

## NOVÉ TRENDY VÝROBY BIOPALIV A JEJICH VYUŽITÍ V DOPRAVĚ

MILAN POSPÍŠIL, GUSTAV ŠEBOR, PAVEL ŠIMÁČEK a ZLATA MUŽÍKOVÁ

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
milan.pospisil@vscht.cz

Klíčová slova: biopaliva, motorová paliva, biomasa, bioethanol, biobutanol

### Obsah

1. Úvod
2. Bioethanol z lignocelulosové biomasy
3. Biobutanol
4. Syntetická motorová paliva
  - 4.1. Vysokoteplotní pyrolýza biomasy
  - 4.2. Hydrotermické zpracování biomasy
  - 4.3. Výroba syntetické ropy a motorových paliv Fischer-Tropschovou syntézou
5. Závěr

### Úvod

Odborná veřejnost, ale i vládní reprezentace většiny vyspělých zemí vkládají velké naděje do tzv. druhé generace biopaliv vyráběných z odpadní biomasy. Tato biopaliva mají mít oproti současným palivům tzv. 1. generace vyšší obsah energie, lepší kvalitu i kompatibilitu s pohonnými hmotami na ropné bázi, příznivější celkovou ekologickou bilanci a neměly by také tolik konkurovat potravinové produkci. Mezi základní biopaliva 2. generace lze zařadit bioethanol vyráběný z lignocelulosity, dále kvasný biobutanol a především syntetická motorová paliva vyráběná tzv. XTL technologií, přičemž X označuje výchozí surovinu, kterou může být plyn (G), uhlí (C) nebo biomasa (B). Z plyných alternativních paliv se k biopalivům 2. generace řadí bioplyn.

Přechod ke druhé generaci je podle odborníků klíčový, jinak hrozí pokračující strmý růst cen obilovin a kukuřice a následně i cen masa a mléčných výrobků. Kongres USA předpokládá<sup>1</sup>, že USA budou v r. 2022 produkovat až 36 miliard galonů biopaliv ročně (136 mil. t), tj. přibližně 20 % současné americké spotřeby motorových paliv, a to bez dopadu na potravinové trhy. Pokud by měla splnění těchto plánů zajistit pouze kukuřice, musela by být k tomuto účelu použita celá americká produkce této plodi-

ny. Přechod na výrobu ethanolu z celulosity resp. lignocelulosity je proto v USA zcela zásadní. Z plánovaného objemu produkce biopaliv v USA v r. 2022 by mělo množství bioethanolu vyrobeného z celulosity tvořit minimálně 22 mld. galonů. Podobně jako Spojené státy nebude ani Evropa schopna sama vypěstovat dost plodin k produkci biopaliv 1. generace. Od průmyslové revoluce ceny potravin v poměru k příjmům alespoň ve vyspělém světě neustále klesají; podle odborníků by však masivní šíření biopaliv mohlo tento historický proces zvrátit.

V konkrétních plánech investic do nové generace biopaliv vedou zatím Spojené státy americké, kde se předpokládá technologický průlom během příštích let. Americká vláda plánuje<sup>1</sup> podpořit vývoj nové generace částkou téměř 800 mil. USD, z toho 480 mil. USD by mělo být investováno do výstavby pilotních biorafinerií a dalších zhruba 180 mil. USD do projekčních prací spojených s návrhy komerčních velkokapacitních zařízení. Experti počítají s tím, že ethanol z celulosity by se co do nákladů mohl vyrovnat kukuřici již za pět let. Produkce biopaliv z nezemědělských a odpadových surovin je však teprve v počátcích a bude vyžadovat vysoké investice.

Vývoj technologií pro výrobu biopaliv 2. generace je v současnosti však převážně ještě ve fázi demonstračních projektů, které mají za cíl<sup>2</sup>:

- ověřit chování konkrétní technologické sestavy v reálném dlouhodobém provozu,
- ověřit konkurenceschopnost výrobních nákladů,
- maximalizovat spektrum potenciálních surovinových zdrojů,
- ověřit zvýšení potenciálu úspory GHG plynů při použití biopaliv 2. generace ze současných 50 % na 90 %.

Zpravidla se jedná o finančně velmi nákladné projekty. Oficiální materiály EU uvádějí<sup>2</sup>, že průměrné investice spojené s výstavbou demonstrační poloprovozní technologické jednotky s produkcí  $1 \text{ t h}^{-1}$  (výkon  $10 \text{ MW}_{\text{th}}$ ) se pohybují v řádu 40 mil. €. Technologický vývoj biopaliv 2. generace proto bez institucionální podpory není prakticky možný. Odhaduje se, že závod na zpracování biopaliv druhé generace z nepotravinářských a odpadových surovin bude stát čtyřikrát více než kapacitně srovnatelný závod na bionaftu ze zemědělských plodin. Diskuse se vedou rovněž okolo optimální velikosti výrobní jednotky. Pro minimalizaci investičních a provozních nákladů by bylo vhodné centralizovat výrobu biopaliv do velkého technologického celku s roční výrobní kapacitou přesahující 250 tis. t. Z hlediska logistického by však plynulé zásobování tohoto výrobního zařízení velkými objemy surové biomasy (5 až 10násobek výrobní kapacity) mohlo ovšem představovat zásadní problém. Proto se část odborné veřejnosti spíše kloní k decentralizovanému systému většího počtu lokálních menších výrobních zařízení s celkovou roční kapaci-

Tabulka I  
Množství biomasy potřebné pro zajištění provozu BTL závodu

| Roční kapacita [kt] | Potřeba biomasy [kt] | Potřebná pěstební plocha biomasy [tis ha] |       | Spotřeba biomasy [počet trucků/den] |        |        |
|---------------------|----------------------|---|-------|-------------------------------------|--------|--------|
|                     |                      | sláma                                     | dřevo | sláma                               | štěpky | pelety |
| 100                 | 800                  | 80  | 55    | 400                                 | 200    | 80     |
| 250                 | 2000                 | 200                                       | 135   | 1000                                | 500    | 200    |
| 500                 | 4000                 | 400                                       | 270   | 2000                                | 1000   | 400    |

tou do 250 tis. t, logisticky lépe zvládnutelných, ale ovšem za cenu vyšších investičních nákladů. Produkci srovnatelnou s produkcí ropné rafinérie průměrné velikosti (5 mil. t/r zpracovávané ropy) by mělo zajistit 20–25 BTL (Biomass to Liquids) těchto menších výrobních jednotek (s celkovou kapacitou 250 tis. t) s investičními náklady 3–4× vyššími v přepočtu na vyrobený objem<sup>2</sup>.

