

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Bakalářská práce

Kapalná biopaliva a jejich možná výroba z bioodpadů

Zdeňka Vítková
Praha 2007

Obsah

1.	Úvod	2
2.	Legislativa a stav v používání biopaliv v EU	3
2.1	Směrnice 2003/30/ES	3
2.2	Směrnice 2003/96/ES	3
2.3	Zpráva Evropské komise o pokroku v používání biopaliv	4
3.	Legislativa a stav v používání biopaliv v České republice	5
3.1	Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a jeho novelizace č. 180/2007 Sb.	5
3.2	Zákon č. 575/2006 Sb. o spotřebních daních	6
3.3	Nařízení vlády č. 80/2007 Sb. a podpora pěstování energetických plodin	6
3.4	Současný stav a budoucnost používání biopaliv v České republice	6
4.	Biopaliva používaná v současnosti	8
4.1	Bionafta – metylestery mastných kyselin (FAME)	8
4.1.1	Bionafta ve světě	8
4.1.2	Bionafta v České republice	9
4.2	Bioetanol	10
4.2.1	Bio-ETBE	11
4.2.2	Bioetanol ve světě	12
4.2.3	Bioetanol v České republice	13
5.	Výroba biopaliv z bioodpadů	14
5.1	Výroba bioetanolu z lignocelulóзовé hmoty	15
5.1.1	Výzkum a uplatňování technologie v zahraničí	17
5.1.2	Výzkum technologie v České republice	17
5.2	Zpracování použitých olejů metylesterovou metodou	20
5.3	Výroba syntetických paliv	21
5.3.1	Pyrolýza biomasy	21
5.3.2	Hydrotermické zpracování biomasy (HTU)	22
5.3.3	Výroba syntézního plynu	23
5.3.4	Fischer – Tropschova syntéza a výroba BTL	24
5.3.5	Zkušenosti s technologií	24
6.	Závěr	27
7.	Použitá literatura	28

1. Úvod

Snaha o trvale udržitelný rozvoj, šetrné a racionální využívání přírodních zdrojů, závazky vyplývající z Kjótského protokolu, snížení závislosti na dovozu ropy, rozrůstající se dopravní sektor. To vše a mnohé další je důvodem pro současný zvýšený zájem o alternativní paliva pro dopravu.

Kromě paliv na bázi zemního plynu jsou velmi často zmiňována biopaliva. A to zejména ve formě esterů rostlinných olejů (FAME), bioetanolu či bio-ETBE. V budoucnosti se počítá také s větším uplatněním syntetických biopaliv produkovaných na základě Fischer-Tropschovy syntézy (BTL) či pyrolýzy.

Biopaliva přitom nejsou žádnou novinkou. Etanol byl zkoušen N. A. Ottou v jednom prototypu zážehového spalovacího motoru a ve vyspělých státech se ve 20. a 30. letech 20. století do paliv běžně přidával. Také vynálezce vznětového motoru, Rudolf Diesel, nevyklučoval možnost uplatnění rostlinného oleje coby pohonné látky.

Současná biopaliva (FAME, bioetanol) jsou vyráběna především z olejnatých či cukerných plodin. Zemědělský sektor je však limitován řadou faktorů a v případě rostoucí poptávky po biopalivech nemůže poskytnout potřebné množství surovin pro jejich výrobu, aniž by nebylo poškozeno životní prostředí.

Velké naděje se proto vkládají do paliv tzv. druhé generace. Jednou z cest je výroba paliv z fytohmoty s velkým obsahem ligninu a celulózy. Tímto způsobem by bylo možno zpracovávat celé rostliny i rostlinný odpad z lesnictví, zemědělství, zpracování dřeva, výroby papíru a celulózy, některé složky komunálních bioodpadů a biologicky rozložitelný odpad ze zahrad a parků.

2. Legislativa a stav v používání biopaliv v EU

2.1 Směrnice 2003/30/ES

Stěžejním evropským dokumentem v oblasti biopaliv je směrnice 2003/30/ES o zajištění používání biopaliv nebo dalších obnovitelných paliv pro dopravu vydaná Evropským parlamentem a radou 8. května 2003.

Obsahem směrnice jsou definice jednotlivých pojmů a stanovení cílů a povinností, k nimž se členské státy zavazují. Referenční hodnota pro minimální podíl biopaliv uvedených na trh byla stanovena 2 % (vypočítanými na základě obsahu energie) do 31.12.2005 a 5,75 % do 31.12.2010.

Biopaliva mohou být k dispozici v různých formách. Jedná se především o čistá biopaliva nebo s vysokou koncentrací v derivátech minerálních olejů, biopaliva smíchaná v derivátech minerálních olejů či o kapaliny odvozené z biopaliv (např. ETBE).

Členské státy se rovněž zavázaly každoročně hlásit Komisi provedená opatření k zajištění jejich používání, národní zdroje určené pro výrobu biomasy pro energetické využití jiné než doprava a celkový prodej dopravního paliva a další obnovitelná paliva uplatněná na trhu za předcházející rok.

Komise každé dva roky vydá zprávu hodnotící hospodárnost opatření podniknutých členskými státy, ekonomická hlediska, dopady na životní prostředí, životní cykly biopaliv, udržitelnost produkce v zemědělství, účinek na změnu klimatu, dopad na snižování emisí CO₂ a přehled dalších dlouhodobějších možností týkajících se energeticky účinných opatření v dopravě.

2.2 Směrnice 2003/96/ES

Dalším důležitým dokumentem v oboru biopaliv je Směrnice Rady 2003/96/ES ze dne 27. října 2003 o zdanění energetických produktů a elektřiny.

Členskými státy se umožňuje v rámci upřednostňování biopaliv a zvýšení jejich konkurenceschopnosti vůči tradičním palivům poskytovat za určitých podmínek daňové úlevy či osvobození od daně. Tato opatření se považují za formu státní podpory a jako taková musí být nejprve schválena Komisí. Zhodnocení Komise má za úkol zabránit nežádoucímu narušení hospodářské soutěže a zároveň brát v potaz pokyny EU o státní podpoře na ochranu

životního prostředí, které zohledňují možné pozitivní účinky energie produkované z biomasy ve srovnání s výrobou energie z fosilních paliv.

2.3 Zpráva Evropské komise o pokroku v používání biopaliv

První Zpráva o pokroku v používání biopaliv a dalších obnovitelných paliv ve členských státech Evropské unie byla zveřejněna 10. ledna 2007. Všímá si vývoje používání biopaliv v EU a jednotlivých členských státech od roku 2003, kdy vešla v platnost výše zmiňovaná směrnice 2003/30/ES.

Je třeba poznamenat, že tato směrnice je prepisem méně závazného charakteru a indikativní cíle nejsou pro členské státy povinné. Není proto překvapující zjištění, že 2 % podíl biopaliv v dopravě do konce roku 2005 nebyl realizován. Nebylo dosaženo ani hodnoty 1,4 %, která by byla splněna, kdyby jednotlivé státy dostály svých záměrů. Skutečná hodnota podílu biopaliv dosáhla v roce 2005 pouze 1 % (na 80 % se podílí bionafta, 20 % zahrnuje bioetanol většinou ve formě ETBE), přesto se jedná o dvojnásobný nárůst oproti roku 2003.

Pouze dvěma státům se podařilo dopracovat se k původně plánovanému číslu. Německo uvádí hodnotu 3,8 % a Švédsko 2,2 %. Na druhé straně ve sdělení Komise „Strategie Evropské unie pro biopaliva“ z února 2006 se uvádí, že v sedmi případech, kdy členské státy přijaly bez patřičného odůvodnění nízké cíle, bylo dokonce zahájeno řízení o nesplnění povinnosti.

Od začátku roku 2005 třináct států připustilo možnost daňových výjimek podle směrnice 2003/96/ES, alespoň osm tuto již takový prepis použilo nebo připravuje. Několik zemí (včetně České republiky) se rozhodlo podporovat biopaliva jiným, více efektivním a direktivnějším způsobem, tj. povinností dodavatelů zahrnout do celkového množství paliv na trhu předem určené procentuální množství biopaliv. Někde toto opatření funguje coby doplněk daňových úlev, jinde ho zcela nahrazuje.

Zkušenosti z roku 2005 vybízejí k závěru, že ani v roce 2010 nebude dosaženo předsevzatým závazkům směrnice 2003/30/ES. Odhaduje se, že konečný podíl biopaliv dosáhne v roce 2010 hodnoty cca 4,2 % namísto plánovaným 5,75 %. Komise si to uvědomuje, přesto doporučuje v jejím naplňování pokračovat a během roku 2007 ji rozšířit o minimální taxu 10% pro biopaliva do roku 2020. Velké očekávání přitom vkládá do tzv. paliv druhé generace.

3. Legislativa a stav používání biopaliv v České republice

3.1 Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a jeho novelizace č. 180/2007 Sb.

Právní úprava České republiky týkající se oblasti biopaliv a různých forem jejich podpory prošla během posledních 15 let řadou změn.

V současné době je upravuje zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší, jež biopalivo definuje jako „*kapalné nebo plynné pohonné hmoty, které jsou uvedeny ve zvláštním právním předpisu, vyrobené z biomasy a určené pro pohon vozidel na pozemních komunikacích.*“ Biomasou se přitom rozumí „*biologicky odbouratelná část výrobků, odpadů a zůstatků ze zemědělství, lesnictví a příbuzných odvětví a biologicky odbouratelná část průmyslového a komunálního odpadu*“.

Tento zákon byl od doby svého vzniku již několikrát novelizován. Poslední novela č. 180/2007 Sb., která nabývá na účinnosti 1. září 2007, přináší do sféry používání biopaliv v České republice nový prvek.

Zlomem je povinnost osob uvádějících motorové benziny nebo motorovou naftu do volného daňového oběhu zajistit, aby v pohonných hmotách bylo obsaženo i minimální množství biopaliv a to ve výši 2 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty od 1. září 2007 a 2 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů od 1. ledna 2008. Od dalšího roku, tj. od 1. ledna 2009, se povinné hodnoty zvýší na 4,5 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty a 3,5 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů.

