

# Biopalivá vo svetle nových hodnotení a prístupov – súčasný stav a pokroky vo výskume, vývoji a využití v praxi

Ing. Jozef Mikulec, CSc., Slovnaft VURUP, a.s., Bratislava,

doc. Ing. Ján Cvengroš, DrSc., Fakulta chem. a potravinárskej technológie STU, Bratislava

## Abstrakt

Biopalivá pre dopravu majú význam z viacerých príčin, ako je ochrana životného prostredia a možné dopady na klimatické pomery, znižujúce sa dostupné zásoby fosílnych palív, zníženie závislosti na dovoze ropy a pod. Doprava v EU produkuje 21 % emisií skleníkových plynov, z toho 90 % je z cestnej dopravy. Cieľ EU je nahradiť do roku 2020 10 % zo spotreby palív v doprave alternatívnymi palivami, čo vyžaduje asi 15 % ornej pôdy v EU. Kvapalné palivá pre dopravu, založené jednak na rastlinných olejoch (FAME), jednak na cukrovej repe, cukrovej trstine a na škrobových poľnohospodárskych produktoch ako sú zrniny a strukoviny (bioetanol) – tzv. biopalivá 1. generácie – majú limitované zdroje a nemôžu kapacitne nahradiť fosílna palivá. Palivá 2. generácie, vyrábané progresívnymi technológiami z lignocelulózy biomasy z lesníckych a poľnohospodárskych odpadov, rýchlorastúcich drevín a pod., majú výhodnejšiu uhlíkovú bilanciu, nižšiu energetickú náročnosť a vyšší produkčný potenciál. Komercializácia týchto postupov sa očakáva v horizonte 5 až 10 rokov. V práci sú identifikované zdroje pre palivá 2. generácie, diskutované dostupné technológie na ich produkciu, ich obmedzenia v súčasnosti (infraštruktúra, logistika a pod.), a tiež možné opatrenia na zvýšenie energetickej účinnosti súčasných biopalív s využitím ladom ležiacej pôdy, aplikáciou sofistikovaných technológií, zvýšením výnosov aplikáciou génového inžinierstva, využívaním nepotravinárskych artiklov, opotrebovaných fritovacích olejov a pod.).

## 1. Alternatívne kvapalné palivá pre dopravu

Súčasná spoločnosť je vo vysokej miere odkázaná na piestové spaľovacie motory poháňajúce dopravné prostriedky pre dopravu tovarov a osôb. Spaľovanie klasických fosílnych palív nie je však dlhodobou udržateľné z hľadiska obmedzených zásob ropy a tiež z hľadiska znečisťovania prostredia. Náhrada fosílnych palív obnoviteľnými zdrojmi energie je náročná, ale nevyhnutná. Je reálny predpoklad, že zážihové a vznietové motory poháňané kvapalnými palivami budú aj v blízkej budúcnosti dominantnou pohonnou jednotkou pri svojej vysokej účinnosti, spoľahlivosti, hospodárnosti a zvládanej konštrukcii. Kvapalné palivá majú vysokú výhrevnosť, je možné ich jednoducho a bezpečne skladovať a čerpať.

Európsky parlament v apríli 2009 publikoval Smernicu 2009/28/ES o stratégii EU v oblasti biopalív [1]. Potvrdzuje v ňom cieľ dosiahnuť v roku 2020 podiel palív z obnoviteľných zdrojov na úrovni 10 % z celkového objemu palív pre dopravu (resp. ich energetického ekvivalentu) bez masívneho odlesňovania a bez problémov súvisiacich s nedostatočnou produkciou potravín. Zníži sa tým závislosť EU na dovoze ropy, dosiahne sa nepotravinárske využitie prebytočnej poľnohospodárskej produkcie, rozvoj vidieka spolu s novými pracovnými príležitosťami a zároveň sa znížia emisie skleníkových plynov.

Smernica 2009/28/ES kladie dôraz na kritériá udržateľného rozvoja obnoviteľných zdrojov energie, kde patria aj biopalivá. Podiel biozložiek v motorových palivách bude komplexne posudzovaný a objektivizovaný na základe ich príspevku k tvorbe skleníkových plynov analýzou ich celého životného cyklu od prípravy pôdy až po použitie v doprave. Takto sa upraví často používané zjednodušené vyjadrenie účinkov biopalív.

Biopalivá musia vyprodukovať minimálne o 35 % menej emisií, ako keby boli použité fosílna palivá. V roku 2015 to bude o 45 % menej, v roku 2017 o 50 % menej a v ďalších rokoch o 60 % menej. Produkcia biopalív bude musieť rešpektovať aj ďalšie environmentálne kritériá, ako je ochrana biodiverzity a pôdy s vysokým obsahom zachyteného uhlíka

(mokrade, lesy) [10]. Cieľ 10 % je záväzný a počíta s komercionalizáciou výroby biopalív 2. generácie. V roku 2020 bude pochádzať 20 % spotrebovanej energie z obnoviteľných zdrojov. Zvyšuje sa podiel biozložky v motorovej naftě z pôvodných 5 % obj. na 7 % obj. od r. 2011 (v Nemecku už od r. 2010) s perspektívou ďalšieho zvýšenia na 10 % od r. 2014.

Palivá 1. generácie, najmä FAME a bioetanol, sa pripravujú z rastlinných produktov ako napríklad kukurica, cukrová repa, palmový olej, repkový olej. Je tu obava, či tieto palivá budú schopné trvalo udržateľnej výroby s ohľadom na to, že sa jedná o potravinové články. Kým uhlie, atómová energia, vodná energia a zemný plyn sa využívajú najmä na výrobu elektrickej energie a tepla, kvapalné palivá na báze ropných produktov dominujú v doprave. V súčasnosti v Európe až 98 % palív pre transport je fosílného pôvodu [2]. Pri súčasnej spotrebe asi 85 miliónov barelov denne a 7.36 miliárd m<sup>3</sup> zemného plynu denne sa overené zásoby ropy odhadujú na 40 rokov a plynu na 65 rokov [3]. V USA s 5 % populácie sa konzumuje 25 % svetovej produkcie nafty, 42 % benzínu a 25 % zemného plynu [3]. Stenčujúce sa zásoby fosílnych palív a tiež ekonomické a ekologické dôvody si vynucujú urgentnú potrebu zabezpečiť alternatívne zdroje najmä kvapalných palív pre dopravu. Pozornosť sa prirodzene sústreďuje na spoľahlivý a dostupný zdroj – biomasu, kde prírodné triacylglyceroly buď priamo alebo po vhodnej transformácii môžu byť využité ako kvapalné palivá pre dopravu. Vývoj kvapalných palív pre dopravu z obnoviteľných zdrojov pri ekonomicky únosných a primeraných parametroch má plné opodstatnenie.

## 2. Biopalivá prvej generácie

V odbornej aj populárnej publicistike sa zaužíval termín „biopalivá prvej generácie“, medzi ktoré patrí bioetanol, vyrobený z vybraných surovín potravinárskeho priemyslu, a metylestery mastných kyselín, vyrábané najmä z repkového, sójového, slnečnicového a palmového oleja.

Lokálna situácia v strednej Európe je daná územím v miernom klimatickom pásme. Má iba malé zásoby fosílnych palív, pričom obmedzeným, ale možným zdrojom obnoviteľných surovín sú hlavne listnaté a ihličnaté lesy. Spomedzi poľnohospodárskych plodín sú to najmä pšenica, kukurica, cukrová repa a repka olejná. Všetky tieto plodiny ako obnoviteľné zdroje možno intenzívne pestovať v takých objemoch, aby zabezpečili pracovné príležitosti a výživu pre ľudí, aj pre úžitkové zvieratá a stali sa základňou pre veľkokapacitnú produkciu cenných priemyselne využiteľných druhotných surovín, najmä bioetanolu a bionafty.