Zjednodušený pohled na spotřebu biomasy v BTL výrobní jednotce různé velikosti, včetně logistické náročnosti uvádí tabulka I.

Data uvedená v tabulce vycházejí z následujících předpokladů:

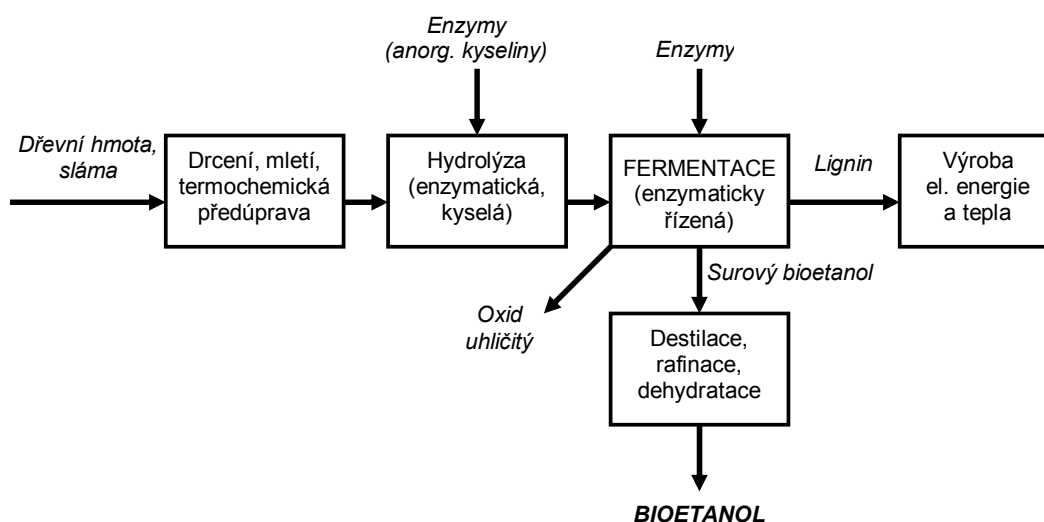
- konverze biomasy na paliva (%) 12,5 (1:8)
- početní dny provozu BTL závodu v roce 200
- výnos slámy (t/ha/rok) 10
- výnos dřeva (t/ha/rok) 15
- specifická hmotnost lisované slámy ( $\text{kg m}^{-3}$ ) 100
- specifická hmotnost dřevných štěpků ( $\text{kg m}^{-3}$ ) 200
- specifická hmotnost dřevných pelet ( $\text{kg m}^{-3}$ ) 500
- přepravní objem nákladního trucku ( $\text{m}^3$ ) 100

V této souvislosti je třeba připomenout, že celková výměra lesních pozemků v ČR dosahuje<sup>3</sup> 2600 tis. ha, tj.

teoreticky pokrývá kapacitu 20 výrobních BTL jednotek s produkcí 250 kt. Roční spotřeba dřevní hmoty ve výrobní jednotce 250 kt v přepočtu odpovídá výnosu 45 % lesní plochy středočeského kraje, která činí zhruba 300 tis. ha. Logistické zajištění výrobního závodu s kapacitou větší než 250 kt tedy v ČR prakticky nepřipadá v úvahu.

## 2. Bioethanol z lignocelulosové biomasy

Mezi vhodné suroviny patří rychle rostoucí energetické plodiny (např. vrba, blahovičnick eukalyptus, atd.), zbytky ze zemědělské produkce (např. sláma, řepné řízky, vylisovaná cukrová třtina, zbytky ze zpracování dřeva a další dřevnaté odpady a organické podíly komunálního pevného odpadu. Technologie výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy je sice technicky realizovatelná, ale poměrně komplikovaná a zatím se komerčně nerozšířila. V současné době je však možnost výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu 10–15 let. Důvodem zájmu o tuto surovinu je



Obr. 1. Blokové schéma výroby bioethanolu z lignocelulosové hmoty

skutečnost, že je k dispozici ve vydatném množství a je levnější než potravinářské plodiny, zejména pokud bychom se zaměřili na různé druhy odpadů. Zpracování lignocelulosové biomasy na bioethanol vykazuje rovněž lepší energetickou bilanci.

Pro konverzi fermentovatelných frakcí celulosy a hemicelulosy bylo vyvinuto několik technologických postupů, na obr. 1 je uvedeno obecné blokové schéma výroby bioethanolu ze dřeva nebo slámy.

Proces konverze lignocelulosové biomasy na bioethanol zahrnuje v prvním kroku hydrolyzu lignocelulosové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry. Lignocelulosa obsahuje polymery cukrů nazývané celuloza (40–60 hm.% v sušině) a hemiceluloza (20 až 40 hm.% v sušině), oba tyto typy složitých polysacharidů lze transformovat na jednoduché cukry. Zbývající část lignocelulosové biomasy tvoří složitý aromatický polymer, lignin (10–15 hm.% v sušině), který je rezistentní vůči biologické degradaci a nelze jej proto fermentovat. Po oddělení jej lze využít pouze pro výrobu elektrické energie a/nebo tepla. Dřevo nebo sláma se nejprve drcením, nebo mletím rozmělní na menší kousky, které se podrobí termochemické předúpravě. Jejím účelem je narušit polymerní strukturu celulosy a hemicelulosy a usnadnit tak přístup kyselině nebo enzymům. V dalším kroku probíhá konverze takto předupravené celulosy a hemicelulosy na jednoduché cukry. Nejstarší klasický postup konverze na fermentovatelný materiál představuje kyselá hydrolyza biomasy působením zředěného roztoku kyseliny (koncentrace cca 0,5 hm.% při teplotě cca 200 °C). Výsledkem je konverze hemicelulosy na ve vodě rozpustné, přímo fermentovatelné, jednoduché cukry. Celuloza je podstatně odolnější a její konverze vyžaduje proto ostřejší podmínky. V prvním kroku dochází při hydrolyze pouze k otevření její struktury a redukci velikosti řetězců polysacharidů. Následně je ve druhém kroku provedena konverze na přímo fermentovatelnou glukosu použitím vyšší teploty (240 °C) a kyseliny o vyšší koncentraci (2 hm.%). Posledním krokem je rafinace, rektifikace a konečně dehydratace bioethanolu. Pokud se týká ligninu, ten může být oddělen buď v průběhu hydrolyzy nebo fermentace; optimální separace ligninu je předmětem intenzivního výzkumu. Nevýhodou kyselé hydrolyzy je skutečnost, že je nákladná a dosahované výťažky glukosy lze považovat za limitní.

