Technologie rynkowe przetwarzania biomasy lignocelulozowej do biopaliw stałych, ciekłych i gazowych

Janusz Gołaszewski Michał Krzyżaniak Ewelina Olba-Zięty Mariusz Stolarski Wioleta Radawiec Marcin Konkol Rafał Kowalski Edward Rój Antoni Faber

Technologie rynkowe przetwarzania biomasy lignocelulozowej do biopaliw stałych, ciekłych i gazowych

Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie







UNIWERSYTET WARMIŃSKO-MAZURSKI W OLSZTYNIE

Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu "Środowisko naturalne, rolnictwo i leśnictwo", projekt: Bioprodukty z biomasy lignocelulozowej pozyskanej z gruntów marginalnych w celu wypełnienia luki obecnej w narodowej biogospodarce, No. BIOSTRATEG3/344253/2/NCBR/2017 Kolegium Wydawnicze UWM Przewodniczący Zbigniew Chojnowski Redaktor Działu Mirosław Wyszkowski

Recenzenci

Anna Grzybek Adam Cenian

Projekt okładki Urszula Marta Patalas

Skład i łamanie Urszula Trzeciecka

ISBN 978-83-8100-230-1

 ${\ensuremath{\mathbb C}}$ Copyright by Wydawnictwo UWM + Olsztyn 2020

Wydawnictwo UWM ul. Jana Heweliusza 14, 10-718 Olsztyn tel. 89 523-36-61, fax 89 523-34-38 www.uwm.edu.pl/wydawnictwo/ e-mail: wydawca@uwm.edu.pl

Ark. wyd. 12,0; ark. druk. 10,0 Druk: Zakład Poligraficzny UWM w Olsztynie, zam. 368

SPIS TREŚCI

1.	Wprowadzenie	7
	1.1. Rynek biopaliw, potencjał surowcowy	8
	1.2. Uwarunkowania środowiskowe rozwoju biopaliw	10
	1.3. Biopaliwa – regulacje formalno-prawne	12
	1.4. Biopaliwa I generacji	16
	1.5. Biopaliwa II generacji (surowce lignocelulozowe)	18
	1.6. Biopaliwa III generacji (glony)	20
	1.7. Biopaliwa IV generacji (eksploracja mechanizmów fotosyntetycznych)	20
~		~~~
2.	Biopaliwa stałe	22
	2.1. Surowiec (produkcja, logistyka)	25
	2.2. Technologie zagęszczania i kondycjonowania biomasy	34
3	Procesy i produkty spalanja pirolizy, zgazowanja	42
0.	31 Snalanie	42
	3.2. Zgazowanie	42
	3.3 Piroliza	43
	3.3.1 Ogólny mechanizm nirolizy	44
	3.3.2. Podział procesów pirolizy	44
	3.3.3 Olei nirolityczny	47
	3.3.4 Gaz nirolityczny	48
	3.3.5. Technologia	48
	3.3.6 Mechanizm degradacij biomasy lignocelulozowej w procesje pirolizy	49
	3.3.7 Biowegiel jako bionaliwo stałe	51
	olom 210 " egici jailo olopail " o scalo "	01
4.	Biopaliwa ciekłe	54
	4.1. Bioetanol	54
	4.2. Przemysł procesów fermentacyjnych	56
	4.3. Produkcja etanolu	57
	4.4. Etanol jako biopaliwo	58
	4.4.1. Rośliny cukrowe	60
	4.4.1.1. Charakterystyka technologiczna surowca – burak cukrowy	60
	4.4.1.2. Proces fermentacji w aspekcie technologii wytwarzania	
	cukru z buraka cukrowego i trzciny cukrowej	61
	4.4.2. Rośliny skrobiowe	62
	4.4.3. Surowce lignocelulozowe	63
	4.4.3.1. Wytwarzanie etanolu 2G z surowca lignocelulozowego	65
	4.4.3.2. Technologie procesowe	67
	4.4.4. Inne źródła biomasy lignocelulozowej	69
5	Bionaliwa gazowe	70
0.	5 1. Biogaz	70
	5.1.1. Rodzaie fermentacii	70
	5.1.2. Metan – wartość energetyczna i jakość	71
	5.1.3. Produkcja biogazu z biomasy lignocelulozowej	72
	······································	

	5.1.4. Biogazownie w Polsce i na świecie	75
	5.1.5. Technologie otrzymywania biogazu	76
	5.2. Biowodor	'1'1
	5.2.1. Wstęp	77
	5.2.2. Metody termochemiczne wytwarzania biowodoru	79
	5.2.3. Metody biochemiczne wytwarzania biowodoru	80
	5.2.4. Biokonwersja	85
	5.3. Gaz syntezowy	87
	5.3.1. Proces termochemicznego przerobu biomasy lignocelulozowej	87
	5.3.2. Rozwiązania technologiczne procesu zgazowania biomasy	90
	5.3.3. Technologie rynkowe zgazowania biomasy lignocelulozowej	96
	5.4. Pochodne procesu Fischera-Tropscha	104
6.	Wykorzystanie biopaliw	110
	6.1. Wstęp	110
	6.2. Etanol jako paliwo silników spalinowych	111
	6.3. Ogniwa paliwowe	113
	6.4. Etanolowe ogniwa paliwowe – rodzaje	115
	6.4.1. Pośrednie ogniwa paliwowe zasilane etanolem	116
	6.4.2. Ogniwa paliwowe ze stałym tlenkiem	116
	6.4.3. Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów	117
	6.4.4. Ogniwo paliwowe bezpośrednio zasilane etanolem	117
	6.4.5. Alkaliczne DEFC	118
	6.5. Katalizatory	118
	6.6. Koszt DEFC	119
	6.7. Komercyjne wykorzystanie ogniw paliwowych	119
	6.7.1. Zastosowanie DEFC	120
	6.8. Podsumowanie	121
7	Zrównoważony rozwój bionaliw	199
1.	7.1. Bionaliwa jako produkt hiorafinarij	124
	7.1.1. Plotforma cukrowa	124
	7.1.2. Platforma termo-chemiczna	131
	7.2. Biopaliwa jako komponent gospodarki cyrkulacyjnej	132
8.	Podsumowanie	135
Li	iteratura	137
с.		1.01
21	treszczenie	101

1. WPROWADZENIE

W miarę rozwoju cywilizacyjnego i postępu technologicznego poprawia się standard życia ludzi i rośnie zapotrzebowanie na energię pierwotną. Jednakże, zakres tego wzrostu jest równoważony przez działania związane z oszczędnością energii i poprawą efektywności energetycznej. Szacuje się, że w ciągu najbliższych 25 lat zapotrzebowanie na energię wzrośnie tylko o około 30% a dominującym nośnikiem energii będzie energia elektryczna, wykorzystująca około 70% źródeł energii pierwotnej. Jednocześnie, analiza zmian w strukturze zużycia energi wskazuje, że odnawialne źródła energii, odznaczające się dzisiaj największą dynamiką rozwojową, będą wykorzystywały w przyszłości około 40% energii pierwotnej (BP Energy Outlook 2018).

Szacuje się, że w wymiarze globalnym zużycie energii pierwotnej zwiększy się z poziomu 13 435 Mtoe w 2016 r. do poziomu 17 983 Mtoe w 2040 r. Analiza stopnia konsumpcji energii finalnej w Unii Europejskiej (UE) w latach 1990 2016 wskazuje na tendencję zniżkową przy jednocześnie wzrastającym udziale konsumpcji energii finalnej ze źródeł odnawialnych (rys. 1.1). Dlatego też, zakłada się, że w UE zużycie energii pierwotnej zmniejszy się z poziomu 1642 Mtoe w 2016 r. do 1460 Mtoe w 2040 r., przy czym udział energii odnawialnej wzrośnie z aktualnych 149 Mtoe do 388 Mtoe. Według prognoz, w produkcji energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych będzie dominowała energia wiatru (15%), słońca (5%) i biomasa (5%), a udział biopaliw szacuje się na 1%. Oznacza to, że w przyszłości rynek energii odnawialnej



Rys.1.1. Globalna prognoza konsumpcji energii pierwotnej (po lewej, BP Energy Outlook 2018) oraz tendencja zużycia energii finalnej w UE (po prawej, Eurostat, nrg_100a).

w UE będzie bardziej zintegrowany a energetyczne wykorzystanie biomasy pierwotnej, stanowiące dzisiaj ponad 60%, będzie relatywnie niższe. Wynika to z przesłanek rozwojowych UE zorientowanych na bardziej zaawansowane technologie konwersji biomasy, w tym rozwój koncepcji multiproduktowego przetwórstwa biorafineryjnego w kaskadzie procesów.

1.1. Rynek biopaliw, potencjał surowcowy

Z punktu widzenia wykorzystania biomasy na cele energetyczne istotne są trzy wtórne nośniki energii – prąd elektryczny, ciepło oraz paliwo transportowe (ciekłe i gazowe). Dwa pierwsze nośniki określa się umownie terminem bioenergia, trzecie zaś jako biopaliwo. Biomasa może być konwertowana za pomocą różnych technologii do każdego z tych nośników a jednocześnie każdy z tych nośników może być wykorzystywany zamiennie. Przykładowo, paliwo transportowe może być wykorzystane do zasilania generatora energii elektrycznej lub kotła grzewczego, a energia elektryczna do zasilania pojazdów. W celu rozgraniczenia sektorowego wykorzystania biopaliw przyjmuje się, że biopaliwa ciekłe (*biofuels*) są paliwami wykorzystywanymi w transporcie, zaś biopłyny (*bioliquids*) oraz biopaliwa stałe i gazowe – paliwami wykorzystywanymi w celu generacji energii elektrycznej i ciepła.

Punktem wyjścia w rozwoju rynku biopaliw jest biomasa pozyskiwana z różnych źródeł. W relacji do pierwotnego procesu fotosyntezy biomasę można podzielić na pierwotną (rośliny), wtórną (zwierzęta) i trzeciorzędną (poprocesowa, pokonsumpcyjna), podobnie odpady związane z produkcją pierwotną, wtórną i przetwórstwem/konsumpcją można sklasyfikować jako pierwotnę, wtórne i trzeciorzędne (rys. 1.2). Każde z tych źródeł biomasy może być konwertowane do użytecznego nośnika energii – biopaliwa ciekłego, gazowego i stałego. W aspekcie energetycznego wykorzystania znamienny jest podział biopaliw na pierwotne (biomasa nieprzetworzona spalana bezpośrednio, np. drewno opałowe, pelet, brykiet) oraz wtórne (biomasa przetworzona) zarówno w formie stałej (np. węgiel drzewny), ciekłej (np. bioetanol, biodiesel) i gazowej (np. biogaz, gaz syntezowy, wodór).

Struktura wykorzystania biomasy w poszczególnych krajach UE jest różna. Wyniki badań niemieckich dowodzą, iż w 2008 r. ogólna ilość biomasy wykorzystywana na cele materiałowe wynosiła około 47 mln ton (52%) oraz około 43 mln ton (48%) biomasy wykorzystywano w celach energetycznych. Podane ilości nie uwzględniają słomy i innych pozostałości z upraw, produkcji biogazu, kompostu, ściółki dla zwierząt oraz wykorzystania nawozowego (Carus i in. 2014). Według danych FAOSTAT (2011), globalna produkcja rolnicza i leśna biomasy wynosi około 13 mld ton, w tym 3% produkcji rolniczej wykorzystuje się w celach materiałowych i 3% energetycznie; udział biomasy leśnej w produkcji materiałowej i energii wynosi odpowiednio 11 i 10%. W strukturze zużycia materiałowego w UE-28 biomasa stanowi 25%, a w przeliczeniu na 1 mieszkańca wynosi 3,4 t, w Polsce odpowiednio 5,0 t (Eurostat, *inv_ac_mfa*, 2017).



Rys.1.2. Schemat podziału biomasy oraz pozostałości produkcyjnych i konsumpcyjnych w relacji do wyjściowego procesu fotosyntezy Źródło: Gołaszewski 2018.

Według szacunków Europejskiej Agencji Energetycznej do biopaliw o dużym potencjale aplikacyjnym na rynku transportowym można zaliczyć bioetanol, biodiesel, biokerozynę, ciężki olej opałowy i biogaz.

1.2. Uwarunkowania środowiskowe rozwoju biopaliw

Obserwowane zmiany demograficzne, w tym szacowany na około miliard wzrost populacji ludzkiej w ciągu następnej dekady oraz związane z tym rosnące potrzeby materiałowe i energetyczne wywierają presję na zmianę światowego systemu ekonomicznego i działania prośrodowiskowe. Wśród głównych przesłanek determinujących potrzebę zmian wymienić należy (i) systematyczny wzrost emisji gazów cieplarnianych oraz zmiany klimatyczne; (ii) wyczerpywanie kopalnych zasobów materiałowych i energii; (iii) kumulację odpadów oraz (iv) kwestie bezpieczeństwa żywnościowego i energetycznego. W świetle aktualnych dyrektyw rozwojowych UE zmiany gospodarcze są orientowane na zrównoważony rozwój, w tym rozwój gospodarki o obiegu zamkniętym w kategoriach cyklu życia produktu oraz substytucję produktów rynkowych wytwarzanych z surowców kopalnych produktami z surowców odnawialnych. Regulacje te stanowią bazę rozwojową biogospodarki.

Wyjściowym surowcem biogospodarki jest biomasa. Jest to pojęcie związane z przetwórstwem przemysłowym i jeszcze do niedawna biomasę utożsamiano przede wszystkim z konwersją do nośników energii; obecnie biomasa stanowi surowiec multiproduktowego przetwórstwa biorafineryjnego, w tym do bioenergii i biopaliw. Umowny podział biomasy jest ściśle powiązany z produktami wytworzonymi z określonej biomasy, bezpieczeństwem żywnościowym i wykorzystaniem gruntów. Biomasę pierwotną wykorzystywaną konwencjonalnie w produkcji żywnościowej określa się jako biomasę pierwszej generacji a wytworzone produkty, w tym żywność i pasze, a także biochemikalia, biomateriały, bioenergię i biopaliwa – produktami pierwszej generacji. W założeniach, produkcja biomasy drugiej generacji nie konkuruje z produkcją roślinną na cele żywnościowe i o grunty zajęte pod uprawy roślin żywnościowych. W tym przypadku źródłem biomasy są rośliny i pozostałości roślin lignocelulozowych, w tym dedykowane uprawy roślin lignocelulozowych lokalizowane na gruntach o obniżonej żyzności, tzw. gruntach marginalnych. Biomasę i produkty trzeciej generacji pozyskuje się z roślin wodnych, takich jak glony i wodorosty. Należy podkreślić, że główny strumień biomasy na cele energetyczne stanowią pozostałości biomasy określające tzw. nadwyżkę biomasy (surplus biomass) z puli biomasy wykorzystywanej konwencjonalnie na cele spożywcze, paszowe i przemysłowe. Chauhan (2010) badał dostępność regionalna nadwyżki biomasy i jej potencjał w generowaniu energii dla sektora rolniczego. W celu wyznaczenia nadwyżki biomasy wykorzystuje się następujące kategorie obliczeniowe: produkcja biomasy podstawowej (bilans

różnych pozostałości), produkcja biomasy razem, wykorzystanie przemysłowe, nadwyżka podstawowa, nadwyżka produktywna oraz nadwyżka netto, przeliczane następnie na adekwatne jednostki generowanej energii elektrycznej. Produkcja i wykorzystanie biopaliw stanowią element rozwoju zrównoważonego. Biomasa jest odnawialnym źródłem energii w tym sensie, że podczas spalania biopaliw gazy cieplarniane (GreenHouse Gases, GHG), w tym ditlenek wegla są emitowane do atmosfery, a kolejne uprawy asymilują ditlenek wegla w procesie fotosyntezy i akumulują energie słoneczną w postaci związków chemicznych. Jednakże, w cyklu życia biopaliw bilans emisji gazów cieplarnianych przedstawionych w postaci ekwiwalentu CO₂ (CO₂eq) nie jest zerowy z uwagi na nakłady produkcyjne ponoszone na ich wytworzenie. Mimo tego, w porównaniu ze spalaniem paliw kopalnych emisje gazów cieplarnianych ze spalania biopaliw są istotnie zredukowane, przy czym skala tej redukcji zależy od rodzaju biopaliwa i technologii jego produkcji. Emisje związane z produkcją, dostawą i spalaniem paliw petrochemicznych: biodiesla, benzyny i oleju opałowego przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Emisje gazów cieplarnianych związane z produkcją, dostawą i spalaniem diesla, benzyny i oleju opałowego

gCO ₂ eq/MJ paliwa	Diesel	Benzyna	Olej opałowy	
Emisje związane z dostawą	21,9	19,9	13,6	
Emisje związane ze spalaniem	73,2	73,4	80,6	
Razem	95,1	93,3	94,2	

Źródło: Edwards i in. 2017.

Typowe oszczędności emisji GHG przy spalaniu biopaliw oraz dezagregowane emisje GHG związane z uprawą roślin przedstawiono w tabeli 1.2.

Komisja Europejska określiła niezobowiązujące dla państw członkowskich rekomendacje związane z kryteriami zrównoważonego rozwoju dla biomasy i biopaliw. Zawierają one 1) zakaz wykorzystania biomasy z przekształconych gruntów leśnych oraz gruntów o wysokich zasobach węgla (lasy, grunty podmokłe) oraz bioróżnorodności (lasy pierwotne, użytki zielone o dużej bioróżnorodności); 2) zagwarantowanie, że biopaliwa będą emitowały co najmniej 35% mniej gazów cieplarnianych w cyklu życia biopaliw w porównaniu z paliwami kopalnymi; dla nowych instalacji (>1MW) ta wielkość wynosiła 50% w 2017 i 60% w 2018 r. przy założeniu że w obliczeniach emisji GHG uwzględnia się cały cykl życia biopaliwa (uprawa, przetwórstwo, transport); 3) wprowadzenie systemów wsparcia dla wysokoefektywnych instalacji; 4) promowanie monitoringu pochodzenia biomasy w UE w celu gwarancji zrównoważonego rozwoju. Tabela 1.2. Typowe wartości emisji gazów cieplarnianych (GHG) dla biopaliw wytwarzanych w przykładowych procesach produkcyjnych oraz emisje GHG powiązane z uprawą przy założeniu braku emisji GHG z tytułu zmiany użytkowania gruntów (COM(2016) 767 final, 2016).

Biopaliwo	Surowiec	Proces produkcyjny biopaliwa	Oszczędność emisji GHG %	Emisje GHG związane z uprawą roślin gCO ₂ eq/MJ
Bioetanol	burak cukrowy	 brak konwersji ścieków poproce- sowych do biogazu, gaz naturalny jako paliwo kotła konwencjonalnego 	67	9,6
Bioetanol	burak cukrowy	 konwersja ścieków poprocesowych do biogazu gaz naturalny jako paliwo kotła konwencjonalnego 	77	
Bioetanol kukurydza		 – gaz naturalny jako paliwo proce- sowe kotła konwencjonalnego 	48	25,5
Bioetanol	kukurydza	– gaz naturalny jako paliwo proce- sowe CHP	55	
Bioetanol	trzcina cukrowa	– proces konwencjonalny	70	17,1
Biodiesel	rzepak	– proces konwencjonalny	52	32
Biodiesel	olej palmowy	– proces konwencjonalny	57	20,7
Biodiesel	UCO*	– proces konwencjonalny	83	0
Biodiesel	tłuszcz zwierzęcy	– proces konwencjonalny	79	0
Czysty olej	rzepak	– proces konwencjonalny	59	33,4
Czysty olej	UCO*	– proces konwencjonalny	98	0
Biodiesel	drewno odpadowe	– Fisher-Tropsch	85	_
Bioetanol	słoma	– scukrzanie i fermentacja	85%	1,8
Bioetanol Biodiesel	SRF**	– Fisher-Tropsch	78%	12,4

*UCO (Used Cooking Oil) - zużyty olej gastronomiczny

**SRF (Short Rotation Forestry) – uprawy drzewne o krótkiej rotacji

1.3. Biopaliwa – regulacje formalno-prawne

Wyjściowe ramy programowe dla implementacji regulacji związanych z biopaliwami i sektorem transportu w UE zawierają dwie dyrektywy unijne:

1. RED (Renewable Energy Directive). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE wraz z poprawkami ujętymi w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2015/1513 z dnia 9 września 2015 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do jakości benzyny i olejów napędowych oraz zmieniająca dyrektywę 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.

2. FQD (Feul Quality Directive). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG wraz z poprawkami ujętymi w Dyrektywie 2015/1513.

Obie dyrektywy RED i FQD maja silny wpływ regulacyjny na rynek biopaliw oraz udział i rodzaj odnawialnych źródeł energii w rynku paliwowym. Spośród regulacji RED związanych z biopaliwami transportowymi wymienić należy: realizację celu obowiązkowego określającego 10% udział biopaliw do 2020 r.; obligatoryjne wymagania związane z zasadami zrównoważonego rozwoju; minimalne wymagania dotyczące ograniczenia emisji gazów cieplarnianych oraz opcję podwójnego liczenia w przypadku biopaliw produkowanych z odpadów i pozostałości, w tym estru metylowego z zużytego oleju gastronomicznego (UCOME). Z kolei, spośród regulacji związanych z FQD wymienić należy strategię dekarbonizacyjną obligującą dystrybutorów paliw do sukcesywnej redukcji cyklu życia gazów cieplarnianych o minimum 6% do 2020 r. oraz podobnie jak w RED – obligatoryjne wymagania w kwestii zrównoważonego rozwoju oraz minimalne wymagania związane z ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych. Nowelizacja tych założeń z 2015 r. wyznacza górną granicę 7% na wykorzystanie biopaliwowe biomasy z upraw roślin żywnościowych i paszowych. Określa 60% poziom redukcji gazów cieplarnianych dla nowych instalacji. Ważnym elementem nowelizacji jest kwestia pośredniej zmiany gruntów (indirect Land Use Change, iLUC), bowiem jest to czynnik który niweluje korzystne zmiany związane z redukcją emisji gazów cieplarnianych przez biopaliwa. Załącznik V dyrektywy określa tymczasowe szacowane emisje biopaliw wynikające z iLUC, których średnie dla zbóż i innych roślin wysokoskrobiowych, roślin cukrowych oraz roślin oleistych wynoszą odpowiednio 12, 13 i 55 g CO₂/MJ. Dlatego też, w celu zmniejszenia emisji związanych z iLUC wspierany jest rozwój biopaliw zaawansowanych (druga i trzecia generacja, 2G i 3G) wytworzonych z surowców nieżywnościowych, dla których podaje się wartość referencyjną 0,5%. Aneks IX, część A dyrektywy RED specyfikuje listę surowców w produkcji paliw zaawansowanych:

- glony, jeśli są uprawiane na lądzie w stawach lub fotobioreaktorach;
- frakcja biomasy zmieszanych odpadów komunalnych,
- bioodpady,
- frakcja biomasy odpadów przemysłowych nienadających się do wykorzystania w łańcuchu żywnościowym lub paszowym,
- słoma,
- obornik zwierzęcy i osady ściekowe,
- odcieki z procesu wytłaczania oleju palmowego (POME) i puste owoce palmy,
- smoły oleju talowego,
- surowa gliceryna,
- miąższ trzciny cukrowej (bagasse),
- wytłoki winogronowe i osady winne,
- -lupiny orzechowe,
- plewy,
- kolby kukurydzy oczyszczone z ziaren,
- frakcja biomasy z odpadów i pozostałości z leśnictwa i sektorów przemysłu leśnego,
- inny nieżywnościowy materiał celulozowy,
- inny materiał lignocelulozowy,
- odnawialne transportowe paliwa ciekłe i gazowe pochodzenia nieorganicznego,
- wychwytywanie węgla i wykorzystanie w celach transportowych o ile źródło energii jest odnawialne,
- bakterie o ile źródło energii jest odnawialne.

Należy zaznaczyć, że zużyty olej gastronomiczny (used cooking oil, UCO) oraz tłuszcze zwierzęce są wyłączone z grupy surowców zaawansowanych biopaliw (Aneks IX, część B).

Aktualnie trwają prace na nową dyrektywą unijną dotyczącą rozwoju odnawialnych źródeł energii do 2030 r., tzw. RED II (Draft Report 2017). W kontekście tej dyrektywy rozważa się 35% udział odnawialnych źródeł energii i 40% redukcję emisji gazów cieplarnianych w sektorach energii elektrycznej, ciepła i chłodu oraz transportu; stopniową redukcję do 0% biopaliw wytwarzanych z roślin żywnościowych; rozwój procesów dekarbonizacyjnych z wykorzystaniem potencjału biopaliw zaawansowanych; udział biopaliw wymienionych w Aneksie IX, część A na poziomie 3,6%, obligatoryjne wykorzystanie zaawansowanych biopaliw w transporcie lotniczym i morskim na poziomie 6,8%. W kwestii ograniczenia iLUC zakłada się stopniową redukcję paliw konwencjonalnych oraz promowanie redukcji emisji gazów cieplarnianych z wykorzystaniem biopaliw zaawansowanych. Ponadto, RED II określa kryteria zrównoważoności dla biomasy paliw stałych i gazowych.

W Stanach Zjednoczonych kwestie biopaliwowe w aspekcie ochrony środowiska naturalnego i zdrowia ludzkiego reguluje Agencja Ochrony Środowiska (Environmental Protection Agency, EPA lub USEPA). Odnawialne biopaliwa definiowane są jako ciekłe i gazowe wytworzone z odnawialnych źródeł biomasy. Standard dla biopaliw (Renewable Fuel Standard, RFS) zakłada, że paliwo musi być adresowane do konkretnego wykorzystania – jako paliwo transportowe, olej opałowy lub paliwo lotnicze. Przykładowo, do paliw odnawialnych zalicza się etanol, biodiesel, diesel celulozowy oraz skompresowany gaz naturalny. W odniesieniu do biopaliw wprowadzono cztery kategorie biopaliw identyfikowane numerem identyfikacji źródeł odnawialnych (Renewable Identification Number, RIN). RIN jest unikalnym numerem generowanym w celu reprezentowania określonej ilości paliwa odnawialnego spełniającego wymagania programu definiowane jako D-Code, w tym:

- D-Code 5: biopaliwa zaawansowane, obejmujące biopaliwa wytworzone z każdego rodzaju biomasy z wyjątkiem skrobi kukurydzy. Przyjęto 50% próg redukcji gazów cieplarnianych w porównaniu z benzyną petrochemiczną.
- D-Code 4: diesel biobazowy, w tym biodiesel i nieestrowy diesel odnawialny. Przyjęto 50% próg redukcji gazów cieplarnianych w porównaniu z dieslem petrochemicznym.
- D-Code 3 lub D-Code 7: biopaliwo celulozowe wytworzone z celulozy (D-7), hemicelulozy lub ligniny. Przyjęto 60% próg redukcji gazów cieplarnianych w porównaniu z benzyną petrochemiczną. Należy zaznaczyć, że zawartość celulozowa (cellulosic content) w biomasie w kontekście biopaliwa celulozowego obejmuje sumę celulozy, hemicelulozy oraz ligniny. Dlatego też, przyjmuje się, że zawartość celulozowa w biomasie powinna stanowić 75% s.m. aby spełniała wymóg biopaliwa D-Code 3.
- D-Code 6: paliwo odnawialne wytworzone ze skrobi kukurydzy lub inne jakościowe paliwa odnawialne. Przyjęto 20% próg redukcji gazów cieplarnianych w porównaniu z linią bazową określoną przez benzyną petrochemiczną dla 2005 r.

1.4. Biopaliwa I generacji

Nadrzędną przesłanką podziału biopaliw na pierwszą, drugą i dalsze generacje (1G, 2G, ...) jest kwestia zrównoważonego rozwoju, w tym przede wszystkim bezpieczeństwo żywnościowe i problematyka związana ze zmianą użytkowania gruntów. Wiąże się z tym konieczność wykorzystania źródeł biomasy nie konkurujących bezpośrednio z wykorzystaniem gruntów na cele żywnościowe i paszowe, zatem – angażujące potencjalnie bardziej zaawansowane technologie dotyczące logistyki biomasy i konwersji do biopaliw zaawansowanych.

Pierwsza generacja biopaliw obejmuje paliwa otrzymywane z konwencjonalnych źródeł żywnościowych takich jak skrobia, cukier, olej roślinny i tłuszcz zwierzęcy, ale także z zasobów leśnych – drewna. Do biopaliw 1G zaliczamy biodiesel, olej roślinny, bioalkohole, biogaz i syngaz, przy czym w praktyce rynek biopaliwowy jest zdominowany przez bioetanol i biodiesel.

Wydajność biopaliw 1G w przeliczeniu na 1 ha upraw jest bardzo zróżnicowany. Największą wydajność bioetanolu 1G gwarantują uprawy trzciny cukrowej (Brazylia, około 6 t/ha) i buraka cukrowego (Holandia, około 5,5 t/ha), natomiast biodiesla 1G z oleju palmowego (Malezja, około 5 t/ha). Dla porównania dominujące w Europie uprawy rzepaku na biodiesel pozwalają na uzyskanie około 1,3 t/ha.

Biodiesel jest produkowany z oleju roślinnego (rzepaku, słonecznika, oleju palmowego) w procesie transestryfikacji z jednocześnie zachodzącymi procesami hydrolizy tłuszczów oraz estryfikacji kwasów tłuszczowych metanolem lub etanolem.

Biodiesel jest paliwem obejmującym różne produkty przetwórstwa chemicznego, w tym czyste estry metylowe kwasów tłuszczowych FAME (Fatty Acid Methyl Esters) i FAEE (Fatty Acid Ethylesters) oraz mieszanki paliwowe z olejem napędowym.

Podczas procesu produkcji zachodzi jednoczesna hydroliza tłuszczu i estryfikacja kwasów tłuszczowych metanolem.

 $3 H_2O + tluszcz \rightarrow kwasy tluszczowe + gliceryna$

kwasy tłuszczowe + 3 MeOH \rightarrow biodiesel + 3 $\rm H_{2}O$

Wynikiem procesu są estry kwasów tłuszczowych odpowiednio metylowe (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) lub etylowe (Fatty Acid Ethyl Ester, FAEE). Możliwe jest stosowanie w produkcji biodiesla także innych wyższych alkoholi takich jak izopropanol lub butanol, jednakże pomimo korzystniejszych parametrów takiego paliwa w warunkach zimowych, to reakcja transestryfikacji jest wyraźnie mniej efektywna. Produktem ubocznym procesu transestryfikacji jest glicerol, stanowiący 8-10%, który po oczyszczeniu może być wykorzystany bezpośrednio lub konwertowany do innych produktów takich jak glikol propylenowy lub żywice epoksydowe.

Biodiesel może być stosowany w silnikach wysokoprężnych, czasami wymagających niewielkich modyfikacji, jako jedyne paliwo (B100) lub w mieszance z konwencjonalnym dieslem petrochemicznym z udziałem 20%, 5% i 2% (odpowiednio B20, B5 i B2).

Etanol może być produkowany na cele spożywcze lub paliwowe z każdego surowca zawierającego cukry proste lub złożone. Bioetanol określa aspekt paliwowego wykorzystania etanolu. W zależności od rodzaju cukrów proces konwersji do bioetanolu obejmuje różne etapy. Bezpośrednio konwertowana do bioetanolu w procesie fermentacji alkoholowej jest sacharoza obecna w takich surowcach jak trzcina cukrowa i burak cukrowy. Dodatkowy proces poprzedzający fermentację – hydroliza, jest niezbędny w konwersji skrobi występującej w ziarnie zbóż i ziemniakach. W konwersji wymienionych surowców do bioetanolu, w zależności od stosowanej technologii powstaje relatywnie duża masa produktów ubocznych o wysokich walorach spożywczych, paszowych i energetycznych lub potencjale wykorzystania do wytwarzania jeszcze innych produktów (Fonseca i in. 2010). Pozostałość z przerobu trzciny cukrowej może stanowić surowiec energetyczny. Wysłodki buraczane powstające w procesie produkcji bioetanolu stanowia wartościowa pasze lub moga być wykorzystane w dalszych procesach odzysku włókna lub fermentacji metanowej. W procesie mielenia na sucho ziarna zbóż powstaje wartościowy produkt, tzw. susz wywarowy (DDGS) stanowiący komponent paszy treściwej. Inny proces mielenia na mokro umożliwia pozyskanie glutenu wykorzystywanego zarówno w przemyśle spożywczym jak i paszowym.

Olej roślinny może być wykorzystany w większości użytkowanych silników dieslowych oraz kotłach olejowych w warunkach dodatnich temperatur otoczenia. Zwyczajowo, gdy olej roślinny jest bezpośrednio wykorzystywany jako paliwo, określa się jako olej surowy, nieprzetworzony (SVO, Straight Vegetable Oil) lub czysty olej roślinny (PPO, Pure Plant Oil). W celu szerszego wykorzystania, z oleju roślinnego wytwarza się biodiesel lub też stosuje się jako komponent w mieszance z olejem napędowym. Lignocelulozowe pozostałości roślinne z wytłaczania oleju stanowią potencjalny surowiec do wytwarzania biopaliw 2G.

Biogaz jest produktem fermentacji metanowej różnego rodzaju materiałów organicznych. W świetle obecnych regulacji surowcem dla biogazowni powinny być przede wszystkim pozostałości z produkcji rolniczej roślinnej, zwierzęcej

i z przetwórstwa rolno-spożywczego oraz frakcja organiczna odpadów spożywczych, przemysłowych i komunalnych. Takie podejście minimalizuje potencjalne konflikty o biomasę na cele spożywcze i paszowe (np. kiszonka kukurydzy), co sprawia, że fermentacja metanowa jest jedną z kluczowych opcji końca życia wszelkich produktów biobazowych. Nośnikiem energetycznym biogazu jest metan który do energii użytecznej może być wykorzystany bezpośrednio lub po oczyszczeniu zasilać układy kogeneracyjne lub sieci gazowe.

