

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: Zemědělství

Studijní obor: Biotechnologie využití biomasy

Katedra: Aplikovaných rostlinných biotechnologií

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

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Organické chemikálie z biomasy

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

Autor: Zuzana Pomijová

České Budějovice dne 15. března 2013

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Fakulta zemědělská

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zuzana POMIJOVÁ**
Osobní číslo: **Z10506**
Studijní program: **B4131 Zemědělství**
Studijní obor: **Biotechnologie využití biomasy**
Název tématu: **Organické chemikálie z biomasy**
Zadávací katedra: **Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií**

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

I když většina chemických látek je petrochemického původu, důležitým příkladem chemické výroby ve velkém z nepetrochemických zdrojů je ethanol. Ethanol vyrobený fermentací z melasy je nejvíce používaný v potravinářském a nápojovém průmyslu. Jeho rostoucí množství se také používá jako biopalivo v dopravě a pro přípravu nepotravinářských průmyslových chemických produktů. Ačkoliv je možná ethanol nejznámější příklad chemického výrobku na biologické bázi jak v Evropě, tak i po celém světě, vyrábí se z biomasy řada dalších chemických organických produktů.

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

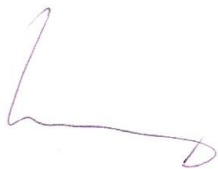
Bakalářskou práci vypracujte dle Opatření děkana č. 13 ze dne 18. 12. 2009.

Rozsah grafických prací: tabulky, grafy, obrázky dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: cca 40 - 50 stran
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

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

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.
Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií

Datum zadání bakalářské práce: 15. února 2012
Termín odevzdání bakalářské práce: 15. dubna 2013

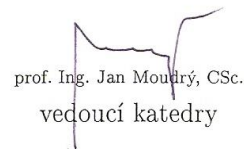


Ing. Karel Suchý, Ph.D.

proděkan pověřený vedením ZF

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA
studijní oddělení
Studentská 13 ④
370 05 České Budějovice

L.S.



prof. Ing. Jan Moudrý, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 15. března 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě (v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných Zemědělskou fakultou JU) elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích 15. března 2013

.....

Zuzana Pomijová

Poděkování

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá problematikou biotechnologie využití biomasy z pohledu použití biomasy jako vstupní suroviny pro výrobu aplikací pro chemický, potravinářský a energetický průmysl. Od stručného přehledu několika nejzákladnějších, ale také nejdůležitějších, produktů, přes popis lignocelulózové rafinerie, jejích technologií a výhod i nevýhod až po biopaliva třetí generace představuje tato práce shrnutí poznatků českých i zahraničních odborníků za posledních několik let. Součástí této práce jsou nejenom příklady již fungujících technologií a aplikací, ale i návrhy, které ještě bohužel nebyly uvedeny v praxi, stejně jako různé problémy, které s sebou nese snaha nahradit konvenční technologie, především petrochemické, technologiemi novými.

ABSTRACT

This bachelor thesis follow up the issue of biotechnology of biomass in terms of use biomass as a feedstock for the production of applications for the chemical, food and energy industries. From a brief overview of some very basic, but most important, products, through the story of lignocellulosic refineries, it is technology and the advantages and disadvantages to the third generation biofuels is a summary of the work of knowledge of Czech and foreign experts over the past few years. Part of this work are not only examples of already operate technologies and applications, as well as proposals that have unfortunately been put into practice, as well as the various challenges posed by the effort to replace conventional technologies, especially petrochemical, new technologies.

Obsah

1. ÚVOD	8
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED	9
2.1. Přehled produktů organických chemikálií	9
2.1.1. Biomasa jako základ průmyslových výrobků	11
2.1.2. Možnosti využití biomasy	13
2.1.3. Termochemická rafinérie	15
2.1.4. Fermentační procesy	19
2.2. Lignocelulózová biorafinérie	22
2.2.1. Hydrolýza biomasy	22
2.2.2. Výroba pohonných látek hydrogenací	26
2.3. Lignocelulózová chemie	28
2.3.1. Lignocelulózové suroviny	28
2.3.2. Transformační metody v LCF	28
2.3.3. Oblasti využití ligninu	28
2.3.4. Výrobky z hemicelulózy	29
2.3.5. Furfural a výrobky z něj	30
2.3.6. Chemikálie z celulózy	31
2.4. Biopaliva jako organické chemikálie	33
2.4.1. Biopaliva I. Generace	33
2.4.2. Biopaliva II. Generace	40
2.4.3. Biopaliva III. Generace – řasy	43
3. ZÁVĚR	45
4. POUŽITÁ LITERATURA	46
5. SEZNAM TABULEK, OBRÁZKŮ A GRAFŮ	50

1. ÚVOD

Fytomasa je rostlinná hmota, nadzemní i podzemní, jejíž množství se udává v hmotnosti sušiny. Může být zpracována nebo surová a obsahuje chemickou energii, kterou je možné přeměnit na elektřinu nebo teplo. V posledních letech se na celém světě stále zvyšuje zájem o využití rostlinné biomasy jako obnovitelného energetického zdroje, a to především z důvodu omezování produkce skleníkových plynů a snižování produkce biologických odpadů. Pěstováním energetických rostlin se snižuje obsah CO₂ v ovzduší a tím i vliv obávaného skleníkového efektu.

Organické chemikálie, které jsou široce používány v našem každodenním životě, jsou jedny z nejvíce hodnotných výrobků, které mohou být vyrobeny z biomasy. Navíc potenciál pro výrobu organických chemikálií z biomasy je poměrně velký. K dispozici je alespoň 1 700 000 známých organických sloučenin, se kterými se setkáváme téměř denně. Pro srovnání, anorganických sloučenin lze z biomasy získat asi 500 000. Před druhou světovou válkou byla většina chemikálií získávána z rostlinných materiálů. Nicméně jakmile se fosilní paliva stala snadněji dostupnými a levnějšími a rozvinuly se technologie pro jejich rafinaci a zpracování, začala se většina organických látek získávat z fosilních zdrojů.

Chemikálie z biomasy mohou nahradit produkty petrochemického průmyslu přímým využitím přírodních polymerů použitím konvenčních surovin alternativně odvozených z biomasy a za použití neobvyklých surovin pohodlněji odvozených z biomasy. Zcela analogicky se zpracováním uhlí může být biomasa zplyňována na syntézní plyn nebo pyrolyzována na uhlí a dehty. Selektivním zpracováním lze z buněčných stěn vyrábět etanol, ethylen a butadien z celulózy a fenolů a aromatického ligninu. Většinu z obnovitelných zdrojů biomasy tvoří dřeviny. Je technicky možné vyrábět konkrétní organické chemikálie ze syntetických polymerů podle potřeby, je však nutné zajistit dostatečný roční růst fytomasy a její nepřetržitě dodávky do provozu. Ekonomická proveditelnost však bude záviset na budoucí dostupnosti a ceně fosilních paliv a politických rozhodnutí, nicméně lze předpokládat, že tyto se budou neustále zvyšovat spolu s jejich snižujícím se množstvím.

2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1. Přehled produktů organických chemikálií

Ropný průmysl může být rozdělen do několika důležitých rafinérských odvětví a produktů, využití plynu jako dodávky energie, těžkého benzínu jako paliva pro dopravu, nafty pro petrochemický průmysl, petroleje pro letecké palivo a olejových zbytků na výrobu asfaltu. Tato problematika je zaměřena na frakci nafty v petrochemickém průmyslu a rozsah chemických látek, přípravků a aplikací. Dnešním nejdůležitějším zdrojem pro chemický průmysl je nafta (Kamm a kol., 2006).

Vlastní ropa je směs stovek uhlovodíkových sloučenin. Dominantní v chemii ropy jsou lineární uhlovodíky, s relativně malou nenasyceností nebo větvením. Chemickou strukturou jsou to polymery – (CH_2) – s uhlovodíkovými řetězci dlouhými obvykle 4 – 30 jednotek. Využití ropy pro výrobu tekutých paliv a organických chemikálií zahrnuje fyzikální oddělení mnoha různých sloučenin a chemickou syntézu. Výroba paliv je především proces separace s dalšími syntézami potřebnými pro získání výrobků vyšší kvality např. reformulovaný benzín. Ropa je rozdělena do různých frakcí destilací v závislosti na velikosti molekuly. Destilační procesy představují přibližně tři procenta celkové energetické bilance USA. Dusík, síra a fosfor, jsou prvky, které se přirozeně vyskytují v ropě a musí být odstraněny z kapalných pohonných hmot, zejména kvůli negativnímu vlivu produktů jejich spalování na životní prostředí. Procesy odstranění obvykle zahrnují katalytické reakce v extrémních provozních podmínkách (Kamm a kol., 2006).

Motorová nafta je směs ropných kapalných uhlovodíků, vroucích převážně v rozmezí 150 až 360 ° C. Používá se jako palivo pro vznětové motory, případně pro některé typy plynových turbín. Paliva z nafty mohou obsahovat příměsi ke zlepšení užitečných vlastností viz tab. 1 (<https://www.ceproas.cz/nafta-motorova>, 1994).

Krakovaná nafta je zdrojem mnoha chemických látek jako olefinů např. ethylenu a butanu a dalších nenasycených uhlovodíků a aromatických sloučenin např. benzenu a alkyl benzenů. V zásadě tyto materiály lze transformovat na většinu chemických látek (Kamm a kol., 2006).

Tabulka 1 Motorová nafta – vybrané ukazatele dle ČSN EN 590

Ukazatel	Jednotka	Motorová nafta			
		třída B	třída D	třída F	třída 2
Hustota při 15°C	kg/m ³	820,0 – 845,0	820,0 – 845,0	820,0 – 845,0	800,0 – 840,0
Cetanové číslo		min. 51,0	min. 51,0	min. 51,0	min. 48,0
Obsah síry	mg/kg	max. 10,0	max. 10,0	max. 10,0	max. 10,0
Viskozita při 40°C	mm ² /s	2,00 – 4,50	2,00 – 4,50	2,00 – 4,50	1,50 – 4,00
Bod vzplanutí	°C	nad 55	nad 55	nad 55	
Destilační zkouška					
při předest. 180°C	% (V/V)				max. 10
při předest. 250°C	% (V/V)	<65	<65	<65	
při předest. 340°C	% (V/V)				min. 95
při předest. 350°C	% (V/V)	min. 85	min. 85	min. 85	
95% předest. (V/V)	°C	max. 360	max. 360	max. 360	
Filtrovatelnost CFPP	°C	max. 0	max. -10	max. -20	max. -32
Období klimatických podmínek dle		mírné klima	mírné klima	mírné klima	arktické klima
		15.04.-30.09.	01.10.-15.11.	16.11.-28.02.	
			01.03.-14.04.		
Obsah metylesterů mastných kyselin (FAME)	% (V/V)	max. 7,0	max. 7,0	max. 7,0	

Zdroj: ČSN EN 590, 2004

2.1.1. Biomasa jako základ průmyslových výrobků

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

Důležitým příkladem chemické výroby ve velkém z nepetrochemických zdrojů je ethanol. Ethanol vyrobený fermentací z melasy je nejvíce používán v potravinářském a nápojovém průmyslu, ačkoli jeho nemalé množství se také využívá jako biopalivo v dopravě a pro přípravu nepotravinářských průmyslových chemických produktů (Kamm a kol., 2006). Více o ethanolu jako biopalivu v kapitole č. 2.4.

