách, čo spôsobuje vážne znečistenie motora (A. Demirbas, S. Karslioglu; 2007) a (Giannelos, P.N., et al.; 2002).

Z chemického hľadiska, rastlinné oleje a živočíšne tuky sú molekuly triglyceridov, v ktorých sú tri skupiny mastných kyselín esterami, ktoré sú pripojené k jednej molekule glycerolu (Gunstone F. D. a R. J. Hamilton; 2001). Triglyceridy rastlinných olejov a tukov zahŕňajú nielen jedlé, ale aj nejedlé rastlinné oleje a tuky, ako je ľanový olej, ricínový olej, a tungový olej (Demirbas, A.; 2009).

Bionafta je definovaná ako monoalkyl esterov rastlinných olejov alebo živočíšnych tukov. Rastlinné oleje a tuky ako alternatívne motorové palivá sú extrémne viskózne s viskozitami v rozmedzí od 10 do 17 krát vyššie, než u obvyčajnej motorovej nafty (Demirbas, A.; 2007). Skúmali sa rôzne metódy pre zníženie viskozity rastlinných olejov, ako je riedenie, mikroemulgácia, pyrolýza, katalytické krakovanie a transesterifikácia (Demirbas, A.; 2009). Chemická premena oleja na odpovedajúce mastné estery (bionaftu) sa nazýva transesterifikácia. Účelom procesu je znížiť

viskozitu oleja. Transesterifikačná reakcia prebieha s katalyzátorom alebo bez katalyzátora, za použitia primárnych alebo sekundárnych jednosýtnych alifatických alkoholov majúce 1-8 atómov uhlíka (Demirbas, A.; 2007).

Rôzne štúdie boli vykonané za použitia rôznych olejov, ako surovín, rôzne alkoholy (metanol, etanol, butanol), ako aj rôzne katalyzátory, homogénne, ako je hydroxid sodný, hydroxid draselný, kyselina sírová a superkritické tekutiny, a heterogénne, ako sú lipázy (Marchetti, J. M., et al.; 2007).

### **3.6.1 Technologické postupy pri výrobe bionafty**

Pri bežnom technickom postupe pri výrobe bionafty je rastlinný olej predhriaty na 50-60 ° C. Do oleja sa pridáva "metoxid" zmes metanolu (20% podiel v objeme oleja) a hydroxidu sodného (5 g L<sup>-1</sup> oleja) v uzavretom reaktore pre odštartovanie transesterifikácie. V prípade, keď je použitou surovinou žltý tuk (tuk z bravčového, ktorý sa nepoužije na slaninu, či sádlo, tuk z odsúdených a odmietnutých zvierat), tak sa materiál musí vopred spracovať pre odstránenie všetkej vody a pevných častíc, a podrobiť sa "acido-katalytickou esterifikáciou" s metanolom pre odstránenie voľných mastných kyselín pred tým, než sa zaháji alkalicky-katalytická transesterifikácia. Po 2 hodinách transesterifikácie pri 50-60 °C za mechanického miešania sa nechá zmes usadiť pri izbovej teplote po dobu 2-12 hodín. Spodná vrstva surového glycerínu sa potom oddelí od hornej vrstvy surovej bionafty výpustným potrubím. Surový biodiesel obsahuje malé množstvá metanolu, mydla, a mono / di / triglyceridov. Tieto nečistoty je potrebné odstrániť pred použitím bionafty ako paliva. Čistenie sa zvyčajne dosahuje premývaním vodou a sušením alebo membránovou rafináciou (Atadashi, I.M., et al.; 2011). Výťažok bionafty z transesterifikačnej reakcie je zvyčajne rovnaký ako objem použitej suroviny. Reakčné podmienky a čistiace operácie však výrazne ovplyvňujú výťažok a kvalitu konečných výrobkov bionafty. V Spojených štátoch je kvalita bionafty regulovaná ASTM D6751 (Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels). V európskych krajinách je podľa EN-14214 (Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods) (Guo, M., et al.; 2015).



## Pyrolýza a katalytické krakovanie

Väčšina procesov, ktoré prevedú biomasu na kvapalné palivá sa začínajú s pyrolýzou a následným katalytickým krakovaním výsledných surových tekutín (Atadashi, I.M., et al.; 2011). Zahŕňa to zahrievanie bez prítomnosti vzduchu alebo kyslíka a štiepenie chemických väzieb, čím sa získajú malé molekuly (Weisz P. B., et al.; 1979). Pyrolýzované materiály môžu byť rastlinné oleje, živočíšne tuky, prírodné mastné kyseliny a metylestery mastných kyselín (Demirbas, A.; 2009). Pri pyrolýze a katalytickom krakovaní olejov vznikajú: alkány, alkény, alkadiény, karbónové kyseliny, aromatické látky a malé množstvo plynných produktov (Schwab, A. W., et al.; 1988).

Výsledkom pyrolýzy rastlinných materiálov sú tri produkty: bio-uhlie (pevný zvyšok), bio-olej (kondenzát pary), a syntézny plyn (nekondenzovateľná para). Všeobecne sú dva typy pyrolýznych techník: pomalá pyrolýza a rýchla pyrolýza (Vamvuka, D.; 2011). Pri pomalej pyrolýze sú organické zvyšky zohrievané pri 300-600 °C v dávkových reaktoroch v neprítomnosti vzduchu na niekoľko hodín alebo dní. Typické výtťažky bio-uhlia, bio-oleja a syntézneho plynu v pomalej pyrolýze sú 35%, 30% a 35% z použitej suchej biomasy (Guo M., et al.; 2012 In: Zhongqi, He; 2012). Rýchla pyrolýza spočíva v rýchlom zvýšení teploty vysušenej a pomletej rastlinnej biomasy (<2 mm) do približne 500 °C počas 2 sekúnd v kontinuálnom prietokovom systéme bez prítomnosti kyslíka. Typické výtťažky bio-uhlia, bio-oleja, a syntézneho plynu v rýchlej pyrolýze sú 10-30%, 50-70%, 15-20% (Laird, D., et al.; 2009).

Surový pyrolýzovaný bio-olej obsahuje významný obsah koloidných uhlíkatých častíc a vody a výrazne sa líši od destilovaných benzínových palív vo fyzikálnych, chemických a energetických vlastnostiach. Viac ako 300 zlúčenín bolo identifikovaných v pyrolýzovanom bio-oleji, ako napríklad kyseliny, alkoholy, aldehydy, estery, ketóny, fenoly, cukry, sacharidy, furány, guajakol, syringoly, alkény, aromatické látky a dusíkaté zlúčeniny (Vamvuka, D.; 2011). Vzhľadom na vysoký obsah vlhkosti a obsah kyselín, surový pyrolýzovaný bio-olej je nestabilný, korozívny, viskóznym, má nízku hustotu energie, je nezlučiteľný s uhl'ovodíkovými palivami, a je ťažké ho zapáliť (Czernik, S. a A. V. Bridgwater; 2004), (Junming, Xu, et al.; 2008). Surový bio-olej je možné priamo spáliť za použitia štandardných atomizačných techník v priemyselných



spaľovacích systémoch, za predpokladu, že horák je nastavený tak, aby bol prispôsobený jedinečným vlastnostiam kvapaliny (Vamvuka, D.; 2011).

Kvapalnú katalytickú krakovanie je jedným z najdôležitejších rafinérskych procesov a používa sa najmä pre výrobu vysoko kvalitného benzínu a plyných uhl'ovodíkov z vákuového plynového oleja. Hlavný rozdiel medzi vákuovým plynovým olejom a rastlinným olejom je kyslík viazaný v karboxylových skupinách, pri čom vákuový plynový olej obsahuje iba uhl'ovodíky (Bielansky, P., et al.; 2011).

Niekoľko štúdií bolo publikovaných, ktoré sa zaoberajú katalytickým krakovaním rastlinných olejov a živočíšnych tukov za použitia pevnolôžkových mikroreaktorov. Adjaye a Bakhshi skúmali krakovanie mastných kyselín cez zeolitové katalyzátory a zistili, že v priebehu katalytického krakovania, kyslík obsiahnutý v surovine reaguje za vzniku vody a CO<sub>2</sub>. Určili dve reakčné cesty z ich výsledkov. Jednou z možností je dekarboxylácia, kde sú triglyceridy prevedené na uhl'ovodíky a oxid uhličitý. Druhou možnosťou je dezoxidácia, ktorá tvorí uhl'ovodíky, koks a vodu (Adjaye, J.D. a N.N. Bakhshi; 1995)

### **Riedenie rastlinných olejov**

Riedenie rastlinných olejov s rozpúšťadlami znižuje viskozitu. Prídavkom štyroch percent etanolu do dieslového paliva č. 2, zvyšuje brzdoú tepelnú účinnosť, brzdoú moment a brzdoú silu. Vzhľadom k tomu, že etanol má nižší bod varu ako dieslové palivo č. 2, mohlo by pomôcť v rozvoji procesu spaľovania (Bilgin, A., et al.; 2002).

### **Mikroemulzia olejov**

Pre zníženie vysokej viskozity rastlinných olejov sa skúmala mikroemulzia s nemiešateľnými kvapalinami, ako je napríklad metanol, etanol a iónové alebo neiónové amfifilické látky (látky s hydrofilnou a lipofilnou vlastnosťou). Všetky mikroemulzie s butanolom, hexanolom a oktanolom dosiahli maximálne požiadavky na viskozitu pre palivo D2. Bolo zistené, že 2-oktanol je účinnou amfifilickou látkou v micelárnom rozpúšťaní metanolu v trioleinu a sójovom oleji (Ma, F., M.A. Hanna; 1999), (Schwab, A.W., et al.; 1987).

## **Transesterifikácia**

Transesterifikácia je chemická reakcia medzi triglyceridom a alkoholom v prítomnosti katalyzátora (Sharma, Y.C. a B. Singh; 2008). Po chemickej stránke, transesterifikácia (tiež nazývaná alkoholýza) zahŕňa odobranie molekuly triglyceridu alebo komplexnej mastnej kyseliny, neutralizáciu voľných mastných kyselín, odstránenie glycerínu a vytvorenie alkoholového esteru (Demirbas, A.; 2003a). Skladá sa zo sledu troch po sebe idúcich vratných reakcií, kde sú triglyceridy prevedené na diglyceridy a diglyceridy sú prevedené na monoglyceridy s následnou konverziou monoglyceridov na glycerol. V každom kroku sa vytvorí jeden ester, takže tri molekuly esterov sú vyrobené z jednej molekuly triglyceridov (Sharma, Y.C. a B. Singh; 2008). Transesterifikačná reakcie vyžaduje katalyzátor, ako je hydroxid sodný na rozdelenie molekúl oleja a vyžaduje alkohol (metanol alebo etanol) na spojenie s oddelenými esterami. Transesterifikácia je doteraz najschodnejší proces známy pre zníženie viskozity. Tiež poskytuje glycerol ako vedľajší produkt, ktorý má trhovú hodnotu (Gunstone F. D. a R. J. Hamilton; 2001).

### **Triglyceridy + Jednosýtny alkohol → Glycerín + monoalkyl esterov (bionafta)**

Medzi alkoholy, ktoré môžu byť použité v transesterifikačnej reakcii patria: metanol, etanol, propanol, butanol a amyl-alkohol. Metanol a etanol sa používajú najčastejšie. Etanol je preferovaný alkohol v procese transesterifikácie v porovnaní s metanolom, pretože je odvodený z poľnohospodárskych produktov, je obnoviteľný a biologicky menej problematický v životnom prostredí, avšak metanol sa používa z dôvodu jeho nízkej ceny a jeho fyzikálnych a chemických výhod (je polárny a má najkratší reťazec). Transesterifikačná reakcia môže byť katalyzovaná zásadami, kyselinami alebo enzýmami (Demirbas, A.; 2003a).

### **Acido-katalytická transesterifikačná metóda**

Kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, a kyselina sulfónová sú zvyčajne preferované ako kyslé katalyzátory. Katalyzátor sa rozpustí v metanole za intenzívneho miešania v malom reaktore. Olej sa preniesie do biodieslového reaktora a zmes katalyzátora a alkoholu sa prečerpá potom do oleja. Kyselina sírová a sulfónová poskytujú veľmi vysoké výtťažky alkylových esterov, ale reakcie prebiehajú pomaly.

Molárny pomer alkoholu a rastlinného oleja je jedným z hlavných faktorov, ktoré ovplyvňujú transesterifikáciu. Nadbytok alkoholu podporuje tvorbu alkylesterov. Na druhej strane, nadmerné množstvo alkoholu spôsobuje obtiažne navrátenie glycerolu, a preto musí byť ideálny pomer alkoholu a oleja stanovený empiricky, s ohľadom na každý jednotlivý proces (Demirbas, A.; 2009).

### **Alkalicky-katalitická transesterifikačná metóda**

Pri alkalickom spôsobe sa rozpustí katalyzátor (KOH alebo NaOH) v metanole za intenzívneho miešania v malom reaktore. Olej sa prevedie do biodieslového reaktora a potom sa prečerpá zmes katalyzátora a alkoholu do oleja. Finálna zmes sa intenzívne mieša po dobu 2 hodín pri teplote 340 K za atmosférického tlaku. Úspešná transesterifikačná reakcia produkuje dve kvapalné fázy: kyseliny a surový glycerol (Demirbas, A.; 2009). Alkalicky katalyzovaná transesterifikácia prebieha rýchlejšie, než reakcia acido katalyzovaná. Alkalické kovové alkoxidy (ako  $\text{CH}_3\text{ONa}$  a  $\text{CH}_3\text{OK}$ ), ktoré sa tvoria na začiatku reakcie sú najaktívnejšie katalyzátory, pretože dosahujú veľmi vysoké výťažky (> 98%) v krátkej reakčnej dobe (30 minút) a to aj v prípade, že sú použité pri nízkej molárnej koncentrácii (0,5 mol%). Vyžadujú však neprítomnosť vody, takže sú nevhodné pre typické priemyselné procesy (Schuchardt, U., et al.; 1998).

### **Enzymaticky-katalyzovaná transesterifikácia**

V posledných prácach boli vyšetrované tri rôzne lipázy (*Chromobacterium viscosum*, *Candida rugosa* a prasačia slinivka) na transesterifikačnú reakciu oleja z jatrofy v systéme bez rozpúšťadla na výrobu bionafty. Zistilo sa, že iba lipáza z *C. viscosum* dosiahla znateľný výnos. Imobilizácia lipázy (*C. viscosum*) cez Celite-545 zvýšila výťažnosť bionafty na 71% zo 62% výťažku, ktorý sa získal s použitím enzýmového prípravku s procesným časom 8 hodín pri teplote 113 K. Imobilizovaná *C. viscosum* lipáza môže byť použitá pre metanolýzu oleja (Shah, S., et al.; 2004). Aj keď enzymaticky-katalyzované transesterifikačné procesy nie sú doposiaľ komerčne vyvinuté, zaznamenali sa nové výsledky v posledných článkoch a patentoch. Spoločné aspekty týchto štúdií spočívajú v optimalizácii reakčných podmienok (rozpúšťadlo, teplota, pH, typ mikroorganizmu, ktorý vytvára enzým, atď.) s cieľom stanoviť vhodné vlastnosti pre priemyselné aplikácie. Avšak reakčný výťažok, rovnako ako reakčné

doby sú stále nevýhodné v porovnaní s reakčnými systémami alkalickéj katalýzy (Schuchardt, U., et al.; 1998).

### **Výroba bionafty s procesom BIOX cosolvent**

BIOX je nový kanadský proces vyvinutý pôvodne profesorom Davidom Boocockom z University Toronto, ktorý priťahol značnú pozornosť. Dr. Boocock zmenil výrobný proces prostredníctvom výberu inertných rozpúšťadiel, ktoré vytvárajú jednofázový systém bohatý na olej. Táto reakcia je viac ako na 99% dokončená v priebehu niekoľkých sekúnd pri okolnej teplote, v porovnaní s predchádzajúcimi postupmi, ktoré vyžadovali niekoľko hodín. V patentovanom výrobnom procese BIOX sa prevedia najprv voľné mastné kyseliny (spôsobom kyselej esterifikácie) až do 10% obsahu voľných mastných kyselín a potom sa prevedú triglyceridy (spôsobom transesterifikácie) s pridaním pomocného rozpúšťadla v jednofázovom kontinuálnom procese, pri atmosférickom tlaku a okolitej teplote. Rozpúšťadlá sa potom recyklujú a priebežne sa znovu použijú v procese. Zvláštnosťou tohto procesu BIOX je, že sa používajú inertné obnoviteľné rozpúšťadlá v jednofázovej reakcii, pričom trvá len niekoľko sekúnd pri izbovej teplote a tlaku. Vývojári smerujú k výrobe bionafty, ktorá je cenovo konkurencieschopná s bežnou naftou. Proces BIOX spracováva nielen suroviny z obilnín, ale aj odpadové tuky z varenia a živočíšne tuky (Van Gerpen, J., et al.; 2004). Proces BIOX používa rozpúšťadlo tetrahydrofurán na rozpustenie metanolu. Pomocné rozpúšťadlá sú navrhnuté tak, aby prekonal pomalé reakčné doby spôsobené extrémne nízkou rozpustnosťou alkoholu v triglyceridovej fáze. Výsledkom je rýchla reakcia, 5-10 min a žiadne zvyšky katalyzátora jak v esterovej, tak v glycerolovej fáze (Demirbas, A.; 2009).