Bioalkohole są produkowane z wykorzystaniem drobnoustrojów i enzymów w procesie fermentacji cukrów prostych i skrobi. Powszechnie wykorzystuje się fermentację do etanolu, ale możliwe jest także konwertowanie tego surowca do innych alkoholi takich jak butanol i propanol. Biobutanol jest naturalnym zamiennikiem benzyny w silnikach benzynowych, w których może być bezpośrednio stosowany. Biobutanol, wraz z acetonem i etanolem jest jednym z produktów tzw. fermentacji ABE. Produktami o potencjale paliwowym są także produkty tzw. fermentacji IBE – izopropanol, butanol i etanol. Wymienione wyższe alkohole, jakkolwiek możliwe do uzyskania w skali laboratoryjnej, nie stanowią dzisiaj istotnej alternatywy rynkowej z uwagi na wysokie koszty produkcji, w tym związane z separacją alkoholi.

Syngaz (gaz syntezowy) jest mieszaniną tlenku węgla, wodoru (około 85%) a także niewielkich ilości metanu i ditlenku węgla otrzymywaną w procesie zgazowania różnych paliw zawierających węgiel (w tym paliw kopalnych oraz biomasy). Gęstość energii w syngazie stanowi 50% gęstości gazu naturalnego. Syngaz jest wykorzystywany jako paliwo, przy czym szerokie wykorzystanie rynkowe tego produktu wiąże się z wykorzystaniem jako półproduktu w przemyśle chemicznym.

1.5. Biopaliwa II generacji (surowce lignocelulozowe)

Produkcja biopaliw 1G jest kwestionowana, przede wszystkim z uwagi na konflikt z produkcją żywnościową i niekorzystne efekty środowiskowe związane z pośrednią zmianą użytkowania gruntów. Powyższe zastrzeżenia nie mają odniesienia do biopaliw 2G wytwarzanych z surowców lignocelulozowych nie konkurujących z produkcją żywnościową i o potencjalnie marginalnym stopniu oddziaływania na zmiany użytkowania gruntów. Porównanie biopaliw 1G i 2G przedstawiono w tabeli 1.3.

Aspekt zrównoważonego rozwoju	Biopaliwa 1G	Biopaliwa 2G		
Bezpieczeństwo żywnościowe	Negatywny wpływ na bezpieczeństwo żywnościowe ("food vs. fuel").	Mogą być konkurencyjne względem produkcji żywnościowej, jeśli pod uprawy angażuje grunty, które mogą być wykorzystane pod uprawy żywnościowe		
	Potencjalny wpływ na wzrost cen żywności.	Wykorzystanie pozostałości roślinnych nie generuje bezpośredniego konfliktu z produkcją żywnościową, jednak może mieć wpływ pośredni jeśli produkcja biopaliw jest powiązana z biomasą 1G (np. słoma może być wykorzystana w celach paszowych).		
Wielkoskalowe wykorzystanie gruntów	Zmiana użytkowania gruntów w dużej skali zmienia warunki bytowania	Grunty uznane jako marginalne, wykorzystane na produkcję biomasy 2G mogą poprawić efektywność produkcji.		
	człowieka oraz naturalne siedlisko zwierząt, co może skutkować zmniejszeniem bioróżnorodności.	W przypadku pozostałości rolniczych celowe może być zrównoważone użytkowanie gruntów z których pozyskuje się biomasę.		
Bilans gazów cieplarnianych	Efekty iLUC, w tym zmniejszenie zasobów węgla w glebie wskutek przekształcenia lasów, torfowisk i użytków zielonych na uprawy energetyczne, zwiększają ślad węglowy.	Pozytywny efekt 2G może być kwestionowany, gdy na cele 2G wycina się lasy lub wykorzystuje grunty "marginalne", które mogłyby być źródłem żywności.		
	Wpływ nawozów azotowych i koszty energii w transporcie mogą wpływać na bilans energetyczny.	Wykorzystanie słomy na cele energetyczne wpływa na zawartość węgla organicznego w glebie.		
	Większość biopaliw 1G zależy od paliw kopalnych wykorzystanych na produkcję.	Bilans energetyczny netto jest istotny, biorąc pod uwagę nakłady energetyczne potrzebne do degradacji materiału lignocelulozowego i transportu dużych ilości pozostałości poprocesowych.		
Wpływ na inne elementy środowiska naturalnego	Główne wyzwania: gospodarka wodą i utrata bioróżnorodności.	Uprawy wieloletnie mogą zwiększyć bioróżnorodność i jakość wody z uwagi na mniejsze potrzeby nawozowe, ale z drugiej strony mogą oddziaływać na wody gruntowe		
	Z ochroną naturalnych ekosystemów lądowych mają związek monokultury upraw roślin 1G.	Problem bioróżnorodności i wody może powstać wówczas, gdy rośliny żywnościowe uprawia się także ze względu na możliwość pozyskania dużych ilości produktów ubocznych na cele 2G.		

Tabela 1.3. Wyb	orane elementy	porównawcze	oiopaliw	1G i 2G w	aspekcie	zrównowa	ażoności
	1		1				

Źródło: na podstawie Mohr i Raman 2013.

1.6. Biopaliwa III generacji (glony)

Biopaliwa 3G otrzymuje się z glonów. W porównaniu z biopaliwami 2G wydajność produkcji biomasy glonów jest większa, co oznacza teoretycznie niższe ceny potencjalnego surowca. Ponadto, pozytywne aspekty związane ze stroną surowcową biopaliw 3G dotyczą

- wysokiej bioróżnorodności glonów, co umożliwia wykorzystanie różnych zasobów wodnych, w tym ścieków,
- różnych sposobów prowadzenia produkcji, w tym w zbiornikach otwartych (stawy), zbiornikach o zamkniętym obiegu (wykorzystanie ditlenku węgla) oraz fotobioreaktorach (wysokie koszty),
- możliwości sekwestracji ditlenku węgla pobieranego przez glony.

Jednakże, podstawowym problemem związanym z produkcją glonów są duże wymagania dotyczące ilości wody oraz składników mineralnych – azotu i fosforu. Ponadto, koszty wytwarzania biopaliw z glonów są relatywnie wyższe aniżeli z innych surowców; kwestionowany jest także wysoki efekt związany z emisjami gazów cieplarnianych związanych ze środkami produkcji glonów (nawozy, paliwo petrochemiczne)

1.7. Biopaliwa IV generacji (eksploracja mechanizmów fotosyntetycznych)

Biopaliwa czwartej generacji 4G wykorzystują nowe syntetyczne narzędzia biologiczne i dopiero pojawiają się na poziomie badań podstawowych. W koncepcji Ben-Iwo i in. (2016) biopaliwa 4G będą wytwarzane z biomasy genetycznie modyfikowanej w kierunku wychwytywania większej ilości ditlenku węgla oraz produkcji tłuszczów. Z kolei Aro (2016) zalicza do paliw 4G paliwa fotobiologiczne (paliwo słoneczne) oraz elektropaliwa. System fotobiologicznego wytwarzania paliwa słonecznego ma na celu wykorzystanie fotosyntetyzującego mikroorganizmu jako "katalizatora" pozyskania energii słonecznej i wykorzystania jej do produkcji paliwa. Wskazuje się, że w optymalnych warunkach mikroorganizm będzie również dostosowany do wydzielania paliwa, co umożliwi ciągłe gromadzenie paliwa w fotobiorektorze. Oznacza to, że wytwarzania paliwa słonecznego nie opiera się na zebranej biomasie; produkcja biomasy zostaje zatrzymana, gdyż system fotosyntetyczny zostaje przesunięty do bezpośredniego fotobiologicznego wytwarzania paliwa słonecznego. Przyjmuje się, że rozwój biopaliw 4G będzie wypadkową prac badawczo-rozwojowych nad:

- projektowaniem fotosyntetyzujących mikroorganizmów w celu produkcji fotobiologicznych paliw słonecznych,
- -łączeniem fotowoltaiki i produkcji mikrobiologicznego paliwa,
- syntetycznymi fabrykami komórek lub syntetycznymi organellami specjalnie dostosowanymi do wytwarzania pożądanych wysokoenergetycznych chemikaliów (produkcja obecnie oparta na paliwach kopalnych) i biopaliw.

2. BIOPALIWA STAŁE

Główne surowce pierwotne wykorzystywane do wytwarzania biopaliw stałych to biomasa lignocelulozowa w postaci drewna, półzdrewniałej i słomy oraz wszelkiego rodzaju ich pochodne. Biomasa drzewna (dendromasa) pochodzi głownie z lasów i szeroko rozumianej gospodarki leśnej oraz z pozostałości poprodukcyjnych z przemysłu wykorzystującego drewno. Może ona być pozyskiwana z pielęgnacji zieleni miejskiej i dróg. Ponadto ważnym źródłem dendromasy mogą być celowe plantacje polowe prowadzone w krótkich (1–5-letnich) rotacjach zbioru (SRWC-short rotation woody crops) lub w dłuższych 5–15 letnich rotacjach zbioru (SRF-short rotation forestry) (Stolarski 2004, 2015). Z kolei głównym źródłem słomy i biomasy półzdrewniałej jest rolnictwo. Słoma jest produktem ubocznym przy produkcji jednorocznych roślin zbożowych i oleistych jak również może być celowo produkowana na plantacjach wieloletnich roślin energetycznych. Z kolei biomasa półzdrewniała do pozostałości po produkcji np. słonecznika lub celowe plantacje roślin wieloletnich (bylin, z j. ang. herbaceous crops). Bardzo ważnymi źródłami biomasy stałej są również pozostałości przemysłu rolno-spożywczego, segregowane odpady organiczne oraz pozostałości z produkcji zwierzęcej (np. obornik).

Obecnie należy podkreślić bardzo duże znaczenie biopaliw stałych jako odnawianego źródła energii (OZE). W strukturze pozyskania energii pierwotnej ze źródeł odnawialnych największy udział, zarówno w Polsce jak i UE, mają zdecydowanie biopaliwa stałe, odpowiednio 70,7% i 44,7% (rys. 2.1). Na drugim miejscu w Polsce, znajdowała się energia wiatru (11,9%), a w UE energia wodna (14,3%). Natomiast po zsumowaniu wszystkich rodzajów wymienionych źródeł, które pochodza z biomasy (biopaliwa stałe, ciekłe, biogaz i odpady komunalne), okazuje się, że w UE biomasa stanowi 63,8%, a w Polsce aż 84,7% spośród wszystkich OZE. Tak więc szeroko pojęta biomasa, która w Ustawie o odnawialnych źródłach energii (2015) jest zdefiniowana jako: "stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej i leśnej oraz przemysłu przetwarzającego ich produkty, oraz ziarna zbóż niespełniające wymagań jakościowych dla zbóż w zakupie interwencyjnym określonych w art. 7 rozporządzenia Komisji (WE) nr 1272/2009 z dnia 11 grudnia 2009 r. ustanawiającego wspólne szczegółowe zasady wykonania rozporządzenia Rady (WE) nr 1234/2007 w odniesieniu do zakupu i sprzedaży produktów rolnych w ramach interwencji publicznej (Dz. Urz. UE L 349 z 29.12.2009, s. 1, z późn. zm.) i ziarna zbóż, które nie podlegają zakupowi interwencyjnemu, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych i komunalnych, pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, w tym odpadów z instalacji do przetwarzania odpadów oraz odpadów z uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, w szczególności osadów ściekowych, zgodnie z przepisami o odpadach w zakresie kwalifikowania części energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów" dostarcza obecnie zdecydowanie najwięcej energii odnawialnej zarówno w Polsce jak i w całej UE.



Rys. 2.1. Struktura pozyskania energii pierwotnej ze źródeł odnawialnych w UE w 2016 r. Źródło: opracowano na podstawie danych GUS 2018.

Dynamikę rozwoju produkcji i wykorzystania energii pierwotnej z biomasy stałej jako OZE w latach 2000–2016 w UE przedstawiono na rysunku 2.2.

W poszczególnych krajach UE wytwarzanie energii z biomasy stałej jest bardzo zróżnicowana. Na pierwszym miejscu pod tym względem plasowały się Niemcy, a Polska była na 6 miejscu wśród 28 państw UE (EurObserv'ER 2017). Z kolei pod względem wytwarzania energii elektrycznej Polska była na 5 miejscu, a pod względem zużycia energii cieplnej ponownie na 6 miejscu.

Inaczej natomiast wygląda sytuacja w poszczególnych krajach UE w zakresie zużycia energii brutto z biomasy stałej w przeliczeniu na 1 mieszkańca. Zależy ona oczywiście od warunków geograficznych oraz gęstości zaludnienia. W tym zestawieniu zdecydowanie dominują kraje skandynawskie, a szczególnie Finlandia i Szwecja, a Polska plasowała się na 15 miejscu (rys. 2.3).







Rys. 2.3. Zużycie energii brutto z biomasy stałej na 1 mieszkańca UE w 2016 r. (toe) Źródło: opracowanie własne na podstawie EurObserv'ER 2017.

2.1. Surowiec (produkcja, logistyka)

Wśród państw członkowskich UE w 2015 r. Szwecja wyprodukowała najwięcej drewna okrągłego, 74 mln m³ (rys. 2.4). W Finlandii, Niemczech i Francji produkująca ta zawierała się w przedziale od 51 do 59 mln m³. Nieco więcej niż jedna piąta (21,9%) produkcji drewna okrągłego w UE-28 w 2015 r. zostało wykorzystane jako drewno opałowe, natomiast pozostała część to przemysłowe drewno okrągłe wykorzystywane do produkcji tarcicy i fornirów lub do produkcji masy celulozowej i papieru. W Polsce w 2015 r. wyprodukowano ponad 41 mln m³ drewna okrągłego (5 miejsce w UE), z tego około 5,1 mln m³ przeznaczono na cele opałowe.

Również produkcja biomasy lignocelulozowej w postaci drewna, słomy i półzdrewniałej na celowych plantacjach polowych jest ciągle aktualnym i rozwojowym zagadnieniem w wielu krajach Europy (Aronsoon i in. 2014, Laresen i in. 2014, Stolarski i in. 2011a, Faber i in. 2012) jak również w USA i Kanadzie (Volk i in. 2006, Serapiglia i in. 2013, Labrecque i Teodorescu 2005). W systemie SRWC uprawiana jest głównie wierzba i topola. Największy areał upraw wierzby występuje obecnie w Szwecji, około 12 tys. ha (tab. 2.1)



Rys. 2.4. Produkcja drewna okrągłego w 2015 r. (1000 m3) Źródło: opracowanie własne na podstawie Eurostat 2017.

(Aronsoon i in. 2014, Bioenergy Europe 2018). Również w Polsce oraz Danii wierzbę uprawia się na znaczących powierzchniach odpowiednio 7,7 i 5,5 tys. ha (Bioenergy Europe 2018). Z kolei największe obszary uprawy topoli w systemie SRC są prawdopodobnie w Polsce. Areał uprawy roślin w zagajnikach w krótkich rotacjach zbioru w naszym kraju jest szacowany na ponad 22 tys. ha, a dominujące gatunki to wierzba, topola i brzoza (rys. 2.5). Z kolei największy areał uprawy miskanta znajduje się Wielkiej Brytanii (tab. 2.1).

		0, 1		. ,
Kraj	Miskant	Wierzba	Topola	Wszystkie rośliny wieloletnie
Austria	1128	b.d.	1500	2628
Dania	b.d.	5500	b.d.	b.d.
Niemcy	b.d.	b.d.	5000	b.d.
Francja	3000	b.d.	b.d.	b.d.
Polska	733	7728	3175 (7500 ha*)	22539**
Szwecja	b.d.	11552	3000	14552
Wielka Brytania	9000	b.d.	b.d.	9000
Razem UE-28	14788	25880	12675	50764

Tabela. 2.1. Powierzchnia roślin energetycznych w wybranych krajach UE (ha)

Źródło: Bioenergy Europe 2018.

*szacunek autorów,

** areał uprawy roślin w zagajnikach w krótkich rotacjach zbioru w Polsce wg. MRiRW





Wolumen biomasy pozyskiwanej z celowych plantacji roślin wieloletnich zależy od wielu czynników, wśród których można wymienić: (i) dobór odpowiedniego gatunku i odmiany; (ii) warunki glebowe; (iii) rodzaj i wysokość dawki nawożenia roślin, chociaż niektóre badania wskazują na ograniczone efekty tego czynnika na uzyskany plon; (iv) warunki klimatyczne i zabiegi agrotechniczne; (v) gęstość sadzenia i częstotliwość zbioru roślin (Quaye i in. 2011, Stolarski i in. 2008, 2011a,b, Tharakan i in. 2005, Sevel i in. 2014, Aronsson i in. 2014, Wilkinson i in. 2007, Larsen i in. 2014). Analiza doświadczeń wskazuje na znaczną rozbieżność wysokości plonów w zależności od ww. czynników w zakresie od kilku do ponad 20 ton suchej masy z 1 ha w przeliczeniu na rok użytkowania plantacji. W uprawie wierzby w bardzo dobrych warunkach siedliskowych najwyższy średni plon suchej biomasy dla badanych odmian uzyskano przy zbiorze co trzy lata 20,5 t/ha/rok s.m. (rys. 2.6). Przy zbiorze w cyklu dwuletnim plan biomasy był średnio o 3,4%, a w jednorocznym średnio o 17,15% niższy w porównaniu do zbioru w cyklu trzyletnim. Odmiana Tur nie potwierdziła reguły wzrostu plonu suchej biomasy wraz z wydłużaniem cyklu zbioru. Najwyższy plon w całym eksperymencie dała ona w dwuletnim cyklu zbioru, prawie 25 t/ha/rok s.m. Przy zbiorze tej odmiany co trzy lata uzyskano plon o prawie 2 t/ha/rok niższy, natomiast przy zbiorze co roku plonowała ona na poziomie 16,7 t/ha/rok s.m.



Źródło: Stolarski i in. 2011b.

Plonowanie wierzby, topoli i robinii akacjowej na słabym stanowisku glebowym mało przydatnym pod uprawy żywnościowe było zdecydowanie niższe (Stolarski i in. 2015). Jednakże było ono różnicowane przez gatunki i sposób wzbogacenia gleby oraz w obrębie interakcji pomiędzy tymi czynnikami doświadczenia. Po czterech latach uprawy istotnie najwyższy plon świeżej masy uzyskano u topoli, średnio (74,38 t/ha), a u wierzby był on niższy, średnio o około 7 t/ha. Natomiast plon świeżego drewna robinii akacjowej był około 3,8-krotnie niższy niż dla topoli. Po uwzględnieniu wilgotności biomasy wykazano, że spośród badanych gatunków, istotnie najwyższy plon suchej biomasy dała wierzba, średnio 8,34 t/ha/rok (rys. 2.7). Topola plonowała na tym samym poziomie, średnio 8,21 t/ha/rok, natomiast plon suchej biomasy robinii wynosił średnio tylko 2,87 t/ha/rok. Topola najwyżej plonowała w obiekcie, w którym do wzbogacenia gleby zastosowano ligninę i nawożenie mineralne (10,49 t/ha/rok s.m.), a wierzba w obiekcie z ligniną, nawożeniem i mikoryzą (10,3 t/ha/rok s.m.). Robinia akacjowa najwyżej plonowała w obiekcie



Rys. 2.7. Plon suchej masy roślin robinii akacjowej, topoli i wierzby po czwartym roku wegetacji w zależności od sposobu wzbogacenia gleby, objaśnienia: lignina (L); nawożenie mineralne (N); lignina + nawożenie mineralne (LN); mikoryza (M); mikoryza + nawożenie mineralne (MN); lignina + mikoryza (LM); lignina + mikoryza + nawożenie mineralne (LMN); obiekt kontrolny, bez nawożenia (K) Źródło: Stolarski i in. 2015.

z ligniną i nawożeniem (5,4 t/ha/rok s.m.). Plon ten był jednak o 48,5% niższy niż najwyższy plon u topoli. Jednakże z drugiej strony był on ponad 3-krotnie wyższy niż w obiekcie kontrolnym dla robinii akacjowej. Poza plonem biomasy z jednego roku istotne znaczenie ma "długowieczność plantacji" czyli liczba lat jej użytkowania, ponieważ przekłada się to na plon łączny i koszty użytkowania plantacji. W ostatnich latach obok upraw prowadzonych w systemie SRWC w Polsce pojawiły się plantacje wierzby uprawiane w systemie Eko--Salix. Plony uzyskiwane z tego rodzaju plantacji są również zróżnicowane (rys. 2.8) w zależności od wielu czynników, tak jak ma to miejsce w uprawach prowadzonych w systemach SRWC (Stolarski i in. 2011b, Szczukowski in. 2011). Plantacje takie są zakładane w zagęszczeniu od około 2 do około 7 tys. sztuk/ha. Zbiór roślin z takich plantacji odbywa się najczęściej w rotacjach pięcio-, sześcioletnich. Również plantacje topoli zakłada się i pozyskuje w podobnym systemie Eko-Populus.



Rys. 2.8. Plony suchej biomasy wierzby uprawianej w systemie Eko-Salix w zależności od obsady i rodzaju gleby po pięciu latach użytkowania plantacji, *A – 5,2; *B – 7,4 – wyjściowa gęstość sadzenia (tys. szt. żywokołów/ha) Źródło: Szczukowski i in. 2011.

W innych badaniach prowadzonych w warunkach środowiskowych północno-wschodniej Polski, oceniano produktywność 26 genotypów roślin wieloletnich w kolejnych cyklach jednorocznych. W trzecim roku produkcyjnym (odrosty na czteroletnich korzeniach), w rankingu plonowania 26 genotypów w pierwszej dziesiątce znalazło się sześć genotypów wierzby, dwa genotypy traw i dwa genotypy bylin wieloletnich (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Ranking plonowania 26 genotypów roślin wieloletnich zbieranych w cyklach jednorocznych (odrosty na czteroletnich korzeniach) Źródło: Stolarski i in. 2018a.

Oprócz wysokości plonowania różnych gatunków roślin bardzo ważną kwestią są właściwości termofizyczne i skład elementarny biomasy, ponieważ determinują one w znacznym stopniu o przydatności i wartości danego surowca. W tabeli 2.2 przedstawiono wybrane cechy dla biomasy robinii akacjowej, topoli i wierzby pozyskanych w 4-letnim cyklu zbioru. Generalnie można stwierdzić, że biomasa robinii akacjowej charakteryzowała się najniższą wilgotnością oraz najwyższą wartością opałową i zawartością azotu. Natomiast biomasa topoli miała najwyższą wilgotność i najniższą wartość opałową oraz najwyższą zawartość popiołu. Z kolei wierzba posiadała najniższe zawartości siarki i azotu.

Właściwości termofizyczne i skład elementarny biomasy pozyskiwanej z polowych upraw roślin wieloletnich w jednorocznych cyklach zbioru były również bardzo zróżnicowane. Jakość biomasy była determinowana szczególnie przez rodzaj i genotyp rośliny (drewno, półzdrewniała lub słoma) oraz termin zbioru (listopad, styczeń, marzec), który był ściśle powiązany z fazą rozwojową roślin oraz warunkami atmosferycznymi występującymi w danym okresie. Termin zbioru w przypadku roślin zdrewniałych (SRC) nie miał znaczącego

Gatunek	Wilgotność (%)	Zawartość popiołu (% s.m.)	Wartość opałowa (MJ/kg)	Węgiel (C) (% s.m.)	Azot (N) (% s.m.)	Siarka (S) (% s.m.)
Robinia akacjowa	42,09±0,45	1,50±0,09	10,16±0,11	49,80±0,35	1,044±0,068	0,035±0,012
Topola	$55,74{\pm}0,38$	$1,80\pm0,15$	7,46±0,08	$50,96\pm0,41$	0,440±0,028	0,024±0,004
Wierzba	$50,36\pm0,32$	$1,18\pm0,05$	8,48±0,07	$50,58\pm0,41$	0,383±0,058	0,023±0,003

Tabela 2.2. Wybrane właściwości termofizyczne i skład elementarny biomasy robinii akacjowej, topoli i wierzby pozyskanej w 4-letnim cyklu zbioru

Źródło: Stolarski i in. 2018b.

wpływu na wilgotność pozyskiwanej biomasy, była ona na stałym wysokim poziomie (50–55%), a u *R. pseudoacacia* była ona nawet około 10 punktów procentowych niższa (rys. 2.10). Natomiast stwierdzono, że opóźnienie terminu zbioru roślin półzdrewniałych (byliny wieloletnie) i słomiastych (trawy) miało istotny, korzystny wpływ na spadek wilgotności biomasy. W związku z tym



Rys. 2.10. Wilgotność biomasy 26 genotypów w zależności od terminu zbioru, średnio z 3 lat badań (%) Źródło: Stolarski i in. 2018c.

w miarę opóźniania terminu zbioru wzrastała wartość opałowa ich biomasy (rys. 2.11). Biomasa SRC generalnie charakteryzowała się niższą zawartością popiołu oraz wyższą zawartością węgla i wodoru w porównaniu do biomasy bylin i traw. Z kolei biomasa roślin półzdrewniałych i słomiastych zawierała mniej siarki i popiołu w miarę opóźniania terminu zbioru.



Źródło: Stolarski i in. 2018c.

Przykładowy poglądowy schemat technologii pozyskania biomasy rolnej i leśnej i jej dostarczania do zakładu konwersji przedstawiono na rysunku 2.12. Do zbioru biomasy lignocelulozowej SRC przystępuje się po zakończeniu wegetacji roślin, gdy z pędów opadną liście. Zbiór roślin można wykonywać do rozpoczęcia przez rośliny nowego okresu wegetacji. Pędy powinny być ścinane na wysokości 5–10 cm nad powierzchnią gleby. Plantacje SRC zbierane w 3-4-letnich rotacjach można pozyskiwać jednoetapowo lub dwuetapowo. Jednoetapowy zbiór roślin z plantacji w postaci zrębków może być przeprowadzony przy użyciu silosokombajnów współpracujących z ciągnikami lub przy użyciu sieczkarni ze zmodyfikowanym aparatem tnącym (hederem). Przy użyciu tych maszyn następuje ścinanie pędów, rozdrabnianie ich na zrębki i załadunek na przyczepy do przewozu biomasy. Planując zbiór należy dobrać odpowiednie maszyny do średnicy pędów występujących na plantacji, gdyż jest

to główny czynnik limitujący wykorzystanie maszyn. Ponadto w zależności od przyjętej technologii należy uwzględnić odpowiednią liczbę środków transportowych (ciągnik + przyczepa) do odbioru biomasy i transportu do miejsca jej składowania w celu późniejszego załadunku na samochody transportowe. Całe rośliny z plantacji SRC można zbierać przy użyciu specjalnie do tego celu skonstruowanych maszyn współpracujących z ciągnikami lub samobieżnych. Rośliny moga również być potencjalnie sprasowane analogicznie jak słoma do postaci bel lub wcześniej skoszone pedy moga być sprasowane do postaci balotów. Pozyskane pędy po naturalnym ich podsuszeniu można rozdrabniać rebakami z własnym silnikiem lub napędzanymi wałkiem odbioru mocy ciągnika rolniczego na zrębki, sukcesywnie, zgodnie z zapotrzebowaniem odbiorcy końcowego na to paliwo. Zbiór roślin z plantacji SRC w dłuższych 8-10-letnich rotacjach może być wykonywany ręcznie przy użyciu pił łańcuchowych, analogicznie tak jak to się odbywa przy pozyskaniu drewna w lesie. Jednakże reczne wykonanie tego rodzaju prac na dużych areałach rolniczych i w lasach może być ograniczone ze względu na uciążliwe i niekorzystne warunki pracy recznej ludzi. Dlatego też do pozyskania biomasy w dłuższych rotacjach zbioru i w lasach stosuje się harwestery, wyposażone w głowicę ścinkową. Maszyny te są obsługiwane przez 1 osobę i mogą wykonywać ścinanie, przygotowanie odpowiednich sortymentów jak i rozdrabnianie roślin na zrebki (Stolarski, Krzyżaniak 2017).



Rys. 2.12. Poglądowy schemat technologii pozyskania biomasy rolnej i leśnej i jej dostarczania do zakładów konwersji Źródło: opracowanie własne.

Biomasa może być wykorzystywana w bardzo wielu różnorodnych technologiach konwersji termo-chemicznej, fizyczno-chemicznej oraz biologicznej (rys. 2.13). Dzięki tym różnorodnym procesom konwersji biomasy i zgromadzeniu energii w biopaliwach stałych, płynnych czy gazowych może ona być magazynowana i użytkowana w miarę zapotrzebowania, co jest niewątpliwie ważna zaletą tego odnawialnego surowca energetycznego.



Rys. 2.13. Technologie konwersji biomasy oraz rodzaje paliw i ich wykorzystanie Źródło: Stolarski 2008.

2.2. Technologie zagęszczania i kondycjonowania biomasy

Technologie zagęszczenia to jeden z rodzajów technologii konwersji biomasy pierwotnej. Biomasa lignocelulozowa w zależności od pochodzenia i etapu jej przetwarzania może mieć postać: balotów, bel, szczap, zrębków, sieczki, kory, wiórów, trocin, pyłów itp. Natomiast w wyniku zagęszczania i kondycjonowania uzyskujemy standaryzowane biopaliwa stałe w postaci brykietu i peletu.

Brykieciarki to urządzenia służące do ciśnieniowej aglomeracji materiałów sypkich. Pod wpływem sił zewnętrznych rozdrobniony materiał ulega stałemu zagęszczeniu i scaleniu w zwartą formę geometryczną. Wyróżniamy brykieciarki: hydrauliczne, tłokowe, pierścieniowe, ślimakowe i walcowe, z których w zależności od komory można uzyskiwać brykiet w różnych kształtach: walec, kostka, owalny, wielokąty itp. Ogólny schemat technologii produkcji brykietu lub peletu przedstawiono na rys. 2.14.



Rys. 2.14. Poglądowy schemat wytwarzania brykietu i peletu Źródło: opracowanie własne.

Jakość brykietu zależy od rodzaju użytego surowca oraz technologii produkcji. Poniżej przedstawiono porównanie jakości brykietu wytwarzanego w brykieciarce tłokowej z biomasy rolniczej oraz leśnej (tab. 2.3). Do produkcji brykietu wykorzystano biomasę z roślin energetycznych (wierzba i ślazowiec pensylwański), słomę rzepakową, makuch rzepakowy oraz trociny sosnowe. W przeprowadzonym eksperymencie wyprodukowano 8 rodzajów brykietu (Stolarski i in. 2013). Najwyższą wartością opałową charakteryzował się brykiet z trocin (18,144 GJ/t). Wartość opałowa brykietu z wieloletnich roślin energetycznych była o ponad 1,5 GJ/t niższa, a ze słomy ponad 2,0 GJ/t niższa w porównaniu do brykietu z trocin. Brykiet z trocin charakteryzował się istotnie najniższą zawartością popiołu (0,40% s.m.). Wartość tego parametru wzrastała kolejno w brykiecie z wierzby, mieszaniny ślazowca i wierzby, ślazowca, mieszaniny słomy i wierzby, samej słomy oraz mieszaniny słomy i makucha rzepakowego. Istotnie najwyższą zawartością wodoru, siarki i azotu charakteryzował się brykiet z największym udziałem makucha rzepakowego.

Typ brykietu	Gęstość nasypowa (kg/m ³)	Zawartość popiołu (% s.m.)	Wilgotność (%)	Wartość opałowa (GJ/t)	Siarka (S) (% s.m.)	Azot (N) (% s.m.)
Wierzba	469,70	1,47	11,30	16,638	0,027	0,44
Ślazowiec	363,77	2,85	11,15	16,557	0,023	0,39
Słoma rzepakowa	395,92	5,35	10,59	16,131	0,166	1,21
Ślazowiec / wierzba (50:50)	465,09	2,40	11,77	16,313	0,026	0,40
Słoma/wierzba (50:50)	398,70	4,64	10,94	16,279	0,132	0,86
Słoma/makuch (75:25)	414,95	6,30	12,33	16,734	0,347	2,59
Słoma/makuch (50:50)	443,08	6,31	11,09	17,528	0,474	3,85
Trociny sosnowe	542,42	0,40	8,17	18,144	0,007	0,10

Tabela 2.3. Wybrane parametry brykietu z biomasy rolniczej i leśnej

Źródło: Stolarski i in. 2013.

Pelet jest to paliwo z przetworzonych surowców biomasowych, prasowane pod wysokim ciśnieniem. Pelet może mieć średnice w zakresie od 6 do 25 mm i długość do kilku centymetrów. Produkcja peletu na świecie rozwija się bardzo dynamicznie, od zaledwie 2 mln ton w 2000 r. do ponad 32 mln ton w 2017 r. (Bioenergy Europe 2018). W 2017 r. produkcja wzrosła o 11% w stosunku do 2016 r. (+3133 tys. ton). Wzrost był szczególnie silny na rozwijających się rynkach, w tym w Ameryce Południowej, Azji i Oceanii oraz w Europie spoza UE-28. Produkcja południowoamerykańska wykazuje zadziwiający wzrost, szczególnie w Brazylii i Chile, gdzie produkcja wzrosła o + 385% w 2017 r. W Azji i Oceanii wielkość produkcji peletu wzrosła w 2017 r. o + 40%. Wzrost wielkości produkcji w Azji i Oceanii był również drugim co do wielkości wzrostem w wartościach bezwzględnych, co stanowi + 24% wzrostu światowej produkcji w 2017 r. Brakuje natomiast wiarygodnych statystyk z rynku chińskiego, w związku z tym nie przedstawiono żadnych danych dotyczące chińskiej produkcji peletu. W ujęciu względnym produkcja w krajach UE-28 była stabilna, ale nie wyjątkowa. Jednak w wartościach bezwzględnych UE odnotowała największy wzrost produkcji. Inne kraje europejskie, odnotowały szybszy wzrost niż w UE-28. W Ameryce Północnej wzrost utrzymywał się na niskim poziomie, pomimo znacznego wzrostu produkcji w USA ale wystąpił spadek produkcji w Kanadzie. Chociaż Kanada pozostaje drugim co
do wielkości producentem na świecie, to wyprodukowała 300 000 ton peletu mniej niż w roku 2016.

