**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**
**FAKULTA STROJNÍ**

**Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
**Studijní program: Teoretický základ strojního inženýrství**

# Technologie výroby etanolu 2. generace

# Production Technology of Second Generation Ethanol

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Miroslav Kos
Vedoucí práce: doc. Ing. Lukáš Krátký Ph.D.
Rok: 2020

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Kos** Jméno: **Miroslav** Osobní číslo: **476826**

Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**

Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**

Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**

Studijní obor: **bez oboru**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Technologie výroby etanolu 2.generace**

Název bakalářské práce anglicky:

**Production technology of second generation ethanol**

Pokyny pro vypracování:

1) Popiště technologii výroby etanolu 2. generace. Vypracujte základní přehled materiálů vhodných pro výrobu etanolu druhé generace včetně odhadu jeho výtěžnosti z dané suroviny. Proveďte SWOT analýzu procesu.
2) Realizujte technický průzkum současných provozů - mapování technologií, analýza dat (velikost zařízení, počet zařízení na kontinentech, typické plodiny, typické produkce, funkčnost, realizace) dle dostupných informací.
3) Ohodnoťe potenciál a diskutujte výroby syntetický líh/etanol 1. generace/ etanol 2. generace.

Seznam doporučené literatury:

Podle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

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

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

Datum zadání bakalářské práce: **30.04.2020** Termín odevzdání bakalářské práce: **07.08.2020**

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2020**

| doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D. | prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D. | prof. Ing. Michael Valášek, DrSc. |
|---|---|---|
| podpis vedoucí(ho) práce | podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry | podpis děkana(ky) |

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

2. 7. 2020
Datum převzetí zadání

Podpis studenta



© ČVUT v Praze, Design: ČVUT v Praze, VIC

# Čestné prohlášení

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

V Praze dne .....  .....

Miroslav Kos

# Poděkování

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Lukáši Krátkému, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícný přístup a motivaci. Děkuji také konzultantovi Ing. Petru Seghmanovi za metodickou a odbornou pomoc při zpracovávání práce.

# Anotační list

**Jméno autora:** Miroslav

**Příjmení autora:** Kos

**Název práce česky:** Technologie výroby etanolu 2. generace

**Název práce anglicky:** Production Technology of Second Generation Ethanol

**Rozsah práce:**
počet stran: 56
počet obrázků: 19
počet tabulek: 12
počet příloh: 2

**Akademický rok:** 2019/2020

**Jazyk práce:** český

**Ústav:** Ústav procesní a zpracovatelské techniky

**Studijní program:** Teoretický základ strojního inženýrství

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.

**Konzultant práce:** Ing. Petr Seghman

**Zadavatel:** ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ú12118

**Anotace česky:**

Tato bakalářská práce se zabývá technologií výroby etanolu 2. generace se zaměřením na enzymatickou hydrolýzu a fermentaci lignocelulózové biomasy. Nejprve je popsán výrobní postup, který sestává z předúpravy biomasy, enzymatické hydrolýzy, fermentace a ze separace a purifikace etanolu, a jsou uvedeny předpoklady pro rentabilitu a konkurenceschopnost tohoto procesu. Dále jsou zmíněny komerční licencované technologie výroby etanolu 2. generace z rostlinné biomasy. Nakonec je proveden průzkum zabývající se současnými průmyslovými zařízeními vyrábějícími etanol 2. generace, jejich výrobní kapacitou a umístěním a vstupní surovinou výrobního procesu.

**Anotace anglicky:**

This bachelor's thesis deals with production technology of second generation ethanol with a focus on enzymatic hydrolysis and fermentation of lignocellulosic biomass. At first, a production procedure, which consists of pretreament of the biomass, enzymatic hydrolysis, fermentation and downstream proccesing, is described, as well as prerequisites for profitability and competitiveness of this process. Further, commercial licensed technologies of second generation ethanol production from plant biomass are mentioned. Finally, a survey is carried out involving current industrial scale facilities dealing with production of second generation ethanol, their production capacity, location and feedstock.

**Klíčová slova:** etanol 2. generace, lignocelulóza, předúprava, fermentace, komerční biorafinerie

**Klíčová slova anglicky:** second generation ethanol, lignocellulose, pretreatment, fermentation, commercial scale biorefinery

**Využití:** Technicko-ekonomická rešerše zpracování lignocelulózové biomasy enzymatickou hydrolýzou a fermentací, přehled realizovaných průmyslových zařízení využívající tuto technologii

# Obsah

Seznam fyzikálních veličin a zkratek ..... 8
Úvod ..... 9
1 Výroba bioetanolu z lignocelulózy – etanol 2. generace ..... 10
1.1 Lignocelulóza ..... 10
1.2 Proces výroby bioetanolu ..... 12
1.2.1 Předúprava (pretreatment) ..... 12
1.2.1.1 Biologická předúprava ..... 12
1.2.1.2 Chemická předúprava ..... 13
1.2.1.3 Mechanické předúpravy ..... 13
1.2.1.4 Fyzikálně-chemické předúpravy ..... 13
1.2.2 Sacharifikace (zcukření) ..... 17
1.2.3 Fermentace ..... 17
1.2.4 Separační procesy ..... 20
1.3 Ekonomické zhodnocení procesu ..... 22
2 Komerční technologie výroby etanolu 2. generace ..... 26
2.1 Versalis (Eni): PROESA® ..... 26
2.2 Clariant: Sunliquid® ..... 27
2.3 SEKAB E-Technology: CelluAPP® ..... 28
2.4 St1 Nordic: Cellunolix®, Etanolix® a Bionolix® ..... 29
3 Výroba etanolu 2. generace v konceptu biorafinerie ..... 30
3.1 Definice kritérií ..... 30
3.1.1 Technická vyspělost ..... 30
3.1.2 Vstupní surovina ..... 30
3.1.2.1 Zemědělské odpady ..... 31
3.1.2.2 Dřevní odpady ..... 31
3.1.2.3 Biologicky rozložitelný komunální odpad a procesní odpad ..... 31
3.1.2.4 Energetické rostliny ..... 31
3.1.2.5 Nespecifikováno ..... 32
3.2 Přehled biorafinerií ..... 32
3.2.1 Rozdělení biorafinerií dle technické vyspělosti a statusu ..... 39
3.2.2 Průměr, modus a medián doby provozu biorafinerií ..... 39
3.2.3 Přehled vstupních surovin komerčních biorafinerií a jejich kapacity produkce ..... 39
3.2.4 Přehled vstupních surovin demonstračních biorafinerií a kapacity jejich produkce ..... 41

3.2.5 Geografická poloha biorafinerií ... 42
4 Diskuze ... 44
5 Závěr ... 46
6 Seznam citované literatury ... 48
7 Seznam obrázků ... 55
8 Seznam tabulek ... 55
9 Seznam příloh ... 55
10 Přílohy ... 56

# Seznam fyzikálních veličin a zkratek

| | | |
|---|---|---|
| *T* | teplota | [°C] |
| *t* | čas | [h], [min] |
| *p* | tlak | [MPa] |

| | |
|---|---|
| AFEX | ammonia fibre explosion |
| ARP | ammonia recycled percolation |
| BRKO | biologicky rozložitelný komunální odpad |
| C5 cukr | pětiuhlíkatý cukr – pentóza |
| C6 cukr | šestiuhlíkatý cukr – hexóza |
| CBU | cellobiase unit |
| FPU | filter paper unit |
| FXU | fungal xylanase unit |
| PSSF | pre-saccharification and simultaneous saccharification and fermentation |
| SHF | separete hydrolysis and fermentation |
| SSCF | simultaneous saccharification and co-fermentation |
| SSF | simultaneous saccharification and fermentation |
| TRL | technology readiness level |

# Úvod

Bakalářská práce se zabývá výrobou pokročilého biopaliva – etanolu 2. generace, který je také nazývaný jako bioetanol 2. generace[1]. Postup jeho přípravy je sice znám již více než 200 let [1], ale až v posledních dvaceti letech začal být intenzivněji zkoumán. Současná ekologická situace totiž vedla mnoho politických celků (např. Evropskou unii) k tvorbě různých programů, které si kladou za cíl snížit spotřebu fosilních paliv a nahradit je biopalivy a dalšími zdroji obnovitelné energie. To vedlo k rozmachu produkce biopaliv 1. generace, která se vyrábějí z konzumovatelných plodin obsahujících cukry, škroby a oleje na úkor potravin. Zatímco tato biopaliva řeší problém pouze částečně, biopaliva 2. generace vznikají zpracováváním biologicky rozložitelného odpadu a dalších surovin nekonkurujících potravinářskému průmyslu, čímž na rozdíl od biopaliv 1. generace nezvyšují cenu potravin. Zároveň se při jejich výrobě zpracovává odpad, který by jinak skončil na skládkách a ve spalovnách [2; 3].

Jedním z biopaliv 2. generace je právě bioetanol, který vzniká zpracováváním rostlinného odpadu a rostlin, které neslouží k výrobě potravin. Při výrobě vznikají kromě etanolu také další cenné organické sloučeniny a látky, které je možné využít také v chemickém průmyslu. Bioetanol se mimo jiné využívá k mísení s benzínem za účelem výroby paliv (např. E5, E10, E85). Je výhodou, že benzínová paliva s nižší koncentrací etanolu (paliva E5, E15) lze spalovat v motorech, které nejsou pro spalování etanolu nijak uzpůsobeny, což umožňuje snadnou implementaci těchto paliv na trh. V současnosti se většina bioetanolu pro tyto účely vyrábí například z cukrové třtiny a řepy, kukuřice a pšenice. Tyto plodiny obsahují cukry a škroby, které lze snadno fermentovat a získat tak bioetanol, nicméně konkurují produkci potravin a jejich přínos ke snížení produkce skleníkových plynů je sporný [2; 3].

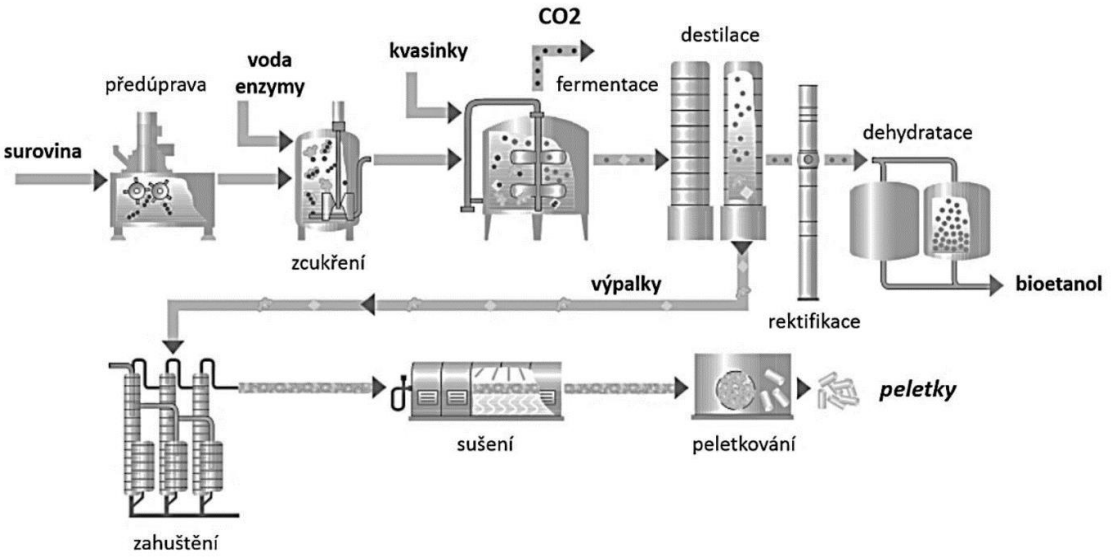
Cílem této práce je popsat technologii výroby bioetanolu z hydrolyticky štěpené lignocelulózy, zpracovat základní přehled vhodných materiálů, zhodnotit ekonomiku procesu a provést průzkum současných provozů a komerčních technologií, které se zabývají výrobou etanolu 2. generace.

[1] V práci používám pojmy *etanol 2. generace* a *bioetanol 2. generace* jako synonyma, avšak pojmem *etanol* je myšlen *ethanol* (chemická sloučenina) vzniklý jakýmkoli způsobem.

# 1 Výroba bioetanolu z lignocelulózy – etanol 2. generace

Etanol 2. generace se vyrábí z rostlinných odpadů obsahujících cukry, škrob a lignocelulózu. Jelikož většina těchto rostlinných odpadů obsahuje téměř výhradně jen lignocelulózu, má výroba etanolu 2. generace z této látky větší potenciál, než výroba z prvních dvou zmiňovaných látek. Lignocelulózová biomasa je tvořena celulózou a hemicelulózou. Tyto polysacharidy spolu s ligninem tvoří nejhojnější druh biomasy a obnovitelné organické hmoty na zemi [2; 3].

Výroba bioetanolu z lignocelulózy se v podstatě skládá ze čtyř kroků, jak je znázorněno na Obr. 1. Lignocelulózová biomasa vyžaduje na rozdíl od cukrů a škrobů důkladnější předúpravu, která naruší její celistvou strukturu. Ta zahrnuje jak fyzické, tak chemické procesy [4], které způsobí částečnou hydrolýzu hemicelulózy. Poté jsou celulóza a zbytky hemicelulózy hydrolyzovány pomocí enzymů na jednoduché cukry – monosacharidy, jinými slovy dochází k sacharifikaci (zcukření). Fermentace směsi a její destilace a purifikace jsou už shodné s výrobou etanolu 1. generace [3].




*Obr. 1: Schéma výroby bioetanolu 2. generace pomocí fermentace [5]*

Etanol 2. generace lze získat i zplyňováním biomasy na syngas (CO, $CO_2$, $H_2$ a další plyny), který se poté zfermentuje anaerobními organismy. V současnosti se ale pozornost upírá na prvně zmiňovaný proces, jelikož je důkladněji prozkoumán a popsán a je efektivnější [3; 4].

## 1.1 Lignocelulóza

Výchozí surovinou pro výrobu bioetanolu 2. generace je již zmíněná lignocelulóza, která se v biomase nachází spolu s lipidy, bílkovinami, cukry, škroby, vodou, popelem a dalšími složkami. Jejich koncentrace v biomase závisí na druhu rostliny a podmínkách růstu [6]. Lignocelulóza se skládá ze tří složek. Celulóza má formu dlouhých lineárních řetězců glukózy a vyskytuje se ve dvou modifikacích. Krystalická celulóza má těsně uspořádaná vlákna a díky tomu hůře podléhá hydrolýze, naopak amorfní celulóza je tvořena neuspořádanými konci vláken a lze ji

díky tomu štěpit snáze. Druhou složkou je hemicelulóza, která je tvořená směsí sacharidů (nejvíce xylózou, galaktózou, manózou, glukózou a arabinózou) a má rozvětvenou amorfní strukturu. Její štěpení začíná už během předúpravy. Lignin je heterogenní polymer tvořený fenylpropanoidy, který chrání celulózová vlákna propletená hemicelulózou. Strukturu ligninu je nutné rozbourat, aby mohly enzymy efektivně rozložit zbývající dvě složky [2; 3; 7]. Přibližné hmotnostní koncentrace složek lignocelulózy v sušině biomasy udává Tab. 1. Zastoupení jednotlivých prvků v sušině udává Tab. 2.

*Tab. 1: Chemické složení biomasy [8]*

| Název sloučeniny (% hm. v sušině) | Kukuřičná sláma | Třtinová bagasa | Borovice | Proso |
|---|---|---|---|---|
| Celulóza | 35–40 | 25–45 | 42–50 | 35–40 |
| Hemicelulóza | 17–35 | 28–32 | 24–27 | 25–30 |
| Lignin | 7–18 | 15–25 | 20 | 15–20 |

*Tab. 2: Prvková analýza biomasy [6; 9]*

| Prvek (% hm. v sušině) | Kukuřičná sláma | Třtinová bagasa | Borovice | Proso |
|---|---|---|---|---|
| C | 44,73 | 48,64 | 49,66 | 46,68 |
| H | 5,87 | 5,87 | 5,67 | 5,82 |
| O dif. | 40,44 | 42,82 | 38,07 | 37,38 |
| N | 0,60 | 0,16 | 0,51 | 0,77 |
| S | 0,07 | 0,04 | 0,08 | 0,19 |
| Cl | 0,64 | 0,03 | 0,06 | 0,19 |
| Popel | 7,65 | 2,44 | 5,95 | 8,97 |
| Reference | [9] | [6] | [9] | [6] |

dif. – dopočítáno do 100 %

Při výrobě bioetanolu z lignocelulózy se zpracovávají zbytky po sklizni zemědělských plodin jako jsou například pšeničná, kukuřičná a rýžová sláma, listy a prázdné lusky. Nevýhodou této suroviny je fakt, že materiál zabírá značný objem vzhledem ke své hmotnosti. Proto se nevyplatí dovážet tento typ odpadu z velkých vzdáleností. Dále se tyto materiály po staletí využívají jako podestýlka pro dobytek, případně se rovnou zaorávají, čímž se uchovávají živiny v půdě [10].

K výrobě bioetanolu z lignocelulózy lze také zpracovat zbytky z průmyslu, který přímo navazuje na zemědělskou produkci, tj. řepné řízky a třtinovou bagasu (zbytky stébel cukrové třtiny po vylisování). Zařízení zpracovávající tyto odpady lze v mnohých případech integrovat přímo do továrny zpracovávající tyto plodiny, čímž se ušetří za svoz, mechanickou předúpravu a některé části technologie jako je

např. čistička odpadních vod. To samé platí pro dřevozpracující průmysl, kde vznikají odpady jako jsou piliny a dřevní štěpka.

Lignocelulózovou biomasu lze získat sklizní víceletých energetických rostlin, které jsou pěstovány kvůli vysoké výtěžnosti a na rozdíl od rostlin, které se využívají pro výrobu bioetanolu 1. generace, nemají takové nároky na kvalitu půdy, vláhu a hnojení, takže je možné je pěstovat i na jinak neobdělávatelné půdě. Energetickými rostlinami jsou traviny jako je například proso prutnaté (angl. Switchgrass, lat. *Panicum vibrantum*) a ozdobnice čínská (lat. *Miscanthus sinensis*) a rychle rostoucí dřeviny (topol, vrba). Nevýhodou energetických rostlin je, že pro ně v podstatě není jiné využití než výroba biopaliv. Problematické je i množení rostlin, které probíhá vegetativně, nízká návratnost a v případě travin přetrvává problém s transportem biomasy do místa zpracování [10].