### **Superkritická alkoholová transesterifikácia**

Nový proces výroby bionafty bol vyvinutý nekatalytickou metódou za použitia superkritického metanolu. Predpokladá sa, že superkritický metanol vyrieši problémy spojené s dvojfázovou povahou bežných zmesí metanolu a oleja tým, že vytvorí jedinú fázu, ktorá je výsledkom nižšej hodnoty dielektrickej konštanty metanolu v superkritickom stave. Vďaka tomu je reakcia ukončená vo veľmi krátkej dobe (Han, H., et al.; 2005). V porovnaní s katalytickými procesmi pri atmosférickom tlaku, superkritický metanolový proces je nekatalytický, zahŕňa oveľa jednoduchšie čistenie

výrobných, má kratšiu reakčnú dobu, je šetrnejší k životnému prostrediu a vyžaduje nižšiu spotrebu energie. Avšak reakcie vyžadujú teploty 525-675 K a tlak 35 až 60 MPa (Demirbas, A.; 2003a), (Kusdiana D, Saka S.; 2001).

### **Katalytická superkritická metanolová transesterifikácia**

Katalytická superkritická metanolová transesterifikácia sa uskutočňuje v autokláve v prítomnosti 1-5% NaOH, CaO, MgO ako katalyzátora pri 520 K. V tejto metóde sa zvýši výťažok konverzie na 60-90% za prvú minútu (Demirbas, A.; 2008a). Transesterifikačná reakcia surového oleja z repky so superkritickým / podkritickým metanolom v prítomnosti pomerne malého množstva (1%) hydroxidu sodného bola úspešne vykonaná a nedošlo k tvoreniu mydiel (Wang, L., et al.; 2007).

### **Separácia Bionafty**

Bionafta je na konci transesterifikácie väčšinou oddelená gravitačným usadzovaním alebo odstred'ovaním. Surový biodiesel sa následne čistí a suší aby spĺňal prísne medzinárodné štandardné špecifikácie stanovené EN 14214 (Vicente, G., et al.; 2007). Prečistenie surovej bionafty sa zvyčajne dosahuje pomocou dvoch významných techník, suché a mokré pranie. Konvenčné mokré pranie je najviac používaná technika pre odstránenie nečistôt, ako je mydlo, katalyzátor, glycerol a zvyškový alkohol (Berrios, M. a R.L. Skelton.; 2008). Vákuová destilácia môže byť použitá na odstránenie metanolu a vody z bionafty, aby spĺňali normy (Saleh, J., et al.; 2010).

### **Mokré pranie**

Technika mokrého prania spočíva v pridaní určitého množstva vody do surovej bionafty a jemne sa mieša, aby sa zabránilo tvorbe emulzií. Tento proces sa opakuje, kým sa nezíska bezfarebná premývacia voda, čo naznačuje úplné odstránenie nečistôt. Mokré čistiace procesy zvyčajne vyžadujú veľké množstvo vody (Saleh, J., et al.; 2010) a (Nakpong, P., S. Wootthikanokkhan; 2010). Okrem toho, separácia bionafty od vodnej fázy je ťažká a produkuje veľké množstvo odpadovej vody. Pri každom litri bionafty sa vyprodukuje zhruba 10 litrov odpadovej vody (Saleh, J., et al.; 2010). Mokré pranie je väčšinou vykonané pomocou premývania deionizovanou vodou, premývania kyselinou (5% kyselinou fosforečnou) a vodou, a premývania organickým rozpúšťadlom a vodou (Atadashi, I.M., et al.; 2011).

## **Premývacia technológia s kyselinami a deionizovanou vodou**

Kyseliny, ako je kyselina fosforečná, kyselina sírová a kyselina chlorovodíková sa väčšinou používajú pri čistení surovej bionafty. Tento proces je následovaný ošetrovaním s destilovanou vodou pre úplné odstránenie nečistôt. Očistená bionafta sa musí riadne vysušiť na okamžité použitie pre dieselové motory a dlhodobé skladovanie. Cayla a Kusefoglu poznamenali, že po jednostupňovej transesterifikačnej reakcii sa surové metylestery čistili s horúcou vodou pri 70 ° C a 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pri teplote 50 °C. Autori sušili vrstvu metyl esteru vo vákuu a kontrolovali odstránenie glycerolu s činidlom dusičnanom ceričito-amónnym (Çayli, G., S. Küsefoğlu; 2008).

## **Premývacia technológia s organickými rozpúšťadlami**

Organické rozpúšťadlá, ako je napríklad petroléter boli použité na čistenie surovej bionafty. Pri tomto procese sa zvyčajne následne použije veľké množstvo demineralizovanej vody pre odstránenie zvyškového mydla a katalyzátora. Wang et al. destilovali mastné kyseliny vo vákuu (40 ± 5 mm Hg) pri teplote 180 ° C. Keď teplota dosiahla 240 ° C (40 ± 5 mm Hg), destilácia bola považovaná za dokončenú. Surová bionafta sa oddelí po kyslej transesterifikácii a potom sa čistí petroléterom a premyje sa horúcou vodou (50 °C), až kým nedosiahne neutrálne hodnoty pH. *n*-hexán bol tiež použitý pre extrakciu surovej bionafty v pomere 1: 1 pri izbovej teplote. Zmes bola premytá trikrát destilovanou vodou a finálny výťažok bol 93,0 %hmotn. (Wang, Y., et al.; 2007)

## **Suché pranie**

Suchá čistiaca technika je bežne používaná na čistenie surovej bionafty a zvyčajne prebieha za použitia silikátov (Magnesol alebo Trisyl), iónových meničov (AMBERLITE alebo PUROLITE), plastov na báze derivátu celulózy, aktívneho ílu, aktívneho uhlia, a aktívneho vlákna, atď. Tieto adsorbenty sa skladajú z kyslých a zásaditých adsorpčných (väzbových) centier a majú silnú afinitu k polárnym zlúčeninám, ako je napríklad metanol, glycerín, glyceridy, kovy a mydlo (Atadashi, I. M., et al.; 2011). Po tejto technike sa následne použije filter, čím sa stáva tento proces efektívnejším a hospodárnejším. Suché premývanie sa zvyčajne vykonáva pri teplote 65 °C a proces je väčšinou dokončený počas 20-30 min (Van Gerpen J. H.; 2008).

## **Magnesol**

Cooke et al. poznamenali, že pranie s vodou nahradili suchým praním (Magnesol práškom alebo iono-meničmi) na neutralizovanie nečistôt. Autori oznámili prijatie oboch suchých čistiacich techník v priemyselných závodoch. Ošetrovanie surovej bionafty s Magnesolom (syntetický kremičitan horečnatý) vyžaduje 1,5-3 hmot.% bionafty a musí byť riadne premiešaná. Zmes sa filtruje za použitia látkového filtra 5  $\mu\text{m}$  a na vykonanie konečného procesu filtrácie sa použije úzky filter o veľkosti 1  $\mu\text{m}$ . Konečný produkt je vycibrený cez filter s veľkosťou 0,45  $\mu\text{m}$  alebo 0,55  $\mu\text{m}$  pred tým, než sa použije ako palivo (Cooke, B. S., et al.; 2005).

## **Čistenie s iónovými meničmi**

Berrios a Skelton študovali vplyv iónových meničov na čistenie surovej bionafty. Autori uvádzajú, že surovú bionaftu nechali prúdiť cez iónomeničový stĺpec, nesený v sklenenej trubici a na reguláciu prúdu sa použilo dávkovacie čerpadlo. Autori analyzovali vzorky pre metanol a glycerol v 2 hodinovom intervale a ukázalo sa, že iónové meniče majú schopnosť znížiť glycerol na hodnotu 0,01 hmotnostných % a značne odstránili mydlo, ale nemohli úspešne odstrániť metanol (Berrios, M. a R.L. Skelton; 2008).

## **Organické membrány**

Membrány použité pre tlakovo poháňané separačné procesy, sú mikrofiltrácia, ultrafiltrácia a reverzná osmóza. Spočiatku väčšina z týchto membrán boli celulózoového charakteru. Tie sú teraz nahradzované polyamidom, polysulfónom, polykarbonátom a niekoľkými ďalšími progresívnymi polymérmi. Tieto syntetické polyméry majú lepšiu chemickú stabilitu a lepšiu odolnosť voči mikrobiálnej degradácii (Bowen, R.; 1993). Salah et al. poznamenali, že polyakrylonitril je porézna a asymetrická membrána, ktorá kombinuje vysokú selektivitu s vysokou mierou priepustnosti. Avšak v organických rozpúšťadlách polymérne membrány môžu nabrat' na objeme, čo vedie k okamžitým a / alebo dlhodobým zmenám vo veľkosti pórov (Salahi, A., et al.; 2010).



## **Keramické membrány**

Keramické membrány majú veľký potenciál a predstavujú osobitú triedu anorganických membrán. Veľká pozornosť bola zameraná na anorganické membrány pre svoje nadradenosti nad tými organickými v tepelnej, chemickej a mechanickej stabilite, vysokej pórovitosti, vysokej intenzite toku, dlhej životnosti, odolnosti voči mikrobiálnej degradácii, zvýšenej odolnosti voči znečisteniu, a užšom rozdelení veľkosti pórov. A tak, porézne anorganické membrány (napr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ) majú niekoľko praktických výhod oproti tým polymérnym, ako je vyššia mechanická pevnosť, tepelná a korózna odolnosť (Doleček, P. a J. Čákl; 1998).

## **Bionafta z rias**

Najaktuálnejšie výskumy pre extrakciu olejov sú zamerané na výrobu bionafty z rias. Olej z rias sa spracováva na bionaftu rovnako ľahko ako olej, ktorý pochádza zo suchozemských plodín (Sheehan J., et al.; 1998b). Koncentrovaná pasta biomasy sa extrahuje rozpúšťadlom, ktoré je nemiešateľné s vodou pre získanie oleja, ktorý sa potom môže previesť na bionaftu s použitím súčasne existujúcich metód (Chisti, Y.; 2007). Obsah lipidov a mastných kyselín rias sa mení v súlade s podmienkami kultivácie. Olej z rias obsahuje nasýtené a mononenasýtené mastné kyseliny. Mastné kyseliny boli stanovené v oleji z rias v týchto pomeroch: 36% kyseliny olejovej (18: 1), 15% palmitovej (16: 0), 11% kyseliny stearovej (18: 0), 8,4% iso- (17: 0), a 7,4% linolovej (18: 2). Riasy môžu rásť prakticky kdekoľvek s dostatkom slnečného svitu. Niektoré riasy môžu rásť v slanej vode. Najvýznamnejšou rozlišujúcou charakteristikou oleja z rias je vo výťažku a tým aj v jeho výnosu bionafty (Sheehan J., et al.; 1998b). Mikroriasy sú najrýchlejšie rastúce fotosyntezujúce organizmy. Celý vegetačný cyklus môžu dokončiť za niekoľko dní. Približne 46 ton oleja / ha / rok sa môže vyrobiť z rozsievok rias. Rôzne druhy rias produkujú rôzne množstvo oleja. Niektoré riasy vyprodukujú až 50% hmotnostných oleja. Mikroriasy majú oveľa rýchlejšie tempo rastu ako suchozemské rastliny. Výťažok jednotkovej plochy oleja z rias je odhadovaný medzi 5000 a 20 000 galónov na akér ročne, čo je 7-31 krát viac ako u druhej najlepšej plodiny, palmového oleja (Demirbas, A.; 2009). V posledných rokoch sa študovali vybrané druhy rias pre pestovanie bionaftovej suroviny. Kmene s vysokým obsahom



olejov (napríklad > 20%) a s uspokojivým potenciálom biomasy (napríklad > 20 suchej t / ha / rok) sú: *chaetoceros calcitrans*, *Skeletonema costatum*, *Phaeodactylum tricornerutum*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Calluna vulgaris*, *Dunaliella Salina*, *Dunaliella tertiolecta*, *Scenedesmus obliquus* a *Neochloris oleoabundans* (Guo, M., et al.; 2015).

### 3.7 Butanol

Butanol je štvor-uhlíkový alkohol s niekoľkými veľmi zaujímavými vlastnosťami, ktorými sa pozitívne odlišuje od etanolu v súvislosti ich použitia ako doplnku do pohonných hmôt, či ako pohonná hmota (Ezeji et al. 2004b; Ezeji T. C. a H. P. Blaschek; 2007). Butanol je veľmi zaujímavý, pretože sa mimoriadne podobá benzínu. Jeho energetické vlastnosti sú takmer identické benzínu, nemá dôjsť k poškodeniu motora, dokonca nevyžaduje úpravu motora a neprodukuje toľko emisií ako etanol. Vedci mali veľké ťažkosti s výrobou butanolu, ale po príchode geneticky modifikovaných rias sa táto problematika začala riešiť. Doteraz bolo vyvinutých niekoľko komerčných zariadení a sú na dosah vyrobiť butanol a populárnejšie biopalivá ako je etanol (<http://biofuel.org.uk/third-generation-biofuels.html>). Butanol bol použitý ako priemyselné rozpúšťadlo, riedidlo a ako súčasť brzdových kvapalín (Scragg, A. 2009). V súčasnosti sa využíva hlavne vo výrobe lakov a glazúr a ako rozpúšťadlo pri výrobe niektorých zlúčenín, vrátane vitamínov, antibiotík a hormónov (Lee S. Y., et al., 2008). Je menej prchavý, menej hygroskopický a menej korozívny ako etanol (Dürre, 2007, 2008). Môže sa prepravovať cez vybudované potrubia, v porovnaní s etanolom, ktorý sa musí prepravovať v cisternách, po železnici alebo nákladnými loďami. Taktiež je bezpečnejší vďaka vyššiemu bodu vzplanutia a bodu varu. Butanol umožňuje väčší dojazd a môže sa miešať s benzínom v akomkoľvek pomere (Scragg, A. 2009).

V súčasnej dobe sa väčšina butanolu vyrába z petrochemikálií, ale existuje aj iná metóda, pri ktorej sa aplikujú mikroorganizmy. Biologická produkcia etanolu bola prvýkrát pozorovaná v 1861, keď Pasteur izoloval baktériu, ktorá produkovala kyselinu maslovú. Priemyselná výroba acetónu a butanolu má dlhú históriu, ktorá sa začala v 1914 (Scragg, A. 2009). Pred 1950 AB (acetón, butanol) alebo acetón butanol etanol (ABE) fermentácia za použitia kukurice a melasy ako substrátu, dosiahla technologickú

úroveň, ktorá sa uplatnila len pri etanolovom kvasení. Jej význam a rozsah produkcie následne klesol v dôsledku rastúcich nákladov na substráty a dostupnosti omnoho lacnejšieho petrochemicky odvodeného butanolu (Ezeji T. C. a H. P. Blaschek; 2007) a (Schwarz et al. 2007 in Blaschek, H. P., T. C. Ezeji a J. Scheffran; 2010). Pri výrobe butanolu boli použité gram-pozitívne baktérie rodu *Clostridium* (konkrétne druhy *C. acetobutylicum* a *C. beijerinckii*) v procese známom ako Acetón-Butanol-Etanol (ABE) fermentácia (pretože primárne produkty boli acetón, butanol, etanol v pomere 3:6:1) (Sukmaran R. K., et al.; 2011).

Mikrobiálna produkcia butanolu sa stala napokon neziskovú na začiatku šesťdesiatych rokov po vyvinutí alternatívneho spôsobu výroby z petrochemikálií. Napriek tomu, vedecký záujem o ABE fermentáciu pretrval dodnes, a to zásluhou mimoriadnych skupín, ktoré sa zaoberajú biochémiou Clostridie, genetikou a fermentáciou za použitia týchto mikroorganizmov. Vďaka úsiliu týchto skupín sa vyvinuli nástroje pre genetickú manipuláciu solvatogénnej Clostridii, ktoré sú nevyhnutné pre výskum týchto baktérií (Sukmaran R. K., et al.; 2011).

Väčšina baktérií využíva glukózu ako prioritný zdroj uhlíka a pentózu využívajú len vtedy, keď sa glukóza spotrebuje, tým však vzniká komplexná zmes cukrov v lignocelulóзовých hydrolyzátach, ktorá je obtiažne fermentovateľná (Ezeji et al. 2007a). Solvatogénne Clostridie, produkujúce ABE, majú jednu výhodu, ktorou sa prevyšujú nad mnohými kultúrami tým, že sú schopné využiť hexóзовé aj pentóзовé cukry vo fermentačnom procese (Ezeji et al. 2007b).

Striktne anaeróbna baktéria *C. acetobutylicum* má dve metabolické fázy (acidogénna a solvatogénna) a prirodzene produkuje butanol s dvoma ďalšími rozpúšťadlami- acetónom a etanolom pri fermentačnom procese (ABE) (Huang et al., 2004; Jones and Woods, 1986; Lehmann and Lütke-Eversloh, 2011; Lee Sun-Mi, et al., 2008). V Počiatočnej acidogénnej fáze sa tvorí acetát, butyrát, vodík a oxid uhličitý a v neskoršej solvatogénnej fáze sa asimilujú kyseliny, ktoré sa využijú na produkciu Acetónu, Butanolu a Etanolu (Lee S. Y., et al., 2008). Acidogénna fáza zodpovedá za exponenciálny rast a prechod do solvatogénnej fázy označuje iniciáciu stacionárnej fázy a sporulácie (Grimmler et al., 2011; Papoutsakis, 2008; Paredes et al., 2005). Prechod z prvej do druhej fázy je výsledkom dramatickej zmeny v génovej expresii,

pravdepodobne spôsobená poklesom pH média v acidogenéze (Badr et al., 2001; Dürre, 1998). Pre efektívnu produkciu butanolu je nutné znížiť dobu trvania acidogénnej fázy vtedy, keď sú tvorené octové a maslové kyseliny, ktoré spravujú proces v solvatogénnej fáze, čo je spojené s niekoľkými javmi: náhle zvýšenie mikrobiálneho rastu; tvorba acetónu, butanolu, etanolu; a zužitkovanie kyselín vyprodukovaných v acidogénnej fáze (Huang et al., 2004; Lee Sun-Mi, et al., 2008). Vďaka práci skupiny Papoutsakis a iných sa zistilo mnoho poznatkov o molekulárnych pochodoch behom sporulácie a solvatogenézy (Grimmler et al., 2011; Papoutsakis, 2008; Paredes et al., 2005). Avšak naše porozumenie o signáloch, ktoré spôsobujú prechod z acidogenézy do solvatogenézy a presný sled signalizačných pochodov a ich vyvrcholenie, pokiaľ ide o zmenenej génovej expresii nie je ani zďaleka kompletne (Ezeji et al. 2007a ).