Ze światowej mapy peletu i przepływów handlowych w 2017 r. przedstawionej przez Bioenergy Europe (2018) wynika, że dwa regiony są importerem netto peletu na świecie: UE-28 i Azja. UE importuje wiekszość swojego peletu z USA i Kanady, a także z peryferyjnych krajów europejskich. Popyt na pelet jest w dużej mierze napędzany przez przemysłową konsumpcję w Wielkiej Brytanii, Danii i Belgii. Korea Południowa i Japonia niemal wyłącznie importują pelet. Podczas gdy Korea Południowa głównie zaopatruje się w pelet z Wietnamu (około 1,5 miliona ton lub 62% jego importu w 2017 r.) i Malezji (około 0,4 miliona ton lub 17% jego importu w 2017 r.). Japonia, stawiając wieksze wymagania pod względem zrównoważonego rozwoju, jakości i niezawodności dostaw, zaopatruje się głównie w pelet z Kanady (około 0,4 miliona ton lub 76% importu w 2017 r.). Kanada, USA i Rosja nie wykazują żadnych oznak zwiększenia wewnętrznej konsumpcji w przyszłości i prawdopodobnie pozostaną eksporterami netto. Jednak niektóre inne regiony eksportujące netto, takie jak Bałkany, wykazały umocnienie na swoich rynkach krajowych napędzane konsumpcją granulatu mieszkaniowego. Może to zakłócić ich rolę jako dostawców UE-28 w przyszłości.

Europa jako całość odnotowała 8% wzrost, osiągając 18,4 mln ton produkcji peletu w 2017 r. (Bioenergy Europe 2018). Produkcja ustanowiła nowy rekord w 2017 r. po rozczarowującym w 2016 r. (wzrost o 2% w 2016 r.). Pogoda latem i jesienią 2017 r. miała negatywny wpływ na przemysł peletu w północno-wschodniej Europie, w szczególności w Estonii i na Łotwie. W sierpniu 2017 r. powodzie wystąpiły w regionie bałtyckim. Co więcej, zima nadeszła późno, opóźniając dostęp do lasu w celu zbioru biomasy. Wpłynęło to na podaż produktów z drewna. Rezultatem był gwałtowny wzrost cen surowców i zmniejszona podaż drewna dla producentów peletu. W przeciwieństwie do trudności napotykanych w krajach bałtyckich, inni znaczący europejscy producenci odnotowali solidny wzrost: Niemcy, Rosja, Francja, Austria i Bałkany odnotowały dwucyfrowe stopy wzrostu. Europa pozostała niekwestionowana jako światowy lider produkcji peletu. Pomimo tego dynamicznego wzrostu zapotrzebowanie na pelet w Europie wciąż rosło szybciej niż produkcja w 2017 r.

Na rys. 2.15 przedstawiono europejską produkcję peletu oraz liczbę zakładów w 2017 r. Najwięcej peletu wyprodukowano w Niemczech około 2,25 mln ton, a najwięcej zakładów było w Hiszpanii 89. Polska w tym rankingu znalazła się na 7 miejscu z produkcją około 1 mln ton z 55 zakładów.



Rys. 2.15. Europejska produkcja peletu oraz liczba zakładów w 2017 r. Źródło: opracowanie własne na podstawie Bioenergy Europe 2018.

Największym konsumentem peletu w UE-28 jest Wielka Brytania, prawie 7,5 mln ton, z tego 6,8 mln to na cele produkcji energii elektrycznej (rys. 2.16). Po ponad 3 mln ton rocznie zużywają Włochy i Dania, przy czym Włochy więcej zużywają na cele ciepłownicze, a Dania w systemach skojarzonych wytwarzania energii elektrycznej i ciepła (CHP). Niemcy zużywają ponad 2 mln to rocznie peletu, a Francja, Szwecja ni Belgia ponad 1 mln ton rocznie.

Jakość peletu jako biopaliwa jest również bardzo zróżnicowana w zależności od rodzaju biomasy, z której został on wyprodukowany. Wilgotność peletu z wierzby i ślazowca była zbliżona (tab. 2.4). Natomiast zawartość popiołu w pelecie wytworzonym z biomasy ślazowca (3,43%) była ponad 2-krotnie wyższa niż w pelecie z wierzby (1,38%). Wartość opałowa peletu z wierzby wynosiło 16,88 GJ/t, a ślazowca 16,04 GJ/t. Gęstość nasypowa peletu z biomasy wierzby wynosiła 635,6 kg/m³, natomiast gęstość peletu z ślazowca była o ponad 100 kg niższa (517,2 kg/m³).



Rys. 2.16. Europejskie zużycie peletu do wytwarzania energii w 2017 r. (tony) Źródło: opracowanie własne na podstawie Bioenergy Europe 2018.

Wyszczególnienie	Wierzba	Ślazowiec
Wilgotność (%)	7,5	7,9
Zawartość popiołu (% s.m.)	1,38	3,43
Wartość opałowa (GJ/t)	16,88	16,04
Gęstość nasypowa (kg/m ³)	635,6	517,2

Tabela 2.4. Podstawowe parametry peletu z biomasy wierzby i ślazowca

Źródło: Stolarski i in. 2005.

W innych badaniach analizowano 15 rodzajów peletu wytworzonego z biomasy pochodzenia rolniczego, leśnego oraz pozostałości poprodukcyjnych (rys. 2.17, 2.18, 2.19). Pelet wytworzony z czystych trocin drzewnych charakteryzował się najlepszą jakością pod względem przydatności energetycznej (najwyższa wartość opałowa oraz najniższa zawartość popiołu). Spośród biopaliw stałych wytworzonych z biomasy nieleśnej najwyższą wartością opałową oraz najniższą zawartością popiołu charakteryzował się pelet z wieloletnich roślin energetycznych. Wartość opałowa peletu z pozostałości rolniczych była niższa o około 10%, a zawartość popiołu o prawie 900% wyższa niż z trocin poprodukcyjnych.



Rys. 2.17. Wilgotność peletu z różnych rodzajów biomasy (%); słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe; a, b, c, ... grupy jednorodne Źródło: Stolarski in. 2010.



Rys. 2.18. Zawartość popiołu w pelecie z różnych rodzajów biomasy (% s.m.); słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe; a, b, c, ... grupy jednorodne Źródło: Stolarski in. 2010.



Rys. 2.19. Wartość opałowa peletu z różnych rodzajów biomasy (GJ/t); słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe; a, b, c, ... grupy jednorodne Źródło: Stolarski in. 2010.

3. PROCESY I PRODUKTY SPALANIA, PIROLIZY, ZGAZOWANIA

Procesy termochemiczne stanowią grupę procesów/technologii wykorzystujących energię cieplną oraz katalizatory do konwersji biomasy, celem pozyskania energii lub produktów energetycznych. Do grupy tej zaliczamy spalanie, zgazowanie i pirolizę. Główne różnice w zakresie poszczególnych procesów dotyczą zastosowanej temperatury, ciśnienia oraz dostępu powietrza (Sharma i in. 2015, Tripathi i in. 2016).

3.1. Spalanie

Spalanie jest jednym z najstarszych procesów wykorzystywanych do pozyskiwania energii z biomasy. W procesie spalania energia chemiczna biomasy pozyskiwana jest w postaci ciepła, poprzez jej bezpośrednie spalanie w obecności tlenu. Spalanie zapewnia całkowite utlenienie biomasy i odbywa się w temperaturze 800–1000°C. Dany rodzaj biomasy może zostać podany procesowi spalania, tylko wówczas, gdy zawartość wilgoci w biomasie nie przekracza 50%. W celu zwiększania efektywności procesu bezpośredniego spalania świeżej biomasy, stosuje się różnego rodzaju techniki uszlachetniania biomasy (Sharma i in. 2015, Tripathi i in. 2016).

3.2. Zgazowanie

Technologia zgazowania opiera się na konwersji związków węgla zawartych w biomasie w paliwo gazowe określane mianem syngazu, bądź też bio-syngazu. Proces gazyfikacji biomasy przeprowadzany jest w różnego rodzaju reaktorach, np. ze złożem stałym bądź też fluidalnym. W zależności od budowy i typu reaktora zgazowanie biomasy przebiega w temperaturze 700–1500°C, w atmosferze powietrza, pary wodnej lub też czystych gazów takich jak tlen, azot, dwutlenek węgla (Asadullah 2014, Meyer i in. 2011, Sharmai in. 2015, Tripathi in. 2016).

Zgazowanie stanowi proces utlenienia biomasy, w wyniku którego uwalania jest energia chemiczna wiązań struktur węglowych, a następnie magazynowana

w wiązaniach produktów gazowych. Syngaz zawiera w swym składzie głównie CO, CO₂, H₂, N₂. Produktami ubocznymi procesu zagazowania są niewielkie ilości biowęgla, popiołu, smoły oraz oleju (Mohan i in. 2014, van der Stelt i in. 2011). Typowy udział produktów wynosi – biowegiel 5%, olej 10% i syngaz 85%. Na wydajność uzysku syngazu wpływa niski stosunek O/C w biomasie, stąd też często przed procesem zgazowania, surowiec poddawany jest kondycjonowaniu w procesie toryfikacji. Toryfikacja poza redukcją stosunku O/C, wpływa na wzrost koncentracji energii oraz hydrofobowości substratów, co przyczynia się do poprawy wydajności technologii, ale także jakości otrzymywanego syngazu (Sharma i in. 2015, Tripathi i in. 2016). Syngaz otrzymywany w znacznych ilościach z biomasy lignocelulozowej wykorzystywany jest do produkcji różnego typu związków chemicznych (De Bhowmick i in. 2018). Ponadto gazyfikacja stanowi wydają metodę produkcji ${\rm H}_2$ z biomasy w skali przemysłowej, przy czym biomasa mokra może wpływać na wzrost zawartości H_2 w gazie nawet do 40% w porównaniu z wysuszoną biomasą. Dodatkowo zastosowanie katalizatorów może potęgować wydajność otrzymywania wodoru, a tym samym dostosowanie składu gazu do dalszych etapów zastosowania np. syntezy Fischera-Tropscha (Kan i in. 2016, Tripathi i in. 2016).

3.3. Piroliza

Proces pirolizy wykorzystywany jest głównie do produkcji biopaliw ciekłych oraz stałych, a także rożnego rodzaju związków chemicznych (Kan i in. 2016, Tripathi i in. 2016).

Piroliza stanowi proces termochemicznej konwersji biomasy, w trakcie której zawarta w niej materia organiczna podlega degradacji (Mohan i in. 2014, Sharma i in. 2015, van der Stelt i in. 2011, Weber i Quicker 2018). Do obróbki substratu wykorzystywana jest jedynie energia cieplna oraz niekiedy katalizatory, bez konieczności nakładu dodatkowych związków chemicznych czy też innych półproduktów (Meyer i in. 2011, Tripathi i in. 2016). W zależności od źródła podawany zakres temperaturowy zawiera się w przedziale 400–1200°C (Tripathi i in. 2016), 350–800°C (Mohan i in. 2014), 300–700°C (Chintala 2018). W porównaniu do procesu spalania piroliza generuje znacznie mniej zanieczyszczeń do środowiska, dlatego uznawana jest za technologię "czystą". Do czynników warunkujących właściwy przebieg reakcji pirolitycznych należy zaliczyć całkowity brak lub niedomiar tlenu w komorze reakcyjnej. Wytworzenie środowiska inertnego osiągane jest poprzez zamknięcie dopływu powietrza lub zastosowanie w komorze atmosfery gazów obojętnych np. azotu (De Bhowmick i in. 2018, Kan i in. 2016). Konwersja biomasy może obejmować etapy takie jak: suszenie, rozdrabianie, pirolizę właściwą oraz separację otrzymanych produktów ciekłych, stałych i gazowych. W zależności od typu pirolizy – suszenie oraz rozdrabnianie biomasy mogą być pomijane w ciągu technologicznym produkcji biowęgla. Parametry procesu warunkują skład ilościowy i jakościowy otrzymanych produktów pirolizy oraz udział poszczególnych frakcji produktów stałych, ciekłych, gazowych (Bergman i in. 2005, Fisher i Glaser 2012, Mohan i in. 2014, Sharma i in. 2015, Tan i in. 2017, van der Stelt i in. 2011).

3.3.1. Ogólny mechanizm pirolizy

Podczas pirolizy w biomasie zachodzi szereg równoległych reakcji, które obejmują między innymi dehydratację, depolimeryzację, izomeryzację, aromatyzację, dekarboksylację oraz uwęglanie. Niemniej jednak przyjmuje się, iż piroliza biomasy składa się z trzech głównych etapów: odprowadzenie wilgoci, rozkład pierwotny oraz reakcje wtórne (kraking i repolimeryzacja) (Kan i in. 2016, Sharma i in. 2015).

Dehydratacja ma miejsce w początkowym okresie procesu, gdy temperatura nie przekracza 250°C. Właściwa degradacja biomasy zachodzi w przedziale temperatury 200–400°C na etapie określanym mianem pierwotnego rozkładu i to tutaj mają miejsce największe ubytki masowe substratu oraz jednocześnie powstają największe ilości biowęgla (De Bhowmick i in. 2018, Meyer i in. 2011, van der Stelt i in. 2011). W zakresie tych temperatur przebiegają głównie procesy odgazowania oraz karbonizacji hemicelulozy oraz w nieznacznym stopniu depolimeryzacji oraz odgazowywania ligniny i celulozy (Bergman i in. 2005). Właściwa depolimeryzacja biopolimerów celulozy przebiega natomiast w temperaturze od 300 do 450°C, efektem czego jest między innymi powstająca stała frakcja biowęglowa, po czym dopiero w temperaturze około 600°C dochodzi do dalszej fragmentacji polimerów (Kan i in. 2016).

3.3.2. Podział procesów pirolizy

W zależności od tempa nagrzewania, temperatury docelowej oraz czasu zatrzymania wyróżnia się kilka typów pirolizy. W literaturze przedmiotu nie istnieje jednoznaczny podział, stąd też można napotkać liczne rozbieżności w zakresie nazewnictwa oraz parametrów dla poszczególnych typów procesu. Podział obejmuje głównie pirolizę wolną, szybką oraz błyskawiczną. Niektórzy autorzy wyszczególniają także toryfikację (Bergman i in. 2005, Kan i in. 2016, Mohan i in. 2014, Tan i in. 2017, van der Stelt i in. 2011, Weber i Quicker 2018, Zhao i in. 2018).

Toryfikacja przeprowadza jest w stosunkowo niskim zakresie temperatur od 200 do 300°C, w warunkach ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego oraz w środowisku inertnym. Tempo przyrostu temperatury wynosi do 50°C/min. Główne etapy obejmują wstępne podgrzewanie, suszenie w temperaturze około 100°C oraz właściwy proces toryfikacji w temperaturze od 200 do 300°C. W wyniku toryfikacji zachodzi wzrost koncentracji energii, poprawa właściwości mechanicznych (przemiałowości) oraz hydrofobowości produktu stałego (Bergman i in. 2005, Dębowski i in. 2016, Kopczyński i Zuwała 2013, Tripathi i in. 2016, Weber i Quicker 2018, van der Stelt i in. 2011).

Kolejnym typem wyróżnianym w piśmiennictwie jest powolna piroliza zwana także karbonizacją, niegdyś tradycyjnie wykorzystywana do produkcji wegla drzewnego. Proces ten charakteryzuje długi czas zatrzymania od kilku godzin do nawet do kilku dni (Kan i in. 2016, Sharma i in. 2015, Tripathi i in. 2016, Weber i Quicker 2018). Podobnie jak w przypadku toryfikacji stosowane jest tutaj niskie tempo nagrzewania 0,1–1°C/s, a temperatura reakcji właściwej zawiera się w zakresie, w zależności od źródła: od 300 do 700°C (Kan i in. 2016), od 400 do 500°C (Tripathi i in. 2016), do 700°C (Weber i Quicker 2018), do 800°C (De Bhowmick i in. 2018). Duża zaleta procesu jest brak konieczności znacznego rozdrabniania substratu, dopuszczalny zakres wielkości cząsteczek substratu wynosi 5-50 mm. Długi czas zatrzymania w komorze reakcyjnej sprzyja zachodzeniu reakcji wtórnych, takich jak polimeryzacja lotnych związków organicznych, co sprzyja formowaniu struktur bioweglowych (Kan i in. 2016, Qambrani i in. 2017, Tripathi i in. 2016, Weber i Quicker 2018). Dlatego też, główny produkt stanowi tutaj biowęgiel, pozostałe frakcje otrzymywane są w mniejszych ilościach. Typowy udział poszczególnych produktów oscyluje w granicach wydajności: bioolej 30% wagowych, biowęgiel 35% wagowych i gaz 35% wagowych (Mohan i in. 2014, Qambrani i in. 2017, van der Stelt i in. 2011).

Z racji największego udziału otrzymywanego biowęgla to właśnie proces toryfikacji oraz powolnej pirolizy posiadają największe znaczenie w technologiach produkcji biowęgla. W skali przemysłowej procesy powolnej pirolizy i toryfikacji prowadzone są głównie – przy wykorzystaniu reaktorów (okresowych lub pracujących w systemie ciągłym), obrotowych pieców bębnowych oraz pirolizerów śrubowych (Lee i in. 2013, Mohan i in. 2014, Qambrani i in. 2017, Sharma i in. 2015, Tripathi i in. 2016, van der Stelt i in. 2011).

Pirolizę szybką wyróżnia szybkie tempo nagrzewania w zakresie 10–200°C/min oraz krótki czas zatrzymania 0,5–10s, zazwyczaj jednak poniżej 2s. Zakres temperatury konwersji zawiera się w przedziale 450–650°C (Kan i in. 2016), 400–600°C (Mohan i in. 2014), 850–1250°C (Tripathi i in. 2016). Duży stopień rozdrobnienia biomasy pozwala na szybkie usunięcie części lotnych. Główny produkt stanowi tutaj olej pirolityczny, którego udział może wynosić do 50–70% (Kan i in. 2016), 60–75% (Tripathi i in. 2016), 70% (Mohan i in. 2014, van der Stelt i in. 2011), natomiast pozostałe produkty uboczne – biowęgiel 15–25% oraz gaz 10–20% (Tripathi i in. 2016).

Kolejnym typem pirolizy, jest piroliza błyskawiczna z tempem przyrostu temperatury na poziomie 103–104°C/s oraz czasem reakcji krótszym niż 0,1–1s, w temperaturze 800–1000°C lub 900–1200°C. Podobnie jak w przypadku pirolizy szybkiej uzyskuje się tutaj głównie bioolej w ilości do 75%, 75–80% oraz jako pozostałe produkty – gaz i biowęgiel od 12 do 13% (Kan i in. 2016, Tripathi i in. 2016, Weber i Quicker 2018).

Tabela 5.1. 112ykladowe zestawiane procesow termochemicznej konwersji biomasy								
	Proces termochemiczny							
Parametr	Wolna piroliza	Toryfikacja	Szybka piroliza	Zgazowywanie	Hydrotermalna karbonizacja			
Zakres temperatury (°C)	350-800	200-300	400-600	700–1500	175–250			
Tempo ogrzewania	powolne (< 10°C/min)	powolne (< 10°C/min)	bardzo szybkie (~ 1000°C/s)	szybkie	powolne			
Ciśnienie	atmosferyczne	atmosferyczne	próżnia – atmosferyczne	podwyższone atmosferyczne	-			
Czas zatrzymania	sekundy – godziny–	minuty – godziny	sekundy	sekundy– minuty	godziny			
Produkt	Biowęgiel	Biowęgiel	Bioolej	Syngaz	Hydrochar			

Tabela 3.1. Przykładowe zestawianie procesów termochemicznej konwersji biomasy

Źródło: Radawiec i in. 2014.

Warunkiem niezbędnym dla prawidłowego przebiegu procesu szybkiej i błyskawicznej pirolizy jest natychmiastowe chłodzenie lotnych związków organicznych uwolnionych w początkowym etapie reakcji oraz usuwanie powstających produktów stałych. Chłodzenie oparów zapobiega zachodzeniu reakcji wtórnych – krakingowi oraz polimeryzacji, natomiast usuwanie powstałych cząstek stałych (mających dodatkowe działanie katalizujące te procesy), pozwala na poprawę wydajności wytwarzania oleju pirolitycznego. Dlatego też uznaje się, iż procesy pirolizy szybkiej oraz błyskawicznej stanowią technologie, w których bioolej stanowi produkt główny, biowęgiel natomiast stanowi tutaj produkt uboczny (Kan i in. 2016, Mohan i in. 2014, Tripathi i in. 2016, van der Stelt i in. 2011, Weber i Quicker, 2018).

3.3.3. Olej pirolityczny

Olej pirolityczny określany bywa również mianem biooleju, cieczy lub smoły pirolitycznej, płynnego drewna czy też oleju drzewnego. Olej jako produkt kondensacji substancji lotnych stanowi ciemnobrązową ciecz organiczną, który w swym składzie zawiera znaczne ilości wody (zwykle 15-35% wagowych) oraz liczne związki organiczne, takie jak kwasy, alkohole, ketony, aldehydy, fenole, etery, estry, cukry, furany, alkeny, związki azotu, a także niewielki udział czastek stałych. Komponenty ciekłe (niekondensujące) możemy podzielić na trzy podgrupy: wodę, organiczne (produkowane głównie w trakcie odgazowania) oraz lipidowe (pozostałości po surowej biomasie). Zawartość ciał stałych (pozostałość biowęgla i popiołu) stanowiących swoiste zanieczyszczenie – wynosi 0,01–1% wagowych biooleju. Zawartość wody w oleju pirolitycznym zależy od wyjściowej zawartości wilgoci w surowcu oraz parametrów procesu pirolizy. Wyższa wartość opałowa (HHV-Higher Heating Value) smoły pirolitycznej waha się od 15 do 20 MJ/kg, co stanowi jedynie 40–50% w porównaniu z paliwami ropopochodnymi (42-45 MJ/kg). Tak niskie HHV wynika ze znacznej zawartość wody, ale też tlenu. Duży udział atomów tlenu wpływa dodatkowo na wysoką niestabilność oleju podczas przechowywania oraz sprzyja przebiegowi reakcji chemicznych, takich jak polimeryzacja, eteryfikacja i estryfikacja. Ze względu na trudności w bezpośrednim oznaczaniu ciepła spalania olejów pirolitycznych otrzymanych z uwodnionej biomasy, wartość HHV bioolejów może być szacowana na podstawie analizy elementarnej. Oprócz wysokiej zawartości tlenu, ze względu na obecność kwasów karboksylowych, biolej cechuje się niskim pH 2,0-3,7 z tego względu wykazuje silne właściwości korozyjne i żrace (Bergman i in. 2005, Kan i in. 2016, Tripathi i in. 2016). Złożony skład, słaba lotność, wysoka lepkość oraz wysoka kwasowość biooleju ogranicza jego bezpośrednie użycie. Niska wydajność oczyszczania wraz z skomplikowanymi etapami rozdzielania ograniczają jego powszechne stosowanie (De Bhowmick i in. 2018). Przed zastosowaniem w silnikach niezbędne jest uszlachetnienie oleju pirolitycznego. W chwili obecnej produkcja ciekłych paliw transportowych z bioolejów jest możliwa dzieki technologii krakingu katalitycznego i hydroprzetwarzania pod wysokim ciśnieniem. Potencjalnym zastosowaniem oleju pirolitycznego jest jego wykorzystanie do produkcji cennych związków chemicznych, między innymi aromatów spożywczych czy też fenoli do produkcji żywic, dodatków nawozowych i farmaceutycznych (Kan i in. 2016, Tripathi i in. 2016).

3.3.4. Gaz pirolityczny

Mieszanina gazowa otrzymywana w procesie pirolizy zawiera głownie dwutlenek węgla (CO₂), tlenek węgla (CO), wodór (H₂), metan (CH₄), etan (C₂H₆), i etylen (C₂H₄) oraz niewielkie ilości gazów, takich jak propan (C₃H₈), amoniak (NH₃), tlenki azotu (NOx), tlenki siarki (SOx) oraz alkohole o niskiej liczbie atomów węgla. Typowa wartość energetyczna gazów pirolitycznych wynosi od 10 do 20 MJ/m³. Przed praktycznym użyciem gazu pirolitycznego wymagana jest eliminacja niepożądanych składników, w postaci smoły, pyłów, aerozoli, pary wodnej, HCN, NH₃ i H₂S (Kan i in. 2016).

Gaz pirolityczny posiada wiele potencjalnych zastosowań, takich jak bezpośrednie zastosowanie do produkcji ciepła lub energii elektrycznej (np. spalanie gazu w silnikach z zapłonem iskrowym i silnikiem wysokoprężnym). Ponadto otrzymywane gazy bardzo często są wykorzystywane do autozasilania reaktorów pirolizy, pracujących w systemie ciągłym do wstępnego ogrzewania gazu obojętnego w komorze, lub też może pełnić rolę gazu nośnego w reaktorach pirolitycznych ze złożem fluidalnym (Kan i in. 2016; Sharma i in. 2015).

3.3.5. Technologia

Przy wyborze technologii pirolizy należy wziąć pod uwagę dobór surowca (rodzaj biomasy, wielkość cząstek, obróbka wstępna), warunki reakcji (temperatura pirolizy, ciśnienie, szybkość ogrzewania cząstek, czas przebywania), konfigurację reaktora, a także obecność lub brak katalizatorów (De Bhowmick i in. 2018). Możemy wyróżnić kilka głównych typów budowy reaktorów pirolitycznych oraz charakteru procesu, okresowe lub pracujące w systemie ciągłym.

Zaletą technologii okresowych jest ich stosunkowo niska cena, niezbyt skomplikowana budowa reaktorów oraz niewielkie wymagania wyposażenia. Z drugiej strony uzyskiwana jest stosunkowo niska wydajność uzysku produktów. Technologie ciągłe cechuje duża wydajność produkcji, ponadto niektóre produkty uboczne mogą zostać wykorzystane do autozasilania procesu. Zazwyczaj wyższy poziom automatyzacji i technologii procesu wpływa na łatwość obsługi, generuje jednak wyższe koszty zakupu i wybudowania instalacji (Tan i in. 2017).

Technologie pirolizy w systemie ciągłym wykazują duże zróżnicowanie pod względem budowy, w tym konstrukcji reaktorów. Główne typów reaktorów to: bębnowy, śrubowy, taśmowy, fluidalny, półkowy, w układzie przepływowym, obrotowy, próżniowy.

W zakresie technologii oraz budowy pirolizerów umożliwiających prowadzenie reakcji pirolizy szybkiej oraz błyskawicznej, największe wyzwanie stanowi budowa reaktora, która umożliwia jednoczesne osiągnięcie wysokich temperatur oraz bardzo krótkiego czasu zatrzymania (Tripathi i in. 2016). Zwykle piroliza szybka prowadzona jest w reaktorach ze złożem fluidalnym, co pozwala na osiągniecie dużego współczynnika przenikania ciepła, przy czym warunkiem koniecznym jest znaczne rozdrobnienie substratu (około 1 mm), co wpływa na wzrost kosztów technologii (Lee i in. 2013, Zhao i in. 2018).

3.3.6. Mechanizm degradacji biomasy lignocelulozowej w procesie pirolizy

Biomasa lignocelulozowa zbudowana jest głównie z celulozy, hemicelulozy i ligniny. Udział poszczególnych biopolimerów podlega zróżnicowaniu, w zależności od gatunku biomasy i może zawierać od 30–50% celulozy suchej masy surowca oraz odpowiednio 0–40% i 15–25% – hemicelulozy i ligniny. Ponadto zawiera też niewielkie ilości pektyn, białka, substancji ekstrakcyjnych i związków nieorganicznych. Udział oraz wzajemny stosunek poszczególnych frakcji lignocelulozy w dużej mierze warunkuje przebieg oraz kierunek reakcji zachodzących podczas procesu termochemicznej konwersji, a tym samym wydajność procesu oraz ilość otrzymanych produktów (De Bhowmick i in. 2018, Dębowski i in. 2016, Kan i in. 2016).

Budowa chemiczna oraz stopień polimeryzacji hemicelulozy, celulozy i ligniny wpływa na podatność biomasy lignocelulozowej na rozkład, w tym rozkład termiczny. Jako że stopień polimeryzacji hemicelulozy jest najniższy, to właśnie ta frakcja jako pierwsza podlega degradacji. Rozkład hemicelulozy, zbudowanej z monomerów ksylanu, odbywa się w temperaturze między 250–350°C. Dopiero w wyższych temperaturach 325–400°C następuje rozkład celulozy, efektem czego jest powstający lewoglukozan. Lignina jako biopolimer charakteryzujący się największą opornością na degradację, podlega rozkładowi dopiero, gdy w komorze reakcyjnej zostanie osiągnięta temperatura w zakresie 300–550°C (De Bhowmick i in. 2018, Kan i in. 2016). Ponadto badania dowodzą, iż w trakcie procesu pirolizy w biomasie dochodzi do licznych interakcji pomiędzy poszczególnymi frakcjami lignocelulozy, co z kolei utrudnia projektowanie oraz dobór parametrów procesu, tylko na podstawie składu chemicznego biomasy lignocelulozowej. Dowiedziano, iż oddziaływanie między hemicelulozą i ligniną sprzyja wytwarzaniu związków fenolowych, utrudniając tym samym wytwarzanie węglowodorów. Ponadto lignina negatywnie wpływa na polimeryzację lewoglukozanu z celulozy, co z kolei wpływa na spadek wydajności formowania się biowęgla w trakcie procesu. Nie wykazano natomiast znaczącego wpływu interakcji pomiędzy celulozą a hemicelulozą na tworzenie i dystrybucję produktów pirolizy. W chwili obecnej najlepiej poznano oraz scharakteryzowano mechanizm rozkładu celulozy – określanym mianem mechanizmu Waterloo (De Bhowmick i in. 2018, Kan i in. 2016).

	Coluloza Hemi-			Frakcja			Charak-	
Biomasa	(%)	celuloza (%)	(%)	Substrat	ciekła (%)	stała (%)	gazowa (%)	terystyka procesu
Drewno liściaste	45-50	20-25	20-25	Wióry drzew liściastych	63,3	12,7	24,0	Szybka piroliza, 500°C/5s
Drewno iglaste	35-40	20-25	27-30	Świerk (Picea orientalis) – drewno	39,7	32,4	28,9	Poziomy reaktor cylindryczny, 750°C,
Resztki pożniwne zawierające ligninę	38	26–29	15-19	Słoma kukury– dziana	31	37	15	Reaktor okresowy ciśnieniowy, 400°C/20min
Resztki pożniwne niezawie- rające ligniny	31-42	15–25	_	Soja (Glycine max. L)	25,81	23,56	47,63	Reaktor okresowy ze złożem stałym, 400°C, tempo nagrzewania 50°C/min
Trawy	37-43	24-29	18–19	Proso rózgowe	60,7	12,9	11,3	Reaktor fluidyzacyjny, 480°C

Tabela 3.2. Przykładowe zestawienie udziału poszczególnych frakcji produktów w zależności od składu biomasy lignocelulozowej

Źródło: Kan i in. 2016

3.3.7. Biowęgiel jako biopaliwo stałe

Dobór parametrów technicznych procesu (temperatura, czas zatrzymania, ciśnienie) wpływa nie tylko na proporcje uzyskiwanych produktów, ale także na właściwości fizyczne, chemiczne oraz termiczne otrzymywanych produktów. Decydujący wpływ na produkt końcowy ma też sam substrat, włączając w to jego rodzaj, skład chemiczny oraz stopień rozdrobnienia (Bergman i in. 2005, Chintala 2018, Fisher i Glaser 2012, Lee i in. 2013, Mohan i in. 2014, Qambrani i in. 2017, Sharma i in. 2015, Tan i in. 2017, van der Stelt i in. 2011, Weber i Quicker 2018, Zhao i in. 2018).

Konwersja właściwości materiału, zachodząca podczas pirolizy dotyczy w znacznym stopniu spadku zawartości wilgoci. W energetyce wilgoć stanowi balast podczas przechowywania i transportu, a także w procesach spalania lub współspalania w ciepłowniach, elektrociepłowniach, elektrowniach i innych obiektach przemysłowych. Duża wilgotność biomasy wpływa nie tylko na wzrost kosztów transportu, ale także na niższą gęstość energetyczną. Dlatego też, usunięcie wilgoci jest warunkiem koniecznym w ciągu technologicznego uszlachetniania biomasy (Bergman i in. 2005, Dębowski i in. 2016, Kopczyński i Zuwała 2013, Lee i in. 2013, Liu i in. 2013, Mohan i in. 2014, van der Stelt i in. 2011).

W wyniku dekompozycji materii organicznych oraz uwolnienia lotnych związków organicznych następuje wzrost zawartości popiołu, węgla całkowitego, w tym fakcji węgla związanego, przy jednoczesnym spadku udziału części lotnych (Bergman i in. 2005, Debowski i in. 2016, Lee i in. 2013, Mohan i in. 2014, van der Stelt i in. 2011, Weber i Quicker 2018, Zhao i in. 2018). Jak podaje literatura zawartość całkowita węgla w zależności od wyjściowej koncentracji w substracie, może wynosić od 53–96% (Zhao i in. 2018), 67,8–86,8% C (Tan i in. 2017). W warunkach powolnej pirolizy w temperaturze 500°C dla różnego typu substratu lignocelulozowego zawartość wegla całkowitego w otrzymanym biowęglu zawiera się w przedziale 84-89% i wykazuje tendencję wzrostową wraz ze wzrostem temperatury reakcji właściwej (Lee i in. 2013). Podobnie w badaniach powolnej pirolizy, gdzie jako substrat wykorzystano łodygi rzepaku, wykazano wzrost zawartości węgla całkowitego z zawartości 47,5% w temperaturze 200°C do 80,2% w 700°C. W trakcie procesu zmianie podlegają proporcje węgla labilnego i związanego – w wyniku depolimeryzacji lignocelulozy, frakcja wegla labilnego ulega transformacji w wegiel zwiazany, czyli trwały. Wykazano także wzrost zawartości węgla związanego z 13,3 do 75,58% wraz ze wzrostem temperatury reakcji, odpowiednio dla 200 i 700°C (Zhao i in. 2018). Potwierdzają to również wyniki prac Tan i in. (2017), gdzie

zaobserwowano spadek zawartości węgla organicznego z zawartości 550 g/kg w temperaturze 300°C do około 260 g/kg w 600°C. Wyższa temperatura oraz dłuższy czas pirolizy prowadzi do wzrostu koncentracji popiołu w otrzymywanych produktach, wykazano zmianę w zawartości popiołu z 3,02 do 14,10% odpowiednio dla temperatury 200°C i 700°C (Zhao i in. 2018) oraz w zależności od czasu zatrzymania, dla 10 min 5% oraz 15% po 60 min (Tan i in. 2017).