Metylestery mastných kyselín (FAME) predstavujú takéto kvapalné palivo z obnoviteľných zdrojov pre dieselové (vznetové) motory buď priamo ako čisté (B 100), alebo častejšie v zmesi s fosílnou naftou (B 5, B10, B 30 a pod.). FAME sa pripravujú alkalicky katalyzovanou transesterifikáciou prírodných triacylglycerolov (TAG) – rastlinných olejov a živočíšnych tukov s metanolom.

Bioetanol sa vyrába fermentačnými technológiami z rôznych poľnohospodárskych surovín ako je obilie, kukurica, cukrová repa a cukrová trstina. Pridáva sa do palív samostatne alebo po transformácii na ETBE. Problematické je to, že suroviny sú zároveň surovinami pre výrobu potravín. Ako perspektívne technológie výroby bioetanolu a biobutanolu sa testujú výroby z vedľajších produktov potravinárskeho priemyslu a poľnohospodárskych odpadov. Niektoré technológie sú už v štádiu demonštračných jednotiek, ale zatiaľ nie sú schopné konkurencie klasickým technológiam. Tieto postupy sa posudzujú ako postupy výroby bioetanolu/bioalkoholov druhej generácie.

### 2.1 Rastlinné oleje a živočíšne tuky ako palivo pre dieselové motory

Aj samotné rastlinné oleje a živočíšne tuky môžu byť za istých okolností palivom pre dieselové motory. Ich bezprostrednému využitiu bráni ich vysoká viskozita, ktorá je 10 až 20 krát vyššia v porovnaní s naftou. Tento problém je možné vyriešiť zvýšením teploty nastrekovaných TAG do valca, kedy viskozita TAG je už porovnateľná s viskozitou nafty.

Prestavba vozidla sa potom týka najmä vytvorenia elektronicky riadeného dvojpaliového systému nafta – olej/tuk a zníženia viskozity oleja/tuku jeho zahriatím. Samotný motor ostáva nezmenený. Princíp prevádzky vozidla s dvojpaliovým dvojnádržovým systémom je potom jednoduchý – štart na fosílnu naftu, po dosiahnutí optimálnych pomerov prechod na olej/tuk, záver prevádzky opäť na naftu. Optimálny chod na to ktoré palivo počas prevádzky zabezpečuje automaticky riadiaci systém. Kvalitatívne nároky na olej/tuk nie sú v porovnaní s nárokmi na kvalitu olejov a tukov pre ľudskú výživu, prípadne aj pre výrobu FAME nijako preexponované [13]. Takto môžu byť použité repkový, slnečnicový, sójový a palmový olej, zo živočíšnych tukov bravčová masť a kurací tuk, ale tiež aj menej tradičné a v našich krajinách exotické oleje ako je napr. olej jatropa. Ich produkcia a distribúcia môže prebiehať lokálne v rámci krátkeho reťazca s vysokou pridanou hodnotou. Rastlinné oleje a živočíšne tuky takto patria k najlacnejším biopalivám. Ich vysoká regionálna hodnota je zvlášť zaujímavá pre rozvoj vidieka a v rozvojových krajinách bez ropných zdrojov. Využívanie tejto skupiny prírodných a obnoviteľných produktov prináša ďalšiu diverzifikáciu zdrojov kvapalných palív pre dopravu, v tomto prípade v jednoduchej a ľahko dostupnej forme za predpokladu prestavaného vozidla s upraveným palivovým systémom.

V SR sa dvojpaliové systémy s palivom repkový olej a fosílna nafta využívajú od roku 1997. Repkový olej splňuje DIN V 51605. Počet prestavaných vozidiel a agrotechniky na prevádzku s PPO sa prudko zvýšil v roku 2006. Spôsobila to zvýšená informovanosť o možnostiach využitia PPO, zvyšujúca sa cena fosílny nafty a tiež vyššia dostupnosť sofistikovaných systémov pre úpravu vozidiel. Presadili sa najmä systémy RASOL (medzinárodná kamiónová doprava na európskom kontinente) a RAPSTRUCK (logistika cementární v SR). Obidva systémy sa vyznačujú automatickým riadením s intuitívnym ovládaním, ktoré nezvyšuje nároky na obslužný personál. V rokoch 2007 a 2008 sa takto upravilo na Slovensku viac ako 250 vozidiel. Vekový priemer upravených vozidiel používaných v cementárňach bol tri roky, u vozidiel používaných v kamiónovej doprave bol menej ako rok. V deviatich sledovaných autoparkoch sa sústredilo 139 vozidiel Mercedes Benz Actros 1840, 1843, 1844, 10 vozidiel Mercedes Benz Atego 1228, 2428, 15 vozidiel Iveco Stralis 440 a 7 vozidiel DAF XF 105, motor Paccar, spolu 171 vozidiel. Tieto v priebehu 24 mesiacov absolvovali spolu 29 120 000 kilometrov a spotrebovali 9 450 000 litrov repkového oleja. Bežné poruchy, ktoré sa vyskytli počas prevádzky vozidiel, nemali zásadný vplyv na celkové priaznivé hodnotenie rastlinného oleja ako paliva [21].

Osobitnou flotilou vozidiel, kde sa pre účely výskumu a vývoja v rokoch 2007 a 2008 priebežne sledovali parametre, bol autopark 11 vozidiel značky Mercedes Actros 1844 Euro 3 a 5 vozidiel Mercedes Actros Euro5, upravených systémom RASOL po odjazdení 36.000 až 58.000 kilometrov. Vozidlá boli dodané výrobcom po akceptovaní požiadaviek užívateľa na typ, veľkosť a umiestnenie palivových nádrží, umiestnenie vzduchového filtra a ostatných náležitostí, ktoré uľahčili úpravu vozidla na rastlinný olej. Mali tiež upravenú olejovú vaňu, väčšiu olejovú náplň motora umožňujúcu predĺženie výmenných intervalov motorového oleja pri použití biopalív, vyhrievaný predfilter paliva, tesniace prvky odolné voči biopalivám. Vozidlá boli bežne servisované v servise autorizovaného predajcu, vrátane garančných prehliadok a výmeny prevádzkových kvapalín. Príprava paliva bola kontrolovaná a boli zaručené všetky jeho kvalitatívne predpoklady. Z toho okrem iného vyplynula i dosahovaná životnosť palivových filtrov vo vozidlách, ktorá korešpondovala s priemernou životnosťou palivových filtrov v prípade použitia fosílnych palív. Vozidlá boli vybavené monitorovacím zariadením, ktoré umožňovalo on-line sledovanie stavu paliva v nádržiach, spotreby, rýchlosti a ostatných prevádzkových stavov vozidla.

Počas sledovaného obdobia vozidlá najazdili na rastlinný olej spolu približne 1 912 000 kilometrov a spotrebovali 582 000 litrov rastlinného oleja a asi 17 500 litrov motorovej nafty (30.4 L/100 km RO, 0.9 L/100 km NM, pomer RO:NM je 33.2:1) Počas prevádzky nevznikli žiadne závažné poruchy v súvislosti s používaním čistých rastlinných olejov ako paliva. Neprišlo k poruche žiadnych iných častí palivovej sústavy. Vo vozidlách Euro 5 s SCR bola

úplne odstránená typická aróma po spaľovaní PPO. Spotreba rastlinného oleja ako paliva bola približne na rovnakej úrovni ako u motorovej nafty, čo sa empiricky preverovalo použitím jednotlivých palív na identických cestovných trasách s rovnakým zaťažením. Názory obsluhy /vodičov/ vyznievali v plnej miere v prospech rastlinného oleja predovšetkým pre tichší a kľudnejší chod motora a zlepšenie jeho výkonových charakteristík [21].

Dá sa konštatovať, že používanie PPO ako paliva za podmienky vhodne upraveného systému bolo bezproblémové. PPO bol v SR v sledovanom období oslobodený od spotrebnej dane a cena PPO bola o 8 % až 12 % nižšia ako cena motorovej nafty, využívanie PPO prinieslo prevádzkovateľom značnú úsporu. Nová právna úprava od marca 2009 však značne zredukovala aktivity v tomto smere, nakoľko umožňuje používanie PPO ako pohonnej látky len výrobcovi PPO. Používanie PPO bez daňových úľav je však v autodoprave pri súčasnej cene fosilnej nafty nereálne. PPO teraz nachádza väčšie uplatnenie v kogeneračných jednotkách na výrobu elektrickej a tepelnej energie.