V porovnaní s konvenčnými metódami ABE fermentácie existujú možnosti imobilizovaných bunkových systémov, ktoré uľahčia komerčnú výrobu butanolu výhodnejším. Sú rôzne techniky, ktoré boli použité na imobilizáciu *Clostridium* spp. Vysoko účinnou, nízko nákladovou metódou je zachytenie buniek do šošovice vo forme polyvinylalkoholových (PVA) častíc LentiKats®. Oproti iným gélovým systémom táto imobilizačná technika ponúka viacero výhod: nízke náklady základnej hmoty, lacná a jednoduchá príprava gélu, nekomplikovaná separácia od reakčnej zmesi, a nízke difúzne limity. Okrem toho táto základná hmota má vynikajúcu stabilitu a je takmer nerozložiteľná (Rebroš et al., 2005). Táto technika sa použila na prísne anaeróbne mikroorganizmy *C. acetobutylicum* a skúmala sa jej aplikácia vo fermentačných procesoch s opakovaným dávkovaním, fed-batch a v kontinuálnej fermentácii (Dolejš I., et al.; 2014). Výsledky tohto štúdia ukázali, že imobilizácia mikroorganizmu *C. acetobutylicum* do PVA gélu vylepšili proces kvasenia vo všetkých otestovaných módoch fermentácie. Behom fermentácie s opakovaným dávkovaním bolo zaznamenané významné skrátenie fermentačnej doby z 27,8 h na priemerne 3,3 h v porovnaní s voľno-bunkovou fermentáciou pri zachovaní rovnakého výnosu. Imobilizácia tiež umožnila použitie kombinácie fed-batch s opakovaným dávkovaním, počas ktorého bola zaznamenaná najvyššia produktivita butanolu a rozpúšťadiel (1,21 a 1,91 g/l/h, v danom poradí) po 6,5 h s konečným výt'azkom butanolu 0,15 g/g (Dolejš I., et al.; 2014).

So súvislosťami genetických informácií ABE-produkujúcich baktérií *C.acetobutylicum* a *C.beijerinckii*, ktoré sú teraz dostupné (Nölling et al., 2001), sa očakávajú pokroky v oblasti chápania metabolizmu Clostridie a solvatogenézy a toto pochopenie nám pomôže v úsilí metabolickej techniky organizmu na produkciu lepších rozpúšťadiel, lepšej presnosti a odolnosti. Ďalším dôležitým aspektom štúdia je prenesenie schopnosti hydrolýzy celulózy na solvatogénnu Clostridiu, a to s cieľom priameho využitia lignocelulózovej biomasy pre tvorbu rozpúšťadla. Tieto výskumy a pokročilé stratégie fermentácie, *in situ* separačného produktu a obnovy, v budúcnosti rozhodne učinia ABE proces realizovateľnejším (Atsumi et al., 2008; Zhang et al., 2008).

### **3.8 Využitie biopalív ako pohonných látok**

V roku 2010 celosvetová produkcia biopalív dosiahla 105 miliárd litrov (28 miliárd galónov), zvýšenie o 17% oproti roku 2009. Biopalivá pokrývali 2,7% z celosvetovej spotreby pohonných hmôt, ich podiel sa z veľkej časti skladá z etanolu a bionafty (Biofuels make a comeback despite tough economy. Worldwatch Institute, 2011). Spotreba biopalív v doprave sa naďalej zvyšovala v Európskej únii. Ako je vidieť z tabuľky č. 1 (v prílohe Tab. č.1), sa stabilne pohybovala okolo 14 Mtoe (miliárd ton ropného ekvivalentu) v roku 2011, v porovnaní s 13,6 Mtoe spotreby v roku 2010 (Eurobserv'ER; 2011).

Bionafta je stále hlavným biopalivom v európskej doprave s podielom 78% celkovej spotreby, v porovnaní s 21% bioetanolu. Spotreba paliva bioplynu (0,5%) je stále čisto švédsky fenomén a spotreba rastlinného oleja sa vrátila do medzného stavu (0,5%), pretože Nemecko začalo zdaňovať tento produkt. (Eurobserv'ER; 2011).

#### **3.8.1 Využitie bioetanolu**

Bio-etanol je zďaleka najrozšírenejším biopalivom pre dopravu po celom svete. Bude aj naďalej rozvíjaný ako pohonná hmota vyrobená v tropickom pásme a naďalej sa s ňou bude obchodovať na medzinárodnej úrovni, najmä pre použitie ako prísady do benzínu (Balat, M., H. Balat 2009). Svetový trh bioetanolu sa intenzívne rozvíja.

Najväčší podiel na trhu s bioetanolom majú USA a Brazília, ktoré produkujú cez 90% svetovej produkcie (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013). V roku 2004 v týchto krajinách predstavovala spotreba 85% svetového dopytu po bioetanele. V ďalšom vývoji sa predpokladá, že 90% bioetanolu sa bude v USA vyrábať z kukuričného zrna (podľa odhadov v roku 2017 to bude z 310 mil. t kukurice). Podobný vývoj bude pravdepodobne prebiehať v ďalších krajinách, ako je Kanada, Čína a štáty EÚ (Fajman M.; 2008).

Najvýznamnejším svetovým producentom bioetanolu je USA. V roku 2007 bola očakávaná produkcia 19,9 mil. t oproti roku 2006, v ktorom činila 14,5 mil. t (Fajman M.; 2008). V roku 2010 výroba etanolu dosiahla 12,1 miliónov galónov (Service 2010). Dnes sa etanol používa ako prídavok do benzínu v mnohých štátoch v USA, kde za posledného desaťročia nahradil MTBE (Solomon 2010). Viac ako 95% etanolu vyrobeného pre použitie v U.S. / amerických autách sa vyrába v súčasnej dobe z kukuričného škrobu a bežne sa primiešava do benzínu, kde tvorí 10% podiel (E10). Všetky vyrobené autá v Spojených Štátoch po roku 1988 fungujú na pohon etanol-alkoholových zmesí E10 a vo väčšine prípadov E20. V súčasnosti cez 7 miliónov áut v Spojených Štátoch má motor, do ktorého sa môže použiť 85% etanolová zmes (E85) (Flexible Fuel Vehicles, 2009). Cena za 1 l bioetanolu sa pohybuje v USA okolo 0,53 \$centov (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013).

V Brazílii bola výroba etanolu v roku 2007 na úrovni 15,6 mil.t a v roku 2006 to bolo 14 mil.t (Fajman M.; 2008). V roku 2008 produkcia dosiahla okolo 6,6 miliónov galónov (Soccol et al., 2010). Bioetanolom sa tu nahradí až 40% automobilového benzínu a v celosvetovom meradle sa podieľa na spotrebe bioetanolu len so 4% (rok 2007) (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013). Ako substrát pre výrobu etanolu bola zvolená cukrová trstina kvôli jej dobrej adaptácii na brazílske pôdy a klimatické podmienky (Cerqueira Leite et al., 2009). V Brazílii sa používa buď čistý bioetanol alebo v zmesi s benzínom s 24% podielom (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013). V súčasnosti má Brazília viac než 80% svojich vozidiel, ktoré sú poháňané bioetanolom, dokonca malé lietadlové motory sú vo vývoji (Soccol et al., 2010). Brazílsky spôsob spracovania/agrotechniky cukrovej trstiny predstavuje dnes najúčinnjší systém (Goldemberg, 2007). Cena etanolu z cukrovej trstiny sa pohybuje

medzi 0,25-0,30 \$centov za 1 l (Cerqueira Leite et al., 2009) a zhruba 70% týchto nákladov odpovedá vstupnej cene suroviny (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013).

Bioetanolové odvetvia v mnohých členských štátoch EÚ reagovali na politické iniciatívy a začali rýchlo rásť (Tokgoz, 2008). Výroba bioetanolu v roku 2006 medziročne vzrástla z 2,6 mil. t na 3,2 mil. t roku 2007. Najväčší nárast bol zaznamenaný vo Francúzku (o 0,55 mil. t) a Nemecku (o 0,08 mil. t) (Fajman M.; 2008). V roku 2007 spotreba bio-etanolu dosiahla 2,44 miliárd litrov, čo predstavuje nárast o 58% a čistý dovoz bio-etanolu vzrástol o 0,16 miliárd galónov (Tokgoz, 2008). V európskych krajinách kukurici konkurujú plodiny ako cukrová trstina a pšenica. Produkcia cukru je regulovaná kvôli cukrovým kvótam, ktoré však neplatia na produkciu energie z cukrovej trstiny, z čoho profitujú ako poľnohospodári, tak rozvíjajúce sa odvetvia liehovarnického priemyslu v bývalých cukrovaroch (Fajman M.; 2008). Cena za 1 l bioetanolu sa pohybuje v EÚ okolo 0,29 \$centov (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013).

Produkcia bioetanolu v Ázii sa zvýšila z 5,07 mil. t na 5,9 mil. t v roku 2007. Na prírastku sa podieľali národné programy Indie a Thajska v uplatnení bioalkoholu v zmesných biopalivách, vrátane Číny (Fajman M.; 2008). V roku 2001 boli v Číne realizované dva hlavné biopalivové programy s cieľom podporiť obnoviteľné zdroje energie, zvýšiť energetickú bezpečnosť štátu a zlepšiť domáce prostredie (Gnansounou E, Bedniaguine D, Dauriat A, 2005b). Čínska vláda stanovila predajnú cenu bioetanolu okolo 0,44 \$centov za 1 l (B. Yang, Y. Lu, 2007).

Rusko sa zatiaľ prevažne orientuje na ropné produkty z vlastných zásob, avšak aj táto veľmoc uvažuje o programe biopalív. V súčasnosti vyvíja úsilie aby ovplyvnil svetový trh s palivami a biosurovinami pre ich výrobu a do budúcnosti má v záujme sa stať významným dodávateľom repkového semena pre európske biorafinérie pre výrobu bionafty. Rusko môže pre túto produkciu uvoľniť plochy, ktoré sa pohybujú na úrovni 20 mil. ha pôdy, ktoré nie sú využívané a obhospodarované (podľa odhadov ruského ministerstva poľnohospodárstva nevyužívaná pôda alebo neobhospodarované lesné porasty môžu poskytnúť až 1 mld. t biomasy ročne) (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013).

### 3.8.2 Využitie bionafty

Bionafta nedávno zažila významný nárast po celom svete. Najväčším celosvetovým výrobcom je Európska Únia, ktorá predstavuje 53% z celkovej produkcie bionafty v roku 2010 (Biofuels make a comeback despite tough economy. Worldwatch Institute, 2011). Rýchla expanzia výrobnnej kapacity je pozorovaná nielen v rozvinutých krajinách, ako je Nemecko, Taliansko, Francúzsko a Spojené štáty, ale aj v rozvojových krajinách, ako je Brazília, Argentína, Indonézia a Malajzia (Santos E. M., et al.; 2013).

Bežná terminológia u biopalív na báze rastlinného oleja je nasledujúca:

- B100 – zastúpenie metylesteru oleja je 100%
- B30 – zastúpenie metylesteru oleja je 30%
- B20 – zastúpenie metylesteru v motorovej nafte je 20%
- B5 – zastúpenie metylesteru v motorovej nafte je 5%
- MERO – metylestery mastných kyselín repkového oleja
- FAME – metylestery mastných kyselín
- EERO – etylestery repkového oleja

(Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013)

Výskum sa robil na základe súčasného rozdelenia plodín pre bionafu a bioetanol v Nemecku. Nemecko vyrába bionafu, ktorá je odvodená takmer výhradne z repkového semena (Van den Broek R., et al.; 2003). Bežne uznávané suroviny pre bionafu obsahujú oleje zo sóje, kanoly (repka jarná), kukurice, repky a palmy. Nové rastlinné oleje, ktoré sa berú do úvahy, sú z horčičných semien, arašidov, slnečnice, a bavlníkových semien. Využiteľné živočíšne tuky sú najčastejšie odvodené z hydínového, hovädzieho a bravčového mäsa (Usta N., et al.; 2005).

Rozličné druhy olejov boli použité v rôznych krajinách pre výrobu bionafty z dôvodu ich dostupnosti. Sójový olej je bežne používaný v Spojených štátoch a repkový olej sa používa v mnohých európskych krajinách, zatiaľ čo kokosový olej a palmový olej sú používané v Malajzii a Indonézii. V Indii a juhovýchodnej Ázii, ako významné zdroje paliva sa používajú: strom Jatrofy (*Jatropha curcas*), Karanja (*Pongamia pinnata*) a Mahu (*M. indica*) (Demirbas, A.; 2009).



Náklady na bionaftové palivá sa líšia v závislosti na základe potrebnej zásoby, geografickej oblasti, na variabilite rastlinnej výroby zo sezóny na sezónu, cene ropy a ďalších faktoroch. Druhá reakčná zložka pri výrobe bionafty je metanol. Metanol je ľahko dostupný druh tovaru v chemickom priemysle. Vyrába sa zo zemného plynu. Metanol sa oceňuje vo výške asi 250 € do € 280 za tonu, ale cena sa líši podľa ceny zemného plynu. Bionafta stojí viac ako dvojnásobok nafty (Demirbas, A.; 2009). V súčasnej dobe existuje sedem výrobcov bionafty v Spojených štátoch. Čistá bionafta (100%) sa predáva zhruba za \$ 1,50 do US \$ 2,00 za galón pred zdanením. Za dane z pohonných hmôt sa pričíta približne US \$ 0,50 za galón (A. Demirbas; 2008a).

Za vysokú cenu bionafty zodpovedá z veľkej časti vysoká cena vstupnej suroviny. Avšak bionafta sa môže vyrobiť z iných surovín, vrátane hovädzieho loja, bravčovej masti, žltého tuku (tuk z bravčového, ktorý sa nepoužije na slaninu, či sádlo, tuk z odsúdených a odmietnutých zvierat) (Demirbas, A.; 2009). Prehľad 12 štúdií ekonomickej realizovateľnosti ukazuje, že predpokladané náklady na bionaftu z repky alebo živočíšneho tuku majú hodnotu US \$ 0,30 až 0,69 / l, vrátane príspevkov z jedla a glycerínu a za predpokladu zníženia kapitálových investičných nákladov tým, že drviace a / alebo esterifikačné zariadenia sú pridané do existujúcich objektov zrna alebo loja. Hrubé odhady nákladov na obstaranie bionafty z rastlinných olejov a odpadného tuku sú, respektíve, US \$ 0,54 až 0,62 / l a US \$ 0,34 až 0,42 / l. Výrobné náklady na výrobu bionafty z rôznych surovín je znázornená v tabuľke č. 2 (v prílohe Tab. č.2). Nezdanená cena nafty činí US \$ 0,18 / l v Spojených štátoch a 0,20 \$-0,24 / l v niektorých európskych krajinách, takže bionafta v súčasnosti nie je ekonomicky uskutočniteľná a budú potrebné ďalšie výskumy a technologické pokroky (Demirbas, A.; 2003a; Bender, M.; 1999)

### **3.9 Vlastnosti bioetanolu a bionafty**

Na základe objemu, bioetanol má hustotu energie 67% oproti benzínu, zatiaľ čo bionafta 90% oproti obvyčajnej nafte. Ešte dôležitejšie je, že bioetanol a bionafta sa prejavujú vyšším obsahom kyslíka a väčšou schopnosťou rozpúšťania ako u ropných palivách, a preto sú viac korozívne pre motory, pre skladovanie, a pre distribučné



zariadenia (Kass, M. D., et al.; 2011). V zmesi s podielom nad 20%, biopalivové zmesi môžu poškodiť elastomér a kovové časti motorou, zásobníkov a dávkovačov, čo ohrozuje kompatibilitu infraštruktúry aktuálne existujúceho prívodného systému paliva (Guo, M., et al.; 2015)

### 3.9.1 Vlastnosti bioetanolu

Bioetanol sa môže priamo použiť ako palivo pre prepravu alebo sa môže miešať s benzínom. V zmesi s benzínom sa dá spaľovať v tradičných spaľovacích motoroch prakticky bez úprav. Bio-etanol je najčastejšie v zmesi s benzínom v koncentráciách od 10% bioetanolu a 90% benzínu, známy ako E10 s prezývkou "gasohol". V Brazílii sa bio-etanolové palivo používa samostatne (100%) alebo v zmesi s benzínom s názvom gasohol (24% bioetanolu a 76% benzínu) (Dias de Oliveira, M., et al.; 2005) . Bio-etanol môže byť použitý ako 5% zmes s benzínom podľa normy kvality EÚ EN 228. Táto zmes nevyžaduje žiadne úpravy motora. S modifikáciou motora, bio-etanol môže byť použitý na vyššej úrovni, napríklad E85 (85% bio-etanol) (A. Demirbas; 2008b).

Bio-etanol má vyššie oktánové číslo (108), širšie medze horľavosti, vyššie rýchlosti plameňa a vyššie teploty pri odparovaní. Tieto vlastnosti umožňujú vyšší kompresný pomer a kratšiu dobu horenia, ktoré vedú k výhodám teoretickej účinnosti nad benzínom v motore IC (M. Balat; 2007). Oktánové číslo je meradlom kvality benzínu pre prevenciu predčasného zapálenie, čo vedie ku klepaniu valca. Palivá s vyššími oktánovými číslami sú preferované v zážihových spaľovacích motoroch. Okysličovač paliva, ako je bio-etanol, poskytuje primeranú antidetonačnú hodnotu (Balat M., Balat H.; 2009). Bio-etanol je okysličené palivo, ktoré obsahuje 35% kyslíka, čo redukuje emisie uhlíkatých častíc a oxidov dusíka ( $\text{NO}_x$ ) zo spaľovania. Používanie palív v zmesi s bio-etanolom pre automobily môže významne znížiť spotrebu ropy a emisie výfukových skleníkových plynov (Wang M., et al.; 1999). Pridávanie bioetanolu do benzínu zvyšuje obsah kyslíka v palive, zlepšuje spaľovanie benzínu a znižuje emisie výfukových plynov ako napríklad oxid uhoľnatý a nespálené uhlíkovodíky, ktoré zvyčajne pripisujú nedokonalému spaľovaniu (Malça J.; 2006).