Pokud tak dotyčná osoba neučiní a neuvede do oběhu minimální množství biopaliv pro dopravní účely, je povinna zaplatit poplatek z objemu biopaliv, které měla uvést do oběhu za uplynulý kalendářní rok. Výše poplatku se stanoví jako součin množství neuvedeného biopaliva v litrech a částky 75 Kč. Poplatek je příjmem státního rozpočtu.

Nově také definuje směsné palivo jako „*motorovou naftu s obsahem vyšším než 31 % objemových bionafty (směsná motorová nafta) ..., směs minimálně 70 % objemových bioethanolu s motorovým benzinem (bioethanol E85) a ethylalkohol vyrobený z biomasy s obsahem maximálně 5 % hmotnostních komplexních zušlechťovacích aditiv určený k pohonu spalovacích vznětových motorů (bioethanol E95)*“.

3.2 Zákon č. 575/2006 Sb. o spotřebních daních

Další výraznou změnu přímo se dotýkající obchodu s biopalivy přinesla novela zákona o spotřebních daních č. 575/2006 Sb. účinná od 1. ledna 2007.

Tento předpis změnil dosavadní systém úlev na spotřební dani pro biopaliva. Od této doby již není možné spotřební daň vracet jako tomu bylo v případě benzínu s 5 % přídatkem lihu ani uplatňovat sníženou sazbu daně u nafty s minimálně 31 % podílem MEŘO. Jedinou výsadu, v podobě osvobození od spotřební daně, ponechal biosložkám v případě, že jsou na trh uváděny v čisté podobě nebo se jedná o 47 % směs složky ETBE (Tomíček, 2006).

3.3 Nařízení vlády č. 80/2007 Sb. a podpora pěstování energetických plodin

Vláda České republiky vydala v souladu s právem EU nařízení č. 80/2007 Sb. o stanovení některých podmínek poskytování platby pro pěstování energetických plodin

Žádost o poskytnutí platby je možné podat na jakékoliv plodiny primárně určené k výrobě energetických produktů. Minimální výměra, na kterou lze poskytnout platbu, se rovná 1 ha zemědělské půdy. Státní zemědělský intervenční fond platbu poskytne, pokud žadatel do stanoveného data příslušného roku doručí prohlášení o sklizni energetické plodiny. Ve stejné lhůtě musí být fondu předložena smlouva o nákupu energetické plodiny a později informace o místě jejího zpracování. Výše podpory se odvozuje od základní sazby uznanou Evropskou komisí vynásobenou plochou zemědělské půdy.

3.4 Současný stav a budoucnost používání biopaliv v České republice

České republice se zatím nepodařilo splnit stanovený minimální indikativní cíl potřeby biopaliv v dopravě navržený EU. V roce 2005 bylo dosaženo pouze 0,046 % (e.o.) namísto EU doporučených 2 % (e.o.). MZe, které je pověřeno správou věcí ohledně Směrnice 2003/30/ES, přitom v červenci 2004 Evropské komisi oznámilo, že v roce 2006 bude podíl MEŘO na prodeji nafty činit 1,56 % (e.o.) a etanolu na prodeji benzínů 1,82 % (e.o.). V roce 2010 se tyto hodnoty mají zvýšit na 1,76 %, respektive 2,17 %. Také tyto cíle se však zdají být málo reálné. (Šebor et al., 2006)

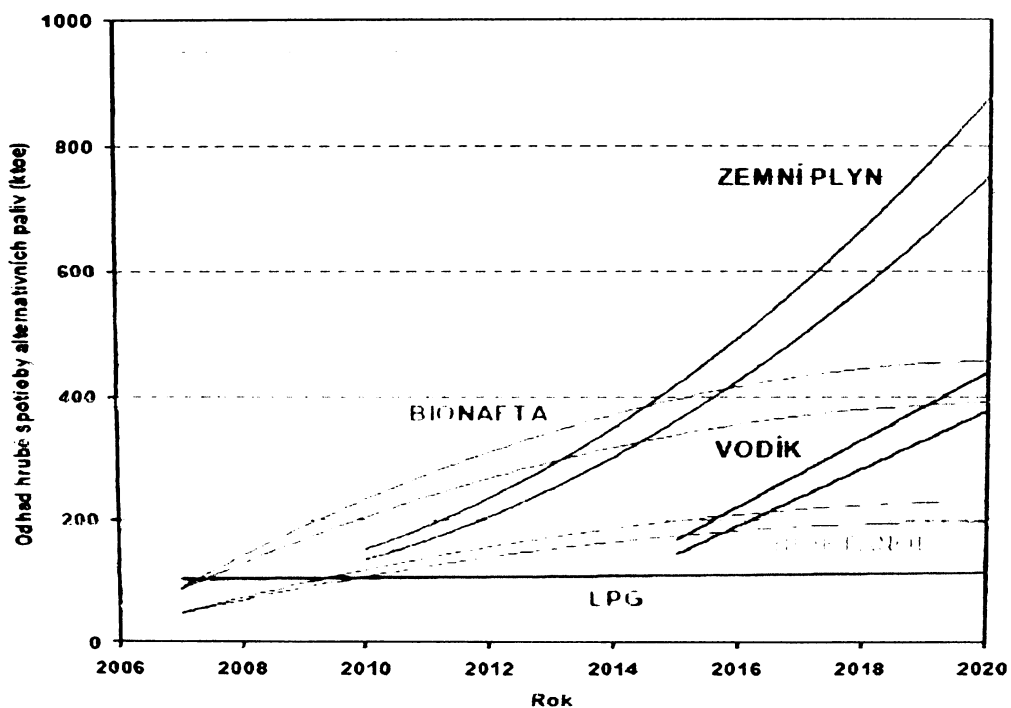
Nedávné změny v legislativě se snaží tento stav změnit. Od září 2007 zákon nařizuje biosložky do paliv přimíchávat. Obdobný systém již platí ve Francii, Rakousku a Švédsku. Francie má od ledna 2005 povinnou kvótu 2 %, v Rakousku musí podíl biopaliv činit 2,5 %

od října 2005. V obou případech se plánuje zvyšování této hodnoty. Výhodou tohoto opatření je bezprostřední efekt. V Rakousku podíl biopaliv vystoupal během posledního čtvrtletí roku 2005 z 0,2 % na 3,2 %. (EU, 2006)

MPO uvádí, že v roce 2008 by při očekávané maximální spotřebě pohonných hmot a plném využití biopaliv při jejich výrobě je možné v ČR uplatnit 200 kt MEŘO a 1 900 tis. hl bioetanolu, což by odpovídalo zhruba 4 % podílu přepočítaného na energetický obsah.

Aby bylo dosaženo předsevzatým cílům, je třeba uvést do oběhu biopaliva na bázi bioetanolu, které na našem trhu dosud chybí. Kromě přímého přimíchávání do motorového benzínu, které má řadu nevýhod, se uvažuje o výrobě ETBE, v případě přebytků etanolu způsobené stagnací poptávky po benzínu, také o výrobě EEŘO. V delším horizontu může být zavedeno palivo E85 s 85 % obsahem bioetanolu, jež však vyžaduje speciální FFV vozidla. Uplatnit se mají znovu i směsné nafty z větším zastoupením bioložky (30 % obj. MEŘO), především v sektorech mimo silniční dopravu – zemědělství, lesnictví, př. stavebnictví. (MPO, 2006)

Vývoj alternativních motorových paliv v ČR do r. 2020 vycházející ze záměrů EU je načrtnut na Obr. 1.



Obr. 1 Vývoj alternativních motorových paliv v ČR do r. 2020 (Šebor et al., 2006)

4. Biopaliva používaná v současnosti

4.1 Bionafta – metylestery mastných kyselin (FAME)

Výroba bionafty představuje prověřenou a dobře zvládnutou technologii, která je provozována ve velkokapacitním měřítku již řadu let. Z rostlin se využívá především řepky olejné (80% světové produkce), okrajově také sóji nebo slunečnice.

Postup používaný při získávání rostlinných olejů je obdobný metodě užívané v potravinářském průmyslu. Olejnatá semena se nejprve lisují, pokrutiny z lisu ještě drtí a extrahují. Surový olej s velkým množstvím doprovodných látek se rafinuje, odstraňují se fosfolipidy, volné mastné kyseliny, pigmenty, stopy kovů, složky síry i zápach. Vzniklý rostlinný olej by bylo teoreticky možné použít v dieslových motorech přímo, avšak kvůli vysoké viskozitě, špatné termické a hydrolytické stabilitě a nízkému cetanovému číslu postupuje katalyzovanou transesterifikací s alkoholem, především metanolem. Získaná surovina je pestrá směs oleje, tuků, přebývajících metanolu, glycerolu a glycerinu a je jí nutno ještě rafinovat na standardizovanou kvalitu.

Výsledný FAME si je s motorovou naftou velmi podobný. Charakteristické vlastnosti jsou ovlivňovány jednak surovinou, jednak způsobem technologického procesu jejich výroby. Např. oxidační stabilita je proměnná v závislosti na spektru mastných kyselin. Negativně ji může ovlivnit také skladování při vysokých teplotách, působení světla, vody nebo katalyticky působícími kovy, např. mědi.

