

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY

Lignocelulózová bioetanolová biorafinerie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne

.....
Petr Seghman

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce, doc. Lukáši Krátkému, PhD., za odborné vedení práce, za vstřícnost a cenné rady při jejím vypracovávání. Dále děkuji kokosu za jeho blahodárnou moc. V neposlední řadě děkuji svému otci za cenné informace a zkušenosti.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Seghman** Jméno: **Petr** Osobní číslo: **408786**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Procesní technika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Lignocelulózová bioetanolová biorafinerie

Název diplomové práce anglicky:

Lignocellulosic bioethanol biorefinery

Pokyny pro vypracování:

Zpracujte rešerši zaměřenou na možnosti transformace lignocelulózových odpadů na chemicky ušlechtilé látky a biopaliva. Definujte pojem biorafinerie a vtipujte perspektivní produkty vyrobitelné z odpadní lignocelulózové biomasy. Navrhněte modelovou biorafinerii využívající biochemickou transformaci lignocelulózových odpadů na bioetanol. Vypracujte proudové technologické schéma linky, hmotové a energetické bilance, a ekonomické zhodnocení technologie. Porovnejte tuto technicko-ekonomickou studii s náročností technologie tradiční výroby etanolu.

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Lukáš Krátký Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

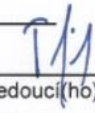
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **10.04.2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **09.06.2017**

Platnost zadání diplomové práce: _____


Podpis vedoucí(ho) práce

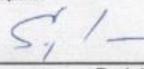

Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

18.-04-2017
Datum převzetí zadání


Podpis studenta

Anotační list

Jméno autora:	Petr
Příjmení autora:	Seghman
Název práce česky:	Lignocelulózová bioetanolová biorafinerie
Název práce anglicky:	Lignocellulosic bioethanol biorefinery
Rozsah práce:	počet stran: 57 počet obrázků: 35 počet tabulek: 17 počet příloh: 6
Akademický rok:	2016/2017
Jazyk práce:	čeština
Ústav:	Ú 12 118 – Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program:	Strojní inženýrství – Procesní technika
Vedoucí práce:	doc. Ing. Lukáš Krátký, PhD.
Oponent:	prof. Ing. Tomáš Jirout, PhD.
Konzultant práce:	
Zadavatel:	ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ú12118

Anotace česky:

Hlavním cílem této práce je provedení rešerše zaměřené na výrobu etanolu a dalších produktů z lignocelulózového odpadu a na základě nabytých poznatků navrhnout lignocelulózovou biorafinerii, která zpracovává kukuřičnou siláž a jejíž hlavním produktem je bioetanol. Rešeršní část této práce se zabývá procesy probíhajícími při výrobě bioetanolu. Důraz je kladen na porovnání technologie výroby bioetanolu první a druhé generace, dále pak na procesy, jež jsou součástí biorafinerií druhého druhu – pretreatment a simultánní sacharifikace a fermentace (SSF). Praktická část práce zahrnuje návrh lignocelulózové biorafinerie vč. návrhového excelu, který slouží k výpočtu bilancí a ekonomiky projektu. Výstupem je ekonomické zhodnocení rentability navrhované lignocelulózové a případné možnosti pro zvýšení zisků a snížení tak doby návratnosti.

Klíčová slova: biorafinerie, lignocelulózový odpad, bioetanol druhé generace, lignin, SSF, pretreatment, předúpravy biomasy

Anotace anglicky:

The main purpose of this thesis is to do a search in available sources concentrated on bioethanol production and production of other substances from lignocellulosic residues and with the information gathered from the review to design a lignocellulosic biorefinery that consumes corn stover (silage) and that produces bioethanol as the main product. The literature review deals with processes involved in bioethanol production. The comparison of traditional (first generation) and advanced (second generation) bioethanol is accented as well as processes that are parts of the advanced (second generation) production – pretreatment and simultaneous saccharification and fermentation (SSF). The practical part of the thesis involves a basic design of lignocellulosic biorefinery with an excel file to compute the balances and the economics of the project. In the conclusion the economical evaluation of the designed refinery is involved as well as possible ways of improving the profitability and reducing the time of return of investments.

Klíčová slova: biorefinery, lignocellulosic residue, advanced bioethanol, second generation bioethanol, lignin, SSF, biomass pretreatment

- Využití:**
- 1) technicko-ekonomická studie výroby bioetanolu z lignocelulózových odpadů
 - 2) podklad pro projektování podobných provozů

Použité symboly

M_i	molární hmotnost dané složky	[kg/kmol]
ρ_i	hustota dané složky	[kg/m ³]
$c_{p,i}$	měrná tepelná kapacita dané složky	[kJ/(kg·K)]
$T_{v,i}$	teplota varu dané složky	[°C]
dH^{l-g}_i	měrné skupenské teplo vypařování dané složky	[kJ/kg]
c_i	hmotnostní koncentrace dané složky	[% hm.]
m_i	hmotnost dané složky	[kg]
$w_{i/j}$	hmotnostní podíl složky i ku složce j	[-]
$m_{c,in}$	celkový hmotnostní tok do zařízení	[t/den]
$m_{c,out}$	celkový hmotnostní tok ze zařízení	[t/den]
m_{rec}	hmotnostní průtok recyklu	[t/den]
c_{in}	koncentrace dané složky na vstupu do zařízení	[% hm.]
c_{out}	koncentrace dané složky na výstupu ze zařízení	[% hm.]
dT_s	přehřátí páry	[°C]
dH_{l-g}	měrné skupenské teplo vypařování vody při daném tlaku	[kJ/kg]
h_s	měrné přiváděné teplo parou	[kJ/kg]
ϵ_m	měrný míchací příkon	[W/m ³]
k_B	bezpečnostní faktor	[-]
V_a	objem aparátu	[m ³]
t_r	doba zdržení	[s]
P_e	elektrický příkon	[kWh/den]
P_c	chladicí výkon	[kWh/den]
a_z	konstanta pro výpočet ceny zařízení - základ ceny	[\$]
n	exponent pro výpočet ceny zařízení	[-]
b_z	konstanta pro výpočet ceny zařízení - součinitel pro char. rozměr	[\$/j.]
S_z	charakteristický rozměr zařízení pro výpočet ceny	[j.]
C_i	cena zařízení	[Kč]
$R_{i/j}$	poměr cen dvou zařízení pro určení ceny jednoho z nich	[-]
$r_{i/j}$	hmotnostní poměr toků dvou látek	[-]

Použité zkratky

EU	Evropská Unie
PSD	Pressure Swing Distillation
PT	pre-treatment
SSF	simultánní sacharifikace a fermentace
HMF	Hydroxymethylfurfural
CBP	Consolidated bioprocessing
BE	bioetanol
S/L	Solid/Liquid – označení separátoru na pevnou a kapalnou fázi
ČOV	čistička odpadních vod
ROI	return of investments (angl. navrácení investic, doba návratnosti)
WWT	waste-water treatment (angl. zpracování odpadních vod)

Obsah

1	Úvod	10
1.1	Pojem biorafinerie	10
1.2	Cíl a účel práce	10
2	Bioetanol	11
2.1	Vlastnosti a využití bioetanolu	11
2.2	Bioetanol I. a II. generace	11
2.2.1	Bioetanol I. generace.....	11
2.2.2	Bioetanol II. generace	11
2.2.3	Porovnání I. a II. generace	11
2.2.4	Směrnice rady (EU) 2015/652	12
2.2.5	Ekologické výhledy.....	12
3	Technologie výroby bioetanolu II. generace	13
3.1	Základní procesy ve výrobě BE.....	13
3.1.1	Zpracování siláže	13
3.1.2	Zcukření	13
3.1.3	Fermentace	14
3.1.4	Separční procesy – destilace, rektifikace.....	15
3.2	Rozdíly ve výrobě I. a II. generace	16
3.2.1	Pre-treatment (před-úprava).....	16
3.2.2	SSF – simultánní sacharifikace a fermentace.....	18
4	Návrh biorafinerie	21
4.1	Definice vstupních podmínek a předpokladů	21
4.1.1	Suroviny	21
4.1.2	Produkty	21
4.1.3	Existující zázemí	22
4.2	Výrobní postup a jeho rozdělení do sektorů	22
4.3	Specifikace procesů a zařízení	23
4.3.1	Sektor 1 - zpracování siláže	23
4.3.2	Sektor 2 - pre-treatment	24
4.3.3	Sektor 3 - SSF (simultánní sacharifikace a fermentace)	24
4.3.4	Sektor 4 - separace a další zpracování produktů	25
4.3.5	Možnosti modifikace.....	26
4.4	Popis výpočtů a návrhu	27
4.4.1	Určení hmotnostních toků	27
4.4.2	Určení energetických toků	28
4.4.3	Určení ceny zařízení a technologie	29

4.4.4	Určení nákladů a ekonomické vyhodnocení	30
4.5	Demonstrace návrhových výpočtů na vybraných zařízeních.....	30
4.5.1	Neutralizační reaktor (B-212) a separace sádry (F-216).....	31
4.5.2	Tepelný výměník (W-341).....	33
4.5.3	Rektifikační kolona (F-403).....	33
4.6	Ekonomické výpočty	36
4.6.1	Demonstrace nacenění některých zařízení	36
4.6.2	Ekonomické hodnocení dané rafinerie.....	38
4.7	Komentář k výpočtovému programu	41
4.7.1	Model	42
4.7.2	Data a výpočty	43
4.7.3	Zařízení	44
4.7.4	Proudy a ekonomika.....	44
4.7.5	Vlastnosti látek.....	46
4.7.6	Další informace	46
4.7.7	Pomocné tabulky.....	47
5	Diskuze.....	48
5.1	Citlivost na jednotlivé parametry.....	48
5.1.1	Výkupní cena bioetanolu	48
5.1.2	Výkupní cena ligninového sirupu	49
5.1.3	Nákupní cena surovin – siláž	50
5.1.4	Nákupní cena surovin – enzymy	50
5.1.5	Cena energií	51
5.2	Možnosti a rezervy	52
5.2.1	Zvýšení účinnosti biodegradace a sacharifikace	53
5.2.2	Optimalizace	53
5.2.3	Lignin a další produkty	53
5.2.4	Oxid uhličitý	54
6	Závěr.....	55
7	Použité zdroje	57
8	Seznam příloh.....	60

1 Úvod

Lidé již po staletí využívají živé organismy v široké škále výrobních postupů. Od starověku se pomocí živých kultur vyrábí nápoje a potraviny. Už výrobu piva, vína nebo zrajících sýrů označujeme jako biotechnologii. Podle zdroje [1] existuje více definic, jak vymezit pojem biotechnologie. Většinu těchto definic lze shrnout první uvedenou definicí – biotechnologie je využívání živých organismů k výrobě produktů.

S rostoucím poznáním v oblastech chemie a biologie se biotechnologie stále vyvíjejí a lidé dokáží živé organismy využívat efektivněji a k většímu množství účelů. Kromě potravinářského a nápojářského průmyslu (kde se biotechnologie objevily jako první) jsou živé organismy využívány i v čištění odpadních vod či ve farmaceutickém průmyslu.

V posledních letech se často biotechnologie zmiňují ve spojitosti s udržitelným rozvojem a obnovitelnými zdroji. S rostoucím počtem obyvatel na Zemi roste poptávka po energii a současně produkce odpadů. Jedním z kroků vedoucích ke snížení množství produkovaných odpadů (a dalších nežádoucích látek, mj. skleníkových plynů) je používání obnovitelných zdrojů energie. Biotechnologie umožňují zpracování těchto zdrojů a jejich přeměnu na paliva.

Podobně jako u ostatních technologií, u biotechnologií kromě primárního produktu (v tomto případě biopaliva) vznikají i produkty vedlejší, z nichž některé mohou mít vysokou hodnotu. Podle zdroje [2] mohou takovým způsobem vznikat např. organické kyseliny, aminokyseliny, vitaminy, polysacharidy a další chemicky cenné látky. Pokud z výroby vystupuje více hlavních produktů, jedná se o tzv. biorafinerii.

1.1 Pojem biorafinerie

Existuje několik definic slova biorafinerie. Shrnutí poskytuje zdroj [3], v němž je uvedena většina dostupných definic. Definice z Oxford Living Dictionaries [4] uvádí, že biorafinerie je „průmyslové zařízení sloužící k přeměně rostlinných produktů a živočišných odpadů na biopaliva nebo jiné chemikálie“. Většina definic uvedených ve zdrojích [3], [5] a [6] však vyžaduje, aby produktů výroby bylo více než jeden druh biopaliva. Další produkty mohou být energie, chemikálie nebo více druhů paliv. Pro potřeby této práce tedy za biorafinerii bude uvažováno zařízení, které mění biomasu na paliva, další cenné chemikálie a energii.

1.2 Cíl a účel práce

Cílem této práce je navrhnout lignocelulózovou biorafinerii, která bude vyrábět bioetanol, a ekonomicky ji zhodnotit. Účel, za kterým byla práce zadána, je posouzení rentability biorafinerie druhého druhu nezávislé na dotacích EU.

2 Bioetanol

2.1 Vlastnosti a využití bioetanolu

Bioetanol je název označující etanol vzniklý biochemickou cestou – tzv. alkoholovým kvašením. Etanol je dvouuhlíkatý alkohol s jednou –OH skupinou vázanou na jednom z uhlíků. Za normálních podmínek (20 °C, 101,325 kPa) je to bezbarvá, těkavá kapalina. V následující tabulce (Tabulka 1) jsou uvedeny vybrané vlastnosti ethanolu.

Chem. vzorec	M_e (kg/kmol)	ρ_e^* (kg/m ³)	$c_{p e}^*$ (kJ/(kg.K))	T_{ve}^{**} (°C)	dH_e^{l-g} (kJ/kg)
C ₂ H ₅ OH	46,07	789,3	2,440	78,4	868,2
Zdroj	[7]	[8]	[7]	[7]	[7]

Tabulka 1 - vybrané vlastnosti ethanolu (* při 20 °C a 101,325 kPa, ** mez sytosti při tlaku 101,325 kPa)

Bioetanol se v současnosti využívá zejména jako součást pohonných hmot – podle zdroje [9] byla v roce 2014 světová spotřeba bioetanolu téměř 100 mld. litrů, z čehož přibližně 87 % bylo využito jako palivo. Mezinárodní energetická agentura (International Energy Agency) předpokládá, že z celkové spotřeby paliv (odhad 400 mld. litrů) by měla 8 % tvořit biopaliva.

2.2 Bioetanol I. a II. generace

Bioetanol (a zařízení, v nichž je produkován) lze rozdělit do dvou skupin – bioetanol první a druhé generace. V některých zahraničních zdrojích (mj. [9] a [10]) se používá namísto první a druhé generace označení „conventional technologies“ (tedy konvenční, tradiční technologie) pro technologie první generace a „advanced technologies“ (tedy pokročilé, moderní technologie) pro technologie druhé generace. Základním rozdílem mezi bioetanolem první a druhé generace jsou suroviny, ze kterých se bioetanol vyrábí.

2.2.1 Bioetanol I. generace

Tradiční nebo konvenční způsoby výroby biolihu zpracovávají v obecném pojetí škroby a cukry. Jako vstup do lihovarů se tedy používá kukuřičné, pšeničné či jiné zrna (suroviny s vysokým obsahem škrobu) nebo cukrová řepa či třtina (suroviny s vysokým obsahem cukrů).

2.2.2 Bioetanol II. generace

Pokročilé způsoby výroby biolihu zpracovávají v obecném pojetí odpady a přebytky rostlinné výroby, tedy suroviny sekundární, z nichž část již byla zpracována. Většinou se jedná o lignocelulóзовé suroviny, kterými jsou mj. kukuřičná siláž, dřevěné zbytky apod. (dle zdroje [11]).

2.2.3 Porovnání I. a II. generace

Základním rozdílem mezi bioetanolem první a druhé generace jsou vstupní suroviny. Z rozdílných vstupů plyne i rozdíl ve způsobu jejich zpracování. Na rozdíl od výroby první generace, při které se

snadno vstupní materiál rozloží na cukry a připraví pro fermentaci, při výrobě druhé generace je vstupem komplexní systém vláken ligninu, celulózy a hemicelulózy, který vyžaduje komplikovanější předúpravu (tzv. pre-treatment). Technologickým postupem výroby se hlouběji zabývá kapitola 3 této práce.

Zatímco etanol první generace má podle zdroje [12] výtěžek okolo 40 % hm., v ideálním případě až k 50 % hm. (poměr hmotnosti vyrobeného bioetanolu ku hmotnosti primární suroviny – kukuřičného zrna), etanol druhé generace má výtěžky nižší. Výtěžky etanolu druhé generace dosahují přibližně 15 % hm. (dle zdroje [13]). To způsobují zejména dva faktory – složení vstupního materiálu (ve kterém kromě vláken celulózy a hemicelulózy je vázán i lignin) a biodegradabilita celulózy (která se pohybuje okolo 50 % podle zdrojů [13] a [14]).

Nižší výtěžek etanolu a nutnost složitější předúpravy zvyšují cenu bioetanolu druhé generace přibližně na úroveň ceny první generace, přičemž náklady na strojní zařízení jsou vyšší (zpracování většího množství surovin na stejné množství produktu, zařízení navíc pro předúpravu). Výhodou bioetanolu druhé generace však je, že vzniká z odpadů či vedlejších produktů rostlinné výroby, a tedy šetří životní prostředí.

2.2.4 Směrnice rady (EU) 2015/652

Evropská unie (a další celky) podniká kroky k udržitelnému rozvoji a k ochraně životního prostředí. S tím souvisí i směrnice rady EU 2015/652, která stanovuje metody výpočtu a požadavky na podávání zpráv podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES o jakosti benzínu a motorové nafty (zdroj [15]). Tato směrnice stanovuje minimální poměr přidaného biopaliva do pohonných hmot.

EU se tímto způsobem snaží snižovat emise skleníkových plynů a zvýšit využití obnovitelných zdrojů pro pohonné hmoty. Protože biopaliva druhého druhu jsou šetrnější k životnímu prostředí, jsou ve směrnici zvýhodněna. Zatímco paliva prvního druhu se do úspory skleníkových plynů započítávají jen z přibližně 50 % (kvůli tomu, že se využívá půda k pěstování tzv. palivových plodin), biopaliva druhé generace se mohou započítat až ze 100 % (v závislosti na způsobu výroby). Tento fakt uměle zvyšuje cenu biopaliv (a tedy i bioetanolu) druhé generace.

2.2.5 Ekologické výhledy

Rozvoj technologií, které zpracovávají odpady a vytváří z nich energii, paliva nebo chemicky cenné produkty, má význam. V případě efektivního využití přebytků rostlinné výroby může dojít k omezení pěstování tzv. energetických plodin, mezi které podle zdroje [16] spadají mj. rychle rostoucí dřeviny (topol, vrba) nebo některé byliny (např. hořčice, konopí).

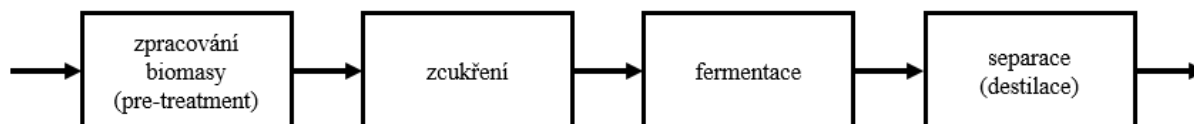
Největším přínosem těchto technologií je možnost likvidace odpadů cestou, kde namísto znečištění jsou spolu s energií vyráběny i další produkty.

3 Technologie výroby bioetanolu II. generace

Technologie výroby první a druhé generace se v řadě procesů shodují. Popis technologie výroby bioetanolu druhé generace je vhodné začít od procesů, které probíhají v obou generacích.

3.1 Základní procesy ve výrobě BE

Při výrobě etanolu z biomasy (první i druhé generace) je třeba, aby proběhly všechny kroky uvedené v následujícím schématu (Obrázek 1).