## 2. 2 Metylestery mastných kyselín

Metylestery mastných kyselín (FAME) predstavujú kvapalné palivo z obnoviteľných zdrojov pre dieselové (vznetové) motory buď priamo ako čisté (B 100), alebo častejšie v zmesi s fosílnou naftou (B 5, B10, B 30 a pod.). FAME sa pripravujú alkalicky katalyzovanou transesterifikáciou prírodných triacylglycerolov (TAG) – rastlinných olejov a živočíšnych tukov s metanolom. Je možná aj príprava iných alkylesterov z týchto zdrojov TAG, najmä etylesterov. Príprava FAME je relatívne jednoduchá, časovo a prístrojovo nie príliš náročná. Potrebné reaktanty sú bežne dostupné a cenovo primerané. Zložitejšia je však finálna úprava surových FAME s cieľom odstrániť zvyšky homogénneho katalyzátora a zaručiť konečnému produktu všetky parametre podľa normy EN 14 214. Kým norma pre fosílnu naftu EN 590 obsahuje 17 parametrov, norma pre FAME ich má až 26, čo tiež ukazuje na zložité okolnosti akceptovania tohto obľúbeného a výhodného alternatívneho paliva konzervatívnou palivárskou komunitou.

Parametre FAME sú blízke parametrom fosilnej nafty, s ktorou sa miešajú v každom pomere. Môžu byť preto prepravované a skladované v zariadeniach určených pre naftu. Ako oxygenáty majú v porovnaní s fosílnou naftou nižšiu spalnú entalpiu asi o 9 %, majú však vyššiu hustotu asi o 5 %, takže na výkonových charakteristikách sa to prejaví iba málo. FAME sú ekologicky bezpečné a pri vysokom bode vzplanutia sú bez rizika pri preprave a skladovaní, sú biodobúrateľné. Prakticky neobsahujú síru, kovy a polyaromatické uhl'ovodíky, kým fosílna nafta môže obsahovať až 20 % PAH. FAME sa používajú v bežných dieselových motoroch bez úpravy motora. Ako oxygenáty majú v porovnaní s naftou lepšie mazacie vlastnosti, životnosť motora je vyššia a horenie paliva v motore je úplnejšie. V zmesiach s naftou zabezpečujú dobrú mazivosť zmesného paliva. FAME vykazujú znížené emisie a sú ideálnym palivom pre ekologicky citlivé oblasti.

Hlavnou nevýhodou FAME je obmedzená dostupnosť základnej suroviny olejov/tukov a limitované zdroje a vysoká cena. Nároky na kvalitu vstupných TAG sú značné – nízky obsah vody do 0.1 % hm., nízka kyslosť do 1.5 až 2.0 mg KOH/g a nízky obsah fosforu do cca 100 mg/kg P. Reaktantom je preto čiastočne rafinovaný olej/tuk. Konverzia TAG na FAME je potom vysoká okolo 98 % a rovnako je vysoká aj výťažnosť tiež okolo 97 %. Vedľajší produkt glycerol je cennou komoditou, jeho rafinácia je však nákladná. Surový glycerol pri svojej nízkej cene nie je schopný zlepšiť ekonomiku výroby FAME. Ďalšou vážnou nevýhodou FAME je, že suroviny pre prípravu FAME sa zároveň používajú pre ľudskú výživu a ako krmivo pre zvieratá. Aj tento faktor je predmetom ostrej diskusie. Odporcovia biopalív pripisujú rast cien potravín a nedostatky v zásobovaní v niektorých regiónoch práve využívaniu olejní a obilnín na výrobu metylesterov a etanolu. Pritom plánovaných 10 % zo spotreby palív pre dopravu v roku 2020 si vyžiada menej ako 15 % ornej pôdy EU-25, čo sa dá vykryť výmerou ladom ležiacej pôdy, v súčasnosti cieľavedome takto udržiavanej [4]. Odhaduje sa, že v súčasnosti v celosvetovom meradle asi iba 3 % ornej

pôdy sa využíva na produkciu plodín pre výrobu biopalív. Za týchto okolností zodpovednosť biopalív za zvýšené ceny potravín a krmív je viac než iluzórna. Okrem iného sa tiež rozvíjajú úvahy o etike využívania rastlinných produktov pre energetické účely v čase, keď časť ľudstva trpí nedostatkom potravy. Podľa kritikov napríklad potreba intenzívneho zavlažovania pri pestovaní biopalív by mala viesť k zániku riek, tiež že pri predpokladanej zvýšenej spotrebe umelých hnojív by sa ich časť mala rozložiť na oxidy dusíka a uvoľniť sa do atmosféry s hrozivým skleníkovým efektom. Ďalšou diskutovanou otázkou je energetická bilancia biopalív ako pomer energie vloženéj do ich výroby k energii získanej. Niektorí autori, napr. Pimentel a Patzek [5], došli k záveru, že tento pomer je v neprospech biopalív. Značná časť vedeckej komunity nielen z oblasti biopalív tieto úvahy a závery odmieta, napr. [6] ako neodborné, nepodložené, prehnané a účelové. Predložili sa nové fundované rozboru [7], ktoré naopak zdôraznili pozitívnu energetickú bilanciu biopalív (FAME na báze repky asi 1:3 až 1:5, na báze oleja *Jatropha* 1:4 až 1:6, etanol z cukrovej repy 1:1.6). Je dôležité tieto otázky čo najskôr vyjasniť, pretože táto diskusia vyvoláva v laickej verejnosti značné pochybnosti.

Na druhej strane je však rovnako potrebné odmietnuť ako nepodložené a prehnané demagogické prístupy k znižovaniu emisií CO<sub>2</sub> za každú cenu ako riešenia globálneho otepľovania. Tieto riešenia sú spojené s enormným ekonomickým zaťažením a budú mať zrejme zanedbateľný efekt. Treba odmietnuť a nepodporovať technológie prípravy biopalív s nevyváženou energetickou bilanciou a s nepresvedčivými úsporami emisií. Nové pravidlá EU pre biopalivá dávajú šancu udržateľného rozvoja v tejto oblasti. Aj pri rešpektovaní priority produkcie potravín budú prírodné TAG v najbližších desaťročiach stále významnou súčasťou obnoviteľných zdrojov energie.

Vážnym handicapom biopalív 1. generácie je ich vysoká cena, ktorá u FAME predstavuje až 80 % celkových nákladov. Biopalivá bez dotačných opatrení by neboli schopné konkurencie voči fosílnym palivám. Uvádza sa, že konkurencieschopnosť biopalív sa začína uplatňovať v prípade FAME pri cene ropy asi 60 € za barel a v prípade etanolu z cukrovej repy pri cene ropy asi 90 € za barel [8]. Riešenie problému vysokej ceny vstupov je niekoľko. V prvom rade je to orientácia na lacné zdroje olejov a tukov, ako sú nejedlé oleje, oleje so zvýšenou kyslosťou, opotrebované oleje/tuky. Spravidla zvýšený obsah vody a voľných mastných kyselín (FFA) by však viedol k nekvalitným FAME s nízkou konverziou TAG na FAME a s nízkou výťažnosťou. Aby k tomu nedošlo, aplikujú sa predbežné technologické kroky, ako je sušenie, fyzikálne odkyslenie s oddestilovaním FFA, predbežná esterifikácia, neutralizácia FFA s následnou extrakciou alkalických mydiel pomocou polárneho rozpúšťadla a podobne. Nádejnou surovinou na výrobu FAME je nejedlý olej *Jatropha*. Olej z tropickej rastliny *Jatropha curcas L.*, ktorá rastie na podradných pôdach s minimálnymi nárokmi na vlhku (postačuje aj 250 mm za rok), je pomerne kyslý s ČK až do 30 mg KOH/g, jódové číslo nízke okolo 100 g I<sub>2</sub>/100 g, lisovaním za studena sa dá získať až 90 % prítomného oleja, úrodnosť je až 7 ton semena na hektár, čo znamená 2.2 až 2.7 ton oleja na hektár (repka 2x menej, sója 4x menej), rastlina má životnosť 30 až 40 rokov a rodí už na druhý rok, je to ker alebo nízky strom, zber nie je problémový. Kyselinový profil oleja je pre FAME priaznivý: C16:0 15 %, C18:0 7 %, C18:1 34 - 45 %, C18:2 31 až 43 %, bez C18:3. CFPP metylesterov je pomerne vysoké asi +2°C, v zmesiach s naftou to však nehrá úlohu. *Jatropha curcas L.* je však tropická rastlina a pri teplotách pod 15 °C stráca listy.