Druhou možností pro převedení celulosy na jednoduché cukry (glukosu) je použití enzymů, schopných celulosu rozložit. Existuje několik variant procesů kombinujících fáze štěpení (konverze) a vlastní fermentace buď ve dvou samostatných krocích nebo souběžně v jednom reaktoru. Ve všech případech je dosahováno vyšších konverzí celulosy a hemicelulosy na přímo fermentovatelné jednoduché cukry než v případě klasické kyselé hydrolyzy. Vznikající cukry jsou ihned fermentovány, takže při působení enzymů nedochází k problémům souvisejícím s jejich akumulací a inhibicí fermentačního procesu.

Výzkumem technologie výroby bioethanolu z odpadní biomasy se v ČR intenzivně zabývá např. Výzkumný ústav rostlinné výroby (VÚRV). Výsledky studie

proveditelnosti<sup>4</sup> potvrzují, že výroba bioethanolu a dalších surovin z lignocelulosoých a celulosových odpadů by mohla být ekonomicky efektivní a konkurenceschopná tzv. agrolihovarům. Při hodinové kapacitě zpracování 1 t sušiny odpadů (sláma, dřevo, papír) by teoreticky mohlo být vyrobeno až 300 l bioethanolu/h s realizační cenou 14 Kč/l (obilné a cukerné palivářské lihovary v ČR uvádějí výrobní náklady 17–19 Kč/l bioethanolu). Investiční náklady na výrobní zařízení s roční kapacitou 20 tis. hl bioethanolu by se mohly pohybovat v rozmezí 60–65 mil. Kč s návratností 6–7 let. Navrhovaná technologie výroby bioethanolu z odpadní celulosy či lignocelulosy však zatím nebyla v ČR realizována, a to ani v pilotním měřítku.

### 3. Biobutanol

*n*-Butanol (1-butanol) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH představuje v pořadí čtvrtý člen homologické řady alkoholů, jehož fyzikálně-chemické vlastnosti jako potenciální složky motorových paliv jsou mnohem příznivější v porovnání s ethanolem či methanolem. Obdobně jako bioethanol je možné tento alkohol průmyslově vyrábět fermentací biomasy, což jej předurčuje stát se v budoucnosti významným alternativním palivem pro dopravu<sup>5</sup>. Předností biobutanolu je, že na rozdíl od bioethanolu může být přidáván do motorových benzinů ve vyšší koncentraci, až 10 obj.%, a lze jej používat bez nutnosti modifikace motoru. Má až o 30 % vyšší energetický obsah v porovnání s bioethanolem. Palivo s biobutanolem je bezpečnější díky nižší tenzi par než běžné benziny a palivo s ethanolem, méně se odpařuje zvláště v letním období. Velkou výhodou biobutanolu je, že v porovnání s bioethanolem prakticky nepohlcuje vodu, resp. v přítomnosti vody v palivu nepřechází do vodné vrstvy, chová se tedy obdobně jako ethery – methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) či ethyl-*tert*-butyl ether (ETBE). Benziny obsahující biobutanol by bylo reálné přepravovat stávajícími produktovými potrubními systémy. Biobutanol je v porovnání s bioethanolem méně agresivní k většině konstrukčních materiálů, včetně plastů. Jako látka přírodního původu je biobutanol dobře biologicky odbouratelný a nepředstavuje ohrožení půdy ani vody. Určitou nevýhodou je však menší oktanové číslo v porovnání s ethanolem a rafinérie musí kompenzovat výpadek oktanů zvýšením podílu uhlovodíkových i dalších kyslíkatých vysokoktanových složek benzinového poolu, což může ovlivnit ekonomiku výroby. Přehled základních palivářských vlastností uvádí tab. II.

Butanol lze vyrobit obdobně jako ethanol, tj. fermentací přímo z kvasitelných jednoduchých cukrů, tzv. ABE procesem (Aceton-Butanol-Ethanol), za působení mikroorganismu *Clostridium acetobutylicum*. Při klasickém procesu ABE je podíl butanolu v konečném produktu velmi nízký, většinou do 15 obj.%, výjimečně kolem 25 obj.%. Směs navíc obsahuje aceton (28 obj.%) a ethanol (14 obj.%). Dosažení vyšší koncentrace je limitováno biologickým omezením, protože butanol i při nízké koncentraci (1,5–2 obj.%) inhibuje růst a funkci mikroorganismů