Obrázek 1 - blokové schéma základních procesů ve výrobě bioetanolu

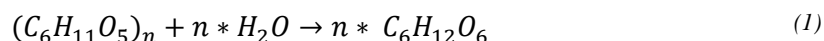
3.1.1 Zpracování siláže

Na začátku procesu je zpracována vstupní biomasa – zbavena nečistot (písku, kamení, magnetických nečistot), následně nasekána či rozemleta na menší částice (v závislosti na druhu vstupu od jednotek centimetrů při zpracování kukuřičné siláže po milimetry až desetiny milimetrů při zpracování kukuřičného zrna). Tato fáze je shodná pro obě generace. U výroby druhé generace je však třeba podrobit biomasu dalším předúpravám, než může být zcukřena (viz kapitola 3.2.1).

3.1.2 Zcukření

Zcukření je jeden ze základních procesů, které musí proběhnout v bioetanolových výrobních (kromě výrob, které zpracovávají rovnou cukernaté suroviny). Zcukření je proces, při kterém se vstupní biomasa (v obecném pojetí různého složení) převádí na směs jednoduchých cukrů. Ke zcukření se používají enzymy – amylázy, celulózy, galaktázy, xylanázy a další (viz zdroj [17]).

Pro ilustraci je uvedena rovnice zcukření amylózy (rovnice (1)):



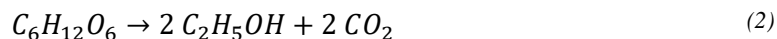
kde $(C_6H_{11}O_5)_n$ je amylóza, H_2O je voda a $C_6H_{12}O_6$ je glukóza.

Tato rovnice je katalyzována již zmíněnými enzymy, v tomto konkrétním případě enzymy ze skupiny amyláz. Obdobně jako rovnice (1) probíhají i další zcukřovací rovnice – většinu zcukřovacích rovnic lze souhrnně nazvat enzymatickými hydrolyzami – dochází při nich k rozkladu delších molekul vodou a jsou katalyzovány enzymy.

Produktem zcukřovacích procesů jsou směsi cukrů (glukózy, fruktózy, dextróz a dalších), zbytkového obsahu vstupních látek a enzymů. Cukry dále v procesu fermentace slouží jako potrava kvasinek.

3.1.3 Fermentace

Fermentace je proces, při kterém mikroorganismy (většinou kvasinky) metabolicky přeměňují cukry na ethanol (a příp. další alkoholy) a oxid uhličitý. Kvasinky (angl. yeast) patří do různých tříd hub. Metabolismus cukrů je naznačen v rovnici (2):



kde $C_6H_{12}O_6$ je glukóza, C_2H_5OH etanol a CO_2 oxid uhličitý. Důležitým faktem plynoucím z této rovnice (jejíž obdoby s drobnými modifikacemi popisují metabolismus dalších cukrů) je hmotnostní poměr mezi vznikajícím etanolem a oxidem uhličitým. Molekulové hmotnosti jednotlivých sloučenin jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 2).

Sloučenina	Vzorec	Molární hmotnost (kg/kmol)
Glukóza	$C_6H_{12}O_6$	180,2
Etanol	C_2H_5OH	46,1
Oxid uhličitý	CO_2	44,0

Tabulka 2 - molární hmotnosti sloučenin z rovnice fermentace (hodnoty ze zdroje [7])

Pro výpočet hmotnosti každého z produktů (etanolu a oxidu uhličitého) použijeme rovnici (3). Při zachování stechiometrie (uvažujeme, že probíhá pouze uvedená reakce (2) se 100% konverzí) můžeme za látkové množství považovat přímo stechiometrické koeficienty, tedy $n_e = n_o = 2 \text{ kmol}$. Vypočítané hodnoty následně dosadíme do samotného podílu (rovnice (4)).

$$m_i = M_i * n_i \quad (3)$$

$$w_{e/o} = \frac{m_e}{m_o} \quad (4)$$

(Index i značí hodnoty pro libovolnou složku, index e hodnoty pro etanol a index o pro oxid uhličitý.)

Po dosazení rovnice (3) do rovnice (4) při dodržení uvedených předpokladů dostáváme:

$$w_{e/o} = \frac{2 * 46,1}{2 * 44,0} = 1,0467 \approx 1 \quad (5)$$

Z dosazení (rovnice (5)) je patrné, že při fermentaci vzniká přibližně stejně oxidu uhličitého jako etanolu. Tento poměr limituje výtěžnost výroby bioetanolu. Případné využití vznikajícího CO_2 by mohlo přinést další úspory (resp. výnosy). Problematice využití vznikajícího CO_2 se tato práce věnuje jen okrajově, možnost dalších úspor tímto způsobem je zmíněna v kapitole 5 (Diskuze).

Po doběhnutí fermentačních procesů dojde k inhibici kvasinek (zastavení množení a následný úhyn). Výstupem z fermentace je směs mnoha složek. Nejvíce zastoupené složky ve směsi vystupující z fermentorů (tzv. zápaře) jsou voda, etanol, kys. octová, zbylé cukry a jejich oligomery (zřetězené cukry). V následující tabulce (Tabulka 3) jsou uvedeny orientační koncentrace jednotlivých složek v zápaře lignocelulózové biorafinerie podle zdroje [13]. V tabulce jsou uvedeny vybrané koncentrace

pro ilustraci složení zápary. Pro přehlednost nebyly uvedeny všechny složky, proto součet koncentrací není roven 100 %.

Složka	c_i (% hm.)
Ethanol	5,5
Voda	83,3
Zbylé cukry (glukóza, xylóza, arabinóza...)	0,4
Oligomery cukrů	0,8
Škrobový likér	0,3
Kyselina octová	1,2
Oxid uhličitý	0,1
Celulóza	0,3
Xylan	0,1
Cukerné polymery	0,3
Lignin	3,2
Další nerozpustné látky	1,8

Tabulka 3 - hmotnostní koncentrace látek v zápaře dle zdroje [13]

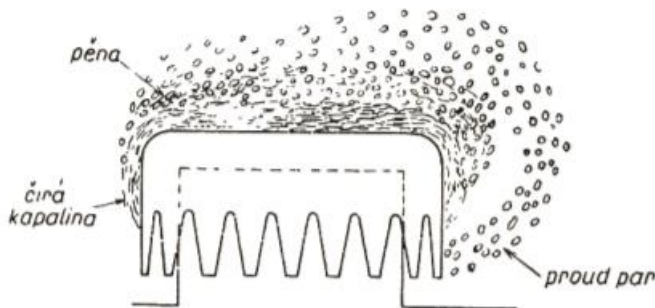
Zápara pokračuje do sekce separačních procesů.

3.1.4 Separační procesy – destilace, rektifikace

Zápara přicházející z úseku fermentace musí být rozdělena na jednotlivé frakce. Ve většině konvenčních lihovarů i lihovarů druhé generace je k primární separaci použita soustava dvou kolon – kolony záparové a kolony rektifikační.

První z kolon – záparová kolona – je zařízení, které slouží k hrubé separaci etanolu, části vody a dalších alkoholů a organických látek od zbytku zápary. Konstrukčně je záparová kolona destilační patrovou kolonou, většinou s kloboukovými patry s jedním velkým otvorem nebo s patry děrovanými s otvory o průměru desítek milimetrů. Důvodem k volbě tohoto typu pater je přítomnost sušiny ve směsi a riziko ucpávání menších otvorů. Hlavním výstupem ze záparové kolony je směs etanolu, vody a dalších organických látek. Přibližná koncentrace etanolu se v této směsi pohybuje okolo 40 % (zdroj [13]). Vedlejším výstupem jsou tzv. výpalky – směs sušiny (kvasinky, zbytky vláken), těžkých organických sloučenin (oligomery cukrů, škroby apod.), cukrů a dalších látek přítomných v zápaře. Ve výpalcích je přítomna i část etanolu, proto se někdy propírají vodní parou k dokonalejší separaci etanolu a snížení ztrát.

Druhá kolona – rektifikační kolona – je zařízení, které slouží k separaci téměř čistého etanolu od zbytku vody a jiných organických sloučenin. Konstrukčně bývají rektifikační kolony destilační patrové kolony s kloboučkovými patry (viz dále Obrázek 2 - klobouček patrové kolony). Hlavním výstupem z rektifikační kolony je azeotropní směs etanolu a vody (koncentrace etanolu je přibližně – v závislosti na tlaku – 93 % dle zdroje. [8]). Vedlejším výstupem je pak tzv. přiboudlina, tedy směs dalších organických látek (těžší alkoholy a vedlejší produkty procesu).



Obrázek 2 - klobouček patrové kolony [18]

Pro dočištění etanolu (překonání azeotropu) se používají různé metody, nejčastěji adsorbční molekulová síta nebo PSD – pressure swing distillation.

3.2 Rozdíly ve výrobě I. a II. generace

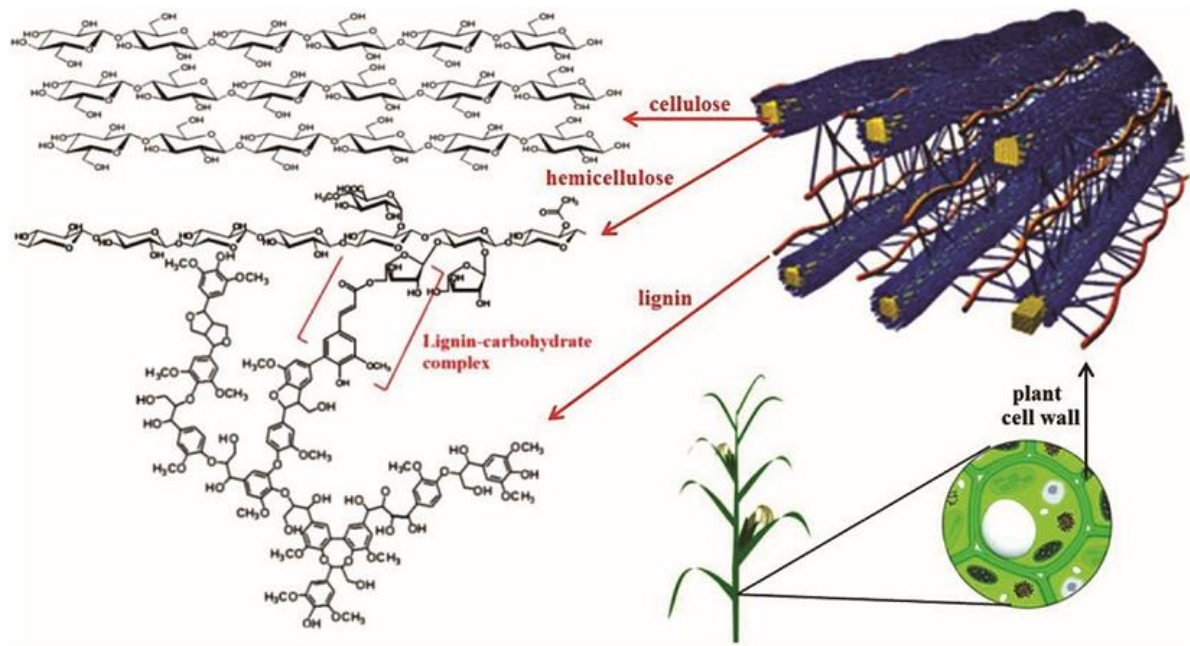
Následující kapitoly 3.2.1 a 3.2.2 se věnují procesům, které jsou součástí výroby druhé generace. Tyto procesy jsou popsány rámcově, mohou se lišit v závislosti na vstupech.

3.2.1 Pre-treatment (před-úprava)

Pre-treatment, česky předúprava, je soubor procesů, který předchází sacharifikaci a fermentaci. Některé z procesů jsou shodné pro obě generace výroby – jedná se zejména o čištění (na sítích, v pračkách a na magnetických a dalších odlučovačích) a o drcení a mletí vstupních surovin (na mlýnech, nožových drtičích apod.).

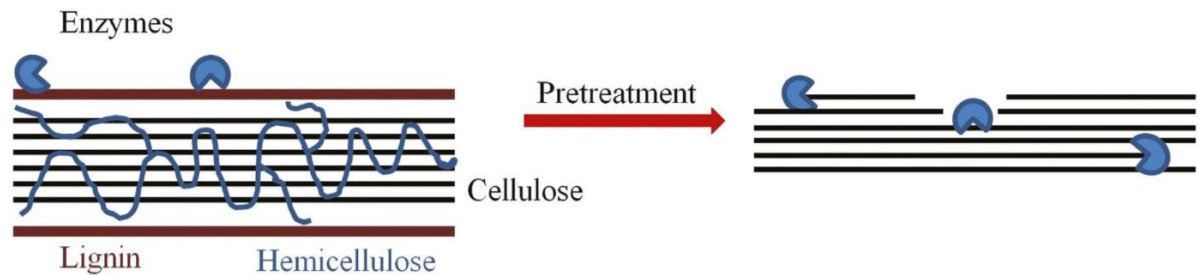
Rozdíl v pre-treatment (dále PT) procesech mezi výrobou první a druhé generace spočívá v dalším zpracování nadrcených vstupních surovin. Na rozdíl od škrobnatých a cukernatých surovin, které mohou být rovnou po namletí zcukřeny, je u většiny sekundárních surovin (siláže, zbytky rostlinné výroby) nutno provést několik dalších úprav, které zcukření umožní. Vzhledem k zaměření práce budou PT procesy demonstrovány na zpracování kukuřičné siláže.

Struktura lignocelulóзовé hmoty (siláže) je složena z vláken celulózy, hemicelulózy a ligninu (viz Obrázek 3).



Obrázek 3 - stavba lignocelulózové hmoty (kukuřičné siláže) [19]

Aby byla umožněna sacharifikace (tedy rozklad celulózy a hemicelulózy na cukry), je třeba strukturu narušit – je nutno odstranit vázaný lignin a rozpojit vlákna hemicelulózy a celulózy. Pokud by na vláknech zůstal navázaný lignin nebo by celulóza zůstala propletena vlákny hemicelulózy, nemohly by enzymy efektivně celulózu rozštěpit na kratší řetězce (cukry). Na následujícím obrázku je princip PT jednoduše demonstrován (Obrázek 4):



Obrázek 4 - účel pre-treatmentu u lignocelulózových materiálů [19]

Existuje několik způsobů, kterými lze docílit odstranění ligninu a rozpletení vláken. V následujících odstavcích jsou uvedeny nejběžnější z těchto způsobů podle zdroje [19].

Kyselé způsoby

Mezi tyto způsoby se řadí tři principy - tzv. steam explosion, rozpouštění ligninu a xylanu (hemicelulózy) pomocí zředěné kyseliny a úprava pomocí horké vody (tzv. auto-hydrolyza). První způsob – steam explosion – probíhá buď čistě pomocí vodní páry, nebo v kyselém prostředí (přidání SO_2 nebo H_2SO_4). Dochází k navázání ligninu na biomasu (částečné uvolnění vláken celulózy) a k rozpouštění hemicelulózy na monomery cukrů. Druhý způsob využívá zředěné sírové, fosforečné

nebo některé z organických kyselin k rozpouštění ligninu a hemicelulózy. Nevýhodou tohoto způsobu je produkce inhibitorů kvašení (látek, které ničí kvasinky nebo brání jejich množení). Třetí způsob probíhá v horké vodní lázni, kde díky rozpadu org. látek vznikají org. kyseliny (zejména kyselina octová) a ty poté uvolňují a rozpouštějí lignin. Tento způsob je nejméně náročný na následné úpravy – neprodukuje téměř žádné inhibitory kvašení. Bohužel je jeho účinnost poměrně nízká, a proto zatím nemá využití.

Zásadité způsoby

Mezi tyto způsoby řadíme následující – vápencový způsob, PT pomocí hydroxidu sodného (NaOH) a PT pomocí amoniaku. První ze způsobů – vápencový způsob – vyžaduje dlouhé doby zdržení, nemá proto praktické využití. Druhý – způsob využívající hydroxidu sodného – vyžaduje kromě delších dob zdržení i vyšší teploty. Poslední způsob – využití amoniaku – rozpouští lignin pouze z 33-77 % (dle zdroje [19]). Proto ani ten nemá praktické využití.

Další způsoby

Existuje ještě několik způsobů, jak lignocelulózovou hmotu před-upravit. Většina z těchto způsobů je však náročná na kapitálové investice, na provozní náklady či na další zpracování (kvůli inhibitorům). Proto jsou uvedeny pouze názvy těchto způsobů, jejich popis lze dohledat ve zdroji [19]. Patří sem využití super-kritického CO₂, frakční (pomocí iontů či koncentrovaných kyselin) biologické či oxidační způsoby.

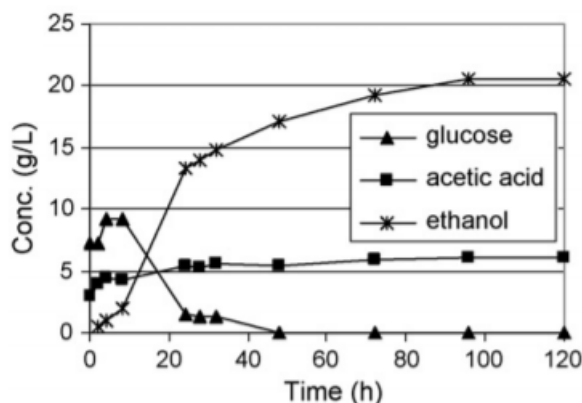
3.2.2 SSF – simultánní sacharifikace a fermentace

V bioetanolových výrobních prvních generací se sacharifikace a fermentace provádí postupně. Vsádka je nejdříve zcukřena ve zcukřovací pánvi a následně je přečerpána do fermentorů, ve kterých kvasí. V lignocelulózových lihovarech (tedy ve výrobních druhé generace) lze však využít metodu, při které sacharifikace a fermentace probíhají současně. Tato metoda se označuje zkratkou SSF – z anglického „simultaneous saccharification and fermentation“, tedy současná sacharifikace a fermentace. (Následující popis SSF vychází ze zdrojů [13], [20] a [21].)

Tento proces spočívá v nastavení kompromisních podmínek pro sacharifikaci a fermentaci. Nejčastěji se provádí v několika za sebou řazených temperovaných nádobách, přičemž v první nádobě (resp. v několika prvních nádobách) jsou podmínky nastaveny blíže optimu pro sacharifikaci a v poslední nádobě (resp. v posledních několika nádobách) jsou podmínky bližší optimu pro fermentaci.

Předpokladem pro SSF je dostupnost kvasinek tolerantních k vyšším teplotám. Běžné kvasinky pracují při přibližně 30 °C, při SSF jsou však vystaveny teplotám vyšším (v závislosti na konkrétní konfiguraci v rozsahu teplot 40-60 °C). Spolu s teplotně odolnými kvasinkami se do vsádky přidávají enzymy, které zaručují rozložení dlouhých řetězců celulózy a hemicelulózy (celulázy, xylanázy, celubiohydrolázy, celodextrinázy aj. - zdroj [22]).

V následujícím grafu (Obrázek 5, zdroj [23]) jsou znázorněny průběhy koncentrací glukózy (glucose), etanolu (ethanol) a kyseliny octové (acetic acid) při SSF v závislosti na čase. Vstupní surovinou byla parou před-upravená kukuřičná siláž. Z grafu je patrné, že na začátku procesu je ve většině případů třeba, aby proběhla sacharifikace do určité míry, a až po uplynutí určitého časového úseku začíná docházet k samotnému kvašení (fermentaci).