Inou možnosťou znížiť náklady na výrobu FAME je uplatniť vedľajší produkt glycerol (G). Predpokladom je jeho dostatočná kvalita, čo technológia homogénnej alkalickéj transesterifikácie nezaručuje. Preto v súčasnosti existuje masívny výskum technológie prípravy FAME využívajúcej heterogénny katalyzátor, kedy finálna úprava oboch kľúčových produktov – FAME aj G - by mala byť podstatne jednoduchšia. Heterogénny katalyzátor sa nestráca, ale sa odstráni z reakčnej zmesi filtráciou. Odpadne potom zdĺhavá úprava práním, navyše odfiltrovaný katalyzátor je možné znova využiť na rozdiel od homogénnej katalýzy.

Spoločnosť Axens vyvinula proces transesterifikácie TAG s názvom Esterfip-H® na heterogénnom katalyzátore, ktorým sú zmesné oxidy zinku a hliníka na  $\gamma$ -alumíne. Proces

prebieha kontinuálne v dvoch za sebou zapojených reaktoroch s pevným lôžkom pri zvýšenej teplote a tlaku, v procese sa používa vyšší prebytok metanolu oproti klasickej technológii. Konverzia TAG na FAME je nad 99 %, výťažnosť FAME je blízka 100 %, životnosť katalyzátora sa očakáva na úrovni niekoľkých rokov. Dočistenie glycerolu je oveľa jednoduchšie, výstupná koncentrácia glycerolu je 98 % hm. a neobsahuje anorganické soli. Takáto kvalita G zvyšuje ekonomické parametre celej prevádzky [22,23]. Prvá komerčná jednotka tohto typu s kapacitou 50 000 t/rok bola uvedená do prevádzky v marci 2006 spoločnosťou Diester Industrie v Sète, Francúzsko. Druhá jednotka bola skompletizovaná v máji 2007 pre chemický komplex Perstorp's Stenungsund, Švédsko. Šesť ďalších jednotiek je v rôznom stupni rozostavanosti po svete s celkovou kapacitou 1.3 milióna t/rok. V septembri 2007 bol uzavretý kontrakt na stavbu na kľúč jednotky s kapacitou 250 000 t/rok v Kuantan Port v Malajzii [24], ktorá bude využívať palmový olej.

Intenzívne sa skúmajú aj iné heterogénne katalytické systémy, najmä alkalické katalyzátory zakotvené na nosiči  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oxidoch kovov alkalických zemín, ktoré majú vyššiu lewisovskú alkalitu ako majú hydroxidy, zeolity NaX, NaY, komplexné zlúčeniny Sn, Zn, Pb, ionomeniče. Nateraz tieto katalyzátory poskytujú iba nízke výťažky esterov. V procese sa používajú vysoké teploty a tlaky, vysoký pomer metanolu k TAG a aktivita katalyzátora je nízka.

Ukázalo sa, že oxid vápenatý CaO je potenciálnym heterogénnym katalyzátorom transesterifikácie rastlinných olejov a živočíšnych tukov s MeOH, využiteľným aj v prevádzkovom meradle [9]. Jeho príprava a aktivácia je pomerne jednoduchá, je cenovo dostupný, ekologicky nezávadný, je účinný aj pri nízkej koncentrácii a je recyklovateľný. Reakcia prebieha pri malom prebytku MeOH pri teplote do 65°C v jednostupňovej operácii po dobu 4 hodín. Kvalita vedľajšieho produktu glycerolu je dobrá, obsah G v surovom glycerole okolo 97 %, G neobsahuje významné množstvá Ca. Konverzia acylglycerolov na FAME okolo 98 % ako aj výťažnosť FAME okolo 96 % sú vysoké. Finálna úprava FAME je nevyhnutná, vo FAME sú prítomné vápenaté mydlá. Nároky na kvalitu TAG ako reaktantu sú zvýšené, vyžaduje sa nízka kyslosť a nízky obsah vody.

Prednosťou výroby FAME pomocou enzýmovej katalýzy je to, že sa dajú použiť aj kyslé oleje s obsahom vody a získava sa kvalitný glycerol. Enzým lipáza katalyzuje reakcie hydrolýzy, esterifikácie kyselín a transesterifikácie TAG. Výťažok esterov je vyšší, prevádzkové podmienky sú veľmi mierne a je lepšia separácia esteru a glycerolu. Ako problematické sú obmedzená životnosť, vysoká cena, dlhšia reakčná doba a zníženie aktivity enzýmu vplyvom metanolu a vznikajúceho glycerolu. Najčastejšie sa používajú enzýmy *Candida antarctica* a *Pseudomonas cepacia*. Skúmajú sa postupy imobilizácie enzýmov na rôznych nosičoch ako sú ionomeniče a zeolity.

## 2. 2. 1 Opotrebované fritovacie oleje a tuky (UFO)

Ako už bolo spomínané, vážnym handicapom biopalív 1. generácie je ich vysoká cena, ktorá u FAME predstavuje až 80 % celkových nákladov. Biopalivá bez dotačných opatrení by neboli schopné konkurencie voči fosílnym palivám. Uvádza sa, že konkurencieschopnosť biopalív sa začína uplatňovať v prípade FAME pri cene ropy asi 60 € za barel a v prípade etanolu z cukrovej repy pri cene ropy asi 90 € za barel [4]. Orientácia na lacné zdroje olejov a tukov, ako sú nejedlé oleje, kyslé oleje, opotrebované oleje/tuky môže byť riešením.

Opotrebované fritovacie oleje a tuky (UFO) sa vyskytujú vo veľkých množstvách pri príprave jedál alebo polotovarov fritovaním v priemyselnom meradle. Vyprážanie je z hľadiska pracovnej teploty najviac namáhaným kulinárskym procesom, pri ktorom sa tuk zohrieva za prístupu vzduchu, svetla a prítomnosti vody na teplotu 160 až 200 °C pomerne dlhý čas. Niekoľkonásobné použitie toho istého tuku pri kontinuálnom alebo opakovanom vyprážení je nutné z ekonomických dôvodov. V podnikoch spoločného stravovania sa vypráža v jednej olejovej násade aj niekoľko dní, v domácnostiach sa fritovací tuk vymieňa až po niekoľkých týždňoch. Počas toho môžu v tuku prebiehať hydrolytické, oxidačné,

krakovacie a polymerizačné reakcie. Po úprave UFO, najmä po odstránení tuhých nečistôt (zvyšky potravín), znížení kyslosti a sušení, sa vykoná klasická transesterifikácia a finálna úprava surových FAME rovnako ako v prípade čerstvých olejov [11]. Doterajšie skúsenosti z výroby FAME z UFO však ukazujú, že chemické zmeny, ktoré prebiehajú v rastlinných olejoch a živočíšnych tukoch počas vyprážania, sú natoľko rozsiahle, že v niektorých prípadoch obmedzujú až znemožňujú palivárske využitie UFO na FAME. V UFO sa nachádzajú produkty oxidačných, hydratačných, rozkladných a polymerizačných procesov. UFO sú tak poznačené svojou predhistóriou a obvyklé postupy prípravy FAME z UFO nevedú vždy k štandardným FAME. Aj napriek vysokej konverzii AG na metylestery, FAME z UFO vykazujú často nedostatočný obsah metylesterov, zvýšenú viskozitu, zníženú oxidačnú stabilitu, zvýšenú hodnotu uhlíkového zvyšku (CCT) a pod.