Biowęgiel wykazuje pH obojętne lub lekko zasadowe. Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy liczba kwasowych grup funkcyjnych (grupy fenolowe i karboksylowe) spada, stąd też pH biowęgla rośnie wraz ze wzrostem temperatury procesu (Tan i in. 2017, Zhao i in. 2018).

W wyniku spadku koncentracji zawartości tlenu, wodoru przy jednoczesnym wzroście zawartości węgla, zmianom podlegają także stosunki molowe pierwiastków. W trakcie procesu następuje wzrost stopnia karbonizacji oraz aromatyzacji, co przejawia się redukcją stosunków molowych O/C oraz H/C. Stosunek H/C może służyć jako wskaźnik stopnia aromatyzacji, natomiast stosunek O/C stanowi wskaźnik stopnia karbonizacji (Jinig i in. 2014). Powszechnie uznaje się, że biowęgiel posiada stosunek pierwiastkowy O/C poniżej 0,4 oraz H/C poniżej 0,6 (Dębowski i in. 2016, Fisher i Glaser 2012, Jinig i in. 2014, Schimmelpfening i Glaser 2012, Zhao i in. 2018).

W trakcie pirolitycznego uszlachetniania biomasy, uzyskiwana jest poprawa właściwości mechanicznych biomasy, istotnych w sektorze energetyki. Otrzymywany materiał wykazuje zwiększoną jednorodność i przemiałowość, ponadto w wyniku zmian charakteru grup funkcyjnych w strukturze – zyskuje charakter hydrofobowy (Dębowski i in. 2016, Liu i in. 2013, Mumme i in. 2011, Troy i in. 2013).

Wraz ze spadkiem stosunku atomowego wodoru i węgla oraz tlenu i wę gla wzrasta wartość kaloryczna toryfikatu (MJ/kg), a tym samym wartość opałowa (gęstość energetyczna) (Liu i in. 2013, Mumme i in. 2011, Troy i in. 2013). Kaloryczność biowęgla waha się w zależności od biomasy wyjściowej od 20 do 36 MJ/kg (Zhao i in. 2018) oraz od 18 do 23 MJ/kg dla zrębków drzewnych (Dębowski i in. 2016).

Wydajność masowa otrzymywania biowęgla, w zależności od zastosowanej technologii procesu może wynosić 30–90% wagowych biowęgla, przy czym wydajność ta maleje wraz ze wzrostem temperatury, natomiast wydajność energetyczna zawiera się w przedziale 77–90% (Kopczyński i Zuwała 2013, Liu i in. 2013, Mumme i in. 2011, Troy i in. 2013, Zhao i in. 2018). Wykazano, iż największe ubytki masowe mają miejsce pomiędzy temperaturą 200 a 300°C, gdzie uzyskano wydajność procesu na poziomie, odpowiednio 80 i 36%, po czym zmiany te miały charakter mniej gwałtowny (do 700°C). Wynika to głównie z to usunięcia wilgoci oraz labilnych organicznych substancji lotnych i gazów nie kondensowalnych takich jak $\rm CO_2$, CO, H₂, CH₄. Wykazano też, iż dłuższy czas zatrzymania wpływa tylko na nieznaczne obniżenie wydajności procesu. Badania te wykazały bowiem, iż w trakcie pirolizy w temperaturze 500°C, zwiększenie czasu zatrzymania z 10 min do 100 min, wpłynęło na spadek wydajności procesu (uzysku biowęgla) z około 29,5 do 28,55% (Zhao i in. 2018).

Substrat	Słoma ryżowa	Włókno kokosowe	Włókno kokosowe	Łupiny orzechów	Łupiny orzechów	Kora drzew
Warunki procesu	400°C	220°C	300°C	powolna piroliza, 300°C/2godz.	powolna piroliza, 600°C/2godz.	500°C
Substancje lotne (% s.m.)	_	69,8	53,6	—	—	(68,9) 18,4
Popiół (% s.m.)	(9,97) 28,00	6,2	4,3	10,2	23,4	(4,9) 12,84
Węgiel związany (% s.m.)	_	24	42,1	-	_	(16,2) 68,88
Węgiel całkowity (% s.m.)	(48,08) 54,98	-	-	52,9	68,3	(53,42) 84,84
Wyższa wartość opałowa (kJ/mol)	_	24,7	29,4	-	_	15,40
pH	(7,24) 10,41	_	_	7,91	9,65	-
Wydajność energetyczna (% s.m.)	_	76,67	65,0	-	-	-
Uzysk biowęgla (%)	37,28	-	-	-	-	-
Wodór (%)	-	-	-	3,77	1,94	-
Azot (%)	-	-	-	1,37	1,09	-
Tlen (%)		-	-	22,3	8,40	-

Tabela 3.3. Przykładowe zestawienie charakterystyki biowęgla (w nawiasach podano chrakterysykę parametrów w biomasie wyjściowej, z której otrzymano dany biowęgiel)

Źródło: Meng i in. 2018, Lee i in. 2013.

4. BIOPALIWA CIEKŁE

Biopaliwa ciekłe, wytwarzane z biomasy stałej (biomass-to-liquid), stanowią alternatywę paliw petrochemicznych. Obecnie, głównym surowcem biopaliw ciekłych, etanolu i biodiesla, są uprawy roślin stanowiących surowiec żywnościowy, takie jak zboża, burak cukrowy, rzepak lub ziemniak. Niemiej jednak, słoma z produkcji roślin zbożowych i oleistych, a także pozostałość po produkcji cukru i skrobi stanowią materiał lignocelulozowy o przyszłościowym potencjale produkcji biopaliw 2G.

4.1. Bioetanol

Jednym z nośników energii odnawialnej i jednocześnie perspektywicznym produktem wyjściowym do wytwarzania szerokiej gamy innych biobazowych produktów rynkowych jest etanol zwany potocznie bioetanolem dla podkreślenia odnawialnego charakteru surowca z którego jest wytwarzany. Zatem bioetanol w rozumieniu paliwa odnawialnego (biopaliwa) jest to alkohol etylowy powstający w procesie fermentacji alkoholowej cukrów prostych (glukoza, fruktoza) ekstrahowanych bezpośrednio z masy roślinnej lub też po uprzednich procesach relatywnie prostego procesu hydrolizy (skrobia) lub bardziej zaawansowanych procesów obróbki wstępnej i hydrolizy (lignoceluloza) (rys. 4.1). Bioetanol otrzymuje się) w wyniku reakcji chemicznej z glukozy: $C_6H_{12}O_62 \rightarrow C_2H_5OH + 2CO_2 + energia.$

W biomasie, źródłem glukozy są cukry złożone o różnej sile wiązań chemicznych: sacharoza (np. burak cukrowy), skrobia (np. kukurydza), celuloza (np. słoma zbóż). Sacharozę można bezpośrednio konwertować do cukrów prostych i etanolu, skrobia wymaga zastosowania przed fermentacją dodatkowego procesu hydrolizy, natomiast celuloza, jako komponent w zintegrowanej strukturze trzech biopolimerów z hemicelulozami i ligniną, wymaga wcześniejszej depolimeryzacji tej struktury a następnie scukrzenia (hydroliza enzymatyczna). Proces fermentacji etanolowej nie jest selektywny w 100%, co oznacza, że w wyniku procesu powstaje wiele związków chemicznych, to z kolei angażuje dodatkowe koszty związane z ekstrakcją etanolu i oczyszczaniem z obecności innych związków chemicznych, w tym dehydratacja. W Europie na cele fermentacyjne uprawia się burak cukrowy i rośliny zbożowe, w Azji trzcinę cukrową i maniok, w USA – kukurydzę i w mniejszym stopniu burak cukrowy, a w Brazylii – trzcinę cukrową. Uwarunkowania geograficzne i klimatyczne określają główne obszary oraz specyfikę upraw roślin przeznaczonych na cele fermentacyjne. Konwencjonalnie, głównym surowcem do wytwarzania etanolu były surowce roślin skrobiowych: zbóż i ziemniaka oraz roślin cukrowych – buraka cukrowego i trzciny cukrowej lub też produkt uboczny z procesu produkcji cukru – melas.



Rys. 4.1. Integracja surowca roślin cukrowych, skrobiowych oraz roślin i pozostałości lignocelulozowych oraz procesy wytwarzania etanolu.

Surowiec do produkcji bioetanolu mogą dostarczać rośliny uprawiane na cele żywnościowe lub przemysłowe. Gatunek i przeznaczenie uprawy stanowią o głównym kryterium podziału surowca oraz uzyskanego biopaliwa na generacje. Pierwszą generację surowcową produkcji bioetanolu stanowią uprawy, które konwencjonalnie służą celom spożywczym, takie jak trzcina cukrowa, burak cukrowy, ziemniak, kukurydza, i inne. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż istotnym surowcem w produkcji etanolu jest także wywar melasowy buraczany lub trzcinowy powstający jako pozostałość w procesie produkcji cukru. Drugą generację surowcową produkcji bioetanolu stanowią lignocelulozowe niejadalne pozostałości roślinne z upraw lub przetwórstwa na cele żywnościowe, takie jak słoma lub pozostałości owoców, oraz drewno roślin takich jak wierzba lub topola. W przypadku drugiej generacji surowca i biopaliw nie występuje konkurencja z produkcją żywnościową i zazwyczaj o grunty (np. poprzez zmianę wykorzystania gruntów (ILUC – Indirect Land Use Change).

4.2. Przemysł procesów fermentacyjnych

Światowy przemysł procesów fermentacyjnych jest szacowany na 127 mld dolarów. Przetwarza rocznie 200–250 mln ton ekwiwalentnych węglowodanów (CHEQ) pochodzenia cukrowego, skrobiowego i lignocelulozowego, w tym końcowych produktów takich jak biały cukier oraz półproduktów takich jak gęsty sok z przetwórstwa roślin cukrowych (Deloitte 2014). W strukturze produkcji i wartości rynkowej dominują alkohole, w tym etanol, stanowiąc odpowiednio 94% łącznej produkcji rynkowej i 87% wartości w wymiarze ekonomicznym (tab. 4.1). Jednakże molekuły funkcjonalne (w tym do wytwarzania bioplastików) pozyskiwane w procesie fermentacji oferują dużo większy potencjał wartości dodanej i rynkowy aniżeli alkohole lub biogaz. W perspektywie 2020 r. zakłada się około 6,5% wzrost udziału na rynku produktów fermentacyjnych innych niż alkohole. Jednocześnie, szacuje się, że udział gruntów pod roślinami cukrowymi (burak cukrowy i trzcina cukrowa) będzie stanowił około 1,8% (około 1500 mln ha) (Deloitte 2014).

Kategoria	Wielkość rynku	Średnia wydajność teoretyczna (produkt/ glukoza)	Wielkość rynku w nakładach węglowoda- nów	Wielkość rynku warto- ściowo	Średnia wartość dodana z węglo- wodanów	Wzrost rynku do 2020	Wyko- rzystanie gruntów ornych
	mln t	t/t	CHEQ ¹ mln t	mld USD	USD/ CHEQ	CAGR ² %	mln ha
Alkohole	99,8	51,00	195,1	110,0	164	4,4	25,08
Aminokwasy	7,1	0,92	7,8	11,0	1010	5,6	1,00
Kwasy organ.	2,9	1,05	2,8	3,5	850	8,8	0,36
Biogaz	0,1	0,27	0,5	0,2	0	5,0	0,06
Polimery	0,2	0,93	0,2	0,6	2600	13,5	0,03
Witaminy	0,2	0,96	0,2	0,7	3100	2,6	0,03
Antybiotyki	0,2	1,00	0,2	0,8	3600	4,0	0,03
Enzymy przem.	0,1	1,00	0,1	0,3	2600	8,0	0,01
Razem	110,6		206,9	127,1		6,5	26,60

Tabela 4.1. Przegląd rynkowych produktów fermentacji w 2013 r. oraz prognoza do 2020 r.

Źródło: Deloitte 2014.

¹ CHEQ – węglowodany ekwiwalentne (Carbohydrate equivalents)

² CAGR – skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (Compound annual growth rate)

Poziom nakładów na produkcję cukru w skali świata wskazuje na trend rosnący ale towarzyszy temu wzrostowi zwiększający się wolumen produkcji i poprawa efektywności produkcji. W sezonie 2012/2013 koszty produkcji roślin cukrowych przewyższały lub zawierały się w zakresie przedziału cenowego cukru, przy czym najniższe koszty produkcji są w Holandii i Wielkiej Brytanii (rys. 4.2).





4.3. Produkcja etanolu

W 2014 r. globalna produkcja etanolu wynosiła 93,0 mld litrów, w tym 54,1 mld litrów wyprodukowano w USA a 23,4 mld litrów wyprodukowano w Brazylii, co stanowiło 83,3% produkcji światowej (rys. 4.3). Stany Zjednoczone eksportują etanol do 51 krajów świata, przy czym głównymi odbiorcami są Kanada (41% eksportu), Chiny (13%) i Zjednoczone Emiraty Arabskie (10%). Rynek etanolu w USA tworzy istotną wartość dodaną amerykańskiej gospodarki. W 2014 r. przełożyło się to na 83949 bezpośrednich miejsc zatrudnienia, 295265 miejsc pracy pośrednio związanych z rynkiem etanolu, 53 mld dolarów wkładu do PKB, 27 mld dolarów dochodów gospodarstw domowych oraz 10 mld dolarów w zwrotach podatkowych. Produkcja etanolu w USA w latach 2007–2010 wykazywała silną tendencję wzrostową (ponad 50%) a w następnych latach względną stabilizację produkcji na poziomie 50–54 mld litrów rocznie. W Brazylii poziom produkcji etanolu jest względnie ustabilizowany od lat na poziomie około 23–24 mld litrów. Z kolei, w Europie ma miejsce systematyczny wzrost produkcji z poziomu 2 mld litrów w 2007 r. do 5,5 mld litrów w 2014 r. (Luque i in. 2016)



Rys. 4.3. Produkcja etanolu w mld litrów.

Źródło: opracowanie własne na podstawie F.O. Licht in: Renewable Fuels Association, Ethanol Industry Outlook 2008–2014 reports.

4.4. Etanol jako biopaliwo

Technologia wytwarzania etanolu na cele spożywcze jest kultywowana od wieków i relatywnie dobrze poznana. Jednakże, produkcja etanolu na cele paliwowe stawia nowe wyzwania zarówno technologiczne, jak i społeczno-środowiskowe. Etanol był jednym z pierwszych paliw wykorzystanych do zasilania silników samochodowych. Głównym prekursorem i jednocześnie promotorem wykorzystania etanolu jako paliwa był amerykański przemysłowiec Henry Ford, który w samochodach swojej konstrukcji promował wykorzystanie najpierw czystego etanolu (Ford Quadricycle, 1896–1901), a następnie bardziej uniwersalnej mieszanki paliwowej z 10% udziałem etanolu (Ford T, 1908–1927) (Kovarik 1998, Gołaszewski i in. 2012). Czysty etanol wykorzystywany na cele paliwowe zawierający 85–100% etanolu może być substytutem benzyny w silnikach z zapłonem iskrowym lub też może być suplementowany w mieszance paliwowej, zazwyczaj w ilościach 5–25%. Wykorzystanie bioetanolu na cele paliwowe jest ścisłe powiązane z rynkiem paliw oraz regulacjami w zakresie wykorzystania biopaliw i biokomponentów paliwowych, szczególnie w kontekście kosztów benzyny. Z rozwojem rynku bioetanolu na cele paliwowe jest powiązana sfera gospodarcza i społeczna. Na poziomie krajowym produkcja etanolu może poprawić bilans rynku paliwowego poprzez substytucję importowanej ropy naftowej paliwem produkowanym i zazwyczaj konsumowanym lokalnie. Pośrednio może to wpływać na wzrost zatrudnienia na obszarach wiejskich i większą dywersyfikację dochodów rolniczych. W efekcie lokalna produkcja biopaliw jest także elementem budowy bezpieczeństwa paliwowego w skali kraju.

W USA, zgodnie z Energy Independence and Security Act (2007), wyróżnia się trzy klasy biopaliw: konwencjonalne (conventional), zaawansowane (advanced) i celulozowe (cellulosic). Kryterium podziału jest potencjał tych paliw w redukcji emisji gazów cieplarnianych, odpowiednio o 20, 50 i 60%. Etanol z buraka cukrowego i trzciny cukrowej kwalifikuje się do klasy biopaliw zaawansowanych.

W tabeli 4.2 zestawiono charakterystyki wydajnościowe etanolu z 1 ha uprawy możliwe do uzyskania w warunkach glebowo-klimatycznych Europy północno-wschodniej. Prezentowane dane jednoznacznie wskazują, że największy potencjał produkcji etanolu ma burak cukrowy, a w dalszej kolejności rośliny skrobiowe – kukurydza, ziemniak i żyto.

Surowiec	Zawartość cukru/skrobi	Uzysk etanolu	Plon/ produkcja	Produkcja etanolu	Ekwiwalent benzyny
	%	l/t	t/ha	l/ha	1
Burak cukrowy	16	98	45,0	4410	2953
Melas	50	290	1,86	540	362
Kukurydza	65	417	8,0	3336	2234
Ziemniak	17	120	16,0	1920	1280
Żyto ozime	62	390	2,8	1092	730

Table 4.2. Uzysk etanolu z wybranych surowców

Źródło: na podstawie Kuś 2002, Marczak 2012

Podstawowym surowcem produkcji bioetanolu w UE jest burak cukrowy. Funkcjonuje 21 instalacji etanolowych (Lacoste, Ribera 2010), które wytwarzają około 1/3 unijnej produkcji etanolu. W 2012 r. wyprodukowano łącznie 580 tys. ton. O rozwijaniu kierunku produkcji buraka cukrowego na cele biopaliwowe zadecydowały m.in. limity cukrowe wprowadzone przez UE w 2006 i obowiązujące do 2017 r., które mają na celu zrównoważenie produkcji cukru. Nadwyżki produkcji buraka cukrowego przeznaczone na cele biopaliwowe oraz przemysłu chemicznego i farmaceutyków są wyłączone z limitów. Po zniesieniu limitów cukrowych oczekuje się spadku rynkowych cen cukru oraz multiproduktowego przetwórstwa buraka cukrowego.

4.4.1. Rośliny cukrowe

4.4.1.1. Charakterystyka technologiczna surowca – burak cukrowy

Rośliny cukrowe są bogatym źródłem sacharozy – dwucukru składającego się z dwóch cząsteczek cukrów prostych glukozy i fruktozy. Surowcem do pozyskania sacharozy jest korzeń buraka cukrowego, który ma postać stożka o masie zawierającej się zazwyczaj w przedziale 0,5–1,0 kg. Rozłożenie cukru w korzeniu nie jest równomierne. Największa jest koncentracja cukru w środkowej warstwie korzenia.

Struktura chemiczna korzenia buraka cukrowego jest zróżnicowana w zależności od lokalizacji geograficznej uprawy. W badaniach Gumiennej i wsp. (2016) polskie odmiany buraka cukrowego (49 mieszańców z regionu Polski centralnej i południowej) plonowały średnio na poziomie 68,36 t/ha i w zależności od lokalizacji uprawy zawierały 20,68–22% suchej masy, sacharozy w korzeniach 12,05–17,84% (średnio 14,58%). W świeżej masie stwierdzono ponadto obecność potasu 40,90–75,95 mmol kg⁻¹ (średnio 57,44), sodu 1,90–14,55 mmol kg⁻¹ (średnio 5,51) i azotu 10,60–32,90 mmol kg⁻¹ (średnio 21,68). Średnia efektywność procesu fermentacji wynosiła 5,14 m³/ha. Z kolei, w badaniach eksperymentalnych Gorzelanego i Matłok (2014) plon korzeni buraków cukrowych 8 odmian uprawianych w południowej Polsce wahał się w szerokich granicach od 68,4–84,3 t/ha, zawartość wody 70,9–74,9%, zawartość cukru 18,2–18,9%, zawartość popiołu 0,39–0,79%, zawartość potasu 33–8–44,9 mmol kg⁻¹, zawartość związków azotu 39,4–57,1 mmol/kg⁻¹.

Przeciętnie, dla warunków uprawy w Polsce i UE, można przyjąć następującą strukturę procentową komponentów chemicznych w korzeniu buraka cukrowego, w tym związków celulozy i hemiceluloz, które w procesie produkcji cukru stanowią składnik wysłodków (rys. 4.4):

72-75% - woda - sucha masa 25-28% - nierozpuszczalne 4.5-5.5% 1.2%, - celuloza - hemicelulozy 1.1% - pektyny 2.4% białka 0.1% - saponiny 0.1% - związki mineralne 0.1% - rozpuszczalne 20-23% - cukry 17-20% - niecukry 2,5-3% - Zwiazki mineralne 0.5-0.8% - K 0.20% – Na 0.03% – Ca 0.07% – Ma 0.05% - P 0.07% – S 0.03% - inne 0.05% - Związki organiczne 2.0-2.2% - azotowe 1.20% 0,70% – białka - związki niebiałkowe 0.50% 0.9% - bezazotowe - weglowodany 0.20% kwasy organiczne 0.47% - tłuszcze 0.03% - saponiny 0.10% - barwniki i inne 0.10%

Rys. 4.4. Skład chemiczny korzenia buraka cukrowego Źródło: ChemBeet, 2015–2017

4.4.1.2. Proces fermentacji w aspekcie technologii wytwarzania cukru z buraka cukrowego i trzciny cukrowej

Na rysunku 4.5 zaprezentowano schematy procesu produkcji cukru z buraka cukrowego i trzciny cukrowej, w tym wyróżniono półprodukty procesu, które można fermentować do etanolu lub innych paliw. Należy zwrócić uwagę na poprocesowe pozostałości celulozowe – wysłodki w przypadku buraka oraz miąższ z trzciny cukrowej (bagasse) o wysokim potencjale energetycznym.



Rys. 4.5. Ogólny schemat procesowy produkcji cukru z buraka cukrowego i trzciny cukrowej Źródło: ChemBeet, 2015–2017

Z uwagi na specyfikę uprawową i zbioru roślin cukrowych kluczowe różnice są związane z pozyskaniem surowca, obróbką wstępną (oczyszczaniem i rozdrabnianiem) oraz sposobem ekstrakcji. Pozostałe procesy związane z oczyszczaniem soku surowego i uzyskaniem soku rzadkiego i gęstego oraz krystalizacji i odwirowania są zbieżne.

4.4.2. Rośliny skrobiowe

Surowcem skrobiowym produkcji bioetanolu o potencjale rynkowym są rośliny zbożowe i ziemniak. W tabeli 4.3 zestawiono szacunkowe ceny kosztów produkcji etanolu z różnych surowców na tle ceny paliwa petrochemicznego. W przekroju wszystkich wyników najwyższy potencjał produkcyjny spośród roślin skrobiowych maja kukurydza oraz pszenica.

		t - op 5
Biopaliwo	2006	prognoza 2030
Benzyna	35-60	
Bioetanol z trzciny cukrowej	25-50	25-35
Bioetanol z kukurydzy	60-80	35-55
Bioetanol z buraka cukrowego	60-80	40-60
Bioetanol z pszenicy	70–95	45-65
Bioetanol z lignocelulozy	80-110	25-65

Tabela 4.3. Szacunkowe koszty bioetanolu w porównaniu z ceną ropy naftowej (US cents/l)

Źródło: na podstawie Demirbas 2011

Skład chemiczny ziarna kukurydzy przedstawiono w tabeli 4.4.

Składnik	% świeżej masy	% suchej masy
Woda	16	
Skrobia	61	72
Białko	9	11
Tłuszcz roślinny	3,8	5
Włókno	2	2
Pentozany	5,3	6
Cukry	1,6	2
Składniki mineralne (popiół)	1,5	2

Tabela 4.4. Skład chemiczny ziarna kukurydzy

Źródło: na podstawie Welbaum 2015

Po hydrolizie skrobi do glukozy proces fermentacji alkoholowej przebiega analogicznie do procesu przedstawionego dla roślin cukrowych. Teoretyczną wydajność etanolu z ziarna kukurydzy obrazuje równanie:

 $\begin{array}{l} 1 \; g \; skrobi + H_2O \rightarrow 1,2 \; g \; glukozy \\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_2OH + 2CO_2 \\ 1,1 \; g \rightarrow 0,567 \; g \end{array}$

4.4.3. Surowce lignocelulozowe

Pojęcie biomasy lignocelulozowej odnosi się do roślinnego surowca lignocelulozowego pozyskiwanego głównie z roślin drzewiastych i pozostałości lignocelulozowych z produkcji roślinnej rolniczej (słoma) i leśnej (odpady leśne), a także w relatywnie małym zakresie z akwakultur czy odpadów przemysłowych. Do roślin lignocelulozowych o potencjale szybkiego odnawiania możemy zaliczyć dedykowane uprawy wieloletnie prowadzone na gruntach rolnych i leśnych określane mianem SRC (Short Rotation Coppice), SRWC (Short Rotation Woody Crops) lub SRF (Short Rotation Forestry). W zależności od wymagań jakościowych surowca zbiór roślin można wykonywać w cyklach jedno- lub wieloletnich.

Surowiec lignocelulozowy składa się z celulozy, hemicelulozy i ligniny wzajemnie powiązanych (rys. 4.6).



Rys. 4.6. Budowa roślin lignocelulozowych Źródło: na podstawie Murphy i McCarthy 2005

W surowcu lignocelulozowym dominuje celuloza (30–60% s.m.). Jest to polisacharyd zbudowany z tysięcy cząstek glukozy tworzących tzw. mikrofibryle połączone wiązaniami β –1,4-glikozydowymi (około 7 µm). Celuloza i hemiceluloza stanowią potencjalne związki chemiczne biomasy w kontekście fermentacji etanolowej.

Drugim polisacharydem pod względem ilościowych jest hemiceluloza (20–50% s.m.). Hemiceluloza, w przeciwieństwie do celulozy nie jest polimerem jednorodnym. W strukturze hemicelulozy występują rozgałęzienia z krótkimi łańcuchami bocznymi zawierającymi różne cukry proste: pentozy (ksyloza, ramnoza, arabinoza), heksozy (glukoza, mannoza, galaktoza) oraz kwasy uronowe (4–O-metyloglukuronowy, D-glukuronowy i D-galaktotronowy). Hemicelulozy stosunkowo łatwo poddają się hydrolizie. W biomasie lignocelulozowej hemicelulozy różnią się składem. W słomie głównym składnikiem jest ksylan, u drzew iglastych glukomannan. Hemicelulozy słomy są bardzo wrażliwe na procesy termo-chemiczne. Jednym z produktów rozkładu hemiceluloz jest furfural, będący inhibitorem procesu fermentacji (Palmqvist i Hahn-Hägerdal 2000, Chandra i in. 2007).

Trzecim polimerem składającym się z monomerów fenolowych (alkohol koniferylowy, alkohol p-kumarylowy oraz alkohol sinapylowy) jest lignina. Jest to polimer odporny na działanie mikroorganizmów.

Skład chemiczny suchej masy surowców lignocelulozowych dopełniają związki wyciągowe (żywice kwasowe, kwas taninowy, olejki eteryczne), monoi oligomeryczne cukry, sole i związki mineralne (kilka do 30%).

4.4.3.1. Wytwarzanie etanolu 2G z surowca lignocelulozowego

Konwersja surowca lignocelulozowego do etanolu będzie powiązana z innymi aspektami efektywnego przetwarzania biomasy w procesach biorafineryjnych (Gołaszewski i in. 2012). Na rysunku 4.7 zilustrowano ścieżki procesowe konwersji surowca lignocelulozowego do półproduktów, a następnie – do potencjalnych produktów energetycznych, w tym etanolu i produktów gazowych.



Rys. 4.7. Uproszczony schemat procesów biorafineryjnych surowca lignocelulozowego do produktów energetycznych.

Warianty procesowe przetwórstwa surowca lignocelulozowego do etanolu 2G przedstawiono na rysunku 4.8.

W trakcje obróbki wstępnej surowiec lignocelulozowy jest poddawany hydrolizie kwasowej lub zasadowej lub eksplozji pary (steam explosion). Problem technologiczny procesu polega na powstawaniu związków chemicznych inhibitujących proces fermentacji. Oznacza to konieczność detoksyfikacji hydrolizatu przed procesem hydrolizy enzymatycznej oraz fermentacji.



Rys. 4.8. Ogólny schemat procesowy przetwórstwa surowca lignocelulozowego do etanolu 2G (na podstawie Cardona i Sánchez 2007). Oznaczenia: SHF (Separate Hydrolysis and Fermentation), SSF (Simultaneous Saccharyfication and Fermentation), DMC/CBD (Direct Microbial Conversion)/Consolidated Bioprocessing)

Obróbka wstępna, procesy hydrolizy. Obróbka wstępna, hydroliza chemiczna i hydroliza enzymatyczna pozwalają uwolnić cukry proste w aspekcie procesu fermentacji. Charakterystykę biomasy lignocelulozowej w aspekcie oporności na procesy obróbki wstępnej i hydrolizy przedstawiono w tabeli 4.5.

Do metod obróbki wstępnej surowca lignocelulozowego zaliczamy: mielenie lub śrutowanie; obróbkę chemiczną kwasową, zasadową, z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych; oraz eksplozję pary, ekstruzję amoniakiem; wykorzystanie mikroorganizmów grzybów, bakterii i mikroglonów (Hu i in. 2008, Gírio i in. 2010, Chiaramonti i in. 2012, Behera i in. 2014).

Proces hydrolizy opisuje następująca reakcja:

 $(C_6H_{10}O_5)n + nH2_O \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$

Produktem hydrolizy kwasowej w niskich stężeniach jest przede wszystkim produkt rozkładu hemicelulozy – ksyloza. Wraz ze wzrostem stężenia kwasu rozkładowi podlega coraz większa ilość celulozy. Hydrolizat, który powstaje w niższych stężeniach kwasu może być bezpośrednio traktowany enzymatycznie i poddany procesowi fermentacji. (McMillan 1994, Kumar i in. 2009, Mussatto i Teixeira 2010).

Tabela 4.5. Właściwości surowca lignocelulozowego w aspekcie obróbki wstępnej i hydrolizy enzymatycznej

Właściwości biomasy	Efekt obróbki wstępnej i hydrolizy enzymatycznej
Krystaliczność celulozy	Wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe wiązania chemiczne ograniczają podatność surowca lignocelulozowego na rozkład enzymatyczny obniżając stopień konwersji celulozy do cukrów prostych.
Stopień polimeryzacji celulozy	Im większy jest stopień polimeryzacji tym mniejsza jest ilość hydrolizowanych cukrów redukujących.
Hemiceluloza	Obróbka wstępna ma za zadanie zwiększyć rozpuszczalność składowych hemicelulozy, co może zwiększyć degradację celulozy i hydrolizę enzymatyczną.
Lignina	Delignifikacja surowca poprawia efektywność procesu technologicznego.

Źródło: na podstawie Kim 2018

Hydroliza enzymatyczna. W procesie hydrolizy enzymatycznej stosuje się zazwyczaj mieszankę różnych enzymów działających specyficznie względem depolimeryzowanych komponentów. Wśród najczęściej stosowanych wyróżnić należy celulazę, ksylanazę i mannozydazę. Efektywność enzymatyczna zależy od temperatury oraz stosowanych katalizatorów hydrolizy. Przykładowo, wzrost temperatury o 20–30°C pozwala na 2–5-krotne zwiększenie ilości produktów końcowych. W warunkach zbyt wysokiej temperatury może zachodzić denaturacja (Balat i in. 2008). Zazwyczaj, w procesie uwolnione zostaje około 90% glukozy i około 80% ksylozy.

Fermentacja. W hydrolizatach znajdują się głównie heksozy i pentozy, w tym glukoza, ksyloza, arabinoza i celobioza konwertowane w procesie fermentacji do etanolu według poniższych reakcji:

 $\begin{array}{l} z \; glukozy: \; C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 \\ z \; ksylozy: \; 3C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5C_2H_5OH + 5CO_2 \end{array}$

4.4.3.2. Technologie procesowe

W technologii SHF następuje rozdzieleniu procesów hydrolizy enzymatycznej oraz fermentacji. Przy założeniu, że produkcja enzymów hydrolitycznych może odbywać się w bioreaktorze fermentacji, technologia SHF może być przekształona do technologii DMC/CBD. W przypadku SSF, można wykorzystać te same elementy instalacji do prowadzenia hydrolizy enzymatycznej i fermentacji w jednym reaktorze.

W obu przypadkach proces optymalizacji musi być specyficzny dla technologii i uwzględniać temperaturę i kwasowość roztworu, dawkę enzymów, ładunek substratu oraz czas retencji. Należy zwrócić uwagę na fakt, że aktywność enzymów celulolitycznych jest coraz mniejsza w miarę jak zwiększa się koncentracja produktów końcowych hydrolizy – glukozy i celobiozy. Rozdzielenie procesów hydrolizy enzymatycznej i fermentacji w SHF pozwala na niezależne optymalizowanie obu procesów, co oznacza że hydroliza enzymatyczna może być prowadzona w wyższych temperaturach (około 50°C, pH około 5), natomiast mikroorganizmy mogą prowadzić fermentację w temperaturach optymalnych. Ponadto, proces SHF umożliwia recykling enzymów z wykorzystaniem technologii mikro- i ultrafiltracji (Sánchez i Cardona 2008).

Mikroorganizmy fermentacji prowadzą proces w warunkach stabilnego pH oraz stężenia etanolu nie większego niż 10–15% w/v. Najczęściej wykorzystuje się *Saccharomyces cerevisiae*, mikroorganizm który nawet w zmienionych warunkach procesu tzn. przy wyższych stężeniach etanolu oraz obecności inhibitorów może kontynuować proces fermentacji. Do innych mikroorganizmów wykorzystywanych w procesie fermentacji zaliczyć można *Escherichia coli, Klebsiella oxytoca* i *Zymomonas mobilis*.

W technologii CBP, obecnie tylko w skali laboratoryjnej, etanol i wymagane enzymy są wytwarzane przez pojedyncze mikroorganizmy w jednym reaktorze. Eliminuje się w ten sposób konieczność zakupu enzymów, redukując koszty operacyjne (Lynd i in. 2005)

W technologii SSF możliwa jest redukcja kosztów inwestycyjnych, jednakże proces generuje niską koncentrację produktu finalnego. Ponadto, większe jest zużycie enzymów, i co się z tym wiąże – większe koszty operacyjne takiej instalacji.