Bioetanol sa prejavuje charakteristickými vlastnosťami, ktoré sú: hustota 0,79 kg/l; kinematická viskozita 3,35 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; cetánové číslo 8-9; oktánové číslo 99; bod vzplanutia 420 °C; energetická hustota 26,4 MJ/kg (Scragg, A. 2009) a (Šmerda T., J. Čupera, M. Fajman; 2013).

K nevýhodám bio-etanolu patrí jeho nižšia hustota energie oproti benzínu, jeho leptavosť, nízka svietivosť plameňa, nižší tlak pár (čo spôsobuje ťažkosti pri studených štartoch), miešateľnosť s vodou, toxicita ekosystémov (MacLean H. L., Lave L. B.;2003), zvýšenie výfukových emisií acetaldehydu a zvýšenie tlaku pár (a emisie z odparovania) pri zmiešaní s benzínom (Balat M., Balat H.; 2009).

### **3.9.2 Vlastnosti bionafty**

Bionafta sa môže použiť samostatne alebo v zmesi v akomkoľvek pomere s ropnou naftou. Nízke zmesi bionafty môžu byť použité v akomkoľvek bežnom spaľovacom dieslovom motore bez úprav. Vyššie zmesi (viac ako 20%) môžu vyžadovať drobné úpravy. Najbežnejšia zmes je zmes 20% bionafty s 80% obvyčajnej nafty (B20), v Európe sa však súčasná úprava predpokladá maximálne na 5,75% bionafty (A. Demirbas; 2007).

Výhodou bionafty je ľahká dostupnosť, obnoviteľnosť, vyššia účinnosť spaľovania, nižší obsah síry a aromatických látok (Ma a Hanna, 1999; Knothe et al, 2006), vyššie cetánové číslo a lepšia biologická odbúrateľnosť (Mudge a Pereira, 1999; Speidel et al, 2000; Zhang et al, 2003) . K hlavným výhodám patrí tuzemský pôvod, čo znižuje závislosť na dovážanú ropu, biologická rozložiteľnosť, vysoký bod vzplanutia a prirodzená mazivosť v čistej forme (Knothe et al, 2005).

Všeobecne platí, že fyzikálne a chemické vlastnosti a výkon etylesterov sú porovnateľné s tými, z metylesterov. Metyl a etyl estery majú takmer rovnaký tepelný obsah. Viskozity etylesterov sú o niečo vyššie a body zákalu a tuhnutia sú o niečo nižšie, ako u metylesterov. Motorové testy preukázali, že metylestery dosahovali mierne vyšší výkon a krútiaci moment ako etylestery. Niektoré žiaduce atribúty etylesterov nad metylestermi sú: výrazne nižšia kalivosť dymu, nižšie teploty výfukových plynov a

nižší bod tuhnutia. Etylestery majú tendenciu vytvárať viac karbónu na vstrekovali ako u metylesterov (Demirbas, A.; 2003b).

Hoci sa špecifické vlastnosti bionafty líšia lipidmi, ktoré sú obsiahnuté v surovinách, bionafta má špecifickú hustotu 0.873-0.884 kg/l, kinematickej viskozity 3,8 až 4,8 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, cetánové číslo 50 až 62, bod zákalu -4-14 °C a bod vzplanutia 110 až 190 °C. Jeho energetická hustota (vysoká výhrevnosť) je 38 až 45 MJ kg<sup>-1</sup>, približne 90% u obyčajnej nafty (HoekmanS. K., et al.; 2012).

Hlavnými nevýhodami bionafty sú: vyššia viskozita, nižší obsah energie, vyšší bod zákalu a bod tuhnutia, vyššie emisie oxidov dusíka (NO<sub>x</sub>), nižšia rýchlosť a výkon motora, koksovanie vstrekočov, kompatibilita motora, vysoká cena a vyššie opotrebenie motora (A. Demirbas; 2007).

### **3.10 Štatistické zhodnotenie produkcie biomasy**

#### **3.10.1 Bionafta**

Sójové bôby sú bežne používané v Spojených štátoch pre potravinárske výrobky, čo viedlo k využívaniu sójového bôbu, ako primárneho zdroju pre výrobu biodieselu v tejto krajine. V Malajzii a Indonézii je palmový olej používaný ako významný zdroj bionafty. V Európe je repkový olej najčastejšou základnou surovinou pre výrobu bionafty. V Indii a juhovýchodnej Ázii je významným zdrojom paliva *Jatropha* strom (A. Demirbas; 2007).

Tabuľka 3. Ceny za galón štyroch surovín pre výrobu bionafty

Surovina	Cena (\$/galón)
Živočišny tuk	1,35
Repkový olej	1,46
Slničnicový olej	2,35
Sójový olej	1,26

(Demirbas, A.; 2009)

### 3.10.2 Bioetanol

Cukrová trstina je prevládajúcou surovinou pre výrobu bioetanolu v Brazílii, narozdiel od Spojených Štátov, kde sa používa hlavne kukuričné zrno. Európske krajiny používajú predovšetkým pšenicu a cukrovú repu určenú na výrobu bioetanolu. V Číne sú hlavné bioetanolové suroviny kukurica, pšenica a maniok, zatiaľ čo v Kanade sú kukurica a pšenica (Guo, M., et al.; 2015).

Tabuľka 4. Produkcia bioetanolu a využitie pôd v hlavných produkujúcich krajinách

Krajina	Surovina pre etanol	Výtťažok etanolu (l/hektár)	Zberová plocha surovín (Mha)	Celková zberová plocha (Mha)	Orná pôda	
					Rozloha (Mha)	Podiel etanolu (%)
Brazília	Cukrová trstina (100%)	6641	2,99	2,99	59	5,1
USA	Kukurica (98%)	3770	6,35	6,64	174	3,8
	Čirok (2%)	1365	0,28			
Čína	Kukurica (70%)	2011	0,65	0,97	143	0,7
	Pšenica (30%)	1730	0,32			
EÚ-27	Pšenica (48%)	1702	0,53	0,65	114	0,6
	Cukrová repa (29%)	5145	0,12			
Kanada	Kukurica (70%)	3460	0,12	0,28	46	0,6
	Pšenica (30%)	1075	0,16			

(Balat M., H. Balat; 2009).

Tabuľka 5. Porovnanie výrobnnej ceny a výnosu bioetanolu z rozdielnych energetických plodín

Druh	Ročný výnos (tona/hektár)	Prepočítavací koeficient na cukor alebo škrob (%)	Prepočítavací koeficient na etanol (l/t)	Ročný výnos etanolu (kg/ha)	Cena (US\$/ m <sup>3</sup> )
Cukrová trstina	70	12,5	70	4900	~160
Maniok	40	25	150	6000	700
Čirok zrnový	35	14	80	2800	200–300
Kukurica	5	69	410	2050	250–420
Pšenica	4	66	390	1560	380–480

(Balat M., H. Balat; 2009).

Odhaduje sa, že 442 miliónov litrov bioetanolu sa môže vyrobiť z lignocelulózovej biomasy a že celkové zvyšky a odpady plodín môžu vyprodukovať 491 miliónov litrov bioetanolu ročne, asi 16 krát viac než súčasná svetová produkcia bioetanolu (KimS., B. E. Dale; 2004). Lignocelulózové materiály sú obnoviteľné, nízko nákladové a sú hojne k dispozícii. To zahŕňa zvyšky plodín, trávy, piliny, drevné štiepky, atď (CadocheL., G. D. Lopez; 1989). Ryžová slama, pšeničná slama, kukuričná slama a bagasa (vylisovaná cukrová trstina) sú hlavné poľnohospodárske odpady, pokiaľ ide o množstvo biomasy, ktorá je k dispozícii (KimS., B. E. Dale; 2004).

Tabuľka 6. Súhrn energetického potenciálu biomasy z ornej pôdy, trvalých trávnych porastov, zvyškovej odpadnej biomasy v ČR

	Výmera (tis. ha)	Rozsah energetického potenciálu (PJ/rok)	Stredná hodnota	
			(PJ/rok)	(%)
Orná pôda pre nepotravinárske využitie	680	53,1 - 76,2	64,6	40
Trvalé trávne porasty	440	22,8 - 29,8	26,3	16
Zvyšková a odpadná biomasa		57,5 - 80,8	69,1	44
Celkom	1120	133,4 - 186,8	160	100

(VÍCELETÝ PROGRAM PODPORY DALŠÍHO UPLATNĚNÍ UDRŽITELNÝCH BIOPALIV V DOPRAVĚ NA OBDOBÍ 2015 – 2020)

Tabuľka 7. Využitie repky olejnej pre výrobu bionafty v ČR v rokoch 2011-2012

	Jednotka	2011	2012
Výroba FAME:		210 092	172 729
Z toho MERO	t	197 492	159 979
Spotreba repky olejky na výrobu MERO	t	503 605	407 946
Zberová plocha repky olejky	ha	373 386	401 319
Výnos repky olejky	t/ha	2,80	2,76
Produkcia repky olejky	t	1 046 071	1 109 137
Plocha repky olejky, pri danom výnose, určená pre výrobu MERO	ha	179 859	147 807
Podiel plôch repky olejky spracovanej na MERO z celkových plôch	%	48,2	36,8

*(VÍCELETÝ PROGRAM PODPORY DALŠÍHO UPLATNĚNÍ UDRŽITELNÝCH BIOPALIV V DOPRAVĚ NA OBDOBÍ 2015 – 2020)*

Tabuľka 8. Využitie cukrovej repky, pšenice ozimnej a kukurice pre výrobu bioetanolu V ČR v rokoch 2011-2012

	Jednotka	2011	2012
Výroba bioetanolu: z toho		54 412	102 195
– cukrovej repy	t	54 412	69 920
– zo zrna kukurice		-	32 275
– z pšenice		-	-
Spotreba vstupných surovín:			
– cukrovej repy	t	652 400	838 341
– zo zrna kukurice		-	88 433
– z pšenice		-	-
Zberové pochy:			
– cukrovej repy	ha	58 300	61 161
– zo zrna kukurice		109 700	119 333
– z pšenice		863 100	815 381
Výnos:			
– cukrovej repy	t/ha	66,84	63,26
– zo zrna kukurice		8,12	7,78
– z pšenice		5,79	4,32
Produkcia:			
– cukrovej repy	t	3 899 000	3 868 829
– zo zrna kukurice		890 500	928 147

– z pšenice		4 993 400	3 518 896
Plocha:			
– cukrovej repy	ha	9 761	13 252
– zo zrna kukurice		-	11 367
– z pšenice		-	-
pri danom výnose využitá pre výrobu bioetanolu			
Podiel plôch:			
– cukrovej repy	%	16,7	21,6
– zo zrna kukurice		-	9,52
– z pšenice		-	-
spracovaných pre výrobu bioetanolu z celkových plôch týchto plodín			

(VÍCELETÝ PROGRAM PODPORY DALŠÍHO UPLATNĚNÍ UDRŽITELNÝCH BIOPALIV V DOPRAVĚ NA OBDOBÍ 2015 – 2020)

Tabuľka 9. Ceny surovín pre výrobu bioetanolu a bionafty v ČR

Surovina	Náklady v Kč/ha	Náklady v Kč/t
Pšenica ozimná	19 127	3 097
Repka ozimná	22 873	7 395
Cukrová repa	51 180	884
Kukurica na siláž	22 413	647
Lúky	4 906	328

(Akční plán pro biomasu v ČR na období 2012-2020: schválený vládou ČR dne 12.9.2012 pod č. j. 920/12.; 2012)

### 3.11 Klady a zápory biopalív

Najvyššiu účinnosť k pohonu vozidla by mal mať z dnešného pohľadu palivový článok na vodík. K zníženiu emisií CO<sub>2</sub> môže prispieť len vtedy, ak sa bude vyrábať regeneratívne. Sú tu však tri kritické technologické bariéry: pre mobilné používanie chýba uspokojivo vyriešený vysokotlaký skladovací akumulátor, priateľný pre zákazníka, chýbajúca infraštruktúra a chýba aj ekonomicky únosná technológia pre regeneračnú výrobu vodíka. V budúcnosti by mali motorové palivá splňať tri podstatné požiadavky, a tie sú: zaručené zaistenie dodávok, celková ekonomická únosnosť,

zohľadnenie požiadavkov na ochranu prostredia a klímy. Tieto požiadavky dnes nemôže splniť žiadny jednotlivý nosič energie, ani vodík. Náhradou ropy tekutými palivami na základe zemného plynu alebo typy na báze uhlia by mohli zvýšiť zaistenie dodávok. V súčasnosti sú biopalivá výbornou alternatívou, pretože sú prakticky z domácich zdrojov. Za stanovených podmienok môžu byť využité vo vozidlách a v distribučnom systéme, a tiež nevyžadujú nákladné investície do infraštruktúry (Pastorek, Z., et al.; 2004).

Biopalivá sú dôležité, lebo nahrádzajú ropné palivá. Nárast používania biopalív pre dopravu vrátane ďalších možných alternatívnych palív je jedným z možností, ktorými môže spoločnosť obmedzovať svoju závislosť na dovážanej energii a ovplyvňovať palivový trh pre dopravu, a tak zabezpečiť dodávku energie v strednodobom a dlhodobom období (Pastorek, Z., et al.; 2004). Používanie biopalív na účely výroby energie je obzvláštnym záujmom v dnešnej dobe, pretože umožňujú zmiernenie emisií skleníkových plynov, poskytujú prostriedky energetickej nezávislosti, a môžu dokonca ponúknuť nové možnosti v zamestnanosti (Balat, M., H. Balat 2009).

Teoretické odhady rôznych odborníkov uvádzajú ročnú celosvetovú produkciu biomasy na hodnote 100 miliárd ton, s energetickým potenciálom, ktorý sa pohybuje okolo 1400 EJ. To je takmer päťnásobok celosvetovej ročnej spotreby fosílnych palív (300 EJ). Využitie biomasy k energetickým účelom je limitované niekoľkými skutočnosťami (Pastorek, Z., et al.; 2004).

- Produkcia biomasy pre energetické účely konkuruje iným spôsobom využitia biomasy (napríklad na potravinárske a krmivárske účely, na priemyselné účely, uplatnenie mimoprodukčnej funkcie biomasy).
- Zvyšovanie produkcie biomasy vyžaduje rozširovať pestovateľské plochy či zvyšovať intenzitu výroby biomasy, čím sa zvyšujú potrebné investície na výrobu biomasy.
- Získavanie energie z biomasy ekonomicky konkuruje využitiu klasických energetických zdrojov. Táto skutočnosť môže byť postupne regulovaná tlakom ekologickej legislatívy.
- Maximálne využitie zdrojov biomasy pre energetické účely z globálneho hľadiska je problematické vzhľadom k rozmiestneniu zdrojov biomasy



a spotrebičov energie, vzhľadom k ťažkostiam s akumuláciou, transportom a distribúciou.

Využitie biomasy k energetickým účelom na druhej strane má aj nesporné výhody:

- zdroj má obnoviteľný charakter,
  - sú menšie negatívne dopady na životné prostredie,
  - jedná sa o tuzemský zdroj energie, čím sa znižuje spotreba dovážaných energetických zdrojov,
  - zdroje biomasy nie sú lokálne obmedzené,
  - účelne sa využívajú horľavé, niekedy aj toxické odpady,
  - riadená produkcia biomasy prispieva k vytváraniu krajiny.
- (Pastorek, Z., et al.; 2004).

Biopalivá z konvenčných surovín ponúkajú príležitosť na zníženie emisií škodlivých plynov. Nie sú však úplne "uhlíkovo neutrálne". Uhlíkové úspory sa vyvíjajú spoločne s potenciálnymi nákladmi v dôsledku ich škodlivých účinkov na životné prostredie poľnohospodárskej pôdy. Tieto účinky sú závislé na druhu pestovanej plodiny a jeho následnom riadení. To sa nelíši výrazne od vplyvu niektorých potravinárskych plodín. Okrem emisií CO<sub>2</sub>, existujú aj iné vplyvy spojené s výrobou biomasy. Medzi ne patrí používanie pesticídov a hnojív, energia potrebná na prepravu biomasy a emisie vypúšťané pri využití biopalív. Tiež vznikajú odpadové produkty pri pestovaní biomasy a jeho využitia. Je tiež potrebné vziať do úvahy vplyv zdrojov týchto plodín či rastlín. Je zrejmé, že nahradenie pôvodných biotopov "monokultúrou" na výrobu paliva bude mať dôsledky pre biodiverzitu (Hammond, G.P., et al.; 2008). Napríklad rozširovanie plantáží palmy olejnej predstavuje v súčasnej dobe jedno z rizík pre tropické pralesy, miestne komunity a nepriamo aj pre klímu. Záujem o nové plochy pre pestovanie energetických plodín vedie v posledných rokoch k masívnemu vypalovaniu pralesov a rašelinísk napr. v Indonézii. Ak vezmeme do úvahy, že za štvrtinu súčasných emisií CO<sub>2</sub> je zodpovedné odlesňovanie, môže byť uhlíkový účet za takto získané biopalivá pekne tučný. Pri tom tiež dochádza k vyhánaniu domorodých obyvateľov a k ničeniu biotopov ohrozených druhov rastlín a živočíchov (P. Gandalovič; 2009).