Nízky obsah metylesterov (ester content) pod normou prípustnú hodnotu 96.5 % hm. súvisí podľa našich zistení najmä so vznikom a prítomnosťou oligomérnych produktov z reakcie dvojných väzieb v acyloch, a to v rámci tej istej molekuly acylglycerolu (AG), alebo medzi rôznymi molekulami AG. Po hydrolýze by tieto produkty poskytli oligoméne mastné kyseliny, najmä diméry s dvomi karboxylovými skupinami. Pri esterifikácii, resp. pri transesterifikácii sa tieto produkty chovajú analogicky ako acyly mastných kyselín a poskytujú príslušné ME. Pri normovanom stanovení obsahu esterov GLC chromatografiou, kedy sa registrujú píky ME od C12 po C24, sa však tieto produkty C36 a vyššie oligoméry neuplatnia. Okrem toho iným štiepnym mechanizmom vznikajú najmä z nenasýtených acylov C16 a C18 aj ľahšie produkty C8 až C10, ktoré sa rovnako nestanovia v rámci medzných píkov. Výsledkom je nízky obsah esterov. Prítomnosť oligomérov vo FAME môže navyše nepriaznivo ovplyvniť aj parameter karbonizačný zvyšok a viskozitu, prítomnosť ľahkých produktov bod vzplanutia.

Množstvá UFO sú relatívne veľké a vyžadujú systémové riešenie. Odhad potenciálneho množstva UFO zo zberu je napr. v Nemecku 300 000 t/r, v Japonsku 400 000 t/r, v Írsku 10 000 t/r a v Rakúsku 37 000 t/r [12]. Pre kalkulácie môže byť užitočný údaj o výskyte UFO v množstve 5 kg na obyvateľa za rok [12]. Cena UFO je výrazne nižšia ako cena čerstvých olejov/tukov. UFO sa získavajú od producentov spravidla bezplatne a tak nákladovou položkou je iba preprava a úprava.

### 2.3 Etanol ako zložka kvapalných palív pre dopravu

Doterajšie úvahy boli venované prevažne FAME. Druhým typickým reprezentantom kvapalných biopalív 1. generácie je bioetanol – etanol pripravený biotechnologickými postupmi (alkoholickým kvasením) z jednoduchých cukrov. Surovinou pre jeho výrobu sú cukrová repa, cukrová trstina, zemiaky, obilniny, strukoviny, kukurica a pod. Z 1 kg sacharózy sa fermentačným postupom teoreticky získa 0.54 kg etanolu a 0.46 kg CO<sub>2</sub>, čo z energetického hľadiska a z hľadiska využitia uhlíka v cukre rozhodne nie je pozoruhodný výsledok. Zmes po kvasení sa čistí destiláciou resp. rektifikáciou a výsledkom je etanol (EtOH) s obsahom asi 96 % a asi 4 % vody (azeotropická zmes) s malým množstvom ďalších látok. Pre palivárske účely je potrebné vodu odstrániť napr. azeotropickou destiláciou, adsorpciou na molekulových sitách alebo pervaporáciou. EtOH má výborné antidetonačné vlastnosti a používa sa ako palivo alebo jeho zložka s benzínom v zážihových (iskrových) motoroch priamo alebo vo forme ETBE (etyl-*t*-butyléter).

Keďže v súčasnosti prevláda záujem o dieselové palivo, bezvodý EtOH je možné pridávať v nízkej koncentrácii do 5 % obj. aj do fosilnej nafty a toto zmesné palivo použiť vo vznetrových motoroch. Prítomnosť EtOH zhoršuje cetánové číslo, mazivosť, znižuje energetický obsah a najmä bod vzplanutia. Prvé dva parametre je možné upraviť a vylepšiť prídavkom napr. FAME, b. vzplanutia však ostáva nízky, typický pre horľaviny 1. triedy (nafta je horľavina 3. triedy).

Etanol je perspektívnym kvapalným biopalivom 2. generácie, kedy východiskovou surovinou pre jeho výrobu bude lignocelulóza.

## 2.4 Bioplyn

V poslednom desaťročí sa uskutočnil intenzívny výskum motorov poháňaných stlačeným zemným plynom (CNG). Pri ich prevádzkovaní vzniká podstatne nižšia tvorba emisií ako pri bežných motoroch. Pre porovnanie: zemný plyn sa dopravuje jednoduchšie, obsahuje 25 % vodíka, a je to teda veľmi čisté palivo. Dobre sa zmiešava so vzduchom, čím zabezpečuje dobrú štartovateľnosť za studena, má nulové prchavé emisie, nižší obsah síry ako benzín a emisie uhlíkov sú netoxické a nereaktívne. Je to bezpečné palivo, horí pri 650 °C. CNG je exkluzívnym riešením pre mestskú autobusovú dopravu. Jeho mínusom je fakt, že je ho treba až 1 000 litrov na získanie rovnakej energie ako z 1 litra motorovej nafty. Napriek tomu, že sa stláča, auto na tento pohon potrebuje päťnásobne väčšiu palivovú nádrž ako je nádrž na motorovú naftu.

Bioplyn sa dá vyrábať aj anaeróbnou fermentáciou vlhkých organických odpadov z poľnohospodárstva, výroby potravín a čistiarní odpadových vôd. Produktom fermentácie je zmes metánu, oxidu uhličitého a sírovodíka. V EÚ sa ročne produkuje 230 PJ bioplynu. Využíva sa najmä na výrobu tepla a/alebo kogeneračnú výrobu tepla a elektriny. Bioplyn pre použitie na pohon sa musí vyčistiť, vysušiť a skomprimovať, čo predstavuje ďalšie náklady. Dá sa predpokladať, že aj v blízkej budúcnosti sa len malá časť bioplynu použije na pohon motorov.

## 3. Biopalivá druhej generácie

Biopalivá druhej generácie sa dajú vyrábať z rôznych druhov surovín a pomocou celej škály technologických procesov. Konverzné procesy výroby biopalív druhej generácie sa dajú veľmi hrubo rozdeliť na biochemické a termochemické. V tab. 1 je všeobecná charakteristika surovín a procesov súvisiacich s týmto typom biopalív.

Palivá 2. generácie sa vyrábajú z lignocelulózovej biomasy s využitím moderných technológií. Lignocelulózové zdroje zahrňujú drevo, lístie, kôru, slamu a pod., čo nekonkuruje produkcii potravín. Očakáva sa, že biopalivá 2. generácie budú komercializované a schopné ovplyvňovať sektor dopravy za päť až desať rokov.

Tab. 1 Klasifikácia biopalív druhej generácie

Biozložka	Špecifické biopalivo	Biomasa-surovina	Technologický proces
Bioetanol	Etanol z celulózy	Ligno-celulózové materiály	Enzymatická hydrolýza a fermentácia
Syntetické biozložky	Syntetické uhľovodíky (BTL, FT)	Ligno-celulózové materiály	Splyňovanie a syntéza
	Biometanol		
	Vyššie alkoholy		
	Dimetyléter		
Bionafta	Etanol a metyltetrahydrofurán	Rastlinné oleje, živočíšne tuky	Hydrogenačná rafinácia
	Syntetická nafta (NExBTL, H-Bio,)		
Metán	Syntetická nafta z krakovania	Ligno-celulózové materiály	Katalytické krakovanie
	Syntetický zemný plyn		
Biovodík	Vodík	Ligno-celulózové materiály	Splyňovanie a syntéza Biologické procesy

### 3.1 Krakovanie TAG

Tepelné krakovanie rastlinných olejov a živočíšnych tukov ako zdrojov prírodných triacylglycerolov (TAG) v prítomnosti katalyzátora predstavuje alternatívnu formu výroby kvapalných palív na báze obnoviteľných surovín. Krakovanie TAG nie je natoľko využívané

ako transesterifikácia TAG metanolom na FAME, môže mať však v porovnaní s transesterifikáciou niekoľko výhod, najmä nižšie prevádzkové náklady, kompatibilitu s infraštruktúrou, motormi a palivárskymi normami a flexibilitou voči zdrojom oleja/tuku.