Obrázek 5 - průběh koncentrací jednotlivých látek při SSF, zdroj [23]

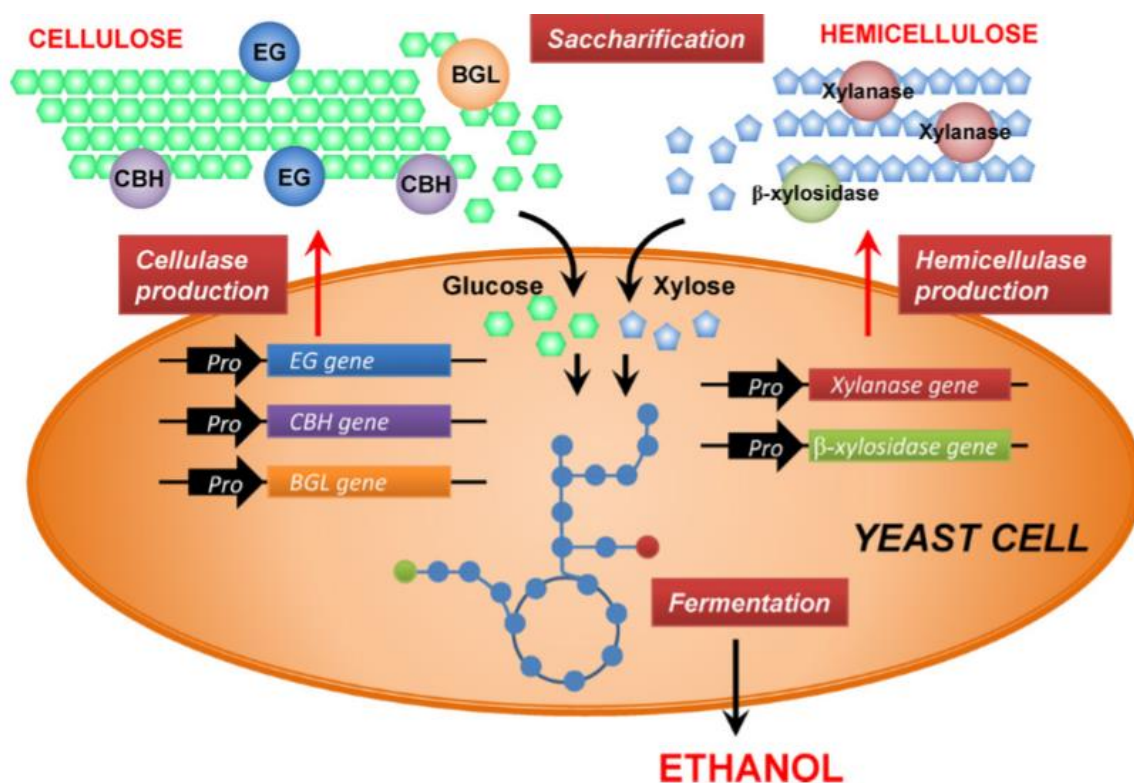
Pro lignocelulóзовé suroviny je u SSF výhodou dobrá kombinovatelnost s PT metodou steam explosion, která produkuje pouze nepatrné množství inhibitorů kvašení (viz zdroj [19]), jako HMF nebo furfural. Pro případnou oddělenou sacharifikaci a fermentaci by bylo pro zcukření celulózy třeba použít jinou metodu než u škrobnatých a cukernatých surovin. Jedna z metod (zdroj [24]) je hydrolyza koncentrovanou kyselinou a následná neutralizace. Práce s koncentrovanými kyselinami však vyžaduje vyšší nároky na materiál zařízení.

Kromě metody SSF v současnosti vznikají další způsoby sacharifikace a fermentace. Další odstavec se věnuje pokrokové metodě CBP (angl. Consolidated bioprocessing).

CBP – Consolidated bioprocessing

Metoda CBP je pokrokovou metodou zpracování převážně lignocelulóзовých surovin. Jedná se o způsob, kdy oba procesy (sacharifikace a fermentace) jsou prováděny jedním druhem organismu (dle zdroje [22]). Jedná se o kvasinky, které jsou schopny jak produkce potřebných enzymů (celulázy, xylanázy), tak metabolismu cukrů na etanol (viz obrázek X – popis obrázku v tabulce X).

Pokud by se podařilo optimalizovat CBP metodu, usnadnila by se výroba etanolu z lignocelulóзовých surovin z několika pohledů. Jednak odpadá nutnost enzymového hospodářství, které s sebou nese investice do zařízení. Dále cena enzymů je v současnosti (podle [22]) jedním ze zásadních faktorů, které ovlivňují náklady na výrobu bioetanolu – možnost geneze enzymů samotnými mikroorganismy by tyto náklady odstranila. V neposlední řadě by došlo ke snížení celkového množství aparátů (ke zcukření, fermentaci i produkci enzymů by byla třeba jen jedna nádoba).



Obrázek 6 - CBP bakterie schopná produkce enzymů a metabolismu cukrů (zdroj [22])

Zkratka	Název/význam
EG	endoglukanáza, enzym štěpící celulózu (celuláza)
CBH	celubiohydroláza, enzym štěpící celulózu (celuláza)
BGL	β -glukozidáza, enzym štěpící celulózu (celuláza)
Xylanase	enzym štěpící hemicelulózu
β -xylosidase	enzym štěpící hemicelulózu
EG gene	geny zodpovídající za produkci daného enzymu
CBH gene	
BGL gene	
Xylanase gene	
β -xylosidase gene	

Tabulka 4 - popis zkratkou použitých v obrázku výše (Obrázek 6)

4 Návrh biorafinerie

4.1 Definice vstupních podmínek a předpokladů

Při zahájení prací na návrhu lignocelulózové biorafinerie je třeba specifikovat vstupní podmínky a předpoklady výroby. Část vstupních podmínek a předpokladů je dána zadáním – jedná se zejména o suroviny, které bude rafinerie zpracovávat. Část vstupních podmínek byla definována za účelem zvýšení přehlednosti a zjednodušení návrhových výpočtů – zejména pak předpokládané existující zázemí (viz kapitola 4.1.3). V následujících odstavcích jsou podmínky a předpoklady postupně definovány.

4.1.1 Suroviny

Vstupní surovinou pro navrhovanou lignocelulózovou biorafinerii je kukuřičná siláž. Jedná se o klasy, listy a další části rostlin kukuřice vyjma zrn (které byly zpracovány v jiné výrobě). Kukuřičná siláž je z velké části tvořena třemi látkami – celulózu, hemicelulózu a ligninem. V tabulce níže (Tabulka 5) je uvedeno složení (v hmotnostních koncentracích) kukuřičné siláže ze zdrojů [13] a [25]. Tabulka vlevo odpovídá složení siláže včetně vody, tabulka vpravo potom složení siláže bez vody (složení sušiny).

Složka	Složení siláže vč. vody		Složení sušiny siláže	
	c_i (% hm.) [13]	c_i (% hm.) [25]	c_i (% hm.) [13]	c_i (% hm.) [25]
Voda	37,4	38,0	-	-
Celulóza	25,7	25,0	41,1	40,3
Xylan	14,1	15,0	22,5	24,2
Lignin	12,5	14,0	19,9	22,6
Další sach. *	4,2	5,0	6,6	8,1
Jiné **	6,1	3,0	9,8	4,8

Tabulka 5 - složení kukuřičné siláže – porovnání zdrojů [13] a [25] (*např. arabinan, galaktan aj., **nerozpustné látky)

Z tabulky (Tabulka 5) lze vyčíst, že přibližně 20 % sušiny tvoří lignin, který je třeba odstranit PT postupy. Zastoupení celulózy je přibližně dvojnásobné než zastoupení ligninu. Obsah hemicelulózy (tedy xylanu) je přibližně stejný jako obsah ligninu.

Dalším faktem, který z tabulek výše lze vyčíst, je maximální teoretická výtěžnost sacharifikace. Hmotnost zcukřitelných složek (celulózy a hemicelulózy) dosahuje přibližně 40 % celkové hmotnosti vlhké siláže. K tomuto faktu se práce vrací v kapitole 5.

4.1.2 Produkty

Hlavními produkty biorafinerie jsou téměř čistý bioetanol (koncentrace BE na výstupu je 99 % hm.) a ligninový zahuštěný sirup. Vedlejšími produkty je přiboudlina (směs vody, těžších alkoholů a dalších organických látek) a sušina výpalků (většinou zpracována na pelety nebo zkrmena). Čistota ligninového sirupu není detailně ověřena, obsah vody je volitelným parametrem v dalším návrhu.

4.1.3 Existující zázemí

Pro navrhovanou biorafinerii předpokládáme, že bude mít k dispozici již existující technologické zázemí. Stavba biorafinerie by tedy (podle těchto požadavků) měla být provedena v již existujícím komplexu chemické výroby, např. jako součást komplexu pro výrobu lihu konvenčním způsobem nebo v rámci ropné rafinerie.

Tento předpoklad zahrnuje existenci několika zařízení (resp. sekcí). Jedná se zejména o energetickou sekci (včetně napojení na rozvod páry), vodohospodářskou sekci (vč. ČOV) a napojení na inženýrské, logistické a další sítě.

Energetická sekce slouží ke generování páry pro celý proces. Parametry ostré páry jsou v návrhovém modelu vedeny jako volitelné i z důvodu případného napojení na již existující systém.

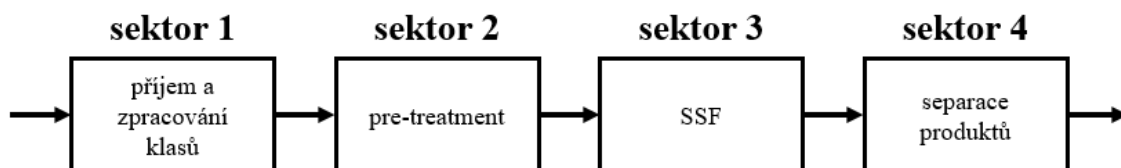
Vodohospodářská sekce slouží jednak k zásobování celé výroby procesní vodou, dále pak k čištění vody již použité a její následné vracení do oběhu.

Mezi inženýrské sítě, které předpokládáme za dostupné, patří zejména elektrická síť, dále pak zdroje pitné a užitkové vody. Mezi logistické sítě pak napojení na místní komunikaci. Logistická infrastruktura rafinerie (komunikace apod.) není součástí návrhu.

4.2 Výrobní postup a jeho rozdělení do sektorů

Pro lepší orientaci v technologii navrhované varny je výrobní postup (a s ním spojená zařízení) rozdělen do 4 sektorů. Na začátku výrobního postupu, v sektoru 1, je kukuřičná siláž vyčištěna od nečistot a nasekána. Zpracovaná siláž je následně dopravena do sektoru 2 (pre-treatment), kde je účinkem zvýšené teploty hydrolyzována hemicelulóza (na monomery), struktura ligninu se při náhlé dekompresi vysráží na biomase v takové formě, kdy nebrání fermentaci a vlákna celulózy jsou částečně kráceny. Takto upravená směs pak přechází dál do sektoru 3, ve kterém jsou do procesu přidávány kvasinky a enzymy. V sektoru 3 probíhá současně sacharifikace a fermentace (SSF). Výstupní směs ze sektoru 3 – zápara – je vedena do sektoru 4, kde dochází k separaci a k dalšímu zpracování jednotlivých produktů.

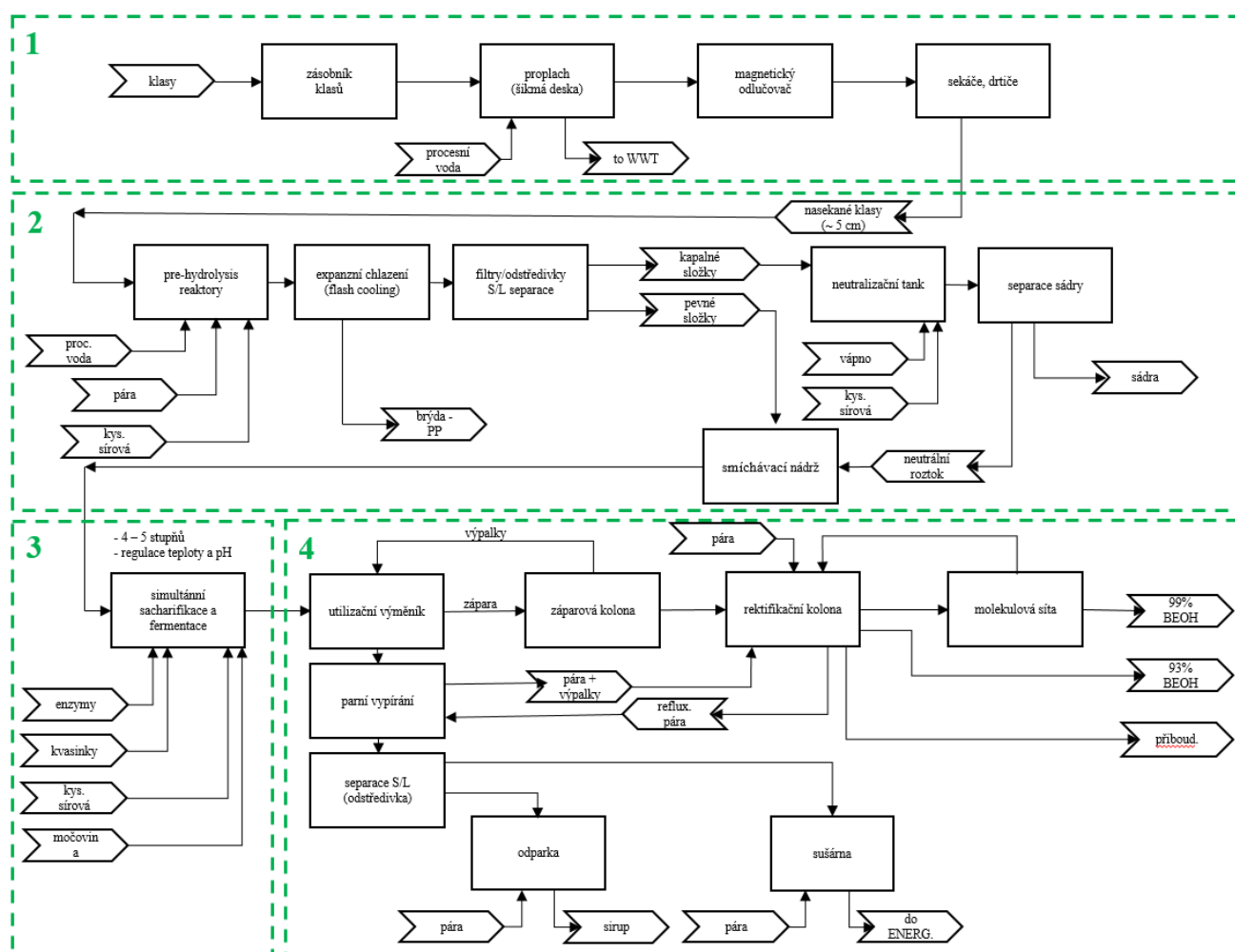
Celý technologický postup rozdělený do 4 sektorů je znázorněn na následujícím obrázku (Obrázek 7).



Obrázek 7 - rozdělení výrobního postupu do sektorů

4.3 Specifikace procesů a zařízení

V následujících bodech je postupně po sektorech popsán výrobní postup včetně vybraných fyzikálních podmínek. Na následujícím schématu je proces rozdělen do jednotlivých operací (Obrázek 8).



Obrázek 8 - blokové schéma navrhované biorafinerie

4.3.1 Sektor 1 - zpracování siláže

V sektoru 1 (příloha (P1) - PFD schéma sektoru 1 (II-2017-01)) dochází ke zpracování biomasy (siláže). Siláž je skladována v zásobníku (B-101), odkud je vedena nejdříve přes promývací dopravník, kde jsou odstraněny hrubé nečistoty (hlína, kamení, písek). Promývací dopravník (F-103) je šikmý pásový dopravník, po kterém stéká voda, jež odnáší hrubé nečistoty. Hrubých nečistot zbavená vlhká siláž pokračuje dále do magnetického odlučovače (F-105), kde jsou odstraněny kovové nečistoty. Z magnetického odlučovače je pak dopravována na nožový drtič (Z-109). Zde je siláž rozmělněna na částice o délce přibližně 5-8 cm. Nasekaná siláž je uchována v krátkodobém zásobníku (B-110).

4.3.2 Sektor 2 - pre-treatment

V sektoru 2 (příloha (P2) - PFD schéma sektoru 2 (II-2017-02)) dochází k rozpouštění ligninu a části celulózy a hemicelulózy. Nasekané klasy jsou vedeny šnekovým dopravníkem (H-201) do prvního z PT reaktorů (B-202), kde jsou proprány ostrou parou. Předpokládá se, že veškerá pára přivedená do prvního PT reaktoru (B-202) zkondenzuje. Vlhká siláž se tak předeřeje a výsledná směs vody a siláže má teplotu přibližně 100 °C (podle zdroje [13]). Směs vody a siláže (dále „dílo“) je vedena šnekovým dopravníkem do druhého PT reaktoru (B-204), kde je opět propírána ostrou parou. Do reaktoru pro usnadnění hydrolýzy a rozpouštění ligninu je přiváděna zředěná kys. sírová. Tlak v reaktoru je přibližně 13 atm (tedy přibližně 1,313 MPa) a teplota 190 °C. Doba zdržení v reaktoru ([13]) je 2 minuty. Výstupní koncentrace sušiny ve směsi je v druhém PT reaktoru přibližně 20 % hm. Do reaktoru je poté přiváděna procesní voda, aby bylo docíleno požadované koncentrace sušiny pro optimální průběh dalších procesů. Následně je dílo vedeno dopravníkem do zařízení pro flash destilaci (B-206), kde je náhlým poklesem tlaku odstraněna část nečistot (zejména kyselina octová, částečně HMF a furfural).

Po provedení flash destilace je třeba směs neutralizovat. Proto je vedena přes tlakové filtry (F-208), kde je oddělena pevná a kapalná frakce. Kapalná frakce pak pokračuje do neutralizačního tanku (B-212), kde je regulováno pH pomocí přidání vápna (CaO). V roztoku se vytvoří sraženina sádry, která je na kalolisu (B-216) separována. Neutralizovaná kapalná směs pokračuje do homogenizačního tanku (B-210), kde je opět smíchána se sušinou.

Výstupní směs ze sektoru 2 obsahuje přibližně 9 % pevných látek a má dle energetické bilance teplotu 85 °C.

4.3.3 Sektor 3 - SSF (simultánní sacharifikace a fermentace)

Sektor 3 (příloha (P3) - PFD schéma sektoru 3 (II-2017-03)(P1)) se skládá ze 4 stupňů SSF. Každý stupeň přitom by měl být reprezentován 4 fermentory, které vůči sobě budou posunuty vždy o 6 h, aby byl zajištěn kontinuální nátok do destilačních kolon a nebylo třeba velkých akumulčních nádrží a fermentorů.

Před vstupem do prvního stupně SSF je dílo schlazeno ve výměníku (W-307) na teplotu 65 °C, tedy na teplotu udržovanou v prvním stupni (ve fermentorech B-301). Do fermentoru jsou přidány enzymy a kvasinky. Následně po 1 dnu výdrže v prvním stupni (B-301) je vsádka přečerpána do druhého stupně (B-302). Při čerpání je ochlazena na teplotu 50 °C, což je teplota pro druhý stupeň. Obdobně pak dochází k přečerpání do třetího (B-303) a čtvrtého (B-304) stupně SSF. Hodnoty teplot a dob zdržení v jednotlivých stupních podle [13] jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 6).

Stupeň SSF (označení v PFD)	Teplota (°C)	Doba zdržení (den)
1. stupeň (B-301)	65	1,0
2. stupeň (B-302)	50	1,5
3. stupeň (B-303)	41	1,0
4. stupeň (B-304)	41	1,5
Akumulační nádrž (B-305)	41	-, -

Tabulka 6 - teploty a doba výdrže v jednotlivých stupních SSF

Ve všech stupních SSF je regulována teplota a pH. Do fermentorů je možné dávkovat i kvasinky a enzymy v případě potřeby.

Po celkové době zdržení přibližně 6 dní ve stupních SSF je dílo přečerpáváno do akumulčního tanku (B-305), odkud pokračuje zhomogenizované do sektoru 4. Výstupní koncentrace pevných nerozpustných látek v akumulčním tanku (B-305) je přibližně 6 % hm.