Ethanol je nejznámější příklad chemického výrobku na biologické bázi jak v Evropě, tak i po celém světě, řada dalších chemických produktů na biologické bázi se vyrábí a používá v různých průmyslových aplikacích. Ty je možné rozdělit do několika obecných kategorií:

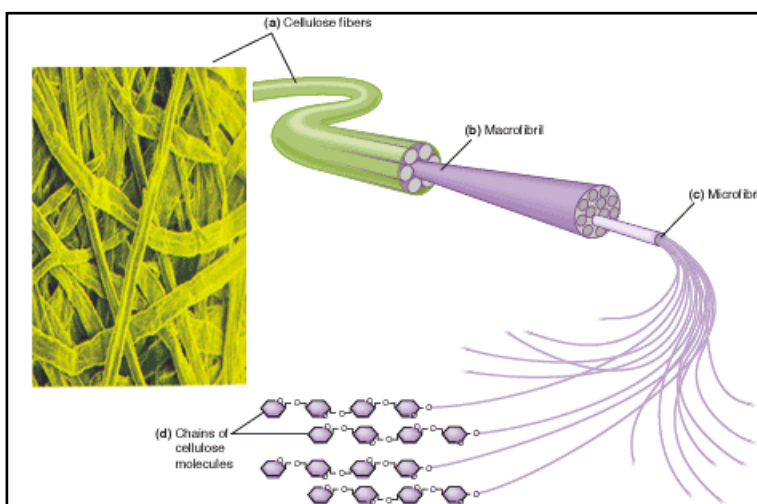
- Polymery přírodních sacharidů,
- Tuky a oleje rostlinného původu,
- Materiály na bázi terpenů,
- Chemické výrobky obsahující sacharidové materiály,
- Produkty kvašení zdrojů obsahujících sacharidy (Kamm a kol., 2006).

Sacharidy jsou obsaženy v přírodě, tudíž i v biomase. Jedná se vesměs o sacharidové polymery (polysacharidy) (Kamm a kol., 2006).

Polysacharidy jsou vysokomolekulární látky, skládající se s mnoha sacharidových jednotek. Stavebními jednotkami jsou disacharidy (maltóza). K nejznámějším polysacharidům patří celulóza. Celulóza je složena z jednotek β -D-glukózy, které jsou připojeny glykosidickou vazbou (1,4- β). Celulóza má krystalické vlastnosti, jež určují uspořádání molekul celulózy v tzv. micelách, tvořících mikrofibrily viz. obr. 1

(http://www1.vsb.cz/ke/vyuka/FRVS/CD_Biomasa_nove/Pdf/SlozeniBiomasy.pdf, 2003).

Obrázek 1 Mikrofibrila



Zdroj: http://www1.vsb.cz/ke/vyuka/FRVS/CD_Biomasa_nove/Pdf/SlozeniBiomasy.pdf, 2003

Prostřednictvím přirozené degradace se každý rok rozloží a syntetizuje cca 75 miliard tun celulózy. Využití celulóзовých materiálů je široké, používají se např. jako palivo, řezivo, mechanická vlákna a pro výrobu textilu. Vyčištěná celulóza se používá pro výrobu papíru, celofánu, syntetického hedvábí a další široké škály produktů. Hlavní derivát celulózy je acetát celulózy, který se používá pro výrobu fotografických filmů, acetátového hedvábí, laků a dalších produktů. Tyto produkty jsou biologicky rozložitelné.

Bavlna je nejdůležitější plodinou neobsahující dřevní vlákna. Používá se hlavně pro tkaní látek.

Mastné kyseliny jsou snadno dostupné z rostlinných olejů a používají se hlavně ve výrobě mýdel, maziv a chemických meziproduktů. 25 % všech mastných kyselin získaných z rostlin používaných v lakařském průmyslu, pochází z talového oleje (vedlejší produkt výroby sulfátového papíru). Povrchově aktivní látky jsou v současné době zdaleka nejdůležitějším odběratelem pro mastné kyseliny (Kamm a kol., 2006).

Ostatní kam patří terpeny získané z dřevní hmoty, chemické produkty a produkty vzniklé jejich kvašením. Terpeny představují přírodní látky odvozené ze spojení jednotek isoprenu různými způsoby; biologická syntéza vychází z isopentenylidifosfátu a dimethylallyldifosfátu. Oba tyto prekurzory vznikají kondenzací tří jednotek acetylkoenzymu A. Terpeny se dělí podle počtu isoprenových jednotek na monoterpeny (spojení 2 isoprenových jednotek),

seskviterpeny (3 isoprenových jednotek), diterpeny (4 isoprenové jednotky), sesterterpeny (5 isoprenových jednotek), triterpeny (6 isoprenových jednotek) a polyterpeny. Monoterpeny a seskviterpeny jsou tvořeny především v rostlinných pletivech, vyšší terpeny se vyskytují v rostlinných pletivech i živočišných tkáních. Mnohé z nich mají významnou biologickou úlohu, jsou součástí rostlinných silic a pryskyřic (Klouda, 2005).

Zvláštní chemikálie je možné získat pomocí kvašení a enzymatických procesů, nebo jako extrakty z rostlin. Bylo prokázáno, že rostliny mohou být modifikovány k produkci molekul s funkcemi a vlastnostmi, které nemají běžné stabilizační existující sloučeniny. Příklady speciálních chemikálií na bázi bio surovin zahrnují bio herbicidy a zahušťovací přípravky pro potraviny a farmaceutické produkty (Kamm a kol., 2006).

2.1.2. Možnosti využití biomasy

Zbývající biomasa je přeměněna na univerzální substrát, ze kterého lze syntetizovat chemické výrobky. Uvažuje se, že je technologicky i ekonomicky přínosnější získat extrakcí cenné chemické látky a polymery z biomasy v oblasti rafinace biomasy (Kamm a kol., 2006).

Druhý přístup je analogické využití řetězců integrovaných procesů používaných v petrochemickém průmyslu. Univerzální substrát je nejprve transformován v univerzálních výrobních blocích závislosti na tom, které chemické produkty jsou vyráběny. Hlavní výhody spočívají ve vysoké účinnosti přeměny biomasy na obecně známé meziproducty pro petrochemický průmysl.

Hlavními technologiemi pro výrobu chemikálií z biomasy jsou:

- Rafinace nebo předzpracování biomasy,
- Termochemická konverze (zplynování, pyrolýza, hydrotermální zušlechtění),
- Fermentace (kvašení) a biotransformace,
- Separace a zušlechtění.

Produkty

- Rafinace biomasy - z biomasy, v níž byly cenné složky zpřístupněny fyzikálním, a nebo mírným termochemickým ošetřením

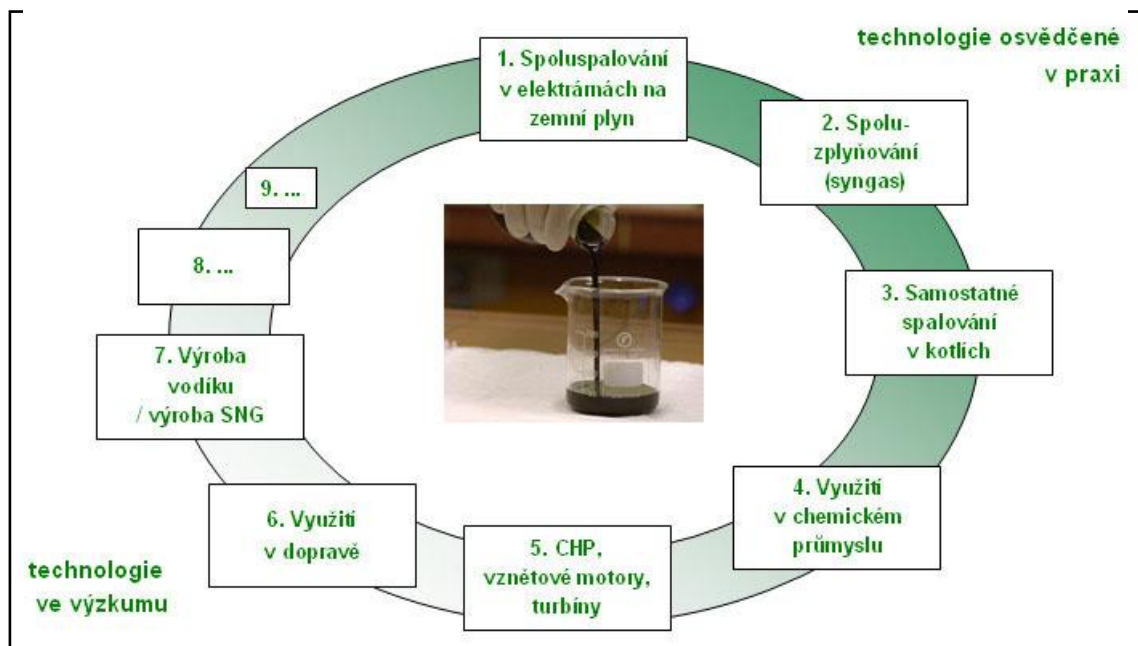
- BioSyngas - Tento plyn je multifunkčním meziproduktem při výrobě materiálů, chemikálií, paliv pro dopravu, energie nebo tepla z biomasy.
- Směs cukrů – Tyto C₅ a C₆ cukry jsou stále upravovány na substráty pro chemikálie a pro bio transformace. Tyto substráty převážně pocházejí z procesů v potravinářském průmyslu a také potenciálně z ligno-celulózových procesů zpracování biomasy (Kamm a kol., 2006).
- Pyrolýzní olej – Mezi hlavní produkty rychlé pyrolýzy patří pyrolýzní olej, jeho výtěžnost je až 75 % váhy vstupní suroviny. Více o vlastnostech pyrolýzního oleje v tab. č. 2. Za normálních podmínek je pyrolýzní olej tmavá, téměř černá, kapalina s hustotou přibližně 1200 kg/m³ (tj. o něco vyšší než mají topné oleje). Podle typu vstupního materiálu a míry vlhkosti se mění viskozita výsledného produktu. Využití výsledných produktů je znázorněno na obr. č. 2. (<http://www.btg.cz/cz/o-biomase/rychlapyrolyza/pyrolyzni-olej>, 2012).

Tabulka 2 - Vlastnosti pyrolýzního oleje (získaného ze dřevní biomasy)

Složení	C ₂ H ₅ O ₂
Hustota	1 150 – 1 250 kg/m ³
Výhřevnost	16 – 20 MJ/kg
Obsah vody	15 – 30 %
pH	~ 3
Viskozita	0,025 – 1 Pa.s
popel	< 0,1 %

Zdroj: <http://www.btg.cz/cz/o-biomase/rychla-pyrolyza/pyrolyzni-olej>, 2012

Obrázek 2 Využití pyrolýzního oleje



Zdroj: <http://www.btg.cz/cz/o-biomase/rychla-pyrolyza/pyrolyzni-olej>, 2012

- Bio ropa – Bio ropa je směsí různých uhlovodíků a menšího množství kyslíků. Bio ropa je produkt z těžkého hydrotermálního zušlechťení (HTU) vlhké biomasy. Může být potenciálně použita stejně jako její ropné analogy k výrobě materiálů, chemikálií, paliv pro dopravu a výrobu energie a nebo tepla (Kamm a kol.,2006).

2.1.3. Termochemická rafinerie

Termochemické rafinerie se skládají z navzájem propojených operací:

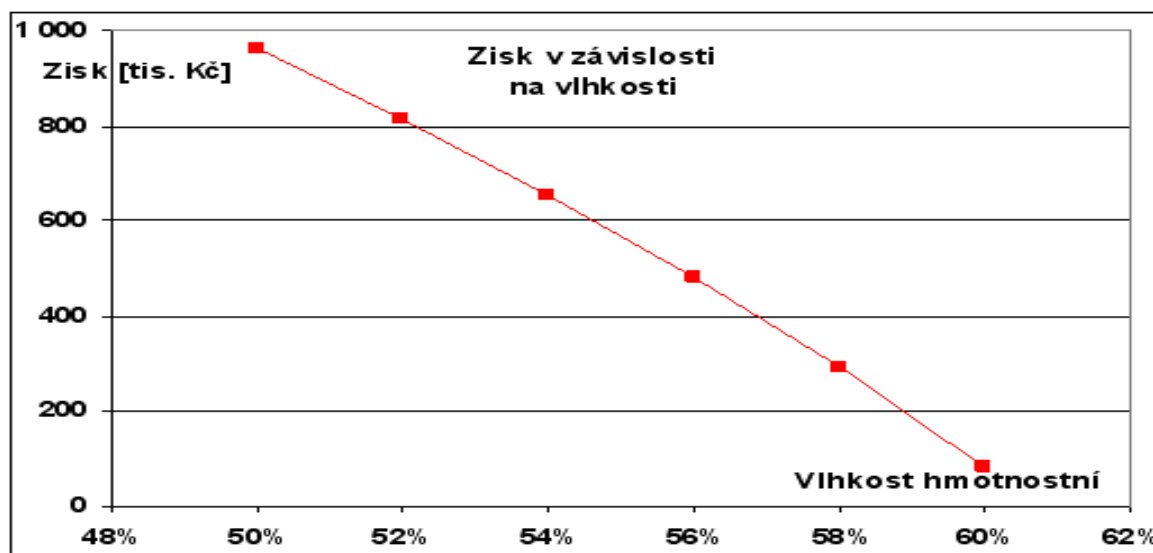
- Předúprava – sušení, redukce velikosti
- Plnění, konverze – zplyňování, pyrolýza, HTU, čištění a úprava produktu a využití produktu (Kamm a kol., 2006).