Ve stávajících výrobnách MEŘO (metylestery řepkového oleje) lze vyrábět také EEŘO (etylestery řepkového oleje) náhradou metanolu bioetanolem. Zatím byla tato možnost uskutečňována v neprůmyslovém měřítku (mimo jiné též ve výrobě v Chrudimi). Pro průmyslové uplatnění je ještě třeba optimalizovat reakční podmínky této technologie. (Pastorek et al., 2004, MPO ČR, 2006, Kára, 2001)

4.1.1 Bionafta ve světě

Největším producentem bionafty ve světě jsou státy Evropské unie. V roce 2005 zde bylo vyrobeno 3,18 mil. tun bionafty. V letošním roce se odhaduje navýšení o dalších 1,3 mil. tun. (Anonymus I, 2007) Podle odhadů je letos v 27 členských státech EU oseto řepkou olejnou 6,2 mil. ha, což je o 1 mil. ha více než v roce 2006. Největšími pěstiteli zůstávají Francie s 1,56 mil. ha a Německo s 1,54 mil. ha. (Anonymus II, 2007)

Právě Německo figuruje coby největší producent bionafty mezi členskými státy EU, její tamější tržní podíl dosahuje 3,75 %, což je největší zastoupení v rámci celé Evropy. V roce 2005 bylo v SRN spotřebováno celkem 1,8 mil. tun bionafty a 200 tis. tun rostlinných olejů (Šebor et al., 2006). Německo má v současné době kapacity schopné vyrobit ročně 3,5 mil. tun bionafty a provozoven nadále přibývá (Anonymus I, 2007).

Zatímco v Evropě je hlavní plodinou při výrobě bionafty zmiňovaná řepka olejka, v USA se 90% bionafty získává ze sójového oleje (SME). Národní správa pro biopaliva uvádí, že tamní spotřeba a výroba biopaliv ze sójového oleje vzrostla mezi roky 2005 a 2006 na dvojnásobek. Nicméně odhadované množství 570 – 760 mil. l pro rok 2006 je vůči hodnotám z EU (3 mld. l v r. 2005) pouhým zlomkem. (Anonymus I, 2007)

Zájem na výrobě biopaliv neprojevují pouze průmyslově vyspělé země. V souvislosti s výrobou FAME se hovoří také o palmovém oleji (PME). Zájem na jeho zpracování a exportu má především Malajsie a Indonésie. (Kováč, 2005)

4.1.2 Bionafta v České republice

V roce 1992 byl v ČR zahájen program podpory výroby MEŘO a směsného paliva tzv. Oleoprogram. Jeho cílem byla podpora využití zemědělské půdy pro nepotravinářské účely a realizace nových technologií na výrobu energie z obnovitelných zdrojů. V letech 1992-96 byla podpora uskutečňována návratnými bezúročnými půjčkami při výstavbě výroben MEŘO a bionafty, od r. 1997 úlevami ze spotřebních daní a dotacemi. Na trhu se díky těmto opatřením uchytila cenově zvýhodněná směs motorové nafty a s 30 % přídavkem MEŘO. Od r. 1999 se tohoto paliva prodalo 170 – 260 tis. tun, což představovalo 1,2 % podíl na všech spotřebovaných pohonných hmotách.

Změna sazby DPH a zrušení dotací spojené se vstupem do EU, výrazně zhoršilo podmínky na českém trhu a směsná nafta z něj vymizela. Výroba MEŘO stále pokračuje a produkt se vyváží do zahraničí, především SRN. (Šebor, 2006)

Vývoj prodeje bionafty v ČR během let 1995 – 2005 ukazuje Tab.1.

Tab.1 Vývoj prodeje bionafty v ČR během let 1995 – 2005 (v tis. tun)

Roky	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Prodej bionafty	25,0	30,0	170,0	180,0	178,0	228,3	222,1	230,0	256,7	105,0	9,0

Podle: Adamec et al., 2006

4.2 Bioetanol

Alkoholové kvašení je lidstvu známo již tisíce let a průmyslová výroba dosáhla během let vyzrálých technologií.

V případě bioetanolu je nejjednodušší výroba z plodin běžně užívaných v cukrovarnickém procesu (cukrová řepa, cukrová třtina), případně z vedlejších produktů výroby cukru (melasa). Tyto suroviny totiž obsahují jednoduché cukry, jež je snadné oddělit a fermentovat působením kvasinek na etanol. Běžně se používají také škrobnaté suroviny (pšenice, tritikale, ječmen, kukuřice, brambory), u nichž je však třeba škrob nejprve převést na zkvasitelný sacharid (glukózu). Proto jsou tyto suroviny kromě drcení a rozmělnování ještě před fermentací vystaveny působení enzymů či podstupují kyselou hydrolyzu.

Samotná fermentace, kvašení, probíhá bez přístupu vzduchu. Kromě etanolu a oxidu uhličitého vznikají také vedlejší produkty (např. vyšší alkoholy, glycerol, organické kyseliny, estery), které je nutné od etanolu oddělit. Rafinovaný bioetanol je třeba ještě odvodnit, což je možné provést několika možnými způsoby. Téměř sto let se používá metoda využívající vlivu další kapaliny (benzen, heptan, cyklohexan) posunující azeotropický bod. Dělení této směsi pak proběhne na dvou destilačních kolonách. Méně energeticky náročné je odvodňování pomocí adsorpce na molekulových sítích, zeolitech. (MPO ČR 2006, Šebor et al., 2006)

Bioetanol je možné použít jako čistou pohonnou hmotu pouze ve speciálních motorech, ve směsi i ve běžných zážehových motorech. Současná norma povoluje přimíchávání bioetanolu až do 5% V/V. Další možnost představují tzv. Flexible Fuel Vehicles, které mohou spalovat pohonnou hmotu se značným obsahem etanolu (E85) i obvyklý benzín. S těmito vozy mají už zkušenosti ve Švédsku, USA a Brazílii.

Předností bioetanolu je vysoké oktanové číslo a vysoké výparné teplo, díky němuž dochází ke „vnitřnímu chlazení motoru“. Na druhé straně jeho používání s sebou přináší i řadu problémů, především v něm obsažená voda, jež se může díky své vyšší hustotě odděleně usazovat na dně nádrží. Etanol je díky své hydroxylové skupině reaktivnější než uhlovodíky a vyžaduje proto větší nároky na odolnost materiálů. Možným řešením je přimíchávání etanolu až při tankování uplatňované např. ve Švédsku a USA či přidávání vhodných aditiv.

Obsah energie etanolu sice činí jen asi dvě třetiny obsahu motorového benzínu, na druhé straně má však lepší spalné vlastnosti a zvyšuje účinnost spalování. (Pastorek et al., 2004)

4.2.1 Bio-ETBE

Bioetanol může být dál upraven na ETBE (etyl-terc-butyl-eter), který se ve srovnání s alkoholy s benzinem lépe mísí a vzniklá směs je stabilní, aniž by ztratil své přednosti v podobě větší výhřevnosti, oktanového čísla a menšího tlaku par.

Vzniká reakcí alkoholu s izobutanem v přítomnosti kyselého katalyzátoru, která je řízena termodynamicky. Je třeba 47% etanolu a 53% izobutanu.

ETBE má na rozdíl od etanolu malou afinitu k vodě, lépe se snáší s materiály a odpadají i problémy s přepravou v potrubí. Pozitivně se projevuje rovněž po emisní stránce. Na druhé straně jeho malá reaktivnost oproti alkoholům zpomaluje jeho odbouratelnost.

V současné době norma povoluje přimíchávání éterů do 15% V/V. (Pastorek et al., 2004)

4.2.2 Bioetanol ve světě

Brazílie

V minulých letech byla lídrem ve výrobě bioetanolu Brazílie, která zavedla používání biopaliv v automobilovém průmyslu již v polovině 70. let po první ropné krizi. Stát podporoval výrobu a zpracování cukrové třtiny a financoval vývoj automobilů na etanolový pohon. Toto úsilí bylo zintenzívněno v r. 1979 vyhlášením „Pro-alkoholového programu“. Dnes je na brazilských čerpacích stanicích k dispozici několik typů paliv s alkoholovou složkou: čistý alkohol, směs benzínu s 22 % etanolu tzv. „Gasohol“ a směs „MEG“ obsahující 33 % metanolu, 60 % bioetanolu a 7 % benzínu. (Reinbergr, 2006)

Místní produkce by měla dosáhnout v roce 2007 asi 20 mil. m³, což je o 2 mil. m³ víc než v předcházejícím roce. V nejbližších šesti letech se plánuje další navyšování produkce. Výroba bioetanolu by tu měla dosáhnout 36 mil. m³ ročně, z tohoto množství by mělo být 7 mil. m³ exportováno do zahraničí. (Anonymus I, 2007)

USA

V současné době jsou největším světovým výrobcem bioetanolu Spojené státy americké, jejichž bioetanolová produkce v roce 2007 dosáhne asi 24,6 mil. m³. Rok předtím výroba činila 18,6 mil. m³. (Sladký, 2007) USA chtějí v tomto trendu pokračovat a výrobu i spotřebu biopaliv na svém území dále rozšiřovat. Do deseti let by rády dosáhly množství 35 mld. gal. (132,5 mil. m³). Tamější surovinová základna, která využívá především kukuřice,

však není schopná poskytnout více než 15 až 20 mld. gal. (57 až 76 mil. m³) etanolu ročně. V březnu 2007 proto hovořil G.W.Bush se svým brazilským protějškem L. Inaciem Lula da Silvem o možnosti spolupráce a vytvoření světového trhu v této oblasti. (Kamalick, 2007)

Evropa

Podíl států EU na celkové světové produkci bioetanolu je dosud poměrně nízký, avšak i v Evropě by měla být výroba etanolu v roce 2007 vzrůst na 4,1 mil. m³ z 3,4 mil. m³ v roce 2006. Největší přírůstky se očekávají ve Francii, německý průmysl je limitovaný vlastní legislativou a výhodným dovozem. (Sladký, 2007)

Největších zkušeností s používáním bioetanolu v Evropě zatím dosáhlo Švédsko. Praktikuje přímý přídavek etanolu do benzínů i používání paliva E-85 a podporuje se jejich užívání ve speciálních vozových parcích, např. autobusech. V dalších zemích dosud uplatňovalo především ETBE coby zvyšovač oktanového čísla náhradou za používaný MTBE (metyl-terc-butyléter). (Třebický, 2007)

Asie

Důležitým hráčem v oblasti biopaliv začíná být i Asie. Čína slibuje v příštích letech každoroční růst výroby asi o 1,2 mil. m³. Thajsko a Indie se snaží zavádět přimíchávání etanolu do pohonných hmot. Celková asijská produkce pro rok 2007 se odhaduje na 7,6 mil. m³ proti 6,5 mil. m³ v roce 2006.