Podľa našich meraní [25] je možné pri teplotách okolo medzi 350 až 440 °C pri atmosférickom tlaku počas 30 až 50 min získať kvapalné kondenzáty s vysokým výťažkom okolo 80 až 90 %, ktorých destilačná krivka je podobná destilačnej krivke fosilnej nafty. Aj keď destilačné krivky resp. GLC chromatogramy produktov krakovania a fosilnej nafty sú podobné, prítomné zložky nie sú identické, majú iba porovnateľné body varu. Plynné produkty predstavujú asi 5 % a sú tvorené najmä CO a CO<sub>2</sub>. Zvyšok po krakovaní asi 5 % je viskózna kvapalina až bitúmen. Druh použitého rastlinného oleje podstatne neovplyvňuje výťažok kvapalného kondenzátu. Katalyzátor zeolit NaY, použitý s podielom 2 až 10 % z násady, je recyklovateľný minimálne päťkrát. Z viacerých testovaných katalyzátorov NaY vykazuje optimálne hodnoty rýchlosti reakcie a výťažku kvapalného kondenzátu s profilom podobným fosilnej nafte. Kvapalný kondenzát má ostrý zápach, ktorý je možné eliminovať oddestilovaním prchavej frakcie s podielom asi 3 až 8 % hm. do teploty 190 °C. Touto úpravou kondenzátu sa výrazne zmierni jeho zápach a zvýši sa jeho bod vzplanutia. Stabilita upraveného kondenzátu je pomerne dobrá, GLC chromatogram po 3 týždňoch od prípravy nevykazuje zmeny. ČK kondenzátu je vysoké, obvykle okolo 110 až 130 mg KOH/g, čo je v súlade s literárnymi údajmi. Korozívny test na medi je však negatívny (hodnota 1a), rovnako aj test na oceli vykazuje iba nepatrnú koróziu. Upravený kondenzát po hydrogenačnej deoxygenácii pri teplote do 360°C a tlaku do 6 MPa, katalyzátor NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poskytuje kvalitné palivo pre dieselové motory s cetánovým číslom okolo 75.

Kvapalné kondenzáty z krakovania repkového oleja (meranie 905) s výťažkom 88.6 % a slnečnicového oleja (meranie 906) s výťažkom 90.3 % štandardným postupom s 10 % hm. katalyzátora NaY boli upravené odparením prchavej frakcie do 190 °C v oboch prípadoch s podielom 7 %. Upravené produkty sa zmiešali s neaditívanou zimnou motorovou naftou (Slovnaft Bratislava), ktorá bola upravená primiešaním príslušného depresantu a detergentu na zlepšenie nízkoteplotných vlastností. Takto pripravené zmesi s podielom 3 a 6 % obj. kondenzátov z krakovania boli hodnotené podľa EN 590 pre dieselové palivá. Výsledky testov sú v tab. 2. V stĺpci NM sú uvedené parametre použitej čistej nafty.

Hodnoty testov v tab. 2 ukazujú, že upravené kondenzáty z krakovania repkového a slnečnicového oleja v zmesi s fosílnou naftou splňujú všetky parametre predpísané normou EN 590 pre dieselové palivá. Hraničné až nepripustné hodnoty pri obsahu tuhých nečistôt zmesných palív s produktom 905 (max. hodnota 24 ppm) je možné upraviť filtráciou zmesného paliva.

Tab. 2 Vlastnosti zmesí motorovej nafty a produktov krakovania

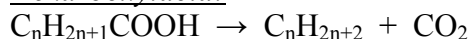
	NM	NM+3 % 905	NM+6 % 905	NM+3 % 906	NM+6 % 906
Hustota, 15 °C, kg m <sup>-3</sup>	831.6	832.6	834.3	833.1	835.1
Obsah nečistôt, mg kg <sup>-1</sup>	2.0	23.2	27.0	4.98	7.2
kin. viskozita, 40 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	2.378	2.476	2.550	2.466	2.562
CCT, 10 % zv., % hm	0.009	0.042	0.086	0.050	0.099
b. vzpl., PM, °C	67.9	66.9	66.9	66.9	66.9
CFPP, °C	-23	-19.5	-19.5	-19.5	-17.5
Korozívnosť, Cu/3 h/50°C	1a	1a	1a	1a	1a
Oxid. stabilita, g m <sup>-3</sup>	(max. 25)	8.9	4.3	5.1	4.9

### 3.2 Hydrodeoxygenácia TAG

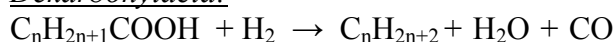
Jednou z možností zvýšenia výroby motorovej nafty je využitie odpadových a prebytkových triacylglycerolov rastlinného a živočíšneho pôvodu (TAG) v procese katalytickej eliminácie kyslíka [14-17]. Výhodou procesu je využitie hydrorafinačných katalyzátorov a výborný emisný profil produktov. Nevýhodou hydrodeoxygenácie TAG sú vysoké jednotkové investičné náklady. Tieto nevýhody je možné odstrániť spojením procesu hydrogenačného odsírenia plynového oleja a hydrodeoxygenácie TAG úpravou procesu a relatívne jednoduchou úpravou technologického zariadenia.

Základné reakcie možno opísať ako sériu konkurenčných reakcií nasledovne:

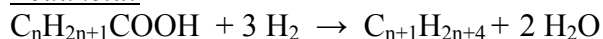
#### Dekarboxylácia:



#### Dekarbonylácia:



#### Redukcia:



Okrem nich prebiehajú aj konkurenčné reakcie izomerizácie a alkylácie medziproduktov. Dekarboxylácia je favorizovaná nižším parciálnymi tlakmi vodíka a vyššími teplotami. Pri dekarboxylácii a dekarbonylácii sa odštiepuje CO<sub>2</sub>, resp. CO a vzniká n-alkán s nepárnym počtom uhlíkov (C<sub>17</sub>). Pri zvyšovaní parciálneho tlaku vodíka prevláda reakcia redukcie, pri ktorej vznikajú n-alkány s párnym počtom uhlíkov (C<sub>18</sub>) a ako vedľajšie produkty propán a voda. V nízkych koncentráciách sa pozoroval aj metán a etán. Pomer n-alkánov s nepárnym počtom uhlíkov k n-alkánom s párnym počtom uhlíkov môže slúžiť na posúdenie pomeru dekarboxylácie a hydrodeoxygenácie.

Pri našich meraniach [26] do neodsíreného plynového oleja z destilácie ropy sa zamiešalo 5% obj. resp. 6,5% obj. rafinovaného repkového oleja. Spoločná hydrorafinácia a hydrodeoxygenácia sa robila pri teplote 300 – 380 °C, tlaku 3.5/4,5/5,5 MPa, LHSV=1 h<sup>-1</sup> a pomere H<sub>2</sub>:HC=1000. Počas pokusov bol kontinuálne odstripovaný vznikajúci sírovodík pomocou dusíka. Hydrodeoxygenácia (HDO) pri tejto a vyšších teplotách prebehla na všetkých katalyzátoroch úplne, pozorovala sa úplná premena TAG na uhľovodíky. Rozdiely v hodnotách CP a CFPP boli malé. Keďže v reakcii vznikajú vyššie n-alkány n-C<sub>17+</sub>, plynový olej pôsobí ako rozpúšťadlo.