Sušení

Pravděpodobně jediným obnovitelným zdrojem energie, který může v budoucnu nahradit fosilní paliva na území České republiky je cíleně pěstovaná

biomasa. Jednou z jejích forem jsou energetické pelety. Nejvyšší náklady při jejich výrobě zahrnuje jejich sušení (Chudoba, 2007).

Graf 1 Zisk v závislosti na vlhkosti



Zdroj: Chudoba, 2007

Zplyňování

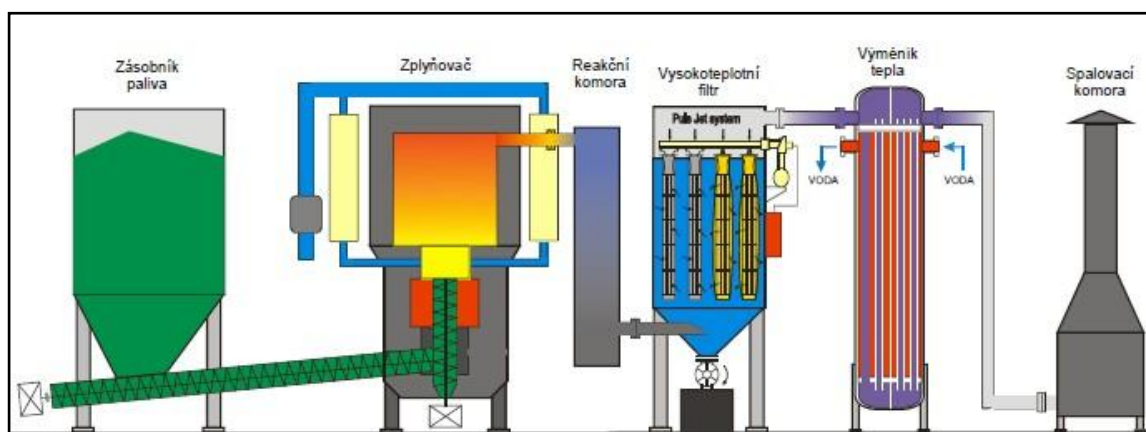
Zplyňování je termochemická konverze uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství, čímž získáme plyn pro výhřevné generátory za pomoci zplyňovacích médií a vysoké teploty. Jako zplyňovací médium bývá použit volný či vázaný kyslík nebo vodík. Produktem je plyn obsahující výhřevné složky (H_2 ,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

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

Přísun tepla pro alotermní zplyňování může být zajištěn následovně:

- transportem tepla teplosměnnou plochou,
- transportem tepla obsaženého v inertním materiálu, např. cirkulací fluidní vrstvy,
- vstupními materiály, tj. předehřátým zplyňovacím médiem, palivem či plynem pro pneumatický transport (Knoef, 2005)

Obrázek 3 Instalace ke zplyňování biomasy



Zdroj: Chlond 2011

Pyrolýza

Jedním z typů termických procesů je pyrolýza. Termickými procesy jsou v praxi míněny technologie, které působí na materiál teplotou, jež přesahuje mez jeho chemické stability. Tato obecná definice zahrnuje velmi široké rozmezí teplot používaných v jednotlivých technologiích (300 - 2000 °C), přičemž není brána v úvahu chemická povaha probíhajících dějů. Termické procesy se proto dále dělí do 2 kategorií, a to na:

- procesy oxidativní - v reakčním prostoru je obsah kyslíku stechiometrický nebo vyšší vzhledem ke zpracovávanému materiálu (nízkoteplotní a vysokoteplotní spalování),
- procesy reduktivní - v reakčním prostoru je obsah kyslíku nulový nebo substechiometrický (pyrolýza a zplyňování).

K tomuto rozdělení je však třeba dodat, že některé, zejména zplyňovací, procesy nepoužívají jako oxidační médium molekulární kyslík, ale jiné oxidanty, především CO_2 a H_2O .

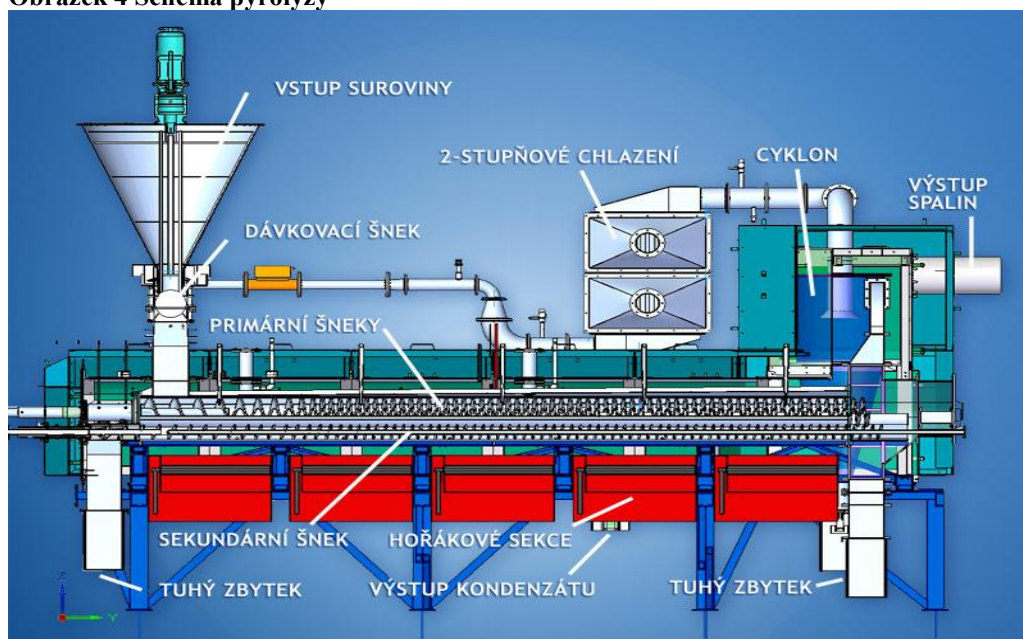
Pyrolýzou je míněn termický rozklad organických materiálů za nepřístupu médií obsahujících kyslík. Podstatou pyrolýzy je ohřev materiálu nad mez termické stability přítomných organických sloučenin, což vede k jejich štěpení až na stálé nízkomolekulární produkty a tuhý zbytek. Z technologického hlediska lze pyrolýzní procesy dále rozdělit dle dosahované teploty na:

- nízkoteplotní (< 500 °C),
- středněteplotní (500-800 °C),
- vysokoteplotní (> 800 °C).

Při pyrolytickém procesu lze pozorovat řadu dějů, které je možné jednoduše rozdělit do 3 teplotních intervalů. V oblasti teplot do 200 °C dochází k sušení a tvorbě vodní páry fyzikálním odštěpením vody. Tyto procesy jsou silně endotermické. V rozmezí teplot 200 až 500 °C následuje oblast tzv. suché destilace. Zde nastává ve značné míře odštěpení bočních řetězců z vysokomolekulárních organických látek a přeměna makromolekulárních struktur na plynné a kapalně organické produkty a pevný uhlík. Ve fázi tvorby plynu v oblasti teplot 500 až 1200 °C jsou produkty vzniklé suchou destilací dále štěpeny a transformovány. Při těchto procesech vznikají stabilní plyny (zejména H₂, CO, CO₂ a CH₄) z kapalných organických látek i uhlíku

(http://cs.wikipedia.org/wiki/Rychl%C3%A1_pyrol%C3%BDza, 2013).

Obrázek 4 Schéma pyrolýzy



Zdroj: <http://www.arrowline.cz/pyrolyza-popis.html>, 2009

HTU

Hydrotermální zušlechtění (hydrotermální karbonizace) je krátce trvající chemický proces sloužící k jednoduché a účinné výrobě z hnědého uhlí syntézního plynu (hlavně směs CO a H₂) tekutých předstupňů zemního oleje a humusu z biomasy

(http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroterm%C3%A1ln%C3%AD_karbonizace, 2013).

Bio ropa je produktem hydrotermálního zušlechtění zemědělských a komunálních odpadů (Šebor, Pospíšil, Maxa, 2006).

2.1.4. Fermentační procesy

V současné době se vyrábí fermentací velké množství chemických látek. Od velkoobjemových chemikálií jako je ethanol a kyselina mléčná, přes různé aminokyseliny (AMK) a kyseliny (citronová, glukonová), k produktům s vysokou přidanou hodnotou jako jsou např. antibiotika.

Efektivita přeměny cukrů na ethanol a laktát kvašením při fermentaci je zajímavá pro velkoobjemovou výrobu chemikálií. Oproti tradičním chemickým reakcím má fermentace několik výhod:

- nižší náklady, protože fermentační procesy jsou obvykle jednokrokové syntézy
- mikrobiální biosyntéza umožňuje specifický průběh reakcí při současném stavu chemických syntéz s produkcí funkčních látek

Přes nesporné výhody fermentace je třeba vyřešit i několik nevýhod ještě před tím, než budou moci fermentační procesy konkurovat konvenčním chemickým metodám:

- při velkovýrobních podmínkách jsou náklady o něco vyšší než u obdobných chemických reakcích
- přirozené spektrum produktů mikroorganismů je omezeno

Výchozí produkty

Biomasa obsahující polysacharidy patří k nejhodnějším materiálům na světě. Proto by mohla být skvělou surovinou pro fermentační procesy. Mikroorganismy až na výjimky neumí zpracovat lignocelulózový materiál, ten proto musí být obvykle hydrolyzován na komponenty (sacharidy) mechanickou předúpravou. Po ní následuje úprava louhy, kyselinami nebo tepelnými úpravami popřípadě použitím různých organických rozpouštědel nebo oxidace, to vše slouží k otevření ligninové matrice. Vedle mzdových nákladů jsou náklady na hydrolytické enzymy při předúpravě a hydrolýze patrně nejvyšší.

Hydrolyzáty obsahují nejenom C_6 cukry ale i C_5 jako je např. aldopentóza nebo xylóza, jejichž množství je přímo závislé na typu vstupních surovin a použitých procesech (Kamm a kol., 2006)

Spektrum výrobků

Produktem mikroorganismů při fermentačních procesech je široká škála chemických sloučenin, z nichž je však většina pouhými meziprodukty, které se netvoří ve významnějším množství. Výroba přirozeně se nevyskytujících látek MO je technologický problém, který vyžaduje modifikaci metabolických cest. Takovým příkladem může být např. výroba 1,3- propandiolu pro výrobu polymeru Sorona firmou Dupot (Kamm a kol., 2006).