Końcowym etapem konwersji surowca lignocelulozowego do bioetanolu 2G jest destylacja, a następnie proces uszlachetniania zgodnie w wymaganiami rynku (norma UE EN 15376/Bioethanol) oraz Polską normą odwodnionego etanolu jako paliwa (tab. 4.6).

Właściwości	Jednostka	Min.	Max.
Etanol i alkohole wyższe	% (m/m)	98,7	-
Woda	% (m/m)	-	0,3
Metanol	% (m/m)	-	1,0
Aldehydy & ketony	g/l	-	0,2
Związki nieorganiczne zawierające chlor	mg/l (ppm)	_	20
Miedź	mg/kg	-	0,1
Kwasowość ogólna	% (m/m)	-	0,007
Wygląd	-	jasny i prz	ezroczysty
Substancje nielotne	mg/100 ml	-	10,0
Fosfor	mg/l	-	0,5
Siarka	mg/kg	-	10,0

Tabela 4.6. Parametry bioetanolu według polskiej normy PN-EN 15376.

4.4.4. Inne źródła biomasy lignocelulozowej

Spośród innych źródeł biomasy lignocelulozowej rynkową alternatywę surowcową stanowi słoma głównych roślin zbożowych pszenicy i kukurydzy. W tabeli 4.7 zestawiono skład chemiczny słomy i kukurydzy w zakresie głównych biopolimerów celulozy, hemiceluloz i ligniny – składników budulcowych ścian komórkowych roślin. Zmienność zawartości celulozy w słomie pszenicy może wahać się w zakresie od 30% do 44%, hemiceluloz 21–50% oraz ligniny 7,7–17%. W słomie kukurydzy zawartość trzech wymienionych polimerów zawiera się w granicach 37-41,7%, 19,1-22,7% i 15,1-18,6%. Należy zwrócić uwage, że słoma pszeniczna ma szeroki stosunek wegla do azotu 100:1 (pszenica ozima) lub 87:1 (pszenica jara). Oznacza to relatywnie mały udział związków azotowych, a w efekcie brak założeń technologicznych w procesie dotyczących specyficznego traktowania tych związków. Kluczowa różnica między słomą pszeniczną a kukurydzianą, istotną z punktu widzenia przetwórstwa do etanolu 2G, jest wilgotność. O ile w przypadku słomy pszenicznej można przyjąć możliwość uzyskania względnie jednorodnej zawartości wody z przedziału 10–15%, o tyle słomę kukurydzianą trudniej jest dosuszyć (późniejszy zbiór plonów). Wysoka wilgotność słomy może skutkować uruchomieniem procesów mikrobiologicznych, obniżeniem wartości technologicznej surowca oraz obniżeniem efektywności procesu.

Surowiec	Celuloza	Hemiceluloza	Lignina	Pozostałe	Autor
Słoma pszenicy	36,6	24,8	14,5	24,1	Lee (1997)
	44,0	29,6	10,4	16,0	Dijkerman i in. (1997)
	30,0	50,0	15,0	5,0	Howard i in. (2003)
	30,2	21,0	17,0	31,8	Ballesteros i in. (2006)
	33,0	23,0	17,0	27,0	Merino and Cherry (2007)
	41,3	30,8	7,7	20,2	Bridgeman i in. (2008)
Średnia	35,9	29,9	13,6	20,7	-
Słoma kukurydzy	39,0	19,1	15,1	26,8	Lee (1997)
	37,0	22,7	18,6	21,7	Ballesteros i in. (2006)
	41,7	20,5	18,0	19,8	Merino and Cherry (2007)
Średnia	39,2	20,8	17,2	22,8	-

Tabela 4.7. Struktura zawartości biopolimerów w słomie pszenicy i kukurydzy.

Brak jest specyficznych regulacji dotyczących jakości słomy zbożowej wykorzystywanej na cele produkcji biopaliw 2G. Dlatego też, można przyjąć, że jakość słomy podlegającej przetwarzaniu do bioetanolu 2G powinna być zgodna z europejskim standardem biomasy pozyskiwanej na cele energetyczne EN 14961, w szczególności z polskimi normami PN EN 14961 (1–5).

5. BIOPALIWA GAZOWE

Do biopaliw gazowych zaliczamy: biogaz, biowodór oraz gaz syntezowy.

5.1. Biogaz

5.1.1. Rodzaje fermentacji

Zgodnie z przepisami EU składowanie odpadów organicznych może odbywać się jedynie w sposób zabezpieczający przed niekontrolowanymi emisjami metanu. Gaz wysypiskowy musi być spalony w pochodniach lub w instalacjach energetycznych, a odchody zwierzęce fermentowane. Biogaz powstaje w procesie fermentacji beztlenowej odpadów organicznych. W procesie tym bakterie rozkładają substancje organiczne do związków prostych. Podczas fermentacji nawet do 60% biomasy może zostać zamienione w biogaz. Skład biogazu powstającego w wyniku fermentacji beztlenowej to głównie metan (40–70%) oraz CO_2 (30–60%). Pozostałymi gazami resztkowymi w powsta jącej mieszaninie w zależności od surowca są: $\rm H_2S$ (0–3%), $\rm N_2$ (0–0,3%) i H $_2\,(1{-}5\%)$ (str. int. 1). Do produkcji energii cieplnej lub elektrycznej można wykorzystać biogaz już o zawartości ponad 40% metanu. Szybkość rozkładu materii, a tym samym szybkość wydzielania biogazu jest zależna od szeregu czynników, takich jak a) stała wysoka temperatura, b) wysoka wilgotność (>50%), c) korzystne pH (fermentacja metanogenna: 6,8–7,2), d) ograniczony dostęp powietrza.

W zależności od temperatury w jakiej przebiega proces mówimy o fermentacji psychofilnej (temperatura poniżej 25°C i czas trwania minimum 70–80 dni), mezofilnej (temperatura: 32–35°C) lub o fermentacji termofilnej (temperatura: 55–57°C) (str. int. 2). Sam proces fermentacji beztlenowej biomasy jest sekwencją złożonych procesów biochemicznych, w których materia organiczna jest degradowana przez bakterie do związków prostych (Deublein i Steinhauser 2010; Solarte-Toro i in. 2017). W procesie fermentacji anaerobowej biomasy można wyróżnić cztery podstawowe etapy: hydroliza, acidogeneza, produkcja octanu i produkcja metanu. Procesy te są współzależne i każdy z nich może limitować przebieg całego procesu fermentacji beztlenowej (de Lemos Chernicharo 2007). Ponadto, tak zwany surowy biogaz jest nasycony wodą i innymi zanieczyszczeniami jak cząstki stałe i siloksany (Deublein i Steinhauser 2010). W związku z tym konieczne są procesy kondycjonowania w celu uniknięcia jakiegokolwiek ryzyka związanego z jego użyciem w skali przemysłowej (Da Costa Gomez 2013). Fermentację metanową można prowadzić w warunkach odczynu kwaśnego (pH 5,2–6,3) lub bardziej obojętnego (pH 6,8–7,2). Wpływ na zmiany pH ma zbyt duża zawartość lotnych kwasów tłuszczowych. Kolejnym ważnym parametrem jest stosunek węgla do azotu, ze względu na toksyczność zbyt wysokiego stężenia azotu wobec bakterii metanogennych. Odpowiedni stosunek C:N może wynosi 10:1–25:1, a nawet 10:30 (Głaszczka i in. 2010; Czerwińska i Kalinowska 2012).

5.1.2. Metan – wartość energetyczna i jakość

Wartość opałowa (ang. HHV – higher heating value) dla czystego metanu wynosi 37,78 MJ/m³. W biogazie stężenie metanu zależy od ilości tłuszczów, białek i węglowodanów obecnych w fermentowanej biomasie i zawiera się w przedziale 50-70%. Ponadto, w surowym biogazie występuje dodatkowo wysokie stężenie CO₂. Z powyższych powodów realną wartość energetyczną surowego biogazu określa się w przedziale 19–26 MJ/m³ lub 6–6,5 kWh/m³, co energetycznie opowiada około 0,65 dm³ ropy naftowej (Deublein i Steinhauser 2010). Jednakże, podawane w literaturze wartości energii dla surowego gazu różnią się znacznie w zależności od stosowanego materiału lignocelulozowego. Wynika to głównie ze zróżnicowanego stosunku C/H i C/O. Stosunek ten definiuje bowiem czy faworyzowana będzie produkcja CH_4 czy CO_2 (Basu, 2010). Surowy biogaz ma bardzo ograniczony zakres stosowania ze względu na obecność związków śladowych, które mogą negatywnie wpływać na elementy instalacji i przebieg procesu. Z tego względu, w celu uniknięcia problemów z utylizacją biomasy należy unikać H_2S , NH_3 , wysokiego stężenia H_2O czy siloksanów (Beil i Beyrich 2013; Cozma i in. 2015). Skutkami używania nieoczyszczonego gazu może być korozja, spadek jednostkowej wartości opałowej czy tworzenie niepożądanych produktów po procesie spalania.

Siloksany to lotne związki organiczne, mające wbudowany w swoją strukturę atom krzemu. Związki te powstają, gdy jako substrat w fermentacji dodawane są ścieki, pozostałości po żywności lub odpady przemysłowe. Wysokie stężenie siloksanów może generować problemy, takie jak korozja czy tworzenie depozytów na aparaturze, gdy spalany jest surowy, nieoczyszczony biogaz. Dlatego też najwyższe zalecane stężenie siloksanów w biogazie wynosi 0,2 mg/m³ (Petersson 2013).

5.1.3. Produkcja biogazu z biomasy lignocelulozowej

Biomasa lignocelulozowa jest obfitym zasobem odnawialnym, który może być wykorzystany do produkcji biogazu. Zasoby lignocelulozy dostępne są zarówno w krajach rozwiniętych, jak i rozwijających się (Surendra i in. 2014). Biomasa lignocelulozowa jest postrzegana jako potencjalne źródło fermentowalnych cukrów, takich jak glukoza, ksyloza, mannoza i arabinoza oraz innych związków organicznych jak białka i lipidy, które mogą zostać zdegradowane beztlenowo. Gaz pochodzący z beztlenowej fermentacji materiałów lignocelulozowych jest bogaty w metan, a jego wartość opałowa wynosi ponad 22,6 MJ/m³ (Deublein i Steinhauser 2010). Niemniej jednak wykorzystanie surowców lignocelulozowych niesie ze sobą utrudnienia w postaci np. wydłużonego czasu procesu, wynikającego z konieczności rozłożenia dobrze usieciowanych związków chemicelulozowych (Haghighi i in. 2013; Zheng i in. 2014). W dotychczas opisywanych pracach badano różne surowce lignocelulozowe i testowano je w celu poznania technicznej i ekonomicznej wykonalności procesu w skali przemysłowej. Jednak podawane wydajności dla tego samego surowca różnią się znacznie, co wynika ze zróżnicowanych warunków wegetatywnych czy metod składowania. Duże rozbieżności w otrzymywanych wynikach dla tych samych surowców znacznie utrudniają analizę czynników i ich wpływ na efektywność procesu AD (anaerobic digestion) (Al Seadi i in. 2013). W tabeli 5.1 zebrano wybrane surowce lignocelulozowe do produkcji biogazu. W przypadku tych surowców, czas trwania procesu fermentacji beztlenowej jest różny i mieści się w zakresie od 28 do 45 dni. Najkrótszy czas (28 dni) obserwuje się dla słomy kukurydzianej, natomiast najdłuższy (45 dni) dla gałęzi owocowych, a dla pozostałych surowców wynosi średnio 35–40 dni.

Surowiec		Frakcja stała [%]	Lotna frakcja stała [%]	Stosunek C:N	Uzysk metanu (mL/g frakcji lotnej stałej]	Wartość opałowa [MJ/kg]
Gałęzie owocowe		6,7	5,7	17	202	18,0
Łuska 1	ryżowa	89,2	77,8	99	44	15,7
	kukurydziana	84,9	76,9	54	215	17,8
Słoma	pszenna	92,2	84,8	92	226	17,5
	ryżowa	87,8	79,6	43	436	15,1
Trzcina (wytłok	i)	55,4	53,2	116	281	17,7

Tabela 5.1. Wybrane i przebadane surowce stosowane do produkcji biogazu

Źródło: Nhuchhen i in. 2012; Contreras i in. 2012; O-thong i in. 2012; Li i in. 2013; Ferreira i in. 2013; Nyakuma i in. 2014; Janke i in. 2015
Długie czasy fermentacji w przypadku biomasy lignocelulozowej mogą mieć wpływ na przygotowanie wsadu procesu, a tym samym przesądzić o ekonomicznej opłacalności przedsiewziecia. Z tego też wzgledu "preprocessing", czyli obróbka wstępna biomasy lignocelulozowej uznana została za podstawowy krok w kierunku skrócenia czasu przebywania substratu wewnątrz bioreaktora i zwiększenia wydajności procesu (CH_4) (Teghammar i in. 2014; Cotana i in. 2015). Istnieje wiele analiz wpływu obróbki wstępnej biomasy na wytwarzanie biogazu (Ayu Purwandari i in. 2012; Dehghani i in. 2015). Niestety nie ma jednej uniwersalnej metody wstępnego przetwarzania dla różnych surowców lignocelulozowych, która dałaby takie same rezultaty. Wynika to chociażby z różnorodności struktury wewnetrznej biomasy, usieciowania czy jej pochodzenia. Podejmowane sa próby parametryzowania bazy surowców pod katem dostępnej powierzchni rozwinietej, stopnia dekrystalizacji celulozy, ilości lignin czy rozpuszczalności hemicelulozy w celu oszacowania czasu potrzebnego do rozerwania matrycy lignocelulozowej i wytworzenia związków o małej masie cząsteczkowej (jak monocukry czy lipidy o krótkich łańcuchach) (Zheng i in. 2014). W większości przypadków, wstępna obróbka surowca przed procesem fermentacji beztlenowej polega na hydrolizie kwasami, alkaliami, rozdrobnieniu mechanicznym czy działaniu gorącą wodą (LHW). Wymienione metody dominują w opracowaniach z uwagi na wysoki potencjał rozwojowy i możliwość łatwej realizacji w skali przemysłowej. Projektowanie i wdrażanie przemysłowych metod otrzymywania biogazu z biomasy lignocelulozowej wymaga zatem dokładnego zrozumienia zachodzących procesów w celu unikniecia problemów ekonomicznych, technicznych i środowiskowych.

Równie ważnym wyzwaniem dla badaczy i projektantów instalacji jest etap kondycjonowania surowego biogazu i zatężanie metanu. Dotychczas metodami mającymi największy potencjał aplikacyjny były: oczyszczanie surowego gazu w skruberach wodnych oraz adsorpcja i procesy membranowego separowania składników powstającej mieszaniny. Stosowane są również techniki kriogeniczne do oczyszczania biogazu. Jednak faktem jest, że optymalizacja etapu oczyszczania jest niezbędna. Proces oczyszczania oparty na wodzie wymaga poszukiwania nowych wydajniejszych aparatów, minimalizujących koszty operacyjne i zużycie wody, intensyfikujących procesy przenoszenia masy czy minimalizujące spadki ciśnienia (Sahota i in. 2018). Procesy kondycjonowania oparte o adsorpcję także wymagają doskonalenia i dostosowania do nowych warunków i surowców. Adsorpcja jako zjawisko powierzchniowe polega na selektywnej adhezji substancji adsorbowanej na powierzchni mikroporowatego ciała stałego. W zależności od zaangażowanej siły, proces może odbywać się klasycznie jako chemisorpcja lub fizysorpcja. Fizysorpcja jest oparta o działania sił Van der Waalsa. Zwiększając ciśnienie, może dojść do nakładania się na adsorbent kilku warstw substancji adsorbowanej. Dzięki regulacji ciśnienia proces ten łatwo można odwrócić. Inaczej jest w przypadku chemisorpcji, gdzie silne wiązania chemiczne (adsorpcja Langmuira) tworzą trwałe połączenia, a sam proces nie daje się odwrócić tak łatwo, jak w przypadku fizysorpcji. W przypadku chemisorpcji mamy do czynienia z tworzeniem się pojedynczej warstwy adsorbatu na powierzchni adsorbenta. Sam adsorbent powinien charakteryzować się jak największą powierzchnią na jednostkę objętości. Należy się jednak liczyć z problemami ruchowymi, jakie powoduje gaz przepływający przez złoże ciała stałego. Dlatego tak istotne jest poszukiwanie nowych materiałów o jak najbardziej rozwiniętej powierzchni i stosunkowo niewielkich oporach przepływu przez złoże (Singh i in. 2016). Dotychczas najczęściej stosowanymi rodzajami adsorbentów były zeolity czy węgiel aktywny, jednak w przypadku węgla aktywnego zachodzi możliwość i ryzyko adsorbowania się na jego powierzchni także związków siarki czy azotu.

Technologia produkcji biogazu z biomasy lignocelulozowej sprowadza się do dwóch lub trzech zasadniczych etapów w zależności od przyjętego rozwiązania technicznego: a) wstępne przygotowanie biomasy, b) wytwarzanie surowego biogazu, c) kondycjonowanie surowego biogazu do gazu wartościowego. Poniżej zestawiono w celach porównawczych główną charakterystykę technologii I (NaWaRo) i III generacji (Dynamics Biogas) wytwarzania biogazu (Michalak, 2016):

I generacja:

- zmiany składu substratów w trakcie procesów są stopniowe i długotrwałe;
- stopień odfermentowania: 60-75%;
- zużycie energii elektrycznej na potrzeby własne 12-15%;
- średnia zawartość metanu: 52-55%;
- unifikacja projektu: każda biogazownia jest indywidualnym projektem. III generacja:
- zmiany składu substratów w trakcie procesów są dowolne i w każdym momencie procesu;
- stopień odfermentowania: (99%);
- zużycie energii elektrycznej na potrzeby własne: do 7%;
- średnia zawartość metanu: pow. 65%;
- unifikacja projektu: całkowita unifikacja.

W tabeli 5.2 pokazano potencjał energetyczny wybranych źródeł biomasy, m.in. lignocelulozowej.

Lp.	Surowiec	Możliwa ilość m ³ biogazu z tony surowca
1	kiszonka z kukurydzy lub ziaren zbóż	700
2	kiszonka z rzepaku lub słonecznika	600
3	kiszonka trawy, koniczyny lub lucerny	500
4	obornik bydlęcy	400
5	obornik trzody chlewnej	350

Tabela 5.2. Potencjał energetyczny wybranych źródeł biomasy

Źródło: na podstawie str. int.

5.1.4. Biogazownie w Polsce i na świecie

W Europie zdecydowanym liderem w kwestii ilości biogazowni są Niemcy. Do dziś powstało ponad 9,5 tysiąca biogazowni rolniczych. Na ten cel Niemcy co roku przeznaczają blisko 10% areału uprawowego (1,7 mln ha), używając do produkcji biogazu rolniczego 60 mln ton kiszonki kukurydzianej, która stanowi główny substrat w procesach. Obok Niemców w europejskiej czołówce znajdują się Brytyjczycy i Włosi, te trzy kraje odpowiadają za 77% produkcji całego biogazu w Europie (dane na 2014). Jednak największa ilość scentralizowanych biogazowni znajduje się w Danii. Ich rozwój jest ściśle związany z intensywną hodowlą trzody chlewnej metodą bezściółkową, w wyniku czego pojawiają się duże ilości gnojowicy, a co za tym idzie problemy z jej zagospodarowaniem. Dodatkowo materiał wsadowy jest uzupełniany o odpady komunalne, odpady z przetwórstwa rolno-spożywczego, czy o osady ściekowe.

W ujęciu globalnym absolutnym liderem w ilości istniejących biogazowni są Chiny – jest ich tam blisko 40 mln (str. int. 4). Jednak w zdecydowanej większości są to instalacje małe i przydomowe. Chiny zmagają się z gigantycznym problemem zagospodarowania odchodów zwierzęcych. Produkcja zwierzęca w Chinach zlokalizowana jest na terenach gęsto zaludnionych. Zagospodarowanie ponad miliarda ton obornika, gnojowicy i pomiotu stanowi ogromne wyzwanie. Dlatego też wytwarzanie biogazu wydaje się lekarstwem na problem zagospodarowania odpadów jak również zapotrzebowania na energię. Chiny wykazują ogromne zainteresowanie nowymi technologiami biogazowymi oraz rozwiązaniami w zakresie przetwarzania (szczególnie kwestie usuwania azotu) i stosowania pofermentu. Kolejnym krajem równie zanieczyszczonym co Chiny są Indie. Liczba mieszkańców Indii to około 1,30 mld (Chiny 1,35 mld) – natomiast w odróżnieniu od Chin, w Indiach jest ogromny deficyt energii (masowe wyłączenia prądu zdarzają się niemal codziennie). Kraj ten jednak posiada olbrzymią bazę surowcową. Na przeszkodzie w jej wykorzystaniu stoją jednak braki technologiczne i słaba infrastruktura energetyczna, która uniemożliwia odzyskanie energii ze źródeł odnawialnych takich jak biomasa lignocelulozowa.

Krajem bardzo bogatym w surowce do produkcji biogazu jest Brazylia, jednak wykorzystanie tego potencjału uniemożliwia brak odpowiednio zaawansowanych technologii. Szacuje się, że tamtejszy rynek może wyprodukować do 520 mln ton wytłoków z trzciny cukrowej, co stanowi wartość ponad 19 mld USD rocznie. Wytłoki z trzciny cukrowej słabo fermentują w typowych technologiach NaWaRo, ale są doskonałymi substratami dla polskich technologii III generacji.

W Polsce w 2012 r. gaz wysypiskowy uzyskiwano z około 50 instalacji na łączną liczbę składowisk odpadów komunalnych, liczącą 800 sztuk. Biogazownie wyposażone w agregaty prądotwórcze znajdowały się w Bydgoszczy, Gdańsku, Gdyni, Poznaniu, Grudziądzu, Koszalinie, a także Sosnowcu, Olsztynie, Katowicach, Łubnej i Krakowie ("Barycz"). Instalacja w Krakowie umożliwiała zasilenie trzech bloków energetycznych. Natomiast w Lublinie, Łodzi i Nowym Sączu gaz wysypiskowy spalany jest w pochodniach. Dla porównania z rokiem 2012, ilość biogazowni na rok 2015 wynosiła już 267 (według Urzędu Regulacji Energetyki), a w roku 2016 były to 303 instalacje. Program "Innowacyjna energetyka – rolnictwo energetyczne" zakłada, że do 2020 r. w każdej polskiej gminie powstanie przynajmniej jeden zakład produkujący energię z roślinnych kiszonek i wszelkich odpadów. Aktualny rejestr wytwórców biogazu rolniczego w Polsce znajduje się na stronach Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa (KOWR) (str. int. 5).

5.1.5. Technologie otrzymywania biogazu

W tym podrozdziale zebrano i opisano najbardziej rozpowszechnione technologie, według których prowadzi się proces pozyskiwania biogazu i utylizacji biomasy, także lignocelulozowej.

BTA (Niemcy) – technologia, według której odpadki organiczne zawarte w nieposortowanych odpadach komunalnych poddaje się ługowaniu w podwyższonej temperaturze. Następnie uzyskany roztwór po fermentacji jest ponownie kierowany do ługowania. Cykle te powtarza się wielokrotnie (Lewandowski 2001–2007).

Rottwail (Niemcy) – biogaz produkowany jest z dokładnie wyselekcjonowanych śmieci z gospodarstw domowych, odpadów gastronomicznych, kuchennych i ogrodniczych. Przetworzony na drodze fermentacji materiał staje się bardzo bogatym nawozem wolnym od metali ciężkich (Lewandowski 2001–2007).

Dranco (Belgia) – rodzaj fermentacji suchej w reaktorach w temperaturze 55°C, gdzie jako materiał wsadowy stosuje się odpady stałe lub pozostałości z fermentacji, które najpierw poddaje się ekstrakcji a następnie odsącza na prasach (Lewandowski 2001–2007).

SWECO (Szwecja) – w tej technologii gaz wysypiskowy uzyskuje się dzięki fermentacji beztlenowej na pryzmach ze szczelnym dnem i ścianami bocznymi. W warstwie torfu umieszcza się rozdrobnione odpady, a nad nimi rozciąga się system rurociągów ssących, po czym wszystko przykrywa się gliną (Lewandowski 2001–2007).

WABIO (Finlandia) – według tej technologii śmieci poddaje się skrupulatnej selekcji a biomasę kwalifikującą się do przerobu mieli się i miesza z gorącą wodą. Następnie w wyniku sedymentacji rozdziela się nieaktywny osad biologiczny, a otrzymaną zawiesinę związków organicznych miesza z odpadami z oczyszczalni ścieków (z osadem aktywnym biologicznie). Proces fermentacji przebiega w bioreaktorze przez około 23 dni, po czym osad poddaje się higienizacji (30 dni, 70°C), filtracji i stabilizacji biologicznej w celu otrzymania wartościowego nawozu organicznego (Lewandowski 2001–2007).

W przypadku innych znanych technologii, takich jak Schmidta-Eggerglussa, Ducelliera-Ismana czy Reinholda-Darmstadta substratami są odpady płynne, obornik, gnojowica i odpady z hodowli trzody chlewnej.

5.2. Biowodór

5.2.1. Wstęp

Wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych jest przyczyną ciągłego poszukiwania nowych, alternatywnych źródeł energii. Jedną z takich alternatyw, do tego o możliwościach bardzo wszechstronnego zastosowania jest wodór. Na całym świecie trwają bardzo intensywne prace nad opracowaniem taniej metody pozyskiwania wodoru. Zaletą wodoru jako paliwa jest jego wysoka wartość kaloryczna z porównaniu z innymi paliwami (Graboski i McCormick 1998). Jeden kilogram wodoru jest energetycznie równoważny 2,75 kg benzyny lub 6 kg metanolu, uwzględniając kaloryczność netto. W tabeli 5.3 porównano wodór z innymi paliwami pod kątem podstawowych właściwości energetycznych (Zajic i in. 1978). Spalanie wodoru nie zakłóca bilansu dwutlenku węgla w naturze. Wodór o wysokiej czystości może być też używany do ogniw paliwowych. Problemy z szerokim wykorzystaniem wodoru w porównaniu do paliw kopalnych polegają głównie na trudnościach z jego magazynowaniem, chociaż jest to ciągle proces łatwiejszy niż magazynowanie energii pochodzącej ze słońca (Grimes i in. 2008).

(F					
Paliwo	Ilość paliwa potrzebna jako ekwiwalent energetyczny do zastąpienia 1 kg wodoru	Gęstość wodoru w paliwie [g/dm ³]	Wartość kaloryczna netto [kJ/g]	Magazynowanie	
Benzyna	2,7	112,1	46,8	łatwe	
Etanol	4,4	104,1	26,8	łatwe	
Metan	2,4	104,1	50,0	trudne	
Metanol	6,0	113,7	20,1	łatwe	
Wodór	1	70,5	120,0	bardzo trudne	

Tabela 5.3. Porównanie podstawowych właściwości wodoru i wybranych paliw konwencjonalnych (na podstawie Zajic i in. 1978).

Poniżej wymieniono najpopularniejsze metody otrzymywania wodoru z paliw konwencjonalnych:

- reforming parowy gazu ziemnego
- przerób ropy naftowej
- gazyfikacja węgla i koksu
- zgazowanie w środowisku wody nadkrytycznej.

Wśród powyższych metod należałoby wymienić także elektrolizę, do celu której trzeba używać energii elektrycznej pochodzącej ze spalania węgla czy gazu pochodzących ze źródeł konwencjonalnych. Prowadzone są badania nad wykorzystaniem do elektrolizy energii wiatrowej i solarnej jednak nie mają one nadal znaczenia makroekonomicznego.

Nowatorskie metody wytwarzania wodoru to: fotokatalityczny, plazmochemiczny, magnetolityczny czy radiolityczny rozkład wody oraz wysokotemperaturowa gazyfikacja plazmowa węglowodorów (Givotov i in. 1981; Ghoroghchian i Bockris 1985; Kato i Kudo 2003; Crumière i in. 2013). Hydroliza wody z wydzieleniem wodoru i tlenu jest także realizowana na drodze rozdziału mechaniczno-katalitycznego (Ohta 2001).

5.2.2. Metody termochemiczne wytwarzania biowodoru

Wytwarzanie biowodoru z odnawialnych źródeł energii zawierających biomase jest alternatywa dla tradycyjnych metod otrzymywania wodoru. Odpady z przemysłu rolno-spożywczego, odpady z przemysłu papierniczego, drzewnego czy odpady z produkcji biopaliw, ścieki i odpady socjalne, szczególnie te bogate w celuloze świetnie nadają się na surowce do produkcji wodoru w procesach realizowanych przez mikroorganizmy na drodze przemian metabolicznych. Dwutlenek wegla powstający przy okazji tych procesów może być w naturalny sposób konsumowany przez rośliny w procesie fotosyntezy. Obserwuje się wzrastające zainteresowanie metodami termochemicznymi wytwarzania wodoru, a gazyfikacja biomasy jest jedna z głównych metod. Proces ten jest realizowany w temperaturze 600–1000°C (Baruah D i Baruah D.C. 2014; Tian i in. 2018) z ograniczonym dostępem tlenu, powietrza lub pary wodnej w celu unikniecia całkowitego utlenienia półproduktów tworzących się w wyniku procesów rozkładu termicznego. Proces zgazowania biomasy przebiega analogicznie do procesu zgazowania węgla. W jego rezultacie otrzymujemy podobne produkty, głównie wodór, tlenek węgla, metan i inne węglowodory (acetylen, etylen), jak również gazy niepalne (dwutlenek wegla, para wodna) (Tijmensen i in. 2002; Garcia i in. 2015; Hosseini i Wahid 2016). Niewątpliwą zaletą tej metody jest całkowita niezależność realizacji procesu od jakości surowca, jednak skład biomasy ma wpływ na skład otrzymywanej mieszaniny produktów. Proces gazyfikacji wymaga znacznej ilości energii, a jego główna wada jest konieczność usuwania wegla z mieszaniny poprocesowej. Innym procesem termochemicznym jest piroliza. Proces ten jest realizowany w podwyższonej temperaturze (200–600°C) (Kan i in. 2016; Dhyani i Bhaskar 2018) w warunkach całkowicie beztlenowych. Piroliza może być prowadzona w obecności katalizatora, co może mieć istotny wpływ na ilości otrzymywanego wodoru (Waheed i in. 2016; Yang i in. 2017, Moud i in. 2018). Produkty pirolizy zawierają węgiel drzewny, gaz drzewny (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆) i bioolej. Wydajność wytwarzania wodoru w tym procesie zależy wprost od temperatury, szybkości ogrzewania biomasy, czasu procesu i zastosowanego katalizatora. Najwyższe wydajności wodoru uzyskuje się, stosując wysokie temperatury i krótkie czasy przebywania. Przy długich czasach procesu głównym produktem jest węgiel drzewny. Bioolej powstaje natomiast z rozkładu lignin, celulozy i hemicelulozy. Zawiera głównie pochodne fenolu, kwasy karboksylowe, jak również alkohole, hydroksykwasy, aldehydy, ketony i estry. Najważniejsza zaleta pirolizy jest możliwość stosowania jej do różnych surowców (elastyczność surowcowa), a największa wadą wysokie wymagania energetyczne. Do realizacji procesu stosuje się aparaty o różnych rozwiązaniach technicznych, jednak najbardziej popularne i efektywne są reaktory ze złożem fluidalnym. Wynika to z faktu, iż umożliwiają one najszybsze ogrzanie surowca, co – jak wspomniano – ma istotny wpływ na skuteczność procesu. Dodatkowo większość związków chemicznych składających się na bioolej może być następnie dalej konwertowana do wodoru na drodze procesów katalitycznych (Ma i in. 2014; Yao i in. 2016; Chen i in. 2017).

Ostatnią z wymienionych technologii otrzymywania biowodoru jest zgazowanie biomasy w środowisku wody nadkrytycznej (SCWG). Środowisko wody nadkrytycznej jest na tyle agresywne, że pozwala termohydrolizować niemal każdy rodzaj materii organicznej z wytworzeniem cennych półproduktów. Proces zgazowania w środowisku wody nadkrytycznej przebiega analogicznie do procesu suchego zgazowania lub reformingu parowego, jednak jego zaleta jest możliwość znaczącego obniżenia temperatury z 800–1200°C nawet do około 600°C poprzez zwiększenie ciśnienia (Rodriguez Correa i Kruse 2018). W wyniku procesu otrzymujemy mieszaninę, składająca się głównie z CO₂ i H₂. Brak nadmiarowego tlenu i kontrola stechiometrii pozwala regulować selektywność zachodzących procesów. Technologia ta poza swoją niezależnością od surowca (Antal i in. 2000, Norouzi i in. 2017) wymaga do realizacji tylko wody jako reagenta, często zawartej już w surowcu. Poza zaletami takimi jak brak konieczności suszenia surowca, proces ma też wady polegające na agresywności środowiska reakcyjnego, a co za tym idzie wyższymi wymogami aparaturowymi do jego realizacji.

5.2.3. Metody biochemiczne wytwarzania biowodoru

Alternatywną metodą wytwarzania wodoru jest proces biochemiczny przy użyciu mikroorganizmów, w którym wodór jest jednym z produktów ich metabolizmu. Wśród metod biotechnologicznych rozróżnia się te zachodzące przy udziale światła jak biofotoliza bezpośrednia i pośrednia czy fotofermentacja. Drugą grupą procesów są te zachodzące bez dostępu światła jak ciemna fermentacja, bioelektroliza lub biokonwersja tlenku węgla. Istotną przewagą procesów biochemicznych wytwarzania wodoru jest możliwość ich realizacji bez konieczności stosowania podwyższonego ciśnienia i temperatury – mogą one zachodzić w warunkach otoczenia, co ma duże znaczenie ekonomiczne.

Biomasa lignocelulozowa składa się z polimerów węglowodanowych i lignin. Odpady rolne i wszelkie pozostałości po przetwórstwie zawierają około 32–47% celulozy, 19–27% hemicelulozy i od 5 do 24% lignin, a proporcje te zależą od pochodzenia biomasy (Wyman 1994). Zarówno hemiceluloza, jak i ligniny w celu ich efektywnego wykorzystania przez mikroorganizmy muszą zostać wcześniej poddane hydrolizie (Laser i in. 2002; Sun i Cheng 2002; Mosier i in. 2005). Ogólny schemat koniecznych przemian i ich kolejności w procesie został pokazany na rysunku 5.1.