Díky stále narůstajícím výrobním kapacitám na celém světě a pomalu reagující legislativou a trhem s palivy se počítá v dalších letech s převisem nabídky nad poptávkou, a to především v USA a Brazílii. (Sladký, 2007)

4.2.3 Bioetanol v České republice

Lih se přidával do směsí určených k pohonu motorů na našem území již za první Československé republiky. Zákon č. 85 ze 7. června 1932 dokonce zakotvil povinnost míchání lihu do pohonných látek (Diviš, 2004).

V této době bylo používáno několik druhů směsí. Především dynalkol, obsahující 40% etanolu a 60% benzenu či speciálně upravený dynalkol letecký, složený ze 44% lihu, 44% benzenu a 12% petroleje. Dále byl znám etol (směs 50% lihu, 25% petroleje a 25% etyléteru),

natalit (směs 55% lihu, 44,9% etaléru a 0,1% amoniaku) a další zahraniční přípravky (Kára, 2001).

Renesance nastala v 90. letech 20. století, kdy se začalo pracovat na Bioethanolovém projektu. Vybíraly se vhodné odrůdy obilovin, byl vypracován model optimální technologie a zkoumány různé možnosti aplikace lihu a pozvolna vznikaly 5% lihobenzínové směsi (Diviš, 2004) O zavedení benzínu s přídavkem lihu na český trh se od r. 2000 pokoušela společnost SETA (Anonymus III, 2001).

V současnosti jsou schopny vyrábět v ČR bioetanol dva lihovary. Výrobna ve Vrdech na Čáslavsku patřící společnosti Ethanol Energy má roční výrobní kapacitou cca 700 tis. hl a při výrobě využívá především obilí. Druhý lihovar se nachází v areálu cukrovaru Dobrovice (Obr. 2) patřícímu společnosti Agroetanol TTD. Jeho roční kapacita se odhaduje na 800 tis. až 1 mil. hl, coby hlavní surovinu používá převážně cukrovou řepu (Reinberger, 2006, Šebor, 2006). Z důvodu pomalu vznikající legislativy a nezájmu petrolejářů však jejich produkty nebyly dosud na českém trhu uplatněny.



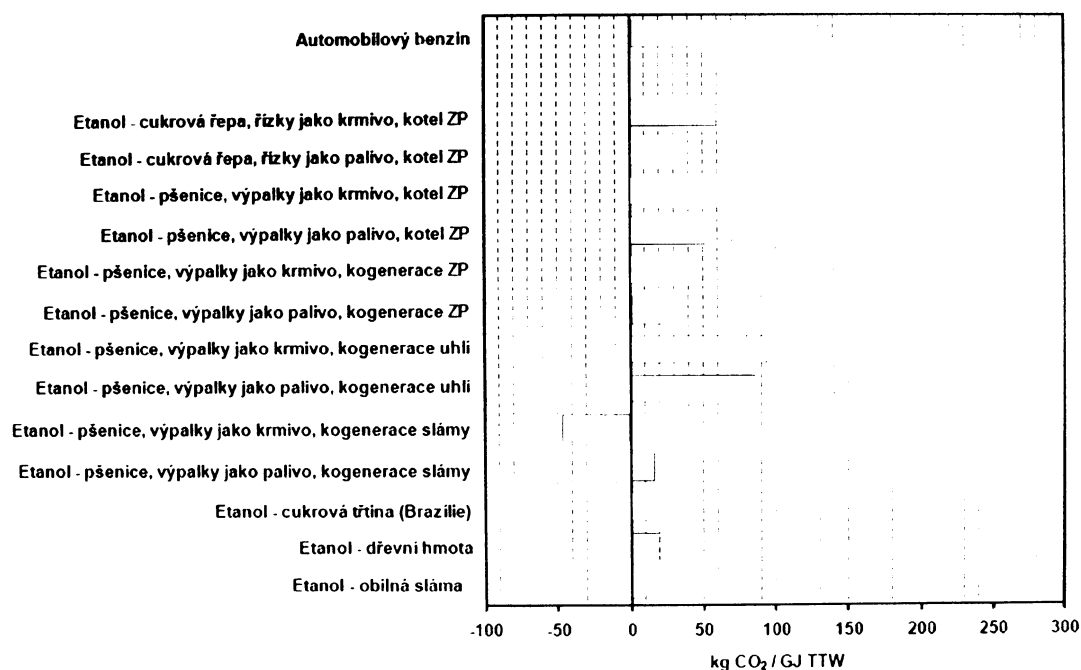
Obr. 2 Lihovar a cukrovar v Dobrovicích - spojení výroby a cukru umožňuje při výrobě lihu využít meziproduktů a vedlejších produktů výroby cukru (Diviš, 2006)

5. Výroba biopaliv z bioodpadů

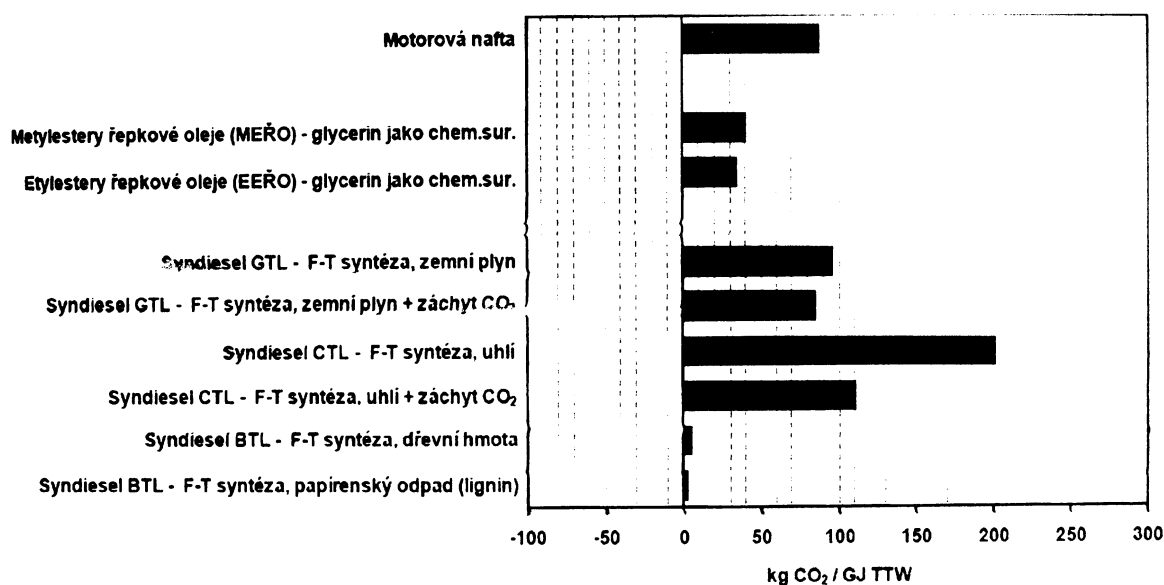
V současnosti používaná biopaliva, tzv. biopaliva první generace, potřebují ke své výrobě produkci specifických zemědělských plodin, což v sobě zahrnuje množství rizik a kontroverzních témat. Pěstování energetických plodin stejně jako jiná zemědělská výroba má vysoké nároky na plochu a obhospodařování. To se samozřejmě projeví v ceně produktů i dopadu na životní prostředí. Názory, zda skutečně jejich používání vede i přes náročnou výrobu ke snížení skleníkových emisí se proto různí. (Anonymus V, 2007)

Velké investice a výzkum se proto dnes obrací na biopaliva druhé generace, které coby surovinu využívají různé druhy bioodpadu. Několika typy technologií je možné zpracovat rostlinný odpad ze zemědělství a lesnictví, zpracování dřeva, výroby papíru a celulózy i některé složky komunálních bioodpadů a biologicky rozložitelný odpad ze zahrad a parků. Kromě nižších emisí CO₂ během životního cyklu (Obr. 3 a 4), nulovým nárokům rozšiřování zemědělských ploch mohou být některé technologie řešením i pro využití nepříjemných odpadů (např. použité smažící oleje).

Díky zdokonalování technologií a státním programům je možné očekávat v nejbližších letech jejich uplatnění také v komerční sféře.



Obr. 3 Celkové emise CO₂ spojené s výrobou a spotřebou etanolu vztahované na využitelný obsah při různé výchozí surovině a nakládání s vedlejšími produkty Zdroj: Šebor et al., 2006



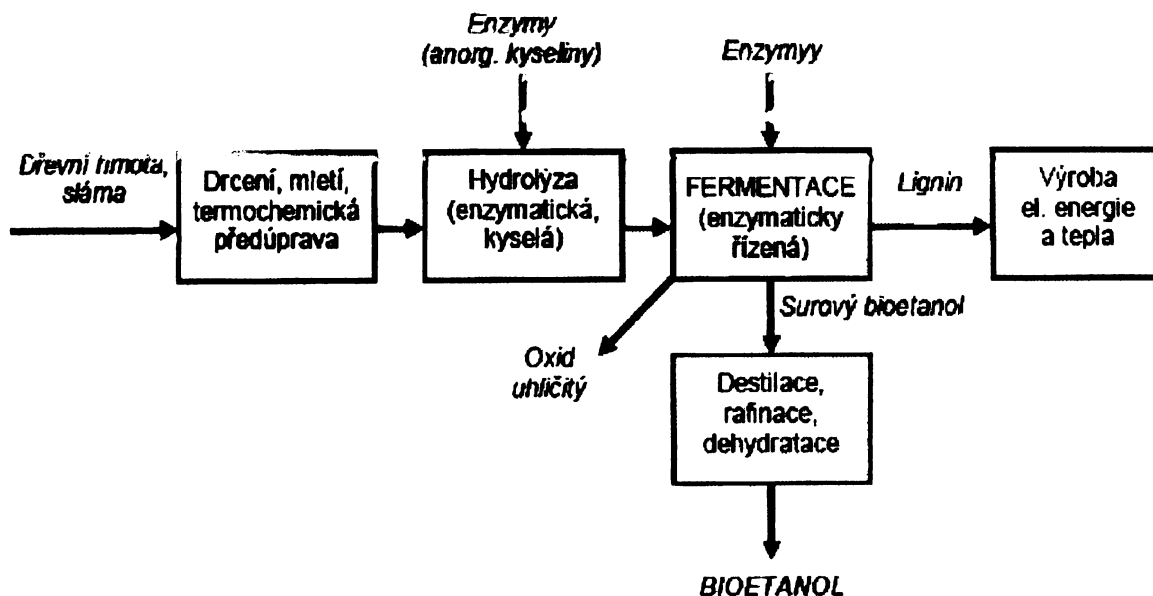
Obr. 4 Celkové emise CO₂ spojené s výrobou a spotřebou bionafty a syntetické nafty vztahované na využitelný obsah při různé výchozí surovině Zdroj: Šebor et al., 2006

5.1 Výroba bioetanolu z lignocelulózové hmoty

Kromě cukernatých a škrobnatých plodin se při výrobě lihu mohou uplatnit také dřevnaté a lignocelulózové suroviny. Do tohoto okruhu surovin patří rychle rostoucí energetické plodiny (např. vrba, blahovičnick, trávy) či zbytky ze zemědělské produkce (např. sláma, řepné řízky, vylisovaná cukrová třtina), ze zpracování dřeva a další dřevnaté odpady a organické podíly komunálního pevného odpadu (např. starý papír).