Tabulka II

Porovnání vybraných palivářských vlastností bioethanolu, biobutanolu a komerčního bezolovnatého benzínu Natural 95

| Parametr   | Bioethanol | Biobutanol | Natural 95 |
|--|------------|------------|------------|
| Bod varu, °C   | 78         | 83         | 30 – 215   |
| Hustota při 15 °C, kg m <sup>-3</sup>  | 794        | 814        | 720 – 775  |
| Kinem. viskozita při 20 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>                  | 1,52       | 3,64       | 0,4 – 0,8  |
| Výhřevnost, MJ l <sup>-1</sup>   | 21         | 27         | 32 – 33    |
| Výparné teplo, MJ kg <sup>-1</sup>   | 0,92       | 0,43       | 0,36       |
| Tlak par dle Reida – RVP, kPa  | 19,3       | 18,6       | 60 – 90    |
| Zvýšení RVP ve směsi, kPa  |            |            |            |
| 95 obj.% Natural 95 + 5 obj.% alkohol  | +5         | +6         |            |
| 90 obj.% Natural 95 + 10 obj.% alkohol<br>(základ = Natural 95 bez alkoholu) | -3         | -5         |            |
| Směsné oktanové číslo  |            |            |            |
| OČVM   | 106 – 130  | 94         | 95         |
| OČMM   | 89 – 103   | 80 – 81    | 85         |
| Obsah kyslíku, hm.%  | 34,7       | 21,6       | <2,7       |

a zastavuje celý fermentační proces (ethanol působí negativně na kvasné mikroorganismy ve fermentované směsi až při koncentraci 15–16 obj.%). Hlavním výrobním omezením této původní technologie byla nutnost soustavného odstraňování butanolu ze zpracovávaného materiálu už v průběhu výroby.

Zásadní změny v technologii výroby biobutanolu bylo dosaženo až objevem nového vhodnějšího druhu mikroorganismů, které ve fermentovaném roztoku působí nejen při vyšší koncentraci butanolu, ale zejména umožňují maximalizovat jeho výtěžky<sup>5</sup>. Jedná se o zcela nové mikroorganismy *Clostridium tyrobutyricum* a nově vyšlechtěný druh *Clostridium acetobutylicum*, které v návaznosti na sebe zajišťují optimální produkci butanolu 4,64 g l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a výtěžnost z glukosy 42–45 hm.%. První z obou mikroorganismů maximalizuje přeměnu glukosy na kyselinu máselnou (a vodík) a druhý pak konvertuje kyselinu na žádaný butanol. Ve srovnání s původní technologií fermentace ABE tato nová technologie eliminuje tvorbu nežádoucích produktů, jako jsou kyselina mléčná, propionová, aceton, propan-2-ol, ethanolu a další. Schéma výrobního postupu je poměrně jednoduché. Proces je kontinuální, probíhá ve dvou fermentorech, na které navazuje zařízení pro separaci butanolu od ostatního materiálu a velké části vody (odstředivky, polopropustné membrány). Na konečnou destilaci tak přichází butanol jen s 10% obsahem vody (obj.), což je energeticky výhodné. Kromě toho v první fázi vzniká i energeticky velmi cenný vodík, který by mohl zlepšit celkovou energetickou bilanci procesu až o 18 %.

Biobutanol se jako palivo zkoušel již delší dobu, jeho použití ve srovnání s benzinem nebo butanolem z ropy však dosud nebylo ekonomické. Firma DuPont očekává<sup>6</sup>, že i bez subvencí se cena biobutanolu vyrobeného novými procesy bude pohybovat v intervalu 0,19–0,25 USD/l (0,14–0,19 €/l, resp. 4–5 Kč/l). Pro porovnání cena bioethanolu v Evropě se v současnosti pohybuje na úrovni 0,5

až 0,6 €/l (14–16,5 Kč/l). Protože technologie výroby biobutanolu se v mnohém podobá technologii výroby bioethanolu, bude možno stávající kapacity na bioethanol provozovat bez retrofitu i při výrobě biobutanolu. Kukuřice zpracovaná na biobutanol dává v konečném součtu až o 42 % více energie než v případě klasické fermentace na bioethanol (z 1 t kukuřice lze vyrobit až 230 l bioethanolu nebo až 380 l biobutanolu). DuPont a BP proto biobutanolu dávají přednost před bioethanolem a chtějí jej dostat urychleně na trh<sup>7</sup>. Již koncem června 2006 společnosti oznámily, že koncem roku 2007 začne BP prodávat první generaci biobutanolového paliva pro automobily, vyrobeného fermentačním procesem. Ve spolupráci s British Sugar ze skupiny Associated British Foods měla první britská kapacita ve Wittingtonu vyrábět 55 tis. t biobutanolu ročně z cukrové řepy v upraveném výrobním zařízení původně určeném pro výrobu bioethanolu. Realizace projektu se však opozdila a termín zahájení výroby biobutanolu<sup>8</sup> byl posunut na přelom let 2012/2013.

Jako „druhá generace“ biobutanolu zřejmě přijde výrobek produkovaný novým biotechnologickým procesem, s vyšším stupněm konverze na žádaný produkt pomocí biokatalyzátoru (projekt<sup>7</sup> BUTAMAX). Uvedení komerční technologie do provozu se v USA předpokládá v roce 2013, v současné době žádný výrobní závod ještě není v provozu. Jako suroviny se vedle řepy, cukrové třtiny a kukuřice uvažují pšenice, kasava, sorghum a do budoucna i odpady slámy, třtiny, trávy a rychle rostoucí celulosové zdroje.

#### 4. Syntetická motorová paliva

Konverzi biomasy na motorová paliva lze realizovat různými termochemickými procesy a to buď přímo, nebo nepřímo. Mezi přímé postupy konverze biomasy na po-

honné hmoty patří vysokoteplotní pyrolýza biomasy poskytující tzv. „bio-olej“. Dalším postupem přímé výroby syntetických paliv z biomasy je proces označovaný jako HTU (Hydro Thermal Upgrading), jehož hlavním produktem je multikomponentní uhlovodíková směs podobná ropě, označovaná jako „bio-ropa“ (bio-crude). Konečně pozornost je věnována i studiu možností přímé přeměny rostlinných olejů katalytickým krakováním, hydrogenační rafinací a hydrokrakováním na motorová paliva, která by bylo možno použít v současných motorech.

Nepřímý postup výroby kapalných paliv a chemikálií z biomasy zahrnuje v prvním kroku výrobu syntézního plynu a jeho čištění. Vyčištěný plyn lze pak následně použít pro výrobu motorových paliv, resp. syntetické ropy Fischer-Tropschovu (FT) syntézou a dále i pro výrobu důležitých petrochemikálií, tj. chemických látek, které jsou zatím vyráběny převážně na bázi ropy. Blokové schéma výroby kapalných paliv z biomasy FT syntézou je uvedeno na obr. 2.