Štúdie environmentálneho posudzovania životného cyklu (LCA) biopalív ukazujú rozdielne výsledky. To môže byť dôsledkom napríklad rôznych vstupov spojené s alternatívnou výrobou a metódami pestovania používaných v rôznych krajinách. Cueterick a (Nanaki, E. A. a Ch. J. Koroneos; 2012). Spirinkx zistili, že bionafta mala vyšší vplyv na životné prostredie, než tomu bolo u nafty na minerálnej báze. Aj keď bionafta mala len menší vplyv v kategóriách určených ako "fosílna palivá" a "skleníkový efekt". Vykazovalo to vyššie vplyvy všetkých ostatných uvažovaných dopadov; anorganických surovín, vody, kyslosti, eutrofizácie, fotochemickej tvorbe oxidantov, rádioaktívneho a ne-rádioaktívneho odpadu. Príčinou bolo predovšetkým používanie umelých hnojív (Nanaki, E. A. a Ch. J. Koroneos; 2012). Avšak podobné štúdie uviedli, že u bionafty bolo oveľa viac výhod ako nevýhod. Hlavným dôvodom sú priaznivé podmienky pestovania repkového semena v Nemecku v porovnaní s Belgickom; vyžadujú menej hnojiva, ktoré majú byť použité (Puppán, D.; 2002). To nám naznačuje, že vplyv na životné prostredie týchto výrobkov je vysoko závislý na tom, kde sú pestované a aké metódy boli použité na ich výrobu. Ostatní z LCA, napríklad Sheehan et al. opäť ukazujú, že hlavný prínos biopalív spočíva v znížení spotreby energie a emisií skleníkových plynov. Ale boli vyjadrené obavy o oxidoch dusíka ( $\text{NO}_x$ ) a celkových emisiách uhlíkovodíkov (Sheehan, J., et al.; 1998a).

Podľa Elsayed et al. výroba bionafty z repkového oleja by mohla ponúknuť 65% úsporu energie a odpovedajúce zníženie emisií  $\text{CO}_2$  o 71%. To by malo tiež za následok 12% zvýšenia metánu a emisií oxidov dusného o 640%. Aj keď tieto nárasty  $\text{NO}_x$  sú významné, sú to stále len stopové množstvá. Vyššie zníženie by sa mohlo dosiahnuť využitím odpadových rastlinných olejov na výrobu bionafty. Odhaduje sa, že bioetanol z cukrovej repy ponúkne 58% úsporu energie a rovnakú úsporu emisií  $\text{CO}_2$ . Dôsledkom by bolo tiež zníženie metánu o 59% a zvýšenie emisií oxidu dusného o 642%. Pri bioetanele z pšenice sa odhaduje 70% úspora energie, úspora  $\text{CO}_2$  vo výške 61%, nárast metánu o 27%, a nárast  $\text{NO}_x$  o 428% (Elsayed, M. A., et al.; 2003).

Iné menšie obmedzenia boli identifikované v rôznych štúdiách o vstupnej surovine, zahŕňa to informáciu o primárnych energetických vstupoch a výstupoch skleníkových plynov pri výrobe, oprave a údržbe poľnohospodárskych strojov používaných pri výrobe. Avšak, úspory  $\text{CO}_2$  sa zdajú byť medzi 50% a 70%, v

závislosti na pôvodnom materiále, na spôsobe pestovania, a výkonu palív vo vozidle (Hammond, G.P., et al.; 2008).

Výroba bioetanolu všeobecne využíva deriváty z potravinárskych plodín, ako je kukuričné zrno a cukrová trstina, avšak obmedzené dodávky týchto plodín môžu viesť ku konkurencii medzi ich využitím pre výrobu bioetanolu a využitím pre potravinárske účely (Endo, A. T., et al.; 2008). Výroba bioetanolu na báze kukurice je obmedzená vo väčšine krajín, a to najmä v porovnaní so Spojenými štátmi. Iba Kanada uviedla podrobné plány pre budúci významný vývoj bioetanolu na báze kukurice, hoci v minulosti aj Čína používala obilie ako surovinu a Argentína sa pozerá na možnosť využitia kukurice pre bio-palivá v budúcnosti (Kline, K. L., et al.; 2008).

V súčasnej dobe je veľké množstvo štúdií týkajúcich sa využitia lignocelulózovej biomasy ako suroviny na výrobu etanolu po celom svete. V krajinách, kde je pestovanie energetických plodín náročné, tam sú lignocelulózové materiály atraktívnou alternatívou pre výrobu biopalív (Cardona, C. A. a Ó. J. Sánchez; 2007). Aj keď teoretické výťažky etanolu z cukru a škrobu sú vyššie ako z lignocelulózy, tieto konvenčné zdroje nie sú dostatočné pre celosvetovú produkciu bioetanolu. V tomto aspekte sú poľnohospodárske odpady obnoviteľné, menej nákladné a hojne dostupné v prírode. Poľnohospodárske odpady nevyžadujú samostatnú pôdu, vodu, energetické nároky a nemajú potravinovú hodnotu (Sarkar, N., et al.; 2012).

Rastlinný olej je obnoviteľným zdrojom, avšak na druhej strane rozsiahle používanie rastlinných olejov môže spôsobiť významné problémy, ako odlesňovanie, hladovanie v rozvojových krajinách. Palivá rastlinných olejov neboli priateľné, pretože boli drahšie ako ropné palivá (Demirbas, A.; 2007), (P. Gandalovič; 2009). Na výrobu bionafty sa dajú využiť aj iné perspektívnejšie suroviny, ako napríklad riasy, odpadový kuchynský olej, živočíšne tuky vrátane loja, bravčová masť, žltý tuk (tuk z bravčového, ktorý sa nepoužije na slaninu, či sádlo, tuk z odsúdených a odmietnutých zvierat), nejedlé oleje, ako je Jatropha, nimbový olej, ricínový olej, tállový olej atď. (Demirbas, A.; 2008a).

Riasy môžu rásť prakticky na každom mieste, kde je dostatok slnečného svitu. Niektoré riasy môže rásť v slanej vode. Najvýznamnejšie rozdiely oleja z rias sú vo výťažku a tým aj v jeho výnose bionafty. Podľa niektorých odhadov, výťažok (na aker)

oleja z rias je viac ako 200 krát výnosnejší ako z najvýkonnejších olejnin (Sheehan J., et al.; 1998b).

Pri použití etanolu pri vysokých zmesoch sú potrebné úpravy motora, aby sa prispôbilo k užívaniu väčšieho objemu paliva, a tak, aby sa spotreba paliva znížila na prijateľnú úroveň. V prípade, ak zmeny nie sú vykonané, nastane malý nárast krútiaceho momentu, čo vedie k významnému zvýšeniu spotreby paliva. Davis a Hielo uvádzajú, že, aby bežal automobil s benzínovým motorom na etanol, celý palivový systém by sa musel upraviť tak, aby sa prispôbil bioetanolu, pri ktorom sa zistilo, že je viac korozívny a má vyššiu prietokovú rýchlosť (Davis G. a E. Heil; 2000). Použitie bionafty vyžaduje oveľa menej modifikácií motora, než je tomu u bioetanolu. Zmeny vykonané pre prevádzku motora nie sú obvykle pre zvýšenie výkonu vozidla, ale aby sa zabezpečil hladký a spoľahlivý chod po celú dobu jeho predpokladanej životnosti (Hammond, G.P., et al.; 2008).

## 4 ZÁVER

Biomasa sa javí ako dobrý obnoviteľný zdroj pre výrobu biopalív. Vo svetovom meradle biopalivá môžu prispieť k nahradeniu určitej časti energie z fosílnych palív. K ich výrobe sa dajú využiť rôzne suroviny a technologické procesy pri ich spracovávaní. Náklady na výrobu biopalív sa líšia predovšetkým na základe ceny vstupnej suroviny a použitých technologických procesoch. Za najdôležitejšie a najrozšírenejšie biopalivá sa dnes považujú bioetanol a bionafta. Výroba týchto palív a ich použitie sebou nesie určité klady i zápory. Pri výrobe bionafty môže dôjsť k problémom týkajúcich sa negatívneho vplyvu na biodiverzitu a využitia surovín v rozpore s potravinárskou a krmivárskou výrobou. Preto je dôležité zachovanie rovnováhy pri pestovaní rôznych druhov energetických plodín a plodín pre potravinársku výrobu. Bionafta v poslednej dobe zažila veľký nárast po celom svete. Prudká expanzia výrobných kapacít bola pozorovaná nielen v rozvinutých krajinách, ako je Nemecko, Taliansko, Francúzsko a Spojené štáty, ale aj v rozvojových krajinách, ako je Brazília, Argentína, Indonézia a Malajzia. Najväčším celosvetovým výrobcom je Európska Únia, ktorá predstavuje 53% z celkovej produkcie bionafty v roku 2010. V Európe je repkový olej najčastejšou základnou surovinou pre výrobu bionafty. V Malajzii a Indonézii je palmový olej používaný ako významný zdroj bionafty, v Indii a juhovýchodnej Ázii je významným zdrojom paliva strom *Jatropha curcas*, a v Spojených štátoch je primárnym zdrojom sójový bôb. Výroba bionafty z rastlinných olejov nie je moc perspektívna, kvôli vysokým cenám vstupných surovín, avšak na výrobu sa dajú použiť aj iné perspektívnejšie suroviny, ktoré nemajú potravinársky význam ako: odpadový kuchynský olej, živočíšne tuky vrátane loja, bravčová masť, žltý tuk (tuk z bravčového, ktorý sa nepoužije na slaninu, či sádlo, tuk z odsúdených a odmietnutých zvierat), nejedlé oleje, ako je *Jatropha*, nimbový olej, ricínový olej, tállový olej atď., a riasy, ktoré disponujú s vysokým výťažkom oleja. Pri výrobe bioetanolu môže takisto dôjsť k rozporu medzi využitím surovín pre výrobu paliva a využitím pre potravinárske účely. Najvýznamnejšími producentmi bioetanolu sú USA a Brazília, ktoré produkujú cez 90% svetovej produkcie. Cukrová trstina je prevládajúcou surovinou pre výrobu bioetanolu v Brazílii, na rozdiel od Spojených štátov, kde sa používa hlavne kukuričné zrno. Európske krajiny používajú predovšetkým pšenicu a cukrovú repu. V Číne sú hlavnými surovinami kukurica,

pšenica a maniok, zatiaľ čo v Kanade sú kukurica a pšenica. Na výrobu sa dajú použiť perspektívnejšie suroviny lignocelulóзовého typu, ktoré zahŕňajú slamu, seno, rýchlorastúce derviny, lesné a poľnohospodárske odpady a zvyšky, drevené štiepky, atď. Bio-etanol je zďaleka najrozšírenejším biopalivom pre dopravu po celom svete. Bude aj naďalej rozvíjaný ako pohonná hmota vyrobená v tropickom pásme a naďalej sa sňou bude obchodovať na medzinárodnej úrovni, najmä pre použitie ako prísady do benzínu.

Porovnaním kladov a záporov biopalív môžeme zistiť ich potenciál využitia do budúcnosti a sčasti prispieť k riešeniu súčasnej problematiky v obmedzení spotreby fosílnych palív.

Podľa môjho názoru, ak sa energetické plodiny budú pestovať v takej miere, s ktorou nebudú konkurovať potravinárskej výrobe, zaťažovať životné prostredie a ničiť biodiverzitu, pričom sa využijú všetky dostupné perspektívnejšie či "menej dôležité" suroviny, tak sa biopalivá môžu stať veľmi prínosné do našej budúcnosti. Kde spolu s elektromotorovou technológiou raz možno nahradia ropné palivá.

## 5 ZHRNUTIE

Táto bakalárska práca pojednáva o využitíu biopalív ako pohonných hmôt v doprave. Prvá časť práce je venovaná základnému rozdeleniu biopalív a rozdeleniu biomasy pre ich výrobu. Hlavná časť práce je zameraná na jednotlivé biopalivá a možnosti získávania týchto palív. Práca podrobnejšie popisuje technologické procesy a trendy pri výrobe biopalív ,ako MTBE, ETBE, bioetanol, bionafta, butanol, ďalej globálne využitie biopalív pre dopravu, ich vlastnosti v motorových vozidlách, ich výrobné a spotrebné ceny. V práci sú uvedené základné štatistické údaje niektorých významných krajín a ČR o celkovej produkcii biomasy, o rozlohe pestovaných plodín určených pre výrobu bioetanolu a bionafty, ich ceny. V závere je venovaná pozornosť hodnoteniu kladných a záporných vlastností biopalív, a ich vplyvu v súčasnej dobe.

**Kľúčové slová:** biopalivá, biomasa, bioetanol, bionafta, technologické procesy, energetické plodiny

## 6 RESUME

This work deals with the use of biofuels as transport fuels. The first part is devoted to the basic distribution of biofuels division and biomass division for their production. The main part focuses on particular biofuels and the ways of obtaining these fuels. The work describes in detail the technological processes and trends in the production of biofuels, such as MTBE, ETBE, bioethanol, biodiesel, butanol, further global use of biofuels for transport, their properties in motor vehicles, their production and consumer prices. The paper gives the basic statistics of some major countries and Czech Republic about total biomass production, covering area of growing crops for the production of bioethanol and biodiesel, their prices. At the end the attention is paid to assessment of the positive and negative characteristics of biofuels and their effect on nowadays.

**Key words:** biofuels, biomass, bioethanol, biodiesel, technological processes, energy crops



## **7 ZOZNAM TABULIEK**

Tabuľka 1. Spotreba biopalív pre dopravu v Európskej únii v 2010 (v toe)

Tabuľka 2. Výrobná cena bionafty z rôznych surovín za použitia transesterifikačného procesu

Tabuľka 3. Ceny za galón štyroch surovín pre výrobu bionafty

Tabuľka 4. Produkcia bioetanolu a využitie pôd v hlavných produkujúcich krajinách

Tabuľka 5. Porovnanie výrobných cien a výnosu bioetanolu z rozdielnych energetických plodín

Tabuľka 6. Súhrn energetického potenciálu biomasy z ornej pôdy, trvalých trávnych porastov, zvyškovej odpadnej biomasy v ČR

Tabuľka 7. Využitie repky olejnej pre výrobu bionafty v ČR v rokoch 2011-2012

Tabuľka 8. Využitie cukrovej repky, pšenice ozimnej a kukurice pre výrobu bioetanolu v ČR v rokoch 2011-2012

Tabuľka 9. Ceny surovín pre výrobu bioetanolu a bionafty v ČR

## 8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

Al- hliník

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oxid hliničitý

CaO- oxid vápenatý

Ca(OH)<sub>2</sub>- hydroxid vápenatý

CH<sub>3</sub>OH- metanol

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH- etanol

CH<sub>3</sub>OK- metoxid draselný

CH<sub>3</sub>ONa- metoxid sodný

CO- oxid uhoľnatý

CO<sub>2</sub>- oxid uhľičitý

Cu- meď

EtOH- etanol

H<sub>2</sub>- vodík

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- kyselina fosforečná

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- kyselina sírová

KOH- hydroxid sodný

NaOH- hydroxid sodný

MgO- oxid horečnatý

NO<sub>x</sub>- oxidy dusíka

SiC- karbid kremíka

TiO<sub>2</sub>- oxid titaničitý

Zn- zinok

ZrO<sub>2</sub>- oxid zirkoničitý

EJ- exa joule

g/g- gramy na gram

g/l/h- gramy na liter za hodinu

g L<sup>-1</sup>- gramy na liter

h- hodiny

ha- hektáre

hmot. %- hmotnostné percentá

K- kelvin

kč/ha- české koruny za hektár

kč/t- české koruny za tonu

kg/ha- kilogramy na hektár

kg/l- kilogramy na liter

l- litre

Mha- milióny hektárov

mil.- milióny

MJ/kg- mega jouly na kilogram

mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>- milimetre štvorcové za sekundu (jednotka kinematickej viskozity)

mm Hg- milimetre ortuťového stĺpca (jednotka tlaku)

mol%- molové percentá

MPa-mega pascaly

Mtoe- miliónov ton ropného ekvivalentu

µm- mikrometre

PJ/rok- peta jouly za rok

t- tona

t/ha- tony na hektár

t/ha/rok- tony na hektár za rok

tis. ha- tisíc hektárov

US\$/ m<sup>3</sup>- americké doláre za kubický meter

USD- americké doláre

% obj- objemové percentá

ABE- acetón, butanol, etanol

AFEX- Ammonia Fiber Expansion- expanzia vlákni za pomoci amoniaku

ASTM D6751- Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels(norma pre bionaftové palivá, používaná v Amerike)

B100 – zastúpenie metylesteru oleja je 100%

B20 – zastúpenie metylesteru v motorovej nafte je 20%

B30 – zastúpenie metylesteru oleja je 30%

B5 – zastúpenie metylesteru v motorovej nafte je 5%

BIOX- výrobný proces bionafty na základe inertných rozpúšťadiel

CBP/IBP- consolidated/integrated bioprocessing- konsolidované/integrované biospracovanie

CBPPR- konsolidované biospracovanie a obnova produktu

CNG- compressed natural gas- stlačený zemný plyn

D2- naftové palivo

EERO – etylestery repkového oleja

E10- benzín s 10% podielom bioetanolu

E85- benzín s 85% podielom bioetanolu

EN 228- európska norma pre motorové palivá- bezolovnaté automobilové benzíny- technické požiadavky a metódy skúšania

EN-14214- európska norma pre motorové palivá – metylestery mastných kyselín (FAME) pre naftové motory – technické požiadavky a metódy skúšania

ETBE- etyl-terciár-butyl-éter

FAME- Fatty acid methyl esters- metylestery mastných kyselín

IBPPR- integrované biospracovanie a obnova produktu

IC- internal combustion- vnútorné spaľovanie

LCA- Life-cycle assessment- Posudzovanie životného cyklu

LHW- liquid hot water- kvapalná horúca voda (ošetrenie horúcou vodou pod tlakom)