4.3.4 Sektor 4 - separace a další zpracování produktů

Sektor 4 (příloha (P4) - PFD schéma sektoru 4 (II-2017-04)(P1)) slouží k separaci jednotlivých produktů od sebe. První stupeň separace produktů fermentace a dalších látek přítomných v díle probíhá v záparové koloně (K-402). Záparová kolona je patrová destilační kolona s děrovanými patry s otvory o průměru v řádech desítek milimetrů. Nástřík do záparové kolony je předehříván brýdami ze sektoru 2 a dále výpalky ze samotné záparové kolony. V koloně se topí parou, tlak v koloně je přibližně 200 kPa. Přibližné složení par odcházejících z kolony (K-402) je uvedeno v následující tabulce (Tabulka 7). Z tabulky pro přehlednost byly vynechány látky s koncentrací nižší než 0,1 % hm. Teplota par je přibližně 120 °C.

Páry jsou následně zkondenzovány a vedeny k nástřiku do kolony rektifikační (K-403).

Složka	c _i (% hm.)
Etanol	39,3
Voda	59,1
Zbylé cukry, oligomery a škroby	0,2
Furfural	0,4
Přiboudlina (těžší alkoholy, další org. látky)	0,4
Kyselina octová	0,4

Tabulka 7 - přibližné složení par záparové kolony [13]

Výpalky (vedlejší produkt záparové kolony) obsahují všechny nerozpustné pevné látky, které zbyly v nástřiku (zápaře). Jedná se o zbytky nerozložené siláže (celulózy, hemicelulózy a ligninu), část kvasinek apod. Spolu se sušinou odchází i kapalná fáze, z velké části obsahující vodu. V následující tabulce (Tabulka 8) je uvedeno orientační složení výpalků. Teplota výpalků je přibližně 110 °C.

Složka	c _i (% hm.)
Voda	87,2
Lignin	4,7
Etanol	0,5
Zbylé cukry, oligomery a škroby	1,7
Furfural	0,1
Další nerozpustné látky	2,4
Anorganické látky (CO ₂ , H ₂ SO ₄ aj.)	1,5

Tabulka 8 - přibližné složení výpalků záparové kolony [13]

Pro dočištění výpalků (získání zbytkového BE) se používá propírání parou – jedno- či dvoustupňové. V parní pračce (B-421) je směs propírána ostrou parou. Etanol vázaný ve výpalcích přechází do vodní páry, která je pak vedena do rektifikační kolony (K-403). Zbylé výpalky jsou dále zpracovány na odstředivce (F-431), kde se oddělí pevná fáze od kapalné. Pevná fáze může být použita jako krmivo či po vysušení jako palivo v energetické sekci. Kapalná fáze je vedena přes odparku (T-432), kde je odpařena většina vody. Výstupem z odparky je druhý cenný produkt biorafinerie, ligninový sirup.

Směs etanolu, přiboudliny a vody pokračuje z kondenzátoru (B-412) za záparovou kolonou (K-402) na nástřikové patro v rektifikační koloně (K-403). Rektifikační kolona je patrovou destilační kolonou s kloboučkovými patry. V rektifikační koloně je dosaženo azeotropického bodu směsi etanolu a vody (přibližně 95 % hm.). Druhým výstupem z rektifikační kolony je přiboudlina – směs těžších alkoholů a dalších org. látek.

K překonání azeotropického bodu je využito molekulových sít (F-404). V těch je možné dosáhnout čistoty bioetanolu až 99 % hm.

4.3.5 Možnosti modifikace

Některá zařízení a některé procesy mohou být modifikovány, popř. nahrazeny jinými zařízeními či procesy nebo úplně vynechány.

Zpracování ligninového sirupu

Mezi tyto případné modifikace patří mj. vynechání sekce pro zpracování ligninového sirupu. V případě vynechání odparky pro zahuštění sirupu je kapalná složka výpalků (řídký sirup) téměř neprodejný. Výhodou však mohou být nižší kapitálové investice a provozní náklady. Míra prospěšnosti této modifikace je na dalším posouzení.

Optimalizace

Pro zvýšení výnosnosti biorafinerie by bylo možné podrobit proces další a rozsáhlejší optimalizaci. V rámci této práce nebyl na optimalizaci kladen (zejména kvůli samotnému konceptu práce) velký důraz. V technologickém procesu je mnoho proudů, ve kterých není zcela využito jejich energetického potenciálu. Kondenzát z kondenzačních výměníků by mohl být použit na předehřev

proudů nebo na temperaturaci fermentorů, stejně tak kondenzace destilátu z kolon by mohla být zdrojem energie pro některé další procesy.

Pretreatment siláže

Metod pro PT siláže před procesem SSF bylo v kapitole 3.2.1 předestřeno několik. Volba kombinace vhodné PT s dalším zpracováním biomasy (např. metody CBP popsané v kapitole 3.2.2) může zvýšit zisky mj. zvýšením stupně biodegradace celulóзовých vláken. Některé metody PT mohou snížit investiční náklady (např. vynecháním potřeby tlakových aparátů), jiné mohou snížit provozní náklady (menší spotřeba páry). Na metody PT by v dalších studiích měl být kladen velký důraz.

Čištění (dehydratace) etanolu na konci procesu

K čištění etanolu (překonání azeotropního bodu) se mohou místo molekulových sít, které je třeba regenerovat, použít jiné metody – mezi tyto metody patří např. PSD (pressure swing distillation) nebo absorpce vázané vody do hydrofobické látky.

4.4 Popis výpočtů a návrhu

Při návrhu a výpočtu hmotnostních a energetických bilancí celé biorafinerie bylo postupováno od výsledného produktu – od 99% BE. Byla stanovena požadovaná denní produkce bioetanolu (jako volitelný parametr) a postupně byly dopočítávány proudy proti směru toku materiálu. Vazby mezi jednotlivými hodnotami toků hmoty a energie byly určovány na základě znalosti procesů (částečně popsáných ve zdroji [13]), znalosti přibližných koncentrací (ze zdrojů [12], [13], [25]) a z dalších dostupných pramenů (včetně ústních sdělení - viz. zdroj [26]).

Veškeré jednotky (jednotky průtoků, energetické spotřeby apod.) jsou vztaženy na 1 den, aby byla usnadněna další práce s výpočty (ekonomika).

4.4.1 Určení hmotnostních toků

Pro určování hmotnostních toků surovin, díla a produktů bylo využito vazeb přes znalost koncentrace vybrané složky (většinou etanolu nebo vody) v daných proudech. Pomocí znalosti vstupní a výstupní koncentrace byl dán poměr mezi hmotnostním tokem vystupujícího a vstupujícího proudu. Z daného poměru a znalosti vystupujícího proudu byl určen proud vstupující. Takto byly navrženy proudy materiálu obsahující některou z hlavních složek. Pro názornost uvádím několik prvních kroků výpočtu.

Jako první se z definovaného množství etanolu a znalosti koncentrace na konci (definováno - 99 %) a před molekulovými sítí (azeotropní směs – přibližně 95 %, dopočítáváno v závislosti na tlaku v koloně) a zákonu zachování hmotnosti (konkrétně vztaženého na hmotnost etanolu – rovnice (6)) určen nátok na molekulová síta (rovnice ((7)). Z rozdílu hmotnostních toků pak průtok materiálu zpět do kolony (rovnice (8)).

$$m_{e_{in}} * c_{in} = c_{out} * m_{e_{out}} \quad (6)$$

$$m_{e_{in}} = \frac{c_{out}}{c_{in}} * m_{e_{out}} \quad (7)$$

$$m_{rec} = m_{e_{out}} - m_{e_{in}} \quad (8)$$

kde $m_{c_{in}}$ je obecně celkový hmotnostní tok dovnitř zařízení, $m_{c_{out}}$ celkový hmotnostní tok ven ze zařízení, c_{in} koncentrace dané složky v toku dovnitř zařízení a c_{out} koncentrace dané složky v toku ven ze zařízení, m_{rec} je hmotnostní tok vrácených látek do kolony (resp. hmotnostní tok zbylého proudu vystupujícího z molekulových sít (F-404)).

Obdobně pak bylo postupováno při výpočtu ostatních hmotnostních toků.

4.4.2 Určení energetických toků

V systému je několik druhů energie – topná pára, chladicí výkon a elektrická energie. Pro každou z těchto energií byl zvolen odlišný způsob.

Ostrá pára – ohřev

K výpočtu spotřeby topné páry (v tunách za den) je zapotřebí znát měrné skupenské teplo vypařování páry, tedy teplo, které uvolní 1 kg páry při změně skupenství na kapalinu, a případně přehřátí v °C a měrnou tepelnou kapacitu páry. Tato souhrnná hodnota je označena jako měrné přiváděné teplo parou - h_s . Tato hodnota se určí podle rovnice (9).

$$h_s = dH_{l-g} + dT_s * c_{ps} \quad (9)$$

Ze znalosti tepelné kapacity proudu, hmotnostního průtoku proudu a potřebného ohřátí dT_i můžeme určit hmotnostní průtok potřebné topné páry dle kalorimetrické rovnice (10) upravené do tvaru pro výpočet páry (rovnice (11)).

$$h_s * m_s = m_i * c_{pi} * dT_i \quad (10)$$

$$m_s = \frac{1}{h_s} * (m_i * c_{pi} * dT_i) \quad (11)$$

Pro určení spotřeby páry ve vařácích kolon a příp. ve výparnicích uvažujeme, že přivedené teplo je rovno skupenskému teple potřebnému k odpaření látek obsažených ve výparech, tedy součinu $[m * dH_{l-g}]_i$. Toto teplo je následně navýšeno bezpečnostním součinitelem k_B (viz rovnice (12)). Pro výpočet spotřeby páry je pak rovnice upravena – z rovnice je vyjádřen hm. průtok páry (rovnice (13))

$$m_s * h_s = k_B * [m * dH_{l-g}]_i \quad (12)$$

$$m_s = \frac{k_B}{h_s} * \sum_i [m * dH_{l-g}]_i \quad (13)$$

kde index i zastupuje jednotlivé složky ve výparech.

Ostrá pára – procesy

K výpočtu spotřeby páry v procesech, ve kterých neslouží jen k ohřevu, ale např. jako medium, byly využity znalosti nabyté ze zdroje [13], který definuje spotřebu páry v daných procesech.

Chladicí výkon

Pro výpočet chladicího výkonu byla určena obdobná rovnice jako kalorimetrická rovnice pro výpočet množství páry (rovnice (10)). Namísto levé strany je však dosazen souhrnný chladicí výkon P_c a tedy výsledná rovnice pro chladicí výkon zní následovně:

$$P_c = m_i * c_{pi} * dT_i \quad (14)$$

Chladicí výkon v kondenzátorech byl určen obdobným způsobem, jako u spotřeby páry. Je potřeba odvézt tolik tepla, kolik představuje skupenské teplo varu dané látky a daného průtoku (viz. rovnice (15)).

$$P_c = k_B * [m * dH_{l-g}]_i \quad (15)$$

Elektrický příkon - míchání

Pro výpočet elektrického příkonu pro míchání byly využity měrné míchací příkony ε_m (ze zdroje [27]) a znalost velikosti aparátů. Příkon byl dále navýšen bezpečnostním faktorem k_B , který zahrnuje účinnosti převodovky, rozběhy apod. Objem aparátů byl určen z přibližné hustoty média, doby zdržení a požadovaného hmotnostního průtoku podle rovnice (16), z vypočítaného objemu, bezpečnostního faktoru a měrného míchacího příkonu pak celkový příkon z rovnice (17).

$$V_a = \frac{m_i}{\rho_i} * t_r \quad (16)$$

$$P_e = k_B * (\varepsilon_i * V_a) \quad (17)$$

Elektrický příkon - specifické aparáty

Pro výpočet elektrického příkonu nožových mlýnů (Z-109) a odstředivky (F-431) byly zjištěny ze zdrojů (po řadě [28] a [29]) hodnoty potřebné k výpočtu daných příkonů v závislosti na jakosti a průtoku zpracovávaného média.

4.4.3 Určení ceny zařízení a technologie

Nacenení zařízení bylo provedeno kombinací tří přístupů. Jako základní přístup byla zvolena metoda popsaná ve zdroji [30]. Na základě tří koeficientů a jednoho parametru je cena zařízení určena jednoduchou rovnicí (18):

$$C_z = a_z + b_z * (S_z)^n \quad (18)$$

kde a_z je základ ceny, b_z součinitel pro charakteristický rozměr, S_z je charakteristický rozměr a n je exponent pro výpočet ceny. U většiny velkých aparátů byla cena určena tímto způsobem.

U menších aparátů (kondenzátory apod.) byla cena určena následujícím způsobem. Prvním krokem bylo porovnání cen těchto zařízení z dostupných zdrojů (převážně [31]) vzhledem k zařízením shodným s již naceněnými velkými zařízeními. Následně byl určen poměr ceny zařízení (rovnice (19)). Výsledná cena zařízení pak byla vypočtena jako součin poměru cen menšího zařízení ku většímu a ceny většího zařízení (viz rovnice (20)).

$$R_{1/2} = \frac{C_{1T}}{C_{2T}} \quad (19)$$

$$C_1 = R_{1/2} * C_2 \quad (20)$$

kde C_{1T} je cena malého zařízení dané výkonnosti ze zdroje [31], C_{2T} cena zařízení stejné výkonnosti ze stejného zdroje, $R_{1/2}$ poměr těchto cen, C_2 skutečná cena (naceněná) velkého zařízení, C_1 získaná cena menšího zařízení.

U ostatních zařízení (čerpadla, ventily apod.) nebyla cena určována jednotlivě, ale (podle zdroje [32]) souhrnně, a to sice jako 30 % ceny naceněných zařízení. Z celkové ceny zařízení (velká, malá a ostatní) pak byla určena cena instalace, konstrukcí a regulace jako 30 % této celkové ceny, cena projektování jako 15 % celkové ceny zařízení a rezerva jako 5 % této celkové ceny.

Poměrné ceny jednotlivých sekcí jsou v návrhovém excelu volitelné, po uvážení je lze změnit.

Celkové náklady na stavbu pak byly navýšeny o tzv. design faktor, který zahrnuje rizika a pro novou technologii, která však čerpá z již funkčních postupů, byl tento faktor stanoven na 8 %.

4.4.4 Určení nákladů a ekonomické vyhodnocení

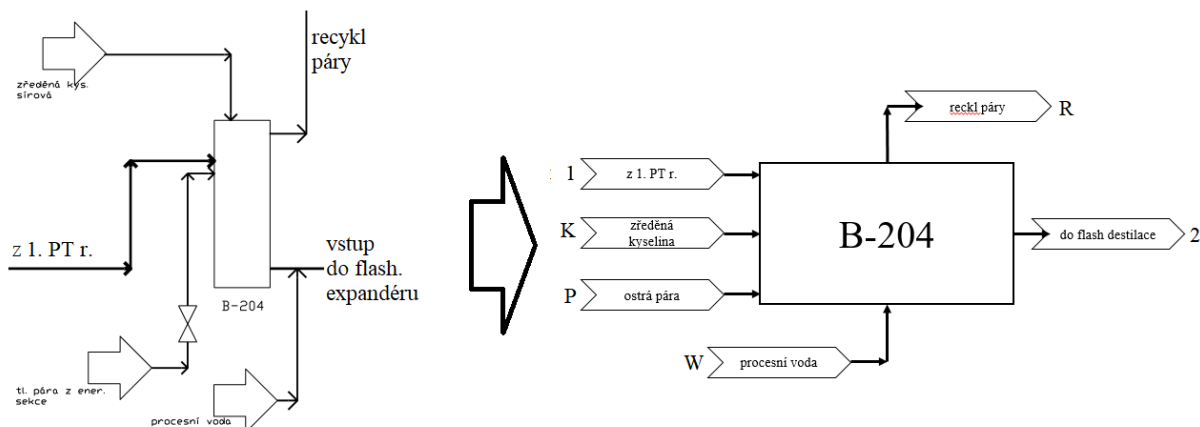
Určení ceny jednotlivých produktů a surovin proběhlo ze zdrojů [12], [13], [26] a dalších. Konkrétní získané ceny vč. uvedení zdroje jsou k dispozici ve výpočtovém souboru (příloha 60(P6) - Výpočtový program (Bioetanol.xlsm)).

Ke stanovení ostatních parametrů potřebných k vyhodnocení ekonomiky celého projektu (mzdy, počet směn, počet pracovníků apod.) byly využity podklady ze zdroje [33].

Pro posouzení ekonomické stránky projektu byla jako ukazatel vybrána statická doba návratnosti (ROI). Statická doba návratnosti ukazuje, po jak dlouhé době projektu se kumulativní cashflow (dále CF) bude rovnat 0, tzn. po jak dlouhé době projekt vydělá tolik, kolik do něj bylo investováno.

4.5 Demontrace návrhových výpočtů na vybraných zařízeních

V následujících odstavcích jsou uvedeny návrhové výpočty jednotlivých zařízení – neutralizačního reaktoru (B-212) vč. kalolisu na separaci vznikající sádry, výměníku (W-341) a rektifikační kolony (K-403). Pro snazší orientaci ve schématech budou pro potřeby této kapitoly zjednodušena schémata týkající se jednotlivých zařízení pouze blokovými schémata (viz Obrázek 9).



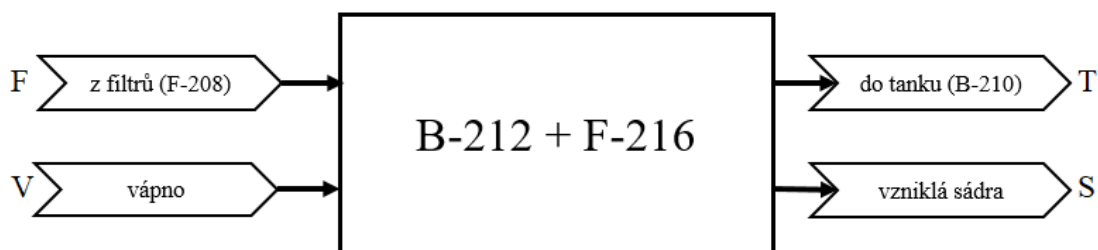
Obrázek 9 - nahrazení PFD schématu blokovým schématem – zařízení B-204

Ve schématech budou navíc (obdobně jako na uvedeném příkladu) označeny proudy písmeny a číslicemi. Toto označení ovšem platí jen pro daný úsek výpočtů (pro každou kapitolu zvlášť). Důvodem k tomuto postupu je snadná čitelnost bilančních rovnic.

Následující bilanční vztahy a návrhové výpočty platí pro návrh rafinerie, která produkuje denně 20 tun BE.

4.5.1 Neutralizační reaktor (B-212) a separace sádry (F-216)

Pro výpočet hmotnostní bilance uvažujeme označení proudů (indexy u jednotlivých veličin) podle následujícího schématu:



Obrázek 10 - blokové schéma neutralizačního reaktoru (B-212) a označení proudů

Na začátku výpočtu již známe hodnotu hm. průtoku proudy F. Pro biorafinerii daných rozměrů (produkce BE 20 t/den) je daná hodnota průtoku přicházejícího z S/L separátoru $m_F = 298,7 \text{ t/den}$. Ze znalosti rovnice neutralizace (rovnice (21)), znalosti molárních hmotností jednotlivých látek a znalosti hmotnosti kyseliny sírové, která byla do systému přidána, dokážeme určit množství vápna, které do procesu přichází.



kde H_2SO_4 je kys. sírová, CaO vápno (oxid vápenatý), CaSO_4 sádra (síran vápenatý) a H_2O voda. Molární hmotnosti jednotlivých sloučenin jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 9).