Vedlejší produkty

V průběhu fermentace probíhají určité vedlejší procesy, jejichž produkty mohou být při velkovýrobě závažným ekologickým problémem:

- Při použití pekařských kvasnic u výroby etanolu vznikají glycerol a přiboudlina.
- Komplexací kyseliny mléčné s ionty Ca se tvoří nerozpustný mléčan vápenatý. Jeho rozklad H_2SO_4 vede ke vzniku ekvimolárního množství sádry.
- Při všech typech fermentace vzniká významné množství mikrobiální biomasy, někdy až 50 %

Tyto problémy je třeba odstranit z výrobních procesů ještě před tím, než budou uplatňovány v širším měřítku, ačkoli např. složky mikrobiální biomasy jako jsou vitamíny, antioxidanty atd. mohou být dále extrahovány (Kamm a kol., 2006).

Technologie přeměny

V důsledku rostoucích poznatků o termochemických a biotechnologických způsobech konverze biomasy se potenciál konverzních technik neustále rozšiřuje. Výzkum by měl své úsilí zaměřit zejména na:

- Optimalizace technologií termochemické konverze, tzn. zlepšení stávajících technologií využívaných v tradičních procesech a vývoj nových technologií a procesů
- Vývoj biokatalytického bioreaktorového inženýrství, které umožňuje syntézu velmi specifických katalyzátorů (celých buněk a enzymů) pro transformaci složek biomasy na různé chemické produkty a meziprodukty (Kamm a kol., 2006).

2.2. Lignocelulózová biorafinérie

Současný zájem o technologie konverze lignocelulózové biomasy je vyvolán potřebou výroby pohonných hmot a chemikálií při snížení závislosti na ropě, zlepšení kvality ovzduší a snížení emisí skleníkových plynů (Kamm a kol. 2006).

Jedním z největších zpracovatelů lignocelulózových vláken na Slovensku i v České republice je celulózo-papírenský průmysl. Hlavní výstupy jsou buničina a papír, ale i produkce elektrické a tepelné energie. Z důvodu náhrady fosilních zdrojů obnovitelnými zdroji se předpokládá, že celulózo-papírenský průmysl se transformuje na LCF biologických rafinérií (lignit-Cellulosic Feedstock Biorefinery - LCF Biorefinery) (Šutý, 2012).

2.2.1. Hydrolýza biomasy

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

Technologie výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy je poměrně komplikovaná. V současné době je předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu několika let. Do okruhu surovin patří rychle rostoucí energetické plodiny (vrba, blahovičník - eukalyptus, některé hybridní druhy javorů), zbytky ze zemědělské produkce (sláma, řepné řízky, vylisovaná cukrová třtina), zbytky ze zpracování dřeva a další dřevnaté odpady (kůra, piliny) (Hromádka a kol. 2011).

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

Kyselá hydrolýza

Nejpoužívanějším chemickým postupem je kyselá hydrolýza. Při ní je však použití koncentrovaných kyselin jako H_2SO_4 (kyselina sírová) a HCl (kyselina chlorovodíková) nevhodné, zvláště pro jejich toxicitu, korozivnost. Proto se

vyvinuly způsoby využití ředěných kyselin. V současnosti se využívají zejména dva typy procesů ředěných kyselin. Při nízkých teplotách (nižší než 160°C) pro vysoce pevné materiály (10-40 % hmotnost substrátu/hmotnost reagující směsi) a při vysokých teplotách (vyšší než 160°C) pro nízko pevné materiály (5-15 %). Kyselá hydrolýza je ovšem dražší než fyzikálně-chemické zpracování a před vlastní fermentací je nutné neutralizovat pH (Kokrhelová, Jirout, 2008).

Proces hydrolyzace je představen schématicky:

celulosa → glukosa → 5- hydroxymethylfurfural (HMF) → dehty
xylan → xylosa → furfural → dehty (Kamm a kol., 2006).

Enzymatická hydrolýza

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

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

- nižší požadavky na enzymy
- vyšší produkce cukrů
- nižší požadavky na sterilní podmínky, protože glukóza je odstraněna ihned
- kratší čas
- vše lze provádět v jednom reaktoru

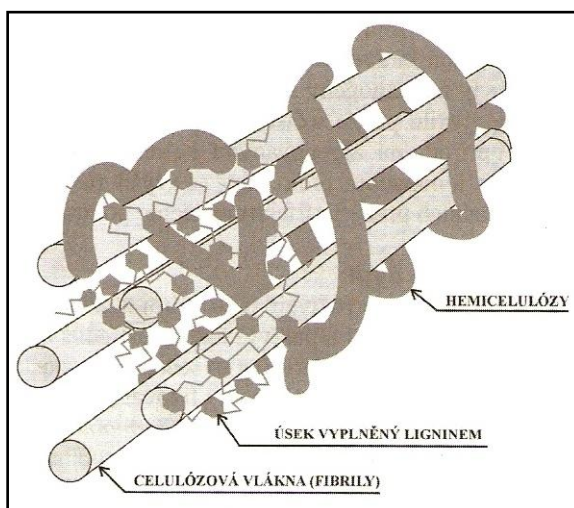
K nevýhodám patří:

- rozdílné teploty hydrolýzy a fermentace

- zpomalení enzymů etanolem
- schopnost přežití mikroorganismů produkujících enzymy v etanolu (Kokrhelová, Jirout, 2008).

Chemické složení substrátu k hydrolyze

Vlastní biomasa rostlin včetně dřevin je tvořena zesílenými stěnami buněk. Buněčná struktura je kompozitní povahy, kde dlouhé řetězce celulózy vytvářejí jakousi "buněčnou armaturu" vytvořenou z vláken - celulózových fibril. Tato vlákna mají relativně velmi jednoduchou strukturu a sestávají z D-anhydroglukopyranózových jednotek spojených (1-4)- β -D-glykosidovou vazbou. Tato struktura je znázorněna na obr. č. 5 (Straka a kol., 2006).



Obrázek 5 Schématické znázornění struktury buněčné stěny

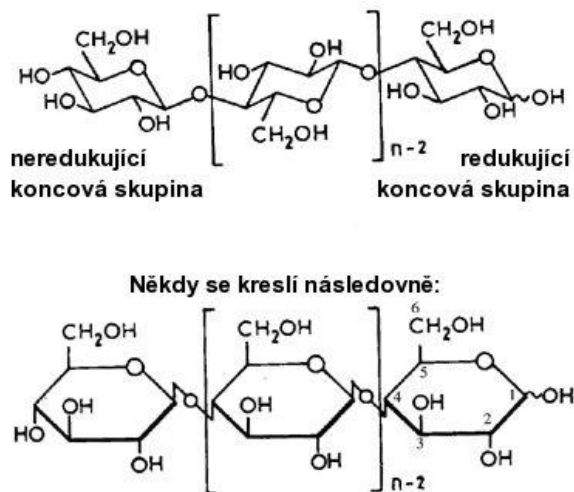
Zdroj: Straka a kol., 2006

Celulóza je polysacharid (Obr. č. 6) hlavní stavební materiál vyšších rostlin. Skládá se z D-glukózových jednotek spojených do dlouhých nerozvětvených řetězců vazbou $\beta(1\rightarrow4)$. Ve vodě je zcela nerozpustná. Celulóza je nejrozšířenější organickou sloučeninou na zemi, ročně jí biosyntézou vzniká asi 10^{11} tun. Získává se ze dřeva odstraňováním doprovodných složek. Takto získaná tzv. buničina se používá v papírenském a textilním průmyslu (Kodíček, 2004).

Celulóza vytváří krystalické formy a její různě prostorově orientované řetězce se skládají průměrně z tisíce molekul glukózy. Základní cukernou složkou celulózy je D-glukóza. Při enzymatické hydrolyze odštěpují exoglukanázy konce řetězců celulózy a endoglukanázy rozbíjejí řetězce uprostřed. Vzniklá látka se

nazývá celobióza a teprve jejím rozpadem pomocí enzymu β -glykosidázy vzniká glukóza (Straka a kol., 2006).

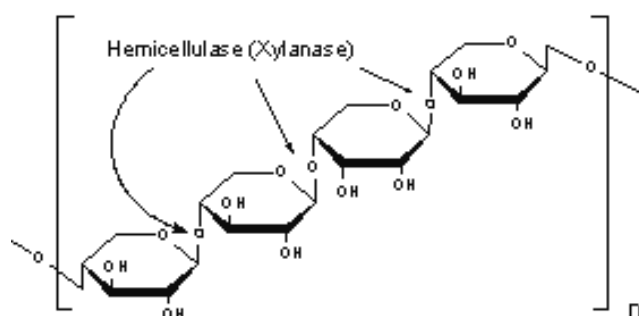
Obrázek 6 Celulóza



Zdroj: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Celuloza.jpg>, 2003

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

Obrázek 7 Hemicelulóza

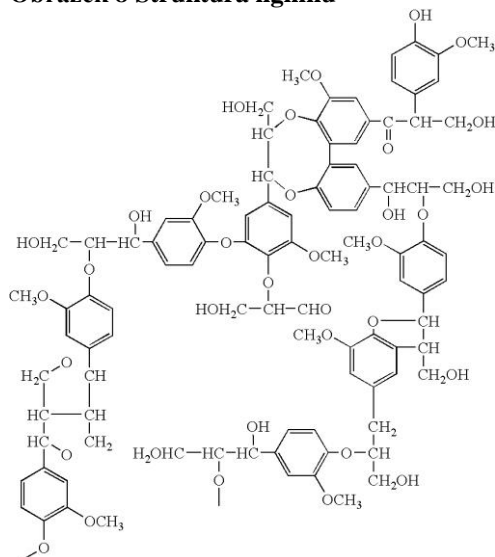


Zdroj: z: www.bio.miami.edu, 2013

Lignin je aromatický prostorový heteropolymer fenolického typu se strukturou naprosto odlišnou od celulózy a hemicelulózy. Díky tomu je jeho struktura biologicky velmi obtížně rozložitelná a lignin je velmi odolný i proti biometanizačním rozkladům. Ovšem pokud se nám podaří rozložit celulózu a

hemiceululózu, lignin už nemá co držet pohromadě a sám se rozpadne (Straka a kol., 2006).

Obrázek 8 Struktura ligninu



Zdroj: <http://www.freepatentsonline.com/6689737.html>, 2013

2.2.2. Výroba pohonných látek hydrogenací

Roku 1860 se slavnému francouzskému chemikovi Berhelotovi podařilo jodovodíkem převést uhlí na kapalné produkty. V hydrogenaci uhlí pokračoval Bergius, který roku 1912 přihlásil první patenty na hydrogenaci uhlí (Kamm a kol., 2006).

Hydrogenovat můžeme buď přímo uhlí nebo dehty. K hydrogenaci se hodí každé uhlí, které nemá přes 85 % uhlíku v hořlavině. Hydrogenaci lze vést podle potřeby buď tak, že vzniká hlavně benzin, nebo tak, že vzniká hlavně petrolej a motorová nafta. Hydrogenací uhlí se získá asi 60 % a hydrogenací mazutu nebo ropy asi 90 % benzínu.

Hydrogenace hnědého uhlí se provádí tak, že se k mokrému uhlí přidává (asi 4 % na váhu uhlí) Bayerova hmota (odpad při výrobě hydroxidu hlinitého, obsahující převážně hydroxit železitý, který katalyzuje hydrogenaci), potom se suší (až na 5 % vody) a skrápí dehtem nebo olejem. Uhlí se semele trubnatých mlýnech za přidání dehtu, až pasta obsahuje 44 % uhlí. Tato pasta se nastříkuje pod tlakem do hydrogenačního zařízení. Pasta společně s okružním plynem vstupuje do výměníku tepla a po ohřátí na 480 – 490 °C se hydrogenuje v hydrogenačních tělesech

(reaktorech) při tlaku 230 atm. Plyny z horkého třídiče se vedou do chladičů a nádob, v nichž se postupně snižuje tlak. Při prvním snížení tlaku se uvolňuje okružní plyn, při dalším snížení tlaku vzniká chudý plyn a při uvolnění tlaku na tlak atmosférický se uvolňuje tzv. bohatý plyn. Zkondenzovaná kapalina se rozděljuje destilací na podíl vroucí do 325 °C, který se zpracovává další hydrogenací na tzv. střední fázi, na benzin a těžší pohonné látky a na podíl nad 325 °C, který se vrací zpět.