Biofotoliza. Biofotoliza jest procesem wykorzystującym jako substrat wodę, która jest rozkładana na wodór i tlen w warunkach beztlenowych przez mikroalgi czy cyjanobakterie. Proces zachodzi w warunkach beztlenowych, ponieważ aktywność hydrogenazy jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości tlenu w środowisku reakcyjnym. Wynika to z faktu, że w warunkach tlenowych elektrony powstające w wyniku rozpadu wody nie biorą udziału w produkcji wodoru, a są zużywane do redukcji tlenku węgla. Biofotoliza jest procesem dwuetapowym, w pierwszym etapie wydzielany jest tlen, a w drugim wodór. Taki sposób prowadzenia procesu ułatwia utrzymanie warunków beztlenowych. Wadami tego procesu jest jego niska wydajność i stosunkowo wysoki koszt bioreaktorów.



Rys. 5.1. Ogólny schemat przedstawiający ścieżki konwersji biomasy lignocelulozowej do biowodoru Źródło:na podstawie Ren i in. 2009.

Fotofermentacja. Fotofermentacja jest procesem, podczas którego kwasy organiczne są konwertowane do wodoru i dwutlenku węgla na drodze procesu fotosyntezy pod wpływem obecności określonych szczepów bakterii beztlenowych. Wodór powstaje dzięki enzymowi nitrogenazie. Tlen, jako inhibitor nitrogenazy nie powstaje w wyniku takiej przemiany. Uzyski wodoru są podobne do tych z biofotolizy. Dodatkowo proces taki wymaga wyspecjalizowanych typów mikroorganizmów, odpowiedniego rodzaju medium zaprojektowanego do odpowiedniego typu fotofermentacji, jak również odpowiedniego natężenia światła. Proces fotofermentacji często próbuje się łączyć z procesem ciemnej fermentacji. Powstające podczas ciemnej fermentacji lotne kwasy tłuszczowe, obok wodoru i metanu – stanowią świetne źródło elektronów i wodoru do redukcji dwutlenku węgla oraz źródło bezsiarkowego węgla dla bakterii odpowiedzialnych za fotosyntezę.

Ciemna fermentacja. Proces ciemnej fermentacji jest jednym z najbardziej obiecujących procesów wytwarzania wodoru (Łukajtis i in. 2018). Ekwiwalent energetyczny netto, czyli ilość paliwa potrzebna jako ekwiwalent energetyczny do zastąpienia 1 kg wodoru, wytworzonego w ten sposób wodoru wynosi 1.9. Dla porównania proces produkcji wodoru w oparciu o reforming parowy metanu ma ekwiwalent energetyczny wynoszący 0.64 (Manish i Banerjee 2008). Proces ciemnej fermentacji jest także jednym z najlepiej poznanych procesów spośród biotechnologicznych metod pozyskiwania wodoru. Ciemna fermentacja polega na konwersji substratów przez mikroorganizmy beztlenowe namnażające sie w ciemności. Wodór jest kluczowym substratem metabolizmu wielu bakterii beztlenowych. Mikroorganizmy te posiadają zdolność konsumowania cząstek bogatych w wodór, o ile są one dostępne, i wykorzystywania elektronów z utleniania wodoru do produkcji energii. W przypadku braku zewnętrznych akceptorów elektronów, mikroorganizmy mają nadmiar elektronów generowanych w procesach metabolicznych, a w rezultacie redukują protony, co prowadzi do powstania czasteczkowego wodoru. Mechanizm ciemnej fermentacji, zachodzącej przy udziale hydrogenazy został już dobrze opisany w literaturze (Adams i Stiefel 1998; Kozłowski i in. 2016). Diagram przedstawiający schematycznie metabolizm wodorowy oraz przemiany zachodzące na aktywnych centrach hydrogenazy został przedstawiony na rysunku 5.2.

Potencjalne surowce wymienione w dalszej części tekstu, zostały już wcześniej przytaczane jako surowce do innych procesów biochemicznych. W przypadku procesu ciemnej fermentacji korzystna jest jak największa zawartość celulozy. Poniżej wymieniono substraty, które z powodzeniem można wykorzystać w omawianym procesie. Są one tylko nieznacznie bardziej wyselekcjonowane niż te wykorzystywane do produkcji biowodoru metodami termicznymi. Należą do nich:

- odpady z przemysłu rolno-spożywczego
- odpady z przemysłu mleczarskiego
- odpady z przemysłu tłuszczowego
- odpady z rolnictwa
- odpady z produkcji biopaliw

- odpady z sektora komunalnego.



Rys. 5.2. Metabolizm wodorowy zachodzący w komórkach C. pasteurianum Źródło: na podstawie Adams i Stiefel 1998

Na przebieg procesu ciemnej fermentacji wpływa szereg parametrów takich jak: steżenie substratu (Liu i Shen 2004; Zhang i in. 2007; Akutsu i in. 2009; Mohammadi i in. 2011; Chang i in. 2011), odczyn środowiska reakcyjnego (Jiunn-Jyi i in. 1997; Fang i Liu, 2002; Jung i in. 2011; Chu i in. 2013), temperatura (Levin i in. 2004; Lee i in. 2006; Pakarinen i in. 2008; Lu i in. 2011), czas przebywania w reaktorze (Ghimire i in. 2015), rodzaj użytych mikroorganizmów (Nandi i Sengupta, 1998; Hawkes i in. 2002; Yu i in. 2002; Valdez-Vazquez i in. 2005; Li i Fang 2007; Brosseau i Zajic 2007) czy ciśnienie parcjalne wodoru (Mizuno i in. 2000; Nielsen i in. 2001; Teplyakov i in. 2002). Niskie ciśnienie parcjalne wodoru w reaktorach fermentacyjnych sprzyja jego powstawaniu, dlatego ważne jest utrzymywanie ciśnienia na odpowiednio niskim poziomie oraz prowadzenie procesu w odpowiedniej temperaturze. W tabeli 5.4 przedstawiono optymalne ciśnienie dla procesu ciemnej fermentacji i odpowiadającą mu temperaturę (Levin i in. 2004). W tabeli 5.5 przedstawiono natomiast wydajność produkcji wodoru z surowca glukozowego w zależności od pH środowiska reakcyjnego (Fang i in. 2002). Przedstawione parametry można również odnieść do wiekszości procesów biochemicznych, w których z biomasy lignocelulozowej powstaje wodór.

Lp	Ciśnienie parcjalne wodoru w reaktorze [kPa]	Temperatura [°C]
1	<50	60
2	<20	70
3	<2	98

Tabela 5.4. Optymalne ciśnienie dla procesu ciemnej fermentacji i odpowiadająca mu temperatura

Źródło: na podstawie Levin i in. 2004

Tabela 5.5. Wydajność produkcji wodoru z surowca glukozowego w zależności od pH środowiska reakcyjnego

Lp	Rodzaj mikroorganizmów	рН	Wydajność wodoru [mol H ₂ / mol glukozy]
1	Clostridium butyricum	6,7	1,4-2,3
2	Enterobacter aerogenes	5,5-6,0	1
3	Enterobacter cloacae	5,0-6,0	2,2
4	Kultura mieszana	5,5-5,7	0,7-2,1

Źródło: Roychowdhury i in. 1988; Tanisho i in. 1988; Kataoka i in. 1997; Lin i Chang 1999; Kumar i Das 2000; Fang i Liu 2002

Bioelektroliza. Bioelektroliza jest metoda przemiany materiałów biodegradowalnych w wodór przy użyciu modyfikowanych mikrobiologicznych ogniw paliwowych (MFCs – microbial fuel cells), nazywanych także MEC (microbial electrolysis cells). Reaktory MEC składaja się z dwóch komór (anodowej i katodowej), które mogą być rozdzielone diafragmą. Proces zachodzi pod wpływem przyłożenia zewnętrznego źródła energii elektrycznej (Parkhey i Gupta 2017). W komorze anodowej zachodzi utlenienie pożywki organicznej w skutek metabolizmu bakterii, w wyniku czego na anodzie powstają protony i elektrony. Komora anodowa jest zaszczepiona egzoelektrogennymi bakteriami beztlenowymi, które są w stanie przenosić elektrony poza komórkę (Logan 2007). Wychwytuja one elektrony zanim dostana się one na katode. Powstające protony migrują zaś przez rozdzielającą komory diafragmę do katody, na której redukuja się i wydzielany jest czasteczkowy wodór. Teoretycznie do realizacji procesu wystarczy napięcie rzędu 0,2V. W rzeczywistości zakres ten jest jednak wyższy i wynosi 0,6–0,8V. Wartość ta jest uzależniona od rodzaju utlenianego substratu organicznego, a w efekcie silnie determinuje ilość uzyskiwanego wodoru. Szczegóły termodynamiki powstawania wodoru w reaktorach MEC były już badane przez Kadier i współpracowników (2016). Zaleta procesu bioelektrolizy jest jego elastyczność pod względem konsumowanego przez bakterie surowca. Zakres stosowanych w procesie mikroorganizmów jest bardzo szeroki. Są to organizmy z rodziny Gammaproteobacteria,

Deltaproteobacteria czy elektrogeniczne bakterie wytwarzające wodór z rodziny Shewanella (Kadier i in. 2016).

W literaturze można spotkać się z różną terminologią lepiej lub gorzej oddającą charakter zachodzących procesów. Reaktory MEC bywają określane także mianem BEC (biocatalysed electrolisys of organic matter) jako proces wykorzystujący biologicznie katalizowaną elektrolizę materii organicznej lub jako BEAMR. Ta nazwa pochodzi od bioelektrochemicznych reaktorów do procesów wspomaganych biologicznie (bioelectrochemically assisted microbial reactor) (Rozendal i in. 2006).

5.2.4. Biokonwersja

Biokonwersja jest próbą zintegrowania trzech zasadniczych etapów wytwarzania biowodoru z biomasy lignocelulozowej – wstępnego przetwarzania, hydrolizy i fermentacji. Pierwszy z etapów ma na celu intensyfikację procesu drugiego, którym jest hydroliza, czyli scukrzanie lignocelulozy. Korzystny jest każdy rodzaj obróbki wstępnej surowca mający na celu rozwinięcie powierzchni wymiany masy. Następnie, podczas drugiego etapu zachodzi hydroliza surowca lignocelulozowego, w efekcie której powstają związki organiczne (cukry) stanowiące już pożywkę akceptowalną przez mikroorganizmy. Na tym etapie fermentacji właściwej zachodzi pośrednia lub bezpośrednia konwersja pożywki do biowodoru. W tabeli 5.6 zestawiono mikroorganizmy, które potrafią metabolizować biomasę lignocelulozową wprost do wodoru.

Najczęstszym konwencjonalnym sposobem prowadzenia biokonwersji jest realizacja hydrolizy i fermentacji w osobnych etapach, po fazie wstępnego przetwarzania biomasy. Proces taki określa się mianem SHF (separate hydrolysis and fermentation). Jeśli hydroliza i fermentacja są realizowane równocześnie w jednym bioreaktorze, proces określa sie jako SSF (ang. simultaneous saccharification and hydrolysis). Najnowszym podejściem do problemu jest bioprzetwarzanie skonsolidowane – CBP (ang. consolidate bioprocessing), które ma na celu wytwarzanie wodoru na drodze połączonej równoczesnej hydrolizy i fermentacji. Dużo uwagi w opisywanych badaniach poświęca się etapowi pierwszemu, czyli wstępnemu przygotowaniu biomasy przed fazą scukrzania lignocelulozy (Chundawat i in. 2010; Ravindran i Jaiswal 2016). Dostępne są opisy badań nad metodami wstępnego przetwarzania fizycznego, takimi jak rozdrabnianie czy rozrywanie gwałtownie odparowującą wodą (Zhao i in. 2006; Ma i in. 2009; Jin i in. 2009). Znaleźć można również dane dotyczące metod chemicznych, polegających na rozpuszczaniu odpowiednio dobranymi chemikaliami (Cao i in. 2009; Ren i in. 2010; Cao i in. 2012; Martin i in. 2015), mieszanych technik fizyko-chemicznych (Kumar i in. 2012; Cao i in. 2013; Li i in. 2014; Jiang i in. 2015; Huang i in. 2015) czy też metod biologicznych (Dias i in. 2010; Zeng i in. 2011; Zhao i in. 2012; Sindhu i in. 2016). Główną wadą procesu SHF, który jest najczęściej stosowany, jest skład powstałego hydrolizatu, na który składają się głównie pentozy i heksozy. Heksoza jest stosunkowo łatwo przyswajalna przez bakterie, natomiast pentoza dużo gorzej, co może limitować szybkość procesu wytwarzania biowodoru. Dlatego też podejmuje się próby realizacji obu finalnych etapów – hydrolizy i fermentacji – równocześnie w jednym aparacie (procesy SSF i CBP). Realizacja procesu w jednym bioreaktorze nakłada dodatkowe ograniczenia na warunki procesu, jednak potencjalne korzyści wynikające ze znacznie niższych nakładów inwestycyjnych są nie do przecenienia.

Surowiec	Mikroorganizm	T [°C]	Wydajność wodoru (${ m H}_2$)
Celuloza	Clostridium theromcellum ATC 27405		0,76 mol H ₂ /mol glukozy
mikrokrystaliczna	Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum M18	60	243,7 ml/g celulozy
Drzewo (włókno delignizowane)	Clostridium theromcellum ATC 27405		1,6 mol H ₂ /mol glukozy
Jęczmień (łupiny)	Clostridium theromcellum ATC 27405		1,24 mol H ₂ /mol glukozy
	Clostridium sartagofarme FZ11	25	87,2 ml/g substratu
Kukurydza (łodyga)	Clostridium spp. FS3	00	92,9 ml/g substratu
	Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum DD32	60	6,38 mmol H_2 /g substratu
Proso rózgowe (traktowane gorącą wodą)	Caldicellulosiruptor saccharoliyticus DSM 9803 (Caldicellulosiruptor bescii)	65 (75)	11,2 mmol H_2 /g substratu (10,3 mmol H_2 /g substratu)
Trawa ryżowa (koreańska)	Thermatoga neapolitana	37	2,7 mmol/g trawy
Trawa (traktowana HCl)	Clostridium pasteurianum	35	72,21 ml H ₂ /g celulozy

Tabela 5.6. Mikroorganizmy potrafiące konwertować biomasę bezpośrednio do wodoru, wraz z parametrami i wydajnością takiego procesu

Źródło: Magnusson i in. 2008; Nguyen i in. 2009; Cui i Shen, 2012; Cha i in. 2013; Talluria i in. 2013; Cao i in. 2014; Song i in. 2014; Sheng i in. 2015; Zhang i in. 2015; Ren i in. 2016

5.3. Gaz syntezowy

5.3.1. Proces termochemicznego przerobu biomasy lignocelulozowej

Produkcja gazu syntezowego należy do najważniejszych procesów technologicznych wielkiej syntezy. Gaz syntezowy znajduje szerokie zastosowanie, takie jak wydajne wytwarzanie ciepła i energii, produkcja wodoru, produkcja syntetycznego gazu naturalnego (SNG), produkcja chemikaliów – metanolu lub eteru dimetylowego (DME) oraz produkcja biopaliwa transportowego (BtL) w wyniku syntezy Fischera-Tropscha (F-T). Po zgromadzeniu i oczyszczeniu gaz syntezowy może być spalany w silniku/turbinie gazowej. Gaz syntezowy jest mieszaniną tlenku węgla i wodoru (CO + $H_2 > 80\%$ obj.) oraz dwutlenku węgla. Skład ilościowy tej mieszaniny gazowej nie jest stały, stosunek głównych składników (H₂, CO) może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie (0,7-6,0), a określa go dobór parametrów procesu i rodzaj surowca (Pańczyk i Borowiecki 2012). Najważniejsze surowce służące do produkcji gazu syntezowego to: węgiel, koks, gaz ziemny, biomasa i odpady. Głównym procesem termochemicznej konwersji materiału węglowego, jakim jest biomasa do gazu syntezowego jest proces jej zgazowania. Rozwój i rosnące zainteresowanie zgazowaniem biomasy i odpadów jest efektem poszukiwania alternatyw mogacych zastąpić węgiel, który pomimo swojej przewagi cenowej jest jednak surowcem nieodnawialnym i którego spalanie powoduje niekorzystne zmiany klimatu. Chociaż technologie zgazowania są badane i wdrażane od kilkunastu lat, to wzrost zainteresowania tymi technologiami obserwowany w ostatnich latach jest głównie spowodowany rozwojem gospodarek cyrkularnych o obiegu zamkniętym, zakładających m.in. przerób odpadów i biomasy celulozowej (głównie odpady drzewne i leśne) na potrzeby sektora energetycznego i chemicznego (Matsakas i in. 2017).

Proces zgazowania polega na termicznej konwersji stałych/ciekłych związków organicznych do związków gazowych i fazy stałej. Proces ten jest przykładem częściowego utlenienia węgla zawartego w surowcu i prowadzony jest zazwyczaj w temperaturze od 800 do 1100°C w obecności kontrolowanej ilości powietrza, tlenu, pary wodnej lub dwutlenku węgla (Molino i in. 2016). Faza gazowa, określana jako gaz syntezowy, ma wysoką wartość opałową i może być wykorzystana w procesach wytwarzania energii lub produkcji biopaliw. Zgazowanie z wykorzystaniem powietrza jako czynnika zgazowującego prowadzi do wytwarzania gazu o stosunkowo niskiej wartości opałowej

(3,5–7 MJ/m³), z uwagi na dużą zawartość balastu w postaci azotu. Jednak z uwagi na niskie nakłady inwestycyjne i niskie koszty eksploatacji, zgazowanie powietrzne jest obecnie najczęściej stosowaną technologią. Otrzymywany gaz syntezowy jest mieszaniną gazów, CO, $\rm H_2,$ CO $_2,$ CH $_4,$ $\rm N_2$ jak również lekkich węglowodorów (etan i propan) oraz cięższych frakcji węglowodorowych takich jak smoły, które kondensują w temperaturze od 250 do 300°C (Bain i Broer 2011; Molino i in. 2016). Zawartość innych niepożądanych gazów, takich jak H₂S czy HCl lub gazów inertnych, takich jak azot zależy głównie o rodzaju biomasy i warunków zgazowania (Molino i in. 2016). Dolna wartość opałowa gazu syntezowego (tzw. LHV – lowest heating value) waha się od 4 do 13 MJ/ Nm3 w zależności od surowca, technologii zgazowania i warunków procesowych (Qian i in. 2013; Liu i Ji 2013; Wu i in. 2014). Powstająca razem z mieszaniną gazów smoła zawiera aromatyczne i poliaromatyczne węglowodory, głównie toluen, naftalen oraz fenol (w temperaturze poniżej 800°C), a zawartość smół zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury procesu zgazowania (Bonder i Mirosz, 2007). Produkcja gazu syntezowego jest możliwa, gdy ilość czynnika utleniającego jest mniejsza od stechiometrycznego zapotrzebowania na tlen, gdyż w przeciwnym razie mamy do czynienia z procesem spalania.

Proces zgazowania składa się z szeregu złożonych reakcji przebiegających w fazie gazowej i stałej. Można w nim wyróżnić 4 podstawowe etapy: suszenie, piroliza, spalanie/utlenianie i redukcja. Reakcje zachodzące w poszczególnych etapach przedstawiono na rysunku 5.3.

Za wyjątkiem procesu utleniania pozostałe 3 są procesami endotermicznymi, do zajścia których potrzebna jest dostarczona energia, pochodząca głównie z egzotermicznego procesu spalania. Za dodatkowy etap może być uznany proces rozkładu substancji smolistych z utworzeniem lekkich węglowodorów. W zależności od sposobu dostarczenia ciepła do zgazowania, proces może zachodzić: a) bezpośrednio (zgazowanie autotermiczne, w którym 20–30% biopaliwa dostarczanego do reaktora ulega spaleniu) lub b) pośrednio (zgazowanie allotermiczne, w którym ciepło do zgazowania pochodzi ze spalania biopaliwa w oddzielnym urządzeniu i dostarczane jest do reaktora za pomocą stałego, ciekłego lub gazowego nośnika (Bonder i Mirosz, 2007; Rauch i in. 2014).

Istnieją także inne procesy termochemiczne, w których powstaje gaz syntezowy, takie jak piroliza czy toryfikacja (prażenie). Główne różnice pomiędzy tymi procesami leżą w warunkach procesowych (ilość czynnika utleniającego) oraz w składzie powstającego produktu (gaz syntezowy, bioolej, węgiel). Największe ilości gazu syntezowego powstają w trakcie gazyfikacji, natomiast małe ilości w procesie toryfikacji, prowadzonym w zakresie temperatur



Rys. 5.3. Główne etapy procesu zgazowania Źródło: na podstawie Molino i in. 2016

od 230 do 300°C wobec braku tlenu, który to proces jest najcześciej stosowany w celu zwiększenia wartości energetycznej biomasy poprzez usunięcie z niej tlenu (Solarte-Toro i in. 2018). Proces pirolizy prowadzi się wobec braku czynnika utleniającego pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze od 250 do 700°C przy bardzo wysokiej szybkości grzania (1000°C/min) (Basu 2010; Bach i Tran 2015; Molino i in. 2016). W procesie pirolizy otrzymuje się frakcję stała, ciekła/skondensowaną i gazową (Li i in. 2004; Lv i in. 2004; Gomez-Barea i in. 2005; Roos 2010). Frakcje stała stanowia popioły oraz wysokoweglowa zawartość określana jako "char". Ilość frakcji stałej zależy od typu reaktora zgazowania, może ona wahać się od 5–10% wag. dla reaktorów ze złożem fluidalnym do 20–25% wag. dla reaktorów zgazowania ze złożem stałym (Li i in. 2004; Lv i in. 2004; Gomez-Barea i in. 2005; Roos 2010). Zawartość frakcji ciekłej, określanej zwyczajowo jako substancje smoliste, o stosunkowo niskiej temperaturze kondensacji również zależy od rodzaju reaktora zgazowania i waha się od poniżej 1% wag. w przypadku reaktorów z pradem zstępującym, dolnocią gowych (tzw. downdraft gasifier), przez 1–5% wag. dla reaktorów z pęcherzykowym złożem fluidalnym (bubbling fluidized bed) do 10–20% wag. dla reaktorów z pradem wstępującym, górnociągowych (tzw. updraft gasifier) (Carpenter i in. 2007; Roos 2010; Schmid i in. 2012). W procesie pirolizy frakcja gazowa (tzw. gaz pirolityczny) stanowi najczęściej od 70 do 90% wag. surowca (Roos 2010; Schmid i in. 2012). Gaz pirolityczny jest mieszaniną gazów, które nie kondensują w warunkach otoczenia, takich jak wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla czy lekkie węglowodory (C_1 - C_3).

Skład końcowy gazu syntezowego zależy w dużym stopniu od ostatniego etapu procesu zgazowania, czyli redukcji wszystkich produktów powstałych na etapie pirolizy i utleniania. Główne reakcje zachodzące w etapie redukcji pomiędzy mieszaniną gazów a wysokowęglową frakcją stałą przedstawiają Równania 1–4. Są to: reakcja Boudouarda (1), reakcja reformingu pozostałości wysokowęglowej, tzw. char (2), konwersja tlenku węgla parą wodną (3) i metanizacja (4) (Molino i in. 2016).

$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	(1)
$C + H_2 O \leftrightarrow CO + H_2$	(2)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(3)

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$$
(3)

Generalnie, wzrost temperatury powoduje przesunięcie równowagi endotermicznych reakcji 1 i 2 w stronę produktów, podczas gdy egzotermicznym reakcjom 3 i 4 sprzyja niższa temperatura procesu. Z tego też względu temperatura, w jakiej prowadzony jest etap redukcji odgrywa kluczową rolę determinującą skład gazu syntezowego i jego charakterystykę (wartość opałową, obecność substancji smolistych). Obecność substancji smolistych w gazie syntezowym powstałym ze zgazowania biomasy jest bardzo niepożądana i wpływa w znacznym stopniu na końcowe przeznaczenie gazu syntezowego do produkcji energii i/lub przerobu na drodze chemicznej. Usunięcie bądź konwersja substancji smolistych stanowi duże wyzwanie techniczne, którego pokonanie pozwoliłoby na szersze zastosowanie gazu pochodzącego ze zgazowania biomasy (Molino i in. 2016).

5.3.2. Rozwiązania technologiczne procesu zgazowania biomasy

Różnice pomiędzy przemysłowymi reaktorami wykorzystywanymi do zgazowania biomasy, również lignocelulozowej, wynikają z a) sposobu kontaktu pomiędzy surowcem i czynnikiem zgazyfikującym; b) formy i szybkości wymiany cieplnej oraz c) czasu przebywania surowca w strefie reakcyjnej (Molino i in. 2016). Główne typy reaktorów używanych w procesie zgazowania biomasy to: a) strumieniowe (ang. entrained flow); b) ze złożem stałym, dolnociągowe (ang. downdraft) lub górnociągowe (ang. updraft); c) ze złożem fluidalnym, pęcherzykowe (ang. bubbling fluidized bed) lub cyrkulacyjne (ang. circulating fluidized bed); d) z piecem obrotowym (ang. rotary kiln) i e) plazmowe. Reaktory zgazowania ze złożem stałym różnią się kierunkiem przepływu gazu przez reaktor (skierowany ku górze, ku dołowi oraz horyzontalny) albo kierunkiem przepływu paliwa i gazu (współprądowy, przeciwprądowy oraz skrzyżowany. Czas przebywania surowca w strefie reakcyjnej może wahać się od minut dla reaktorów zgazowania ze złożem fluidalnym do godzin w przypadku reaktorów statycznych i pieców obrotowych. Zalety i wady wymienionych typów reaktorów zostały zebrane w formie tabelarycznej (tabele 5.7–9) (Molino i in. 2016).

Reaktory strumieniowe. Technologia ta jest najbardziej rozpowszechniona w zgazowaniu węgla, lecz stosunkowo rzadko stosowana do zgazowania biomasy. W reaktorach tego typu cząstki wsadu o odpowiedniej granulacji (0,1–1 mm) są unoszone przez strumień czynnika zgazowującego w kierunku wylotu gazu. Wszystkie reakcje zachodzą w strumieniu unoszonych substancji. Proces prowadzony jest w wysokich temperaturach (1300–1500°C) i przy wysokich ciśnieniach (25–30 bar), co zapewnia dużą czystość gazu, lecz mniejsze wartości opałowe. Z uwagi na wysoką temperaturę pracy reaktora następuje korzystny dla procesu rozkład termiczny substancji smolistych. Wykorzystanie reaktorów strumieniowych pozwala na elastyczność surowcową i na wykorzystanie zarówno zawiesin wodnych jak i suchego surowca. Możemy wyróżnić dwa podtypy reaktorów strumieniowych: żużlujące i nieżużlujace. W reaktorach żużlujących popioły opuszczają reaktor jako płynny żużel w odróżnieniu od drugiego typu, gdzie żużel nie tworzy się, a maksymalna zawartość popiołów wynosi 1% (Bonder i Mirosz 2007).

Reaktory ze złożem stałym. Reaktory ze złożem stałym, niezależnie od rozwiązań konstrukcyjnych, mają wiele cech wspólnych, są one wykonywane jako reaktory atmosferyczne, cechują je małe spadki ciśnienia gazu w złożu. Wyróżniamy dwa podtypy reaktorów ze złożem stałym: dolnociągowe, gdzie zarówno faza stała i gazowa przemieszczają się w tym samym kierunku, w dół reaktora (współprąd) oraz górnociągowe, w których faza stała i gaz syntezowy są w przeciwprądzie (faza stała przemieszcza się w dół w stosunku do czynnika zgazowującego, a powstający gaz syntezowy płynie do góry) (Molino i in. 2016). W przypadku reaktorów górnociągowych powstający gaz zawiera frakcję substancji smolistych (najczęściej 10–20 g/m³), która musi być usunięta przed dalszym wykorzystaniem gazu, szczególnie w silnikach. Reaktory dolnociągowe umożliwiają kraking wyższych węglowodorów, co pozwala ograniczyć zawartość substancji smolistych do poniżej 0,1 g/m³, jednak ich wadą jest wysoka temperatura na wylocie.

Zalety	Wady
 elastyczność surowcowa jednolita temperatura wysoki stopień konwersji biomasy możliwość bezproblemowego zwiększenie skali dobra możliwość kontroli parametrów procesu krótkie czasy przebywania w reaktorze (około 1 s) znikome stężenia substancji smolistych wysokie temperatury żużlowania 	 duże ilości czynnika utleniającego wymagane znaczne rozdrobnienie biomasy skomplikowane układy przygotowania i podawania biomasy wymagany odzysk ciepła poprawiający wydajność niska wydajność ziemnego gazu krótka żywotność komponentów systemu wysoka cena instalacji wysokie koszty utrzymania

Tabela 5.7. Zalety i wady reaktorów strumieniowych

Źródło: na podstawie Ratafia-Brown i in. 2002; Van der Drift i in. 2004; Molino i in. 2016

Zalety	Wady
 prosta konstrukcja wykonywane wyłącznie jako reaktory atmosferyczne małe spadki ciśnienia gazu w złożu możliwość stosowania wsadu o znacznej zawartości popiołu mała ilość popiołu ograniczone porywanie pyłów i popiołów 	 nierównomierny rozkład temperatury w reaktorze niska wydajność jednostkowa (w odniesieniu do objętości reaktora) możliwe jedynie powolne zmiany rodzaju wsadu poddawanego zgazowaniu ze względu na dużą zawartość wsadu w reaktorze możliwość występowania kanałowania przy przepływie fazy gazowej, co powoduje pogorszenie warunków wymiany ciepła i masy trudności przy rozruchu i przy kontrolowaniu temperatury
Reaktory ze zło	żem stałym górnociągowe
 wysoki stopień konwersji węgla wysoka wydajność cieplna dobry kontakt pomiędzy stałym materia- łem a czynnikiem utleniającym wewnętrzne suszenie wsadu; możliwość stosowania wsadu o wysokiej wilgotności brak problemów przy skalowaniu procesu 	 wysoka zawartość substancji smolistych w gazie syntezowym zawartość energetyczna substancji smolistych >20% niska produkcja CO i H₂ wymagany kraking sub- stancji smolistych trudności w zastosowaniu katalizatorów ponieważ energia gazu syntezowego może być za niska do ich aktywacji, możliwa dezaktywacja katalizatora na skutek zatrucia jednorodny rozmiar surowca (granule nie większe niż 100 mm)
Reaktory ze zło	żem stałym dolnociągowe
 mały udział substancji smolistych długie czasy przebywania surowca w strefie reakcyjnej sprawdzona i wiarygodna technologia 	 wymagany materiał o niskiej zawartości wilgoci niskie współczynniki wymiany ciepła możliwa dezaktywacja katalizatora na skutek zatrucia ograniczone możliwości skalowania (wymiary reaktora są ograniczone problemami z kontrolą temperatury) najniższe moce w porównaniu z innymi technologiami zgazowania długi czas procesu zgazowania

Tabela 5.8. Zalety i wady reaktorów ze złożem stałym

Źródło: na podstawie Belgiorno i in. 2003; Kalina i Skorek 2006; Higman i Van der Burgt 2008; Begum i in. 2013; Molino i in. 2016

Zalety	Wady
 większa tolerancja na zmienną jakość (rodzaj) wsadu niż w przypadku złóż stałych znacznie większa tolerancja na nierównomier- ną wielkość cząstek wsadu mała ilość wsadu w reaktorze, co zapewnia dużą elastyczność zmian rodzaju wsadu bardzo dobre warunki wymiany ciepła i masy dzięki wymieszaniu fazy stałej, ciekłej i gazo- wej większa powierzchnia kontaktu fazy gazowej i stałej wyrównana temperatura w reaktorze, możli- wość kontroli rozkładu temperatury procesu w reaktorze możliwość stosowania katalizatorów w złożu w celu przyspieszenia reakcji wysoka wydajność jednostkowa (w odniesieniu do objętości reaktora niska zawartość substancji smolistych w gazie syntezowym stosunkowo proste skalowanie 	 większe spadki ciśnienia gazu niż w przypadku złoża stałego wielość cząstek wsadu ograniczona koniecz- nością zapewnienia fluidyzacji złoża wyższe straty węgla w popiele (niższe współ- czynniki konwersji wsadu) stosunkowo duża zawartość pyłów unoszonych w gazie skomplikowane rozwiązania technologiczne wysokie koszty inwestycyjne, rozruchu i utrzy- mania

Tabela 5.9. Zalety i wady reaktorów ze złożem fluidalnym

Reaktory ze złożem fluidalnym. Reaktory fluidalne dziela się na reaktory ze złożem: a) pęcherzykowym (BFB) – zakres mocy niskich i średnich (do 25 MW), b) cyrkulującym (CFB) – zakres mocy średnich i dużych (rysunek 5.4). Istotą reaktora z pęcherzykowym złożem fluidalnym jest złoże z inertnego granulowanego materiału (piasek), utrzymywanego w stanie fluidyzacji, gdzie czynnik zgazowujący podawany jest od dołu złoża z szybkością od 1 do 3 m/s (Molino i in. 2016). W takich warunkach złoże stałego materiału inertnego zachowuje się jak ciecz. Mieszanie odbywa się w sposób ciagły poprzez obecność pęcherzyków gazu, dzięki czemu zapewnione są jednolite warunki wymiany masy i ciepła pomiedzy fazą stałą a gazową. Cześć reakcji gazyfikacji może zachodzić w części reaktora, której nie sięga złoże fluidalne i gdzie tylko faza gazowa jest obecna. W reaktorze z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym proces gazyfikacji biegnie w dwóch etapach. W pierwszym etapie, którego zasadniczym elementem jest pęcherzykowe złoże fluidalne zachodzą reakcje spalania, generując ciepło niezbędne dla procesu zgazowania. W drugim etapie gaz o dużej szybkości (5–10 m/s) porywa czastki stałe – zachodza procesy pirolizy i zgazowania. Na wylocie z reaktora znajduje się cyklon umożliwiający separację frakcji stałej (Molino i in. 2016), unoszony materiał złoża jest separowany i zawracany do reaktora. Reaktory fluidalne są praktycznie jedynym typem

Źródło: na podstawie Kalina i Skore 2006; Higman i Van der Burgt 2008; Chhiti i in. 2013; Molino i in. 2016

reaktorów, dla których jest dostępna szeroka oferta sprawdzonych komercyjnie technologii. Oferują one wysokie wydajności mieszania, bardzo dobre warunki wymiany ciepła i masy dzięki wymieszaniu fazy stałej, ciekłej i gazowej oraz dają możliwość zastosowania katalizatora, który może wpływać na ilość powstających substancji smolistych (Kirnbauer i in. 2012; Udomsirichakorn i in. 2013; Gómez-Barea i in. 2013; Fuentes-Cano i in. 2013). Najważniejszą zaletą reaktorów fluidalnych jest ich duża tolerancja na zróżnicowany materiał wsadowy. Reaktory typu CFB są stosowane do zgazowania odpadów drzewnych i kory w wytwórniach papieru.