Sloučenina	Vzorec	Molární hmotnost (kg/kmol)
Kyselina sírová	H ₂ SO ₄	98,02
Vápní (oxid vápenatý)	CaO	56,08
Sádra (síran vápenatý)	CaSO ₄	136,14
Voda	H ₂ O	18,02

Tabulka 9 - molární hmotnosti reaktantů a produktů neutralizace

Z dané stechiometrie (na 1 kmol H₂SO₄ připadá 1 kmol CaO a vzniká 1 kmol CaSO₄ a 1 kmol H₂O) a znalosti molárních hmotností určíme hmotnostní poměr spotřeby vápna, hmotnostní poměr vznikající vody a vznikající sádry vzhledem ke vstupující kyselině sírové podle rovnice (22). Dosazení pro výpočet poměru spotřeby vápna ku vstupující kyselině je uvedeno v rovnici (23).

$$r_{\frac{i}{K}} = \frac{n_i * M_i}{n_K * M_K} \quad (22)$$

$$r_{\frac{V}{K}} = \frac{n_V * M_V}{n_K * M_K} = \frac{1 * 56,08}{1 * 98,02} = 0,572 \quad (23)$$

Obdobně pak získáme hodnoty poměrů pro vodu a pro sádro (hodnoty jsou uvedeny v tabulce dále Tabulka 10). K určení hmotností je třeba znát hmotnostní průtok čisté kyseliny sírové. Ten získáme součinem hmotnostního průtoku zředěné kyseliny a její koncentrace (dle rovnice (24)). Pro danou rafinerii a výpočet je průtok čisté kyseliny $m_{K0} = 6,512 \text{ t/den}$ a její koncentrace $c_K = 10 \% \text{ hm}$.

$$m_K = c_K * m_{K0} = 0,1 * 6,512 = 0,6512 \text{ t/den} \quad (24)$$

Ze znalosti množství čisté kyseliny určíme hmotnostní průtoky jednotlivých složek podle následující rovnice (rovnice (25)). Dosazení pro průtok vápna je uvedeno v rovnici (26).

$$m_i = r_{\frac{i}{K}} * m_K \quad (25)$$

$$m_V = r_{\frac{V}{K}} * m_K = 0,572 * 0,6512 = 0,373 \text{ t/den} \quad (26)$$

Hodnoty pro zbylé látky jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 10).

Sloučenina	Poměr $r_{i/K}$ (-)	Hm. průtok zařízením (t/den)
Kyselina sírová	1,000	0,651
Vápní (oxid vápenatý)	0,572	0,373
Sádra (síran vápenatý)	1,389	0,904
Voda	0,184	0,120

Tabulka 10 - hmotnostní poměry a hm. průtoky jednotlivých látek zařízením B-212

Nyní jsou známy všechny průtoky složek a ze zákona zachování hmoty (resp. bilanční rovnice s nulovou akumulací – viz rovnice (27)) dostáváme výpočet pro hmotnostní tok do homogenizačního tanku (B-208). Výpočet hmotnostního toku do tanku B-208 je uveden v rovnici (28).

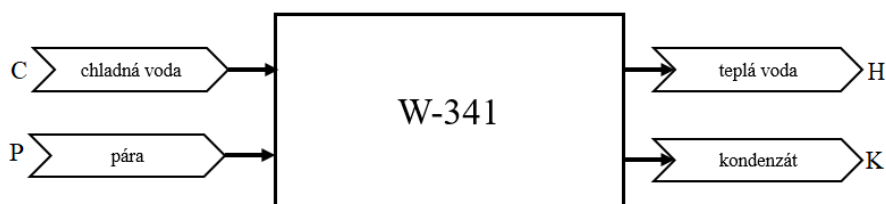
$$0 = m_V + m_F - m_T - m_S \quad (27)$$

$$m_T = m_F + m_V - m_S = 298,7 + 0,373 - 0,904 = 298,126 \text{ t/den} \quad (28)$$

Obdobně se postupovalo při určování množství vzniklého CO₂ vystupujícího z fermentorů.

4.5.2 Tepelný výměník (W-341)

Pro výpočet využíváme zjednodušeného schématu, které je uvedené na následujícím obrázku (Obrázek 11).



Obrázek 11 - blokové schéma výměníku W-341

Pára se ochladí na teplotu saturace a zkapalní. Celkové předané teplo jedním kilogramem páry je součtem tepla potřebného na ochlazení páry na teplotu varu a tepla získaného zkapalněním páry. Toto souhrnné teplo je označeno h_s – měrné přiváděné teplo parou. (Uvedeno výše v rovnici (9) v kapitole 4.4.2). Měrné teplo přiváděné parou pro parametry $p = 1,4 \text{ MPa}$, $t_v = 195 \text{ °C}$, přehřátí $dT_s = 45 \text{ °C}$, $c_{ps} = 1,94 \text{ kJ/(kg K)}$ a $dH_{l-g} = 1961,26 \text{ kJ/kg}$ je podle dosazení do rovnice (9) rovno:

$$h_s = dH_{l-g} + dT_s * c_{ps} = 1961,26 + 45 * 1,94 = 2048,40 \text{ kJ/kg} \quad (29)$$

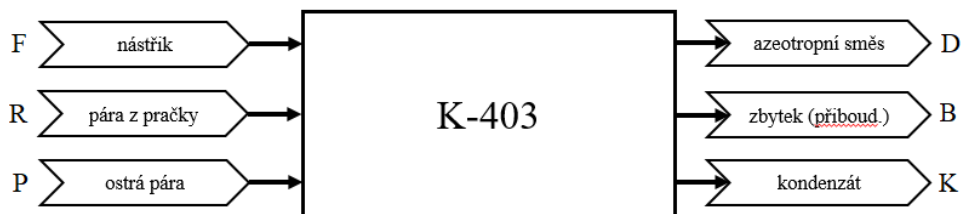
Z kalorimetrické rovnice pro známý průtok vody $m_c = 162,8 \text{ t/den}$, známou měrnou tepelnou kapacitu vody $c_{pC} = c_{pH} = 4,18 \text{ kJ/(kg K)}$ a požadované ohřátí z teploty chladné vody (v tomto případě $T_c = 5 \text{ °C}$) na teplotu ohřívací vody (v tomto případě $T_H = 50 \text{ °C}$) lze z kalorimetrické rovnice (11) v kapitole 4.4.2 určit spotřebu páry (Rovnice (30)). Průtok kondenzátu je stejný jako průtok páry.

$$m_s = \frac{1}{h_s} * (m_i * c_{pi} * dT_i) = \frac{1}{2048,40} * (162,8 * 4,18 * (50 - 5)) = 14,94 \text{ t/den} \quad (30)$$

Z obdobných rovnic vychází výpočty pro veškeré výměníky.

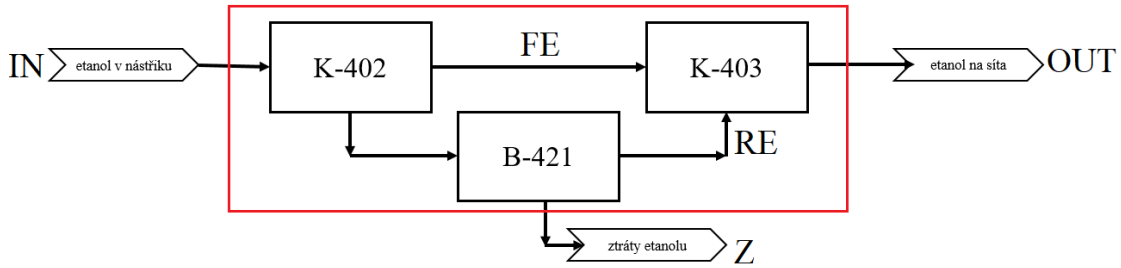
4.5.3 Rektifikační kolona (F-403)

Pro návrh rektifikační kolony (F-403) využijeme následující blokové schéma.



Obrázek 12 - blokové schéma pro návrh kolony

Při výpočtu rektifikační kolony známe koncentraci BE v proudu D ($c_{DE} = 94,9 \text{ % hm.}$) a hmotnostní průtok proudu D ($m_D = 20,86 \text{ t/den}$). Dále známe hm. koncentraci BE v proudu F ($c_{FE} = 39,3 \text{ % hm.}$). Aby bylo možné výpočet provést vč. pračky na záparu, je třeba schéma rozšířit o kolonu záparovou. Postačí však bilance čistého BE a jednoduché schéma s naznačeným tokem BE (Obrázek 13).



Obrázek 13 - proudění etanolu soustavou kolon

Ztráty ze záparové kolony (K-402) jsou definovány po částech pomocí poměrů vůči celkovému množství BE – regenerované ztráty ($r_{RE/IN} = 0,03$) a ztráty, které zůstanou ve výpalkách ($r_{Z/IN}$). Na obrázku je naznačena bilanční oblast, ze které je snadné určit průtok etanolu jednotlivými větvemi (je známé m_{out} , které vyplývá ze znalosti koncentrace a průtoku azeotropní směsi – viz rovnice (31)).

$$m_{out} = m_D * c_{DE} = 20,86 * 0,949 = 19,796 \text{ t/den} \quad (31)$$

Ze znalosti tohoto množství a úbytku etanolu v proudu Z lze určit průtok etanolu na vstupu do bilančního okruhu m_{IN} – ze zákona zachování hmoty (obdoba rovnice (27)), když je známý poměr mezi m_{IN} a m_Z (viz rovnice (32)).

$$0 = m_{IN} - m_Z - m_{OUT} \quad (32)$$

kde však $m_Z = r_{Z/IN} * m_{IN}$. Rovnice (32) potom přejde do tvaru (33) a lze upravit na tvar (34) a dosadit.

$$0 = m_{IN} - r_{Z/IN} * m_{IN} - m_{OUT} \quad (33)$$

$$m_{IN} = \frac{m_{OUT}}{(1 - r_{Z/IN})} = \frac{19,796}{0,98} = 20,20 \quad (34)$$

Nyní, když je znám průtok na nástřiku záparové kolony, lze získat jeho rozdělení do jednotlivých proudů pomocí obdobného vztahu jako pro výpočet průtoku ztrátového etanolu, tedy platí $m_Z = r_{Z/IN} * m_{IN}$, $m_{RE} = r_{RE/IN} * m_{IN} = 0,606 \text{ t/den}$. Poměr páry v pračce ku celkovému průtoku etanolu v zápaře ($m_Z + m_{RE}$) byl stanoven na $r_{P/Z+RE} = 7$, tedy pračkou protéká páry:

$$m_{RP} = (m_Z + m_{RE}) * r_{P/Z+RE} = (0,606 + 0,404) * 7 = 7,142 \text{ t/den} \quad (35)$$

Celkový průtok proudu R z prvního schématu (Obrázek 12) tedy je:

$$m_R = m_{PR} + m_{RE} = 7,142 + 0,606 = 7,748 \text{ t/den} \quad (36)$$

Ze znalosti koncentrace etanolu v nástřiku F (podle zdroje [13]) $c_{FE} = 32,3 \%$ hm. a hmotnosti etanolu v nástřiku F určíme celkový hmotnostní průtok nástřiku úpravou rovnice (37), tedy rovnicí (38) (viz dosažení dále).

$$c_{FE} = \frac{m_{FE}}{m_F} \quad (37)$$

$$m_F = \frac{m_{FE}}{c_{FE}} = \frac{19,796}{0,323} = 49,88 \text{ t/den} \quad (38)$$

Proud B bude určen až na závěr návrhového výpočtu. Pro výpočet ostré páry (proud P) je zavedena následující úvaha. Topná pára je využita k převedení etanolu do plynné formy. Proto množství tepla, které musí pára do kolony dodat, je rovno skupenskému teplu vypařování složek v parách (etanolu a vody). Výpočet hmotnostního průtoku páry je pak proveden podle rovnice (13) - jeho výpočet je uveden v rovnici (39). (K získání skutečného množství páry m_P je teoretické množství páry m_{PT} , které by stačilo k odpaření všech složek navýšeno bezpečnostním faktorem k_B , který zahrnuje účinnost, nutnost dohřátí látek, zachování teplotního spádu a ztráty do okolí.)

$$m_P = \frac{k_B}{h_s} * ([m * dH_{l-g}]_{voda} + [m * dH_{l-g}]_{etanol}) \quad (39)$$

V rovnici (39) je neznámou hmotnost vody ve výparech, kterou určíme z koncentrace etanolu ve výparech (azeotropní směs, $c_{DE} = 94,9 \%$ hm.) následujícím způsobem (vycházíme z rovnice obdobné jako (37) a uvažujeme pouze dvousložkovou směs etanol voda):

$$m_{vody} = m_D * (1 - c_{DE}) = 20,86 * (1 - 0,949) = 1,064 \text{ t/den} \quad (40)$$

Nyní jsou k dispozici veškeré potřebné hodnoty a pomocí dosazení do rovnice (39) získáme potřebné množství páry. Bezpečnostní koeficient volíme $k_B = 1,4$. Měrné přiváděné teplo parou $h_s = 2048,40 \text{ kJ/kg}$, skupenské teplo vypařování vody $dH_{l-g}(voda) = 2257 \text{ kJ/kg}$ a sk. teplo vypařování etanolu $dH_{l-g}(etanol) = 868,2 \text{ kJ/kg}$. Hmotnost etanolu v destilátu je rovna průtoku etanolu určeného v rovnici (31) $m_{etanol} = m_{out} = 19,796 \text{ t/den}$. Výsledná rovnice je uvedena dále (rovnice (41)).

$$\begin{aligned} m_P &= \frac{k_B}{h_s} * ([m * dH_{l-g}]_{voda} + [m * dH_{l-g}]_{etanol}) \\ &= \frac{1,4}{2048,40} * (1,064 * 2257 + 19,796 * 868,2) = 13,39 \text{ t/den} \end{aligned} \quad (41)$$

Množství kondenzátu je rovno množství páry $m_P = m_K = 13,39 \text{ t/den}$. Pro výpočet hm. průtoku přiboudliny (resp. dest. zbytku) využijeme hmotnostní bilanci uvedenou dále (rovnice (42)) a její úpravou a dosazením dostaneme hm. průtok m_B (viz rovnice (43)). (Hm. průtok páry do bilance není třeba uvažovat.)

$$0 = m_F + m_R - m_D - m_B \quad (42)$$

$$m_B = m_F + m_R - m_D = 49,88 + 7,748 - 20,86 = 36,22 \text{ t/den} \quad (43)$$

4.6 Ekonomické výpočty

V této kapitole jsou pro demonstraci výpočtů uvedeny výpočty ceny některých zařízení, následně provedeno ekonomické zhodnocení stavby biorafinerie. Podobně jako v kapitole 4.5, je uvažována biorafinerie produkující 10 tun BE denně. Návrh je proveden v amerických dolarech, až výsledné částky jsou převedeny na koruny.

4.6.1 Demonstrace nacenění některých zařízení

Zásobník na siláž (B-101)

Pro stanovení ceny zásobníku byly ve zdroji [30] odečteny koeficienty uvedené v tabulce níže. Ve sloupci S je pak uveden objem zařízení, který byl určen z rovnice (44). Při uvažování hmotnostního průtoku siláže ze sil $m_{sil} = 141,58$ t/den, doby zdržení $t_r = 20$ dní (jako zásoba pro chod rafinerie), hustotě siláže $\rho_{sil} = 700$ kg/m³ a rozdělení výsledného objemu do tří sil ($N_{silo} = 3$) dostáváme rovnici pro objem jednoho sila ve tvaru:

$$V_{silo} = \frac{1}{N_{silo}} * \frac{m_{sil}}{\rho_{sil}} * t_r = \frac{1}{3} * \frac{141,58 * 1000}{700} * 20 = 1340 \text{ m}^3 \quad (44)$$

Níže je uvedena tabulka s hodnotami koeficientů ze zdroje [30], objemu sila a výsledné ceny určené dosazením do rovnice (18). Toto dosazení je uvedeno pod tabulkou, označeno jako rovnice (45).

Zařízení	a_z	b_z	n	S (m ³)	Cena (\$)
Silo	5700	700	0,7	1340	114 425

Tabulka 11 - hodnoty pro určení ceny sila

$$C_z = a_z + b_z * (S_z)^n = 5700 + 700 * (1340)^{0,7} = 114 425 \$ \quad (45)$$

Výsledná cena jednoho sila (do CAPEX se započítá 3x) je 114 425 \$.

Rektifikační kolona (K-403)

Pro návrh rektifikační kolony byly ve zdroji [30] odečteny hodnoty koeficientů, obdobně jako u zásobníku na siláž. Charakteristický rozměr S je však v tomto případě hmotnost kolony. Protože hmotnost kolony nebyla navržena, byla pro její určení zvolena následující metodika.

Ze zdroje [26] a [32] byl pro obě kolony určen poměr mezi hmotností kolony a jejím průtokem. Tento poměr byl pro rektifikační kolonu odhadnut na $k_{KR} = 0,8$ dnů. (Pozn.: jednotkou tohoto poměru je jeden den, protože vztahuje hmotnost kolony na hmotnost průtoku v t/den.) Kolona zpracovávající nástřík 10 t/den podle tohoto odhadu váží přibližně 8 t. Tato konkrétní kolona zpracovává (dle výpočtového excelu) nástřík o průtoku m_F 49,89 t/den. Její hmotnost je tedy odhadnuta následující rovnicí:

$$S_K = k_{KR} * m_F = 0,8 * 49,89 = 39,911 \text{ t} = 39911 \text{ kg} \quad (46)$$

(U kolony záparové byl poměr určen na $k_{KZ} = 0,5$. Kolona zpracovávající nástřík o průtoku 10 t/den váží tedy podle tohoto odhadu 50 t.)

V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty koeficientů z [30], hodnota průtoku, koeficientu a odhadu hmotnosti a cena, vypočítaná obdobným způsobem jako v rovnici (45) (Tabulka 12).

Zařízení	a_z	b_z	n	m_F (kg/den)	k_{KK}	S (kg)	Cena (\$)
Rektifikační kol.	-10000	650	0,7	49,89	0,8	39911	1 070 636

Tabulka 12 - tabulka pro určení ceny rekt. kolony

Kondenzátor za rektifikační kolonou (B-405)

U kondenzátorů za kolonami a podobných zařízení byla cena určena pomocí poměru cen obdobných zařízení zpracovávajících stejné průtoky. Ve zdroji [31] byla nalezena zařízení podobná těm užitým v navrhované biorafinerii. Odhadovaný poměr ceny kondenzátoru a kolony je $k_{KK} = 0,1$. Cena kondenzátoru byla odhadnuta na 10 % ceny rektifikační kolony. Prostým součinem ceny kolony a součinitele získáváme cenu kondenzátoru následující rovnicí (47).

$$C_{kond.} = k_{KK} * C_{kolona} = 0,1 * 24\,625\,000 = 2\,462\,500 \$ \quad (47)$$

4.6.2 Ekonomické hodnocení dané rafinerie

V následující tabulce jsou uvedeny ceny velkých zařízení. Pro přepočítání mezi cenami byl uvažován kurz 23 Kč/\$.