Produkt spoločného odsírenia plynového oleja a HDO repkového oleja spĺňal vlastnosti motorovej nafty okrem dvoch parametrov. Nedosiahla sa normovaná hodnota mazivosti (541 μm vs 460) a tiež obsah síry bol mierne vyšší. V prípade obsahu síry je potrebné uvažovať s čiastočnou recirkuláciou produktu resp. je potrebné zvoliť tvrdšie reakčné podmienky. Významne sa zvýšilo cetánové číslo v rozmedzí 2,5 - 5 jednotiek. Obsah arómatov sa znížil o 2-3 % hm. Výsledky boli overené aj na HDO hovädzieho loja a biooleja z katalytického krakovania repkového oleja.

Pri výkonových testoch na skúšobnom automobile (VW Touareg R5) sa parametre paliva po HDO prakticky nezmenili voči štandardnému palivu. Pozitívne je zníženie emisií CO pri všetkých režimoch a zníženie obsahu uhľovodíkov. Obsah NO<sub>x</sub> pri voľnobehu sa znížil až o 50 %.

### 3.4 Biometanol

Metanol sa môže vyrábať z biomasy alebo zo zemného plynu. Jeho výhodou je, že je sám osebe palivom. Má však rad nevýhod: je toxický, chemicky agresívny (palivový systém), horí neviditeľným plameňom. Z hľadiska uplatnenia v automobile má nízku kalorickú hodnotu. Problémy sú aj so štartovateľnosťou pri nízkych teplotách. Je ľahko miešateľný s vodou, čo môže spôsobovať ťažkosti pri jeho skladovaní a tankovaní. Je však biodegradovateľný, čo je vítané z ekologického hľadiska. Pri svojom uplatnení od „ťažby zemného plynu až po kolesá áut“ však vyprodukuje viac CO<sub>2</sub> ako klasické palivo, a preto potrebuje unikátny distribučný systém.

### 3.5 Syntetické uhľovodíky z biomasy

Technologické procesy premeny uhľovodíkových surovín (uhlie, plyn) pomocou splyňovania a Fischerovej - Tropšovej syntézy (FT) sú známe a požívané na výrobu metanolu, dimetyléru a syntetickej ropy. V súčasnej dobe sa dynamicky rozvíjajú procesy nazvané ako „gas to liquids“ (GTL), kde je surovinou plyn, ktorý sprevádza ropu na ťažobných poliach a je neekonomické ho dopravovať do vzdialených miest spotreby. Premenu na bezsírnu naftu sa stáva proces veľmi zaujímavý.

Ak sa na výrobu syntézneho plynu použije biomasa (napr. rýchlo rastúci topol'), je možné využiť/modifikovať súčasné procesy, ktoré používa chemický priemysel, na výrobu veľmi kvalitnej nafty bez síry a aromatických uhľovodíkov a s vysokým cetánovým číslom. Predbežné feasibility štúdie hovoria o nádejnej technológii s strednodobom časovom horizonte, kalkulované výrobné náklady na FT syntetické uhľovodíky sú 16 USD/t, ale je možné ich znížiť až na hodnotu 9 USD/t.

### 3.6 Biodimetyléter

Najnovším alternatívnym palivom pre vznietové motory a plynové turbíny je dimetyléter (DME), ktorý vyhovuje aj prísny normám pre čisté palivá. Má výborné ekologické charakteristiky, vysoké cetánové číslo, nie je kancerogénny, je relatívne inertný a nekorozívny. Môže slúžiť aj ako palivo pre palivové články.

V súčasnosti sa vyrába katalytickou dehydratáciou metanolu v pevnom lôžku. Syntéza DME zo syntézneho plynu zahŕňa 3 súčasne prebiehajúce reakcie. Spoločnosť Haldor Topsoe vyvinula bifunkčný katalyzátor, keď sa DME vyrába v jednom technologickom stupni, avšak naďalej je problémom tvorba vedľajších produktov, hlavne vyšších alkoholov a uhľovodíkov. Celková reakcia je vysoko exotermická. BioDME vzniká tiež pri výrobe syntézneho plynu z biomasy. Výrobné náklady sú v rozmedzí 11,6-14,5 USD/GJ v podmienkach Švédska [2].

### 3.7 Bio-n-butanol

Bio-n-butanol sa dá vyrábať fermentačným spôsobom z lignocelulózových surovín. Z hľadiska úžitkových vlastností je vhodnou náhradou etanolu, pretože má vyššie spalné teplo, má nižšiu rozpustnosť vo vode, nemá spotrebnú daň. Dá sa použiť pri blendovaní do benzínu aj nafty.

### 3.8 Biovodík

Vodík nie je primárnym zdrojom energie ako uhlie alebo ropa, ale jeho nosičom. Je najčistejším nosičom energie, pretože pri jeho použití sa neuvolňujú žiadne toxické látky. Jeho použitie je odlišné od iných energonosičov vzhľadom k jeho fyzikálnym vlastnostiam. Vodík sa dá vyrábať z konvenčných fosílnych surovín alebo elektrolýzou vody mnohými známymi technológiami. Rozvoj vodíkových technológií vo väčšom rozsahu je úlohou pre roky 2020-2050.

V laboratórnom a poloprevádzkovom meradle sa uskutočňuje výskum výroby biovodíka pomocou fotofermentácie s použitím termofilických baktérií *Rhodospseudomonas*. Oproti iným vodíkovým technológiám je výhodou možnosť použiť vlhké odpadové materiály z poľnohospodárskej výroby, komunálne odpady, odpadnú papierovinu. Predbežné ekonomické hodnotenie zo skúšobnej jednotky s kapacitou 57 kg H<sub>2</sub>/h ukazuje, že náklady na výrobu biovodíka sú 2,83 €/kg H<sub>2</sub> alebo 19 €/GJ. Ďalším cieľom výskumu je optimalizácia procesu a zníženie nákladov na 12-13 €/GJ.

Tab. 3 Výroba vodíka - porovnanie nákladov pre rôzne technológie

Technológia (Kapacita: 100-1000 Nm <sub>3</sub> H <sub>2</sub> /h)	Náklady (Euro cent/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )	Emisie CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )
Parný reforming zemného plynu	32	0,8
Elektrolýza s konvenčnou elektrinou	23	1,8
Elektrolýza pomocou energie vetra	25	0
Parný reforming biometánu	32	0
Elektrolýza pomocou energie z fotočlánkov	295	0
Biofermentácia z biomasy	25	0

Predpokladá sa, že výroba biovodíka bude mať význam pre uspokojenie potrieb v určitých lokalitách, kde sú zdroje obnoviteľných surovín a vhodné podmienky na využitie podobnej technológie.

#### 4. Biopalivá tretej generácie: Riasy (algae) – biopalivová surovina budúcnosti

V budúcej dekáde sa na svetovom trhu očakáva rapidná expanzia biopalív pripravených z rias. Do tejto oblasti sa sústreďuje vysoký záujem a investície palivárskych, rafinérskych firiem a tiež letectva. USA a Európa nie sú v súčasnosti schopné dopestovať dostatok obilia, sóje a repky na splnenie svojich cieľov súvisiacich s biopalivami. Intenzívny nárast objemu biopalív na svetovom trhu v období 2007 až 2009 súvisel s ich zvýšenou produkciou, zároveň sa však prejavili nedostatočné kapacity vstupov. Existujúce výrobné kapacity a požiadavky trhu na vstupné suroviny prevyšujú možnosti producentov sóje, obilia a repky. Tieto zvýšené požiadavky na biopalivá v Európe, USA a v Ázii môžu byť však naplnené novými možnosťami, ktoré ponúkajú riasy a iné nepotravinové vstupy pre splnenie ambiciózných cieľov pre FAME, bioetanol a tiež pre novú generáciu obnoviteľných palív [19].

V celom svete narastá urgentná požiadavka na vstupné suroviny pre udržateľnú výrobu alternatívnych palív, ktoré nekonkurujú výrobe potravín. V porovnaní s inými surovinami riasy predstavujú vysokovýkonný zdroj pre FAME, bioetanol a letecké palivá bez ohrozenia potravinových zdrojov, dažďových pralesov alebo ornej pôdy.