Lignocelulózová biomasa obsahuje ve vodě nerozpustné polymery cukrů nazývané celulóza (40 – 60 % hm. v sušině) a hemicelulóza (20 – 40 % hm. v sušině), které lze převést na jednoduché cukry. Zbývající frakcí je polymer lignin (10 – 15 % hm. v sušině), který je rezistentní vůči biologické degradaci a nelze ho proto fermentovat. Po oddělení jej lze využít pro výrobu elektrické energie nebo tepla.

Technologie výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je komplikována právě obtížnou přeměnou zmiňovaných surovin na jednoduché fermentovatelné cukry. Biomasa se nejprve drcením nebo mletím rozmělní na menší kousky, které se podrobí termochemické předúpravě. Jejím účelem je narušit strukturu celulózy a hemicelulózy a usnadnit tak přístup kyselině nebo enzymům při samotné konverzi celulózy a hemicelulózy na jednoduché cukry. (Šebor et al., 2006; Pastorek et al., 2004) Schéma výroby je znázorněno na Obr. 5.



Obr. 5 Blokové schéma výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy

Zdroj: Šebor et al., 2006

Konverzi je možné uskutečnit několika způsoby. Hydrolýza celulózy zředěnými kyselinami byla k získávání etanolu používána již koncem 19. století. Probíhá ve dvou fázích. V prvním stupni se rozštěpí působením roztoku kyseliny s nízkou koncentrací (cca 0,5 % hm.) při teplotě asi 200 °C převážně hemicelulóza. Výsledkem je její přeměna na ve vodě rozpustné pěti- až šesti-uhlíkaté cukry (hlavně xylózu a manózu). Celulóza je podstatně odolnější, v prvním kroku dochází při hydrolýze pouze k otevření její struktury a redukci velikosti polymerních řetězců cukrů. V druhém kroku je provedena její konverze na glukózu použitím vyšší teploty (240 °C) a kyseliny o vyšší koncentraci (2 % hm.). Nerozložená celulóza, lignin a nerozpustné zbytkové látky jsou z hydrolýzového reaktoru odstraněny.

Při hydrolýze lze použít i koncentrovaných kyselin. I zde je aplikován dvoufázový postup, při němž se v prvním stupni celulóza rozkládá pod vlivem koncentrované kyseliny, v druhé etapě kyselinou zředěnou. Kritickým bodem v procesu je přítom oddělení cukru od kyselého matečného louhu, zpětné získání kyseliny a zvýšení koncentrace recyklované kyseliny.

Oběma postupům využívajícím hydrolýzy kyselinami (používá se kyselina sírová, solná či fluorovodík) jsou společné vysoké nároky na materiál, z důvodu korozních účinků kyselin, nákladné zpracování odpadních vod a tím narůstající investiční i provozní náklady.

Novější technologie proto přechází k možnosti využití enzymů schopných celulózu rozložit. Zatím však nejsou známy metody s uspokojivými hospodářskými výsledky

bez předchozí úpravy kyselinou. Hlavní problém spočívá v tom, že enzymy nezbytné k rozkladu celulóзовých řetězců (celulázy) se samy brzdí svými reakčními produkty. (Pastorek et al, 2004; Jevič et al., 2003)

Enzymatickou konverzi celulózy je možné provádět před samotnou fermentací na bioetanol, pak se jedná o tzv. SHF proces (Separated Hydrolysis and Fermentation), či souběžně s fermentací v jednom reaktoru, tzv. SSF proces (Simultaneous Saccharification and Fermentation). V prvním případě je výhodou dosahováno vyšší konverze celulózy na glukózu, v druhém případě je výhodou menší počet reaktorů a okamžitá fermentace cukrů, která zabraňuje jejich akumulaci a inhibici fermentačního procesu. (Šebor et al., 2006)

5.1.1 Výzkum a uplatňování technologie v zahraničí

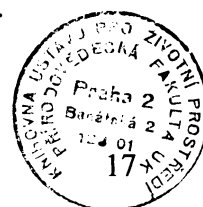
Výroba bioetanolu z dřevnatých a lignocelulóзовých surovin se postupně prosazuje i v komerčním měřítku. Velké podpoře se této technologii dostává ve Spojených státech, zdejší vláda se rozhodla do projektů výstavby nových biorafinérií investovat v následujících čtyřech letech 385 mil. dolarů. (Irwin, 2007)

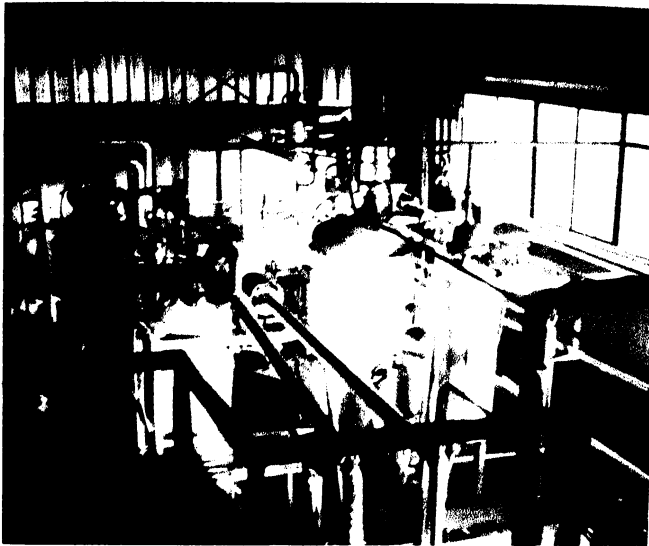
Současně probíhá intenzivní výzkum a vývoj této technologie. Bádání se zaměřuje především na zvýšení účinnosti procesu a snížení potřebných nákladů. Výzkumné aktivity se dále zaměřují na vyhledávání mikroorganismů či genotechnické přípravování takových, které jsou schopny přeměnit celulózu na jednoduché cukry a rovněž mikroorganismy, které mohou tento cukr fermentovat na etanol.

Ministerstvo energetiky Spojených států (DOE) podporuje vývoj nových technologií prostřednictvím Národní laboratoře pro obnovitelnou energii (National Renewable Energy Laboratory – NREL). Výzkum probíhá rovněž v soukromém sektoru. V listopadu 2006 patentovala americká biotechnologická firma Dyadic geneticky modifikovaný organismus C1, který je schopný díky příznivému množství a složení enzymů přeměnit celulózu na glukózu rychleji a efektivněji. Společnost ve svém bádání využila hub druhu *Chrysosporium lacknowense* náhodně objevených ve východním Rusku. (McElroy, 2007; Zeman, 2007)

5.1.2 Výzkum technologie v České republice

Také v České republice bylo v posledních letech uskutečněno několik experimentů zabývajících se výrobou bioetanolu z lignocelulóзовých odpadů na bioetanol (Obr. 6).





Obr. 6 Poloprovozní zařízení vyzkoušené ve VÚRV v Praze-Ruzyni Zdroj: Váňa, 2006

Teoretickým základem pokusů byla hydrolýza při teplotě 180 – 210° C, při tlaku 1,1 až 1,6 MPa. Kyselé prostředí s hodnotou pH přibližně 3,5 bylo zajišťováno nástřiky 0,5 – 0,75 % HCl.

Prvním modelovým typem rostlinného odpadu byla pšeničná sláma drcená na zrnitost 5 – 10 mm. Nejvyšší výtěžek zkvasitelných cukrů při hydrolýze pšeničné slámy byl získán při teplotě 198° C, tlaku 1,5 MPa a při expozici 11 min. Za těchto podmínek bylo získáno z 1 kg slámy 0,51 kg hydrolýzních cukrů s převahou glukózy, což umožnilo kvasným procesem získat 0,26 kg bioetanolu, tj. 0,33 l bezvodého alkoholu. Obdobná výtěžnost byla dosažena také u ostatních nedřevních rostlinných odpadů (kukuřičné oklázky, odpad ze zeleně). (Váňa et Kratochvíl, 2002; Váňa, 2006).

V neúspěšnějším experimentu s hydrolýzou odpadu z lesní těžby (smrkové dřevo) při teplotě 200° C a tlaku 1,6 MPa bylo získáno v sušině hydrolyzátu 46,2 % sacharidů (oproti 67,4 % cukrů v případě pšeničné slámy). Z 1 kg sušiny smrkového dřeva bylo získáno 0,35 kg hydrolýzních cukrů, což umožnilo vyrobit 0,17 kg bioetanolu, tj. 0,22 l lihu. Tyto údaje však nelze zobecnit, jelikož chemické složení dřeva do značné míry závisí na druhu a stáří dřeviny i na původu dřevního odpadu (těžba, průřez, zpracování dřeva).