## 1.2 Proces výroby bioetanolu

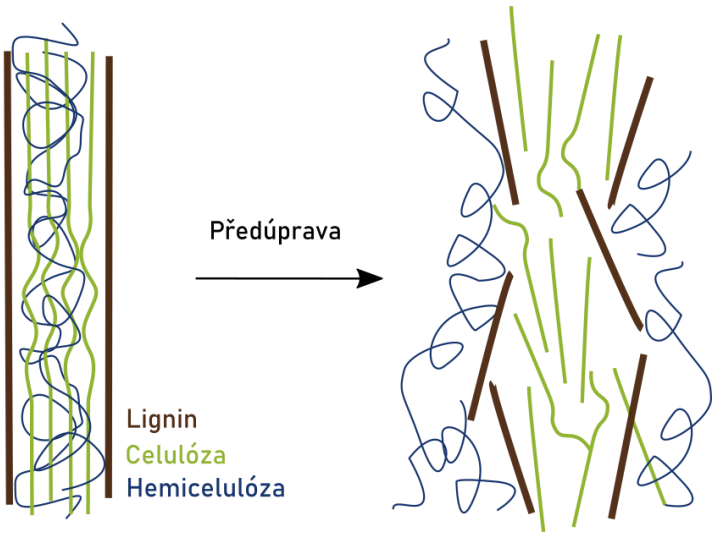
### 1.2.1 Předúprava (pretreatment)

Předúprava je prvním krokem při výrobě etanolu 2. generace, jejímž cílem je:

1) ze základní celistvé struktury materiálu vyrobit pórovitý načechraný substrát;
2) zvýšit množství amorfních částí celulózy;
3) rozbít samotnou lignocelulózovou strukturu tvořenou celulózou, hemicelulózou a ligninem.

Splněním těchto bodů vznikne materiál (Obr. 2), který bude snáze podléhat hydrolýze, čímž se zvýší výtěžnost celého procesu [2].

Existuje mnoho způsobů předúprav, které se liší efektivitou, dobou zdržení a cenou. Patří mezi ně mechanické, chemické a biologické metody a jejich kombinace, které budou v této kapitole popsány, a poté budou ve formě Tab. 3 porovnány jejich výhody a nevýhody [11].




*Obr. 2: Schéma struktury lignocelulózy a princip její předúpravy [12]*

#### *1.2.1.1 Biologická předúprava*

Tento způsob spočívá ve využití hub k rozrušení lignocelulózy tak, že se celulóza stane amorfní, čímž se zjednoduší její hydrolýza. Nejčastěji se používají houby

způsobující bílou hnilobu [11]. Doba zdržení je velmi dlouhá (řády dnů až týdnů), ale na druhou stranu se jedná o metodu šetrnou k životnímu prostředí [3].

#### *1.2.1.2 Chemická předúprava*

Při použití kyseliny se začnou štěpit polysacharidy (převážně hemicelulóza) až na úroveň monomerů narušením glykosidických vazeb. Pro předúpravu lze využít buďto zředěné (1–2,5 % hm.), nebo koncentrované kyseliny – např. kyselinu chlorovodíkovou, sírovou, fosforečnou, maleinovou, mléčnou a octovou [11]. Z hlediska nákladů na zařízení se využívají zředěné kyseliny, jelikož nemají takový korozivní účinek a nezpůsobují tvorbu většího množství inhibitorů. Předúprava trvá typicky do jedné hodiny a teplota se pohybuje mezi 120 °C až 200 °C [3].

Použitím zásady se rozrušuje lignin a zvyšuje pórovitost, čímž se zjednodušuje hydrolýza celulózy a hemicelulózy. Mezi používané zásady patří hydroxid sodný, amonný a vápenatý, který navíc zlepšuje hydrolýzu díky neutralizaci inhibujících kyselin. Stejně jako u kyselin je lepší použít zředěné roztoky, které zlepšují ekonomiku procesu a zmírňují dopad na životní prostředí [11]. Teplota se pohybuje mezi teplotou okolí až 200 °C s dobou zdržení do jedné hodiny, nebo v případě hydroxidu vápenatého několik hodin [7].

Mezi experimentální způsoby předúpravy patří využití organického rozpouštědla a anorganické kyseliny jako katalyzátoru (organosolv). Přes vysokou výtěžnost etanolu je ale cena rozpouštědla a riziko požáru limitujícím faktorem. Dále lze využít iontové kapaliny (soli s teplotou tání pod 100 °C), které se vážou na vodíkové můstky mezi molekulami složek lignocelulózy, čímž se jednotlivé řetězce od sebe oddělují a zvyšují pórovitost materiálu [11] a snižují krystalinitu. Opět se jedná o nákladný způsob předúpravy [3].

#### *1.2.1.3 Mechanické předúpravy*

Do jisté míry se mechanicky upraví biomasa před jakoukoli z předúprav, aby se snížil její celkový objem, usnadnila manipulace a zlepšila efektivita následných předúprav. K tomuto účelu se využívá sekání a mletí, které zmenší velikost částic na 20–30 mm, respektive 1–2 mm [3]. Pokud se využijí kuličkové mlýny, lze zmenšit částice na velikost desítek mikrometrů. Takovéto zmenšení lze použít jako samostatnou předúpravu, nicméně je vysoce energeticky náročné a v kombinaci s vodou může docházet k tvoření hrud [11].

Extruze spočívá v promíchání a drcení ve šneku při zvýšené teplotě, přičemž dochází jak k fyzickým, tak chemickým změnám. Efektivita metody je ovlivněná rychlostí šneku extrudéru, jeho teplotou a poměrem stlačení biomasy [11].

Dále lze mechanicky předupravit lignocelulózu mikrovlnným zářením, které přeruší její polární vazby, čímž opět naruší její strukturu tak, že ji lze snadněji hydrolyzovat. Předúprava mikrovlnným zářením je zamýšlena jako doplnění ostatních metod [11]. Také je možné použít elektronový paprsek a gama záření, které však na rozdíl od mikrovlnného záření nejsou ekonomicky příznivé [3].

#### *1.2.1.4 Fyzikálně-chemické předúpravy*

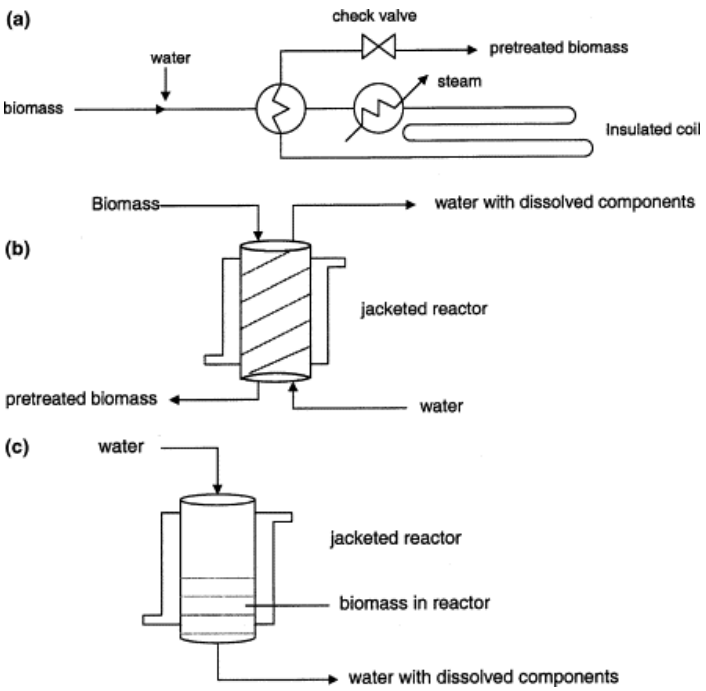
Parní expanze (angl. steam explosion) patří mezi nejběžnější způsoby předúpravy lignocelulózy. Ta je vystavena vodní páře o teplotě 150–250 °C a tlaku od 1 do 4 MPa. Po několika málo sekundách až minutách se prudce sníží tlak, čímž pára expanduje, což vyústí v rozrušení lignocelulózové struktury a zkrácení vláken.

Největší výhodou je rychlost, ekonomičnost a šetrnost k životnímu prostředí, jelikož není potřeba chemikálií. Vysoká teplota však způsobuje autohydrolýzu acetylových skupin, čímž vznikají inhibitory kvašení, proto je výhodnější použít tuto metodu na biomasu obsahující velké množství hemicelulózy [3; 11].

Další metodou hydrotermické předúpravy je použití horké natlakované vody (angl. Liquid hot water), která způsobí rozpuštění hemicelulózy a částečně i ligninu. Hemicelulózu je možné ve formě oligomerů využít i v navazujících procesech, stejně jako nerozpuštěnou celulózu zbavenou většiny ligninu. Typicky předúprava probíhá při teplotě vody mezi 160–240 °C a pH v rozmezí 4–7, díky čemuž hemicelulóza nedegraduje na monomery [12; 13]. Na Obr. 3 (str. 15) jsou znázorněny 3 typy reaktorů, ve kterých tento typ předúpravy zpravidla probíhá. První z nich je souproudý reaktor, který využívá zbytkového tepla předchozí vsázky pro předehřev a dále páry k ohřátí suroviny na požadovanou teplotu. U protiproudého reaktoru vstupuje z jedné strany biomasa, zatímco z druhé strany teče voda rozpouštějící hemicelulózu a část ligninu. V posledním typu reaktoru je biomasa držena v reaktoru, zatímco skrze ni protéká horká voda [12]. Ukázalo se, že v kontinuálních reaktorech dochází k lepšímu odstranění hemicelulózy než ve vsázkových reaktorech. Výhodou této metody je jako v případě steam explosion to, že není potřeba dalších chemikálií, které by bylo nutné regenerovat nebo neutralizovat, čímž je snížena cena zařízení. Další výhodou je nižší koncentrace hemicelulózy a ligninu díky vyššímu dávkování vody, čímž nedochází k tvorbě většího množství inhibitorů. Naopak produkce velkého množství horké vody je energeticky a ekonomicky náročná [13].

Ammonia fibre explosion (AFEX) je proces velmi podobný steam explosion s tím rozdílem, že namísto vodní páry se používá amoniak. Teplota se pohybuje od 60 do 120 °C a opět díky prudké změně tlaku dochází k rozrušení struktury ligninu, zvětšení povrchu (načechrání) substrátu, hydrolýze hemicelulózy, a navíc ke snížení krystalinity celulózy. Tato metoda je efektivní převážně na materiál obsahující menší množství ligninu a více celulózy a hemicelulózy (např. na třtinovou bagasu). Na rozdíl od parní expanze se netvoří inhibitory kvašení. Naopak je složitější regenerace velkého množství amoniaku, který je dávkován 1 : 1 až 2 : 1 s biomasou, což neprospívá ekonomice provozu [3; 11].

Dalšími předúpravami, které prozatím nejsou ekonomicky výhodné, jsou: ammonia recycled percolation (ARP), při které proudí zkapalněný amoniak vsázkou a efektivně odstraňuje lignin; technologie superkritické tekutiny využívající oxid uhličitý k odstranění ligninu bez porušení ostatních sloučenin [11]; wet oxidation, kdy je biomasa vystavena vysokém tlaku a teplotě s použitím oxidačních činidel a katalyzátorů; a ozonolýza, která hlavně degraduje lignin a mírně rozpouští hemicelulózu [3].




*Obr. 3: Schéma (a) souproudé předúpravy horkou vodou, (b) protiproudého reaktoru a (c) protékaného reaktoru [12]*

*Tab. 3: Porovnání předúprav lignocelulózové biomasy [11]*

| **Metoda předúpravy** | Hlavní účinek | Výhody | Nevýhody/limitující faktory |
|---|---|---|---|
| **Alkalická** | • Odstranění ligninu a hemicelulózy<br>• Zvýšení přístupné plochy povrchu | • Zlepšení následné digesce<br>• Odstranění velkého množství ligninu | • Dlouhá doba zdržení<br>• Produkce neregenerovatelných solí |
| **Ammonia fibre explosion (AFEX)** | • Zvýšení přístupné plochy povrchu<br>• Odstranění ligninu a do určité míry hemicelulózy | • Nízká tvorba inhibitorů | • Neúčinná u biomasy s vysokým obsahem ligninu<br>• Vysoká cena velkého množství amoniaku |
| **Ammonia recycled percolation (ARP)** | • Odstranění ligninu | • Vysoce selektivní delignifikace | • Vysoká spotřeba energie |
| **Biologická** | • Degradace ligninu a hemicelulózy | • Nízká spotřeba energie | • Nízká rychlost hydrolýzy |
| **Iontové kapaliny** | • Snížení krystalinity celulózy<br>• Odstranění ligninu | • Zlepšení následné digesce<br>• Rozpouštědla šetrná k životnímu prostředí | • Aplikace ve velkém měřítku stále zkoumána |

*Tab. 3: Porovnání předúprav lignocelulózové biomasy [11]*

| **Metoda předúpravy** | Hlavní účinek | Výhody | Nevýhody/limitující faktory |
|---|---|---|---|
| **Kyselina koncentrovaná** | • Hydrolýza celulózy a hemicelulózy | • Vysoká výtěžnost glukózy<br>• Snížení provozních nákladů díky nízké provozní teplotě<br>• Nízká tvorba degradačních produktů<br>• Netřeba enzymů | • Nutnost regenerace kyseliny<br>• Koroze vybavení<br>• Produkce inhibujících sloučenin |
| **Kyselina zředěná** | • Hydrolýza hemicelulózy<br>• Zvýšení přístupné plochy povrchu celulózy<br>• Mění strukturu ligninu | • Méně korozivní účinky než u koncentrované kyseliny<br>• Nízká tvorba inhibitorů | • Produkce inhibujících sloučenin kvůli vysoké teplotě<br>• Snížení koncentrace cukrů |
| **Mechanická** | • Snížení krystalinity celulózy | • Bez tvorby inhibitorů | • Vysoká spotřeba energie |
| **Organosolv** | • Hydrolýza celulózy a hemicelulózy | • Produkce čistého ligninu<br>• Zlepšuje následnou digesci | • Vysoká cena<br>• Rozpouštědla musí být vypouštěna a recyklována |
| **Ozonolýza** | • Snížení množství ligninu | • Neprodukuje inhibitory<br>• Mírné provozní podmínky | • Vysoká cena velkého množství ozonu |
| **Parní expanze** | • Přeměna ligninu<br>• Rozpuštění hemicelulózy | • Rentabilní<br>• Vyšší výtěžnost glukózy a hemicelulózy | • Produkce inhibujících sloučenin<br>• Částečná degradace hemicelulózy<br>• Neúplné narušení lignino--uhlovodíkové mřížky |
| **Technologie superkritické tekutiny** | • Zvýšení přístupné plochy povrchu | • Rentabilní<br>• Bez tvorby inhibitorů | • Bez vlivu na lignin a hemicelulózu<br>• Potřeba velmi vysokého tlaku |
| **Wet Oxidation** | • Odstranění ligninu | • Nízká tvorba inhibitorů | • Vysoká cena kyslíku a alkalického katalyzátoru |

### 1.2.2 Sacharifikace (zcukření)

Po předúpravě následuje hydrolytické štěpení celulózy a hemicelulózy na jednoduché cukry nazývané zcukření (sacharifikace). To může probíhat chemicky nebo enzymaticky. V současnosti se používá především druhý způsob, jelikož nezatěžuje životní prostředí, nevytváří další inhibitory kvašení a je levnější [3].

Enzymatická hydrolýza spočívá v rozštěpení dlouhých řetězců celulózy a rozvětvených řetězců hemicelulózy pomocí enzymů. Enzymy fungují jako katalyzátory reakce a je nutné použít více druhů, neboť mají úzce specializovanou funkci. Z toho vyplývá, že jejich množství a vzájemný poměr je závislý na výchozí surovině. Ke štěpení celulózy se využívá endoglukanáz a exoglukanáz, které zkracují dlouhé řetězce polysacharidů a oligosacharidů. Vzniklé disacharidy nakonec rozštěpí $\beta$-glukosidázy na glukózu [3]. Rovnice (1) ukazuje princip hydrolytického štěpení celulózy na glukózu.

$$[C_6H_{10}O_5]_n + n\ H_2O \xrightarrow{\text{enzymy}} n\ C_6H_{12}O_6 \qquad (1)$$

Hemicelulóza se štěpí snáze díky své amorfní struktuře [11], a to pomocí enzymů, které se souhrnně nazývají hemicelulázy (např. xylanázy, manosidázy, galaktázy a amylázy) [7]. Na účinnost hydrolýzy má pozitivní vliv účinnost předúpravy a koncentrace enzymů v dávce. Naopak výtěžnost je negativně ovlivněna koncentrací glukózy. Jak její koncentrace roste, inhibují se enzymy štěpící celulózu, hydrolýza se zastavuje i přesto, že ve směsi ještě zbývá nerozštěpená celulóza. Výsledek dále ovlivňuje pH (zpravidla 5–6 viz Tab. 5 na str. 19) a teplota, která bývá 40–50 °C [3], Tran et al. uvádí 45–50 °C [2].

### 1.2.3 Fermentace

Hydrolyticky získaná glukóza a další cukry (hexózy a pentózy) slouží jako potrava pro kvasinky (případně bakterie), které je metabolicky přeměňují na etanol a oxid uhličitý. Rovnice (2) vyjadřuje fermentaci glukózy a rovnice (3) fermentaci xylózy:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzymy}} 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2 \qquad (2)$$

$$3\ C_5H_{10}O_5 \xrightarrow{\text{enzymy}} 5\ C_2H_5OH + 5\ CO_2 \qquad (3)$$

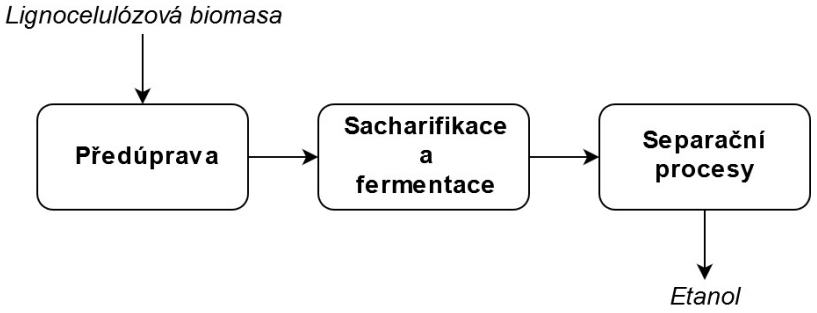
*Tab. 4: Přehled molárních hmotností sloučenin figurujících při fermentaci*

| Název sloučeniny | Sumární vzorec | $M_m$ [kg/kmol] |
|---|---|---|
| Glukóza | $C_6H_{12}O_6$ | 180,16 |
| Xylóza | $C_5H_{10}O_5$ | 168,15 |
| Etanol | $C_2H_5OH$ | 46,07 |
| Oxid uhličitý | $CO_2$ | 44,01 |

Z rovnic (2) a (3) a Tab. 4 plyne, že teoretický výtěžek etanolu je 511 g na 1 kg glukózy, a to samé platí i pro xylózu (výpočet viz Příloha 1). Nicméně část cukrů není přeměněna na etanol, ale na metabolity (např. glycerol a kyselinu octovou) vznikající během růstu kvasinek. Nejběžněji používaným druhem kvasinek k výrobě

etanolu je *Saccharomyces cerevisiae*, jejíž optimální teplota kvašení je 28–35 °C [2; 3] a pH 4–6 [5].