Dehty se zpracovávají podobně. K dehtům, které neobsahují dost síry, se síra musí přidávat, aby se zabránilo koksování v předehřivači. Dehty se smíchají se sírou a katalyzátorem jednak čerstvým nebo použitým. Katalyzátorem je sirník železnatý, vysrážený na nosiči. Vzniklá pasta je tlačena pístovými čerpadly do předehřivače a z něho do hydrogenačních těles spolu s čerstvým dehtem, který se předehřívá průchodem dvěma výměníky tepla a předehřivačem. Předehřivač je trubková pec vyhřívána plynem. Trubky jsou z legované žárovzdorné oceli. Hydrogenizuje se za tlaku, který vyvozuje hlavně vodík. Vodík se přidává před výměníky tepla.

Tlak vodíku je důležitým ukazatelem, protože je potřebný termodynamicky k posunutí rovnováhy, jednak proto, že se tlakem zvyšuje rozpustnost vodíku v olejích, a tak se zvětšuje difúzní rychlost. Důležitou roli zde nehraje jen absolutní tlak, ale také hlavně parciální tlak vodíku a olejových par (Kamm a kol., 2006).

2.3. Lignocelulózová chemie

Lignocelulóza je komplex polysacharidů celulózy a hemicelulózy a polymeru ligninu, společně tvořící skelet stěn rostlinných buněk. Díky tomu je lignocelulóza téměř nevyčerpatelným obnovitelným zdrojem. Poměr jednotlivých složek závisí na druhu rostliny (Kamm a kol., 2006).

2.3.1. Lignocelulózové suroviny

Technologie zpracování lignocelulózy se začali zkoumat již v první polovině 19. století. Například v roce 1819 objevil francouzský chemik Henri Braconnot (1780 – 1855), že se plátno rozpouští v H_2SO_4 v roztoku poté našel zkvasitelné cukry, což vedlo k objevu zcukření celulózy.

O 10 let později Joseph Louis Gay-Lussac vyvinul syntézu $(COOH)_2$ ohříváním pilin KOH. $(COOH)_2$ je jednou z nejčastěji se vyskytujících přírodních rostlinných kyselin.

Koncem 19. a počátkem 20. století se lignocelulóza používala pro průmyslovou výrobu papíru, rozpustných derivátů, syntetických vláken, cukru, vanilinu, furfuralu a nylonu (Kamm a kol. 2006).

2.3.2. Transformační metody v LCF

Pro úspěšné zpracování lignocelulózy je nutné rozdělit její komplex na jednotlivé složky. K oddělení celulózy slouží různé metody přeúpravy:

- Fyzikální – frézování, pyrolýza a extruze apod.
- Chemické – působení kyselin a zásad, čištění plyny atd.
- Biologické – pomocí rozkladných a konzumujících mikroorganismů (MO) jako jsou různé houby a plísně nebo pomocí hmyzu, především využitím termitů (Kamm a kol., 2006).

2.3.3. Oblasti využití ligninu

Podle odhadu se ve světě vytváří přibližně 50 mil. t ligninu. Komerčně se využívá okolo 2,5 mil. t v tekuté formě a 1,2 mil. t v suché formě. Německá společnost Borregard Lignotech má největší podíl na trhu s ligninem.

Němečtí odborníci tvrdí, že díky neustálému rozvoji technologií je lignin stále zajímavější organickou látkou pro průmyslové využití. Dřevo obsahuje minerální látky a organické složky - celulózu (okolo 45-50 %; slouží hlavně jako surovina pro papírenský průmysl), hemicelulózu (okolo 20 %) a lignin (20-40 %).

Lignin je aromatická látka, které vyplňuje prostor mezi buněčnými membránami dřevnatých rostlin a vytváří pevnost dřeva. Fyzikálně a chemicky je pevně vázán s celulórou, která je díky ligninu stabilní a odolná vůči tlaku. Obsah ligninu ve dřevu kolísá v závislosti na typu stromu. Teplo podporuje tvorbu ligninu a jeho odolnost vůči tlaku. Po extrakci a úpravě je lignin dostupný ve formě světle hnědé tekutiny nebo v suchém stavu jako lehce zbarvený aromatický prášek.

Lignin se využívá mnoha způsoby např. jako složka lepidel, povrchů cest, betonu, krémů na opalování a v potravinářském průmyslu. Stoupající tendenci má využití ligninu ve výživě zvířat. Použití ligninu v krmivářském průmyslu zvyšuje pevnost a snižuje obrušování peletovaných kompletních krmiv. Při jeho aplikaci se zaznamenává velká úspora energie ve výrobním procesu. Největší výhodou použití ligninu ve výživě zvířat je lepší využití rostlinných proteinů ze sóji a řepky u přežvýkavců „bypass“ proteinu (nerozložitelného v bachoru).

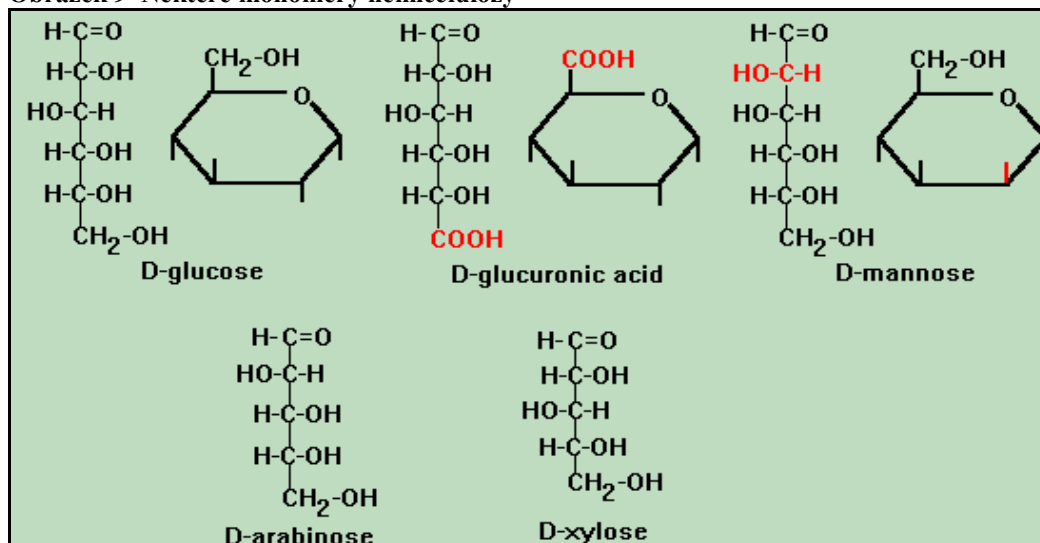
Podle společnosti Borregard umožní, patentovaný postup s využitím xylózy ligninu, zvýšit podíl proteinu ze sójových bobů nebo řepkového šrotu, který prochází nerozložený bachorem, na dvojnásobek. Příkladem dalšího využití ligninu je produkt Soft-Acid, který je kombinací ligninu a relativně agresivní kyseliny mravenčí. Kyselina mravenčí obsažená v tomto výrobku je vysoce účinná a její použití nemá prokazatelné negativní účinky (Schneiderová, 2004).

2.3.4. Výrobky z hemicelulózy

Polymerní polyoly hemicelulózy se skládají z konkrétních kombinací stavebních bloků (glukózy, xylózy, manózy, galaktózy arabinózy a rhamnózy) (obr.č. 9). Největším problémem je nedostatečné rozvlákňování, kdy při použití stávajících technologií je výsledná hemicelulóza stále hodně kontaminována celulórovými nebo ligninovými zbytky. To je důvod, proč je mnoho aplikací omezeno pouze na „nízko technická“ odvětví, jako je energetika, fermentace na alkohol, výroba krmných kvasnic apod. Z ekonomického hlediska je zajímavá hlavně výroba etanolu, jehož výnosy jsou o 30% větší, než u běžných kvašení.

Hydrolýzou xyланu a mananu získáme xylózu a manózu, které lze kultivovat kvasinkami na etanol nebo proteiny nebo kyselou úpravou xylózy na furfural nebo hydrogenací manózy na mannitol (Kamm a kol., 2006).

Obrázek 9 Některé monomery hemicelulózy



Zdroj: <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm>, 1996

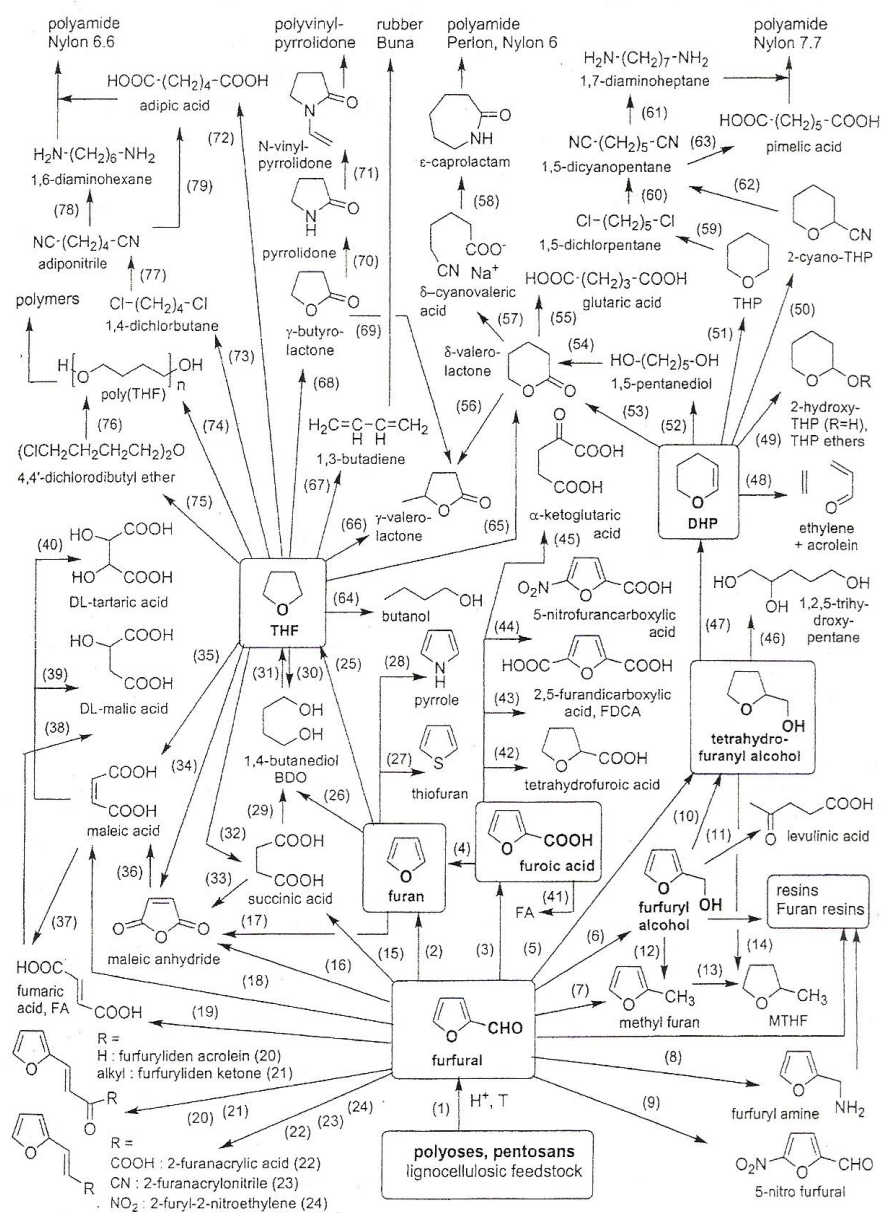
2.3.5. Furfural a výrobky z něj

Furfural je nejstarší a doposud možná nejvýznamnější látka vyráběná průmyslově z hemicelulózy, hlavně z kukuřice, ovesných otrub a odpadu z cukrové třtiny. Díky tomu, že syntéza furfuralu z hemicelulózy může být kombinována s výrobou alkoholu, je daleko ekonomicky výnosnější než jeho výroba z fosilních surovin.