LNG- liquid natural gas- skvapalnený zemný plyn

LPG- liquid petrol gas- skvapalnený ropný plyn

MERO- metylestery repkového oleja

MTBE- metyl-terciár-butyl-éter

PVA- polyvinylalkohol

SHF- simultaneous hydrolyzys, fermentation- simultánna hydrolýza, fermentácia

SSF- simultaneous saccharification, fermentation- simultánne cukornatenie, fermentácia

SSFR- simultaneous saccharification, fermentation and recovery- simultánne cukornatenie, fermentácia a obnova

US- americký

## 9 LITERATÚRA

1. ADJAYE, J.D. a N.N. BAKHSHI. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways. *Biomass and Bioenergy* [online]. 1995, **8**(3), 131-149 [cit. 2016-04-18]. DOI: 10.1016/0961-9534(95)00018-3. ISSN 09619534. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0961953495000183>
2. *Akční plán pro biomasu v ČR na období 2012-2020: schválený vládou ČR dne 12.9.2012 pod č. j. 920/12*. Praha: Ministerstvo zemědělství, 2012. ISBN 978-80-7434-074-1. Dostupné z: [http://eagri.cz/public/web/file/179051/APB\\_final\\_web.pdf](http://eagri.cz/public/web/file/179051/APB_final_web.pdf)
3. ANTONI, Dominik, Vladimír V. ZVERLOV a Wolfgang H. SCHWARZ. Biofuels from microbes. *Applied Microbiology and Biotechnology*[online]. 2007-10-9, **77**(1), 23-35 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1007/s00253-007-1163-x. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-007-1163-x>
4. ATADASHI, I.M., M.K. AROUA, A.R. Abdul AZIZ a N.M.N. SULAIMAN. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy* [online]. 2011, **88**(12), 4239-4251 [cit. 2016-04-17]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.05.029. ISSN 03062619. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261911003242>
5. ATSUMI, Shota, Taizo HANAI a James C. LIAO. Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature* [online]. 2008-1-3, **451**(7174), 86-89 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1038/nature06450. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature06450>
6. B. WANG, T. EZEJI, Z. SHI, H. FENG a H. P. BLASCHEK. Pretreatment and Conversion of Distiller's Dried Grains with Solubles for Acetone- Butanol-Ethanol (ABE) Production. *Transactions of the ASABE* [online]. 2009, **52**(3), 885-892 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.13031/2013.27377. ISSN 2151-0040. Dostupné z: <http://elibrary.asabe.org/abstract.asp??JID=3&AID=27377&CID=t2009&v=52&i=3&T=1>
7. BADR, H.R, R TOLEDO a M.K HAMDY. Continuous acetone–ethanol–butanol fermentation by immobilized cells of *Clostridium acetobutylicum*. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2001, **20**(2), 119-132 [cit. 2016-03-16]. DOI: 10.1016/S0961-

- 9534(00)00068-4. ISSN 09619534. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953400000684>
8. BALAT, M. New biofuel production technologies. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research* [online]. 2009, **22**(2), 147-161 [cit. 2016-04-10]. ISSN 1308772X. Dostupné z:  
<http://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-61549131442&origin=inward&txGid=0>
  9. BALAT, Mustafa a Havva BALAT. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy* [online]. 2009, **86**(11), 2273-2282 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.03.015. ISSN 03062619. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261909000919>
  10. BALAT, Mustafa. Global Bio-fuel Processing and Production Trends. *Energy, Exploration & Exploitation* [online]. 2007, **25**(3), 195-218 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1260/014459807782009204. ISSN 0144-5987. Dostupné z: <http://eea.sagepub.com/lookup/doi/10.1260/014459807782009204>
  11. BASU, Prabir. *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory*. Second edition. Boston: Academic Press is and imprint of Elsevier, 2013. ISBN 0123964881.
  12. BAYER, Edward A., Raphael LAMED, Bryan A. WHITE, Shi-You DING a Michael E. HIMMEL. Conversion of Agricultural Residues to Bioethanol: The Roles of Cellulases and Cellulosomes. *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts* [online]. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2010, s. 67 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1002/9780813822716.ch5. ISBN 9780813822716. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780813822716.ch5>
  13. BENDER, Martin. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. *Bioresource Technology* [online]. 1999, **70**(1), 81-87 [cit. 2016-03-30]. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00009-7. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852499000097>
  14. BERRIOS, M. a R.L. SKELTON. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2008, **144**(3), 459-465 [cit. 2016-04-21]. DOI: 10.1016/j.cej.2008.07.019. ISSN 13858947. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894708004117>

15. BIELANSKY, Peter, Alexander WEINERT, Christoph SCHÖNBERGER a Alexander REICHHOLD. Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant. *Fuel Processing Technology* [online]. 2011, **92**(12), 2305-2311 [cit. 2016-04-18]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.07.021. ISSN 03783820. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382011002815>
16. BILGIN, Atilla, Orhan DURGUN a Zehra SAHIN. The Effects of Diesel-Ethanol Blends on Diesel Engine Performance. *Energy Sources*[online]. 2002, **24**(5), 431-440 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1080/00908310252889933. ISSN 0090-8312. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00908310252889933>
17. Biofuels Make a Comeback Despite Tough Economy. *Worldwatch Institute: Vision for Sustainable World* [online]. Washington, DC: Worldwatch Institute, 2011 [cit. 2016-04-05]. Dostupné z: <http://www.worldwatch.org/biofuels-make-comeback-despite-tough-economy>
18. BLASCHEK, Hans P, Thaddeus C. EZEJI a Jürgen SCHEFFRAN (eds.). *Biofuels from agricultural wastes and byproducts*. Ames, Iowa: Wiley-Blackwell, 2010. ISBN 9780813822716.
19. BOBLETER, Ortwin. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science* [online]. 1994, **19**(5), 797-841 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/0079-6700(94)90033-7. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079670094900337>
20. BOWEN, Richard. Understanding flux patterns in membrane processing of protein solutions and suspensions. *Trends in Biotechnology* [online]. 1993, **11**(11), 451-460 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/0167-7799(93)90078-N. ISSN 01677799. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016777999390078N>
21. CADOUCHE, Laura a Gerardo D. LÓPEZ. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biological Wastes* [online]. 1989, **30**(2), 153-157 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/0269-7483(89)90069-4. ISSN 02697483. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0269748389900694>
22. CARDONA, Carlos A. a Óscar J. SÁNCHEZ. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology* [online]. 2007, **98**(12), 2415-2457 [cit. 2016-04-30]. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.01.002. ISSN 09608524. Dostupné z:



<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407000156>

23. ÇAYLI, Gökhan a Selim KÜSEFOĞLU. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology*[online]. 2008, **89**(2), 118-122 [cit. 2016-04-21]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.06.020. ISSN 03783820. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037838200700135X>
24. CERQUEIRA LEITE, Rogério Cezar de, Manoel Regis Lima VERDE LEAL, Luís Augusto BARBOSA CORTEZ, W. Michael GRIFFIN a Mirna Ivonne GAYA SCANDIFFIO. Can Brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol? *Energy* [online]. 2009, **34**(5), 655-661 [cit. 2016-03-29]. DOI: 10.1016/j.energy.2008.11.001. ISSN 03605442. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544208002958>
25. COOKE, B. S., et al. *Purification of biodiesel with adsorbent materials*. 2005. USA. 10/956856 United States Patent Application 20050081436. Uděleno 10/01/2004. Zapsáno 04/21/2005. Dostupné z: <http://www.freepatentsonline.com/y2005/0081436.html>
26. CZERNIK, S. a A. V. BRIDGWATER. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* [online]. 2004, **18**(2), 590-598 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1021/ef034067u. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef034067u>
27. DALE, B. E. *Method for increasing the reactivity and digestibility of cellulose with ammonia*. 1986. USA. US 06/311,168 US4600590 A. Uděleno 14/10/1981. Zapsáno 15/07/1986. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US4600590>
28. DAVIS, Gregory W. a Edward T. HEIL. *The Development and Performance of a High Blend Ethanol Fueled Vehicle* [online]. 2000 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.4271/2000-01-1602. Dostupné z: <http://papers.sae.org/2000-01-1602/>
29. DEMIRBAS, A. a S. KARSLIOGLU. Biodiesel Production Facilities from Vegetable Oils and Animal Fats. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* [online]. 2007, **29**(2), 133-141 [cit. 2016-04-10]. DOI: 10.1080/009083190951320. ISSN 1556-7036. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/009083190951320>

30. DEMIRBAS, A. New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. *Energy Edu Sci Technol* [online]. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2008a, **21**, 1-59 [cit. 2016-03-29]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/284760948\\_New\\_liquid\\_biofuels\\_from\\_vegetable\\_oils\\_via\\_catalytic\\_pyrolysis](https://www.researchgate.net/publication/284760948_New_liquid_biofuels_from_vegetable_oils_via_catalytic_pyrolysis)
31. DEMIRBAS, A. The Importance of Bioethanol and Biodiesel from Biomass. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*[online]. 2008b, **3**(2), 177-185 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1080/15567240600815117. ISSN 1556-7249. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567240600815117>
32. DEMIRBAŞ, Ayhan. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* [online]. 2003a, **44**(13), 2093-2109 [cit. 2016-03-30]. DOI: 10.1016/S0196-8904(02)00234-0. ISSN 01968904. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890402002340>
33. DEMİRBAŞ, AYHAN. Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. *Energy Sources* [online]. 2005,**27**(4), 327-337 [cit. 2016-04-10]. DOI: 10.1080/00908310390266643. ISSN 0090-8312. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00908310390266643>
34. DEMIRBAS, Ayhan. Current Advances in Alternative Motor Fuels. *Energy, Exploration & Exploitation* [online]. 2003b, **21**(5), 475-487 [cit. 2016-04-17]. DOI: 10.1260/014459803322986295. ISSN 0144-5987. Dostupné z: <http://eea.sagepub.com/lookup/doi/10.1260/014459803322986295>
35. DEMIRBAS, Ayhan. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* [online]. 2007, **35**(9), 4661-4670 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1016/j.enpol.2007.04.003. ISSN 03014215. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301421507001516>
36. DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* [online]. 2009, **50**(1), 14-34 [cit. 2016-03-29]. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.09.001. ISSN 01968904. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890408003294>

37. DIAS DE OLIVEIRA, MARCELO E., BURTON E. VAUGHAN a EDWARD J. RYKIEL. Ethanol as Fuel: Energy, Carbon Dioxide Balances, and Ecological Footprint. *BioScience* [online]. 2005, **55**(7), 593- [cit. 2016-04-16]. DOI: 10.1641/0006-3568(2005)055[0593:EAFECD]2.0.CO;2. ISSN 0006-3568. Dostupné z: [http://bioscience.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1641/0006-3568\(2005\)055\[0593:EAFECD\]2.0.CO;2](http://bioscience.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1641/0006-3568(2005)055[0593:EAFECD]2.0.CO;2)
38. DOLEČEK, Petr a Jiří CAKL. Permeate flow in hexagonal 19-channel inorganic membrane under filtration and backflush operating modes. *Journal of Membrane Science* [online]. 1998, **149**(2), 171-179 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00195-1. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738898001951>
39. DOLEJŠ, I., et al., Butanol production by immobilised *Clostridium acetobutylicum* in repeated batch, fed-batch, and continuous modes of fermentation. *Bioresource Technology* [online]. 2014, (169), 723–730 [cit. 2016-02-27]. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.07.039. Dostupné z: <http://www.lentikats.eu/soubory/pf/dolejs2014a-clostridium-butanol.pdf> Začiatok formulára
40. DÜRRE, P. Fermentative butanol production. Bulk chemical and biofuel. Ann N Y Acad Sci. *ANNALS OF THE NEW YORK ACADEMY OF SCIENCES* [online]. 2008, **125**(1), 353-62 [cit. 2016-03-16]. DOI: 10.1196/annals.1419.009. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/5473277\\_Fermentative\\_butanol\\_production\\_on\\_Bulk\\_chemical\\_and\\_biofuel\\_Ann\\_N\\_Y\\_Acad\\_Sci](https://www.researchgate.net/publication/5473277_Fermentative_butanol_production_on_Bulk_chemical_and_biofuel_Ann_N_Y_Acad_Sci)
41. DÜRRE, P. New insights and novel developments in clostridial acetone/butanol/isopropanol fermentation. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 1998-6-25, **49**(6), 639-648 [cit. 2016-03-18]. DOI: 10.1007/s002530051226. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s002530051226>
42. DÜRRE, Peter. Biobutanol: An attractive biofuel. *Biotechnology Journal* [online]. 2007, **2**(12), 1525-1534 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1002/biot.200700168. ISSN 18606768. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/biot.200700168>
43. EDITED BY FRANK D. GUNSTONE AND RICHARD J. HAMILTON. *Oleochemical manufacture and applications*. Sheffield, England:

- Sheffield Academic Press, 2001. ISBN 9780849397851. Dostupné z:  
<https://www.crcpress.com/Oleochemical-Manufacture-and-Applications/Gunstone-Hamilton/9780849397851>
44. ELSAYED, M. A., R. MATTHEWS a N. D. MORTIMER. *Carbon and energy balances for a range of biofuels options. Project No. B/B6/00784/REP URN 03/836* [online]. Sheffield: Crown, 2003, , 1-341 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z:  
[http://www.forestry.gov.uk/pdf/fr\\_ceb\\_0303.pdf/\\$FILE/fr\\_ceb\\_0303.pdf](http://www.forestry.gov.uk/pdf/fr_ceb_0303.pdf/$FILE/fr_ceb_0303.pdf)
45. ENDO, André Takeshi, Adenilso da Silva SIMÃO, Simone do Rocio Senger de SOUZA a Paulo Sergio Lopes de SOUZA. Web Services Composition Testing: A Strategy Based on Structural Testing of Parallel Programs. In: *Testing: Academic & Industrial Conference - Practice and Research Techniques (taic part 2008)* [online]. IEEE, 2008, s. 3-12 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1109/TAIC-PART.2008.9. ISBN 978-0-7695-3383-4. Dostupné z:  
<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4670295>
46. EUROOBSERV'ER. *Biofuels barometer* [online]. 2011 [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: <http://www.euroobserv-er.org/pdf/baro212.pdf>
47. EZEJI, T. C., N. QURESHI a H. P. BLASCHEK. Acetone butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2004-2-1, **63**(6), 653-658 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1007/s00253-003-1400-x. ISSN 0175-7598. Dostupné z:  
<http://link.springer.com/10.1007/s00253-003-1400-x>
48. Ezeji, T.C. a H.P. Blaschek. 2007. Biofuel from butanol: Advances in genetic and physiological manipulation of clostridia. *BioWorld Europe* [online]. 2007, **2**: 12–15 [cit. 2016-03-10]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/publication/284701521\\_Biofuel\\_from\\_butanol\\_Advances\\_in\\_genetic\\_and\\_physiological\\_manipulation\\_of\\_clostridia](https://www.researchgate.net/publication/284701521_Biofuel_from_butanol_Advances_in_genetic_and_physiological_manipulation_of_clostridia)
49. EZEJI, Thaddeus a Hans P. BLASCHEK. Fermentation of dried distillers' grains and solubles (DDGS) hydrolysates to solvents and value-added products by solventogenic clostridia. *Bioresource Technology*[online]. 2008, **99**(12), 5232-5242 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.09.032. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407007778>

50. EZEJI, Thaddeus C. a Hans P. BLASCHEK. Butanol Production from Lignocellulosic Biomass. *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts* [online]. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2010, s. 19 [cit. 2016-03-24]. DOI: 10.1002/9780813822716.ch3. ISBN 9780813822716. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780813822716.ch3>
51. EZEJI, Thaddeus Chukwuemeka, Nasib QURESHI a Hans Peter BLASCHEK. Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2007a, **18**(3), 220-227 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1016/j.copbio.2007.04.002. ISSN 09581669. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166907000511>
52. EZEJI, Thaddeus, Nasib QURESHI a Hans P. BLASCHEK. Butanol production from agricultural residues: Impact of degradation products on *Clostridium beijerinckii* growth and butanol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2007b, **97**(6), 1460-1469 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1002/bit.21373. ISSN 00063592. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bit.21373>
53. FAJMAN, Martin. Bioetanol-východiska a směry vývoje. In: *Zemědělské poradenství 2008*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2008, s. 59-69. ISBN 978-80-7375-259-0.
54. First Generation Biofuels. *Biofuels: The fuel of the future* [online]. 2010 [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://biofuel.org.uk/first-generation-biofuel.html> Spodná část formulára
55. GANDALOVIČ, Petr, LOUŽEK, Marek (ed.). *Biopaliva: pomoc přírodě, nebo zločin proti lidskosti? : sborník textů*. Vyd. 1. Praha: CEP - Centrum pro ekonomiku a politiku, 2009. Ekonomika, právo, politika. ISBN 978-80-86547-73-2.
56. GIANNELOS, P.N., F. ZANNIKOS, S. STOURNAS, E. LOIS a G. ANASTOPOULOS. Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. *Industrial Crops and Products* [online]. 2002, **16**(1), 1-9 [cit. 2016-04-16]. DOI: 10.1016/S0926-6690(02)00002-X. ISSN 09266690. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092666900200002X>
57. GNANSOUNOU, E., A. DAURIAT a C.E. WYMAN. Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China. *Bioresource Technology* [online]. 2005a, **96**(9), 985-1002 [cit. 2016-04-05]. DOI:

- 10.1016/j.biortech.2004.09.015. ISSN 09608524. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852404003402>
58. GNANSOUNOU, E., D. BEDNIAGUINE a A. DAURIAT. Promoting Bioethanol Production through Clean Development Mechanism: Findings and Lessons Learnt from ASIATIC Project. *Proceedings of the 7th IAEE European energy conference* [online]. Bergen (Nórsko), 2005b, , 1-18 [cit. 2016-03-29]. Dostupné z: [http://infoscience.epfl.ch/record/104096/files/EPFL-LASEN\\_promoting%20bioethanol%20through%20CDM\\_IAEE%20Norway%20conf%20paper\\_31072005\\_final.pdf](http://infoscience.epfl.ch/record/104096/files/EPFL-LASEN_promoting%20bioethanol%20through%20CDM_IAEE%20Norway%20conf%20paper_31072005_final.pdf)
59. GOLDEMBERG, J. Ethanol for a Sustainable Energy Future. *Science* [online]. 2007, **315**(5813), 808-810 [cit. 2016-03-29]. DOI: 10.1126/science.1137013. Dostupné z: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAARAQAB/ethanol-for-a-sustainable-energy-future>
60. GOLLAPALLI, Lisa E., Bruce E. DALE a Douglas M. RIVERS. Predicting Digestibility of Ammonia Fiber Explosion (AFEX)-Treated Rice Straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 2002, **98-100**(1-9), 23-36 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1385/ABAB:98-100:1-9:23. ISSN 0273-2289. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1385/ABAB:98-100:1-9:23>
61. GRIMMLER, Christina, Holger JANSSEN, Desirée KRAUBE, Ralf-Jörg FISCHER, Hubert BAHL, Peter DÜRRE, Wolfgang LIEBL a Armin EHRENREICH. Genome-Wide Gene Expression Analysis of the Switch between Acidogenesis and Solventogenesis in Continuous Cultures of *Clostridium acetobutylicum*. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* [online]. 2011, **20**(1), 1-15 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1159/000320973. ISSN 1660-2412. Dostupné z: <http://www.karger.com/doi/10.1159/000320973>
62. GROHMANN, Karel a Rodney J. BOTHAST. Saccharification of corn fibre by combined treatment with dilute sulphuric acid and enzymes. *Process Biochemistry* [online]. 1997, **32**(5), 405-415 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/S0032-9592(96)00095-7. ISSN 13595113. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959296000957>
63. GUO, M, Y. SHEN a HE ZHONGQI. Poultry Litter-Based Biochar: Preparation, Characterization, and Utilization. In: ZHONGQI, HE. *Applied research in animal manure* [online]. Hauppauge, N.Y: Nova Science Publishers, 2012, s. 171-202 [cit.