Při výrobě etanolu 1. generace je sacharifikace snadnější, a proto může fermentace probíhat při optimálních podmínkách až po sacharifikaci. Při výrobě etanolu z lignocelulózy čelíme již zmíněné inhibici enzymů cukry, proto je vhodnější použít jiný postup [3]. Při simultánní sacharifikaci a fermentaci (angl. simultaneous saccharification and fermentation – zkr. SSF, Obr. 4) se vznikající cukry ihned zkvasí na etanol, čímž se zabrání inhibici enzymů. Naopak se musíme vypořádat s rozdílnými optimálními podmínkami enzymatického štěpení (40–50 °C) a kvašení (30–35 °C). Buďto se přistoupí na kompromis v podobě teploty 37–38 °C, nebo je možné využít kvasinky odolávající vyšším teplotám (např. *Candida*, *Kluyveromyces* nebo *Pichia*). Dále je nutné vzít v úvahu, že různé kvasinky dávají přednost různým cukrům. Jedny fermentují pouze hexózy a druhé pouze pentózy. Existují i druhy, které přijímají hexózy až do doby, než jejich koncentrace neklesne tak, že je pro ně snazší fermentovat pentózy, čímž se ale brzdí jejich zpracování. V současnosti je snaha implementovat do procesu mikroorganismy, které jsou schopny přijímat jak hexózy, tak pentózy, bez toho, aby jedny z nich upřednostňovaly [3].

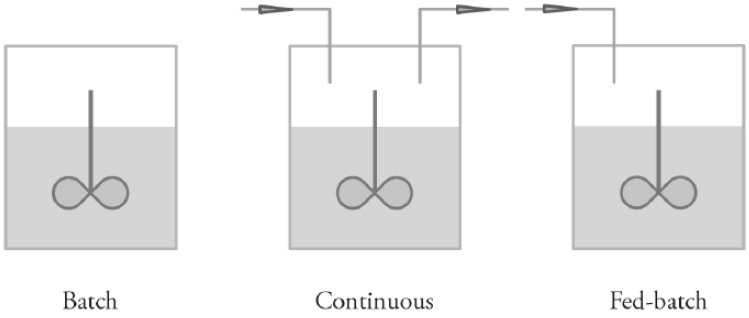



*Obr. 4: Blokové schéma metody simultánní sacharifikace a fermentace (SSF) [7]*

V praxi se používá směs kvasinek, které jsou dohromady schopny zpracovat oba druhy cukrů najednou v jednom reaktoru (tzv. co-fermentation), do kterého jsou navíc přidávány enzymy štěpící celulózu a hemicelulózu. Po skončení fermentace je koncentrace etanolu ve směsi (tzv. zápaře) do 15 % (zdroj [5] uvádí 5–12 %) [3; 7]. Tab. 5 na straně 19 poskytuje podrobnější informace o výtěžnostech etanolu v závislosti na použitých postupech a podmínkách.

Samotná fermentace probíhá v bioreaktoru (fermentoru), který lze provozovat v několika režimech (Obr. 5). Vsázkový (angl. batch) reaktor je před kvašením zcela naplněn surovinou spolu s již zmíněnými mikroorganismy. Po skončení fermentace je celý obsah fermentoru odčerpán. Poté probíhá sanitace reaktoru a cyklus se opakuje. Tento způsob patří k těm nejvyužívanějším, je levný a riziko kontaminace je nejmenší. Postupným přidáváním suroviny do reaktoru se vyznačuje tzv. vsázkový (angl. fed-batch) reaktor s postupným živením. V porovnáním s čistě vsázkovým reaktorem je produktivnější a vede k vyšší výtěžnosti etanolu. Ta je způsobena vyšší koncentrací mikroorganismů na počátku kvašení, které snižují množství inhibitorů vzniklých v předchozích krocích zpracování biomasy. Kontinuální (angl. continuous) reaktor je otevřený systém, do kterého nepřetržitě proudí surovina a stejné množství produktu je odváděno ven. Tímto způsobem se dosahuje vyšších výtěžností v porovnání s ostatními režimy provozu. Naopak je zde větší riziko kontaminace, jelikož k čištění reaktoru nedochází tak často. Navíc

k udržení vysokých koncentrací mikroorganismů (a tím i výtěžností) je nutné použít další technologie, které zachytávají mikroorganismy a vracejí je zpět do reaktoru [14].




*Obr. 5: Znázornění fermentoru: zleva – fermentor vsázkový, kontinuální a vsázkový s postupným živením [14]*

*Tab. 5: Přehled výtěžnosti bioetanolu vyrobeného z rozličných surovin při využití různých metod*

| Surovina | Předúprava | Charakteristika procesu:<br>1. Předúprava, 2. Sacharifikace, 3. Fermentace | Výtěžnost etanolu | Ref. |
|---|---|---|---|---|
| Pšeničná sláma | Alkalická + peroxid vodíku | 0.2 mol/l NaOH: $T$ = 30 °C, $t$ = 5 h +<br>40 mg $H_2O_2$/g biomasy: $T$ = 50 °C; $t$ = 7 h<br>10 mg enzymů/g glukanů<br>SSCF: *Saccharomyces cerevisiae* | 31,1 g/l | [15] |
| Pšeničná sláma | Organosolv | Ethanol + katalyzátor: 23 mol/m$^3$ $H_2SO_4$:<br>$T$ = 180 °C; $t$ = 40 min; $p$ = 1,7 MPa<br>9 mg enzymů/g sušiny<br>SSF: *S. cerevisiae* 15 g/kg sušiny: $T$ = 35 °C;<br>$t$ = 8 h, pH 5,0 | 32,59 g/l | [16] |
| Třtinová bagasa | Parní expanze | Vodní pára: $T$ = 195 °C; $t$ = 7,5 min<br>13,3 FPU/g sušiny: $T$ = 50 °C; $t$ = 72 h, pH 5,2<br>*S. cerevisiae*: $T$ = 35 °C; $t$ = 20 h, pH 4,8 | 25 g/l | [17] |
| Zbytky kukuřice | Zředěná kyselina | 1% hm. $H_2SO_4$: $T$ = 160 °C; $t$ = 10 min<br>28 mg celuláz/g glukanů; 12 mg xylanázy/g glukanů: $T$ = 50 °C; $t$ = 72 h, pH 4,8<br>*Zymomonas mobilis*: t = 24 h | 35,1 g/l | [18] |
| Zbytky kukuřice | Amoniak kapalný | 6 g $NH_3$/g sušiny: $T$ = 120 °C; $t$ = 30 min<br>28 mg celuláz/g glukanů; 12 mg xylanázy/g glukanů: $T$ = 50 °C; $t$ = 72 h, pH 4,8<br>*Z. mobilis*: t = 24 h | 35,7 g/l | [18] |
| Kuchyňský odpad | Sušení + drcení | Sušení + drcení: $T$ = 92 °C; $t$ = 9 h<br>–<br>SSCF: S*. cerevisae + Pichia stipitis* | 45 g/l | [19] |

*Tab. 5: Přehled výtěžnosti bioetanolu vyrobeného z rozličných surovin při využití různých metod*

| Surovina | Předúprava | Charakteristika procesu:<br>1. Předúprava, 2. Sacharifikace, 3. Fermentace | Výtěžnost etanolu | Ref. |
|---|---|---|---|---|
| Ozdobnice | Alkalická | 10 % NaOH: *T* = 90 °C; *t* = 90 min<br>10 FPU/g sušiny<br>SSF: *S. cerevisiae*: *T* = 40 °C; *t* = 72 h; pH 5,0 | 27,5 g/l | [20] |
| Ozdobnice | Kyselinou katalyzovaná parní expanze | 0,9% hm. $H_2SO_4$: *T* = 45 °C; *t* = 18 h<br>Vodní pára: *T* = 175 °C; *t* = 40 min<br>10 FPU/g sušiny<br>SSF: *S. cerevisiae*: *T* = 40 °C; *t* = 72 h; pH 5,0 | 30,8 g/l | [20] |
| Eucalyptus | Zředěná kyselina + parní expanze | 2,4 g/l $H_2SO_4$: *T* = 180 °C; *t* = 15 min<br>Vodní pára: *T* = 185 °C; *t* = 5 min; *p* = 2 MPa<br>20FPU/g glukanů: *t* = 24 h; pH 5,0<br>PSSF: *S. cerevisiae T* = 30 °C; *t* = 48 h | 17,8 g/l | [21] |
| Borovice | Iontové kapaliny + kyselina | [Bmim]Cl + 0,5% hm. HCl *T* = 130 °C; *t* = 2 h<br>Celuláza 17.5 FPU/g; β-glykosidáza 6.25 CBU/g; xylanáza 25 FXU/g: *t* = 24 h<br>*S. cerevisiae t* = 24 h | 23,6 g/l | [22] |
| Třtinová bagasa | Iontové kapaliny + kyselina | [Bmim]Cl + 0,5% hm. HCl *T* = 130 °C; *t* = 2 h<br>Celuláza 17.5 FPU/g; β-glykosidáza 6.25 CBU/g; xylanáza 25 FXU/g: *t* = 24 h<br>*S. cerevisiae t* = 24 h | 27,2 g/l | [22] |
| Pšeničná sláma | Kyselina za sucha | 5% hm. $H_2SO_4$: pH 2,0<br>neutralizace + detoxifikace: pH 5–6; *t* = 36 h<br>10 mg enzymů/g celulózy (při 30 % hm. sušiny)<br>SSCF: *S. cerevisiae* | 87,0 g/l | [23] |

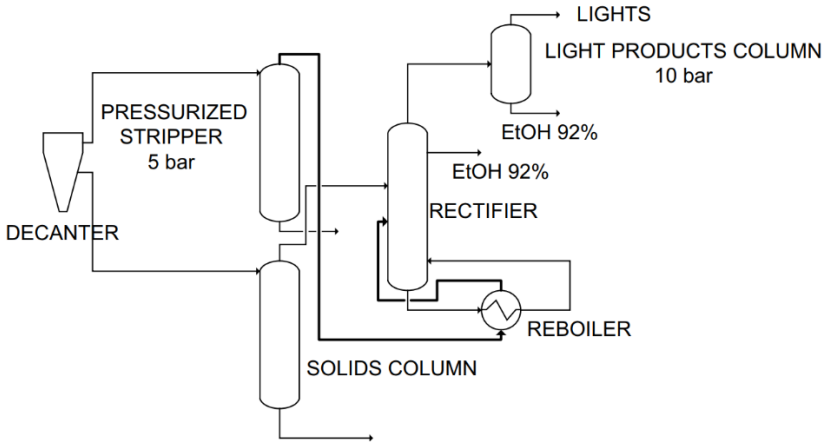
| | | |
|---|---|---|
| *T* | teplota během procesu | [°C] |
| *t* | doba zdržení | [h], [min] |
| *p* | tlak během procesu | [MPa] |
| SSF | simultánní sacharifikace a fermentace | |
| SSCF | simultánní sacharifikace a společná fermentace C5 a C6 cukrů | |
| PSSF | pre-sacharifikace a simultánní sacharifikace a fermentace | |
| FPU | filter-paper unit | |
| CBU | cellobiase unit | |
| FXU | fungal xylanase unit | |

### 1.2.4 Separační procesy

Aby mohl být etanol využit jako palivo, musí se jeho koncentrace výrazně zvýšit. K tomu se využívá rozdílných teplot varu za normálního tlaku (etanol: 78,37 °C a voda: 100 °C). Nejdříve se zápara destiluje, čímž se koncentrace etanolu zvýší na zhruba 40 % a směs se tím zbaví tzv. výpalků, tj. pevných zbytků (celulóza, lignin aj.), nestrávených cukrů a organických sloučenin. Poté se zkoncentrovaná směs etanolu a vody rektifikuje k dosažení koncentrace blízké azeotropní směsi (95,57 %

etanolu), která se už vypařuje najednou (nelze využít rozdílných teplot varu zmíněných výše) [3; 7]. K získání 99,5% etanolu se využívají metody popsané níže.

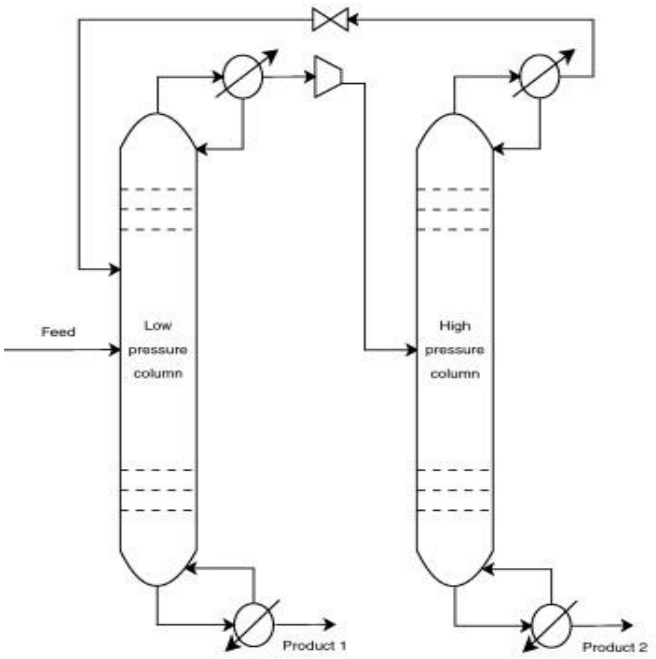
Piccolo a Bezzo [4] použili při modelování procesu enzymatické hydrolýzy a fermentace dvě stripovací a jednu rektifikační kolonu pro maximální rekuperaci tepla, je ukázáno na Obr. 6. Tato konfigurace je podobná již existujícím technologiím v zařízeních zpracovávajících zrno kukuřice na bioetanol 1. generace. Po dokvašení obsahuje zápara 5 % hm. etanolu a je přečerpána do dekantéru. Z něj je část se sušinou zpracována v atmosférické koloně na 40% etanol a část bez sušiny zpracována v přetlakové (0,5 MPa) stripovací koloně na 20% etanol a odpadní teplo, které se použije ve vařáku (v obrázku tučnou čarou). Rektifikační kolona produkuje 92% etanol, který je dehydratován na molekulových sítech. Mále množství etanolu (2 %), které je obsaženo ve směsi s lehčími uhlovodíky a dalšími plyny (např. $CO_2$), je regenerováno v desetipatrové koloně pracující při tlaku 1 MPa. Odpadní produkty z kolon jsou zpracovány na ligninové peletky a bioplyn.




*Obr. 6: Schéma integrované destilace [4]*

Zmíněná molekulární síta se používají při adsorpční destilaci. Směs v plynném skupenství prochází skrze vrstvu obsahující adsorbent, v jehož pórech ulpívají molekuly vody. Molekuly etanolu jsou větší než póry, proto proudí skrze vrstvu dále. Výsledný kondenzát obsahuje více než 99,5 % hm. etanolu. Jako adsorbent se používá převážně zeolit, který je regenerovatelný, nebo celulóza, která regenerovatelná není. Způsob regenerace závisí na použitém adsorbentu: např. zeolit se vymývá plynem za zvýšené teploty (kolem 290 °C po dobu 2–4 h) [11; 24].

Druhá používaná metoda purifikace se nazývá pressure swing distillation (PSD) a využívá systém dvou kolon (Obr. 7). Nejdříve se směs neobsahující sušinu (po záparové koloně) přivede do kolony s atmosférickým tlakem a následně do kolony s přetlakem 1 MPa. Tím se posune azeotropické složení směsi z 87,2 % mol. na 79,4 % mol., což umožní extrakci téměř čistého etanolu. K purifikaci se nepoužívají žádné těkavé organické sloučeniny, jako je tomu například u azeotropní destilace, není tu proto riziko znečištění životního prostředí případným únikem chemikálií. Potřeba vysokého tlaku však zvyšuje nároky na zařízení, čímž se zhoršuje ekonomika této metody [24; 25].




*Obr. 7 Schéma technologie Pressure Swing Distillation [25]*

Dalšími metodami purifikace etanolu do bezvodého stavu jsou již zmíněná azeotropní destilace a extrakční destilace využívající organická rozpouštědla (těkavá, respektive netěkavá) k tvorbě azeotropů; a membránová destilace a pervaporace, které využívají membrány k získání teoreticky čistého etanolu. Tyto metody jsou podrobněji popsány ve zdrojích [11] a [24].

## 1.3 Ekonomické zhodnocení procesu

Bylo provedeno množství studií, které se zabývají ekonomikou produkce etanolu z lignocelulózy. Piccolo a Bezzo [4] se zabývali porovnáním dvou přístupů k výrobě bioetanolu z lignocelulózy: enzymatickou hydrolýzou a fermentací (EHF) a gasifikací a fermentací (GF). Zhodnotili výtěžnost etanolu, spotřebu energie a ekonomiku procesů a dále provedli citlivostní analýzu produktivity a výdělečnosti. Z jejich studie vyplývá, že výrobní náklady EHF nejsou příliš vzdálené výrobním nákladům benzínu, rozdíl plyne z velikosti kapitálových investic, která ustanovuje cenu na 0,80 €/l bioetanolu. Druhý proces (GF) je stále v prvotních stádiích výzkumu, což zapříčiňuje vysoké výrobní náklady etanolu, jehož cena je tak 1,20€/l. Přínos této studie je mimo jiné i to, že podává zevrubnou analýzu procesu GF a jeho srovnání s procesem EHF.

Seghman [7] ve své diplomové práci navrhl zařízení zpracovávající kukuřičnou siláž (141 t/den) a zabývá se jeho ekonomickým zhodnocením. Z výpočtů v práci vyplývá, že doba návratnosti investic závisí hlavně na výkupní ceně bioetanolu. Díky legislativě EU je výkupní cena bioetanolu 2. generace vyšší, než je tomu u 1. generace. Návratnost 8,0 let je tak dosažena při ceně 24,50 Kč/l, zatímco při stejných cenách obou generací bioetanolu – 21,30 Kč/l – je návratnost 12,7 let.

Chandel et al. [26] provedli ekonomickou analýzu zařízení zpracovávajícího 100 t suché třtinové bagasy denně z pohledu brazilského trhu. Analýza ukázala, že se cena etanolu z bagasy pohybuje okolo 1,33 $/l, z čehož 57 % činí fixní náklady a 24 % variabilní náklady a návratnost investic je zhruba 31 let. Ve studii dále uvádějí, že

neustálé úsilí v oblasti výzkumu a vývoje může pomoci se snížením výrobní ceny bioetanolu 2. generace.