Další zpracovávanou surovinou byl papír z odděleného domácího sběru po odstranění tiskových barev na recyklační lince. Pro hydrolýzu jsou rovněž vhodná krátká celulózová vlákna nepoužitelná pro výrobu kvalitního papíru (tzv. primární papírenský kal). Při hydrolýze těchto hmot odpadají problémy z přítomnosti ligninu a hemicelulóz v odpadu, nicméně jemný materiál se koncentroval na teplonosných plochách a bránil přístupu tepla

do reaktoru. Tomuto jevu lze však snadno zabránit přidavkem jiného materiálu (drcená sláma, rozvlákněný dřevní odpad). Hydrolyzováním suspenze obsahující 0,7 kg rozmělněného papíru a 0,3 kg drcené slámy se podařilo získat 0,5 kg glukózy a následně 0,25 kg bezvodého alkoholu. (Váňa, 2006; Váňa, 2006)

Srovnání výtěžnosti různých druhů surovin a reakčních podmínek ukazuje Tab. 2.

Tab. 2 Srovnání výtěžnosti bioetanolu u různých druhů surovin a reakčních podmínek

Odpad	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Expozice (min)	Výtěžnost cukrů (kg/t suš.)	Výtěžnost bioetanol (l/t suš.)
Drcená sláma	185	1,1	10	257	174 (98 %)
Drcená sláma	195	1,4	12	329	223 (98 %)
Drcená sláma	198	1,5	12	382	259 (98 %)
Drcená sláma	195	1,5	14 (recycl)	431	292 (98 %)
Drcená sláma	198	1,5	14 (recycl)	510	329 (98 %)
Dřevo	185	1,1	12	209	142
Dřevo (recycl)	205	1,6	12	347	215
Papír	195	1,4	12	352	238
Papír	205	1,6	12	397	269
Papír + sláma	205	1,6	12	448	303

Podle: Váňa, 2006

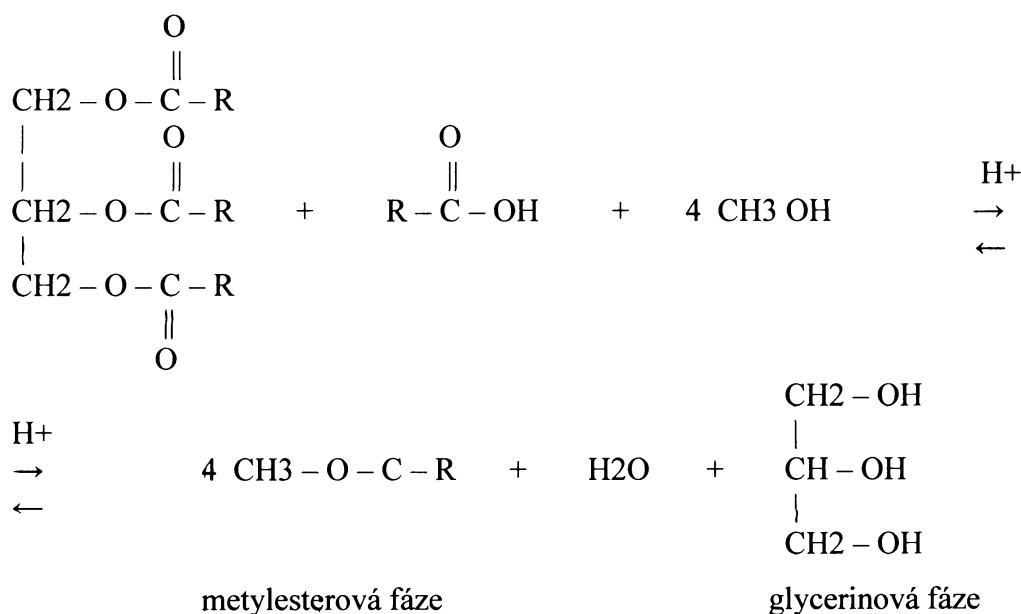
Vedlejšími produkty této hydrolyzy je surový lignin, fural a organické kyseliny. Tyto látky se dají upravit na žádané suroviny (čistý lignin, 92 % fural, kyselina mravenčí a octová). Lignin je používán jako zahušťovadlo a adhezivo v keramickém a papírenském průmyslu nebo jako disperzní a stabilizační činidlo při chemické výrobě. Fural může najít své uplatnění např. ve stavebnictví coby přísada do betonu, při stavbě podlah a impregnace. Směs kyseliny octové a mravenčí jsou suroviny potravinářského průmyslu. Lihovarnické výpalky mohou být upraveny jako hnojivo. (Káňa, 2004)

O zprovoznění první jednotky v Čechách na výrobu bioetanolu z lignocelulózové biomasy má zájem firma Biotech progress a.s.

5.2 Zpracování použitých olejů metylesterovou metodou

Kromě olejnatých plodin lze použít jako surovinu při výrobě metylesterů také použité kuchyňské oleje a kafilerní tuky. Zpracování víceméně odpovídá výše popisované výrobě MEŘO, předchází mu však mechanické čištění.

V porovnání s řepkovým olejem vykazují použité oleje a tuky z kafilérií některé zvláštnosti. Je zde nepříznivé spektrum mastných kyselin, především vyšší podíl volných mastných kyselin. Z tohoto důvodu se provádí jejich esterifikace a poté reesterifikace triglyceridů. Jelikož se v přítomnosti volných mastných kyselin a bazickým katalyzátorem tvoří nerozpustná mýdla, tento proces může být katalyzován pouze kyselé. (Pastorek et al., 2004) Reakce probíhá v souladu s rovnicí:



(Podle: Pastorek et al., 2004)

Výrobou FAME z použitých smažicích olejů a živočišného loje se zabývala španělská studie pod vedením R. Alcantara. Potvrdila, že získané palivo má srovnatelné vlastnosti s bionaftou vyrobenou z olejnatých semen i klasickou naftou (Tab. 3)

V roce 2009 by měla být otevřena nová továrna na výrobu bionafty z fritovacího oleje v Amsterdamu. Ročně by měla vyprodukovat 200 mil. l bionafty. Zároveň zde bude vyráběn bioplyn z organického odpadu. (Anonymus IV, 2007)

Tab. 3 Srovnání hustoty a cetanového čísla u biopaliv vyrobených z loje, použitého oleje
sojového oleje Zdroj: Alcantara et al., 2000

	Živočišný lůj	Použitý olej (směs olivového slunečnicového oleje 50:50)	Sojový olej	(Nafta)
Hustota (g/cm ³)	0,8815	0,8830	0,8905	~ 0,88
Cetanové číslo	50,17	52,91	48,84	~ 54

5.3 Výroba syntetických paliv

Další typ alternativních paliv z biomasy představují syntetické kapalné hmoty připravované metodami podobným již prověřeným a uplatňovaným způsobům výroby paliv ze zemního plynu. Konverzi biomasy na umělá biopaliva lze realizovat různými termochemickými procesy a to buď přímo nebo nepřímou.

Mezi přímé postupy patří tzv. „mžiková pyrolýza“ (flash pyrolysis) biomasy poskytující bio-olej a proces označovaný jako HTU (Hydro Thermal Upgrading), jehož hlavním produktem je uhlovodíková směs podobná ropě, tzv. „bio-ropa“ (bio-crude). Pozornost je věnována i možnosti přímé přeměny rostlinných olejů katalytickým krakováním, hydrogenační rafinací a hydrokrakováním na motorová paliva použitelných v současných motorech. Nepřímý postup zahrnuje dva po sobě jdoucí kroky. V prvním je vyroben syntézní plyn, který je v druhé fázi přeměněn Fischer – Tropschovou syntézou na umělou ropu. (Šebor et al, 2006)

5.3.1 Pyrolýza biomasy

Pro mžikovou pyrolýzu lze jako surovinu použít jakýkoliv typ biomasy, nicméně upřednostňována je lignocelulózní hmota. Materiál je nejprve třeba rozemlít na velikost částic menší než 6 mm a vysušit na obsah vody pod 10 % hm.

Samotná pyrolýza probíhá za nepřítomnosti kyslíku při vysokých teplotách. Vznikají nízko molekulární plynné a kapalné produkty a pevný uhlíkatý produkt, tzv. polokoks. Množství reakčního produktu a jeho složení závisí na reakční teplotě, rychlosti ohřevu a době zdržení.

Je známo několik variant pyrolýzy lišících se rychlostí ohřevu a reakční dobou. Pomalá pyrolýza se provádí při teplotách okolo 400° C, rychlost ohřevu je pomalá a doba

zdržení trvá až několik dní, tyto podmínky jsou příznivé pro vznik polokoksu. Standardní pyrolýza probíhá již při vyšších teplotách a vznikají při ní plyn, olej a polokoks v přibližně stejném výtěžku. Pro rychlou pyrolýzu jsou charakteristické teploty 500 – 650° C a doba zdržení do 5 vteřin.

Mžiková pyrolýza je realizována ještě za vyšších teplot, 700 – 1000° C, rychlost ohřevu je extrémně velká a rychle je rovněž ochlazení reakčních produktů. Za těchto podmínek vzniká především kapalný produkt. Nevýhodou této technologie je nutnost rozemlít biomasu až na částice menší než 2 mm. To nevyžaduje další technologie tzv. cyklické pyrolýzy, kterou lze zpracovávat biomasu s velikostí částic až 13 mm a obsahem vody až 15 % hm.

Vlastní bio-olej má černou barvu, hustotu 1,2 g/cm³, jeho spalné teplo se pohybuje v rozmezí 16 – 19 MJ/kg. Olej má polární charakter a není mísitelný s uhlovodíky, ale je rozpustný ve vodě. Ve srovnání s ropnými produkty má méně dusíku, prakticky neobsahuje síru a kovy, má menší energetický obsah a špatnou termickou stabilitu. Jeho hlavními složkami jsou fenol, voda, levoglukosan a hydroacetaldehyd, které mají rovněž neenergetické využití v chemickém průmyslu. (Šebor et al., 2006)

V případě energetického využití bio-oleje jej lze využít coby palivo v elektrárnách a může rovněž nahradit klasická fosilní paliva ve stacionárních zařízeních (kotlích, pecích) i motorovou naftu při pohonu stacionárních motorů. Pro užití ve vozidlech je jej nutné podstatně upravit, zbavit agresivity vůči oceli způsobené velkou kyselostí a zvětšit termicko-oxidační stabilitu. Jeho spalováním a mícháním s etanolem v poměru 20:80 se zabýval např. López Juste a Salvá Monfort (2000).