Označení	Typ zařízení	Počet	Cena v \$	Cena v Kč
B-101	siló pro uskladnění klasů*	3	343 277	7 896 000
F-103	promývací dopravník (šikmý)***	1	22 945	528 000
Z-109	nožový drtič	1	114 155	2 626 000
B-110	zásobník nasekaných klasů	1	32 856	756 000
B-202	1. pre-treatment reaktor	1	32 066	738 000
B-204	2. pre-treatment reaktor	1	43 358	998 000
H-205	šnekový dopravník s těsnícím prvkem	1	4 336	100 000
B-206	flash-expanzní nádoba	1	47 694	1 097 000
F-208	tlakový filtr	1	193 924	4 461 000
B-210	homogenizační a akumulací tank	1	21 498	495 000
B-212	neutralizační reaktor	1	8 571	198 000
F-216	kalolis	1	137 180	3 156 000
V-219	kompresor na NT páru	1	14 529	335 000
B-301 - 304	fermentor*	4	374 817	8 621 000
B-306	akumulací a homogenizační tank	1	67 332	1 549 000
W-341	kondenzační výměník	1	189 638	4 362 000
K-402	záparová kolona (klobouková)	1	857 825	19 730 000
K-403	destilační kolona (kloboučková)	1	1 070 636	24 625 000
F-404	molekulová síta	1	85 783	1 973 000
B-405	kondenzátor za rektifikační kolonou	1	53 532	1 232 000
W-406	výměník pro ochlazení	1	11 121	256 000
W-410	utilizační výměník brýdy z flash	1	90 837	2 090 000
W-411	utilizační výměník (zápara)	1	135 747	3 123 000
K-412	kondenzátor na páry ze záparové kol.	1	85 783	1 973 000
V-413	kompresor před molekulovými síty	1	16 727	385 000
B-421	parní pračka na záparu	1	47 694	1 097 000
V-422	ventilátor na páru s ethanolem z pračky	1	33 455	770 000
F-431	odstředivka pro separaci sušiny ze zápary	1	274 184	6 307 000
T-432	odparka pro koncentraci sirupu	1	57 069	1 313 000
B-433	akumulací nádrž na odstředěnou tekutinu	1	12 466	287 000

Tabulka 13 - tabulka cen velkých aparátů (*výsledná cena již daného počtu zařízení)

Sečtením cen výše uvedených zařízení získáváme tzv. cenu velkých zařízení C_1 .

$$C_1 = \sum C_i = 103\,077\,000 \text{ Kč} \quad (48)$$

Cena dalších zařízení C_2 (čerpadel, výměníků apod.) byla stanovena jako 30 % ceny velkých zařízení, tedy podle rovnice (49).

$$C_2 = 0,3 * C_1 = 30\,923\,100 \text{ Kč} \quad (49)$$

Cena inženýrských instalací C_3 byla stanovena jako 30 % ceny všech zařízení ($C_1 + C_2$), tedy podle následující rovnice:

$$C_3 = 0,3 * (C_1 + C_2) = 0,3 * (103\,077\,000 + 30\,923\,100) = 40\,200\,030 \text{ Kč} \quad (50)$$

Cena projektování C_4 byla stanovena jako 15 % ceny všech zařízení ($C_1 + C_2$), tedy:

$$C_4 = 0,15 * (C_1 + C_2) = 0,15 * (103\,077\,000 + 30\,923\,100) = 20\,100\,015 \text{ Kč} \quad (51)$$

Rezerva C_5 byla stanovena na 5 % ceny všech zařízení:

$$C_5 = 0,15 * (C_1 + C_2) = 0,15 * (103\,077\,000 + 30\,923\,100) = 6\,700\,005 \text{ Kč} \quad (52)$$

Hrubé kapitálové investice tedy byly stanoveny součtem všech dílčích cen C_i na:

$$CAPEX_0 = \sum_i C_i = 201\,000\,150 \text{ Kč} \quad (53)$$

Tato cena byla navýšena o tzv. design faktor, který v tomto případě byl navržen jako $F_D = 8\%$ z $CAPEX_0$. Výsledné CAPEX tedy je:

$$CAPEX = (1 + F_D) * CAPEX_0 = (1,08) * 201\,000\,150 = 217\,080\,162 \text{ Kč} \quad (54)$$

Dále byly stanoveny na základě rešerše dostupných zdrojů, konkrétně [12], [26], [31], [34] a [32].

V následující tabulce (Tabulka 14) jsou uvedeny orientační ceny jednotlivých komodit (surovin, produktů a energií), které byly uvažovány pro návrh etanolové biorafinerie a posouzení rentability. Dále jsou v tabulce uvedeny i průtoky (získané bilancemi z výpočtového excelu) a výsledné ceny za dané suroviny. Stanovení těchto výsledných cen je prostým součinem průtoku (spotřeby, produkce) a ceny. Výsledné ceny (náklady a výnosy) jsou vztaženy na den produkce.

Komodita	Jednotka	Jedn. cena (j.)	Jednotka	Průtok	Celkem (Kč/den)
Pára	Kč/t	900,00	t/den	447,49	402 742
Elektrína	Kč/kWh	0,84	kWh/den	23062,94	19 373
Chladicí výkon	Kč/kWh	1,20	kWh/den	47911,20	57 493
Kukuřičná siláž	Kč/t	700	t/den	141,57	99 100
Voda	Kč/t	70	t/den	584,38	40 907
Kys. sírová (96%)	Kč/t	43000	t/den	1,05	45 078
Váplno	Kč/t	4000	t/den	0,37	1 490
Kvasinky	Kč/kg	4000	kg/den	2,40	9 600
Enzymy	Kč/kg	12000	kg/den	2,40	28 800
Močovina	Kč/t	6500	t/den	0,37	2 405
Etanol (99%)*	Kč/t	31 000	t/den	20,00	620 000
Sádra	Kč/t	10000	t/den	0,90	9 045
Sušina	Kč/t	4000	t/den	29,10	87 294
Ligninový sirup	Kč/t	10000	t/den	32,25	323 528
Přiboudlina	Kč/t	0	t/den	36,22	0

Tabulka 14 - ceny energií, surovin a produktů (*uvedená cena bioetanolu dále komentována)

Ekonomické vyhodnocení dále využívá zdroje [33], pomocí kterého byly naceněny a odhadnuty další hodnoty potřebné k zhodnocení rentability biorafinerie. Konkrétní hodnoty jsou k nalezení ve výpočtovém souboru.

Jako ukazatel ekonomické rentability projektu byla použita doba návratnosti, která stanoví, kdy se kumulativní cashflow (tedy součet hotovostních toků celého projektu) vyrovná nule. Uvažujeme dobu odpisování 10 let a odpisování 5,5 % první rok a 10,5 % po roky další. Metodologie stanovení kumulativního CF a dalších součástí výpočtu je popsána ve zdroji [33].

V následující tabulce (Tabulka 15) jsou uvedeny hodnoty doby návratnosti v závislosti na ceně bioetanolu. V druhé tabulce (Tabulka 16) pak stejné hodnoty pro variantu, kdy je z procesu vyjmuta jednotka pro zahuštění sirupu. To přináší menší kapitálové investice a provozní náklady, ale menší výnosy. Cena nezahuštěného sirupu je nízká, a tak nebyl do ekonomických výpočtů zahrnut.

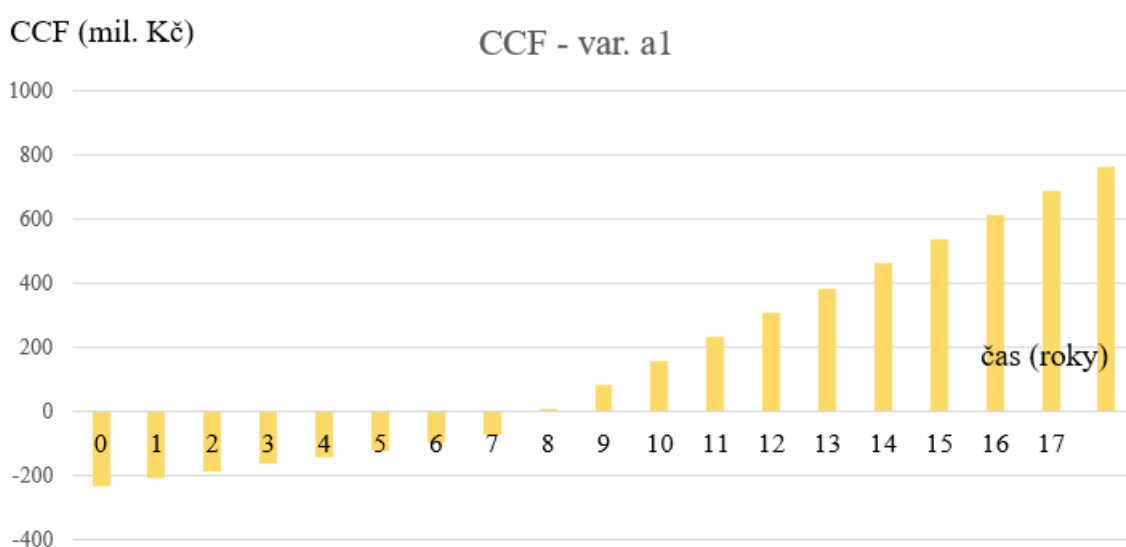
Označení varianty	Cena etanolu	Doba návratnosti (roky)
1a	31 000 Kč/t	7,95
2a	27 000 Kč/t	12,74
3a	25 000 Kč/t	18,22
4a	9 000 Kč/t	-

Tabulka 15 - závislost doby návratnosti na ceně BE z výpočtového excelu – varianta s odparkou

Označení varianty	Cena etanolu	Doba návratnosti (roky)
1b	31 000 Kč/t	9,17
2b	27 000 Kč/t	16,35
3b	25 000 Kč/t	26,86
4b	9 000 Kč/t	-

Tabulka 16 - závislost doby návratnosti na ceně BE z výpočtového excelu – varianta bez odparky

V následujících grafech je znázorněno kumulativní CF v závislosti na čase pro variantu 1a.



Obrázek 14 - Kumulativní cashflow varianty 1a

Jednotlivé varianty představují následující situace. Varianty 1a a 1b představují variantu, kdy je etanol vykupován palivářskými společnostmi za vyšší cenu, než BE 1. generace. Cena je vyšší kvůli již zmíněné normě EU 2015-625 [15], která předepisuje minimální množství etanolu v palivech. Cena byla určena pomocí zdroje [26].

Varianty 2a a 2b představují situaci, kdy je BE vykupován za stejnou cenu nehlédě na generaci (výkupní cena BE je stejná jako pro bioetanol první generace).

Varianty 4a a 4b představují situaci, ve které je BE vykupován za cenu etanolu vyrobeného klasickou (nebiologickou) cestou z neobnovitelných zdrojů. Náklady na suroviny a energie převýší výnosy z prodeje produktů. V tomto případě je technologie nerentabilní – doba návratnosti jde k nekonečnu.

V současnosti se na technologie zpracovávající obnovitelné zdroje dá získat dotace z fondů EU. Ta dokáže snížit dobu návratnosti projektu téměř na polovinu a biorafinerie druhé generace tak dokáží konkurovat výrobě etanolu první generace. Další komentář k ekonomice biorafinerie je v kapitole 5.

4.7 Komentář k výpočtovému programu

Hlavním výstupem této práce je výpočtový program na hmotnostní a energetické bilance a na ekonomické posouzení projektu ((P6) - Výpočtový program (Bioetanol.xlsm). V tomto programu je vedeno následující používání symbolů a barev.

Buňky, které lze volně měnit (množství požadovaného bioetanolu, množství nečistot v siláži apod.), jsou podbarveny světle zelenou barvou.

Buňky, které jsou měnitelné, avšak vychází buď z fyzikálních podmínek definovaných procesem, z koncentrací zjištěných experimentem nebo informací ze zdroje apod., jsou podbarveny světle žlutou barvou.

Buňky, které jsou automaticky přepočítávané, jsou v závislosti na významu podbarveny šedivě (obecné výpočty, hmotnostní toky apod.), tmavě červeně (spotřebovaná pára), tmavě žlutě (spotřebovávaná elektrická energie) nebo tmavě modře (spotřebovávaná chladicí energie.)

Shrnutí barevného rozdělení buněk je zobrazeno v následujících obrázcích (Obrázek 15, Obrázek 16).

Definovatelná hodnota (vstupní hodnota)
Fyzikálně či jinak daná hodnota (bez výpočtu)
Vypočítaná, neměnná hodnota

Obrázek 15 - rozdělení buněk ve výpočtovém programu - výpočty

Obecně neměnná buňka (výpočet), popř. hmotnostní průtok [t/den]
Spotřeba páry [t/den]
Spotřeba elektrické energie [kWh/den]
Spotřeba chladicí energie [kWh/den]

Obrázek 16 - rozdělení buněk ve výpočtovém programu - model

4.7.1 Model

List „Model“ ve výpočtovém programu (příloha (P6)) slouží pro sledování toků jednotlivými zařízeními. Je zároveň vstupním rozhraním pro definování parametrů. V záhlaví listu se nachází ovládací lišta s několika panely.

První panel (Obrázek 17) je legenda k celému listu. Vysvětluje význam barevného označení jednotlivých buněk na listu „Model“. Připomíná uživateli i barvu buněk, které lze v ostatních polích ovládací lišty měnit.

A	B	C
INSTRUKCE A LEGENDA:		
zadavatelné/měnitel.:		
hmotnostní tok	1	t/den
spotřeba páry	1	t/den
spotřeba elektřiny	1	kWh/den
chladicí výkon	1	kWh/den

Obrázek 17 - první panel - legenda

Druhý panel (Obrázek 18) je oblast s volitelnými parametry, které může uživatel měnit a sledovat jejich dopad na hmotnostní a energetické toky rafinerií. Obsahuje panely pro definování požadovaného množství etanolu, množství nečistot ve vstupní surovině, zadání teplot a panelu pro zapínání a vypínání odstředivky (F-431) a odparky (T-432) v sektoru.

G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO
požadované mn. BE					25		t/den		výstupní teplota BE	25	°C		odstředivka pro zap	zapnuto		odparka pro záparu	zapnuto		tepl. stěn. ferm. 301	60	°C		doba zdržení B-301*	1	den									
									teplota teplé vody	50	°C								tepl. stěn. ferm. 302	45	°C		doba zdržení B-302*	1,5	den									
									tepl. chladné vody	5	°C								tepl. stěn. ferm. 303	45	°C		doba zdržení B-303*	1	den									
																			tepl. stěn. ferm. 304	40	°C		doba zdržení B-304*	1,5	den									
hrubých nečistot v sil.					5		% hm																											
magnet. nečistot					3		% hm		poměr vody : klas.	1	-w/w																							
(ve vstupující siláži)				(poměr promývání v F-103)								pož. teplota je v listu "DATA A VÝPOČTY"																						
* hodnoty se nedoporučuje měnit (podbarveny žlutě)																																		

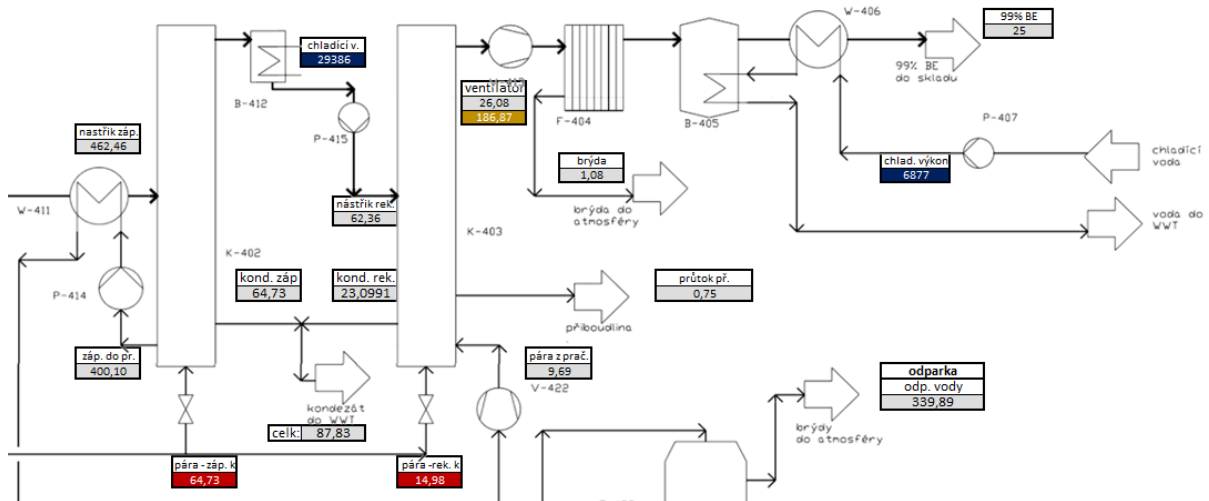
Obrázek 18 - druhý panel - definování vstupních hodnot

Ve třetím panelu (Obrázek 19) je pak souhrn spotřeby energií v celém procesu – spotřeba páry v t/den, spotřeba elektrické energie v kWh/den a spotřeba chladicího výkonu v kWh/den.

AQ	AR	AS	AT	AU	AV	AW	AX
spotřeba páry				582			t/den
spotřeba elektřiny				25219			kWh/den
chladicí výkon				59889			kWh/den
výtěžek etanolu				0,141			w(et)/w(vstup)

Obrázek 19 - třetí panel - celková spotřeba energií

Na listu je (před tabulkou) vloženo schéma celého procesu. K němu jsou na pozadí navázány buňky tak, aby ukazovaly jednotlivé toky danými zařízeními (nebo větvemi). Barevně odlišené jednotlivých druhů toku (hmota, energie) bylo uvedeno výše. Pro demonstraci vzhledu návrhového excelu slouží následující obrázek (Obrázek 20).



Obrázek 20 - výřez z listu "Model" návrhového souboru

V případě potřeby (např. kvůli zjištění zdrojové buňky některého z toků) je doporučeno posouvat s vloženým schématem pouze pomocí implementovaných maker (při manuálním posunutí by mohlo docházet k rozvázání vazeb mezi buňkami a zařízeními). První makro, které se spouští klávesovou zkratkou CTRL+SHIFT+Q, obrázek posune mimo pole a uživatel se tak dostane k buňkám s toky. Pro navrácení schématu zpět slouží druhé makro, které se spouští klávesovou zkratkou CTRL+SHIFT+W.

(V případě, že se obrázek po prvním spuštění makra pro navrácení neobjeví, je třeba makro spustit znovu stejnou klávesovou zkratkou. Je možné, že bylo první makro spuštěno vícekrát a obrázek byl proto odsunut dále.)

4.7.2 Data a výpočty

List „Data a výpočty“ obsahuje většinu hlavních výpočtů, hmotnostních a energetických bilancí. První 4 řádky (1-4) jsou záhlavím, které je vhodné zafixovat (pomocí funkce uchopit příčky). Záhlaví pak učiní list přehlednějším. Na listu (a na všech dalších listech) platí stejné pravidlo pro barvy buněk – zeleně podbarvené buňky jsou definovatelné (slouží jako místa pro zadávání vstupních podmínek), žlutě podbarvené buňky lze také měnit, ovšem jejich hodnoty není vhodné měnit (jsou dané fyzikálními podmínkami, vychází ze zdrojů či z podstaty některých procesů), a buňky podbarvené šedou barvou se nesmí přepisovat, aby zůstala zachována funkčnost modelu (jedná se o buňky s implementovanými výpočty).

Pro lepší pochopení vazeb mezi barvami a sledu výpočtů následuje výřez z listu „Data a výpočty“ (Obrázek 21).

	A	B	C	D	E	F	G	H
1		definovatelné, možné měnit.						
2		fyzikálně dané, nedoporučuje se měnit.						
3		vypočítané a odkazované, neměnit!						
4			hodnota	jednotka	zdroj	komentář		
252								
253		hm. průtok brýdy z flashe	114,471	t/den	[0]			
254								
255		poměr páry ku vstupu z PT1. do 2. PT reaktoru	0,266	w/w	[0]	(viz. list "DALŠÍ INFORMACE")		
256		páry do 2. PT reaktoru (K-204)	51,892	t/den				
257		doba zdržení v 2. PT	20	min				
258		koef. navýšení objemu (prodlevy, čerpání)	2	-				
259		koef. navýšení objemu (šnekový dopravník, hřídel)	2,5	-				
260		čistý objem reaktoru	3,3366756	m ³				

Obrázek 21 - výřez z listu "Data a výpočty"

První 4 řádky výřezu představují ukotvené záhlaví. Buňka C257, tedy buňka obsahující dobu zdržení v 2. PT reaktoru, je podbarvena žlutě, protože se jedná o hodnotu, která byla určena pomocí zdroje (konkrétně zdroje [13]). Vychází z podstaty procesu.

Koeficienty navýšení představují bezpečnostní součinitele pro zajištění plynulého chodu, které je možné volit dle uvážení nutné rezervy. Koeficienty jsou rozděleny do dvou pro lepší orientaci a informovanost uživatele o tom, co vše by měl zohlednit.

Ostatní hodnoty jsou podbarveny šedě – jsou počítané pomocí ostatních buněk a jejich přepsání by narušilo interaktivitu modelu.

4.7.3 Zařízení

Na listu „Zařízení“ jsou uvedena veškerá zařízení, která se v procesu používají. Postup nacenění zařízení je popsán v kapitole 4.4.3. Na tomto listu není mnoho volitelných polí, pouze procentuální vztahy mezi cenou inženýrských instalací, cenou projektování a rezervou vzhledem k ceně zařízení, tzv. design faktor (viz kapitola 4.4.4) a kurz dolaru ku české koruně.

První dva řádky listu slouží jako záhlaví a je doporučeno pod těmito řádky ukotvit příčku.