Mupondwa, Li a Tabil [27] vypracovali studii zabývající se závodem zpracovávajícím pšeničnou slámu z oblasti kanadských prérií. Konkrétně bylo vytipováno 11 lokalit, u kterých porovnávali dostupnost suroviny a její cenu. Citlivostní analýza ukázala, že lepší ekonomikou se vyznačují větší zařízení. Cena etanolu byla stanovena na 0,90 $/l u malých závodů a 0,66 $/l u závodů s kapacitou produkce nad 125 mil. l/rok. Jedna lokalita byla dokonce schopna zásobovat závod s kapacitou produkce 250 mil. l/rok.

Porovnáním několika druhů biomasy (osiky, hybridního topolu, prosa, kukuřičných zbytků) z hlediska účinnosti procesu, dostupnosti suroviny a ceny výroby etanolu se zabývali Huang et al. [28]. Při zpracování 2000 t denně se dle studie vyprodukuje nejvíce etanolu z osiky, stejně tak se z ní vyrobí nejvíce elektrické energie. Dále studie ukázala, že závislost produkce bioetanolu na množství celulózy a hemicelulózy (souhrnně označované jako holocelulóza) v biomase je lineární, avšak závislost výroby elektrické energie na množství ligninu je nelineární. Při srovnání ceny výroby etanolu je však nejvýhodnější zpracovávání kukuřičných zbytků v rozmezí 2000–4000 t sušiny denně.

Treasure et al. [29] provedli experimenty a finanční analýzu se šesti druhy biomasy, mezi které patřily jak dřevnatá biomasa (dřevo eukalyptu, borovice a listnatých stromů), tak nedřevnatá biomasa (proso, zbytky kukuřice a sladkého čiroku). Z experimentů a literární rešerše vyplynulo, že výtěžnost etanolu z listnatých stromů je 336 l/tunu sušiny, z eukalyptu 309 l/t sušiny a z nedřevnaté biomasy 315–328 l/t sušiny. Za předpokladu stálých nákladů a výnosů se nejatraktivnější surovinou jeví zbytky sladkého čiroku, z něhož lze před předúpravou získat ještě zbytkový cukr. Tím lze výtěžnost etanolu posunout až na 470 l/t sušiny a při zpracování 2000 t suché biomasy denně se cena bioetanolu pohybuje mezi 0,70–0,80 $/l (u dřevnaté biomasy je to 0,84–0,85 $/l). Pravděpodobnost dosažení 12% vnitřní výnosové míry při zpracování zbytků sladkého čiroku je dle studie 64 %.

Případová studie Liu a Bao [23] se zabývá snížením výrobní ceny etanolu a nákladů na dopravu biomasy pomocí zpracování velkého množství zemědělských odpadů v tzv. supervelkém lihovaru. Ke zvětšení oblasti sběru biomasy implementovali koncept decentralizace předúpravy, která v tomto případě probíhá pomocí kyseliny sírové za sucha (viz Tab. 5) bez produkce odpadní vody. Zhutněná surovina poté putuje z dílčích skladů do centrálního lihovaru. Studie navrhuje buď ekonomičtější variantu zařízení, která zpracovává 10 000 tun biomasy denně, nebo supervelké zařízení, které je svou velikostí srovnatelné s konvenčními rafineriemi zpracovávající ropu a denně zpracuje 30 000 tun biomasy. Zatímco první varianta počítá s akčním rádiem do 100 km a výkupní cenou bioetanolu 0,45 $/l, u druhé varianty je rádius sběru 140–200 km a cena bioetanolu se pohybuje mezi 0,41–52 $/l v závislosti na lokalitě. Vhodnými oblastmi pro tato zařízení jsou zemědělské oblasti v USA (Iowa, Illinois, Indiana a Nebraska) a v Číně (Jiangsu, Henan, Anhui, Jilin, Shandong a Hunan).

Z uvedených studií vyplývá, že cena za litr bioetanolu 2. generace vyrobeného z celulózy, ať už ze zbytků zemědělských rostlin, lesnických odpadů nebo energetických rostlin, se pohybuje mezi 0,41–1,33 $/l, přičemž je nejvíce ovlivněna

cenou vstupní suroviny a amortizací zařízení. Při stavbě zařízení s větší kapacitou produkce se sice sníží některé náklady na jednotlivých technologiích, nicméně roste i množství potřebné vstupní suroviny, které je tak nutné dovážet na větší vzdálenosti [29]. Z hlediska ceny bioetanolu je optimální velikost provozu taková, aby se denně zpracovalo 2000–4000 tun suché biomasy [23; 28]. K tomu je potřeba velmi dobře zvládnutá logistika přepravy, kdy je nutné biomasu dopravit ze vzdálenosti 50–100 km. Za těchto předpokladů může produkce etanolu z lignocelulózy konkurovat konvenčnímu bioetanolu. Při výtěžnosti zhruba 200 litrů etanolu z jedné tuny suché biomasy (závisí mimo jiné na vstupní surovině), by činila roční produkce bioetanolu 140–280 milionů litrů ročně (350 dní provozu) [28]. To je však o řád více než je kapacita produkce současných komerčních zařízení (viz kapitola 3).

Ještě nižší výrobní ceny bioetanolu z lignocelulózové biomasy lze pravděpodobně dosáhnout stavbou již zmíněných supervelkých lihovarů [23], pro které je ale vhodné pouze minimum zemědělských oblastí. V těchto oblastech totiž musí být dostupné dostatečné množství vstupní suroviny – zemědělského odpadu. V takovém případě se výrobní cena bioetanolu blíží ceně syntetického lihu, která je 0,36 $/l (průměr let 2017–2019) [30].

Výše zmíněné studie se shodují, že ke zlepšení ekonomiky výroby bioetanolu z lignocelulózy přispěje další výzkum a vývoj v oblasti předúprav suroviny. Prozatím probíhá předúprava nejčastěji zředěnou kyselinou, parní expanzí a horkou vodou pod tlakem. Při nich nedojde k úplné degradaci ligninu, a naopak se cukry obsažené v hemicelulóze částečné znehodnotí. Ani další procesy (sacharifikace a fermentace) nejsou v případě výroby bioetanolu 2. generace z pohledu účinnosti na takové úrovni, jako je tomu v případě zpracování cukrové řepy a třtiny, kukuřice a pšenice pro výrobu bioetanolu 1. generace [26].

Na separační a purifikační zařízení je nutné vynaložit nemalé investice, které mohou převyšovat náklady na zbylá zařízení [7]. Provozní náklady destilace, rektifikace a dehydratace etanolu jsou vysoké, proto by měla být snaha využít odpadní teplo ze zařízení k předehřevu a regulaci teplot v předešlých krocích (předúprava, hydrolýza, fermentace). Případně tuto část technologie sdílet s již existujícím lihovarem vyrábějícím bioetanol 1. generace [26].

Při výrobě bioetanolu 2. generace vzniká značné množství odpadního ligninu a dalších látek (např. $CO_2$). Za předpokladu, že by tyto látky byly od sebe odděleny a vyčištěny, by mohly být dále prodávány jako produkt. Například v případě ligninu by bylo výhodnější zušlechtěný lignin prodávat, namísto jeho pálení za účelem produkce elektrické energie [7; 26].

Shrnutí silných a slabých stránek, příležitostí a hrozeb uvádí Tab. 6.

*Tab. 6: SWOT analýza produkce bioetanolu z lignocelulózy [31; 32]*

| Silné stránky | Slabé stránky |
|---|---|
| • Zdroj energie šetrné k životnímu prostředí, nezávislost na fosilních palivech<br>• Rozvoj ekonomiky venkova<br>• Vytvoření nových pracovních pozic<br>• Sloučení zemědělského, chemického a energetického průmyslu, vznik nových vazeb mezi těmito odvětvími | • Nízká vyspělost technologie v komerčním měřítku, chybějící vize<br>• Vyšší kapitálové a provozní náklady<br>• Možnost ovlivnění kvality půdy, vzduchu, vody a biodiverzity<br>• Nízká provázanost mezi dodavateli suroviny a chemickým případně energetickým průmyslem |
| **Příležitosti** | **Hrozby** |
| • Vyhlídka růstu trhu<br>• Příležitost ke snížení produkce skleníkových plynů<br>• Podpora biopaliv ze strany států a politických celků (např. EU nebo OECD)<br>• Vysoká energetická bezpečnost pro země využívající své vlastní přírodní zdroje<br>• Využití neobdělávatelné půdy | • Nízké ceny ropy a výrobků z ní, které přímo konkurují biopalivům a bio-chemikáliím<br>• Ubývající zájem investorů, úbytek investic na výzkum a vývoj<br>• Ohrožení produkce potravin/krmiv<br>• Zvýšení rizika vzniku monokultur<br>• Nedostatek jednotnosti v otázkách změny klimatu |

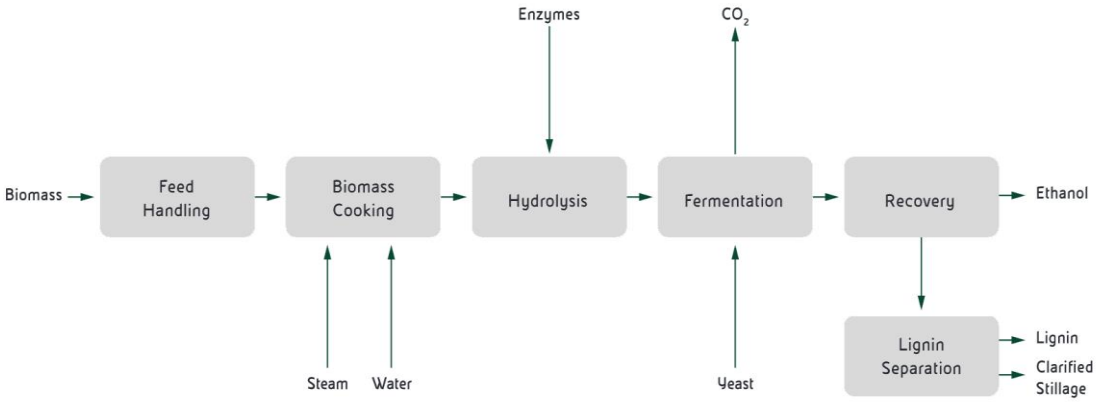
# 2 Komerční technologie výroby etanolu 2. generace

Na trhu figuruje mnoho společností zabývajících se výrobou bioetanolu 2. generace a dalších biopaliv. Tyto společnosti často vyvíjí technologii, kterou jsou schopny implementovat do již fungujícího závodu produkujícího konvenční bioetanol z cukrové třtiny a řepy, kukuřice nebo pšenice. Případně se může jednat o závod vyrábějící celulózu nebo jiné organické látky. Při těchto procesech často vznikají odpadní produkty lignocelulózového charakteru, které lze využít pro výrobu bioetanolu 2. generace, a přitom sdílet části stávající technologie (např. čističku odpadních vod, kotle apod.).

## 2.1 Versalis (Eni): PROESA®

Společnost Versalis figuruje na trhu s chemikáliemi, meziprodukty, plasty a elastomery a má přes 50 let zkušeností. Technologie PROESA je vyvíjena v italském městě Rivalta Scrivia od roku 2006 [33]. V první polovině roku 2020 se plánuje znovuobnovení provozu v jejich komerčním zařízení v Crescentinu [34], které bylo původně spuštěno v roce 2013 [35].

Podle společnosti má technologie PROESA® několik klíčových vlastností. Technologie je flexibilní a může být optimalizována na různé zemědělské vstupní suroviny. K hydrolýze se využívá pouze pára namísto chemických látek, které by vedly k vyšším nákladům na zařízení spojených s jejich antikorozní ochranou. Při fermentaci se kofermentují jak C6, tak i C5 cukry. Společnost má vlastní know-how chráněné mnoha patenty a prověřené jejich aplikacemi včetně vlastního komerčního zařízení v Crescentinu. Společnost uvádí, že touto technologií lze vyrobit 1 tunu bioetanolu z 5 až 6 tun suché biomasy [33].




*Obr. 8: Schéma procesu PROESA® [33]*

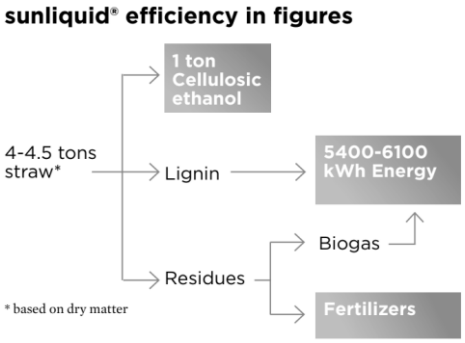
Na začátku procesu (Obr. 8) se vstupní surovina zbaví nečistot, poté je vystavena nasycené páře, při které se využívá pouze vodní pára a voda bez přídavných látek. Díky tomu nejsou ve vsázce inhibitory dalších procesů (hydrolýza a fermentace), lze použít levnější materiály pro výrobu zařízení a není potřeba vstupní surovinu mlít, ale stačí ji roztrhat nebo nasekat. Po předúpravě se sníží viskozita materiálu a probíhá enzymatická hydrolýza. Při enzymatické hydrolýze je dle Versalis výhodou, že lze snadno kontrolovat pH a teplotu materiálu, proces lze přizpůsobit

vstupní surovině a kapacitě produkce a nevyžaduje tolik energie. V technologii PROESA® se používají kvasinky fermentující C5 a C6 cukry a schopné odolávat kyselině octové, která se ve vsázce přirozeně vyskytuje. Navíc se počítá s vlastním množení kvasinek v přilehlém zařízení. Po zfermentování je etanol zkoncentrován destilací zápary a zbaven vody na molekulárních sítech. Lignin ve výpalcích je odseparován a čištěn tak, aby bylo možné jeho další využití [33].

## 2.2 Clariant: Sunliquid®

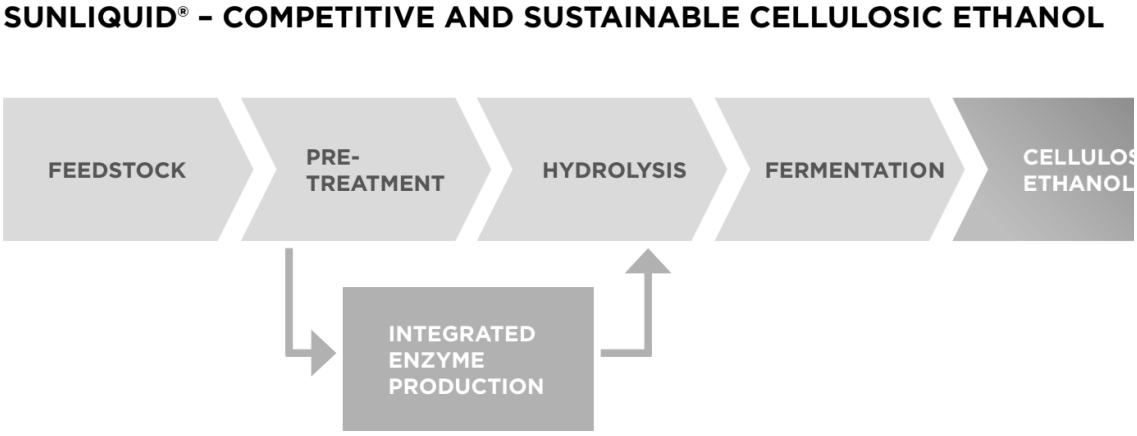
Clariant vyvíjí svoji technologii Sunliquid® v mnichovské laboratoři na pilotním zařízení od roku 2009. Technologie je schopna zpracovat zemědělský odpad (kukuřičnou, pšeničnou a rýžovou slámu, třtinovou bagasu) a energetické rostliny (ozdobnici, proso). Od roku 2012 provozuje Clariant vlastní demonstrační zařízení s kapacitou produkce 1,3 mil l/rok, kde ověřuje jak technologii samotnou, tak vlastní biokatalyzátory (enzymy). Zde také ověřuje schopnost zpracovat rozličné vstupní suroviny v industriálním měřítku [36].

Technologií Sunliquid® je podle Clariantu možné vyrábět bioetanol z lignocelulózy za srovnatelné náklady jako etanol 1. generace. Pro tyto účely je možné využít širší spektrum vstupních surovin se ziskem 1 t etanolu ze 4–4,5 t suché slámy (Obr. 9). Navíc energie potřebná při výrobě se získává převážně z ligninu a dalších vedlejších produktů výroby, což v kombinaci s vlastní propagací enzymů dělá tuto technologii do velké míry soběstačnou. Celý proces je dle Clariantu téměř uhlíkově neutrální (na 95 %) [36].




*Obr. 9: Schéma využití vstupní suroviny v procesu Sunliquid® [36]*

Během procesu Sunliquid® (Obr. 10) probíhá předúprava bez chemických látek, což snižuje náklady spojené s produkcí a investicemi do zařízení a minimalizuje rizika spojená s lidským zdravím a životním prostředím. Malá část předupravené suroviny se odebere, aby byla následně využita k produkci vlastních enzymů specializovaných na tuto konkrétní surovinu. Tyto specializované enzymy se využijí v enzymatické hydrolýze (sacharifikaci), při které se rozštěpí řetězce celulózy a hemicelulózy na C6, respektive C5 cukry. K fermentaci se využívá vsázkový systém, při kterém se štěpí obě skupiny cukrů najednou pomocí mikroorganismů. Zpracováváním C5 cukrů se zvyšuje výtěžnost technologie až o 50 % vůči konvenčním procesům konvertujících pouze C6 cukry. Po fermentaci se čistý etanol získává destilací, která je optimalizovaná tak, aby se využila přebytečná energie z ostatních procesů a z pálení ligninových výpalků. [36]




*Obr. 10: Schéma procesu Sunliquid® [36]*

## 2.3 SEKAB E-Technology: CelluAPP®

Švédská společnost SEKAB má přes 110 let zkušeností s produkcí etanolu a dalších organických sloučenin, které vyrábí už od samotného počátku ve městě Örnsköldsvik. Zde se nachází i jejich demonstrační závod pracující na směnný provoz, který vzešel z pilotního projektu z roku 2004. V tomto závodě, který od roku 2013 nese jméno Biorefinery Demo Plant, byla vyvinuta a v industriálním měřítku odzkoušena technologie CelluAPP® [37].

CelluAPP® je technologie, která je zaměřena na zpracování lesnického a zemědělského odpadu za účelem výroby chemikálií a paliv. Tyto produkty jsou nezávislé na fosilních zdrojích a orné půdě a zároveň splňující nároky na udržitelnost. Jako výhody uvádí SEKAB kontrolu předúpravy v reálném čase, řízení kvality zcukřeného materiálu, kontrolu optimálních podmínek pro fermentaci a technologii krytou 194 patenty. Mimo bioetanol se počítá s produkcí ligninu, bioplynu a dalších chemických látek. Lignin i bioplyn lze přímo pálit pro získání energie k provozu zařízení nebo je dále dočišťovat, resp. stlačovat a prodávat. Zařízení lze také přidružit k závodu vyrábějícímu např. etanol 1. generace, čímž lze využít společné sklady, kotle apod. Dle SEKABu pak v tomto případě může výroba etanolu 2. generace konkurovat výrobě konvenčního bioetanolu [37].