Bio-olej může být vyráběn jako polotovar pro další zpracování zplynováním a Fischer – Tropschovou syntézou.

5.3.2 Hydrotermické zpracování biomasy (HTU)

Při této proceduře je biomasa rozkládána v přítomnosti vody za vzniku kapalného produktu podobného ropě, označovaného jako „bio-ropa“. Výhodou technologie je její velká flexibilita. Jako surovinu lze použít biomasu obsaženou v zemědělských tak tuhých komunálních odpadech, lze zpracovávat hmotu obsahující 10 – 30 % hm. vody. Pokud je vstupující surovina suchá, musí být nejprve smočena vodou, což je realizováno při teplotě 200 – 250 ° C a tlaku 3 MPa. Následuje ohřev suroviny a vlastní konverze při teplotě 300 –

350° C a tlaku 12 – 18 MPa po dobu 5 – 10 min. Proces je poměrně náročný na spotřebu energie. Vedle bio-ropy vzniká ještě plyn (CO₂, H₂, CH₄, CO) a voda.

Samotná bio-ropa je viskózní černá kapalina tvořená multikomponentní uhlovodíkovou směsí, je nemísitelná s vodou a její výhřevnost se pohybuje v rozmezí 30 – 36 MJ/kg. Je podstatně stabilnější než pyrolýzní bio-olej. Lze ji rozdělit na těžký podíl, použitelných v tepelných elektrárnách či při chemické výrobě, a lehkou frakci, kterou lze po hydrodeoxygenaci využít jako komponenty do motorové nafty. (Šebor et al., 2006)

Technologií se v letech 1981 - 1989 zabývala Shell Laboratory v Amsterdamu, V 2. polovině 90. let byly prováděny technické a ekonomické studie proveditelnosti. (Naber et al., 1999) a následně zkoušena jednotka v Apeldoornu v Holandsku.

5.3.3 Výroba syntézního plynu

Také k přípravě syntézního plynu, tzv. synplynu (syntax) lze použít jakoukoliv lignocelulózovou a celulózuovou biomasu, trávu, dřevní hmotu i biomasu z komunální odpadu nebo odpady ze zemědělské výroby.

Při procesu probíhá parciální oxidace po přidání kyslíku v množství menším než stechiometrickém. Kyslík reaguje s biomasou při vysokých teplotách, okolo 900° C a vyšších. Pro zplynění lze použít čistý kyslík i vzduch. Při variantě tzv. přímého zplyňování se potřebné teplo získá spálením části biomasy přímo ve zplyňovacím reaktoru. V procesu nepřímého zplynění je potřebné teplo získáváno spalováním části biomasy nebo vyrobeného synplynu, které probíhá mimo generátor. Výhodou této varianty je nezávislost na kyslíku, nicméně je technologicky komplikovaná.

Výsledný synplyn je směsí hořlavých plynů, především CO, H₂, v menším množství CO₂, CH₄, H₂O a N₂. Vedle toho obsahuje řadu nečistot, malé částičky polokoksu, chloridy, síru, alkalické kovy, dusíkaté sloučeniny a dehet. Tyto nečistoty ztěžují další zpracování a rovněž způsobují korozi. Jeho složení závisí na složení vstupní suroviny a reakčních podmínkách.

Od nečistot vyčištěný plyn lze použít jako palivo v kotlích, stacionárních motorech nebo plynových turbínách nebo jako surovinu pro chemický průmysl, kde může nahradit dosud používaný zemní plyn. Kromě jiných látek ho lze použít hned k několika typům alternativních pohonných hmot. Jedná se např. o metanol či jeho derivát MTBE, plynný dimethyléter (DME) či BTL, jehož výroba Fischer – Tropschovou syntézou je popsána níže. (Šebor et al., 2006)

5.3.4 Fischer – Tropschova syntéza a výroba BTL

Fischer – Tropschova syntéza (FTS) byla vyvinuta již ve 30. letech 20. stol. v Německu a byla založena na uhelné surovině. V současné době se použití rozšířilo na zemní plyn, dnes se mluví i o syntézním plynu z biomasy, u kterého je však ještě předem třeba upravit složení pomocí reakce vodního plynu (Water Shift Gas Reaction) a docílit tak většího zastoupení vodíku ve směsi.

Proces FTS je příkladem heterogenně katalyzované reakce. Jako katalyzátory se používají kovy schopné při vhodných podmínkách (vyšší teplota a tlak) štěpit vazbu mezi atomy C a O, tj. katalyzátory na bázi železa a kobaltu. Tyto kovy reagují s CO a dávají vznik odpovídajícím karbonylům. Vedle uhlovodíků vznikají také kyslíkaté sloučeniny. Za hlavní jsou označovány následující reakce:

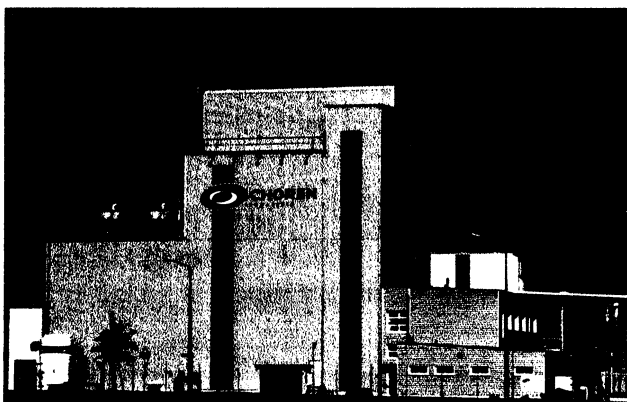
- a) alkany – $(2n + 1) \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{n+2} + n \text{H}_2\text{O}$
- b) alkeny – $2n \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{H}_2\text{O}$
- c) alkoholy – $2n \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n - 1) \text{H}_2\text{O}$
- d) reakce vodního plynu – $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- e) Budoarova reakce – $2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
- f) tvorba koksu – $\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$

Také v tomto případě závisí složení reakčního produktu na reakčních podmínkách a použitém typu katalyzátoru, resp. reaktoru. Obvyklé reakční podmínky při výrobě těžké syntetické ropy, jež se později hydrokrakuje na kvalitní palivo, jsou teplota 200 – 250° C a tlak 2,5 – 6 MPa. Vyrobena syntetická nafta (BTL) představuje kvalitní motorové palivo, lze ho samozřejmě použít i při výrobě elektrické energie a tepla. (Šebor et al., 2006)

5.3.5 Zkušenosti s technologií

V oblasti paliv BTL (Biomass to Liquid) vyráběných zplynováním a následnou Fischer – Tropschovou syntézou se nejvíce angažuje Německo. Tamní společnost CHOREN Industries ve spolupráci s Ministerstvem Ekonomiky a práce a dalšími partnery postavila první závod na výrobu paliva typu BTL ve Freibergu v roce 2003. Druhý podnik (Obr. 5) již zaměřený na průmyslovou výrobu má být dokončen v r. 2007 se a očekává se od něj roční produkce 15 tis. tun paliva známého pod jménem SunDiesel®. V budoucnu se plánuje se

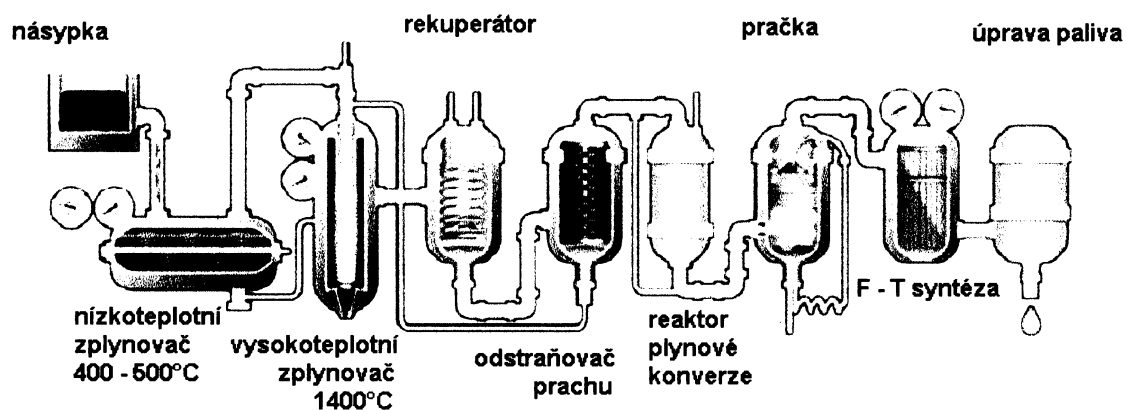
stavba několika dalších jednotek s produkční kapacitou 200 tis tun. (CHOREN Industries et Petr, 2007)



Obr. 7 Továrna BETA společnosti CHOREN Industries ve Freibergu Zdroj: CHOREN Ind.

Při zplynování používá vlastní technologii, tzv. Carbo-V process®, jehož schéma znázorňuje Obr. 6.

Palivo SunDiesel® se vyznačuje vysokým cetanovým číslem, příznivým pro dobrý chod motoru a nízkými emisemi, díky absenci aromatických sloučenin a síry. Je ho možno spalovat v současných palivech nebo ho do nich přimíchávat. (CHOREN Industries) Důležité fyzikální vlastnosti paliva BTL a jejich srovnání s naftou a dalšími fosilními i alternativními pohonnými hmotami ukazuje Tab. 4.