Furfural je bezbarvá, teplotně stabilní kapalina, která je téměř nekonečně mísitelná se všemi rozpouštědly kromě nasycených alifatických sloučenin. Mezi nejvýznamnější produkty z furfuralu patří:

- Furan
- Furfurylalkohol, který se používá pro výrobu esterů a furanové pryskyřice
- Kyselina furankarboxylová pro výrobu nylonu S
- Kyselina furylakrylová
- Kyselina maleinová pro výrobu pryskyřice a polymerů

Obrázek 10 Produktová řada chemických produktů na bázi furfuralu



Zdroj: Kamm a kol., 2006

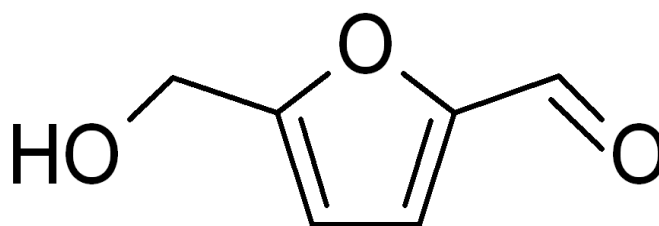
2.3.6. Chemikálie z celulózy

Glukóza je nejdůležitějším lignocelulózovým derivátem, hraje klíčovou roli v rámci koncepce produktů z bio zdrojů. Pro biotechnické přeměny má význam při výrobě kyseliny glukonové, cukrové, 2-keto-D-glukonové a dalších oxidací glukózy heterogenní katalýzou, enzymy nebo fermentací (Kamm a kol., 2006).

Etanol je cenným rozpouštědlem pro tuky, oleje a pryskyřice nebo parfémy a kosmetiku. Lze ho použít jako substrát pro tvorbu proteinů, palivo nebo surovinu při syntéze důležitých průmyslových chemikálií.

Hydroxymetylfurfural (HMF) viz obr. č. 11 se získává kyselou katalyzovanou dehydratací hexózu. Předpokládá se, že se tvoří jako meziprodukt degradace v kyselinách a jeho degradací se tvoří kyselina levulová a mravenčí. HMF se tvoří dehydratační reakcí biomasy a je převoditelný na benzen, pyridazin, pyridin a jiné deriváty (Kamm a kol., 2006).

Obrázek 11 Hydroxymetylfurfural (HMF)



Zdroj: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Hydroxymetylfurfural.png>, 2007

Kyselina levulová se tvoří kyselou hydrolýzou hexózy a hexózových materiálů. Je výchozím produktem pro přípravu organických chemických látek, barviv, polymerů a vůní. Estery jsou použitelné jako změkčovadla, rozpouštědla a mohly by být použity jako přísady do pohonných hmot (Kamm a kol., 2006).

2.4. Biopaliva jako organické chemikálie

Biopaliva lze obecně definovat jako paliva, která jsou vyrobena na bázi obnovitelných zdrojů energie ze surovin rostlinného nebo živočišného původu v čisté, tj. stoprocentní koncentraci. Pokud je biopalivo používáno jako přídavek do benzínu či motorové nafty, lze pro něj použít i pojem biosložka nebo biokomponenta. V ČR se pod biopalivy rozumí především bioetanol a metylestery mastných kyselin, zejména řepkového oleje. Na trhu motorových paliv může být nabízeno i čisté biopalivo, kterým je methylester řepkového oleje (MEŘO) kvalitou odpovídající EN 14214. Stojan na čerpací stanici musí být zvlášť označen (ČSN EN 228, 2008).

V Evropské unii (EU) představuje odvětví dopravy více než 30 % konečné spotřeby energie a jeho spotřeba neustále vzrůstá. Jelikož je produkce emisí CO₂ přímo úměrná spotřebě paliva, podílí se oblast dopravy zásadním způsobem na znečišťování ovzduší tímto oxidem (COM, 2008).

2.4.1. Biopaliva I. generace

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

Výchozí surovina biomasa je nejefektivněji produkována v tropických regionech, kde jsou vhodné přírodní podmínky a dostatek úrodné půdy. Vlivem nízkého ocenění životního prostředí může v těchto regionech docházet k nahrazení přírodních ekosystémů, jako jsou lesy, mokřiny a pastviny, bioenergetickými plodinami, převážně plantážemi pro pěstování cukrové třtiny. Vezmeme-li v potaz dopady na kyselost půdy, použitá umělá hnojiva, ztrátu biodiverzity a jedovatost pesticidů, mohou tyto negativní jevy převýšit jejich výhody (Doornbosch, Steenblik, 2007).

Mezi biopaliva první generace patří:

- MEŘO (methylester řepkového oleje),

- bioethanol vyráběný z výchozích produktů, které obsahují cukr nebo škrob (cukrová třtina, cukrová řepa, kukuřice a téměř všechny druhy obilí),
- BioETBE (bioethyltercbutylether) vyráběn adiční reakcí bioethanolu s isobutanem,
- rostlinný olej, v našich klimatických podmínkách se jedná zejména o řepkový olej (Schlaub, Vetter, 2008).

Bionafta

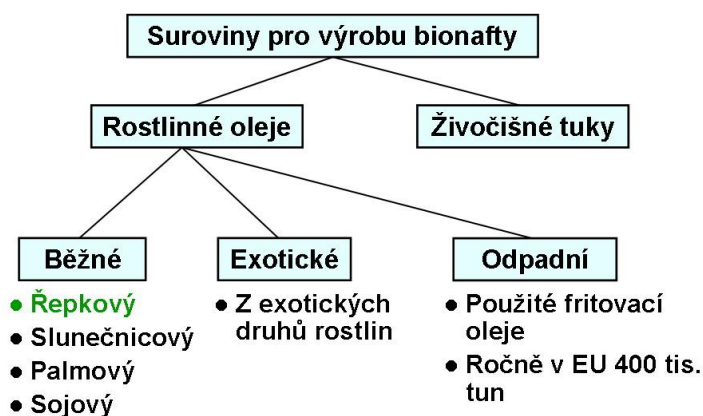
Mezi hlavní výhody bionafty patří její pozitivní energetická bilance, která je lepší než v případě alkoholových paliv. Bionafta však neposkytuje takový zisk energie na jednotku oseté plochy jako etanol. Další výhodou bionafty je, že má přibližně stejné cetanové číslo jako nafta, což znamená, že je ji možné přímo použít v naftovém motoru bez přísad. Bionafta má srovnatelný energetický obsah jako nafta, a proto postačuje stejně velká nádrž jako u vozidla jedoucího na naftu. Výkon motoru s tímto palivem je stejný jako u nafty. Vzhledem ke svým chemickým vlastnostem (bod varu, vzplanutí) je transport a skladování bionafty bezpečnější než u obyčejné nafty. Protože bionafta není považována za hořlavou látku, nevztahují se na ni příslušné přepravní předpisy (Žarnovský a kol., 2007).

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

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

Zpočátku (při koncipování tzv. Oleoprogramu - projektu zpracování řepky na motorové alternativní palivo v r. 1991) byl význam bionafta totožný s MEŘO. V té době se počítalo u nás s využíváním čistého MEŘO v motorech (podobně jako je tomu dodnes v Rakousku a Německu). V průběhu realizace Oleoprogramu však u

nás došlo k jednoznačnému příklonu k používání směsného paliva do vznětových motorů (Pokorný, 1998).



Obrázek 12 Suroviny pro výrobu bionafty

Zdroj: http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm

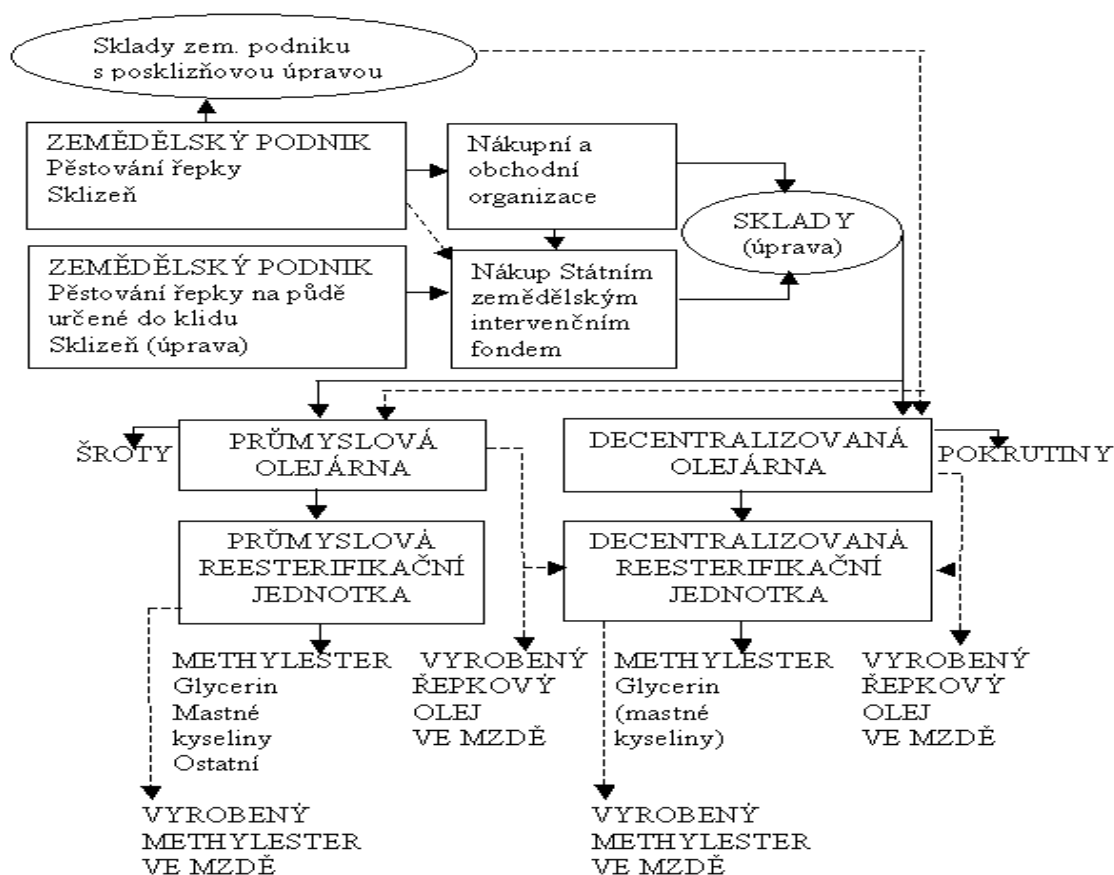
Výroba řepkového oleje

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

Výroba řepkového oleje probíhá buď ve velkých průmyslových lisovnách (MILO Olomouc), nebo ve středních a malých lisovnách technologií lisování „zastudena“ (tj. bez předehřevu řepkových semen). V průmyslových lisovnách je vedlejším produktem řepkový šrot s minimalizovaným obsahem zbytkového oleje (asi 2 %), protože velké tukařské závody jsou vybaveny technologickým zařízením pro extrakci (provozem, ve kterém se pomocí organických rozpouštědel získává z výlisků velká část zbytkového oleje). Takto získaný olej má však zpravidla vysoký

podíl látek obsahujících fosfor (vliv vysokých teplot, tlaků), které se musí před dalším zpracováním oleje na MEŘO odstranit chemicko-fyzikálními procesy. Olej z lisování procesem „zastudena“ nemá nadbytečný obsah fosforu. Vedlejším produktem po vylišování oleje jsou řepkové výlisky obsahující zbytkový olej v rozsahu od 12 do 16 % hm. (Pokorný,1998)

Obrázek 13 Aktuální logistický řetěz zpracování řepky olejné pro nepotravinářské užití



Zdroj: Jeviš, Šedivá, 2011

Výroba MEŘO/ FAME

Chemickým procesem (tzv. reesterifikací) se z řepkového oleje získává MEŘO a vedlejší produkt zvaný surový glycerin. V podstatě jde o chemickou reakci s metanolem (za přítomnosti alkalických hydroxidů jako katalyzátorů), která probíhá buď za běžné, nebo i zvýšené teploty (v závislosti na zvolené technologii). Získaný MEŘO se izoluje od vedlejšího produktu - surového glycerinu - a čistí. Surový

glycerín se chemicky rafinuje (buď v centrální rafinační jednotce, kde se soustřeďuje surovina z malých a středně velkých výroben MEŘO, nebo přímo ve velkokapacitních výrobnách MEŘO). Mezi specializovanými zpracovateli je čistý glycerol žádaným produktem, zejména pro další využití v chemickém průmyslu. (Pokorný, 1998)

Způsoby použití :

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

Zhodnocení způsobů:

- k přimíchávání FAME/MEŘO do motorové nafty je potřeba investice do mísicí zařízení
- výroba FAME/MEŘO vyžaduje dotaci. (www.cappo.cz)

Bioetanol

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

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

Nejznámějším příkladem státní politiky využívání bioetanolu jako pohonné látky je Brazílie, která jako hlavní složku pohonných směsí využívá etanol. Program byl zahájen v roce 1975.