Trzecim typem reaktorów ze złożem fluidalnym są reaktory typu DFB (Dual Fluidized Bed), które zostały zaprojektowane i rozwinięte w Austrii (Pfeifer i in. 2009). Pozwalają one na rozdzielnie etapu zgazowania i spalania poprzez zastosowanie dwóch złóż fluidalnych. Czynnikiem fluidyzacyjnym jest zazwyczaj para, a biomasa podawana jest do złoża reaktora. Drugie złoże służy do spalania depozytów węglowych, które odbywa się w temperaturze 850–900°C za pomocą powietrza. Materiał złoża bierze udział w transferze ciepła pomiędzy obydwoma złożami.

Reaktory z piecem obrotowym. Piece obrotowe składają się z lekko odchylonej komory (1-3%), która powoli obraca się wokół własnej osi (Molino i in. 2016). Kontakt pomiędzy fazą stałą a gazową odbywa się poprzez rotację bębna, co przy ciągłym mieszaniu wystawia fazę stałą na działanie czynnika zgazowującego. Warunki wymiany masy i ciepła pomiędzy fazą gazową i stałą nie są bardzo efektywne i dlatego też czasy przebywania w reaktorze są wyższe niż w innych technologiach zgazowania Molino i in. 2016). Najczęściej spotykanym rozwiązaniem konstrukcyjnym jest prowadzenie procesu zgazowania w przeciwprądzie – materiał poddawany zgazowaniu dozowany jest na góre reaktora, podczas gdy czynnik utleniający podawany jest od dołu. Zaletami reaktorów z piecem obrotowym sa: mała czułość na zmiany składu, wilgotności i rozmiarów surowca wsadowego, wysokie stopnie konwersji, prosta konstrukcja przekładająca się na mniejsze koszty inwestycyjne. Główne wady takich reaktorów to: znaczące trudności przy rozruchu i kontroli temperatury, obecność elementów ruchomych i problemów z tego wynikających, mała wymiana cieplna, wysokie zawartości pyłów i substancji smolistych, ograniczona elastyczność procesowa, wysokie zużycie elementów ogniotrwałych oraz wysokie koszty utrzymania (Donatelli i in. 2010; Iovane i in. 2013; Molino i in. 2013; Molino i in. 2016).

Reaktory plazmowe. Proces plazmowego zgazowania jest technologią obróbki odpadów wykorzystującą energię elektryczną i wysokie temperatury (>2000°C) generowane przez plazmotron łukowy. Łuk elektryczny rozbija



Rys. 5.4. Zgazowarka ze złożem fluidalnym pęcherzykowym – BFB (A) i cyrkulującym – CFB (B) Źródło: na podstawie s. int. 6

organiczne cząsteczki odpadów (biomasy) na gazy elementarne. Największa wydajność procesu plazmowego zgazowania osiągana jest zarówno w trybie pirolizy jak i w trybie czystego zgazowania tlenem. Wykorzystanie technologii plazmowych do termicznego rozkładu matrycy organicznej może być dwojakiego rodzaju. Pierwszym rodzajem jest bezpośrednia termiczna destrukcja frakcji stałej o odpowiednim rozmiarze. Pozwala to na kontrole temperatury procesu niezależnie od jakichkolwiek fluktuacji w jakości wsadu i czynnika zgazowującego, a także od wahań szybkości przepływu, zawartości wilgoci oraz rozmiarów i składu materiału wsadowego. Drugim wykorzystaniem jest zastosowanie plazmy do gazu powstałego w procesie zgazowania celem maksymalizacji produkcji gazu syntezowego o wysokiej zawartości lekkich związków i usunięcia obecnych substancji smolistych (Molino i in. 2016).

Głównymi wąskimi gardłami technologii zgazowania biomasy są: surowiec, jakość gazu syntezowego i stopień rozwoju danej technologii. Reaktory strumieniowe wymagają odpowiedniego przygotowania materiału wsadowego w kontekście rozmiaru cząstek (0,1–1 mm), zawartości wilgoci (poniżej 15% wag.) oraz stałego składu. Surowa, nieprzygotowana biomasa może być zgazowana w reaktorach plazmowych bądź z piecem obrotowym. Do zalet stosowania reaktorów plazmowych należą stosunkowo niskie czasy reakcji,

95

a także zmniejszony przepływ gazu syntezowego. Co więcej, produkty odpadowe, których nie można ługować, można odzyskać i stosować bezpośrednio jako materiał budowlany (Molino i in. 2016). Reaktory ze złożem stałym i fluidalnym są bardziej elastyczne niż strumieniowe, jeśli chodzi o rozmiary czastek zgazowanego surowca (20–100 mm) czy zawartość wilgoci (5–55%). Najwyższa jakość gazu syntezowego uzyskuje się poprzez zgazowanie w reaktorach plazmowych. Reaktory strumieniowe również umożliwiają pozyskanie gazu syntezowego o bardzo niskiej zawartości substancji smolistych, lepszej jakości niż w przypadku reaktorów ze złożem stałym bądź fluidalnym. Najgorsza jakość ma gaz syntezowy otrzymany w procesie zgazowania w reaktorze z piecem obrotowym (Molino i in. 2016). Zastosowanie komercyjne poszczególnych typów reaktorów jest bardzo różne – reaktory strumieniowe mają duży potencjał komercjalizacyjny ze względu na możliwość ich przeskalowania, a w konsekwencji niższe koszty kapitałowe; reaktory ze złożem fluidalnym są wykorzystywane w procesie zgazowania biomasy do celów cieplnych i energetycznych; reaktory plazmowe stosuje się do produkcji energii, ale głównie z odpadów miejskich, niewiele jest zastosowań do przerobu termicznego biomasy. Reaktory ze złożem stałym i z piecem obrotowym nie są rozpowszechnione ze względu na niską jakość powstającego w takim procesie gazu syntezowego (Molino i in. 2016).

5.3.3. Technologie rynkowe zgazowania biomasy lignocelulozowej

Według danych publikowanych przez Gasification and Syngas Technologies Council (GSTC) obecnie na świecie pracują 272 jednostki zgazowania z 686 reaktorami zgazowania, głównie w Ameryce Północnej, Europie i Azji (str. int. 7). Kolejne 74 zakłady z 238 reaktorami zgazowania są w trakcie budowy. Spośród istniejących jednostek zgazowania około 10% wykorzystuje biomasę lignocelulozową jako główny surowiec. Najwięcej jednostek zgazowania znajduje się w Chinach, które do 2020 znacznie umocnią swoją pozycję jako światowego lidera w procesie zgazowaniu. W tabeli 5.10 zebrano zlokalizowane w Europie 22 instalacje do zgazowania biomasy (dane na 2015 r.) (Molino i in. 2016; str. int. 8). Szesnaście spośród nich wytwarza energię elektryczna i/lub cieplną, w czterech zachodzi współspalanie, podczas gdy dwa zakłady są dedykowane do produkcji związków chemicznych (Molino i in. 2016). Poza trzema instalacjami, w pozostałych 19 surowcem do zgazowania jest biomasa lignocelulozowa.

Lokalizacja	Typ reaktora / procesu	Surowiec	Wykorzystanie/ Produkt	Moc (c – energia cieplna, e – elektryczna)
1	2	3	4	5
	Ele	ektrownie/elektrocie	płownie	
Skive, Dania	Reaktor z pęcherzykowym złożem fluidalnym	Lignoceluloza; pelet drzewny	Ciepło, energia elektryczna	1 MWc; 5,5 MWe
Harboøre, Dania	Reaktor z prądem wstępującym, górnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne	Ciepło, energia elektryczna	3,5 MWc; 1 MWe
Barrit, Dania	Reaktor z prądem wstępującym, górnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne	Ciepło, energia elektryczna	140 kWc; 35 kWe
Kgs. Lyngby, Dania	Reaktor z prądem wstępującym, górnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne	Ciepło, energia elektryczna	140 kWc; 35 kWe
Cumbria, UK	Reaktor z prądem zstępującym, dolnociągowy	Lignoceluloza	-	1 MWe
Mossborough, UK	Reaktor z prądem zstępującym, dolnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne	-	$250 \mathrm{kWe}$
Neunkirchen, Austria	Reaktor z prądem zstępującym, dolnociągowy	Lignoceluloza; odpady drzewne, drewno, biomasa	Ciepło, energia elektr.	620 kWc; 300 kWe
Güssing, Austria	Zgazowarka ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym (ang. FICFB – fast internally circulating fluidized bed)	Lignoceluloza; zrębki drzewne	Ciepło, energia elektryczna	4,5 MWc; 2,0 MWe
Oberwart, Austria	Zgazowarka ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym (ang. FICFB – fast internally circulating fluidized bed)	Lignoceluloza; zrębki drzewne	Ciepło, energia elektryczna	1–6 MWc; 2,7 MWe
Neumarkt, Austria	Reaktor z prądem zstępującym, dolnociągowy	Drewno, biomasa	Ciepło, energia elektryczna	580 kWc; 240 kWe
Sulzbach- Laufen, Niemcy	Reaktor z prądem zstępującym, dolnociągowy	Odpady drzewne, biomasa	Ciepło, energia elektryczna	280 kWc; 130 kWe
Neufahrn bei Freising, Niemcy	Proces etapowy z przepływem współprądowym	Lignoceluloza; odpady drzewne, drewno	Ciepło, energia elektryczna	250 kWc; 110 kWe

Tabela 5.10. Jednostki zgazowania biomasy w Europie

cd. tabeli 5.10

1	2	3	4	5		
Langballig, Niemcy	Reaktor z prądem wstępującym, górnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne	Ciepło, energia elektryczna	280 kWc; 70 kWe		
Carlow, Irlandia	Reaktor z prądem wstępującym, górnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne	Ciepło, energia elektryczna	140 kWc; 35 kWe		
Wila, Szwajcaria	Reaktor z prądem zstępującym, dolnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne z odpadów	Ciepło, energia elektryczna	425 kWc; 350 kWe		
Stans, Szwajcaria	Reaktor z prądem zstępującym, dolnociągowy	Lignoceluloza; zrębki drzewne z odpadów rozbiórkowych	Ciepło, energia elektryczna	1,2 MWc; 138 kWe		
	Obiekt	y energetycznego ws	półspalania			
Geertrui- denberg, Holandia	Zgazowarka ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym – CFB	Drewno odpadowe, rozbiórkowe	Ciepło, energia elektr., gaz opałowy	30 MWe		
Buggenum, Holandia	Technologia bloku gazowo-parowego ze zintegrowanym zgazowaniem paliw	Biomasa	Energia elektryczna	280 MWc		
Lahti, Finlandia	System atmosferycznego zgazowania CFB	Lignoceluloza; zrębki drzewne, odpady drzewne i plastikowe	Paliwo gazowe	40–90 MWc		
Värö, Szwecja	Zgazowarka ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym – CFB	Lignoceluloza; kora	Ciepło	35 MWc		
Produkcja chemikaliów						
Varkaus, Finlandia	System atmosferycznego zgazowania BFB	Inne; włókno drzewne, plastik, aluminium	Produkty ciekłe procesu Fischera- Tropscha, ciepło, aluminium	14t/d; 50 MWc		
Groningen, Holandia	Reformer zasilany gazem ziemnym	Inne; z biodiesla i wyrobów oleochemicznych	Metanol	200 000 t/r		

Źródło: na podstawie Molino i in. 2016; s. int. 8

W tabeli 5.11 zebrano informacje o oferowanych przez wybrane firmy europejskie instalacjach do zgazowania biomasy lignocelulozowej, przeznaczonych zarówno do użytku prywatnego jak i komercyjnego (Industry Guide 2018). Poniżej omówiono natomiast wybrane przykłady instalacji do zgazowania biomasy.

Firma	Surowiec i wybrane parametry	Typ reaktora/procesu	Moc (c – energia cieplna, e – elektryczna)
Biotech Energietechnik GmbH, Austria	naturalne drewno w formie zrębków; do 20% wilgoci, maks. długość zrębek 150 mm	reaktor z ruchomym złożem z przepływem współprądowym	55 kWc; 25 kWe
BR Energy Group AG, Szwajcaria	naturalne drewno, zrębki drzewne, inna biomasa; do 15% wilgoci, maks. długość zrębek 250 mm	reaktor ze złożem stałym (opcjonalnie z ruchomym) w kombinacji z prze- pływem współ- i przeciwprądowym	> 200 kWc; > 200 kWe
Burkhardt GmbH, Niemcy	pelety drzewne; do 10% wilgoci	reaktor ze złożem fluidalnym z przepływem współprądowym	110-260-270 kWc; 50-165-180 kWe
Glock Ökoenergie GmbH, Austria	naturalne drewno, zrębki drzewne; do 23% wilgoci, maks. długość zrębek 70 mm	reaktor ze złożem stałym z przepływem współprądowym	44–120 kWc; 18–55 kWe
Holzenergie Wegscheid GmbH, Niemcy	naturalne drewno, zrębki drzewne; do 10% wilgoci, maks. długość zrębek 70 mm	reaktor ze złożem stałym z przepływem współprądowym	130–250 kWc; 65–125 kWe
LiPRO Energy GmbH & CO. KG, Niemcy	naturalne drewno w formie zrębków; do 10% wilgoci	3-stopniowy proces zgazowania, gaz syntezowy nie wymaga oczyszczania	70–110 kWc; 30–50 kWe
Regawatt GmbH, Niemcy	naturalne drewno, zrębki drzewne, biomasa; od 30 do 50% wilgoci, maks. długość zrębek 250 mm	reaktor ze złożem stałym z przepływem przeciwprądowym	600–4300 kWc; 300–2000 kWe
Stadtwerke Rosenheim GmbH, Niemcy	naturalne drewno, zrębki drzewne; do 11% wilgoci, maks. długość zrębek 60 mm	reaktor ze złożem fluidalnym, kombina- cja przepływu współ- prądowego i wirowego	110 kWc; 50 kWe
Urbas, Maschinenfabrik GmbH, Austria	naturalne drewno, zrębki drzewne; do 15% wilgoci, maks. długość zrębek 150 mm	reaktor ze złożem stałym z przepływem współprądowym	280–760 kWc; 150–450 kWe
Syncraft®, Austria	naturalne drewno, ścinki drzew i krzewów, zrębki drzewne, odpady drzewne klasy A; do 15% wilgoci	proces etapowy z przepływem współprądowym, "floating fixed-bed technology"	350–770 kWc; 200–500 kWe
Meva Energy AB, Szwecja	naturalne drewno, zrębki i pelety drzewne, wióry, łupiny, kora, inna biomasa; do 12% wilgoci	reaktor z przepływem strumieniowym (tzw. entrained flow)	2400 kWc; 1200 kWe

Tabela 5.11. Przegląd technologii zgazowania biomasy oferowanych przez firmy europejskie dla odbiorców prywatnych i komercyjnych

Źródło: na podstawie str. int. $8\,$

System atmosferycznego zgazowania CFB firmy Amec Foster Wheeler

System atmosferycznego zgazowania opracowany przez Amec Foster Wheeler składa się z: reaktora zgazowującego z cyrkulującym złożem fluidalnym, cyklonu separującego materiał złoża cyrkulacyjnego z gazu oraz rury powrotnej zawracającej cyrkulujący materiał do dolnej części zgazowarki (Bonder i Mirosz 2007). Ciepło z gorącego gazu jest odzyskiwane poprzez podgrzewacz powietrza poniżej cyklonu. Technologia CFB jest wykorzystywana do zgazowania szeregu materiałów lignocelulozowych, takich jak miskantus, kora, trociny, torf etc. w jednostkach o mocy od 3 do 79 MW. W technologii CFB rolę czynnika utleniającego spełnia powietrze, które jest wdmuchiwane pod wysokim ciśnieniem pod rozprowadzający powietrze ruszt, znajdujący się na spodzie reaktora poniżej złoża. W wyniku przepływu powietrza z określoną prędkością wytworzone zostaje złoże fluidalne. Część cząsteczek złoża jest porywana do cyklonu, gdzie następuje separacja materiału stałego od gazu i skierowanie go do dolnej części reaktora (Bonder i Mirosz, 2007). Cyrkulujące cząstki stałe zawierają tzw. koksik, który jest spalany w atmosferze fluidyzującego powietrza. Proces ten jest źródłem ciepła potrzebnego do pirolizy i pozostałych endotermicznych reakcji zgazowania. Nośnikiem ciepła jest cyrkulujący materiał, który również stabilizuję temperaturę procesu (Bonder i Mirosz 2007). Pył o dużym uziarnieniu opada na dno reaktora, skąd usuwany jest przenośnikiem ślimakowym zaopatrzonym w płuczkę wodną.

Wydajność instalacji CFB jest regulowana natężeniem przepływu paliwa. Paliwo kierowane do procesu zgazowania nie musi być wstępnie osuszane, a dopuszczalny chwilowy poziom wilgotności może wynosić do 60% (Palonen i in. 2006). Temperatura procesu jest kontrolowana poprzez ilość podawanego powietrza.

System zgazowania Milena ECN

Pod nazwą Milena kryje się instalacja zgazowania pośredniego (allotermicznego) stworzona i opatentowana przez Energy Research Centre of the Netherlands (ECN). Gaz wytwarzany przez reaktor zgazowania MILENA może być stosowany w silnikach lub turbinach gazowych ze względu na wyższą wartość opałową gazu (typowo 16 MJ/m³ w porównaniu z 4–7 MJ/m³ dla konwencjonalnego reaktora zgazowania z wdmuchiwanym powietrzem) i całkowitą konwersją paliwa (typowa konwersja paliwa dla reaktorów dolnociągowych lub ze złożem fluidalnym wynosi 85–95%). Instalacja laboratoryjna MILENA została uruchomiona w 2004 r., a w 2008 wybudowano instalację pilotażową.



Rys. 5.5. Schemat technologii zgazowania pośredniego Milena Źródło: na podstawie str. int. 10

W układzie Milena biomasa jest podgrzewana i zgazowana w złożu cyrkulującym składającym się z gorącego piasku. Mniej reaktywne cząstki stałe koksiku sa kierowane do komory spalania, gdzie podgrzewany jest cyrkulujący piasek. Milena jest prostym i zwartym układem, dobrze przystosowanym do pracy przy podwyższonym ciśnieniu. Zgazowanie odbywa się w pionowej rurze, w cyrkulującym złożu pęcherzykowym. Komora zgazowania i spalania koksiku są zintegrowane, co schematycznie pokazano na rysunku 5.5. Biomase (na przykład drewno) wprowadza się do pionowej rury zgazowania (gazyfikatora). Z dołu podaje się niewielką ilość przegrzanej pary. Para może być zastapiona powietrzem, jeśli rozcieńczenie gazu azotem nie stanowi problemu (np. jeśli gaz jest spalany w silniku gazowym). Materiał gorącego złoża (zwykle piasek lub oliwin (minerał zaliczany do krzemianów) o uziarnieniu 0,2–0,3 mm, temperatura 925°C) wchodzi (do pionowej rury zgazowania) z komory spalania przez otwór w pionowej rurze zgazowania (przeciwnie do punktu podawania biomasy). Typowa prędkość cyrkulacji w przeliczeniu na masę to 40-krotność ilości biomasy podawanej do pionowej rury zgazowania. Materiał złoża ogrzewa biomase do 850°C w sekcji zgazowania. Ogrzane czastki biomasy odgazowują i są częściowo przekształcane w gaz. Objętość utworzona przez gaz z biomasy powoduje wzrost prędkości pionowej na długości rury zgazowania do około 6 m/s. To ostatecznie powoduje powstanie "burzliwej fluidyzacji" w pionowej rurze zgazowania i przeniesienie materiału złoża wraz z odgazowanymi cząstkami wysokowęglowego depozytu (char). Prędkość pionowa gazu zmniejsza się w komorze osadczej, powodując, że większe ciała stałe (materiał złoża i wysokowęglowy depozyt) oddzielają się od gazu i opadają do rury odprowadzającej w dół. Gaz generatorowy opuszcza reaktor od góry i przechodzi do sekcji chłodzenia i oczyszczania gazu. Typowy czas przebywania gazu wynosi kilka sekund (str. int. 10).

Komora spalania działa jako pęcherzykowe złoże fluidalne (BFB). Materiał złoża i wysokowęglowe depozyty są transportowane z sekcji zgazowania do komory spalania. Substancje smoliste i pyły, oddzielone od gazu generatorowego, są również transportowane do komory spalania, gdzie są spalane powietrzem w celu ogrzania materiału złoża do około 925°C. Dodatkowy strumień powietrza jest dodawany do wolnej przestrzeni w celu zmniejszenia emisji CO i $C_x H_y$. Spaliny opuszczają reaktor po uprzednim schłodzeniu i odpyleniu. Ogrzany materiał złoża opuszcza przez otwór dno komory spalania do pionowej rury zgazowania. Nie jest wymagane dodatkowe doprowadzanie ciepła, ponieważ całe ciepło do procesu zgazowania jest wytwarzane przez spalanie wysokowęglowych depozytów, smoły i pyłu w komorze spalania (str. int. 9).

Główna różnica miedzy procesem MILENA a procesem FICFB (Güssing) jest zgazowanie w pionowej rurze zgazowania zamiast w pęcherzykowym złożu fluidalnym (BFB). Zaletą zastosowania pionowej rury jest mniejszy obszar, który musi być fluidyzowany, dlatego ilość gazu fluidalnego (pary) jest mniejsza. Cały gaz fluidyzacyjny musi zostać podgrzany do temperatury zgazowania; ma to negatywny wpływ na efektywność zimnego gazu. Warunki procesu w reaktorze zgazowania z pęcherzykowym złożem fluidalnym z wdmuchem pary są jednak optymalne dla redukcji substancji smolistych, ponieważ nadmiar pary jest dostępny dla procesu reformingu smoły, a kontakt pomiędzy (katalitycznymi) materiałami złoża jest lepszy niż w pionowej rurze zgazowania (str. int. 9). Na podstawie obliczeń składu spalin i gazu po przemysłowym reaktorze zgazowania Milena w dużej skali (100 MWc) dla drewna o 25% wilgoci wynika, że produkt gazowy składa się z (w%obj, gaz suchy): CO (29), H $_2$ (31) CO $_2$ (20), CH $_4$ (14), C $_{2\text{-}5}$ (5), C $_{6\text{-}7}$ (1), a zawartość smoły (C_{8+}) wynosi 45 g/m³ (van der Drift i in. 2005). Założono, że smoły są usuwane całkowicie przez system oczyszczania spalin ze smoły OLGA. Skuteczność usuwania benzenu i toluenu będzie na poziomie odpowiednio 50% i 75%. Odseparowane smoły, benzen i toluen będą zawracane do komory spalania w systemie Milena. Wydajność otrzymanego gazu wynosi około 80% (Bonder i Mirosz 2007).

Zgazowarka pirolityczna EKOD firmy ZAMER

Zgazowarka ze złożem stałym EKOD została zaprojektowana przez polską firmę Modern Technologies&Filtration. Takie reaktory o konstrukcji przeciwprądowej produkowane są przez firmę ZAMER. Urządzenia przeznaczone są do zgazowania biomasy lignocelulozowej oraz paliw alternatywnych. Zaletą konstrukcji jest możliwość stosowania surowca o nieregularnych kształtach i stosunkowo dużych rozmiarach (kawałki drewna o granulacji do 30–40 cm) oraz wysoka sprawność konwersji paliwa na poziomie 84%. Zgazowarka odpadów firmy ZAMER umożliwia użycie nawet najgorszych gatunków drewna posiadających niską wartość opałową i wysoką wilgotność (do 50%) (str. int. 10). Schemat układu zgazowania EKOD przedstawiono na rysunku 5.6. Układ składa się z reaktora zgazowania (1), systemu załadunku paliwa, w którego skład wchodzą śluza (2) i zespół transportowo-załadowczy (3), zespołu usuwania popiołów (4), przewodu doprowadzającego gaz do układu spalania (5), instalacji powietrza (6) oraz zespołu palnika i komory spalania (7).





dane techniczne: wydajność zużycie odpadów drewna max. wymiary odpadów moc elektryczna zainstalowana masa	ok. 2,5 MW ok. 850 kg 40 cm 25 kW 43 t	 odpady płyt wiórowych wierzba energetyczna węgiel brunatny odpady wysypiskowe folia, pety, guma itp.
--	--	--



Surowiec dozowany jest w górnej częsci reaktora, śluzy oraz zespół transportowo-załadowczy (np. szufladowy) eliminuje niekontrolowany przepływ powietrza do reaktora oraz wydobywanie się gazu. Czynnikiem utleniającym jest powietrze, doprowadzane obwodowo w dolnej, cylindrycznej, części urządzenia. Paliwo w trakcie przechodzenia w dół przez reaktor zgazowania podlega procesom suszenia, pirolizy i zgazowania (Bonder i Mirosz 2007).

W reaktorze zgazowania zastosowany został proces dwustopniowej generacji gazu. W pierwszym etapie drewno o wysokiej temperaturze przechodzi proces karbonizacji z wydzielaniem gazów, głównie CO, $\rm CO_2$ i H $_2O$. Produktem ostatecznym tego procesu jest węgiel drzewny o przeciętnym składzie C₂₆H₁₈O₂. Złoże węgla drzewnego jest dopalane silnym strumieniem powietrza. Temperatura w dopalanym złożu rośnie do 1050°C i wytworzony CO₂ ulega redukcji w obecności węgla C do CO (str. int. 10). W temperaturach powyżej 820°C para wodna rozkłada się do wodoru i tlenu, który reaguje z węglem dając CO₂. Rozkład pary wodnej jest endotermiczny i prowadzi do utrzymywania wyższej warstwy węgla oraz gazu palnego na poziomie 600–700°C. W normalnym cyklu ulega redukcji i spalaniu około 98–99,7% wegla drzewnego powstającego w procesie zgazowania drewna. Czas przebywania w komorze surowca energetycznego został założony na poziomie 2–3 h, co pozwala na realizowanie dwustopniowego procesu karbonizacji. W przypadku zastosowania drewna z zawartością wody większej niż 15% należy odpowiednio zwiększyć czas jego przebywania w komorze. Powoduje to zmniejszenie wydajności cieplnej urządzenia (str. int. 10).

Temperatura procesu zgazowania waha się w granicach od 600–700°C. W tych warunkach z jednej tony suchego drewna można uzyskać 2000 m³ gazu palnego o przeciętnym składzie: CO 17–25%, H₂ 3–5%, CH₄ 2–4%, CO₂ 25–33%, N₂ 30–36%, H₂O 10–15% (w postaci pary wodnej). Wartość energetyczna 1000 m³ gazu wynosi około 1,4 MWh. Opisana instalacja od kilku lat z pełnym powodzeniem jest eksploatowana w zakładzie HOLZWERK Drygały.

5.4. Pochodne procesu Fischera-Tropscha

Najważniejsze procesy produkcji biopaliw z gazu syntezowego są oparte na syntezie Fischera-Tropscha (Swain i in. 2011; Bezergianni i Dimitriadis 2013; Zhang i in. 2013; Laksomono i in. 2013). Generalnie proces F-T jest reakcją powierzchniowej polimeryzacji, prowadzoną w obecności katalizatorów. Procesy F-T zwykle dzieli się w zależności od zastosowanej temperatury

na niskotemperaturowe (LT FT) operujące w zakresie temperatur 190–260°C i wysokotemperaturowe (HT FT) w zakresie 300–350°C. Najczęściej jako katalizatory stosuje się żelazo (Fe), kobalt (Co) i ruten (Ru) naniesione na krzemionkę (SiO₂), tlenek glinu (Y-Al₂O₃), ditlenek tytanu (TiO₂), ditlenek cyrkonu (ZrO₂) i inne tlenki metali lub ich mieszaniny. Katalizatory te mogą być dodatkowo promotowane związkami potasu, miedzi, wapnia, manganu lub magnezu celem podniesienia ich aktywności i zmiany selektywności. Ze względów ekonomicznych i technologicznych, w przemyśle znalazły zastosowanie jedynie katalizatory oparte na tlenkach kobaltu lub żelaza. W trakcie procesu F-T zachodzi szereg reakcji, powstają głównie proste alkany oraz alk-1-eny jak również alk-2-eny. W mniejszych ilościach powstają inne izomery weglowodorów jak i związki tlenowe: głównie alkohole, ale również aldehydy, ketony, estry i kwasy organiczne. Najważniejszą reakcją uboczną syntezy F-T jest reakcja konwersji gazu wodnego (WGS), w której konsumowana jest powstająca w procesie F-T woda. Główne reakcje zachodzące w procesie F-T prowadzące do powstania alkanów i alkenów przedstawiają, odpowiednio, równania 5 i 6 (Schulz 1999; Choudhury i in. 2015). W przypadku n = 1 w równaniu 5, powstaje metan, który uważany jest za produkt niepożądany. Oprócz alkanów i alkenów pod wysokim ciśnieniem 100–150 bar tworzą się organiczne związki tlenowe (tzw. oksygenaty), co przedstawia równanie 7. Wśród organicznych związków tlenowych tworzą się w obecności zalkalizowanych katalizatorów metalicznych: alkohole (Równanie 8), aldehydy i ketony oraz kwasy karboksylowe. Skład produktów w procesie F-T mocno zależy od rodzaju katalizatora i warunków procesowych. Najistotniejszym parametrem procesowym w syntezie F-T jest stosunek H₂/CO, którego optymalna wymagana wartość wynosi około 2 lub wyżej (Huffman 2013). W gazie syntezowym otrzymywanym ze zgazowania biomasy stosunek H₂/CO wynosi około 1 (lub niżej). Wzrost tego stosunku sprawia, że zaczyna dominować reakcja WGS.

$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$	(5)
$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$	(6)
$2nH_{\star} + nCO \rightarrow C_{\star}H_{\star} = O + (n-1)H_{\star}O$	(7)

$$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$$
(7)
$$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$
(8)

Mechanizm reakcji przebiegających w procesie F-T nie jest w pełni wyjaśniony. W literaturze naukowej opisywany jest mechanizm alkilowy, alkenylowy, enolowy i insercji CO. Istnieje ogólna zgoda, że synteza F-T przebiega poprzez mechanizm katalizowanej powierzchniowej polimeryzacji monomerycznych ugrupowań CH_x , które powstają poprzez uwodornienie tlenku węgla (Sarbak 2014). Na pierwszym etapie, w zależności od rodzaju powierzchni lub miejsc aktywnych katalizatorów, może zachodzić a) dysocjacja CO lub

b) dysocjacja CO w obecności wodoru z utworzeniem związku pośredniego HCO. W pierwszym przypadku zaadsorbowany tlen może być całkowicie usunięty przez wodór (H) z utworzeniem wody, natomiast zaadsorbowany węgiel (C) może rekombinować z wodorem (H) dając różne przejściowe ugrupowania CH_x (x = 0–3). W tej sytuacji jest możliwy wzrost łańcucha poprzez łączenie węgli C–C (Równanie 9 (Subiranas 2008)). Jednakże proces tworzenia łańcucha jest do tej pory nie rozwiązany (Sarbak 2014).

 $2nH_2 + nCO \rightarrow -(CH_2) - n + nH_2O \tag{9}$

Wszystkie komercyjne instalacje F-T na świecie wykorzystują gaz syntezowy ze zgazowania węgla lub reformingu gazu ziemnego, który jest dodatkowo oczyszczany przed syntezą F-T (Sikarwar i in. 2017). W przeciwieństwie do innych procesów produkcji biopaliw, proces F-T uważany jest za najbardziej dojrzałą i rozwiniętą technologię umożliwiająca syntezę ciekłych paliw. Jedną z zalet syntezy F-T jest możliwość wytwarzania paliwa wolnego od związków siarki i azotu, a przez to czystszego dla środowiska naturalnego. Proces F-T oparty na gazie syntezowym z biomasy może być określany jako pośrednie katalityczne upłynnienie biomasy (Gardezi i in. 2011; Molino i in. 2016). Zgazowanie biomasy w celu otrzymania gazu syntezowego, jego dalsza konwersja do długołańcuchowych węglowodorów i ich dalszy przerób (hydrokraking, izomeryzacja, frakcjonowanie) do ciekłych paliw (benzyna, diesel) w procesie F-T na katalizatorach żelazowych lub kobaltowych uważa się za obiecujący kierunek rozwoju biopaliw. W tabeli 5.12 przedstawiono instalacje F-T na świecie oparte na zgazowaniu biomasy (Steynberg i Dry 2004; Kiener 2008; Kim i in. 2013; Zennaro i in. 2013; Saeidi i in. 2015; Ail i Dasappa 2016; Sikarwar i in. 2017;).