Riasy sú najrýchlejšie rastúce rastliny na svete a sú vysoko produktívne (Tab. 4). Rovnako ako ostatné rastliny používajú fotosyntézu na využitie slnečného svetla a oxidu uhličitého. Energia sa skladuje v bunkách vo forme lipidov (zdroj oleja) a sacharidov. Algae možno konvertovať na FAME, bioetanol, bioolej a letecké palivá. V rámci biopalivových projektov sa uvažuje s pestovaním rias v bazénoch, alebo v špeciálnych priesvitných bioreaktoroch. V oboch prípadoch pestovania na rias sa vyžaduje zdroj uhlíka, svetlo, nutrienty a teplá voda. Kmene rias s vysokým obsahom oleja môžu byť cenným surovinovým vstupom pre výrobu FAME ešte v intenciách 1. generácie biopalív. Iné kmene rias s vysokým obsahom škrobu sa už testujú na produkciu bioetanolu v prevádzkach rovnako 1. generácie, zatiaľ čo ďalšie kmene rias sú vyvíjané špeciálne pre produkciu leteckých palív.

V súčasnosti sa v oblasti využitia rias už riešia desiatky výskumno-vývojových projektov na univerzitách a laboratóriách, v komerčnej sfére prebiehajú pilotné testy a demonštračné projekty, a experimentálne prevádzky už premieňajú riasy na biooleje, ktoré môžu byť rafinované na biodiesel, biobenzín, letecké palivá a pod.

Tab. 4 Produkcia olejov rôznymi rastlinami [20]

Rastlina	produkcia oleja, litre na hektár
Sója	380 – 475
Repka	1 140 – 1 420
Jatropha	1 660 – 2 370
Palma	6 200
Riasy	47 000 – 95 000

## 5. Záver

**Výhody** biopalív 2. generácie:

- Využívajú širšie spektrum zdrojov biomasy a nekonkurujú výrobe potravín.
- Vyžadujú menej pôdy.
- V zásade by mohli byť lacné, najmä pri nízkej cene vstupnej biomasy. Mali by mať vyššiu kvalitu ako biopalivá 1. generácie.
- Majú výhodnejšiu GHG bilanciu. Napr. bioetanol z celulózy v komplexnom posúdení produkuje o 75 % menej CO<sub>2</sub> ako fosílné palivo, etanol z obilia alebo cukru iba o asi 60 %. BTL technológie na produkciu dieselového paliva až 90 % menej, kým súčasné FAME iba 75 % [18].

**Nevýhody, výhrydy a problémy:**

- Súčasná cena je vysoká, vyššia ako pre fosílné palivá a pre palivá 1. generácie.
- Ešte nie je možná ich veľkokapacitná výroba.
- Nevyriešené logistické problémy.

Vývoj v minulom období ukázal, že výroba biopalív prvej generácie významne rástla v prípade vhodnej subvenčnej politiky. Ak nastanú akékoľvek turbulencie na trhu alebo v zmene politickej podpory je tento sektor mimoriadne zraniteľný. Je potrebné naštartovať výrobu bez masívnych podporných opatrení na trhovách princípoch.

Vývoj v oblasti biopalív druhej generácie je v súčasnom krízovom období ešte menej predvídateľný. Určite si vyžaduje veľké náklady do aplikovaného výskumu a do budovania demonštračných jednotiek ak sa majú splniť politické ciele z pripravovanej smernice o obnoviteľných zdrojoch energie.

## Pod'akovanie

*Táto práca bola podporená Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-20-037105.*

## Literatúra

- [1] Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2009/28/ES z 23. apríla 2009 o podpore využívania energie z obnoviteľných zdrojov energie a o zmene a doplnení a následnom zrušení smerníc 2001/77/ES a 2003/30/ES.
- [2] Sims R., Taylor M., Saddler J., Mabee W.: From 1<sup>st</sup>. to 2<sup>nd</sup> Generation Biofuels Technologies, IEA Bioenergy, November 2008.
- [3] Vasudevan P.T., Briggs M.: Biodiesel production – current state of the art and challenges. J.Ind.Microbiol.Technol. 35 (2008) 421-430.
- [4] [www.EurActiv.com/en/transport/biofuels-transport/article-152282](http://www.EurActiv.com/en/transport/biofuels-transport/article-152282) .
- [5] Pimentel D., Patzek T.W., Nat. Resour.Res. 14 (2005) 65-76).
- [6] <http://solarkismet.wordpress.com/2005/08/01/ethanol-energy-balance> .
- [7] Frondel M, Peters J., Energy Policy 35 (2007) 1675-1684.; Wesseler J., Energy Policy 35 (2007) 1414-1416.

- [8] COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN COUNCIL AND THE EUROPEAN PARLIAMENT: An EU Strategy for Biofuels, SEC (2007) 12.
- [9] Lengyel J., Cvengrošová Z., Cvengroš J.: Transesterification of triacylglycerols over calcium oxide as heterogeneous catalyst. *Petroleum & Coal*, v tlači, akceptované.
- [10] [www.EuroActiv.sk/energ./clanok011783](http://www.EuroActiv.sk/energ./clanok011783) .
- [11] Cvengroš J., Cvengrošová Z.: *Biomass Bioenergy* 27 (2004) 173-181.
- [12] Mittelbach M.: Proc. 2<sup>nd</sup> European Motor Biofuels Forum, 22.-25.Sept. 1996, Graz (Austria), str. 183-187.
- [13] Vailing I., Franta R., Stacho D., Mikulec J., Cvengroš J.: Rastlinné oleje a živočíšne tuky ako palivo pre dieselové motory. 8. medzinárodné sympóziu Motorové palivá 2008 (Motor Fuels 2008), 23.- 26.6.2008, Tatranské Matliare, p. 732-746.
- [14] da Rocha Filho DN, Brodzki D, Djéga-Mariadassou G. Formation of alkanes, alkylcykloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel* 1993;72(4):543-549.
- [15] Gusmao J, Brodzki D, Djéga-Mariadassou G, Frety R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: Hydrocracking on reduced Ni/SiO<sub>2</sub> and sulphided Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Today* 1989;5(4):533-544.
- [16] da Rocha Filho D N, Bentes M H S, Brodzki D, Djéga-Mariadassou G. Catalytic conversion of Hevea brasiliensis and Virola sebifera oils to hydrocarbon fuels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1992;69(3):266-271.
- [17] Nunes PP, Brodzki D, Bugli G, Djéga-Mariadassou G. Hydrocraquage sous pression d'une huile des soja: Procédé d'étude et allure générale de la transformation. *Revue de l'Institute Français du Pétrole*. 1986;41(3):421-430.
- [18] <http://www.euractiv.com/en/energy/biofuels-generation/article-165951>.
- [19] <http://www.euractiv.com/en/innovation/eaba-promises-challenges-algae-biofuels/article-184482#>.
- [20] <http://www.biofuelsdigest.com/> .
- [21] Kleinová A., Vailing I., Franta R., Mikulec J., Cvengroš J.: Vegetable oils and animal fats as alternative fuels for diesel engines with dual fuel operation. *Biomass Bioenergy*, v tlači.
- [22] Chementator: Biodiesel production using a heterogeneous catalyst. Available at [http://www.axens.net/upload/news/fichier/chemical\\_engineering.pdf](http://www.axens.net/upload/news/fichier/chemical_engineering.pdf) (January 2008).
- [23] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A.: New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalyst Today* 106 (2005) 190-192.
- [24] <http://www.axens.net/html-gb/press/press106.html.php> .
- [25] Buzetzi E., Cvengrošová Z., Mikulec J., Cvengroš J.: Produkty krakovania triacylglycerolov ako zložky paliva pre dieselové motory. *APROCHEM 2009*, 20.-22.4.2009, Milovy, ČR, str. 1395-1402. ISBN 978-80-02-02107-0.
- [26] Mikulec J., Cvengroš J., Joríková E., Banič M., Kleinová A.: Production of diesel fuels from waste TAG by hydrodeoxygenation. 44<sup>th</sup> Int. Petroleum Conference, 21.-22.9.2009, Bratislava. ISBN 978-80-969792-1-9.