Vstupní surovina je předupravena slabým roztokem kyseliny sírové nebo oxidu siřičitého a páry o teplotě 170–200 °C v závislosti na surovině. Vzniklá kaše obsahující celulózu, lignin a hemicelulózu, která je už z části hydrolyzovaná na monosacharidy, se zneutralizuje. Dále se celulóza a zbytky hemicelulózy enzymaticky rozštěpí na monosacharidy, čímž se umožní jejich fermentace pomocí kvasinek. SEKAB spolupracuje s dodavateli kvasinek, kteří poskytují kmeny schopné zpracovat jak hexózy, tak i pentózy.

Technologii CelluAPP® lze uzpůsobit pro simultánní sacharifikaci a fermentaci (SSF) i oddělenou hydrolýzu a fermentaci (angl. separate hydrolysis and fermentation, zkr. SHF). Každá z těchto metod má podle SEKABu své výhody i nevýhody. První z metod (SSF) produkuje více etanolu, ale je potřeba použít odolnější kvasinky, protože podmínky pro kvašení i hydrolýzu nejsou ideální. Druhá metoda (SHF) je vhodnější pro provozy zaměřující se primárně na výrobu cukrů. Získání etanolu probíhá standardně destilací a rektifikací. Lignin se z výpalků

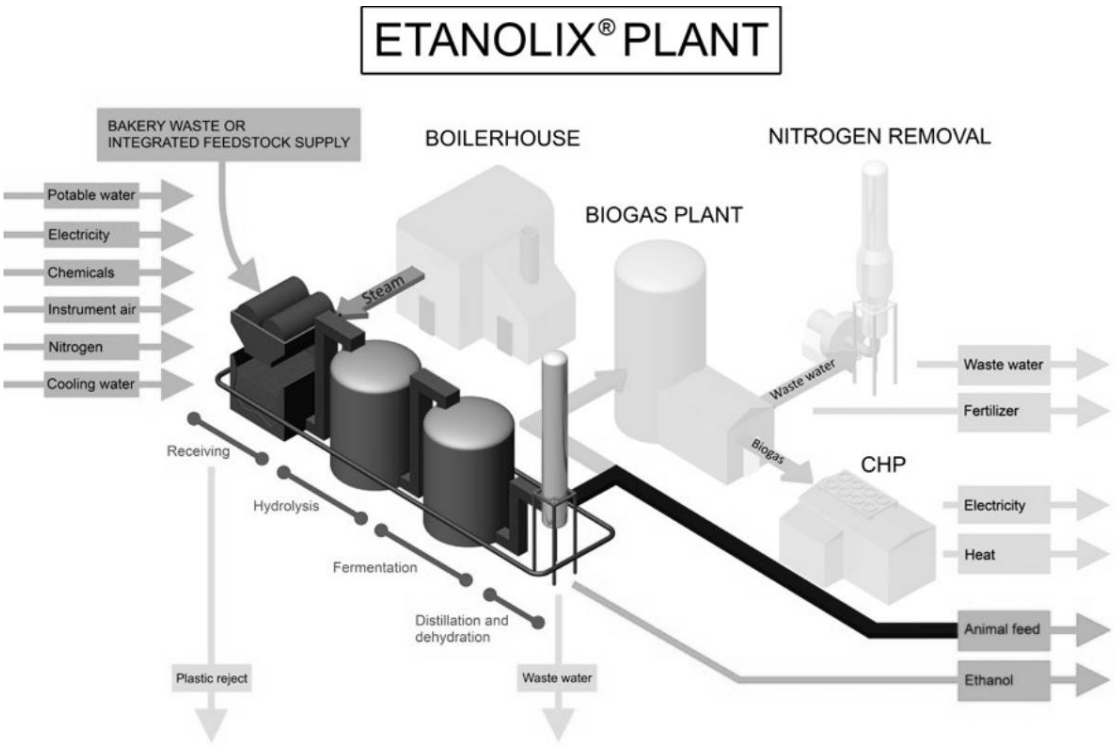
odfiltruje, vyčistí a dále zpracuje na pelety, které mohou být páleny přímo v zařízení a poskytnou tak energii pro provoz. Zbytek výpalků lze pomocí bakterií využít k produkci bioplynu [37].

## 2.4 St1 Nordic: Cellunolix®, Etanolix® a Bionolix®

Severská společnost St1 Nordic se pohybuje na trhu s fosilními palivy od roku 1995. Od roku 2006 vyvíjí její dceřiná společnost St1 Biofuels tři různé technologie pro zpracování odpadu pro výrobu bioetanolu 2. generace, přičemž každá se zaměřuje na jiný druh odpadu. [38]

Bionolix® je optimalizovaný proces pro produkci bioetanolu z biologicky rozložitelného komunálního odpadu, Cellunolix® je určen ke zpracovávání dřevěných pilin. Odlišným přístupem ve výrobě bioetanolu z odpadu je proces Etanolix®, při kterém se nevyrábí etanol z lignocelulózy, nýbrž z cukrů a škrobů získaných z nebaleného i baleného potravinářského odpadu např. z pekařských produktů a džusů. Proces dosahuje výtěžnosti 1 t etanolu na 4,5 tuny potravinářského odpadu [39].

Vstupní surovina obsahující velký podíl uhlohydrátů (např. pekárenský odpad) se během procesu Etanolix® zbaví obalů a putuje přímo do fáze zcukřování, při kterém se ze vstupní suroviny přidáním horké vody stane řídká kaše. Do této kaše se přidají enzymy, které škroby rozštěpí na monosacharidy. Před fermentací se směs zchladí na optimální teplotu pro kvasinky. Při kvašení se jímá oxid uhličitý, který je jedním z vedlejších produktů celého procesu. Výsledná zápara obsahující etanol se destiluje a dočišťuje. Ostatní vedlejší produkty lze zpracovat na krmivo [39]. Podrobné schéma zobrazující vstupní a výstupní produkty uvádí Obr. 11.




*Obr. 11: Schéma procesu Etanolix® [39]*

# 3 Výroba etanolu 2. generace v konceptu biorafinerie

Tato kapitola uvádí přehled průmyslových zařízení, která z rostlinné biomasy vyrábí etanol 2. generace pomocí alkoholového kvašení. Díky možnosti produkovat nejen biopaliva, ale i elektřinu, bioplyn a další chemické látky (např. fural, kyselina mléčná, lignin) je lze považovat za tzv. biorafinerie [40].

## 3.1 Definice kritérií

Pro přehledné rozdělení vyhledaných biorafinerií je nutné zvolit a popsat kritéria, která zařadí jednotlivé projekty do skupin, které sdílejí určitou vlastnost a s kterými lze dále pracovat jako s celkem. Nejvíce vypovídajícími vlastnostmi projektu jsou technická vyspělost projektu a vstupní surovina, kterou biorafinerie zpracovává. V následujících kapitolách jsou obě kritéria definována.

### 3.1.1 Technická vyspělost

Technickou vyspělostí biorafinerie chápeme způsob jejího provozu v souvislosti s velikostí provozu zařízení a připraveností využívané technologie. Pro tyto potřeby se často využívá stupnice TRL (Technology Readiness Level) s devíti úrovněmi [41]. Tuto stupnici ale nepoužívají pro popis svého projektu všichni provozovatelé biorafinerií, proto pro potřebu rozdělení budou úrovně stupnice sloučeny do následujících tří kategorií: komerční, demonstrační a pilotní. Tato informace je u jednotlivých projektů získána primárně z oficiálních stránek provozovatele.

Biorafinerie v pilotním stádiu (TRL 3–5) může sloužit jako experimentální zařízení pro ověření navrhovaného konceptu řešení, dále může sloužit pro ověření funkčnosti nové technologie v laboratoři nebo simulaci výroby při daných podmínkách. Provozovatelem takového zařízení může být komerční subjekt vyvíjející technologii celého procesu nebo jeho části anebo vysoká škola.

Demonstrační biorafinerie (TRL 6–7) slouží k prokázání, že vyvíjená technologie je schopná dlouhodobého provozu ve stejných podmínkách jako zamýšlená komerční biorafinerie. Jedná se o prototyp zařízení sloužící k optimalizaci procesu při podmínkách blízkých komerčnímu použití, proto je většinou provozovatelem společnost zabývající se vývojem technologie pro zpracování lignocelulózového odpadu a jejím licencováním.

Komerční biorafinerie (TRL 8–9) se vyznačuje tím, že je využita už dříve odzkoušená technologie, která je povětšinou zaměřena na zpracování konkrétní vstupní suroviny (např. dřevní štěpky a třtinové bagasy). Provoz je kontinuální s projektovanou produkční kapacitou v řádu desítek milionů litrů ročně. Provozovatel zajišťuje kontrakty jak s dodavatelem odpadu – vstupní suroviny, tak i s výkupcem etanolu.

### 3.1.2 Vstupní surovina

Dalším kritériem, podle kterého lze biorafinerie rozdělit, je vstupní surovina. V práci jsou rozděleny konkrétní vstupní suroviny do pěti kategorií, které jsou popsány v následujících podkapitolách. Jednotlivé kategorie by měly sdružit do skupin biorafinerie s podobným nastavením technologického procesu (předúpravy, sacharifikace a fermentace). Zemědělské odpady mají jiné poměrové zastoupení

celulózy, hemicelulózy a ligninu než odpady dřevní. Některé typy předúprav a enzymů jsou proto efektivnější než jiné. Výsledkem bude jiný poměr C6 a C5 cukrů, což ovlivní výběr kvasinek. Při rozdělování biorafinerií podle vstupní suroviny bylo zároveň zohledněno, zda se jedná o vedlejší produkt výroby, odpad, nebo primární surovinu.

Zatímco komerční zařízení pracují s velkým množstvím stejného odpadu, který je dán geografickými podmínkami, pilotní a demonstrační zařízení pracují velice často s různými kategoriemi odpadů, aby se otestovala schopnost zpracovat co největší škálu odpadu. Technologie, které jsou schopné účinně využít různé suroviny, je možné implementovat kdekoliv na světě, čímž se zvyšuje jejich atraktivita pro potenciálního investora.

#### *3.1.2.1 Zemědělské odpady*

Mezi zemědělské odpady byly zařazeny všechny lignocelulózové odpady, které vznikají při zpracování rostlin primárně určených k výrobě potravin. Jedná se o pšeničnou, kukuřičnou, ječmennou, ovesnou a rýžovou slámu a listy cukrové třtiny. Dále byl do této kategorie zařazen i průmyslový odpad, který vzniká přímým zpracováním těchto rostlin. Všechny tyto odpady vznikají nárazově několikrát za rok, mají neměnné složení (většinou pouze jednu složku) a dají se skladovat. Dostupnost jednotlivých surovin je závislá na geografické poloze biorafinerie – např. v Severní Americe je nejdostupnější pšeničná a kukuřičná sláma, v Jižní Americe pak listy cukrové třtiny a bagasa atp. Do této kategorie nepatří zbytky ovoce a zeleniny, protože podléhají zkáze a nelze je po delší dobu skladovat (na rozdíl od již zmíněné slámy). Odpady od fyzických osob např. ze zahrad apod., byly zařazeny do jiné kategorie (viz 3.1.2.3).

#### *3.1.2.2 Dřevní odpady*

Do této kategorie byly zařazeny veškeré odpady vznikající v lesnictví a dřevozpracujícím průmyslu, jako jsou piliny a štěpka z listnatých a jehličnatých stromů. Podobně jako zemědělské odpady se tyto odpady vyznačují neměnným složením a skladovatelností.

#### *3.1.2.3 Biologicky rozložitelné komunální odpad a procesní odpady*

Do této kategorie patří biologicky rozložitelný komunální odpad (BRKO), odpady z potravinářského průmyslu (např. pekárenské výrobky) a procesní odpady (např. sulfitový výluh a jiné zbytky při výrobě celulózy). Charakteristickou vlastností BRKO je to, že se složení suroviny na vstupu do biorafinerie mění v závislosti na ročním období. Naopak složení procesních a potravinářských odpadů se v průběhu roku příliš nemění. BRKO, procesní a potravinářské odpady jsou sdruženy do jedné kategorie, protože obsahují nejen lignocelulózu, ale i odpadní škroby a cukry. Dalším důvodem je, že jejich produkce je v průběhu roku kontinuální, a proto není potřeba je skladovat ve velkých objemech.

#### *3.1.2.4 Energetické rostliny*

Víceleté energetické rostliny jsou pěstovány za účelem sklizně biomasy na místech, která nejsou vhodná pro pěstování obilovin, zeleniny nebo ovoce. Patří mezi ně víceleté traviny, které se každý rok sklízejí, např. ozdobnice čínská (*Miscanthus sinensis*) a trsť rákosovitá (*Arundo donax*) a rychle rostoucí dřeviny

jako je vrba a hybridní topol, které se sklízejí ve dvouročních, nebo tříročních intervalech [10].

#### *3.1.2.5 Nespecifikováno*

Do poslední kategorie spadají všechny projekty, u kterých nebylo možné dohledat jejich vstupní surovinu. Jedná se převážně o demonstrační a pilotní projekty, případně projekty ve fázi plánování, u kterých se surovina ještě může změnit, nebo se o ní teprve rozhoduje.

## 3.2 Přehled biorafinerií

Výsledkem rešerše průmyslových zařízení je tabulka shromažďující informace o 51 biorafineriích lišících se technickou vyspělostí a geografickou polohou. Tyto biorafinerie jsou buď v provozu, ve výstavbě, nebo se jejich výstavba plánuje. Jedná se o biorafinerie zpracovávající zemědělské, dřevní, procesní a biologicky rozložitelné komunální odpady a energetické rostliny, tedy tzv. rostlinný odpad.

K prvotnímu vyhledání většiny projektů byla využita databáze z webu IEA Bioenergy [34]. Uvedené informace byly ověřeny nejčastěji přímo na webu provozovatele biorafinerie, kde se nacházejí zpravidla podrobnější informace o provozu zařízení. Následně byla data zanesena do tabulky (Příloha 2) a ve zjednodušené podobě uvedena v textu práce ve formě Tab. 7 až Tab. 12 spolu s výsledky průzkumu.

*Tab. 7: Seznam komerčních biorafinerií v provozu*

| Společnost<br>*Název projektu* | Umístění | Rok spuštění | Max. produkce [$10^6$ l/rok] | Vstupní surovina | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| Borregaard Industries<br>*ChemCell Ethanol* | Sarpsborg (Norsko) | 1938 | 20 | Výluh při výrobě celulózy | [42] |
| Domsjö Fabriker | Örnsköldsvik (Švédsko) | 1940 | 24 | Výluh při výrobě celulózy | [34; 43] |
| GranBio<br>*Bioflex 1* | São Miguel dos Campos (Alagoas, Brazílie) | 2014, restart: 2019 | 60 | Třtinová bagasa a sláma | [44; 45] |
| Iogen Corp.&RaÍzen<br>*Costa Pinto Project* | Piracicaba (São Paulo, Brazílie) | 2015 | 40 | Třtinová bagasa a sláma | [35; 46] |
| North European Bio Tech | Gothenburg (Švédsko) | 2015 | 5 | Potravinářské a procesní odpady | [34; 47] |
| POET-DSM Advanced Biofuels<br>*Liberty* | Emmetsburg (Iowa, USA) | 2014 | 76 | Kukuřičné stonky a klasy | [34; 48; 49] |
| Quad-Country Corn Processors<br>*Biorafinery* | Galva (Iowa, USA) | 2014 | 7,6 | Kukuřičná vláknina | [34; 50] |
| St1<br>*Etanolix Hamina* | Hamina (Finsko) | 2008 | 1,3 | Pekařské a procesní odpady | [34; 39] |
| St1<br>*Etanolix Jokioinen* | Jokioinen (Finsko) | 2011 | 8,9 | Potravinářské a procesní odpady | [34; 39] |
| St1<br>*Etanolix Lahti* | Lahti (Finsko) | 2009 | 1,3 | Potravinářské a procesní odpady | [34; 39] |
| St1<br>*Etanolix Vantaa* | Vantaa (Finsko) | 2009 | 1,3 | Pekařské a procesní odpady | [34; 39] |

*Tab. 8: Seznam komerčních biorafinerií ve výstavbě*

| Společnost | Umístění | Rok spuštění | Max. produkce [$10^6$ l/rok] | Vstupní surovina | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| AustroCel Hallein | Hallein (Rakousko) | 2020 | 38 | Sulfitový výluh z buničiny smrkového dřeva | [34] |
| Bharat Petroleum Corporation | Bargarh (Odisha, Indie) | 2020 | 36,5 | Rýžová sláma | [51; 52] |
| Clariant | Podari (Rumunsko) | 2020 | 63 | Pšenična sláma | [53; 54] |
| Energochemica | Strážske (Slovensko) | 2017 | 70 | Nespecifikováno | [35] |
| Fiberight *Commercial Plant* | Hampden (Maine. USA) | 2019 | 23 | Biologicky rozložitelný komunální odpad | [34; 55] |

*Tab. 9: Seznam komerčních biorafinerií v plánu*

| Společnost | Umístění | Rok spuštění | Max. produkce [$10^6$ l/rok] | Vstupní surovina | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| Anhui Guozhen Group & Chemtex<br>*Fuyang project* | Fuyang (Anhui, Čína) | – | 63 | Sláma, kukuřičné stonky | [34; 56] |
| Enviral&Clariant | Leopoldov (Slovensko) | – | 63 | Dodá Enviral (zpracovatel i E1G) | [53; 57] |
| INA | Sisak (Chorvatsko) | – | 70 | Ozdobnice, sláma | [34] |
| Kanteleen Voima<br>*Nordfuel* | Haapavesi (Finsko) | 2021 | 82 | Dřevní odpady | [58; 59] |
| NRL + Fortum | (Assam, India) | – | 60 | Bambus | [60] |
| ORLEN Poludnie<br>*Jedlicze Site* | Jedlicze (Polsko) | – | 32 | Sláma | [34] |
| Sainc Energy<br>*Cordoba* | Villaralto (Španělsko) | 2020 | 32 | Nespecifikováno | [34] |
| St1<br>*Cellunolix Follum* | Ringerike (Norsko) | 2021 | 50 | Piliny a štěpka | [34; 39] |
| St1<br>*Cellunolix Kajaani 2* | Kajaani (Finsko) | 2024 | 50 | Piliny a štěpka | [34; 39] |
| St1<br>*Cellunolix Pietarsaari* | Pietarsaari (Finsko) | 2024 | 50 | Piliny a štěpka | [34; 39] |
| Versalis<br>*Crescentino restart* | Crescentino (Itálie) | 2020 | 51 | Rýžová a pšeničná sláma, trsť a ozdobnice | [34; 35; 61] |