- 2016-04-24]. ISBN 9781619429192. Dostupné z:  
[https://www.novapublishers.com/catalog/product\\_info.php?products\\_id=40256&osCsid=e592fe29f09398f3d012f3df3f03fddb](https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=40256&osCsid=e592fe29f09398f3d012f3df3f03fddb)
64. GUO, Mingxin, Weiping SONG a Jeremy BUHAIN. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, **42**, 712-725 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.013. ISSN 13640321. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114008302>
65. HAHN-HÄGERDAL, B., M. GALBE, M.F. GORWA-GRAUSLUND, G. LIDÉN a G. ZACCHI. Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends in Biotechnology* [online]. 2006, **24**(12), 549-556 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.tibtech.2006.10.004. ISSN 01677799. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016777990600254X>
66. HAHN-HÄGERDAL, Bärbel a Neville PAMMENT. Microbial Pentose Metabolism. *Proceedings of the Twenty-Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held May 4–7, 2003, in Breckenridge, CO* [online]. Totowa, NJ: Humana Press, 2004, s. 1207 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1007/978-1-59259-837-3\_97. ISBN 978-1-4684-9873-8. Dostupné z:  
[http://link.springer.com/10.1007/978-1-59259-837-3\\_97](http://link.springer.com/10.1007/978-1-59259-837-3_97)
67. HAMELINCK, Carlo N, Geertje van HOOIJDONK a André PC FAAIJ. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2005, **28**(4), 384-410 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2004.09.002. ISSN 09619534. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953404001801>
68. HAMMOND, G.P., S. KALLU a M.C. MCMANUS. Development of biofuels for the UK automotive market. *Applied Energy* [online]. 2008,**85**(6), 506-515 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2007.09.005. ISSN 03062619. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261907001468>
69. HAN, Hengwen, Weiliang CAO a Jingchang ZHANG. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry* [online]. 2005, **40**(9), 3148-3151 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.03.014. ISSN 13595113. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511305001352>



70. HOEKMAN, S. Kent, Amber BROCH, Curtis ROBBINS, Eric CENICEROS a Mani NATARAJAN. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2012, **16**(1), 143-169 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.143. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211100390X>
71. HROMÁDKO, J., P. MILER a V. HÖNIG ET AL. TECHNOLOGIE VÝROBY BIOPALIV DRUHÉ GENERACE. *Chem. Listy* [online]. 2010, , 104, 784-790 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_08\\_784-790.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf)
72. HUANG, Wei-Cho, David E. RAMEY a Shang-Tian YANG. Continuous Production of Butanol by *Clostridium acetobutylicum* Immobilized in a Fibrous Bed Bioreactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*[online]. 2004, **115**(1-3), 0887-0898 [cit. 2016-03-18]. DOI: 10.1385/ABAB:115:1-3:0887. ISSN 0273-2289. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1385/ABAB:115:1-3:0887>
73. HUGHES, Stephen R., Joseph O. RICH, Kenneth M. BISCHOFF, et al. Automated Yeast Transformation Protocol to Engineer *Saccharomyces cerevisiae* Strains for Cellulosic Ethanol Production with Open Reading Frames That Express Proteins Binding to Xylose Isomerase Identified Using a Robotic Two-Hybrid Screen. *Journal of the Association for Laboratory Automation* [online]. 2009b, **14**(4), 200-212 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1016/j.jala.2009.02.006. ISSN 15355535. Dostupné z: <http://jla.sagepub.com/lookup/doi/10.1016/j.jala.2009.02.006>
74. HUGHES, Stephen R., Ronald E. HECTOR, Joseph O. RICH, et al. Automated Yeast Mating Protocol Using Open Reading Frames from *Saccharomyces cerevisiae* Genome to Improve Yeast Strains for Cellulosic Ethanol Production. *Journal of the Association for Laboratory Automation* [online]. 2009a, **14**(4), 190-199 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1016/j.jala.2008.12.009. ISSN 15355535. Dostupné z: <http://jla.sagepub.com/lookup/doi/10.1016/j.jala.2008.12.009>
75. CHISTI, Yusuf. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*[online]. 2007, **25**(3), 294-306 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.02.001. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975007000262>



76. CHUNDAWAT, Shishir P.S., Balan VENKATESH a Bruce E. DALE. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2007, **96**(2), 219-231 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1002/bit.21132. ISSN 00063592. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bit.21132>
77. INGRAM, L. O., T. CONWAY, D. P. CLARK, G. W. SEWELL a J. F. PRESTON. Genetic engineering of ethanol production in *Escherichia coli*. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY* [online]. American Society for Microbiology, 1987, **53**(10), 2420-2425 [cit. 2016-03-10]. Dostupné z: [http://www.academia.edu/3210885/Genetic\\_engineering\\_of\\_ethanol\\_production\\_in\\_Escherichia\\_coli](http://www.academia.edu/3210885/Genetic_engineering_of_ethanol_production_in_Escherichia_coli)
78. JONES, D.T. a D.R. WOODS. Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiological Reviews*[online]. 1986, **50**(4), 484-524 [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC373084/>
79. JUNMING, Xu, Jiang JIANCHUN, Sun YUNJUAN a Lu YANJU. Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to remove water and to improve storage and fuel characteristics. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2008, **32**(11), 1056-1061 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.02.002. ISSN 09619534. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953408000457>
80. KARUNANITHY, C. a K. MUTHUKUMARAPPAN. Effect of Extruder Parameters and Moisture Content os Switchgrass, Prairie Cord Grass on Sugar Recovery from Enzymatic Hydrolysis. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010. DOI: 10.1007/s12010-010-8959-3. Dostupne z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20419510>
81. KASS, M. D., et al. *Intermediate ethanol blends infrastructure materials compatibility study: Elastomers, Metals, and Sealants*[online]. Oak Ridge (TN): Oak Ridge National Laboratory (ORNL TM-2010/326), 2011 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub27766.pdf>
82. KIM, Seungdo a Bruce E. DALE. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2004, **26**(4), 361-375 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2003.08.002. ISSN 09619534. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953403001375>

83. KLINE, K. L., et al. BIOFUEL FEEDSTOCK ASSESSMENT FOR SELECTED COUNTRIES. *OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY* [online]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, 2008, , 1-210 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: [http://web.ornl.gov/sci/ees/cbes/Publications/ORNL\\_Feedstock\\_Assessment\\_Global\\_Potential\\_Final\\_Feb2008.pdf](http://web.ornl.gov/sci/ees/cbes/Publications/ORNL_Feedstock_Assessment_Global_Potential_Final_Feb2008.pdf)
84. KNOTHE, G, Ch. A. SHARP a T. W. RYAN. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy Fuels* [online]. American Chemical Society, 2006, **20**(1), 403–408 [cit. 2016-03-29]. DOI: 10.1021/ef0502711. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef0502711>
85. KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. *INFORM* [online]. Peoria (Illinois): U.S. Department of Agriculture's National Center for Agricultural Utilization Research, 2001, **12**(11), 1103-1107 [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: [https://www.oakland.edu/upload/docs/energy/inform\\_Nov\\_2001.pdf](https://www.oakland.edu/upload/docs/energy/inform_Nov_2001.pdf)
86. KNOTHE, G., J. V. GERPEN a J. KRAHL. *The Biodiesel Handbook* [online]. Champaign (IL): AOCS Press, 2005 [cit. 2016-04-12]. ISBN 978-1-4398-2235-7. Dostupné z: [https://sin.thectulhu.com/library/engineering/energy/The\\_Biodiesel\\_Handbook\\_-\\_Knothe,\\_van\\_Gerpen\\_and\\_Krahl.pdf](https://sin.thectulhu.com/library/engineering/energy/The_Biodiesel_Handbook_-_Knothe,_van_Gerpen_and_Krahl.pdf)
87. KUSDIANA, D a S SAKA. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* [online]. 2001, **80**(5), 693-698 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00140-X. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623610000140X>
88. LAIRD, David A., Robert C. BROWN, James E. AMONETTE a Johannes LEHMANN. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2009,**3**(5), 547-562 [cit. 2016-04-18]. DOI: 10.1002/bbb.169. ISSN 1932104x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.169>
89. LEE, Sang Yup, Jin Hwan PARK, Seh Hee JANG, Lars K. NIELSEN, Jaehyun KIM a Kwang S. JUNG. Fermentative butanol production by clostridia. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2008, **101**(2), 209-228 [cit.

- 2016-03-10]. DOI: 10.1002/bit.22003. ISSN 00063592. Dostupné z:  
<http://doi.wiley.com/10.1002/bit.22003>
90. LEE, Sun-Mi, Min Ok CHO, Cheol Hee PARK, Yun-Chul CHUNG, Ji Hyeon KIM, Byoung-In SANG a Youngsoon UM. Continuous Butanol Production Using Suspended and Immobilized *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052 with Supplementary Butyrate. *Energy & Fuels* [online]. 2008, **22**(5), 3459-3464 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1021/ef800076j. ISSN 0887-0624. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef800076j>
91. LEHMANN, Dörte a Tina LÜTKE-EVERSLOH. Switching *Clostridium acetobutylicum* to an ethanol producer by disruption of the butyrate/butanol fermentative pathway. *Metabolic Engineering*[online]. 2011, **13**(5), 464-473 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1016/j.ymben.2011.04.006. ISSN 10967176. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1096717611000498>
92. LYND, L, W ZYL, J MCBRIDE a M LASER. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. *Current Opinion in Biotechnology*[online]. 2005, **16**(5), 577-583 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.copbio.2005.08.009. ISSN 09581669. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166905001369>
93. MA, Fangrui a Milford A HANNA. Biodiesel production: a review | Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. *Bioresource Technology* [online]. 1999, **70**(1), 1-15 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00025-5. ISSN 09608524. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852499000255>
94. MACLEAN, Heather L. a Lester B. LAVE. Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2003, **29**(1), 1-69 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1016/S0360-1285(02)00032-1. ISSN 03601285. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128502000321>
95. MALÇA, João a Fausto FREIRE. Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bio-ethyl tertiary butyl ether (bioETBE): Assessing the implications of allocation. *Energy* [online]. 2006, **31**(15), 3362-3380 [cit. 2016-04-11]. DOI: 10.1016/j.energy.2006.03.013. ISSN 03605442. Dostupné z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544206000752>

96. MARCHETTI, J.M., V.U. MIGUEL a A.F. ERRAZU. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[online]. 2007, **11**(6), 1300-1311 [cit. 2016-04-17]. DOI: 10.1016/j.rser.2005.08.006. ISSN 13640321. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032105001073>
97. MOK, William Shu Lai a Michael Jerry ANTAL. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 1992, **31**(4), 1157-1161 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1021/ie00004a026. ISSN 0888-5885. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00004a026>
98. MOSIER, Nathan, Richard HENDRICKSON, Nancy HO, Miroslav SEDLAK a Michael R. LADISCH. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology* [online]. 2005, **96**(18), 1986-1993 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.01.013. ISSN 09608524. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405000660>
99. MOSIER, N. S. a K. ILELEJI. How Fuel ethanol is Made from Corn. *Purdue extension: BioEnergy*[online]. USA: Department of Agricultural and Biological Engineering Purdue University, 2007, 1-4 [cit. 2016-05-06]. Dostupné z:  
<https://mdc.itap.purdue.edu/item.asp?itemID=17699#.Vyx57vmLRdh>
100. MUDGE, Stephen M a Gloria PEREIRA. Stimulating the Biodegradation of Crude Oil with Biodiesel Preliminary Results. *Spill Science & Technology Bulletin* [online]. 1999, **5**(5-6), 353-355 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1016/S1353-2561(99)00075-4. ISSN 13532561. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1353256199000754>
101. NAKPONG, Piyanuch a Sasiwimol WOOTHIKANOKKHAN. Roselle (Hibiscus sabdariffa L.) oil as an alternative feedstock for biodiesel production in Thailand. *Fuel* [online]. 2010, **89**(8), 1806-1811 [cit. 2016-04-21]. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.11.040. ISSN 00162361. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236109005626>
102. NANAHI, Evanthia A. a Christopher J. KORONEOS. Comparative LCA of the use

- of biodiesel, diesel and gasoline for transportation. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2012, **20**(1), 14-19 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.07.026. ISSN 09596526. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652611002861>
103. NICHOLS, Nancy N., Lekh N. SHARMA, Richard A. MOWERY, C. Kevin CHAMBLISS, G. Peter VAN WALSUM, Bruce S. DIEN a Loren B. ITEN. Fungal metabolism of fermentation inhibitors present in corn stover dilute acid hydrolysate. *Enzyme and Microbial Technology* [online]. 2008, **42**(7), 624-630 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2008.02.008. ISSN 01410229. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141022908000653>
104. NOLLING, J., G. BRETON, M. V. OMELCHENKO, et al. Genome Sequence and Comparative Analysis of the Solvent-Producing Bacterium *Clostridium acetobutylicum*. *Journal of Bacteriology* [online]. 2001, **183**(16), 4823-4838 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1128/JB.183.16.4823-4838.2001. ISSN 0021-9193. Dostupné z: <http://jb.asm.org/cgi/doi/10.1128/JB.183.16.4823-4838.2001>
105. ÖHGREN, Karin, Jari VEHEMAANPERÄ, Matti SIIKA-AHO, Mats GALBE, Liisa VIKARI a Guido ZACCHI. High temperature enzymatic prehydrolysis prior to simultaneous saccharification and fermentation of steam pretreated corn stover for ethanol production. *Enzyme and Microbial Technology* [online]. 2007, **40**(4), 607-613 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2006.05.014. ISSN 01410229. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141022906002894>
106. ONG, H.C., T.M.I. MAHLIA, H.H. MASJUKI a Damon HONNERY. Life cycle cost and sensitivity analysis of palm biodiesel production. *Fuel* [online]. 2012, **98**, 131-139 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.03.031. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112002402>
107. PAPOUTSAKIS, Eleftherios T. Engineering solventogenic clostridia. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2008, **19**(5), 420-429 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1016/j.copbio.2008.08.003. ISSN 09581669. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166908000967>
108. PAREDES, C.J., K.V. ALSAKER a E.T. PAPOUTSAKIS. A comparative genomic view of clostridial sporulation and physiology. *Nat Rev Microbiol. NATURE REVIEWS MICROBIOLOGY* [online]. 2005, **3**(12), 969-978 [cit. 2016-03-16]. DOI: 10.1038/nrmicro1288. Dostupné z:

- [https://www.researchgate.net/publication/7506206\\_A\\_comparative\\_genomic\\_view\\_of\\_clostridial\\_sporulation\\_and\\_physiology\\_Nat\\_Rev\\_Microbiol](https://www.researchgate.net/publication/7506206_A_comparative_genomic_view_of_clostridial_sporulation_and_physiology_Nat_Rev_Microbiol)
- 109.PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. ISBN 80-86534-06-5.
- 110.PAULOVÁ, L., J. KAČABA, M. RYCHTERA, P. PATÁKOVÁ a K. MELZUCH. Degradální produkty vznikající při fyzikálně-chemické předúpravě lignocelulose biomasy a jejich vliv na efektivitu procesu výroby bioethanolu. *Chem. Listy* [online]. 2012, **106**, 6 [cit. 2016-02-01]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_07\\_626-631.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_07_626-631.pdf)
- 111.PUPPÁN, D. Environmental evaluation of biofuels. *Periodica Polytechnica. Social and Management Sciences* [online]. Budapest (Hungary): Periodica Polytechnica, Budapest University of Technology and Economics, 2002, **10**(1), 95-116 [cit. 2016-05-01]. ISSN 14163837. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/1629445083?pq-origsite=gscholar>
112. QURESHI, N. Solvent Production. *Encyclopedia of Microbiology* [online]. Elsevier, 2009, s. 512 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1016/B978-012373944-5.00160-7. ISBN 9780123739445. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123739445001607>
113. QURESHI, Nasib, Stephen HUGHES a Thaddeus C. EZEJI. Production of Liquid Biofuels from Biomass: Emerging Technologies. *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts* [online]. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2010, s. 11 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1002/9780813822716.ch2. ISBN 9780813822716. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780813822716.ch2>
114. REBROS, M., M. ROSENBERG, R. STLOUKAL a L'. KRISTOFIKOVA. High efficiency ethanol fermentation by entrapment of *Zymomonas mobilis* into LentiKatsR. *Letters in Applied Microbiology* [online]. 2005, **41**(5), 412-416 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1111/j.1472-765X.2005.01770.x. ISSN 0266-8254. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1472-765X.2005.01770.x>
115. SALAHI, Abdolhamid, Mohsen ABBASI a Toraj MOHAMMADI. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling. *Desalination* [online]. 2010, **251**(1-3), 153-160 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.desal.2009.08.006. ISSN 00119164. Dostupné z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916409011679>