#### 4.1. Vysokoteplotní pyrolýza biomasy

Pro mžikovou pyrolýzu lze jako surovinu použít jakýkoliv typ biomasy, nicméně upřednostňována je lignocelulosová biomasa<sup>9</sup>. Surovinu je třeba nejprve rozemlít na velikost částic menší než 6 mm a vysušit na obsah vody pod 10 hm.%. Při pyrolýze biomasy prováděné při vysokých teplotách 700–1000 °C za nepřítomnosti kyslíku probíhá štěpení chemických vazeb v molekulách přítomných sloučenin a výsledkem je na jedné straně vznik níže molekulárních plynných a kapalných produktů a na druhé straně vznik pevného uhlíkatého produktu, polokoksu. Množství reakčního produktu a jeho složení závisí na reakční teplotě, rychlosti ohřevu a době zdržení. Krátký ohřev a velmi krátká doba zdržení plynné fáze umožňují dosahovat v případě dřeva jako suroviny výtěžku bio-oleje až 75–80 hm.% (resp. 60–70 % vztaženo na energetický obsah).

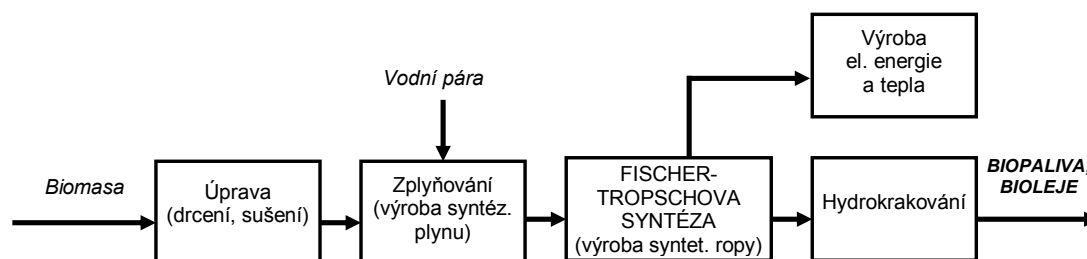
Vyrobený bio-olej má černou barvu, podstatně větší hustotu (1,2 g cm<sup>-3</sup>) ve srovnání s ropou<sup>9</sup>, ale menší energetický obsah a to díky vysokému obsahu kyslíku. Spalné teplo oleje se pohybuje v rozmezí 16–19 MJ kg<sup>-1</sup>. Olej má polární charakter a není mísitelný s uhlovodíky, ale je roz-

pustný ve vodě. Ve srovnání s ropnými produkty prakticky neobsahuje síru. Energetický obsah vztažený na objemovou jednotku je u získaného bio-oleje větší ve srovnání se vstupní surovinou, což vede k úspoře nákladů za dopravu, a mžiková pyrolýza je proto považována za efektivní způsob přeměny biomasy. Výroba energie může být decentralizována, tj. realizována tam, kde je to potřeba. Pokud se týká energetického využití bio-oleje, lze jej použít jako palivo v elektrárnách a může rovněž nahradit klasická fosilní paliva ve stacionárních aplikacích, tj. jako palivo v kotlích a pecích a může rovněž nahradit klasickou motorovou naftu při pohonu stacionárních motorů. Pokud by měl nahradit naftu jako pohonnou hmotu v motorových vozidlech, je nutné jej nejprve podstatně upravit hydrorafinačními postupy. Dále může být využit i jako surovina pro výrobu syntézního plynu, ze kterého pak lze Fischer-Tropschovou syntézou vyrobit syntetickou ropu a tu pak zpracovat na paliva a chemikálie.

Pokud se týká ekonomiky procesu<sup>10</sup>, lze potřebné investiční náklady pouze odhadovat. Při krátkodobé návratnosti se pro jednotku se vstupní kapacitou 400 MW<sub>th</sub> pohybují odhadované investice na úrovni 350 €/kW<sub>th</sub>, při začlenění hydrorafinace bio-oleje se zvyšují na 1000 €/kW<sub>th</sub>. V případě dlouhodobé návratnosti lze předpokládat pokles nákladů o 15–20 %. Výrobní cena bio-oleje je dále významně ovlivněna náklady potřebnými pro předúpravu suroviny (mletí, sušení). Při ceně suroviny pod 1,9 €/GJ by se výrobní cena mohla pohybovat v rozmezí 75–300 €/t oleje, tj. 18 €/GJ, resp. 0,06–0,25 €/l.

#### 4.2. Hydrotermické zpracování biomasy

Při hydrotermickém zpracování biomasy procesem nesoucím název HTU ((Hydro Thermal Upgrading) je biomasa rozkládána v přítomnosti vody a výsledkem je vznik kapalného produktu podobného ropě, označovaného jako „bio-ropa“ (bio-crude)<sup>11,12</sup>. Výhodou technologie HTU je její velká flexibilita z pohledu zpracovávané suroviny. Jako surovinu lze použít biomasu obsaženou jak v tuhých komunálních odpadech, tak i v zemědělských odpadech. Proces je určen především pro zpracování odpadů z cukrovarů (řízky, kaly). To znamená, že vstupní biomasa není třeba sušit, lze zpracovávat suroviny obsahující



Obr. 2. Blokové schéma výroby kapalných paliv z biomasy FT syntézou

10–30 hm.% vody, naopak suchou surovinu je nutno předem zvlhčit. Přítomnost vody významně ovlivňuje vlastnosti biomasy i finálních produktů. Po té následuje ohřev suroviny a její vlastní konverze, která se provádí při teplotě 300–350 °C a tlaku 12–18 MPa po dobu 5 až 10 min (pokusná jednotka v Apeldoornu v Holandsku<sup>12</sup>). Proces je poměrně náročný na spotřebu energie. Vedle hlavního produktu, bio-ropy (cca 50 hm.%) vznikají rovněž plyny (30 hm.%) a dalším vedlejším produktem je voda (15 až 20 hm.%). Voda obsahuje asi 5 hm.% organických sloučenin a lze ji použít na výrobu bioplynu. Jak bioplyn, tak i plynný produkt z jednotky jsou využity jako palivo v peci.