*Tab. 10: Seznam demonstračních biorafinerií v provozu*

| Společnost | Umístění | Rok spuštění | Max. produkce [$10^6$ l/rok] | Vstupní surovina | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| Clariant<br>*Grace project* | Straubing (Německo) | 2012 | 1,3 | Ozdobnice, proso, pšeničná a kukuřičná sláma | [35] |
| Fiberight<br>*Integrated Demonstration Plant* | Lawranceville (Virgina, USA) | 2012 | 0,004 | Biologicky rozložitelný komunální odpad | [34; 55] |
| Chempolis | Oulu (Finsko) | 2008 | 6,3 | Dřevní odpad, sláma, traviny, bagasa, kukuřičné stonky | [34] |
| IFP<br>*Futurol* | Bucy-Le-Long (Francie) | 2016 | 0,4 | Zemědělské zbytky | [34; 35; 62] |
| Iogen Corporation | Ottawa (Ontario, Kanada) | 2004 | 2 | Pšeničná, ječmenná a ovesná sláma, kukuřičné stonky, třtinová bagasa aj. | [34] |
| Jilin Fuel Alcohol<br>*Jilin 2* | Jilin (Jilin, Čína) | 2006 | 3,8 | Stonky | [34] |
| North European Bio Tech | Kajaani (Finsko) | 2017 | 10 | Piliny jehličnatých stromů | [39] |
| Praj<br>*2G bio-rafinery* | Maharashtra (Indie) | 2017 | 1 | Kukuřičná, pšeničná a rýžová sláma, třtinová bagasa aj. | [63; 64] |
| SEKAB E-Technology<br>*Demo plant* | Örnsköldsvik (Švédsko) | 2013 | 0,2 | Primárně dřevní štěpka, agrární zbytky | [34; 37; 43] |
| Shandong Zesheng Biotech<br>*Zesheng* | Dongping (Shandong, Čína) | 2006 | 3,8 | Sláma | [34] |
| St1<br>*Bionolix Hameenlinna* | Hameenlinna (Finsko) | 2010 | 1 | Komunální a průmyslový bioodpad | [39] |

*Tab. 11: Seznam pilotních biorafinerií v provozu*

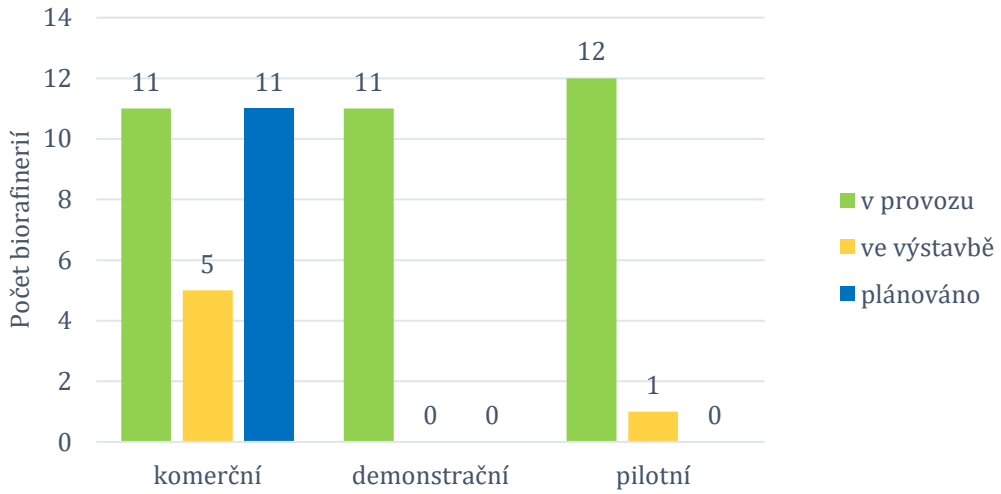
| Společnost | Umístění | Rok spuštění | Max. produkce [$10^6$ l/rok] | Vstupní surovina | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| Borregaard Industries *BALI Pilot* | Sarpsborg (Norsko) | 2012 | – | Třtinová bagasa, smrk, eukalyptus, pšeničná sláma, aj. | [42] |
| Clariant *Pilot* | Mnichov (Německo) | 2009 | 0,001 | Sláma, třtinová bagasa, proso, ozdobnice | [65] |
| Energy & Chemical Department of ECUST *Energy pilot* | Šanghaj (Čína) | 2005 | 0,8 | Dřevní a obilninové zbytky | [34] |
| Iowa State university *BioCentury Research Farm* | Boone (Iowa, USA) | 2009 | 0,3 | Celý strom Eucalyptus grandis | [34] |
| NREL *Integr. Bioraf. Research Facility* | Golden (Colorado, USA) | 2011 | 0,1 | Lignocelulózová biomasa | [34] |
| Petrobras | Rio de Janeiro (Brazílie) | 2007 | 0,34 | Třtinová bagasa | [34] |
| POET *Scotland* | Scotland (Jižní Dakota, USA) | 2008 | 0,08 | Kukuřičná vláknina, klasy a stonky | [34] |
| Procethol 2G *Futurol* | Pomacle (Francie) | 2011 | 3,4 | Dřevní a zemědělské zbytky, energetické rostliny | [34; 35] |
| PTT-RTI | Ayutthaya (Thajsko) | 2014 | 0,002 | Rýžová sláma, listy cukrové třtiny | [34] |
| St1 *Etanolix Ubon Ratchathan* | Ubon Ratchathani (Thajsko) | 2018 | – | Odpad při výrobě maniokového škrobu | [38] |
| Versalis *Rivalta Scrivia* | Alessandria (Itálie) | 2009 | 0,45 | Lignocelulózová biomasa | [35] |
| Weyland | Bergen (Norsko) | 2010 | 0,2 | Třtinová bagasa, zbytky kukuřice, rýžová sláma, dřevní odpady, papír | [66] |

*Tab. 12: Seznam pilotních biorafinerií ve výstavbě*

| Společnost | Umístění | Rok spuštění | Max. produkce [$10^6$ l/rok] | Vstupní surovina | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| Ethtec | Harwood (Austrálie) | – | – | Dřevní zbytky, třtinová bagasa | [67] |

### 3.2.1 Rozdělení biorafinerií dle technické vyspělosti a statusu

Nejdříve byly rozděleny biorafinerie dle technické vyspělosti a zároveň podle statusu, tedy jestli jsou v provozu, ve výstavbě nebo se jejich výstavba plánuje. Z nalezených projektů je 27 komerčních (z toho 11 v provozu, 5 ve výstavbě a dalších 11 v plánu). Demonstračních zařízení je v provozu 11, ve výstavbě ani v plánu nejsou žádná. Pilotních projektů, u kterých šlo ověřit status je celkem 12 (z toho je 11 v provozu a jeden ve výstavbě (přesněji jde o přemístění stávajícího projektu na nové místo)). Uvedené informace shrnuje Obr. 12.




*Obr. 12: Přehled statusu biorafinerií*

### 3.2.2 Průměr, modus a medián doby provozu biorafinerií

Průměrná doba provozu komerčních biorafinerií je zatížena enormní nejistotou a není proto relevantní ji uvádět. Nejistota je způsobena stářím projektů společností Borregaard Industries a Domsjö Fabriker. Medián provozu je 9 let a modus 6 let.

Demonstrační biorafinerie fungují průměrně 9,0 let se směrodatnou odchylkou 4,6 let. Medián doby provozu je 8 let a modus je také 8 let.

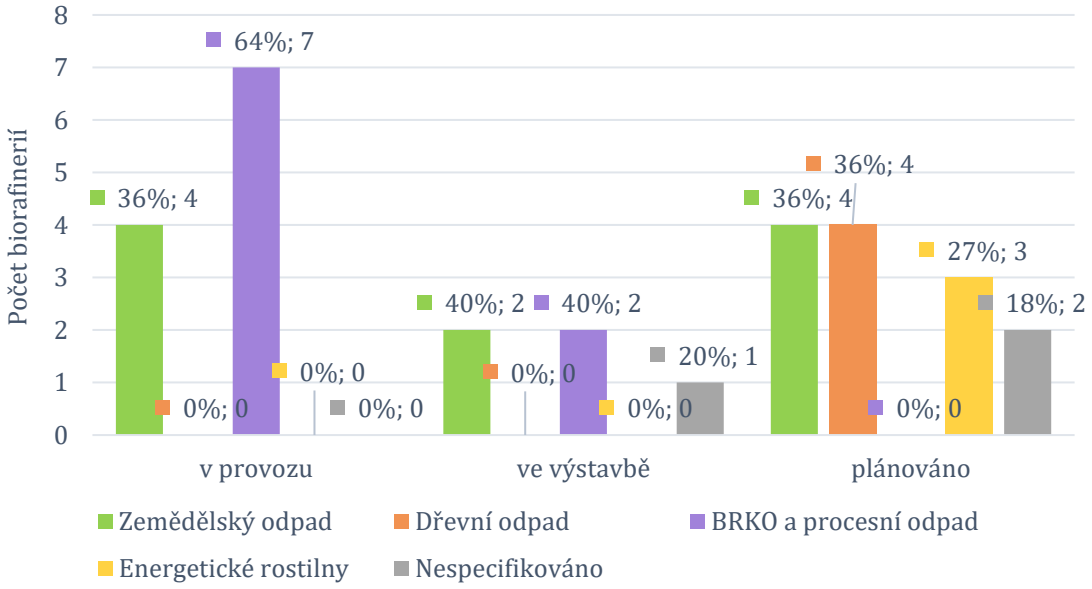
U pilotních biorafinerií je průměrná doba provozu 9,8 let se směrodatnou odchylkou 3,4 let. Medián doby provozu je 10,5 let a modus je 11 let.

### 3.2.3 Přehled vstupních surovin komerčních biorafinerií a jejich kapacity produkce

Z výsledků vyplývá, že u komerčních biorafinerií, které jsou v provozu nebo ve výstavbě, jsou vstupní suroviny pouze z jedné kategorie, případně se využívá jen jedna konkrétní surovina. Z jedenácti projektů v provozu vyrábí sedm (tedy 64 %) bioetanol z biologicky rozložitelného komunálního odpadu a/nebo procesního odpadu. Zemědělský odpad zpracovávají čtyři biorafinerie (tedy 36 %). Žádná komerční lignocelulózová biorafinerie využívající dřevní odpad nebo energetické rostliny k výrobě bioetanolu v současnosti není v provozu, ani není ve výstavbě.

Aktuálně probíhá výstavba pěti biorafinerií, dvě z těchto zařízení budou využívat zemědělské odpady, další dvě pak BRKO a procesní odpady. U posledního projektu zatím není specifikováno, ze které vstupní suroviny se bude bioetanol vyrábět.

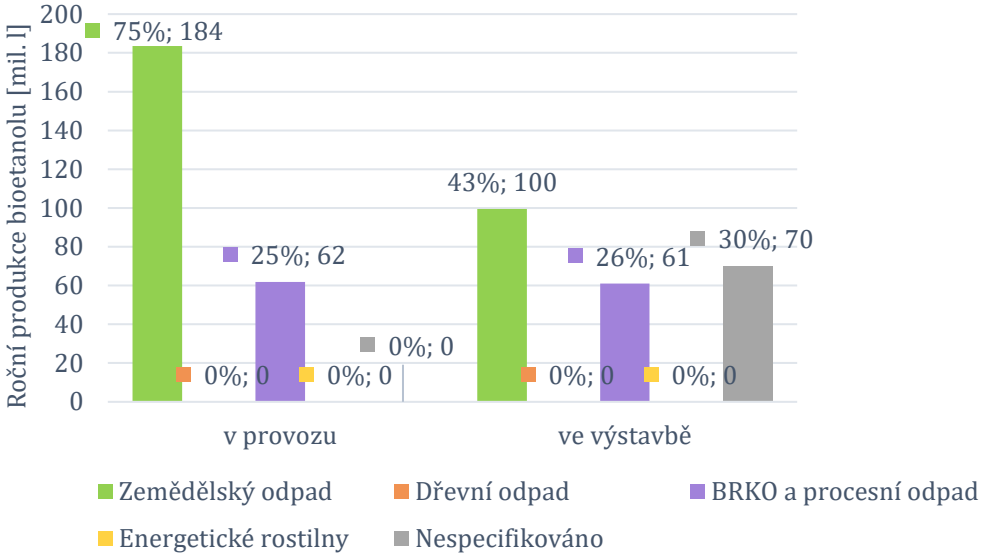
Do budoucna je naplánována výstavba (případně opětovné spuštění) dalších jedenácti biorafinerií, přičemž dvě z nich budou schopny zpracovat více druhů odpadu. Z dřevních odpadů budou vyrábět čtyři biorafinerie (36 %), ze zemědělských odpadů plánují vyrábět etanol rovněž čtyři biorafinerie (36 %). Nově se plánuje výstavba zařízení schopných zpracovávat energetické rostliny, konkrétně tři (27 %) z nich. Přehled vstupních surovin komerčních biorafinerií uvádí Obr. 13.




*Obr. 13: Rozložení komerčních biorafinerií dle vstupních surovin*

Pokud budeme uvažovat i projektovanou produkci těchto biorafinerií, zjistíme, že ve zmiňovaných čtyřech zařízeních zpracovávajících zemědělský odpad lze vyrobit až 184 milionů litrů bioetanolu, což je 75 % celkové kapacity produkce bioetanolu 2. generace. Na druhou stranu v sedmi zařízeních vyrábějících etanol z BRKO a procesního odpadu lze vyrobit jen 62 milionů litrů ročně, což tvoří zbývajících 25 % z celkové kapacity produkce komerčních biorafinerií. Dohromady tak produkce bioetanolu 2. generace v komerčních zařízení může být až 245 milionů litrů ročně.

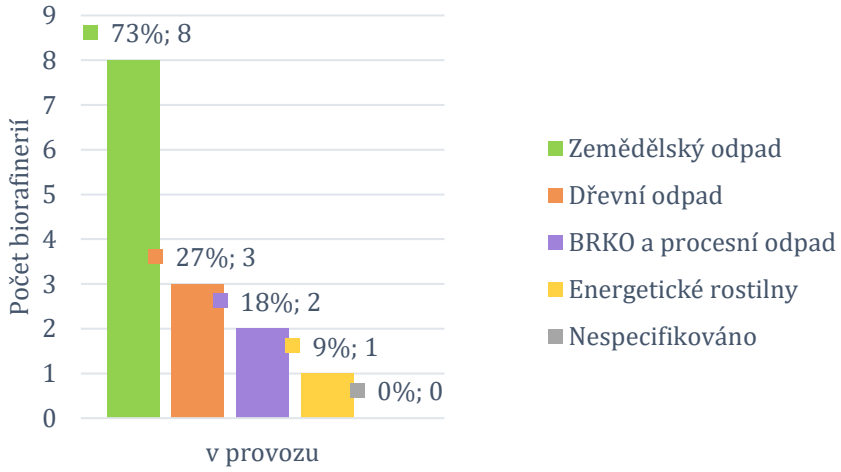
Ve výstavbě je pět biorafinerií s celkovou projektovanou kapacitou výroby 231 milionů litrů ročně. Z toho 100 mil. litrů ročně (43 %) lze vyrobit ze zemědělského odpadu, 61 mil. litrů (26 %) z BRKO a procesního odpadu. U jednoho zařízení s kapacitou produkce 70 mil. litrů ročně (30 %) není specifikováno, ze které suroviny se bude etanol vyrábět. Aktuálně je naplánována výstavba dalších dvanácti biorafinerií na bioetanol 2. generace, které budou schopny vyrobit přes 500 mil. litrů bioetanolu. Jelikož některá zařízení budou pracovat s různými kategoriemi vstupních surovin, nelze přímo určit, kolik bioetanolu 2. generace se z jaké suroviny vyrobí. Přehled kapacit produkce biorafineriích v provozu a ve výstavbě uvádí Obr. 14.




*Obr. 14: Rozložení kapacity roční produkce bioetanolu komerčních biorafinerií podle vstupní suroviny*

### 3.2.4 Přehled vstupních surovin demonstračních biorafinerií a kapacity jejich produkce

Jak bylo zmíněno výše, v současnosti je v provozu jedenáct demonstračních biorafinerií, přičemž v některých se pracuje s více druhy vstupní suroviny. Nelze proto jednoznačně určit, jaké množství bioetanolu se vyrobí z konkrétní suroviny. Z dvanácti biorafinerií jich osm (73 %) zpracovává zemědělské odpady, tři zařízení (tedy 27 %) zpracovávají dřevní odpad. BRKO a procesní odpad zpracovávají dvě zařízení (tedy 18 %) a energetické rostliny jedno zařízení (9 %). V současnosti výstavba žádné demonstrační biorafinerie neprobíhá a není ani v plánu. Shrnutí dat zobrazuje Obr. 15. Celková kapacita produkce demonstračních biorafinerií je zhruba 30 mil. litrů ročně.