Ani zde se nepoužívá etanol jako jediná složka motorového paliva, v každém případě se jedná o pohon upravených zážehových motorů.

Používaná paliva (podmínkou je úprava motorů):

- alkoholické (95 % vodného etanolu + 5 % autobenzinu),
- směsné benzinové palivo (22 % bezvodého etanolu + 78 % autobenzinu),
- směs "MEG" (33 % metanolu, 60 % etanolu, 7 % autobenzinu).

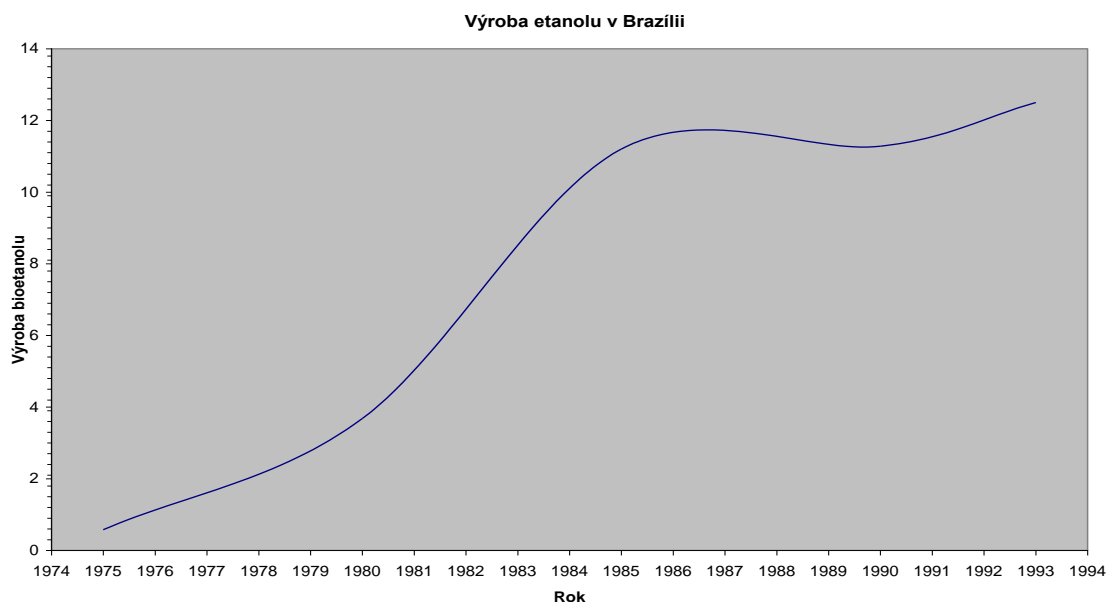
V roce 1994 brazilská vláda zdanila vývoz cukru (10 %), aby zvýhodnila jeho zpracování na etanol uvnitř státu a dala impuls k rozšíření výroby motorových paliv s etanolem (Kára, 2011).

Tabulka 3 Výroba etanolu v Brazílii, mld. l

Rok	1975	1980	1985	1990	1993
Výroba ethanolu	0,58	3,68	11,20	11,28	12,50

Zdroj: Kára, 2011

Graf 2 Výroba etanolu v Brazílii, mld. l



Zdroj: Kára, 2011

Schopnost mikroorganismů přeměňovat sacharidy v surovině na etanol je základní podmínkou pro jeho výrobu. V našich zemích se donedávna vyráběl líh ze

zcukřené bramborové zápary v zemědělských lihovarech. Dnes je surovinou v průmyslových lihovarech melasa (zbytek z cukrovarské výroby po krystalizaci sacharosy z výluhů řepných řízků, obsahuje až 50 % sacharosy).

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

Klasická výroba etanolu probíhá ve 4 fázích:

- příprava melasové zápary,
- pomnožení kvasinek,
- fermentace,
- destilace etanolu.

Melasa pro výrobu lihu se ředí vodou na záparu o dvou různých koncentracích: 10 - 20 °Bg (pro zahájení kvašení) a 30 - 40 °Bg (pro doplňování tanků). Stupně Ballinga (°Bg) udávají v % hmotnost rozpustné sušiny, z níž asi 5/8 tvoří sacharidy. Alkalické pH je snižováno kyselinou sírovou na pH 5,5 - 5,0, jsou přidány anorganické soli, zdroj fosforu a odpěňovadla (Bendová, Janderová, 1990).

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

kvašení se kromě CO₂ uvolňuje i značné množství alkoholových par. Proto se kvasné plyny vedou z uzavřeného kvasného tanku do rekuperačního zařízení, v němž se etanol zachycuje v adsorpčních kolonách aktivním uhlím nebo v promývacích kolonách studenou vodou (Bendová, Janderová, 1990).

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

2.4.2. Biopaliva II. Generace

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

Mezi biopaliva druhé generace patří:

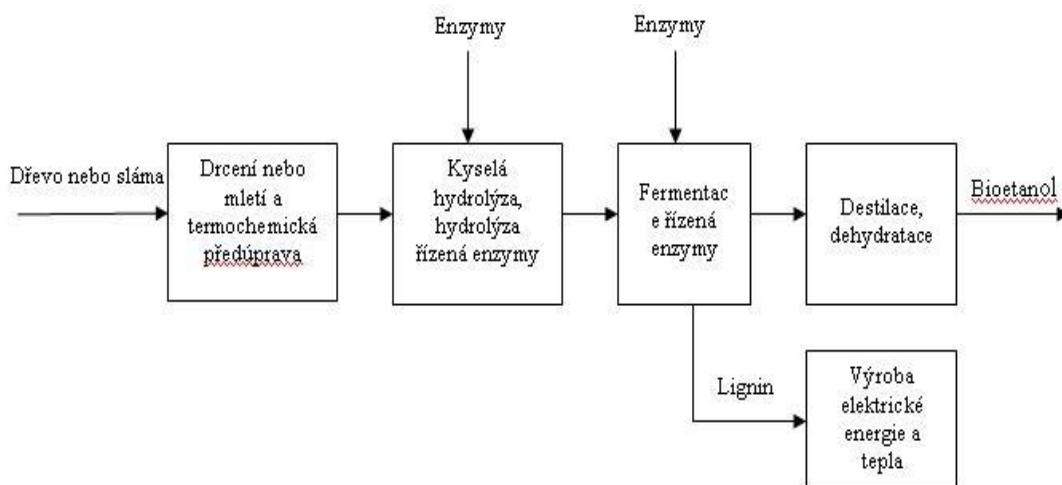
- bioetanol vyráběný z lignocelulóзовé biomasy,
- syntetická motorová nafta jako produkt Fischer - Tropschovy syntézy,
- bioetanol jako produkt katalytické konverze syntézního plynu,
- biovodík jako produkt katalytické konverze syntézního plynu
- biodimetylexer jako produkt katalytické konverze syntézního plynu (Short P., 2008).

Bioetanol vyráběný z lignocelulózové biomasy

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

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

Obrázek 14 Blokové schéma výroby bioetanolu ze dřeva nebo slámy



Zdroj: download.mpo.cz/get/26605/26641/295747/priloha001.doc, 2003

Syntetická motorová nafta jako produkt Fischer - Tropschovy syntézy

Fischer - Tropschova (FT) syntéza byla vyvinuta již ve 30. letech minulého století v Německu pro potřeby armády a byla založena na uhelné surovině (výroba motorových paliv z uhlí, v ČR používána do zprovoznění ropovodu Družba). V současné době se syntetická motorová paliva vyrábějí ze syntézního plynu, který se získává ze zemního plynu nebo zplynováním biomasy.

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

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

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

Biovodík jako produkt katalytické konverze syntézního plynu

Vodík je ekologickým nosičem velkého množství energie, je však také velmi nestabilní a při styku se vzduchem nebo při nárazu výbušným plynem. Jako palivo pro motorová vozidla je předmětem výzkumu. Nejčistější vodík se získává rozkladem vody elektrickým proudem – elektrolýzou. V uzavřeném cyklu je vodík získáván z vody a jeho spalováním opět vzniká voda. Ostatní škodliviny, které vznikají při spalování fosilních paliv, při spalování vodíku buď vůbec nevznikají, nebo vznikají v důsledku druhotných vlivů. CO₂ při spalování nevzniká díky tomu,

že v molekule vodíku není obsažen uhlík. Vznik malého množství NO_x je způsobeno přítomností dusíku ve vzduchu a jejich množství závisí na teplotě spalování. Stopová množství uhlovodíků, CO, pevných částic nebo SO₂ ve spalinách vznikají v důsledku spalování zbytků motorových olejů nebo ostatních mazadel.

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

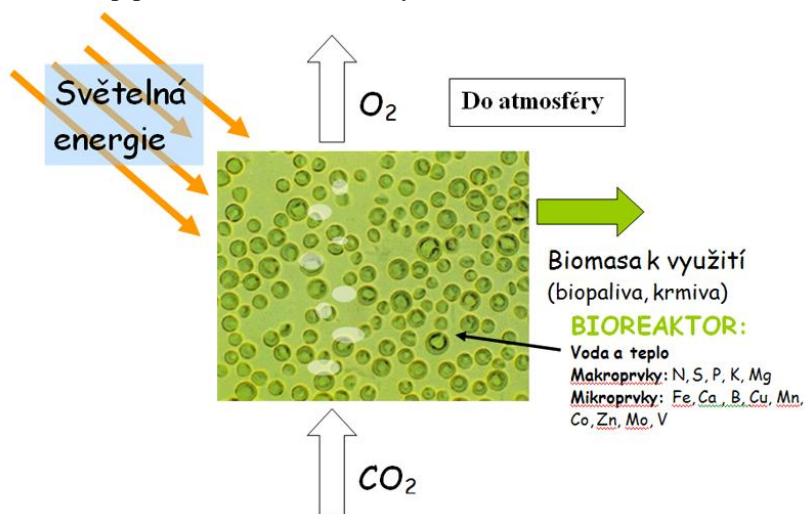
Téměř všechny významné automobilky se již zabývají vývojem technologií pohonu motorových vozidel vodíkem a palivovými články. Některé světové automobilové závody (např. společnosti Toyota a Honda) již vyvinuly modely aut, jejichž pohon zajišťují palivové články na bázi vodíku (Požárová, 2007)

2.4.3. Biopaliva III. Generace – řasy

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

V první etapě celého procesu se mění struktura řas tak, aby produkovaly uhlovodíky. Zatímco jiné skupiny vědců se snaží CO₂ ukládat, zde je snahou CO₂ využít k přeměně řas na ropu. Další etapa spočívá ve zpracování surové ropy z řas v existujících rafinériích a ve výrobě stejných produktů získávaných z konvenční ropy, tj. benzínu, nafty a leteckého paliva. Realizace záměru si vyžádá asi 10 let a jeho reálnost spočívá v tom, že jsou k dispozici nejen velké finanční prostředky společnosti Exxon Mobil, ale také její technické a technologické zázemí.