HTU bio-ropa je viskózní černá kapalina tvořená multikomponentní uhlovodíkovou směsí, je nemísitelná s vodou, obsah vázaného kyslíku se pohybuje okolo 10 až 15 hm.%, a je podstatně stabilnější než pyrolyzní bio-olej. Obsah dusíku a síry je velmi malý, její výhřevnost se pohybuje v rozmezí 30–36 MJ kg<sup>-1</sup>. Destilačně ji lze rozdělit na lehký a těžký podíl. Lehčí podíly vyrobené bio-ropy jsou velmi čisté a mohou být po tzv. hydrodeoxygenaci použity pro výrobu komponenty do motorové nafty.

Zatím je provozována pouze pokusná demonstrační jednotka v Apeldoornu v Holandsku<sup>12</sup> s kapacitou 3000 t/rok. Velká komerční jednotka by měla být k dispozici koncem roku 2015. Odhadovaná tepelná účinnost HTU procesu je cca 80 %, začlenění hydrodeoxygenace tuto účinnost samozřejmě výrazně snižuje<sup>13</sup> a to na 60%. Při krátkodobé návratnosti se pro jednotku HTU se vstupní kapacitou 400 MW<sub>th</sub> pohybuje odhad investičních nákladů na úrovni 95 €/kW<sub>th</sub>, v případě dlouhodobé návratnosti lze očekávat snížení nákladů o 25 % a to u jednotky s kapacitou 1000 MW<sub>th</sub>. Začlenění hydrodeoxygenace, které je v případě, že chceme vyrábět komponentu do motorové nafty nezbytné, vzrostou investiční náklady více než pětkrát na 535 €/kW<sub>th</sub> pro vstupní kapacitu 400 MW<sub>th</sub>, při dlouhodobé návratnosti lze opět očekávat jejich pokles<sup>14</sup> o cca 25 %. Výrobní cena HTU paliva pro vznětové motory závisí nejen na investičních nákladech, ale je citlivá i na cenu vstupní suroviny. Holandská společnost Biofuel odhadla<sup>13</sup>, že výrobní cena motorové nafty z tohoto procesu by se mohla pohybovat v rozmezí cca 5–7 €/GJ, resp. cca 0,16–0,24 €/l. Očekává se, že její kvalita bude velmi dobrá, cetanové číslo by mělo být vyšší než u klasické motorové nafty. HTU nafta bude mít jinak podobné vlastnosti jako klasická motorová nafta a bude možné ji do ní přidávat v libovolném poměru<sup>13</sup>.

#### 4.3. Výroba syntetické ropy a motorových paliv Fischer-Tropschovou syntézou

Prvním stupněm výroby motorových paliv, resp. syntetické ropy a nebo výroby řady významných petrochemikálií (methanolu, dimethyletheru, čpavku, případně lehkých alkenů) je výroba syntézního plynu. Jako surovinu pro jeho výrobu lze použít i jakoukoliv lignoceluloseovou a celulosovou biomasu získanou zpracováním zemědělských plodin (sláma, melasa), dále trávu nebo dřevní

hmotu<sup>13–17</sup>. Použit lze rovněž i mokrou biomasu, jakou jsou tuhé komunální odpady nebo odpady ze zemědělské výroby, i když v tomto případě je dosahováno nižší tepelné účinnosti. Zplynění biomasy je proces, při kterém probíhá její parciální oxidace po přidání kyslíku v množství menším než stechiometrickém. Kyslík reaguje s biomasou při vysokých teplotách okolo 900 °C, reakce je exotermní. Pro zplynění lze použít jak čistý kyslík, tak i vzduch. Výhodou použití čistého kyslíku je skutečnost, že vyrobený syntézní plyn neobsahuje dusík. Na druhou stranu výroba kyslíku je značně nákladná, takže u této varianty jsou větší investiční náklady a spotřeba energie. Nejčastěji používaným typem generátoru je generátor s cirkulujícím fluidním ložem, který je možno použít pro široké rozmezí výkonu, od jednoho až do stovek MW<sub>th</sub> (cit.<sup>13,16</sup>). Výsledkem zplynění biomasy je syntézní plyn, tj. směs plynů, především CO a H<sub>2</sub>, dále jsou přítomny CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, dehtovité látky a delší organické nečistoty. Jeho složení závisí na složení vstupní suroviny a použitých reakčních podmínkách. Pokud je syntézní plyn použit jako surovina pro výrobu motorových paliv, resp. syntetické ropy a nebo různých chemikálií je třeba upravit u vyčištěného plynu jeho složení, tj. upravit poměr CO a H<sub>2</sub>. Ze syntézního plynu lze vyrobit také čistý vodík (bio-vodík).

Konečná fáze výroby motorových paliv, Fischer-Tropschova (FT) syntéza, není novou technologií. Byla vyvinuta již ve 30. letech minulého století v Německu a byla založena na uhelné surovině (CTL – Coal to Liquids). Velkokapacitní FT syntéza je v současné době zatím realizována na bázi klasických fosilních paliv ve čtyřech lokalitách, a to v Jižní Africe v závodech Sasol a v rafinerii Petro SA (dříve Mossref), v Malajsii v rafinerii Bintulu, Kataru v rafinerii Oryx a Nigérii v rafinerii v Lagosu<sup>18–20</sup>. Zatímco v závodech Sasol se syntézní plyn vyrábí zplyňováním popelnatého hnědého uhlí, ve zbývajících čtyřech rafineriích Petro SA, Bintulu, Oryx a v rafinerii v Lagosu je surovinou pro jeho výrobu zemní plyn. Předpokládá se, že projekt GTL ovlivní rafinérský a petrochemický průmysl významnějším způsobem než kterákoliv jiná technologie realizovaná v posledních 50 letech<sup>21</sup>. Kapalné produkty FT syntézy jsou bezsírny, bez dusíku, neobsahují těžké kovy ani asfaltény a sole. Jejich přimícháváním do surové ropy nebo přímo do produktů vyráběných v klasických ropných rafineriích se tyto produkty podstatně zkvalitní. Průmyslový proces FT syntézy na bázi biomasy je zatím ve stádiu vývoje, při kterém mohou být využity některé zkušenosti získané při jejím provozování v uvedených závodech.