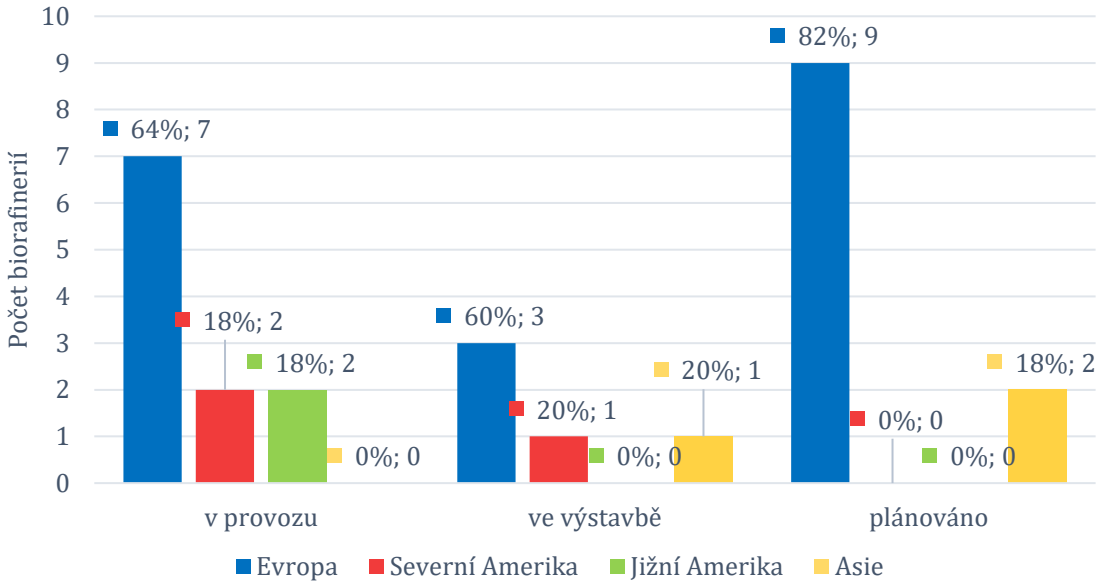

*Obr. 15: Rozložení demonstračních biorafinerií dle vstupních surovin*

### 3.2.5 Geografická poloha biorafinerií

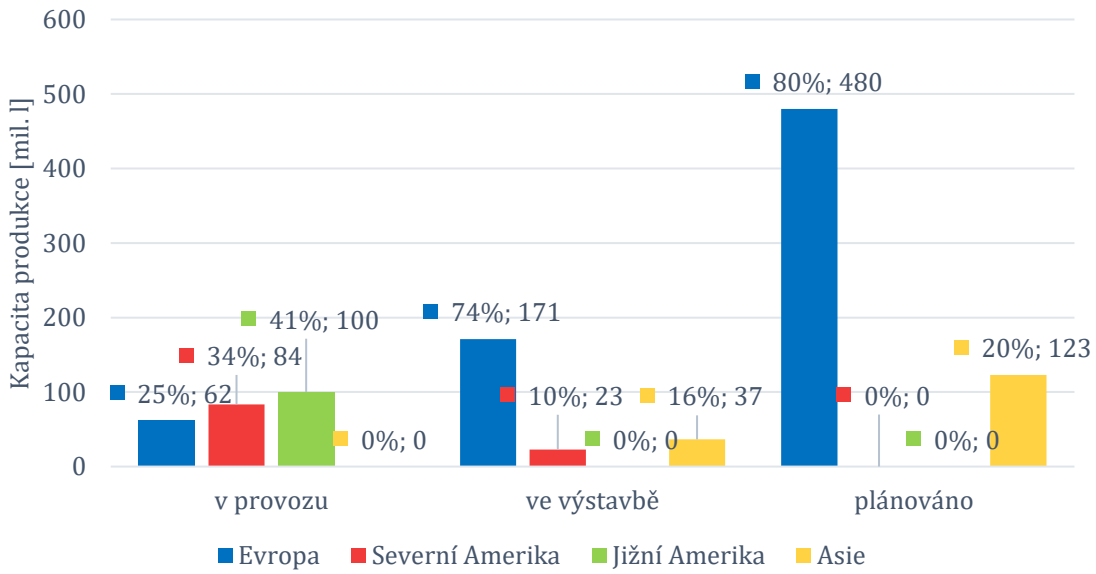
Sedm z jedenácti komerčních biorafinerií v provozu (64 %) se nachází v Evropě a mají celkovou kapacitu produkce 62 mil. litrů ročně, což je jen 25 % z celkové kapacity produkce výroby bioetanolu 2. generace. Dvě zařízení jsou postavena jak v Severní, tak Jižní Americe (18 %). Zatímco v Severní Americe je kapacita produkce celkem 84 mil. litrů ročně (34 %), v Jižní Americe je instalovaná kapacita vyšší – 100 mil. litrů ročně (41 %).

Nejvíce biorafinerií se v současnosti staví v Evropě. Celkem se zde staví tři z pěti zařízení (60 %) s plánovanou kapacitou produkce 171 mil. l/rok, což činí 74 % z celkové kapacity produkce biorafinerií ve výstavbě. V Severní Americe a Asii je ve výstavbě po jednom zařízení (20 %), v Severní Americe s kapacitou produkce 23 mil. l/rok (10 %) a v Asii s produkcí 37 mil. l/rok (16 %).

V plánu je postavit dalších jedenáct biorafinerií, z toho v Evropě je v plánu devět biorafinerií (82 %) s celkovou kapacitou produkce 480 mil. l/rok, což činí 80 % z celkové plánované kapacity produkce bioetanolu 2. generace. Další dva projekty (18 %) jsou v plánu v Asii a měly by mít kapacitu produkce 123 mil. l/rok (20 %). Celkový přehled počtu komerčních biorafinerií a jejich produkce v závislosti na geografické poloze uvádí Obr. 16 a Obr. 17.

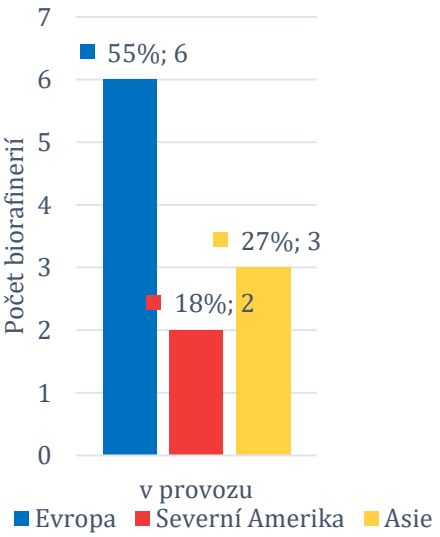



*Obr. 16: Rozložení komerčních biorafinerií na jednotlivých světadílech*

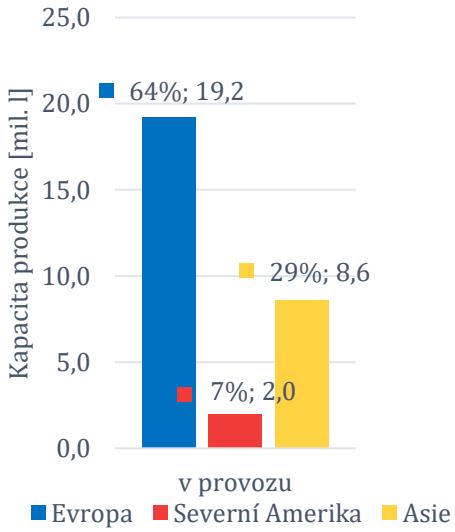



*Obr. 17: Rozložení kapacity produkce bioetanolu komerčních biorafinerií na světadílech*

Nejvíce demonstračních biorafinerií v provozu je opět v Evropě, konkrétně jich je šest z jedenácti (55 %). Celková kapacita jejich produkce je 19,2 mil litrů ročně, což je 64 % z celkové kapacity produkce výroby bioetanolu z odpadu v demonstračních zařízeních. V Asii jsou momentálně v provozu tři zařízení (27 %) s produkcí až 8,6 mil. litrů za rok (29 %). Zbývající dvě zařízení (18 %) jsou postavena v Severní Americe a mají kapacitu produkce 6,6 mil. litrů ročně (7 %). Přehled počtu demonstračních biorafinerií v provozu a jejich produkce v závislosti na geografické poloze uvádí Obr. 18, respektive Obr. 19.




*Obr. 18: Rozložení demonstračních biorafinerií na jednotlivých světadílech*




*Obr. 19: Rozložení kapacity produkce bioetanolu demonstračních biorafinerií na světadílech*

# 4 Diskuze

V úvodní kapitole byl přiblížen proces výroby bioetanolu 2. generace z lignocelulózového odpadu, včetně popsání některých úskalí při jeho zpracování. Množství citovaných studií, které se zabývaly návrhem průmyslového lihovaru pro zpracování lignocelulózového odpadu na bioetanol, uvažovaly předúpravu zředěnou kyselinou nebo parní expanzí a poté simultánní sacharifikaci a fermentaci (SSF). Velmi podobně fungují komerční licencované technologie s tím rozdílem, že je z velké části využívána metoda oddělené hydrolýzy a fermentace. Tyto komerční technologie jsou vyvíjeny dceřinými společnostmi petrochemických firem (Versalis, St1), společnostmi zabývajícími se hlavně organickou chemií (SEKAB, Praj, Clariant) nebo výrobci bioetanolu 1. generace (Quad-Country Corn Processors).

V dalších kapitolách se práce zaměřila především na komerční projekty, jejichž realizace odráží aktuální stav výroby bioetanolu z odpadu. Ze získaných dat vyplývá, že ačkoli je v provozu jedenáct komerčních zařízení, více než polovina z nich vyrábí méně než 10 milionů litrů bioetanolu ročně. Jak bylo zmíněno v kapitole 1.3, optimální z hlediska ceny bioetanolu z lignocelulózy by měla být produkce 140–280 milionů litrů ročně. K těmto hodnotám se neblíží ani jedna z fungujících biorafinerií. Největší komerční biorafinerií (včetně těch ve výstavbě a plánovaných) je projekt *Liberty* firmy POET-DSM Advanced Biofuels nacházející se v USA (viz Tab. 7). Z kukuřičných stonků a klasů může vyprodukovat metodou SSF až 76 milionů litrů bioetanolu ročně. Absence větších projektů je pravděpodobně způsobena vysokými investičními náklady, pohybující se okolo 200 milionů dolarů [28].

Z průzkumu vyplývá, že vstupní surovina biorafinerie je závislá na období, kdy bylo zařízení postaveno. Nejstarší biorafinerií je zařízení společnosti Borregaard Industries, které vyrábí bioetanol 2. generace již od roku 1938 v norském Sarpsborgu. Nejedná se ovšem o biorafinerii, která by byla primárně určena k výrobě bioetanolu z odpadní biomasy, ale o závod vyrábějící celulózu. Odpadním produktem je v tomto případě směs cukrů a pojiv, přičemž cukry se přímo fermentují na etanol pomocí kvasinek. Pojiva (lignin) se dočišťují a zpracovávají na vanilin a další chemické produkty. Podobně funguje již od roku 1940 také druhý nejstarší projekt švédské firmy Domsjö Fabriker AB v Örnsköldsviku. Obě výše zmíněná skandinávská zařízení mohou produkovat zhruba 20 mil. litrů bioetanolu ročně.

Dalšími biorafineriemi, které fungují už více než deset let, jsou projekty firmy St1 využívající technologii Etanolix® (kapitola 2.4). Tyto projekty mají nízkou kapacitu produkce od 1 do 10 milionů litrů ročně. Výroba bioetanolu spočívá ve zpracování potravinářských a procesních odpadů obsahujících cukry a škroby, podobně jako procesy produkující bioetanol 1. generace. Nízká kapacita produkce je kompenzována nízkými investičními náklady a rychlou realizací, přičemž zdroj vstupní suroviny je víceméně stabilní. Možná právě proto je těchto biorafinerií v současnosti nejvíce.

Až v poslední dekádě se zprovozňují biorafinerie produkující násobně vyšší množství bioetanolu. Jedná se o již zmíněný projekt *Liberty* a zařízení vybudovaná v Brazílii poblíž plantáží na cukrovou třtinu, konkrétně *Bioflex 1* a *Costa Pinto Project* s kapacitou produkce 60, respektive 40 mil. l/rok. Tato zařízení zpracovávají už lignocelulózovou biomasu (třtinovou bagasu, zbytky kukuřice) a jsou schopna

vyrobit vyšší desítky milionů litrů ročně. Na základě Obr. 14 (str. 41) lze předpokládat, že produkce bioetanolu 2. generace ze zemědělského odpadu má velký potenciál, jelikož je z něj v současnosti vyráběno nejvíce bioetanolu.

V budoucnu se dle Obr. 13 (str. 40) bude výroba bioetanolu ubírat pravděpodobně směrem ke zpracování zemědělských a dřevních odpadů (převážně pilin) a energetických rostlin. Vzhledem k velké plánované kapacitě produkce se bude ve většině případů jednat o produkci bioetanolu z lignocelulózové biomasy.

Při srovnání stáří jednotlivých projektů pomocí modu je vidět, že nejstaršími projekty jsou pilotní, poté demonstrační a nejmladšími jsou komerční. Zdůvodnění je logické – technologie je nejdříve vyvíjena na pilotních zařízeních, poté ověřena na demonstračních zařízeních, a nakonec nasazena v komerčním provozu. Medián i průměr se této návaznosti vymykají, protože jsou ovlivněny již zmíněnými projekty firem Borregaard a Domsjö Fabriker. Tyto projekty jsou sice biorafineriemi, avšak jejich hlavním produktem není bioetanol, nýbrž celulóza. Za předpokladu, že se při výpočtu tato zařízení vynechají, je průměr doby provozu komerčních zařízení 8 let se směrodatnou odchylkou 2,3 let a medián i modus 6 let. Průměr i medián doby provozu jsou tak stejně jako modus menší, než u demonstračních a pilotních biorafinerií.

V Evropě se nachází největší počet fungujících komerčních biorafinerií. Zároveň se zde také těchto zařízení nejvíce staví a plánuje vybudovat. Právě v Evropě (konkrétně ve Finsku) je postaveno velké množství projektů firmy St1, která buduje již zmíněná malá zařízení vyrábějící bioetanol z potravinářských a procesních odpadů. Do budoucna plánuje postavit zařízení zpracovávající lignocelulózovou dřevní biomasu technologií Cellunolix®, která budou svojí velikostí zapadat do současného konceptu velmi malých provozů s kapacitou produkce od 1 do 10 mil. litrů bioetanolu ročně.

Z hlediska kapacity produkce komerčních biorafinerií vede Jižní Amerika, kde se bioetanol vyrábí ze třtinové bagasy, která je odpadním produktem při výrobě bioetanolu 1. generace, a slámy, která je nyní běžně nechávána na polích nebo pálena. Na druhou stranu, kapacita produkce demonstračních biorafinerií i jejich počet je největší v Evropě. Účel demonstračních zařízení je ale odlišný od účelu komerčních biorafinerií, proto nemá smysl tato zařízení porovnávat z hlediska produkce bioetanolu, což platí i pro pilotní projekty. Poloha demonstračních a pilotních biorafinerií napovídá, že většina firem zabývajících se vývojem technologií výroby etanolu z odpadu se nachází v nejrozvinutějších částech světa.

Tato práce přináší shrnutí momentální situace na poli komerční výroby etanolu 2. generace. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2, výchozím zdrojem informací byl web IEA Bioenergy [34], který byl přínosný v prvotním vyhledání velké části projektů. Analýzou webových stránek provozovatelů samotných biorafinerií a webů zabývajících se výzkumem a vývojem v oblasti biopaliv pak byly dohledány aktuálnější informace. Některá zařízení už byla odstavena, změnila svého majitele nebo byl jejich účel pozměněn. Bylo nalezeno i několik biorafinerií, které na webu IEA Bioenergy uvedeny nebyly.

Práci bohužel limituje malý statistický soubor, který je dán tím, že technologie výroby bioetanolu z odpadu je na komerční úrovni stále na počátku. Statistické výsledky se proto mohou lišit v průběhu dalších několika let, v závislosti na tom, jak bude počet biorafinerií přibývat, nebo ubývat.

# 5 Závěr

Bakalářská práce se věnovala technologii výroby etanolu 2. generace a její průmyslové aplikaci. Jedna z vhodných vstupních surovin je lignocelulózová biomasa, která je nejhojnějším druhem biomasy na světě. Lignocelulózu obsahují zemědělské odpady (např. pšeničná sláma, zbytky kukuřice a cukrové třtiny), dřevní odpady (např. piliny, štěpka) a energetické rostliny (např. ozdobnice, proso). Tento materiál se pomocí předúpravy, sacharifikace a fermentace přemění na etanol, jenž je poté separován a purifikován, aby mohl být využit v chemickém a petrochemickém průmyslu. Zmíněné kroky při výrobě tohoto bioetanolu byly detailněji popsány v první kapitole, zatímco v druhé kapitole byly uvedeny některé ze stávajících komerčních technologií. Tyto technologie, jmenovitě PROESA®, Sunliquid® a CelluAPP®, pracují s předúpravami pomocí parní expanze, zředěné kyseliny, případně s jejich kombinací. Sacharifikace a fermentace mohou probíhat odděleně, nebo v režimu simultánní sacharifikace a fermentace (SSF), kdy oba tyto kroky probíhají najednou. Technologie Etanolix® je naopak optimalizovaná pro zpracovávání odpadu z potravinářského průmyslu (např. pekárenské výrobky) obsahující cukry a škroby.

V rámci práce byla řešena i ekonomičnost a konkurenceschopnost výroby etanolu 2. generace z lignocelulózy vůči konvenčnímu bioetanolu a syntetickému lihu. Z citovaných studií vyplývá, že při využití již zmíněných typů předúprav a metody SSF lze předpokládat návratnost investice. Dále bylo zjištěno, že cenu bioetanolu nejvíce ovlivňuje cena vstupní suroviny a kapitálové náklady. Ke snížení těchto nákladů je nutné postavit dostatečně velké zařízení, které by na základě studií mělo zpracovat 2000–4000 tun suché biomasy denně, což lze za předpokladu 350 pracovních dnů a výtěžnosti etanolu 200 l/t suché biomasy vyjádřit jako kapacitu produkce 140–280 mil. l/rok.

Za účelem porovnání teoretických dat s praxí byl proveden průzkum stávajících průmyslových (komerčních), demonstračních a pilotních zařízení, která byla v rámci práce nazývaná jako biorafinerie. Biorafinerie je zařízení pro přeměnu, v tomto případě, užitkových rostlin na bioetanol nebo další chemické produkty (např. lignin). Nalezeno bylo 11 komerčních, 11 demonstračních a 12 pilotních biorafinerií v provozu a další ve výstavbě a ve fázi plánování. Největšími biorafineriemi jsou POET-DSM Advanced Biofuels: *Liberty*, Granbio: *Bioflex 1* a Iogen Corp & RaÍzen: *Costa Pinto Project* s kapacitou produkce 76, 60 a 40 mil. l/rok. Tato zařízení zpracovávají zbytky kukuřice a cukrové třtiny, tedy lignocelulózovou biomasu, a byla dostavěna a spuštěna v uplynulých šesti letech v USA a Brazílii. Provozně starší komerční biorafinerie, postavené ve Skandinávii, zpracovávají odpadní cukry a škroby, z nichž lze etanol vyrobit snáze.

Z výsledků vyplývá, že ani největší současná biorafinerie se z hlediska výrobní kapacity neblíží optimálním hodnotám. Na druhou stranu se ukázalo, že v současných zařízeních zpracovávajících lignocelulózovou biomasu lze vyrobit až 184 mil. litrů ročně, což činí 75 % celkové kapacity produkce bioetanolu 2. generace. Z toho lze vyvodit, že oproti procesním odpadům (obsahujícím škroby a cukry) má lignocelulózová biomasa větší potenciál k výrobě bioetanolu 2. generace. Navíc jsou ve výstavbě a v plánu další projekty biorafinerií, které budou zpracovávat lignocelulózu ve formě zemědělského i dřevního odpadu.

V nadcházejících letech bude důležité sledovat vývoj plánovaných projektů. Jejich úspěšná realizace a provoz by mohly předznamenat postupný útlum výroby bioetanolu 1. generace, který konkuruje produkci potravin, a motivovat další společnosti, aby investovaly do výzkumu a vývoje nových technologií, které umožňují přeměnit lignocelulózový odpad na pokročilé biopalivo.