4.7.4 Proudění a ekonomika

List „Proudění a ekonomika“ slouží k ekonomickému vyhodnocení projektu. V jeho první části se nachází tabulky s celkovými toky a cenami jednotlivých surovin, produktů a energií. Pro ceny jsou uvedeny dva sloupce (viz Obrázek 22). První sloupec („dop. cena“) obsahuje doporučené ceny jednotlivých komodit, které vychází z rešerše uvedených zdrojů. Druhý sloupec („cena“) pak slouží k definování ceny podle uvážení uživatele. (Na tyto hodnoty jsou navázány další výpočty.)

	A	B	C	D	E	F
1						
2						
3	energie - náklady	jedn. mn.	množství	jed. c.	dop. cena.	cena
4	pára	t/den	104,67	Kč/t	900	900
5	elektřina	kWh/den	15746,54	Kč/kWh	0,84	0,84
6	chladicí výkon	kWh/den	35933	Kč/kWh	1,20	1,20
7						
8						
9	suroviny - náklady	jedn. mn.	množství	jed. c.	dop. cena.	cena
10	kukuřičná siláž	t/den	106,179	Kč/t	700	700
11	voda	t/den	469,189	Kč/t	59	59
12	kys. sírová (96%)	t/den	0,509	Kč/t	43000	43000
13	vápno	t/den	0,279	Kč/t	4000	4000

Obrázek 22 - výřez z listu "Proudy a ekonomika" - jednotkové ceny komodit

Z toků a cen jsou určeny náklady či výnosy plynoucí z dané suroviny. V pravé části tabulky (viz Obrázek 23) jsou uvedeny hrubé náklady či výnosy, dále pak skutečné (sloupec „cena celk.“). Mezi sloupci pro hrubou cenu a pro skutečnou cenu se nachází sloupec pro koeficient. Ten slouží pro citlivostní analýzu. Změnou hodnot koeficientu u dané složky lze zvýšit či snížit cenu dané komodity, aniž by bylo třeba měnit jednotkovou cenu.

M	N	O	P	Q	R
	cena hrub.	koef.	cena celk.		
ce	94202	1	94202		
	13227	1,2	15873		
	43120	1	43120		
	celk.		153195	Kč/den	

Obrázek 23 - výřez z listu "Proudy a ekonomika" - koeficient změny

Pod úvodními tabulkami stanovujícími ceny jednotlivých komodit se nachází série řádků, které slouží k definici a výpočtu hodnot potřebných pro ekonomické posouzení projektu.

K stanovení výše splátky je třeba iterace pomocí řešitele. Pro řešitele je připravena tabulka na červeném poli. Řešitel se spustí v pravém horním rohu na záložce „Data“. Účelová funkce pro řešitel je H67, požadovaná hodnota 0 a proměnná modelu buňka J67. Po spuštění solveru (řešitele) se nová hodnota splátky automaticky přepíše a model se přepočítá. (Nastavení řešitele je zobrazeno na následujícím obrázku - Obrázek 24.)

Parametry Řešitele ×

Účelová funkce: ↑

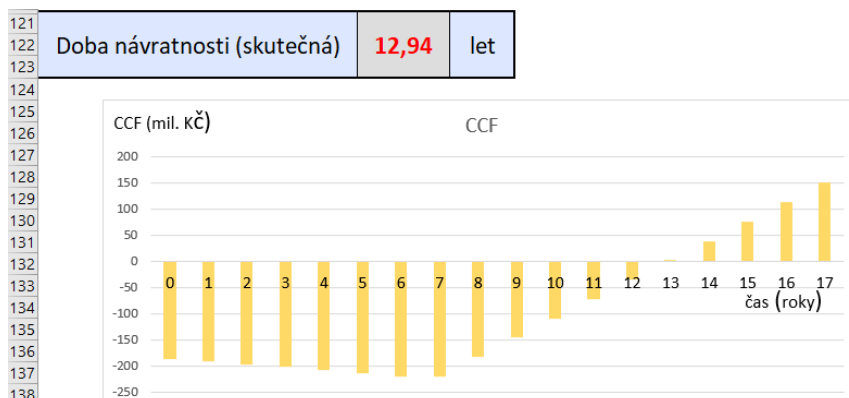
Hledat: Max Min Hodnota:

Proměnné modelu: ↑

Omezující podmínky: ↑

Obrázek 24 - výřez z listu "Proudy a ekonomika" - nastavení řešitele

Na konci listu je pak oddíl pro vyhodnocení – hodnota doby návratnosti a graf kumulativního CF (viz Obrázek 25), které slouží k ekonomickému zhodnocení projektu (hodnotu doby návratnosti lze najít i pod tabulkami s cenami – buňka P28).



Obrázek 25 - výřez z listu "Proudy a ekonomika" - výstupy

4.7.5 Vlastnosti látek

Na listu „Vlastnosti látek“ jsou uvedeny v tabulce vybrané fyzikální a chemické vlastnosti některých látek, na které se pak odkazují výpočty na ostatních listech.

1		ρ	c_p	M	$dH(l-g)$
2		hustota /20°C	tep. kap. /~20°C	molární hm.	m. skup. výp. tep.
3		kg/m ³	kJ/kg*K	kg/kmol	kJ/kg při tlaku (kPa)
4		998	4,18	18,02	2257
5	voda	[6]	1,94	[5]	1961,2625
6		789,3	2,440	[5]	868,244
7	ethanol	2,5659417	*		
8	HMF			126,11	661,327413
9	furan			68,074	407,057026
10	butanol			74,1216	701,549886
11	kyselina octová			60,052	859,255312

Obrázek 26 - výřez listu "Vlastnosti látek"

4.7.6 Další informace

Na listu další informace jsou prováděny doplňkové výpočty, jako např. přepočet koncentrací jednotlivých látek v proudech z hmotnostních průtoků získaných ze zdroje [13]. Je zde prováděn i výpočet hustoty páry pro určení výkonu ventilátoru. Pro uživatele není tento list podstatný pro využívání návrhového excelu.

79	složení vstupů ([0],[3])						
80		m_{mod} (kg/h)	c (% w/w)	dle [3]	průměr	% slož. suš.	
81	voda	45000	0,3738	0,38	0,3769	-	
82	celuloza	31000	0,2575	0,25	0,2537	40,7	
83	xylan (hemiceuloza)	17000	0,1412	0,15	0,1456	23,4	
84	lignin	15000	0,1246	0,14	0,1323	21,2	
85	arabinan a další	5000	0,0415	0,05	0,0458	7,3	
86	další rozpustné látky	7400	0,0615	0,03	0,0457	7,3	
87	suma	120400		1	1	100	
88							
89	poměr brýd k vystup. směsi (flash K-206) DLE [0]						
90	brýdy z flashe	53,152					
91	směs z flashe	225,713					
92	poměr brýd ku S+L z flashe	0,235484886					

Obrázek 27 - výřez listu "Další informace"

4.7.7 Pomocné tabulky

Na listu „Pomocné tabulky“ není pro uživatele nic důležitého. List je v excelu skryt, jedině, co obsahuje, jsou tabulky obsahující hodnoty pro možnosti zapnutí a vypnutí odparky a odstředivky a předpis pro definici proměnných, které v případě vypnutí daného zařízení nulují toky a další hodnoty se zařízením spojené.

	A	B	C	D	E	F
1	zapnuto					
2	vypnuto					
3						
4	odparka	1				
5	odstředivka	1				
6						
7	optimální teplota f1				65 °C	
8	optimální teplota f2				50 °C	
9	optimální teplota f3				41 °C	
10	optimální teplota f4				41 °C	

Obrázek 28 - výřez listu "Pomocné tabulky"

5 Diskuze

Za současných podmínek, kdy platí normy a vyhlášky příkazující výrobcům pohonných hmot přidávat do paliv určité procento bioetanolu (mj. EU 2015/652, viz zdroj [15]), je biorafinerie rentabilní. Cena bioetanolu druhé generace je poměrně vysoko (převyšuje cenu BE první generace), protože jej uvedené normy zvýhodňují nad BE vyráběným z primárních surovin (kukuřičné zrno, řepa cukrovka apod.). Toto zvýhodnění pramení z ekologické podstaty uvedených norem.

Spolu s vyšší výkupní cenou BE druhé generace jsou další úspory možné díky dotacím z fondů EU a dalších organizací podporujících obnovitelné energetické zdroje. Tyto dotace mohou snížit dobu návratnosti (která se při vyšší ceně BE pohybuje okolo 7-12 let) přibližně na polovinu a tím postavit výrobu bioetanolu druhé generace do obdobné kategorie rentability jako výroby první generace.

V případě, že by tyto normy nezávážněvaly BE druhé generace a bioetanol by se prodával za jednotnou cenu, doba návratnosti těchto technologií stoupá na úroveň 12-18 let, což už nepředstavuje rentabilní projekty. Doba životnosti takových projektů nepřesáhne 20 let, a pokud by se investice vrátily až po 15 letech (nebo později), nemá smysl tento projekt realizovat.

Pokud by bioetanol nebyl nijak zvýhodněn, jeho cena by nesahala o moc výše nad cenu etanolu vyrobeného jinou než biologickou cestou. V tomto případě je projekt silně prodělečný – cashflow projektu je stále záporné a kumulativní cashflow tak stále klesá. Tyto podmínky však pravděpodobně nenastanou.

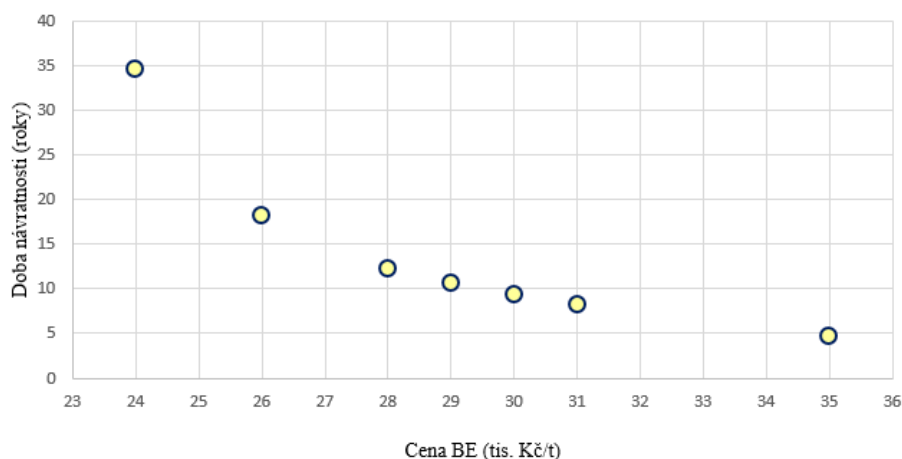
Návrhový model, který zahrnoval i výrobu a prodej ligninového sirupu, nebyl příliš stabilní vzhledem k výkupní ceně ligninového sirupu. Tu není jednoduché stanovit, i malé odchylky této ceny zásadně ovlivňují dobu návratnosti celého projektu. V následujícím odstavci je popsána citlivost doby návratnosti projektu na vybraných parametrech.

5.1 Citlivost na jednotlivé parametry

5.1.1 Výkupní cena bioetanolu

Jedním ze základních předpokladů je relativně vysoká výkupní cena BE. V případě změny ceny bioetanolu se doba návratnosti poměrně rychle mění. Závislost doby návratnosti na ceně bioetanolu je uvedena v následujícím grafu (viz Obrázek 29). (Ceny ostatních komodit jsou neměnné.)

Doba návratnosti ~ cena BE



Obrázek 29 - závislost doby návratnosti na ceně BE

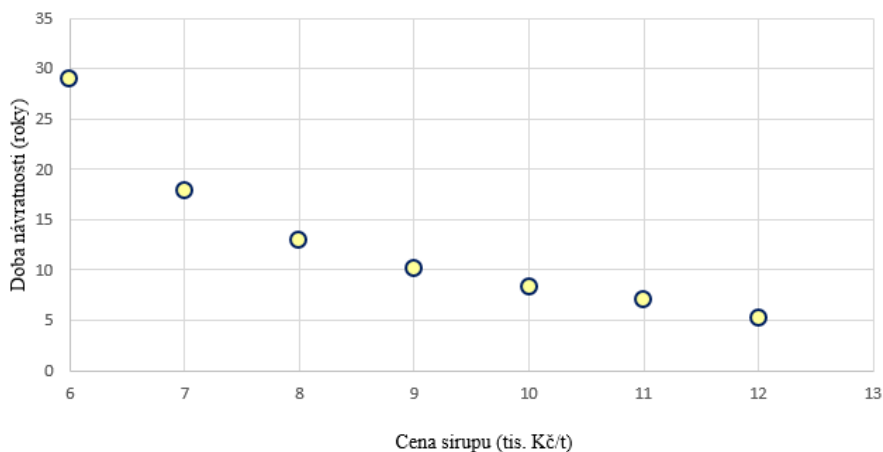
Tato závislost ukazuje, že od určité ceny (přibližně 26 000 Kč/t) začíná doba návratnosti prudce růst. Cena 26 000 Kč/t je přitom přibližně výkupní cena BE první generace (která je také ovlivněna platností směrnic a norem nařizujících přidávání BE do paliv). Kdyby se bioetanol prodával za cenu běžného etanolu, rafinerie je ztrátová a doba návratnosti je nekonečná. Mezní hranice výkupní ceny etanolu, uvažujeme-li dobu návratnosti 9 let, je přibližně 30 tis. Kč/t.

Obdobnou závislost vykazuje i biorafinerie, ve které není uvažován výstup ligninu (ověření proběhlo z důvodu nestability modelu vůči ceně ligninu).

5.1.2 Výkupní cena ligninového sirupu

Tento parametr ovlivňuje dobu návratnosti projektu vysokou měrou. Produkce ligninového sirupu (hm. tok) je přibližně o 50 % vyšší než produkce etanolu, proto jeho cena má také výrazný vliv. Následující graf (viz Obrázek 30) znázorňuje závislost doby návratnosti na ceně ligninového sirupu (při zafixování ceny BE na 31 000 Kč/t).

Doba návratnosti ~ cena sirupu



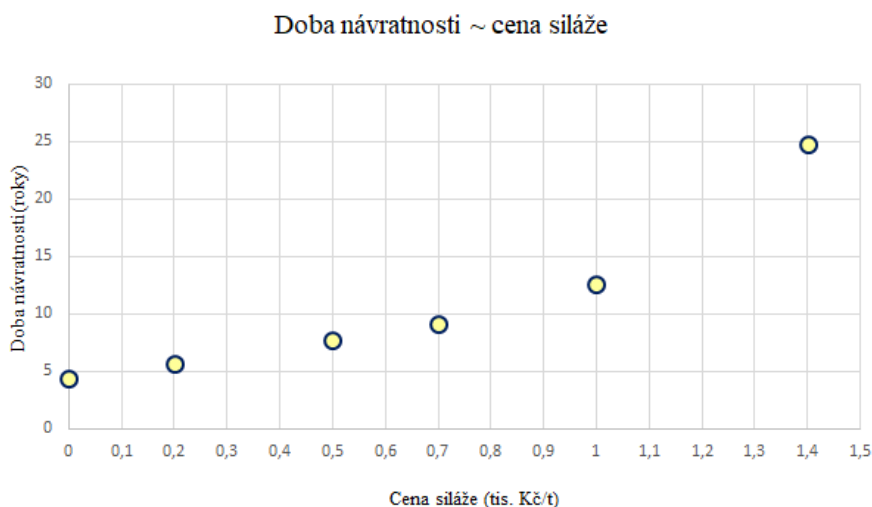
Obrázek 30 - závislost doby návratnosti na ceně ligninového sirupu

Největší míra nejistoty spočívá v samotném určení ceny ligninového sirupu. Lignin má široké využití v chemickém průmyslu a jeho cena je závislá na více parametrech (čistota, obsah vody, původ). Pro konkrétní posouzení návratnosti investice do jednotky zpracovávající lignin (nejen zahuštění sirupu) by bylo třeba provést důkladnou rešerši zaměřenou přímo na lignin.

Při ceně ligninu přibližně 9 130 Kč/t sirupu zůstává doba návratnosti přibližně stejná (pro zařazenou jednotku na zahuštění ligninu ROI = 9,16 let, pro vypnutou jednotku pak ROI = 9,17 let). To znamená, že pokud je cena ligninu vyšší než 9 130 Kč/t, přináší zisky a investice do odparky se vyplatí. Pokud však jeho výkupní cena bude nižší, zařazení odparky a její provoz zvýší náklady více, než kolik výnosů přinese prodej zahuštěného sirupu.

5.1.3 Nákupní cena surovin – siláž

Nákupní cena kukuřičné siláže příliš neovlivňuje dobu návratnosti projektu. I při navýšení o 50 % na 1 050 Kč/t je doba návratnosti stále menší než 15 let. Navýšení ceny siláže o takový zlomek však není pravděpodobné (jedná se o zpracování odpadu), proto je konstatováno, že cena kukuřičné siláže není faktorem, který příliš ovlivní dobu návratnosti, a tedy rentabilita není příliš závislá na této ceně. Při uvažování nulové ceny siláže je doba návratnosti stále přibližně 4,8 roku.

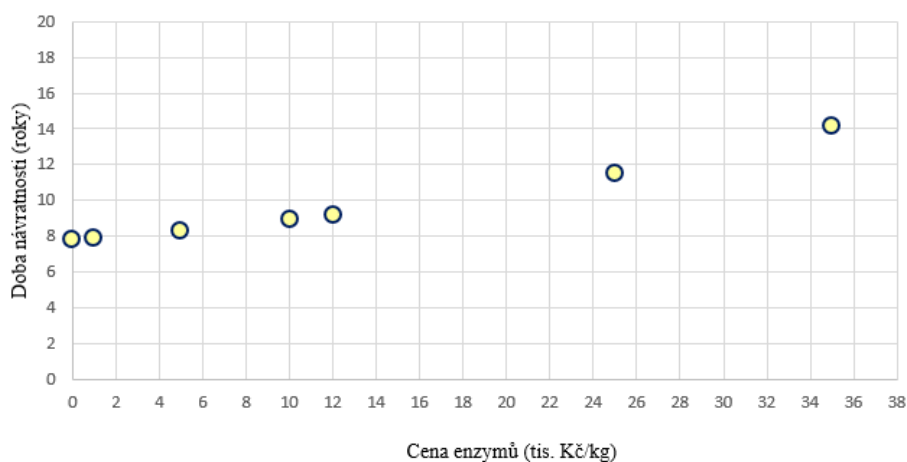


Obrázek 31 - závislost doby návratnosti na ceně siláže

5.1.4 Nákupní cena surovin – enzymy

Poměrně vysokou cenu mají i enzymy, které se v procesu využívají. Jejich cena má na dobu návratnosti však malý vliv, protože spotřeba enzymů je poměrně malá. Navíc s poměrně malými investičními náklady lze část enzymů separovat a použít znovu v procesu. Graf závislosti ceny enzymů je uveden dále (viz Obrázek 32).

Doba návratnosti ~ cena enzymů

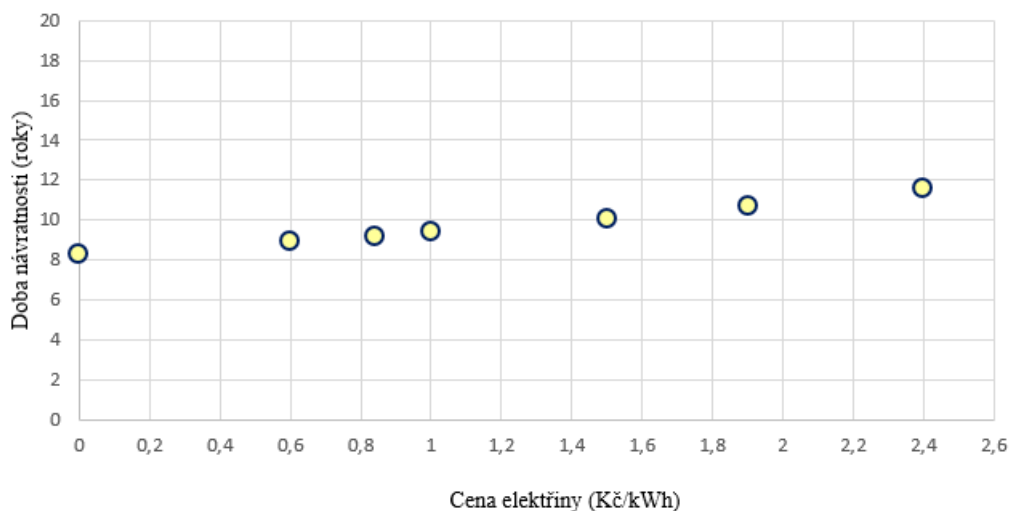


Obrázek 32 - závislost doby návratnosti na ceně enzymů

5.1.5 Cena energií

Závislost doby návratnosti na ceně jednotlivých energií je poměrně markantní pro chlad a pro páru, pro elektrickou energii však tato závislost nijak významná není. Závislost doby návratnosti na ceně elektřiny je uvedena v následujícím grafu (viz Obrázek 33).