FT syntéza je příkladem exotermní heterogenní katalyzované reakce s katalyzátory na bázi železa anebo kobaltu; důležitý je odvod vznikajícího tepla z reaktoru. Hlavními složkami reakčního produktu jsou nerozvětvené alkyany, nenasycené olefiny a primární alkoholy, jako vedlejší produkt vzniká voda. Distribuce uhlíkových atomů ve vznikajících sloučeninách je velmi široká. Složení reakčního produktu závisí především na reakčních podmínkách a použitým typu katalyzátoru. Na základě současných poznatků lze uvést, že v současné době se za perspektivní považuje výroba těžké syntetické ropy nízkoteplotní FT

syntézou v reaktoru, ve kterém syntézní plyn probublává suspenzí Co katalyzátoru v kapalném produktu syntézy (Slurry Bubble Column Reactor)<sup>18</sup>. Ropa se následně hydrokrakuje na kvalitní motorovou naftu a ostatní motorová paliva, rozpouštědla, tvrdý parafin a některé další produkty. Předpokládá se, že tato varianta syntézy, kterou preferují všechny firmy, které se jí zabývají (Sasol, Shell, ExxonMobil, BP, Rentech Inc., Syntroleum Corp., Syncrude Technology, ConocoPhillips, ChevronTexaco, PDVSA-Intevp a další) se bude uplatňovat i v budoucnu; byla vybrána i pro rafinérie GTL (Gas to Liquids) nové generace budované v Kataru a Nigérii firmami Sasol, Shell a ExxonMobil. Obvyklé reakční podmínky používané při výrobě těžké syntetické ropy jsou teplota 200–250 °C a tlak okolo 2 MPa. Nezreagovaný syntézní plyn může být recyklován, nebo použit ke kombinované výrobě elektrické energie a tepla<sup>18,19</sup>.

Motorová nafta z FT syntézy představuje velmi čisté a kvalitní palivo pro vznětové motory (viz tab. III).

Porovnáme-li její vlastnosti s vlastnostmi klasické motorové ropy, můžeme konstatovat, že má srovnatelný energetický obsah a podobnou hustotu, viskozitu a bod vzplanutí. Některé její další vlastnosti jsou pak výrazně lepší než odpovídající vlastnosti klasické ropy. Především má výrazně vyšší cetanové číslo, které indikuje snadné vznícení, dále neobsahuje síru a aromáty, což má za následek čistší spalování. Její výhodou je i skutečnost, že složení a vlastnosti této syntetické motorové ropy lze měnit podle potřeby volbou reakčních podmínek syntézy. Pro zajištění dobré mazací schopnosti a nízkoteplotních vlastností je nutná, podobně jako u klasické ropy, její aditivační. Oproti tomu benzin z FT syntézy, pro který je charakteristický vysoký obsah *n*-alkanů a žádný nebo jen malý obsah aromatů, má nízké oktanové číslo. Představuje však kvalitní surovinu pro pyrolýzu na lehké alkeny (ethylen, propylen). Bilančně by tak mohl syntetický FT benzin v petrochemii nahradit v současné době používané benzínové a střední ropné destilační řazy, a ty využít pro výrobu motorových paliv. Pokud je FT-benzin použit pro výrobu autobenzinu, musí se nejprve hydrogenačně rafinovat a pak se příslušné řazy podrobit izomeraci, resp. reformování.

Na 1 t syntetické motorové ropy vyrobené FT syntézou je potřeba asi 8 t dřevní hmoty jako výchozí suroviny a výtěžek syntetické ropy se pohybuje okolo 150 l t<sup>-1</sup> dřeva<sup>17</sup>. Vedle ceny vstupní suroviny výrobní cenu produktů FT syntézy výrazně ovlivňují také investiční náklady. Zhruba 66 % těchto nákladů je třeba na výrobu a čištění syntézního plynu, 22 % na vlastní FT syntézu a zbytek pak na zpracování produktů. Při krátkodobé návratnosti byly odhadnuty investiční náklady pro jednotku s klasickou technologií o vstupní kapacitě 400 MW<sub>th</sub> na cca 720 €/kW<sub>th</sub> (cit.<sup>13,16</sup>). U dlouhodobé návratnosti by mělo dojít k jejich snížení o 25–35 % pro velkokapacitní jednotku s kapacitou 1000 MW<sub>th</sub>. Cena produkované syntetické ropy by se podle odhadů mohla pohybovat v krátkodobém a střednědobém časovém horizontu okolo 16 €/GJ anebo dokonce 8–11 €/GJ u trigenerační jednotky (výroba pohonných hmot, elektrické energie a tepla). Při dlouhodobé návratnosti by cena bez trigenerace mohla klesnout na úroveň cca 9 €/GJ (cit.<sup>16</sup>).

## 5. Závěr

V případě biopaliv 1. generace může intenzivní pěstování monokultur zemědělských plodin trvale poškodit přírodní ekosystémy. Náhraza pěstování rostlin pro výrobu potravin pěstováním technických plodin pro výrobu biopaliv může mít i negativní sociální dopady v chudých agrárních zemích.

Biopaliva 2. generace představují v dlouhodobém časovém horizontu vhodnější energetický zdroj než současné biopaliva 1. generace. Biopaliva 2. generace zatím nejsou komerčně dostupná, rozšíření jejich komerčního využití se očekává okolo r. 2015. Ve srovnání s biopalivy 1. generace budou pravděpodobně finančně náročnější. Vzhledem k této finanční náročnosti lze očekávat, že v ČR se komerční výroba biopaliv 2. generace uplatní až po r. 2015. V úvahu by mohla teoreticky přicházet především výroba bioethanolu z lignocelulosity, výroba biobutanolu a z technologií BTL by mohla najít uplatnění hydrogenace, resp. hydrokrakování rostlinných olejů.