# 6 Seznam citované literatury


[1] CARRIGAN, John. Applications of Cellulase in Biofuel Industry. *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering* [online]. Elsevier, 2016, s. 177-184 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/B978-0-444-63507-5.00015-0. ISBN 9780444635075. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.01.023

[2] TRAN, Thi Tuong An et al. Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass. *Alcohol Fuels - Current Technologies and Future Prospect* [online]. 1. Ho Chi Minh City: IntechOpen, 2019 [cit. 2019-12-05]. DOI: 10.5772/intechopen.86437. ISBN 978-1-78985-044-4. Dostupné z: DOI: 10.5772/intechopen.86437

[3] KENNES, David et al. Bioethanol production from biomass: carbohydrate vs syngas fermentation: carbohydrate vs syngas fermentation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. Wiley, 2016, **91**(2), 304-317. DOI: 10.1002/jctb.4842. ISSN 0268-2575. Dostupné také z: https://doi.org/10.1002/jctb.4842

[4] PICCOLO, Chiara a Fabrizio BEZZO. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2009, **33**(3), 478-491 [cit. 2019-12-05]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.08.008. ISSN 09619534. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096195340800202X

[5] KRÁTKÝ, Lukáš. *Technologie a zařízení pro intenzifikaci termo- a biochemické konverze odpadů na ušlechtilé chemické látky a biopaliva*. Praha, 2015. Habilitační práce. České vysoké učení technické v Praze.

[6] JENKINS, B.M et al. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* [online]. 1998, **54**(1-3), 17-46 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/S0378-3820(97)00059-3. ISSN 03783820. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382097000593

[7] SEGHMAN, Petr. *Lignocelulózová bioetanolová biorafinerie*. Praha, 2017. Dostupné z: http://hdl.handle.net/10467/73249. Diplomová práce. České vysoké uční technické v Praze. Vedoucí práce Krátký Lukáš.

[8] ISIKGOR, Furkan H. a C. Remzi BECER. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry* [online]. 2015, **6**(25), 4497-4559 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1039/C5PY00263J. ISSN 1759-9954. Dostupné z: xlink.rsc.org/?DOI=C5PY00263J

[9] TORTOSA MASIÁ, A.A. et al. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology* [online]. 2007, **88**(11-12), 1071-1081 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.06.011. ISSN 03783820. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382007001476

[10] VALENTINE, John et al. Food vs. fuel: the use of land for lignocellulosic 'next generation' energy crops that minimize competition with primary food production. *GCB Bioenergy* [online]. 2012, **4**(1), 1-19 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1111/j.1757-1707.2011.01111.x. ISSN 17571693. Dostupné z: doi.wiley.com/10.1111/j.1757-1707.2011.01111.x

[11] ADITIYA, H.B. et al. Second generation bioethanol production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2016, **66**, 631-653 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.015. ISSN 13640321. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116303434

[12] MOSIER, Nathan et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* [online]. 2005, **96**(6), 673-686 [cit. 2020-07-05]. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.06.025. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960-8524(04)00253-6

[13] ALVIRA, Pablo et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(13), 4851-4861 [cit. 2020-07-06]. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.093. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409015983

[14] CANIO, De, De BARI a Romano PATRIZI. Latest Frontiers in the Biotechnologies for Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass. DOS SANTOS BERNARDES, Marco Aurelio, ed. *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects* [online]. InTech, 2011, s. 163-196 [cit. 2020-07-09]. DOI: 10.5772/19825. ISBN 978-953-307-478-8.

[15] YUAN, Zhaoyang, Yangbing WEN a Guodong LI. Production of bioethanol and value added compounds from wheat straw through combined alkaline/alkaline-peroxide pretreatment. *Bioresource Technology* [online]. 2018, **259**, 228-236 [cit. 2020-07-13]. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.03.044. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418303821

[16] SALAPA, Ioanna et al. Organosolv pretreatment of wheat straw for efficient ethanol production using various solvents. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2017, **100**, 10-16 [cit. 2020-07-13]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.03.011. ISSN 09619534. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953417300983

[17] CHIARELLO, Luana M. et al. Production of cellulosic ethanol from steam-exploded Eucalyptus urograndis and sugarcane bagasse at high total solids and low enzyme loadings. *Sustainable Chemical Processes* [online]. 2016, **4**(1) [cit. 2020-07-13]. DOI: 10.1186/s40508-016-0059-4. ISSN 2043-7129.

[18] LI, Ying et al. Boosting Ethanol Productivity of Zymomonas mobilis 8b in Enzymatic Hydrolysate of Dilute Acid and Ammonia Pretreated Corn Stover Through Medium Optimization, High Cell Density Fermentation and Cell Recycling. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2019, **10** [cit. 2020-07-18]. DOI:

10.3389/fmicb.2019.02316. ISSN 1664-302X. Dostupné z: https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2019.02316/full

[19] NTAIKOU, Ioanna et al. Valorization of kitchen biowaste for ethanol production via simultaneous saccharification and fermentation using co-cultures of the yeasts Saccharomyces cerevisiae and Pichia stipitis. *Bioresource Technology* [online]. 2018, **263**, 75-83 [cit. 2020-07-18]. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.04.109. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418306321

[20] YEH, Ren-Hua et al. Bioethanol production from pretreated Miscanthus floridulus biomass by simultaneous saccharification and fermentation. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2016, **94**, 110-116 [cit. 2020-07-18]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.08.009. ISSN 09619534. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096195341630277X

[21] MCINTOSH, Shane et al. Pilot-scale cellulosic ethanol production using eucalyptus biomass pre-treated by dilute acid and steam explosion. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2016, **10**(4), 346-358 [cit. 2020-07-18]. DOI: 10.1002/bbb.1651. ISSN 1932104X. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.1651

[22] TRINH, Ly Thi Phi et al. Aqueous acidified ionic liquid pretreatment for bioethanol production and concentration of produced ethanol by pervaporation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2019, **69**, 57-65 [cit. 2020-07-18]. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.09.008. ISSN 1226086X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X18306270

[23] LIU, Gang a Jie BAO. Constructing super large scale cellulosic ethanol plant by decentralizing dry acid pretreatment technology into biomass collection depots. *Bioresource Technology* [online]. 2019, **275**, 338-344 [cit. 2020-06-04]. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.12.061. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241831722X

[24] FROLKOVA, A. K. a V. M. RAEVA. Bioethanol dehydration: State of the art. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* [online]. 2010, **44**(4), 545-556 [cit. 2020-07-07]. DOI: 10.1134/S0040579510040342. ISSN 0040-5795. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1134/S0040579510040342

[25] MULIA-SOTO, Jorge Francisco a Antonio FLORES-TLACUAHUAC. Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation. *Computers & Chemical Engineering* [online]. 2011, **35**(8), 1532-1546 [cit. 2020-07-07]. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2011.03.011. ISSN 00981354. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135411001013

[26] CHANDEL, Anuj Kumar et al. Comparative analysis of key technologies for cellulosic ethanol production from Brazilian sugarcane bagasse at a commercial scale. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2019, **13**(4), 994-1014 [cit. 2020-06-04]. DOI: 10.1002/bbb.1990. ISSN 1932-104X. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbb.1990

[27] MUPONDWA, Edmund, Xue LI a Lope TABIL. Large-scale commercial production of cellulosic ethanol from agricultural residues: A case study of wheat straw in the Canadian Prairies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2017, **11**(6), 955-970 [cit. 2020-06-04]. DOI: 10.1002/bbb.1800. ISSN 1932-104X. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbb.1800

[28] HUANG, Hua-Jiang et al. Effect of biomass species and plant size on cellulosic ethanol: A comparative process and economic analysis. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2009, **33**(2), 234-246 [cit. 2020-06-04]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.05.007. ISSN 09619534. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953408001396

[29] TREASURE, Trevor et al. Integrated conversion, financial, and risk modeling of cellulosic ethanol from woody and non-woody biomass via dilute acid pre-treatment. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2014, **8**(6), 755-769 [cit. 2020-06-04]. DOI: 10.1002/bbb.1494. ISSN 1932104X. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.1494

[30] Ethanol Price. *Markets Insider* [online]. New York: Insider, 2020 [cit. 2020-06-04]. Dostupné z: https://markets.businessinsider.com/commodities/historical-prices/ethanol-price/usd/1.1.2017_31.12.2019

[31] CHANDEL, Anuj Kumar et al. The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization. *Bioresource Technology* [online]. 2018, **264**, 370-381 [cit. 2019-12-05]. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.06.004. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418307831

[32] PASCHALIDOU, A., M. TSATIRIS a K. KITIKIDOU. Energy crops for biofuel production or for food? - SWOT analysis (case study: Greece). *Renewable Energy* [online]. 2016, **93**, 636-647 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/j.renene.2016.03.040. ISSN 09601481. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148116302245

[33] *PROESA®: Cellulosic ethanol technology*. Milano: Versalis, 2019. Dostupné také z: https://versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/IT/Documenti/Documentazione/Licensing/Biotech_0_/Proesa.pdf

[34] Global database of biomass conversion facilities, including advanced biofuels, combustion, gasification and pyrolysis plants. *IEA Bioenergy* [online]. Graz: BIOENERGY 2020+, 2020 [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: https://www.ieabioenergy.com/installations/

[35] Cellulosic Ethanol. *ETIP Bioenergy* [online]. ETIP Bioenergy, 2020 [cit. 2020-05-07]. Dostupné z: www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/products/cellulosic-ethanol

[36] *Cellulosic ethanol from agricultural residues*. Mnichov: Clariant Produkte (Deutschland), 2014, 7 s.

[37] *SEKAB* [online]. SEKAB, 2020 [cit. 2020-05-09]. Dostupné z: www.sekab.com/en

[38] This is our story. *St1* [online]. Helsinki: St1 Nordic, 2020 [cit. 2020-05-08]. Dostupné z: www.st1.com/about-st1/st1-story

[39] Advanced fuels from waste. *St1* [online]. Helsinki: St1 Nordic [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.st1.com/about-st1/company-information/areas-operations/advanced-fuels-waste

[40] VÁŇA, Jaroslav. Biorafinerie - nová zařízení pro trvale udržitelný život. *BIOM*. CZ BIOM, 2004, **8**(18), 5–7. ISSN 1801-2655.

[41] HORIZON 2020 –WORK PROGRAMME 2014-2015: 19. General Annexes. In: *Evropská komise* [online]. Brusel: Evropská komise, 2019 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/research/participants/portal/doc/call/h2020/common/1617621-part_19_general_annexes_v.2.0_en.pdf

[42] KLITKOU, Antje. Value chain analysis of biofuels: Borregaard. In: *TOP-NEST* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: http://www.topnest.no/attachments/article/12/Borregaard_TOPNEST_Case%20study.pdf

[43] HANSEN, Teis a Lars COENENN. Value chain analysis of biofuels: Örnsköldsvik in Sweden. In: *TOP-NEST* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: http://www.topnest.no/attachments/article/12/Value%20Chain%20Analysis_Ornskoldsvik.pdf

[44] Bioflex I: Biofuel Production. *GranBio* [online]. [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: http://www.granbio.com.br/en/conteudos/biofuels/

[45] KENNEDY, Helena Tavares. GranBio to resume ethanol plant commercial operations. *Biofuels Digest* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2019/01/25/granbio-to-resume-ethanol-plant-commercial-operations/

[46] Costa Pinto Project. *Iogen Corporation* [online]. 2015 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: http://www.iogen.ca/raizen-project/

[47] St1 built a waste-based Etanolix ethanol production plant in Gothenburg. *St1* [online]. St1, 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.st1.com/st1-built-a-waste-based-etanolix-ethanol-production-plant-in-gothenburg

[48] About POET-DSM. *POET-DSM Advanced biofuels* [online]. Sioux Falls, 2019 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: http://poet-dsm.com/about

[49] ROSALES-CALDERON, Oscar a Valdeir ARANTES. A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. *Biotechnology for Biofuels* [online]. 2019, **12**(1) [cit. 2020-07-18]. DOI: 10.1186/s13068-019-1529-1. ISSN 1754-6834. Dostupné z: https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13068-019-1529-1

[50] JESSEN, Holly. Going for the Fiber. *Ethanol Producer Magazine* [online]. Grand Forks, 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: http://www.ethanolproducer.com/articles/9178/going-for-the-fiber

[51] BPCL breaks ground on India's first commercial 2G ethanol plant. *Biofuels Digest* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2018/10/09/bpcl-breaks-ground-on-indias-first-commercial-2g-ethanol-plant/

[52] TATA Projects wins order for bioethanol plant in India. *Biofuels International Magazine* [online]. Morden, 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://biofuels-news.com/news/tata-projects-wins-order-for-bioethanol-plant-in-india/

[53] RARBACH, Markus. *Business pitch: Clariant sunliquid cellulosic ethanol technology*. 2019. Dostupné také z: https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/6_markus_rarbach.pdf

[54] Welcome at Clariant in Romania. *Clariant Specialty Chemicals* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.clariant.com/en/Company/Contacts-and-Locations/Key-Sites/Romania

[55] Technology & Commodities. *Fiberight* [online]. [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://fiberight.com/technology/

[56] Clariant inks first licence deal for cellulosic ethanol technology in China. *Biofuels International Magazine* [online]. Morden, 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://biofuels-news.com/news/clariant-inks-first-licence-deal-for-cellulosic-ethanol-technology-in-china/

[57] LANE, Jim. Enviral licenses Clariant's sunliquid technology for commercial-scale cellulosic ethanol project in Slovakia. *Biofuels Digest* [online]. [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/09/19/enviral-licenses-clariants-sunliquid-technology-for-commercial-scale-cellulosic-ethanol-project-in-slovakia/

[58] Biorefinery. *NordFuel* [online]. Haapavesi, 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://nordfuel.fi/en/biorefinery/

[59] Finnish bioethanol project worth millions – Swedish SEKAB provides technology. *SEKAB* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.sekab.com/en/press-releases/finnish-bioethanol-project-worth-millions-swedish-sekab-provides-technology/

[60] Indian biorefinery. *Chempolis: Pure Future* [online]. Oulu [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://chempolis.com/references/

[61] Beta Renewables Cellulosic Ethanol Biorefinery, Crescentino. *Chemical Technology* [online]. Verdict Media, 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.chemicals-technology.com/projects/mg-ethanol/

[62] Futurol. *Axens* [online]. Axens, 2017 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.axens.net/product/process-licensing/20121/futurol.html

[63] Praj 2nd Generation Ethanol Production. *Praj Industries* [online]. Praj Industries, 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://praj.net/business-lines/bio-energy/2nd-generation-ethanol/

[64] Accelerating Commercialization of 2nd Generation Integrated Bio refinery. In: *European Commission* [online]. [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/12_vasudeo_joshi-praj_industries.pdf

[65] Cellulosic ethanol from agricultural residues. *Clariant Specialty Chemicals* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.clariant.com/en/Business-Units/New-Businesses/Biotech-and-Biobased-Chemicals/Sunliquid

[66] FEVOLDEN, Arne. Value chain analysis of biofuels: Weyland. In: *TOP-NEST* [online]. 2020 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: http://www.topnest.no/attachments/article/12/Value%20Chain%20Analysis%20Weyland.pdf

[67] *Renewable Energy Solutions from Biomass* [online]. Ethtec, 2019 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: https://www.ethtec.com.au/

# 7 Seznam obrázků

Obr. 1: Schéma výroby bioetanolu 2. generace pomocí fermentace [5] ..... 10
Obr. 2: Schéma struktury lignocelulózy a princip její předúpravy [12] ..... 12
Obr. 3: Schéma (a) souproudé předúpravy horkou vodou, (b) protiproudého reaktoru a (c) protékaného reaktoru [12] ..... 15
Obr. 4: Blokové schéma metody simultánní sacharifikace a fermentace (SSF) [7] . 18
Obr. 5: Znázornění fermentoru: zleva – fermentor vsázkový, kontinuální a vsázkový s postupným živením [14] ..... 19
Obr. 6: Schéma integrované destilace [4] ..... 21
Obr. 7 Schéma technologie Pressure Swing Distillation [25] ..... 22
Obr. 8: Schéma procesu PROESA® [33] ..... 26
Obr. 9: Schéma využití vstupní suroviny v procesu Sunliquid® [36] ..... 27
Obr. 10: Schéma procesu Sunliquid® [36] ..... 28
Obr. 11: Schéma procesu Etanolix® [39] ..... 29
Obr. 12: Přehled statusu biorafinerií ..... 39
Obr. 13: Rozložení komerčních biorafinerií dle vstupních surovin ..... 40
Obr. 14: Rozložení kapacity roční produkce bioetanolu komerčních biorafinerií podle vstupní suroviny ..... 41
Obr. 15: Rozložení demonstračních biorafinerií dle vstupních surovin ..... 41
Obr. 16: Rozložení komerčních biorafinerií na jednotlivých světadílech ..... 42
Obr. 17: Rozložení kapacity produkce bioetanolu komerčních biorafinerií na světadílech ..... 43
Obr. 18: Rozložení demonstračních biorafinerií na jednotlivých světadílech ..... 43
Obr. 19: Rozložení kapacity produkce bioetanolu demonstračních biorafinerií na světadílech ..... 43

# 8 Seznam tabulek

Tab. 1: Chemické složení biomasy [8] ..... 11
Tab. 2: Prvková analýza biomasy [6; 9] ..... 11
Tab. 3: Porovnání předúprav lignocelulózové biomasy [11] ..... 15
Tab. 4: Přehled molárních hmotností sloučenin figurujících při fermentaci ..... 17
Tab. 5: Přehled výtěžnosti bioetanolu vyrobeného z rozličných surovin při využití různých metod ..... 19
Tab. 6: SWOT analýza produkce bioetanolu z lignocelulózy [31; 32] ..... 25
Tab. 7: Seznam komerčních biorafinerií v provozu ..... 33
Tab. 8: Seznam komerčních biorafinerií ve výstavbě ..... 34
Tab. 9: Seznam komerčních biorafinerií v plánu ..... 35
Tab. 10: Seznam demonstračních biorafinerií v provozu ..... 36
Tab. 11: Seznam pilotních biorafinerií v provozu ..... 37
Tab. 12: Seznam pilotních biorafinerií ve výstavbě ..... 38

# 9 Seznam příloh

Příloha 1: Výpočet maximální výtěžnosti etanolu
Příloha 2: Podrobná tabulka dohledaných biorafinerií

# 10 Přílohy

*Příloha 1: Výpočet maximální výtěžnosti etanolu*

z 1 kg glukózy:

$$m_{\text{etanol}} = \frac{n_{\text{etanol}}}{n_{\text{glukóza}}} \cdot \frac{M_{\text{etanol}}}{M_{\text{glukóza}}} \cdot m_{\text{glukóza}} = \frac{2}{1} \cdot \frac{46{,}07}{180{,}16} \cdot 1 = 0{,}511 \text{ kg}$$

z 1 kg xylózy:

$$m_{\text{etanol}} = \frac{n_{\text{etanol}}}{n_{\text{xylóza}}} \cdot \frac{M_{\text{etanol}}}{M_{\text{xylóza}}} \cdot m_{\text{xylóza}} = \frac{5}{3} \cdot \frac{46{,}07}{168{,}15} \cdot 1 = 0{,}511 \text{ kg}$$