Obr. 8 Schéma Carbo-V processu®

Zdroj: CHOREN Industries

Tab. 4 Fyzikální vlastnosti různých motorových paliv

	BTL	Nafta	FAME	Etanol	ETBE	Benzín
Relativní molekulová hmotnost		170 - 200	~ 300	46	102	111
Cetanové číslo	> 74	50	~ 54	11	-	8
Oktanové číslo RON/MON	-	-	-	109/92	118/105	96/85
Hustota při 15°C (g/cm ³)	0,78	0,84	0,88	0,80	0,74	0,75
Výhřevnost (MJ/kg)	44,0	42,7	37,3	26,4	36,0	41,3
Výhřevnost (MJ/l)		35,7	32,0	21,2	26,7	31,0
Stechiometrický poměr vzduch / palivo (hm.)		14,5	12,3	9,0	-	14,7
Teplota samovznícení	~ 250	250	-	-	-	-
Bod varu (°C)	-	-	-	78	72	30 – 190
Zápalná teplota (°C)	-	-	-	425	-	> 280
Bod vzplanutí (°C)	72	77	91 – 135	12	- 19	-35
Meze výbušnosti	-	-	-	-	-	-
Kinematická viskozita při 20° C (mm ² /s)	3,5	4,0	7,4	-	-	-
Obsah kyslíku	-	< 0,6	9 – 11	-	-	-

Podle: Šebor et al., 2006

6. Závěr

Problematika biopaliv je dnes velice aktuálním a diskutovaným tématem dotýkající se množství odvětví, od oblasti dopravy, průmyslu, zemědělství až po ochranu klimatu nebo ekonomie a zahraniční politiky. Ve své bakalářské práci jsem se snažila shrnout informace o jejich současném uplatňování a nastupujícím trendu jejich výroby, při které jsou zpracovávány biodpady různého původu. Kromě jiných odpadů mohou být při produkci použity i vedlejší produkty z konvenční výroby biopaliv, sláma nebo použitý papír.

Tzv. paliva druhé generace mají oproti dnes užívaným postupům řadu výhod. Jsou šetrnější k životnímu prostředí, ekonomičtější a nekonkurují potravinářské produkci. Nicméně k jejich širšímu uplatnění je třeba vysokých investic do zařízení i výzkumných aktivit.

V Evropě i za oceánem se jim dostává i přes některé skeptické hlasy velké politické podpory. Je však otázkou času, jakým směrem se bude vývoj v oblasti paliv v budoucnosti ubírat. Kapalná biopaliva jsou jedním, ne však jediným řešením v oblasti alternativních pohonných hmot. Biomasa se může uplatnit také při výrobě vodíku pro palivové články.

7. Použitá literatura

- Adamec,V., Jedlička,J., Dufek,J., Dostál,I., Adam,P., Vlčková,J. (2006): Studie o vývoji dopravy z hlediska životního prostředí v České republice za rok 2005. Vypracovalo Centrum dopravního výzkumu pro MŽP ČR
- Alcantara,R., Amores,J., Canoira,L, Fidalgo,E., Franco,M.J., Navarro,A. (2000): Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. Biomass and Bioenrgy, roč. 18., č. 6., s. 515 – 527.
- Anonymus I (2007): Tendence ve světové produkci a spotřebě biopaliv. Euromagazín, roč. 8., č.5, s. 21 – 24.
- Anonymus II (2007): Letos rekordní plocha řepky v Evropské unii. Euromagazín, roč. 8, č.8., s. 42.
- Anonymus III (2001): Oxylin má budoucnost. Petrol magazín, 30. 8. 2001, <http://www.petrol.cz/noviny/clanek.asp?id=2017>
- Anonymus IV (2007): Bionafta z fritovacího oleje. Odpady, roč. 17, č. 2, s. 4.
- Anonymus V (2007): Přichází nová generace biopaliv. Agroweb.cz, 24.4.2007, <http://www.agroweb.cz/projekt/clanek.asp?pid=2&cid=27676>
- Diviš, Josef (2004): Bioethanolový program v České republice. Biopaliva, methylestery a směsná paliva – sborník vědeckých a odborných prací vydaný k 6. mezinárodnímu semináři TECHAGRO 2004, VÚZT Praha, s. 9 – 16.
- Diviš, Josef (2006): Biopaliva – poněkud odlišný pohled. Technický týdeník, roč. 54, č. 25, s. 12 a 18.
- Irwin, Lindsey (2007): Cellulosic Wave Set in Motion. Ethanol Producer, June 2007 Issue, http://www.ethanolproducer.com/article.jsp?article_id=3025&q=arkeanol&category_id=29
- Jevič,P., Šedivá,Z., Přikryl,M. (2003): Sláma a kapalná paliva. Stavební a energetické využití slámy, VÚZT Praha, s. 25 – 29.
- Kamalick, Joe (2007): US and Brazil near ethanol deal. ICIS Chemical Business Americas, Mar 5 – Mar 11, 271, 9, s. 8.
- Káňa, Jan (2004): Výroba bioetanolu ze slámy se stává realitou. Biom.cz, 31.5.2004, <http://biom.cz/index.shtml?x=183251>
- Kára, Jaroslav (2001): Využití bioalkoholu. Biom.cz, 18.12.2001, <http://biom.cz/index.shtml?x=60268>

- Kováč, Jaroslav (2005): Zkušenosti s mezinárodním trhem FAME a souvisejících produktů. Biogenní pohonné hmoty – Sborník přednášek a odborných prací mezinárodního semináře, VÚZT Praha, s. 74 – 78.
- López Juste, G., Salvá Monfort, J.J. (2000): Preliminary test on combustion of wood derived fast pyrolysis oils in a gas turbine combustor. Biomass and Bioenergy, roč. 19., č.2., s. 119 – 128.
- McElroy, Anduin Kirkbride (2007): Enabling the Biorefinery Concept. Ethanol Producer Magazine, January 2007 Issue, http://www.ethanolproducer.com/article.jsp?article_id=2618&q=dyadic&category_id=55
- MPO ČR: Dlouhodobá strategie využití paliv ČR. Mpo.cz, 13.1.2006, <http://www.mpo.cz/dokument5489.html>
- Naber, J.E., Goudriaan, F., van der Wal, S., Zeevalkink, J.A., van de Beld, B. (1999): The HTU® Process for Biomass Liquefaction; R&D Strategy and Potential Business Development, Fourth Biomass Conference of the Americas, Oakland, California.
- Pastorek, Z., Kára, J., Jevič, P. (2004): Biomasa. FCC PUBLIC s. r. o., 288 s.
- Reinbergr, Oldřich (2006): Program výroby bioetanolu v České republice – postoj českých zemědělců a výrobců. Agrospoj, roč 17. ,č. 40, s. 9 -10.
- Sladký, Václav (2007): Trh s etanolem přichází na tichých cestách. Biom.cz 11.7.2007, <http://biom.cz/index.shtml?x=2016938>
- Šebor, G., Pospíšil, M., Žákovec, J. (2006): Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě, FTOP VŠCHT Ústav technologie ropy a petrochemie, Praha, 389 s..
- Tomíček, Milan (2006): Daně: Úlevy na biopaliva; Ihned.cz, 24. 11. 2006, http://auto-moto.ihned.cz/c6-10105500-19834210-007000_d-ulevy-na-biopaliva
- Třebický, Vladimír (2007): Paliva a biopaliva. Tribo – technické informace, č. 1, příloha Technického týdeníku, roč. 55, č. 11, s. 20 – 22.
- Váňa, Jaroslav (2006): Možnosti výroby bioetanolu. Farmář, roč. 12, č. 7, s.10 – 13.
- Váňa, Jaroslav (2006): Trvale udržitelná výroba bioetanolu. Biom.cz, 2.5.2006, <http://biom.cz/index.shtml?x=1853105>
- Váňa, Jaroslav, Kratochvíl, Zdeněk (2002): Vývoj technologie výroby bioetanolu ze slámy v České republice úspěšně ukončen. Biom.cz, 19.2.2002, <http://biom.cz/index.shtml?x=98415>

Zeman, Nicholas (2007): Discoverer's Game. Ethanol Producer Magazine, January 2007 Issue, http://www.ethanolproducer.com/article.jsp?article_id=2622&q=dyadic&page=3

Právní předpisy České republiky a související dokumenty

Nářízení vlády č. 80/2007 Sb. o stanovení některých podmínek poskytování platby pro pěstování energetických plodin

Zákon č. 86/2002Sb. o ochraně ovzduší ve znění pozdějších předpisů

Zákon č. 575/2006 Sb. o spotřebních daních

Právní předpisy Evropské unie a související dokumenty

Communication from the Commission to the Council and the European Parliament
COM (2006) 845 final – Biofuels Progress Report – Report on the progress made in the use of biofuels and other renewable fuels in the Member States of the European Union

Sdělení komise KOM (2006) 34 v konečném znění – Strategie Evropské unie pro biopaliva

Směrnice 2003/30/EC o zajištění používání biopaliv nebo dalších obnovitelných paliv pro dopravu

Směrnice Rady 2003/96/ES o zdanění energetických produktů a elektřiny

Webové stránky

www.biom.cz – České sdružení pro biomasu

www.biotech-pro.com – Biotech progress a.s. Ústí nad Labem

www.cukrovarytttd.cz – Společnost provozující lihovar v Dobrovicích

www.dehtochema.cz – Společnost provozující lihovar ve Vrbnu na Čáslavsku

www.dyadic.com – Americká biotechnologická společnost Dyadic International

www.energy.gov – Ministerstvo energetiky USA

www.env.cz – Ministerstvo životního prostředí České republiky

www.ethanolproducer.com – Magazín Ethanol Producer

www.europa.eu - Portál Evropské unie

www.ihned.cz – Zpravodajský server Hospodářských novin

www.mdcz.cz/cs/ – Ministerstvo dopravy České republiky

www.mpo.cz - Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky

www.nrel.gov – Národní laboratoř pro obnovitelnou energii USA

www.senternovem.nl/english/ - Nizozemský program pro klimaticky neutrální energetiku

www.vuzt.cz - Výzkumný ústav zemědělské techniky Praha