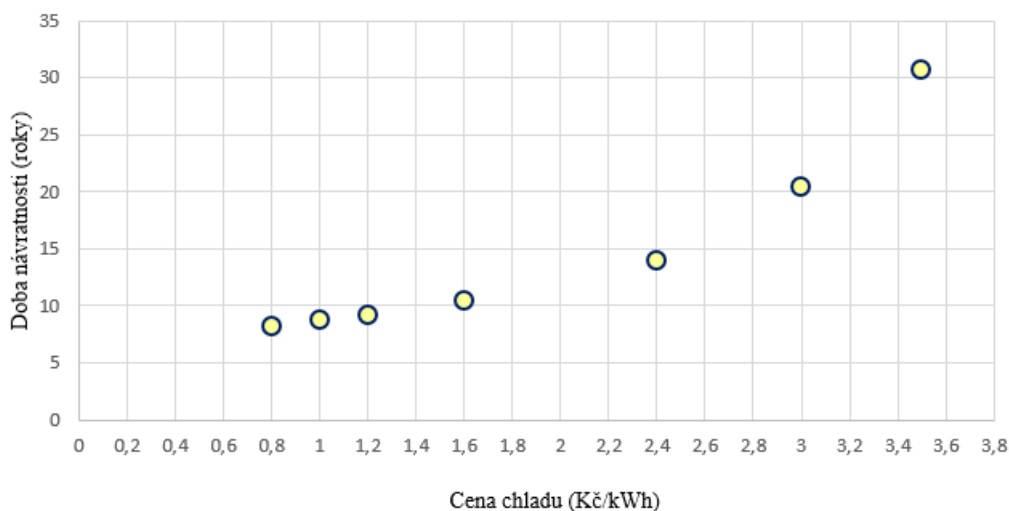
Doba návratnosti ~ cena elektrické energie



Obrázek 33 - závislost doby návratnosti na ceně elektrické energie

Oproti elektrické energii, závislost na ceně chladu je ztelně závažnější. Pokud cena chladu stoupne na dvojnásobek, projekt se dostává na stanovenou mez návratnosti přibližně 15 let.

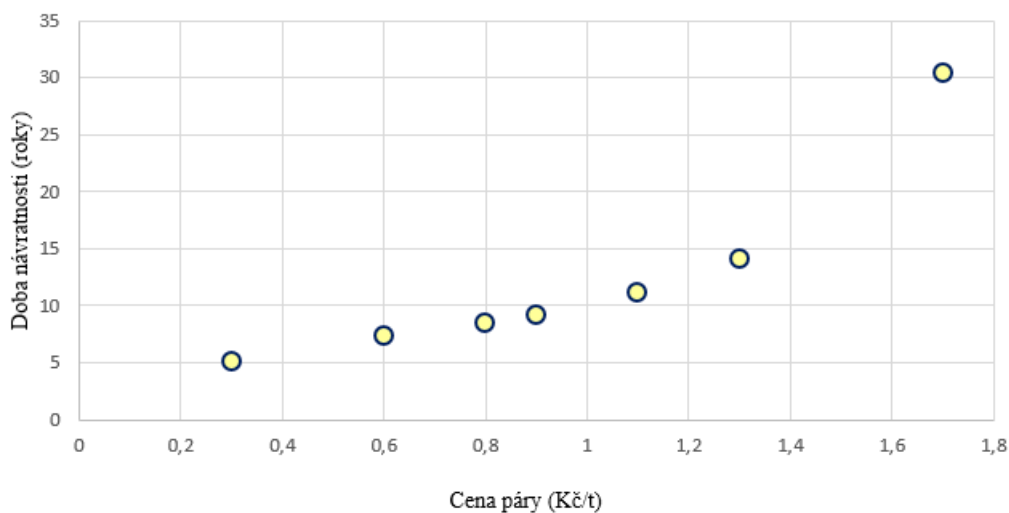
Doba návratnosti ~ cena chladu



Obrázek 34 - závislost doby návratnosti na ceně chladu

Stejně tak závislost doby návratnosti na ceně páry je výraznější než závislost na elektrické energii. Při dvojnásobné ceně páry se projekt dostává daleko nad mez návratnosti, doba návratnosti se blíží 30 letům, což by pro takový projekt bylo neúnosné. Naopak snižování ceny páry (nebo případně snižování její spotřeby) by mohlo projektu přinést značné úspory (viz odstavec 5.2). Závislost doby návratnosti na ceně páry je uvedena na dalším grafu (viz Obrázek 35).

Doba návratnosti ~ cena páry



Obrázek 35 - závislost doby návratnosti na ceně páry

5.2 Možnosti a rezervy

V rámci této práce bylo nastíněno několik slabých stránek tohoto projektu. V následujících odstavcích jsou uvedeny základní možnosti zvýšení výnosů nebo snížení nákladů, které by vedly k snížení doby návratnosti.

5.2.1 Zvýšení účinnosti biodegradace a sacharifikace

Jak bylo uvedeno dříve (v kapitole 2.2.3), biodegradabilita celulózy se pohybuje okolo 50 %. To znamená, že pouze 50 % hm. vstupujících vláken celulózy a hemicelulózy se přemění na cukry. To je způsobeno několika faktory. Prvním faktorem je nedokonalé odstranění ligninu, který brání enzymům ve snadné hydrolýze. Dalšími faktory může být přítomnost inhibitorů hydrolýzy nebo špatně zvolená kombinace enzymů a kvasinek v SSF.

V případě zvýšení stupně zcukření celulózy by klesly nejen náklady na suroviny (které příliš dobu návratnosti a rentabilitu projektu neovlivňují), ale klesly by i kapitálové investice. S větším obsahem etanolu v díle by mohla veškerá zařízení být menší při zachování stejného množství vyprodukovaného etanolu.

Jednou z lukrativních cest, které se zdají být nadějně, je CBP - „Consolidated bioprocessing“, metoda popsaná v kapitole 3.2.2. Tato metoda využívá jeden druh organismu k produkci enzymů (tedy sacharifikaci) a k následné metabolické přeměně vzniklých cukrů na etanol.

5.2.2 Optimalizace

V této diplomové práci nebyl kladen velký důraz na optimalizaci procesů. Regenerací tepla z kondenzátu z parních kotlů kolon či z kondenzačních výměníků a využití tepla z kondenzátorů na páry odcházející z kolon k predehřevu nástřiku či k produkci teplé vody využívané k regulaci teploty vsádky ve fermentorech může ušetřit poměrně významný díl spotřeby páry a zároveň snížit náklady na chlazení (v případě využití tepla z kondenzátorů).

Kromě energetické optimalizace je možné zařadit i jednotky pro regeneraci kvasinek a enzymů, popř. vlastní zařízení pro množení kvasinek. V takových případech by se snížily náklady na etanol. Kromě regenerace kvasinek a enzymů se nabízí možnost separace nezreagované celulózy a hemicelulózy. V současné době však regenerovat tyto složky nemůže přinést dostatečné výnosy, aby se regenerační zařízení zaplatila (cena siláže na vstupu do procesu je relativně nízká, proto je zatím regenerace surovin téměř zbytečná).

5.2.3 Lignin a další produkty

Jak již bylo naznačeno dříve v práci, prodej ligninového sirupu a zvýšení jeho ceny může výrazně zvýšit zisky projektu. Lignin je chemikálie s širokým využitím (chemický průmysl, farmaceutický průmysl), jeho cena kolísá v závislosti na požadavcích dané technologie. Kromě toho je velice těžké jeho výkupní cenu určit, protože není známa čistota a požadavky na ni.

V lignocelulózové biomase je v sušině podíl ligninu přibližně 20 % sušiny. Vzhledem k jeho odolnosti vůči použitým enzymům a kvasinkám prochází celým procesem téměř nezměněn, pouze rozpuštěn či vysrážen na jiných částicích.

Pokud by se podařilo dosáhnout vysoké čistoty ligninu (i za cenu zařazení dalších zařízení pro jeho zpracování), cena a výnosy za jeho prodej by mohly silně převýšit výnosy BE a lignin by se tak stal hlavním produktem bioetanolové rafinerie. Podle různorodosti cen ligninu by investice do čištění a dalšího jeho zpracování (v případě vyhovění i vysokým požadavkům) mohla přinést významné zvýšení rentability projektu (snížení doby návratnosti).

5.2.4 Oxid uhličitý

Při anaerobním kvašení ve fermentorech jako vedlejší produkt vzniká oxid uhličitý. Jeho produkce je přibližně stejná jako produkce etanolu (viz kapitola 3.1.3). Další využití oxidu uhličitého z fermentace by mohlo zvýšit zisky. Jedním z možných využití CO₂ by mohly být fotobioreaktory, které by prostřednictvím rostlin (řas) měnily CO₂ na biomasu a kyslík za využití odpadního tepla.

6 Závěr

V rámci této práce byla navržena bioetanolová biorafinerie zpracovávající lignocelulózový odpad, konkrétně kukuřičnou siláž. Na základě literární rešerše byla vybrána konfigurace obsahující následující sektory:

1. zpracování siláže
2. pretreatment biomasy
3. simultánní sacharifikace a fermentace
4. separace a zušlechťování produktů

Zpracování siláže spočívá v promytí, separaci magnetických nečistot a následné nadržení siláže na menší částice (5-8 cm). Jako další předúprava (pretreatment) byla zvolena metoda kyselé „steam explosion“, která k rozpouštění ligninu a uvolnění celulósových vláken využívá zvýšené teploty, kyselého prostředí (zředěná kys. sírová) a náhlého snížení tlaku (flash destilace). Namísto klasicky oddělené sacharifikace od fermentace (způsob využívaný v tradičních lihovarech) byla zvolena metoda SSF – simultánní sacharifikace a fermentace, která je vhodná pro lignocelulózové materiály (díky existenci teplotně tolerantních kvasinek). Pro separaci produktů byla zvolena dvojice kolon – záparová a rektifikační. Pro dočištění bioetanolu pak molekulová síta a pro separaci ligninu kombinace odstředivky a odparky.

Z ekonomického zhodnocení projektu vychází, že doba návratnosti biorafinerie silně závisí na výkupní ceně bioetanolu. Ta je v současnosti relativně vysoká díky legislativě EU, která předepisuje přidávání paliv z obnovitelných zdrojů do pohonných hmot. Bioetanol druhé generace je touto legislativou zvýhodněn (viz kapitoly 2.2.4 a 4.6.2 této práce), proto je jeho cena vyšší, a tak může konkurovat bioetanolu první generace. Pokud by se však etanol prodával za cenu shodnou jako BE první generace, doba návratnosti by se blížila odhadované životnosti projektu. Pokud by se BE prodával za cenu běžného lihu, projekt by byl prodělečný a doba návratnosti jde do nekonečna. Orientační ceny etanolu a doby návratnosti jednotlivých variant jsou uvedeny v následující tabulce.

Varianta	Cena etanolu	ROI (roky)
Vyšší cena (zvýhodnění BE 2. generace)	31 000 Kč/t	7,95
Univerzální cena BE (pro 1. a 2. generaci stejná)	27 000 Kč/t	12,74
Univerzální cena etanolu (běžný líh)	9 000 Kč/t	-

Tabulka 17 - závislost doby návratnosti na ceně BE

Možnost úspory či vyšších výnosů v biorafinerii spočívá v několika bodech:

- zvýšení biodegradace celulózy a hemicelulózy
- optimalizace procesů
- zvýšení kvality výstupního ligninu
- využití vznikajícího CO₂

Prvního může být dosaženo výzkumem v oblasti pretreatment úprav lignocelulózové biomasy (zvýšení účinnosti rozpouštění ligninu či snížení produkce inhibitorů kvašení) nebo v oblasti sacharifikace a fermentace (šlechtěním specializovaných kvasinek či rozvojem metody CBP – Consolidated bioprocessing).

Optimalizace procesů by spočívala ve vzájemném využití kondenzačních tepel pro přehřev proudů či k teplotní regulaci fermentorů a současně uspořením chladicího výkonu potřebného ke kondenzaci destilátu z obou kolon nebo využití teplé vody vzniklé kondenzací topné páry obdobným způsobem.

Zvýšení kvality výstupního ligninu je oblast, ve které se skrývá značný potenciál (velmi vysoké ceny laboratorního čistého ligninu). Možnost získávat kromě bioetanolu i vysoce kvalitní lignin by mohla projektu značně snížit dobu návratnosti. Způsoby zušlechtění ligninu, cena a náročnost těchto způsobů by měly být prověřeny podrobnou studií.

Spolu s etanolem vzniká přibližně stejné množství (hm.) oxidu uhličitého. Využívat by se mohl např. v bioreaktorech, kde by byl fotosynteticky měněn na biomasu. Tato technologie rovněž vyžaduje hlubší studii.

7 Použité zdroje

1. **SHMAEVSKY, Brian Robert.** *Biotechnology 101*. Westport : Greenwood Press, 2006. 0-313-33528-1/1931-3950.
2. **HOWARD, Joel R., et al., et al.** Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology*. 2003, Vol. 2, 12.
3. **BERNTSSON, Thore, a další, a další.** What is biorafinery. *publications.lib.chalmers.se*. [Online] 2012. [Citace: 29. červenec 2017.]
http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/185710/local_185710.pdf.
4. Biorafinery. *English Oxford Living Dictionaries*. [Online] [Citace: 30. červenec 2017.]
<https://en.oxforddictionaries.com/definition/biorefinery>.
5. **VDI 6310.** *Classification and quality criteria of biorafinerries*. Berlin : Beuth Verlag GmbH, 2016.
6. Definition of Biorefinery. *Collins Dictionary*. [Online] 6. červenec 2013. [Citace: 27. červenec 2017.] <https://www.collinsdictionary.com/submission/10946/Biorefinery>.
7. NIST Webbook of Chemistry. *web National Institute of Standards and Technology*. [Online] US Secretary of Commerce, 2017. [Citace: 10. červen 2017.] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
8. **DEAN, John A.** *Lange's Handbook of Chemistry*. New York : McGRAW-HILL, INC., 1999. ISBN 0-07-016384-7.
9. Ethanol use around the world. *Web organizace Biofuels Association of Australia*. [Online] Biofuels Association of Australia. [Citace: 28. červenec 2017.]
<http://biofuelsassociation.com.au/biofuels/ethanol/ethanol-use-around-the-world/>.
10. Bioethanol - Overview. *Web International Renewable Energy Agency*. [Online] International Renewable Energy Agency. [Citace: 30. červenec 2017.] <http://costing.irena.org/technology-costs/transportation/bioethanol.aspx>.
11. **REITH, J H, a další, a další.** *Lignocellulosic feedstock biorefinery for co-production of chemicals, transportation fuels, electricity and heat – IP BIOSYNERGY and beyond*. [prezentace] Ghent : Biosynergy, 2009.
12. **BADGER, P C.** Ethanol From Cellulose: A General Review. *web - Prof. Robert B. Laughlin*. [Online] [Citace: 29. červenec 2017.]
<http://large.stanford.edu/publications/coal/references/docs/badger.pdf>.
13. **ADEN, A, a další, a další.** Lignocellulosic Biomass to Etanol Process Design Utilising Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover. *Web National*

Renewable Energy Laboratory (USA). [Online] 2002. [Citace: 17. červen 2017.]
<http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/32438.pdf>.

14. **SAHA, Badal C.** *Lignocellulose Biodegradation and Applications in Biotechnology*. Peoria : American Chemical Society, 2004. ISBN 9780841238763.

15. **EU-2015/652.** *Směrnice rady (EU) 2015/652*. Brusel : Rada EU, 2015.

16. **PETŘÍKOVÁ, Vlasta.** Rostliny pro energetické účely. *Efekt - energie efektivně*. [Online] [Citace: 31. červenec 2017.] http://www.mpo-efekt.cz/dokument/99_8089.pdf.

17. Enzymes at work. *Novozymes*. [Online] Novozymes a.s., 2013. [Citace: 30. červenec 2017.]
https://www.novozymes.com/en/-/media/Novozymes/en/about-us/brochures/Documents/Enzymes_at_work.pdf.

18. **HENGSTEBECK, R. J.** *Destilace*. Praha : SNTL, 1966.

19. **VOLYNETS, Bohdan, EIN-MOZAFFARI, Farhad a DAHMAN, Yaser.** Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. *Green Processing and Synthesis*. únor, 2017, Sv. 1, 6.

20. **BALLESTEROS, M., a další, a další.** Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. *Process Biochemistry*. 2014, 39.

21. **HARI KRISHNA, S., JANARDHAN REDDY, T. a CHOWDARY, G.V.** Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic wastes to ethanol using a thermotolerant yeast. *Bioresource Technology*. 2001, 77.

22. **HASUNUMA, Tomohisa a KONDO, Akihiko.** Consolidated bioprocessing and simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol with thermotolerant yeast strains. *Process Biochemistry*. 2012, 47.

23. **ÖHGREN, Karin, a další, a další.** A comparison between simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation using steam-pretreated corn stover. *Process Biochemistry*. 2007, 42.

24. **MOEA, Størker T., a další, a další.** Saccharification of lignocellulosic biomass for biofuel and biorefinery applications A renaissance for the concentrated acid hydrolysis? *Energy Procedia*. 2012, 20.

25. **ÖHGREN, Karin, a další, a další.** Simultaneous saccharification and co-fermentation of glucose and xylose in steam-pretreated corn stover at high fiber content with *Saccharomyces Cerevisiae* TMB3400. *Journal of Biotechnology*. 2006, 126.

26. **SEGHMAN, Edmond.** (*ústní sdělení*). Praha, 15. červenec 2017.

27. **JIROUT, Tomáš.** *Míchání v kapalném prostředí.* [Prezentace] Praha : ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ú12118, 2016.
28. **KRÁTKÝ, Lukáš a JIROUT, Tomáš.** Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chemical Engineering and Technology.* 2011, Sv. 3, 34.
29. Katalog firmy ALFA LAVAL. *web Alfa Laval.* [Online] 2017. [Citace: 12. červenec 2017.] www.alfalaval.com.
30. **TOWLER, Galwin a SINNOTT, Ray.** *Chemical Engineering Design.* Londýn : Elsevier Inc., 2008. ISBN 13: 978-0-7506-8423-1.
31. Machinery at Alibaba.com. *Alibaba.* [Online] 2017. [Citace: 30. červen 2017.] <https://www.alibaba.com/>.
32. **ROUŠAR, Ivo.** *Projektové řízení technologických staveb.* Praha : Grada Publishing a.s., 2008. ISBN: 978-80-247-2602-1.
33. **MORAVEC, Jiří a ŠTANCL, Jaroslav.** *Výukové materiály k předmětu Projekt III.* Praha : ČVUT v Praze, FS - Ú12118, 2016.
34. **VOGEL, Herbert G.** Production cost estimation. [autor knihy] Barbara ELEVERS. *Encyclopedia of Industrial Chemistry.* místo neznámé : John Wiley & Sons, 2016.

8 Seznam příloh

- (P1) PFD schéma sektoru 1 (II-2017-01)
- (P2) PFD schéma sektoru 2 (II-2017-02)
- (P3) PFD schéma sektoru 3 (II-2017-03)
- (P4) PFD schéma sektoru 4 (II-2017-04)
- (P5) PFD schéma celé rafinerie (II-2017-05)
- (P6) Výpočtový program (Bioetanol.xlsm)