- 116.SALEH, Jehad, André Y. TREMBLAY a Marc A. DUBÉ. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel* [online]. 2010, **89**(9), 2260-2266 [cit. 2016-04-21]. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.04.025. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236110001985>
- 117.SANTOS, Eleonice Moreira, Newton Deniz PIOVESAN, Everaldo Gonçalves DE BARROS a Maurilio Alves MOREIRA. Low linolenic soybeans for biodiesel: Characteristics, performance and advantages.*Fuel* [online]. 2013, **104**, 861-864 [cit. 2016-03-29]. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.014. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112004346>
- 118.SARKAR, Nibedita, Sumanta Kumar GHOSH, Satarupa BANNERJEE a Kaustav AIKAT. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy* [online]. 2012, **37**(1), 19-27 [cit. 2016-04-30]. DOI: 10.1016/j.renene.2011.06.045. ISSN 09601481. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096014811100382X>
- 119.SCRAGG, A. *Biofuels: production, application and development*. Wallingford, Oxfordshire, UK: CABI, 2009, xii, 237 p. ISBN 978-1-84593-592-4.
- 120.Second Generation Biofuels. *Biofuels: The fuel of the future* [online]. 2010 [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://biofuel.org.uk/second-generation-biofuels.html>
- 121.SEDLAK, Miroslav a Nancy W. Y. HO. Production of Ethanol from Cellulosic Biomass Hydrolysates Using Genetically Engineered *Saccharomyces* Yeast Capable of Cofermenting Glucose and Xylose.*Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 2004, **114**(1-3), 403-416 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1385/ABAB:114:1-3:403. ISSN 0273-2289. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1385/ABAB:114:1-3:403>
- 122.SERVICE, R. F. Is There a Road Ahead for Cellulosic Ethanol? *Science*[online]. 2010, **329**(5993), 784-785 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1126/science.329.5993.784. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.329.5993.784>
- 123.SHAH, Shweta, Shweta SHARMA a M. N. GUPTA. Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil. *Energy & Fuels*[online]. 2004, **18**(1), 154-159 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1021/ef030075z. ISSN 0887-



0624. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef030075z>
124. SHARMA, Y.C. a B. SINGH. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel* [online]. 2008, **87**(8-9), 1740-1742 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.08.001. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236107003663>
125. SHEEHAN, J., et al. A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program—Biodiesel from Algae: Biodiesel from Algae Part 2: *National Renewable Energy Laboratory: Biodiesel from Algae Part 2*: [online]. Golden (Colorado): National Renewable Energy Laboratory, U. S. Department of Energy, 1998b, , 1-294 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/24190.pdf>
126. SHEEHAN, J., et al. An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles. *National Renewable Energy Laboratory* [online]. Golden (Colorado): National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, 1998a, , 1-47 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24772.pdf>
127. SCHACHT, Christian, Carsten ZETZL a Gerd BRUNNER. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. 2008, **46**(3), 299-321 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.01.018. ISSN 08968446. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844608000363>
128. SCHUCHARDT, Ulf, Ricardo SERCHELI a Rogério Matheus VARGAS. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 1998, **9**(3), - [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1590/S0103-50531998000300002. ISSN 0103-5053. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50531998000300002&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50531998000300002&lng=en&nrm=iso&tlng=en)
129. SCHWAB, A. W., G. J. DYKSTRA, E. SELKE, S. C. SORENSON a E. H. PRYDE. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 1988, **65**(11), 1781-1786 [cit. 2016-04-18]. DOI: 10.1007/BF02542382. ISSN 0003-021x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02542382>



130. SCHWAB, A.W., M.O. BAGBY a B. FREEDMAN. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* [online]. 1987, **66**(10), 1372-1378 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90184-0. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016236187901840>
131. SIDDIQUEE, Muhammad N. a Sohrab ROHANI. Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2011, **15**(2), 1067-1072 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.029. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032110003989>
132. SIVASAMY, Arumugam, Kien Yoo CHEAH, Paolo FORNASIERO, Francis KEMAUSUOR, Sergey ZINOVIEV a Stanislav MIERTUS. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *ChemSusChem* [online]. 2009, **2**(4), 278-300 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1002/cssc.200800253. ISSN 18645631. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.200800253>
133. SLININGER, Patricia J., Steven W. GORSICH a Zonglin L. LIU. Culture nutrition and physiology impact the inhibitor tolerance of the yeast *Pichia stipitis* NRRL Y-7124. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2009, **102**(3), 778-790 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1002/bit.22110. ISSN 00063592. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bit.22110>
134. SMITH, Alison M. Prospects for increasing starch and sucrose yields for bioethanol production. *The Plant Journal* [online]. 2008, **54**(4), 546-558 [cit. 2016-04-11]. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2008.03468.x. ISSN 0960-7412. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-313X.2008.03468.x>
135. SOCCOL, Carlos Ricardo, Luciana Porto de Souza VANDENBERGHE, Adriane Bianchi Pedroni MEDEIROS, et al. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(13), 4820-4825 [cit. 2016-03-29]. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.067. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409015727>
136. SOLOMON, Barry D. Biofuels and sustainability. *Annals of the New York Academy of Sciences* [online]. 2010, **1185**(1), 119-134 [cit. 2016-03-24]. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2009.05279.x. ISSN 00778923. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1749-6632.2009.05279.x>

137. SOLOMON, Barry D., Justin R. BARNES a Kathleen E. HALVORSEN. Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2007, **31**(6), 416-425 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2007.01.023. ISSN 09619534. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953407000396>
138. SONGSTAD, D. D., P. LAKSHMANAN, J. CHEN, W. GIBBONS, S. HUGHES a R. NELSON. Historical perspective of biofuels: learning from the past to rediscover the future. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* [online]. 2009, **45**(3), 189-192 [cit. 2016-04-10]. DOI: 10.1007/s11627-009-9218-6. ISSN 1054-5476. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11627-009-9218-6>
139. SPEIDEL, Harold K., Roger L. LIGHTNER a Irshad AHMED. Biodegradability of New Engineered Fuels Compared to Conventional Petroleum Fuels and Alternative Fuels in Current Use. *Twenty-First Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* [online]. Totowa, NJ: Humana Press, 2000, s. 879 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1007/978-1-4612-1392-5\_69. ISBN 978-1-4612-7128-4. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-1392-5\\_69](http://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-1392-5_69)
140. SUKMARAN, R. K., L. D. GOTTUMUKKALA, K. RAJASREE, D. ALEX a A. PANDEY. Butanol Fuel from Biomass Revisiting ABE Fermentation. In: PANDEY a ASHOK. *Biofuels : Alternative Feedstocks and Conversion Processes* [online]. Amsterdam: Academic Press, 2011, s. 571-586 [cit. 2016-03-15]. ISBN 9780123850997. Dostupné z: [http://web.b.ebscohost.com/ehost/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzM4MDQ3NV9fQU41?sid=abb22e69-fee8-4c54-ad12-65d9776e2016@sessionmgr102&vid=0&format=EB&lpid=lp\\_571-2&rid=0](http://web.b.ebscohost.com/ehost/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzM4MDQ3NV9fQU41?sid=abb22e69-fee8-4c54-ad12-65d9776e2016@sessionmgr102&vid=0&format=EB&lpid=lp_571-2&rid=0)
141. SULBARÁN, B., A. FERRER, F.M. BYERS, B. E. DALE a M. ARISTIGUIETA. Sugar production from rice straw. *Arch. Latinoam. Prod. Anim* [online]. 1997, **6**(5), 112-114 [cit. 2016-03-10]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/237622892\\_Sugar\\_production\\_from\\_rice\\_straw](https://www.researchgate.net/publication/237622892_Sugar_production_from_rice_straw)
142. SUN, Ye a Jiayang CHENG. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* [online]. 2002, **83**(1), 1-11 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852401002127>

143. ŠMERDA, Tomáš, Jiří ČUPERA a Martin FAJMAN. *Vznětové motory vozidel: biopaliva, emise, traktory*. 1. vyd. Brno: CPress, 2013. Auto-moto-profi (CPress). ISBN 978-80-264-0160-5.
144. TALEBNIA, Farid, Dimitar KARAKASHEV a Irini ANGELIDAKI. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(13), 4744-4753 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.080. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409015855>
145. TEYMOURI, Farzaneh, Lizbeth LAUREANO-PEREZ, Hasan ALIZADEH a Bruce E. DALE. Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresource Technology* [online]. 2005, **96**(18), 2014-2018 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.01.016. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405000696>
146. Third Generation Biofuels. *Biofuels: The fuel of the future* [online]. 2010 [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://biofuel.org.uk/third-generation-biofuels.html>
147. TOKGOZ, S. The Impact of Energy Markets on the EU Agricultural Sector. In: *12th Congress of the European Association of Agricultural Economists – EAAE 2008* [online]. Ghent (Belgicko), 2008 [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/files/153/7055150.pdf>
148. TRAN, Ai V. a Robert P. CHAMBERS. Red oak wood derived inhibitors in the ethanol fermentation of xylose by *Pichia stipitis* CBS 5776. *Biotechnology Letters* [online]. 1985, **7**(11), 841-845 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1007/BF01025567. ISSN 0141-5492. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01025567>
149. Flexible Fuel Vehicles, *U.S. Department of energy: Energy Efficiency & Renewable Energy* [online]. USA, 2009 [cit. 2016-03-24]. Dostupné z: [http://www.afdc.energy.gov/vehicles/flexible\\_fuel.html](http://www.afdc.energy.gov/vehicles/flexible_fuel.html)
150. USTA, N., E. ÖZTÜRK, Ö. CAN, E.S. CONKUR, S. NAS, A.H. ÇON, A.Ç. CAN a M. TOPCU. Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. *Energy Conversion and Management* [online]. 2005, **46**(5), 741-755 [cit. 2016-03-30]. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.05.001. ISSN 01968904. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890404001116>

151. VAMVUKA, D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—An overview. *You have full text access to this content International Journal of Energy Research*[online]. Hania (Grécko): Wiley, 2011, **35**(10), 835–862 [cit. 2016-04-18]. DOI: 10.1002/er.1804. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.1804/pdf>
152. VAN DEN BROEK, R., P. NIERMEIJER, M. TIJMENSEN a M. VAN WALWIJK. *Biofuels in the Dutch market: a fact-finding study* [online]. Utrecht (Holandsko): SenterNovem, 2003 [cit. 2016-04-14]. 2GAVE--0312. Dostupné z: [http://english.rvo.nl/sites/default/files/2013/11/Report%20Biofuels%20in%20the%20Dutch%20market.%20A%20fact-finding%20study\\_2GAVE0312.pdf](http://english.rvo.nl/sites/default/files/2013/11/Report%20Biofuels%20in%20the%20Dutch%20market.%20A%20fact-finding%20study_2GAVE0312.pdf)
153. VAN GERPEN, J., et al. Biodiesel Production Technology. *National renewable energy laboratory* [online]. Golden (Colorado): National renewable energy laboratory, U.S. Department of Energy, 2004, 1-105, 1-21 [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf>
154. VAN GERPEN, J. H., et al. Commercial Biodiesel Production. *Oilseed and Biodiesel Workshop* [online]. Billings, (Montana): Biological and Agricultural Engineering University of Idaho, 2004 [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: [https://deq.mt.gov/Portals/112/Energy/EnergizeMT/EnergySites/Documents/Biodiesel\\_Production\\_Educ\\_Presentations/10Montana\\_Production\\_Jan\\_2008\\_JVP.pdf](https://deq.mt.gov/Portals/112/Energy/EnergizeMT/EnergySites/Documents/Biodiesel_Production_Educ_Presentations/10Montana_Production_Jan_2008_JVP.pdf)
155. VÍCELETÝ PROGRAM PODPORY DALŠÍHO UPLATNĚNÍ UDRŽITELNÝCH BIOPALIV V DOPRAVĚ NA OBDOBÍ 2015 - 2020 [online]. Praha: Ministerstvo zemědělství, 2014 [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: [http://eagri.cz/public/web/file/327185/Vicelety\\_program\\_2014.pdf](http://eagri.cz/public/web/file/327185/Vicelety_program_2014.pdf)
156. VICENTE, G, M MARTINEZ a J ARACIL. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource Technology* [online]. 2007, **98**(9), 1724-1733 [cit. 2016-04-21]. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.07.024. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852406003518>
157. WANG, Lianyuan, Huayang HE, Zifeng XIE, Jichu YANG a Shenlin ZHU. Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol. *Fuel Processing Technology*[online]. 2007, **88**(5), 477-481 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.12.003. ISSN 03783820. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382006002207>

158. WANG, M., C. SARICKS a D. SANTINI. *Effects of Fuel Ethanol Use on Fuel-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions* [online]. Argonne (IL): Argonne National Laboratory, 1999, , 1-39 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <https://greet.es.anl.gov/publication-xf8nbkoc>
159. WANG, Yong, Shiyi Ou, PENGZHAN LIU a Zhisen ZHANG. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management* [online]. 2007, **48**(1), 184-188 [cit. 2016-04-21]. DOI: 10.1016/j.enconman.2006.04.016. ISSN 01968904. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890406001543>
160. WEIL, J. et al. Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar wood sawdust pressure cooking in water. *Appl. Biochem. Biotechnol* [online]. 1998, , 70-72, 99-111 [cit. 2016-03-01]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02920127>
161. WEISZ, P. B., W. O. HAAG a P. G. RODEWALD. Catalytic Production of High-Grade Fuel (Gasoline) from Biomass Compounds by Shape-Selective Catalysis. *Science* [online]. 1979, **206**(4414), 57-58 [cit. 2016-04-18]. DOI: 10.1126/science.206.4414.57. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.206.4414.57>
162. YANG, B. a Y. LU. The promise of cellulosic ethanol production in China. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [online]. 2007, **82**(1), 6-10 [cit. 2016-03-29]. DOI: 10.1002/jctb.1637. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.1637/full>
163. ZHANG, K., M. R. SAWAYA, D. S. EISENBERG a J. C. LIAO. Expanding metabolism for biosynthesis of nonnatural alcohols. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2008, **105**(52), 20653-20658 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1073/pnas.0807157106. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0807157106>
164. ZHANG, Y, M.A DUBÉ, D.D MCLEAN a M KATES. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* [online]. 2003, **90**(3), 229-240 [cit. 2016-04-05]. DOI: 10.1016/S0960-8524(03)00150-0. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852403001500>

165. ZHU, L. et al. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. *Bioresource Technology*. 2008, (99), 3817-3828.  
doi:10.1016/j.biortech.2007.07.033 Dostupne z:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240700586X>

## 10 PRÍLOHY

Tabuľka 2. Výrobná cena bionafty z rôznych surovín za použitia transesterifikačného procesu

Surovina	Výrobná cena bionafty (USD za galón)	Použitá literatúra
Olej z komunálnych kalov	3.11	Siddiquee and Rohani (2011)
Sójový olej	1.70	Ong et al. (2012)
Živočíšne tuky	1.59	Sivasamy et al. (2009)
Repkový olej	10.64	Ong et al. (2012)
Palmový olej	1.26	Ong et al. (2012)
Ricínový olej	4.04	Ong et al. (2012)
Odpadový kuchynský olej	1.56	Ong et al. (2012)

Tabuľka 1. Spotreba biopalív pre dopravu v Európskej únii v 2010 (v toe)

Krajiny	Bioetanol	Bionafta	Iné	Celková spotreba
Nemecko	746 776	2 281 791	53 908	3 082 475
Francúzsko	490 112	2 138 627	—	2 628 739
Španielsko	233 179	1 192 627	—	1 425 807
Taliansko	139 940	1 254 013	—	1 393 953
Anglicko	316 495	823 660	—	1 140 155
Poľsko	187 184	710 713	31 80	901 078
Rakúsko	63 457	354 858	119 175	537 489
Švédsko	203 943	198 340	49 355	451 638
Belgicko	52 119	305 917	—	358 036
Portugalsko	0	325 982	—	325 982
Česko	61 262	172 494	—	233 756
Rumunsko	45 142	185 583	—	230 725
Holandsko	134 136	94 559	—	228 695

Slovensko	45 142	132 560	—	177 701
Maďarsko	57 615	117 009	—	174 625
Fínsko	73 517	62 745	58	136 320
Grécko	0	124 810	—	124 810
Írsko	27 324	79 249	2036	108 610
Litva	10 412	34 731	—	45 144
Slovinsko	2904	41 724	—	44 628
Luxembursko	720	40 043	—	40 763
Dánsko	34 179	820	—	34 999
Bulharsko	0	34 387	—	34 387
Lotyšsko	8419	18 698	—	27 117
Cyprus	0	14 944	—	14 944
Malta	0	884	—	884
Estónsko	0	0	—	0
<b>Celkom EÚ</b>	<b>2 933 977</b>	<b>10 741 771</b>	<b>227 712</b>	<b>13 903 460</b>

(Eurobserv'ER; 2011).