Tabulka III

Porovnání vybraných vlastností syntetické a klasické motorové ropy (MN)

| Vlastnosti paliva  | Syntetická MN z FT syntézy | Klasická MN |
|--|----------------------------|-------------|
| Cetanové číslo   | >74                        | 50          |
| Hustota při 15 °C, g cm <sup>-3</sup>                            | 0,78                       | 0,84        |
| Výhřevnost, MJ kg <sup>-1</sup>                                  | 44,0                       | 42,7        |
| Výhřevnost, MJ l <sup>-1</sup>                                   | 34,3                       | 35,7        |
| Stechiometrický poměr vzduch/palivo (hm.)                        |                            | 14,5        |
| Teplota samovznícení, °C   | ~250                       | 250         |
| Kinematická viskozita při 20 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | 3,6                        | 4,0         |
| Bod vzplanutí, °C  | 72                         | 77          |

Závěrem je ale třeba zdůraznit, že výroba biopaliv je obecně velmi energeticky náročná. Spotřeba energie je zpravidla větší, než je množství energie obsažené ve vyrobeném biopalivu. Navíc ne vždy musí vést použití biopaliv v dopravě ke snížení emisí skleníkových plynů. Dále je potřeba konstatovat, že biopaliva nemohou komplexně řešit náhradu motorových paliv vyráběných na bázi ropy. Zdá se proto, že je vhodnější využít biomasu v energetice pro výrobu elektrické energie a tepla než ji energeticky a ekonomicky nákladným způsobem konvertovat na motorová paliva.

*Práce byla realizována za finanční podpory MŠMT ČR v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304.*

#### LITERATURA

1. President Obama Announces Steps to Support Sustainable Energy Options, Departments of Agriculture and Energy, Environmental Protection Agency to Lead Efforts. The White House, Office of the Press Secretary, May 5, 2009.
2. Report on the Hearing of the Biofuels European Technology Platform, European Commission – Joint Research Center Directorate-General, Petten, May 3, 2007.
3. Informační systém statistiky a reportingu (ISSaR), CENIA, <http://issar.cenia.cz>.
4. Váňa J., Kratochvíl Z.: Vývoj technologie výroby bioetanolu ze slámy v České republice úspěšně ukončen. Biom.cz [online], 2002-08-19, <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyvoj-technologie-vyroby-bioetanolu-ze-slamy-v-ceske-republice-uspesne-ukoncen>, staženo 20. 6. 2012.
5. dos Santos Bernardes M. A. (ed.): *Biofuel's Engineering Process Technology*. InTech, 2011.
6. Industry reacts to BP, DuPont butanol announcement, Ethanol Producer Magazine, September 1, 2006, <http://www.ethanolproducer.com/articles/2274/industry-reacts-to-bp-dupont-butanol-announcement/>, staženo 30. června 2012.
7. Butamax: Portrait of a Biobutanol Strategic Investment by BP and Dupont, biofuelsdigest.com, <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2010/04/27/butamax-portrait-of-a-biobutanolstrategic-investment-by-bp-and-dupont/>, staženo 30. června 2012.
8. British Sugar Biofuel Plant, Wissington, Norfolk, United Kingdom, <http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/britishsugar/>, staženo 20. června 2012.
9. Mohan D., Charles U. Pittman, Jr., Ch. U., Steele P. H.: *Energy Fuels* 20, 848 (2006).
10. Wright M. M., Satrio J. A., Brown R. C., Dugaard D. E., David D. Hsu D. D.: *Techno-Economic Analysis of Biomass Fast Pyrolysis to Transportation Fuels*, Technical Report NREL/TP-6A20-46586, November 2010.
11. Hamelinck C., Hanssen D., van den Broek R.: *Biofuels Production via HTU and via Pyrolysis*, Report 2GAVE-05.07, Senter Novem, Utrecht, February 2005.
12. Zeevalkink J.: *Energy from wet biomass waste. An assessment of existing and novel technologies*, TNO: Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, TNO Presentation, May 2008.
13. Van Thuil E., Roos C.J., Beurskens L.W.M.: „An overview of biofuels technologies, market and policie in Europe“, ECN 7.7449.02.01., Amsterdam, February 2003.
14. Faaij A., Hamelinck C., Tijmensen M.: „Long term perspective for production of duele from biomass; integrated assessment and RD&D priorities – Preliminary results, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla 2000.
15. Van Thuil E., Van Ree R., de Lange T.J.: „Biofuel production chains“, Utrecht University, Report NNES-2001-00619, Utrecht University, December 2003.
16. Hamelinck C.N., Faaij P.C., den Uil H., Boerrigter H.: *Energy* 29, 1743 (2004).
17. Boerrigter H., den Uil H., Calis H.P.: „Green diesel from biomass via Fischer-Tropsch synthesis: new insight in gas cleaning and process design“, *Pyrolysis and gasification of biomass and waste, expert meeting, Strasbourg*, 30.9. – 1.10. 2002.
18. Šebor G., Pospíšil M., Žákovec J: *Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě. Studie pro MD ČR*, 389 stran, VŠCHT Praha, červen 2006.
19. Onwukwe S.: *J. Natural Gas Sci. Eng.* 1, 190 (2011).
20. Alawode A. J., Olusegun A. O.: *The Pacific J. Sci. Technol.* 12,138 (2011).
21. Agee M. A.: *Studies in Surface Science*, Vol. 19, Catalysis, Natural Gas Conversion V, str. 931, Elsevier, Amsterdam 1998.

**M. Pospíšil, G. Šebor, P. Šimáček, and Z. Mužíková** (*Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*): **New Trends in Production of Biofuels and Their Utilization in Road Transport**

Production of the second-generation biofuels based on the biomass that is not primarily intended for food production is discussed. Production economy, problems associated with logistics of raw material as well as technological aspects are presented. In a long-term perspective the second-generation biofuels are more suitable sources of energy than those of the first generation. Production of bioethanol and biobutanol from lignocellulose or diesel fuel by hydrogenation/hydrocracking of vegetable oils are envisaged in the Czech Republic after 2015.