Obrázek 15 Princip pěstování řasové kultury



Zdroj: download.mpo.cz/get/26605/26641/295747/priloha001.doc, 2003

Po dodání CO₂ rostou zelené řasy velmi rychle a pokud se je podaří přeměnit na biopalivo, jsou stonásobně výnosnější než kukuřice, sója nebo cukrová třtina. Porovnání vyrobeného biopaliva z některých plodin ukazuje srovnání: Sojové boby – 470 l/ha; řepka olejka – 1 200 l/ha; řasy – 66 000 až 94 000 l/ha.

Řasy jsou nejenom dobrým zdrojem biopaliv, mohou sloužit i jako biokatalyzátory při čištění odpadních vod (<http://3pol.cz/1258-biopaliva-druhe-a-treti-generace>, 2012).

3. ZÁVĚR

Cílem rostlinných biotechnologií je najít a nahradit konvenční organické chemické látky doposud získávané z ropy a uhlí. To je důležité zejména proto, že ropa a uhlí jsou neobnovitelné zdroje energie a chemických látek, kdežto biomasa je, coby obnovitelný zdroj z hlediska několika let, v podstatě nevyčerpatelnou surovinou pro chemický a energetický průmysl. Samozřejmě díky tomu se biomasa stává i důležitým zdrojem vedlejších příjmů pro zemědělce a dokonce i firmy zabývající se likvidací komunálního odpadu. Ve své bakalářské práci jsem se snažila nastínit tuto problematiku i její možná řešení, podat alespoň částečnou zprávu o jejích možnostech, uvést příklady několika úspěšných aplikací v této oblasti a zdůraznit, že je ještě spousta věcí, které by mohly být zlepšeny a uvedeny v praxi.

4. POUŽITÁ LITERATURA

1. BENDOVIÁ, Olga a Blanka JANDEROVIÁ. *Vybrané kapitoly z biotechnologií*. Praha: Statní pedagogické nakladatelství, 1990. ISBN 80-7066-204-2.
2. *Bionafta (FAME) - náhrada za fosilní naftu*. Pardubice. Dostupné z: http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm
3. Biopaliva druhé a třetí generace. VANĚK, Václav. *3.POL* [online]. Praha, 2012 [cit. 2013-03-17]. Dostupné z: <http://3pol.cz/1258-biopaliva-druhe-a-treti-generace>
4. ČAPPO. *Biopaliva druhé generace* [online]. 2006 [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: http://www.cappo.cz/ftp/bio_druhe_gner.pdf
5. ČEPRO: Největší česká síť čerpacích stanic. *ČEPRO, a. s* [online]. Česká republika, 1994 [cit. 2013-03-14]. Dostupné z: <https://www.ceproas.cz/nafta-motorova>
6. ČSN EN 228. *Motorová paliva - Bezolovnaté automobilové benziny - Technické požadavky a metody zkoušení*. 2001. Dostupné z: http://www.technicke-normy-csn.cz/656505-csn-en-228_4_59665.html
7. ČSN EN 590. *Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení*. 2004. Dostupné z: http://www.g7.cz/cz/velkoobchod_norma-EN590.php
8. Dlouhodobá strategie využití biopaliv v České republice, předkládací zpráva MPO 2005 <http://download.mpo.cz/get/26605/26641/295747/priloha001.doc>.
9. DOORNBOSCH, R. a R. STEENBLIK. *Round Table on Sustainable Development-Organasation for Economic Co-operation and Development*. Paris, 2007
10. Fisher-Tropschova syntéza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Fisher-Tropschova_synt%C3%A9za
11. Hemicellulose. In: *Department of Biology* [online]. Miami [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: www.bio.miami.edu
12. *HLAVNÍ KOMPONENTY ROSTLINNÉ BIOMASY*. Ostrava, 2003. Dostupné z: http://www1.vsb.cz/ke/vyuka/FRVS/CD_Biomasa_nove/Pdf/SlozeniBiomasy.pdf

13. HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILER, Vladimír HÖNIG a Martin CINDR. *TECHNOLOGIE VÝROBY BIOPALIV DRUHÉ GENERACE*. Praha: Technická fakulta, Česká zemědělská univerzita, 2010. Dostupné z: www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf
14. HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILER, Vladimír HÖNIG a Pavel ŠTERBA. *Výroba bioetanolu*. Praha, 2010. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2010/PDF/267-271.PDF
15. Hydrotermální karbonizace. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroterm%C3%A1ln%C3%AD_karbonizace
16. Hydrotermální karbonizace. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroterm%C3%A1ln%C3%AD_karbonizace
17. Hydroxymethylfurfural. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2007 [cit. 2013-03-27]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Hydroxymethylfurfural.png>
18. CHLOND. *Instalace ke zplyňování biomasy*. Ostrava, 2011. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/obrazek/obr-instalace-ke-zplynovani-biomasy>
19. CHUDOBA, Tomáš: Energetika sušení biomasy. *Biom.cz* [online]. 2007-01-05 [cit. 2013-03-22]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/energetika-suseni-biomasy>>. ISSN: 1801-2655.
20. JEVIČ, Petr, ŠEDIVÁ, Zdeňka: Aktuální stav výroby a odbytu biopaliv na bázi řepkového oleje v České republice. *Biom.cz* [online]. 2001-11-27 [cit. 2013-03-22]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/aktualni-stav-vyroby-a-odbytu-biopaliv-na-bazi-repkoveho-oleje-v-ceske-republice>>. ISSN: 1801-2655.
21. JOHN, Scheibel a Jeffrey JOHN. "Household cleaning and/or laundry detergent compositions comprising lignin-derived materials". *FPO* [online]. Loveland: Procter & Gamble Company, 2004 [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://www.freepatentsonline.com/6689737.html>
22. KAMM, Brigit, Patrick GRUBER a Michael KAMM. *Biorařineries - Industrial Processes and Products*. 1. vyd. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1985. ISBN 3-527-31027-4.
23. KÁRA, Jaroslav: Využití bioalkoholu. *Biom.cz* [online]. 2001-12-18 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-bioalkoholu>>. ISSN: 1801-2655.
24. KLOUDA, P. *Základy biochemie*. Ostrava, 2005.

25. KNOEF. *Handbook Biomass Gasification*. Enschede, 2005.
26. KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy: výkladový slovník*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2004. ISBN 80-7080-551. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/vydavatelstvi>
27. *Některé monomery hemicelulózy*. Portugalsko, 1996. Dostupné z: <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm>
28. POHOŘELÝ, Michael, Michal JEREMIÁŠ a Petra KAMENÍKOVÁ. *Zplynování Biomasy*. Praha, 2012.
29. POKORNÝ, Zdeněk. *Bionafta: ekologické alternativní palivo do vznětových motorů*. 1. vyd. Praha: Institut výchovy a vzdělání Ministerstva zemědělství ČR, 1998. ISBN 80-7105-173-X.
30. POŽÁROVÁ Ivana *Alternativní zdroje energie-biopaliva*. Zlín, 2007. ISBN 80-7366-071-7. Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/alternativni_zdroje_energie_biopaliva_bp.pdf. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.
31. PRAŽÁK, Václav. *Motorová paliva a biopaliva*. Litvínov: Česká rafinérská, a.s, 2008. Dostupné z: http://www.ceskarafinerska.cz/data/publications/motorova_paliva_a_biopaliva.pdf
32. *Princip pěstování řasové kultury*. Liberec, 2013. Dostupné z: <http://3pol.cz/944/print>
33. PRUGAR, Jaroslav. *Kvalita rostlinných produktů na prahu 3. tisíciletí*. Praha: Výzkumný ústav pivovarský a sladařský a.s, 2008. ISBN 978-80-86576-28-2. Dostupné z: www.beerresearch.cz
34. PROJEKT: VYBUDOVÁNÍ VÝVOJOVÉHO INOVAČNÍHO CENTRA HYDROLÝZY BIOMASY SPOLEČNOSTI PHARMIX s.r.o. PHARMIX S.R.O. *Operační program podnikání a inovace* [online]. [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://www.pharmix.cz/vivc/>
35. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources. COM(2008) 30 final, 23.1.2008.
36. Pyrolýza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-03-20]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Rychl%C3%A1_pyrol%C3%BDza

37. Pyrolýzní olej. In: *BTG Central Europe s.r.o.* [online]. Praha: BTG Central Europe s.r.o., 2012 [cit. 2013-03-20]. Dostupné z: <http://www.btg.cz/cz/o-biomase/rychla-pyrolyza/pyrolyzni-olej>
38. *Schéma pyrolýzní retorty*. Ostrava, 2009. Dostupné z: <http://www.arrowline.cz/pyrolyza-popis.html>
39. SCHLAUB, G. a A. VETTER. *Chem. Eng. Technol.* 2008.
40. SCHNEIDEROVÁ, Pavla. *Využití ligninu*. 2004. Dostupné z: <http://www.agronavigator.cz/default.asp?ids=119&ch=1&typ=1&val=30582>
41. SHORT. *Chem. Eng. News*. LONDON, 2008. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cen-v086n042.p037>
42. SLEJŠKA. Celulóza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2005 [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Celuloza.jpg>
43. STRAKA, František. *Bioplyn: Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů*. 2. vyd. Praha: Gas s.r.o., 2006. ISBN 80-7328-090-6.
44. ŠUTÝ, Štefan: Potenciál Slovenska pre LCF biorafinérie. *Biom.cz* [online]. 2012-12-31 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-pelety-a-brikety/odborne-clanky/potencial-slovenska-pre-lcf-biorafinerie>>. ISSN: 1801-2655.
45. Tzb-info. *Stanislav Kužel - Nové technologie zpracování biomasy* [online]. Praha, 2009 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/5537-seminar-biomasa-pro-vyrobu-tepla>
46. ŽARNOVSKÝ, Jozef, KOVÁČ a Róbert MATYUS. *ENERGETICKÉ VYUŽITIE ALTERNATÍVNYCH PALÍV ALTERNATIVE FUEL ENERGETIC EXPLOITATION*. Nitra: Katedra spoľahlivosti strojov, MF SPU, 2007. Dostupné z: www.slpk.sk/eldo/2007/025_07/59.pdf

5. SEZNAM TABULEK, OBRÁZKŮ A GRAFŮ

Seznam tabulek

Tabulka 1 Motorová nafta – vybrané ukazatele dle ČSN EN 590.....	10
Tabulka 2 - Vlastnosti pyrolýzního oleje (získaného ze dřevní biomasy).....	14
Tabulka 3 Výroba etanolu v Brazílii, mld. l.....	38

Seznam obrázků

Obrázek 1 Mikrofibřila	12
Obrázek 2 Využití pyrolýzního oleje	15
Obrázek 3 Instalace ke zplyňování biomasy	17
Obrázek 4 Schéma pyrolýzy	18
Obrázek 5 Schématické znázornění struktury buněčné stěny	24
Obrázek 6 Celulóza	25
Obrázek 7 Hemicelulóza	25
Obrázek 8 Struktura ligninu	26
Obrázek 9 Některé monomery hemicelulózy	30
Obrázek 10 Produktová řada chemických produktů na bázi furfuralu	31
Obrázek 11 Hydroxymethylfurfural (HMF)	32
Obrázek 12 Suroviny pro výrobu bionafty	35
Obrázek 13 Aktuální logistický řetěz zpracování řepky olejné pro nepotravinářské užití.....	36
Obrázek 14 Blokové schéma výroby bioetanolu ze dřeva nebo slámy.....	41
Obrázek 15 Princip pěstování řasové kultury	44

Seznam grafů

Graf 1 Zisk v závislosti na vlhkosti	16
Graf 2 Výroba etanolu v Brazílii, mld. l	38