Technologia BTL Velocys

Nowa technologia BTL Velocys pozwala na konwersję odpadów drzewnych w 3-etapowym procesie do paliw ciekłych (diesla, paliwa lotniczego, nafty) (str. int. 11). Na trzy etapy składają się: a) otrzymanie gazu syntezowego w procesie zgazowania biomasy, b) proces F-T konwertujący gaz syntezowy do węglowodorów alifatycznych i c) podniesienie jakości surowego produktu F-T poprzez jego obróbkę (hydrokraking, izomeryzację i frakcjonowanie). Głównym etapem technologii Velocys jest synteza Fischera-Tropscha. Konwencjonalne instalacje F-T są ekonomicznie opłacalne jeśli produkują min. 30000 baryłek dziennie. Technologia Velocys daje optymalne rezultaty już przy zdolności produkcyjnej rzędu 1400 baryłek dziennie, co czyni ją dobrym rozwiązaniem dla biorafinerii wykorzystujących surowiec drzewny o niskiej gęstości, którego długodystansowy transport do dużych punktów przerobu

Skala	Organizacja/rok	Typ reaktora zgazowania/czynnik zgazowujący/ surowiec	Synteza FT	Szczegóły
1	2	3	4	5
Demo	Integrated project RENEW (ONZ), 2007	reaktor DFB (8kW _{th})/para/zrębki drzewne	zawiesina, katalizator Co	brak spadku aktywności kat, selektywność C ₅₊ ponad 90%
	TUV (Austria), 2005	reaktor DFB (8kW _{th})/para/zrębki drzewne	zawiesina, katalizator Co lub Fe	2,5–5 kg/d produktu, 90% konwersji CO
	Velocys (USA), 2010	reaktor DFB (8kW _{th})/para/zrębki drzewne	mikrokanałowy reaktor, kataliztoar Oxford	115 kg/d produktu, 70% konwersji CO
Komercyjna	CHOREN (Niemcy),2007	3-stopniowy reaktor strumieniowy 45MW _{th})/tlen/ odpady drzewne, zrębki drzewne	reaktor ze złożem stałym, katalizator Co	43 t/d produktu
	Red Rock Biofuels (USA), 2017	TRI reforming (synergiczne połączenie reformingu CO ₂ , reformingu parowego i częściowego utleniania metanu) parowy/odpady leśne, tartaczne	proces Velocys z mikro- kanałowym reaktorem, katalizator Co	460 t/d przerobu biomasy, 1100 baryłek/d ciekłego paliwa
	Sierra Biofuels, Fulkrum Bio- energy (USA), 2016	TRI reforming parowy/stałe odpady miejskie (MSW)	proces Velocys z mikro- kanałowym reaktorem, katalizator Co	400 t/d przerobu MSW, 657 baryłek/d ciekłego paliwa
	Solena Fuels, Green Sky (Wielka Brytania), 2015	reaktor plazmowy Solena/odpady miejskie I przemysłowe	proces Velocys z mikro- kanałowym reaktorem, katalizator Co	1157 baryłek/d ciekłego paliwa lotniczego
	SYNDIESE (USA), 2015	reaktor strumieniowy/tlen/ odpady leśne i rolnicze	_	205 t/d przerobu biomasy, 530 baryłek/d ciekłego paliwa

Tabela 5.12. Instalacje F-T na świecie oparte na zgazowaniu biomasy

cd. tabeli 5.12

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
1	2	3	4	5
Laboratoryjna	AIST (Japonia), 2010	reaktor dolnociągowy (40kg/h)/powietrze wzbogacone tlenem/ zrębki drzewne	zawiesinowy, katalizator Co/SiO ₂	selektywność C $_{5^+}$ 87,5%, 0,1625 L węglowodorów/kg drewna
	KITECH/KIER/ KRICT (Korea Południowa), 2011	reaktor BFB (20kW _{th})/para/pelet drzewny	reaktor ze złożem stałym, katalizator Fe	brak zatrucia kat./2,8 L/d produktu, ponad 92% konwersji CO, selektywność C ₅₊ ponad 50%
	MIUN (Szwecja), 2008	reaktor DFB (150kW _{th})/para/ pelet drzewny	reaktor ze złożem stałym, katalizator Fe lub Co	_
	TUV (Austria), 2005	reaktor DFB (8kW _{th})/para/zrębki drzewne	zawiesina, katalizator Co lub Fe	2,5-5 kg/d produktu, 90% konwersji CO
	CUTEC (Niemcy), 2010	reaktor CFB (400kW _{th})/ para-tlen/słoma	reaktor ze złożem stałym, katalizator Co	_
	ECN (Holandia), 2003	reaktor CFB/tlen/ wierzba	reaktor ze złożem stałym, katalizator Co	brak spadku aktywności kat, selektywność C ₅₊ ponad 90%
Pilotowa	Cearfuels/Rentech (USA), 2011	reaktor strumieniowy (8t/d)/ para/drewno	zawiesina, katalizator Fe	1600 L/d produktu
	TRI (USA), 2011	reaktor BFB (5t/d)/ para/ług czarny	reaktor ze złożem stałym, katalizator Co	80 L/d produktu, 70% konwersji CO
	Velocys (USA), 2010	reaktor DFB (8kW _{th})/para/zrębki drzewne	mikrokanałowy reaktor, katalizator Oxford	115 kg/d produktu, 70% konwersji CO
	CUTEC (Niemcy), 2010	reaktor CFB (400kW _{th})/ para-tlen/słoma	reaktor ze złożem stałym, katalizator Co	-
	ECN (Holandia), 2003	reaktor CFB/tlen/ wierzba	reaktor ze złożem stałym, katalizator Co	brak spadku aktywności kat, selektywność C ₅₊ ponad 90%

Źródło: na podstawie Steynberg i Dry 2004; Kiener, 2008; Kim i in. 2013; Zennaro i in. 2013; Saeidi i in. 2015; Ail i Dasappa 2016; Sikarwar i in. 2017.
byłby nieopłacalny (str. int. 11). Technologia Velocys łączy najlepsze cechy konwencjonalnych reaktorów ze złożem stałym i zawiesinowym. Ponieważ proces F-T jest bardzo egzotermiczny, ograniczenia transportu masy i ciepła stanowią główne ograniczenie konwencjonalnych reaktorów syntezy F-T. Istotą technologii Velocys są reaktory mikrokanałowe, których konstrukcja opiera się na tysiącu kanałów procesowych o milimetrowych wymiarach wypełnionych katalizatorem, które znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie kanałów z wodą chłodzącą. Mały rozmiar kanałów daje szybszy odbiór ciepła w porównaniu z konwencjonalnymi reaktorami F-T, co stwarza możliwość zastosowania bardziej aktywnych katalizatorów (str. int. 11).

6. WYKORZYSTANIE BIOPALIW

6.1. Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na energię i wykorzystanie na dużą skalę paliw kopalnych emitujących CO_2 stanowi istotne zagrożenie dla zasobów kopalnych planety (An i in. 2015). Dlatego też, rozwój energii ze źródeł odnawialnych w skali globalnej stał się szczególnie ważny dla zrównoważonego rozwoju (Chu i Majumdar 2012).

Z uwagi na malejące rezerwy oraz prognozę szczytowej produkcji ropy naftowej w najbliższych latach, biopaliwa mogą zapewnić również regionalne bezpieczeństwo paliw transportowych. Surowiec do produkcji bioetanolu obejmuje już nie tylko trzcinę cukrową, kukurydzę, burak cukrowy, pszenicę, soję, ale także biomasę lignocelulozową, taką jak rośliny drzewiaste uprawiane w krótkich rotacjach (np. wierzba, topola) (Stolarski i in. 2015), zrębki drzewne, odpady przemysłu rolnego, frakcje organiczne odpadów komunalnych lub pozostałości leśne (Cardona i Sánchez 2007).

Zgodnie z danymi przedstawionymi przez Cardona i Sanchez (2008), dwoma największymi producentami bioetanolu są Stany Zjednoczone i Brazylia, które odpowiadały za 87% światowej produkcji etanolu na poziomie 85 mld litrów w 2011 r. przy czym 62% wyprodukowano w USA i 25% w Brazylii. Ponad 40% zużycia paliwa transportowego w Brazylii zostało zastąpione przez bioetanol produkowany głównie z trzciny cukrowej. W USA bioetanol produkowany głównie z upraw kukurydzy, stanowił około 10% paliw transportowych (Demirbas 2009). Chociaż bioetanol może być łatwo produkowany w drodze fermentacji z roślin spożywczych, takich jak trzcina cukrowa i kukurydza, to ze względu na konkurencję z łańcuchem dostaw żywności oraz ilością energii niezbędną do uprawy roślin, w porównaniu z produkcją energii z produkowanego w ten sposób paliwa, istnieje potrzeba doskonalenia technologii produkcji i rozwoju biopaliw II generacji. Różne badania podają różne wyniki stosunku wejściowych współczynników energii ale generalnie bioetanol produkowany z trzciny cukrowej ma znacznie korzystniejszy współczynnik przypadający na produkcję w stosunku do energii wejściowej (8) w porównaniu z kukurydzą (2), zależy to też od sposobu wykorzystania produktów ubocznych (Badwal i in. 2015). Jednak produkcja etanolu z surowców takich jak biomasa lignocelulozowa, pozostałości roślin spożywczych i leśnych, odpady przemysłowe oraz trawy lub rośliny drzewiaste uprawiane specjalnie w tym celu, stają się przedmiotem coraz większego zainteresowania (Cardona i Sánchez, 2007; Limayem i Ricke 2012).

6.2. Etanol jako paliwo silników spalinowych

Etanol jako paliwo wykorzystywany był już w XIX wielu. W 1872 r., gdy Otto opracował pierwszy silnik spalinowy, rafinacja ropy naftowej nie była jeszcze bardzo powszechna, dlatego paliwem dla jego silnika był właśnie 90–95% etanol. Okazało się, że alkohol etylowy jest bardzo dobrym paliwem do silników benzynowych a nawet silników diesla. W 1920 r. alkohol etylowy jako paliwo do silników samochodowych zastosował H. Ford w Modelu T natomiast w 1929 r. w Polsce rozpoczęto produkcję mieszanki paliwowej skadajcej się z 30% alkoholu i 70% benzyny. W następnym okresie produkty te zostały wyparte z rynku przez tańsze paliwa otrzymywane z ropy naftowej. W późniejszym czasie zastosowanie alkoholu etylowego jako paliwa silnikowego nie było zbyt popularne, głównie ze względu na relatywnie niskie ceny ropy naftowej i jej pochodnych. Wynikało to między innymi z tego, że z produkcją etanolu wiązały się duże nakłady energetyczne, przy czym wartość opałowa czystego alkoholu etylowego stanowi około 60% wartości opałowej benzyny. To kolejny powód, dla którego alkohol przestał być popularnym paliwem silnikowym (Dołęgowska 2009).

Choć etanol jako paliwo znany był od dawna to problem zmian klimatycznych i potrzeba wykorzystania odnawialnych źródeł energii spowodowała, że zainteresowanie nim wzrosło. Brazylia jest dobrze znana ze swojej polityki w zakresie produkcji i stosowania bioetanolu w pojazdach transportowych (Badwal i in. 2015; Demirbas 2009; Sánchez i Cardona 2008). Brazylia była też pierwszym krajem, który rozpoczął produkcję paliwa E85 (zawierającego 15% benzyny i 85% etanolu). W Polsce i w innych krajach UE dostępna jest benzyna silnikowa o zawartości do 10% etanolu, zgodnie z wymaganiami jakościowymi normy EN 228:2012 (2012). Na rynku dostępne jest też paliwo etanolowe E85, o zawartości 70÷85% etanolu (Pałuchowska i Jakóbiec 2012). Rozwój biopaliw związany jest z dążeniem do osiągniecia 10-procentowego udziału energii ze źródeł odnawialnych w sektorze transportowym, wskazanym w dyrektywie 2009/28/WE oraz dążeniem do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych w tym sektorze do 6%, zgodnie z dyrektywą 2009/30/WE. Obydwa wskaźniki są częścią przyjętego w 2009 r. przez UE pakietu klimatyczno-energetycznego (Danek 2015).

Alkohol można wykorzystywać samodzielnie, ale również mieszać go z innymi paliwami. O ile jednak w sytuacji stosowania etanolu jako domieszki należy wykorzystać alkohol etylowy pozbawiony wody (spirytusu min. 99,5%), to zawartość kilku procent wody nie jest szkodliwa, gdy alkohol jest jedynym paliwem. Modyfikacja silnika benzynowego pod katem zasilania alkoholem etylowym wymaga przeróbki gaźnika i ewentualnie zwiększenia kata wyprzedzenia zapłonu. Modyfikacja gaźnika konieczna jest ze względu na to, że do spalenia alkoholu potrzeba mniej powietrza niż do spalenia benzyny (wynika to z faktu, iż w skład cząsteczki alkoholu wchodzi jeden atom tlenu). Alkohol może być również paliwem do silnika diesla, o ile zapewni się właściwe smarowanie dysz wtryskiwaczy, na przykład poprzez mieszanie alkoholu z niewielka (5–20%) ilościa oleju roślinnego lub innego (Danek 2015). Wykorzystanie etanolu na cele paliwowe wynika m.in. z wysokiej liczby oktanowej i odporności na spalanie detonacyjne (stukowe). Drugą cechą przemawiająca za wykorzystaniem etanolu, jest wysokie ciepło parowania, przez co odparowanie alkoholu w komorze spalania przed spaleniem skutecznie chłodzi silnik. Zastosowanie etanolu jako komponentu paliw do silników o zapłonie iskrowym wiąże się z uzyskaniem odpowiednich parametrów jakościowych paliwa. Podczas produkcji paliw etanolowych mieszane są ze sobą różne frakcje weglowodorowe oraz etanol. Proces zmieszania powoduje, że część właściwości mieszaniny jest różna niż wynikałoby to z bezpośredniego wyliczenia sumy iloczynów udziałów objętościowych poszczególnych frakcji i ich właściwości fizykochemicznych, dlatego parametry jakościowe biopaliw nie sa addytywne. Dwa kluczowe parametry nieaddytywne to oktanowość i lotność (Danek 2015).

Skład mieszaniny	LOB	LOM
Benzyna bazowa węglowodorowa	93,2	82,4
Benzyna bazowa węglowodorowa + 10% etanolu	96,1	83,8
Liczba blendingowa etanolu	122,2	96,4
Benzyna bazowa węglowodorowa	94,7	84,8
Benzyna bazowa węglowodorowa + 80% etanolu	105,4*	88,3
Liczba blendingowa etanolu	108,0*	89,00

Tabela 6.1 Liczby oktanowe blendingowe

Źródło: Pałuchowska i Jakóbiec 2012

* – wartość przybliżona

LOB - liczby oktanowe badawcze

LOM - liczby oktanowe motorowe

Wg danych otrzymanych przez Pałuchowską i Jakóbca (2012) (tabela 6.1 Liczby oktanowe blendingowe) etanol w zależności od rodzajów weglowodorów w mieszaninie uzyskuje liczby oktanowe badawcze (LOB) w przedziale 93,2 – 108,0 jednostki, a liczby oktanowe motorowe (LOM) od 82,4 do 89,0 jednostki. Kolejnym kluczowym parametrem jakości paliwa jest lotność jako wypadkowa dwóch parametrów: prężności pary oraz składu frakcyjnego. Ustalone w normach produktowych EN 228:2009 dla benzyny silnikowej i CEN/TS 15293:2011 dla biopaliwa E85 odpowiednie limity mają zapewniać łatwość uruchamiania silnika zarówno zimnego jak i ciepłego, właściwa szybkość nagrzewania się i regularność pracy silnika samochodowego w warunkach klimatycznych okresu letniego i zimowego (Totten i in. 2003). Badania składu frakcyjnego paliwa etanolowego E10 opisane przez Pałuchowska i Jakóbca (2012) wykazały, że równoczesna obecność w rafineryjnej formule tego paliwa lekkich frakcji butanowych oraz etanolu wpływa na znaczne podwyższenie parametru składu frakcyjnego E70, co oddziałuje na prace silnika zarówno w niskich jak i wysokich temperaturach otoczenia. Uzyskanie wartości E70 poniżej ustalonego limitu wymaga zastosowana węglowodorów o obniżonej zawartości frakcji lekkich, głównie butanowych lub formuły nie zawierającej tych frakcji, lub obniżenia udziału etanolu w formule paliwa etanolowego E10. W badaniach nad składem frakcyjnym paliw etanolowych Pałuchowska i Jakóbiec (2012) zaobserwowali także nieznaczne obniżenie się temperatury końca destylacji wraz ze wzrostem preżności par benzyny bazowej weglowodorowej i wzrostem zawartości etanolu w paliwie końcowym. Zdaniem autorów uzyskane wyniki badań wpływu rafineryjnej formuły paliw etanolowych na preżność par paliwa E10 wskazują, że niezależnie od zawartości etanolu w formule (w zakresie 6–10% (v/v)) wzrost prężności par paliwa etanolowego zdecydowanie zależy od preżności par rafineryjnej formuły weglowodorowej, natomiast w przypadku paliwa etanolowego E85, w przeciwieństwie do paliw etanolowych z niską zawartościa etanolu E10, zmieszanie etanolu w ilości 70-85% z benzyna o rafineryjnej formule węglowodorowej powodowało obniżenie prężności par paliwa finalnego.

6.3. Ogniwa paliwowe

Wykorzystanie biopaliw wiąże się nie tylko z wykorzystaniem ich w silnikach spalinowych. Rozwój ogniw paliwowych i poszerzanie możliwości ich wykorzystania spowodowało że takie biopaliwa jak etanol stały się pożądanym paliwem docelowym do użytku w ogniwach paliwowych. Choć odkrycie ogniwa paliwowego datuje się na 1839 r., kiedy to Sir William Groove rozkładając prądem elektrycznym roztwór kwasu siarkowego na elektrodach z platyny zauważył, że gdy elektrody te pozostają w roztworze i są w kontakcie z produktami elektrolizy wodorem i tlenem to układ staje się źródłem napięcia elektrycznego. Ogniwo paliwowe Groove'a zostało w 1889 r. udoskonalone przez L. Monda i C. Langera, ale nie wywołało to szczególnego zainteresowania aż do II płowy XX w., kiedy to w 1960 r. wodorowo-tlenowe ogniwo paliwowe zostało wykorzystane w amerykańskim programie lotów kosmicznych Gemini (Piela i Czerwiński 2006).

Ogniwa paliwowe są jednym z najbardziej skutecznych sposobów przekształcania energii chemicznej w energię elektryczną (Badwal i in. 2015). Ogniwa paliwowe bezpośrednio konwertują energię chemiczna zmagazynowaną w paliwach do energii elektrycznej i w zawiązku z tym zostały zidentyfikowane jako jedno z najbardziej obiecujących technologii czystej energii dla przemysłu (An i in. 2015; Boudghene Stambouli i Traversa 2002; Winter i Brodd 2004). Działanie ogniwa paliwowego jest wydajne, czyste i ciche. Ogniwa paliwowe mogą być wykorzystywane we wielkoskalowych stacjonarnych systemach do rozproszonego wytwarzania energii, jak również do małych przenośnych urządzeń do zasilania urządzeń mikroelektronicznych i pomocniczych jednostek zasilania (APU) w pojazdach (Wee 2007).

Wodór był powszechnie stosowanym paliwem do zasilania ogniw paliwowych, zwłaszcza ogniw z membraną PEMFC (ang. Proton-Exchange Membrane Fuel Cell), do wymiany protonów (Devanathan 2008). Jednak produkcja czystego wodoru jest nieopłacalna, dodatkowo wodór generuje trudności związane z jego przechowywaniem i transportem. Z tego względu paliwa ciekłe, które wykazują znacznie większa gęstość energii i są łatwiejsze do transportu i przechowywania stały się atrakcyjną alternatywa dla wodoru (An i in. 2015). Spośród różnych paliw ciekłych najbardziej obiecujący wydawał się metanol, przede wszystkim dlatego, że jest to najprostszy alkohol i ulega utlenianiu łatwiej niż inne paliwa alkoholowe. Stad, bezpośrednie ogniwa paliwowe wykorzystujące metanol (DMFC) zostały dokładnie zbadane w ciągu ostatnich kilku dekad (Kamarudin i in. 2013; Zhao i in. 2009). Jednak technologia DMFC napotkała problemy techniczne związane z powolna kinetyka reakcji anodowej (Zhao i in. 2011) i mieszaniem się metanolu (Ahmed i Dincer, 2011). Co więcej, nieodłączną wadą metanolu jest jego toksyczność i lotność, które utrudniają jego komercyjne wykorzystanie (Lamy i in. 2002), Etanol jest znacznie mniej toksyczny niż metanol; ma wyższą energię właściwa (8,0 kWh kg⁻¹) niż metanol (6,1 kWh kg⁻¹) i może być produkowany w dużych ilościach z biomasy. Czynniki te sprawiają, że etanol, zwłaszcza w połączeniu z technologią niskoemisyjną, taką jak ogniwa paliwowe, jest atrakcyjny zarówno z ekonomicznego, jak i środowiskowego punktu widzenia. Czynniki te zadecydowały o znacznym zainteresowaniu i rozwojem systemów ogniw paliwowych działających bezpośrednio na bioetanol (Badwal i in. 2015).

Jednak pomimo znacznego zapotrzebowania rynku na tę technologię, bezpośrednie wykorzystanie etanolu w ogniwach paliwowych jest w dużej mierze niedostatecznie rozwinięte. Gęstości mocy i czasy życia uzyskane dla ogniw paliwowych etanolu są znacznie niższe niż wymagane do komercjalizacji tej technologii (Badwal i in. 2015). Jest to częściowo związane z jego powolną kinetyką elektrodową wymagającą 12 elektronów na cząsteczkę etanolu do utleniania elektrochemicznego ($C_2H_5OH + 3H_2O = 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$) oraz dysocjacji wiązania C – C. Dla porównania elektrochemiczne utlenianie wodoru wymaga 2 elektronów, a metanolu 6 elektronów. W związku z tym konieczny jest znaczny wysiłek w opracowaniu odpowiedniego katalizatora anodowego, który ułatwi utlenianie etanolu, i nie będzie ulegał degradacji podczas długotrwałego działania; a także katalizatora katodowego, który ma wysoka tolerancję na etanol i jego produkty uboczne, powstające w wyniku niepełnego utleniania etanolu. Ponadto opracowywanie polimerowego ogniwa paliwowego na bazie membrany elektrolitycznej wymaga dużych obciażeń elektro-katalizatorami z metali szlachetnych w porównaniu z konwencjonalnymi niskotemperaturowymi systemami ogniw paliwowych na bazie wodoru. Praca wysokotemperaturowa bezpośredniego ogniwa paliwowego z etanolem może zwiększyć kinetykę reakcji, zmniejszyć zatrucie katalizatora i wykorzystanie tanich katalizatorów. (Badwal i in. 2015)

6.4. Etanolowe ogniwa paliwowe – rodzaje

Szereg alkoholowych ogniw paliwowych jest w trakcie opracowywania i obejmuje zarówno systemy pracujące w niskiej (<100°C), jak i wysokiej temperaturze (> 400–500°C); elektrolity przewodzące protony i jony tlenu, systemy na bazie ciekłego lub stałego elektrolitu; oraz bezpośrednie i pośrednie ogniwa paliwowe na etanol.

6.4.1. Pośrednie ogniwa paliwowe zasilane etanolem

Pośrednie ogniwa paliwowe zasilane etanolem są to zasadniczo tradycyjne ogniwa paliwowe napędzane wodorem. W tych układach etanol jest poddany reformingowi zewnętrznie w celu wytworzenia mieszaniny CO i H_2 , po czym następuje konwersja CO do CO_2 i oczyszczanie gazu. Reaktor WGS (ang. water-gas shift) może być dwustopniowy; wysokotemperaturowy reaktor zmiany gazu wodnego (HT WGS), który pracuje w temperaturze 623–643 K, a następnie niskotemperaturowy reaktor WGS (LT WGS) pracujący w temperaturze 473–493 K (Agus i in. 2005). Wysokotemperaturowy reaktor WGS zapewnia szybszą kinetykę i przekształca 90% CO w CO₂, a w niskotemperaturowym reaktorze WGS przemiana CO w CO_2 jest uprzywilejowana termodynamicznie i 90% pozostałego CO jest usuwane. Każdy resztkowy CO może być dalej przekształcony w metan przez metanizacje katalityczną w zależności od tolerancji CO ogniwa paliwowego (Contreras i in. 2014). Tak otrzymany wodór jest następnie podawany do normalnego ogniwa paliwowego o wysokiej lub niskiej temperaturze. Generalnie częściej stosuje się reformery parowe, jednak można również stosować inne reformery oparte na reforming
u CO_2 lub auto-reformingu termicznym. Ponieważ etanol jest cennym źródłem wodoru, zbadano dużą liczbę reformerów etanolu i katalizatorów reformowania etanolu, a także przeprowadzono badania nad podstawowym mechanizmem reakcji tego procesu (Vaidya i Rodrigues, 2006). Katalizatory reformujące na bazie niklu wydają się być odpowiednim kompromisem między kosztami a wydajnością, podczas gdy katalizatory na bazie rodu są najlepsze pod względem długoterminowej stabilności; z MgO, Al₂O₃, ZnO i La₂O₃ jako odpowiednie nośniki dla katalizatorów reformingu (Ni i in. 2007). Pomimo wysokiej wydajności i raportów z kilku badań w skali laboratoryjnej, technologia jest wciąż na wczesnym etapie i dla systemów komercyjnych dostępne informacje są bardzo ograniczone.

6.4.2. Ogniwa paliwowe ze stałym tlenkiem

Ogniwa paliwowe ze stałym tlenkiem (SOFC – ang. Solid Oxide Fuel Cell) pracują w zakresie temperatur od średnich do wysokich (400–1000°C), mają bardzo wysoką tolerancję na CO i mogą wykorzystywać CO jako paliwo, ale cechują się dużą opornością elektrolitu, która ma wpływ na zmniejszenie sprawności ogniwa. SOFC opiera się na stałym elektrolicie tlenkowym, który może być materiałem ceramicznym zawierającym tlen – jon (O^{2}) lub przewodzącym proton (H^+). Przewodniki tlenowo-jonowe są zdecydowanie najbardziej popularnymi elektrolitami i są stosowane w wielu komercyjnych systemach SOFC. W typowych komercyjnych płaskich ogniwach SOFC elektrolit zastąpiony jest membraną ceramiczną. Inne typy konstrukcji SOFC to anodowe lub katodowe płaskie lub rurowe ogniwa SOFC (Singhal i Kendall 2003; Stambouli i Traversa 2002). Większość systemów SOFC jest zasilana albo czystym paliwem wodorowym, albo wodorem CO. W literaturze dostępnych jest również szereg wyników badań nad SOFC zasilanych różnymi innymi węglowodorami, takimi jak metan (Singhal i Kendall, 2003; Stambouli i Traversa 2002). Paliwa węglowodorowe badane w SOFC to głównie paliwa gazowe, takie jak metan lub propan, zdarzają się jednak opracowania na temat SOFC zasilanego bezpośrednio paliwami ciekłymi, takimi jak etanol (Lee i in. 2012).

6.4.3. Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów

W przypadku stosowania niskotemperaturowych ogniw paliwowych, takich jak PEMFC (ang. Proton-Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC), niezbędna jest konwersja i usunięcie resztkowego CO do bardzo niskiego poziomu (<10–20 ppm). Elektrolitem jest membrana polimerowa zawierająca silnie kwasowe grupy sulfonowe, np. nafion, pokryta platyną pełniącą funkcję katalizatora.

Ze względu na cechy takie jak niska temperaturą pracy, krótki czas rozruchu, niewielka masa oraz rozmiary w porównaniu z innymi ogniwami, rozważa się wykorzystaniem tych ogniw do napędzania autobusów i samochodów (Lewandowski 2007).

6.4.4. Ogniwo paliwowe bezpośrednio zasilane etanolem

Ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio etanolem (ang. Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC) są szczególnym przypadkiem ogniwa z polimerową membraną elektrolityczną. Jego budowa jest podobna do budowy klasycznego ogniwa typu PEMFC. Paliwem jest etanol. Oprócz etanolu, inne paliwa alkoholowe takie jak metanol (CH₃OH) i glikol etylenowy (CH₂OH)₂ są używane do bezpośredniego (lub pośredniego) zasilania w ogniwach paliwowych (Badwal i in. 2015). Polimerowa membrana elektrolityczna może być oparta na nafionie lub innym polimerze transportującym protony. Odwracalny potencjał komórek w standardowych warunkach DEFC wynosi około 1,14 V. Na katodzie tlen jest redukowany przez protony migrujące przez membranę elektrolitu do wody. Jednak w przeciwieństwie do bezpośrednich ogniw paliwowych PEM na bazie wodoru, konwersja etanolu i stopień wykorzystania są bardzo niskie. Występują problemy z powolną lub bardzo powolną kinetyką elektrod przy anodzie, skrzyżowaniu etanolu i tworzeniu wielu produktów pośrednich (np. aldehydu, kwasu octowego itp.) (Badwal i in. 2015).

6.4.5. Alkaliczne DEFC

Większość badań ogniw paliwowych na bazie ciekłego elektrolitu prowadzonych w ostatnich latach dotyczyła wykorzystanie metanolu lub etanolu w środowisku alkalicznym. Stwierdzono, że aktywność utleniania metanolu wzrasta wraz ze zmianą roztworów z kwasowych na wysoce zasadowe (Pierozynski i Mikolajczyk 2017a). Najwyższą szybkość utleniania stwierdzono dla 6M roztworu metanolu / 6M KOH a przez odpowiedni dobór jonów hydroksylowych do stężenia metanolu, tworzenie pośrednich produktów reakcji można całkowicie zatrzymać. W przypadku ogniwa paliwowego bezpośredniego na etanol, (z etanolem zmieszanym z alkalicznym elektrolitem), jonami hydroksylowymi są cząstki elektroaktywne, a związane z nimi reakcje elektrochemiczne zachodzą na odpowiednich elektrodach.

Szczytowe gęstości mocy uzyskane w 25°C i 60°C wynosiły odpowiednio 11,4 i 18 mWcm² (Verma i Basu 2007). W tym badaniu zasugerowano, że utlenianie etanolu przebiegał tylko do aldehydu octowego z udziałem 2 elektronów i reakcja ta nie generowała CO_2 .

6.5. Katalizatory

Katalizatory stosowane w procesorach paliwowych można podzielić na cztery kategorie:

- katalizatory tlenkowe,
- katalizatory z metali szlachetnych,
- katalizatory z metali nieszlachetnych,
- enzymy.

Systemy wykorzystujące katalizator na bazie metalu były badane od dziesięciolecia i nadal cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy (Pierozynski i Mikolajczyk 2017b). Tymczasem enzymy biologiczne do przetwarzania paliwa znajdują się na wczesnym etapie badań i wymagają dalszego rozwoju. Może to być obiecująca alternatywa dla ulepszenia procesu reformingu biomasy w przyszłości (Cavallaro 2000; Dobosz i in. 2016; Liu i Dong 2007; Wang i in. 2007; Xuan i in. 2009).

6.6. Koszt DEFC

Istotną kwestią, która ogranicza powszechną komercjalizację kwaśnych DEFC, jest wysoki koszt systemu (An i in. 2015). Koszt ogniw DEFC pracujących w środowisku kwaśnym został oszacowany na 3369 USD kW⁻¹, czyli około 20 razy wyższy niż PEMFC (177 USD kW⁻¹). Wysoki koszt za moc jednostkową przypisywany jest nie tylko wysokiemu kosztowi katalizatora na bazie Pt (zazwyczaj 4,0 mg cm² w kwasowych DEFC, w przeciwieństwie do 0,5 mg cm² w PEMFC), ale także małej gęstość mocy. Ponadto membrany (zazwyczaj nafionowe) stosowane w tego typu ogniwie paliwowym są również drogie (675 USD m²).

Jedną z przewag konkurencyjnych alkalicznych DEFC jest koszt materiałów; na podstawie danych eksperymentalnych został on oszacowany na kwotę 612 USD kW⁻¹ (Xu i in. 2010), która jest znacznie niższa niż dla kwaśnych DEFC (3369 USD kW⁻¹). Niski koszt ogniw na jednostkę mocy przypisuje się nie tylko zastosowaniu katalizatorów nieplatynowych i alkalicznych membran elektrolitycznych, ale także z powodu wysokiej gęstości mocy ogniwa (An i in. 2015; Antolini, 2007). W związku z tym tańsze alkaliczne DEFC wydają się być bardziej konkurencyjne komercyjnie niż droższe DEFC kwasowe.

6.7. Komercyjne wykorzystanie ogniw paliwowych

Komercyjne wykorzystanie ogniw DEFC wymaga jeszcze wielu badań nad czasem pracy ogniwa bez potrzeby jego regeneracji jak i opracowania katalizatorów, które pozwolą na reakcję całkowitego utleniania w szybkim tempie. Kolejnym ważnym aspektem koniecznym do rozwiązanie jest zagospodarowanie pozostałości poprocesowych.

6.7.1. Zastosowanie DEFC

W literaturze można spotkać kilka przykładów prototypów stosów i systemów w oparciu o ogniwa paliwowe PEM, bezpośrednio zasilane roztworami etanolu (DEFC) lub wodorem otrzymanym w drodze reformingu etanolu o mocy od kilku watów do kW. NDC Power z siedzibą w Cheyenne w USA opracowało katalizator na bazie platyny do ogniw paliwowych z bezpośrednim przepływem etanolu i wprowadziło na rynek technologię do zastosowań przenośnych w zakresie mocy 3–250 W (Badwal i in. 2015). Ogniwa oferują czas pracy > 3700 h bez konieczności regeneracji katalizatora. Jednym z większych stosów zbudowanych przez NDC Power było ogniwo paliwowe EOS o mocy 1 kW składające się z 36 ogniw i żywotności ponad 1200 godz. (Badwal i in. 2015).

Istnieją również doniesienia, że armia amerykańska zawiązała partnerstwo z NDC Power mające na celu opracowanie bezpośredniego ogniwa paliwowego na etanol (Badwal i in. 2015), i była zainteresowana testowaniem prototypu ogniwa paliwowego o mocy 10 kW (Kamarudin i in. 2013).

Chociaż DEFC jest wciąż nowym systemem na rynku, pojawiają się pewne rozwiązania, które pokazują potencjał tych ogniw. EOS Direct Ethanol Fuel Cell jest jednym z produktów NDC Power, które używały katalizatorów nie platynowych do budowy anody i katody.

Etanol i powietrze są wykorzystywane jako paliwo do zasilania urządzeń w aplikacjach przenośnych, takich jak PDA, laptop i telefon. Dzięki osiągnięciu NDC Power, możliwe było opracowanie projektu stosu głównie dla aplikacji przenośnych tj. EOS Direct Ethanol Fuel Cell o wymiarach 125 mm 115 mm 102 mm, które miało moc około 102 W przy pracy ponad 3700 h bez regeneracji katalizatora. Natężenie prądu i napięcie wahały się odpowiednio od 1,0 A do 8,9 A i 1,0 V do 21,0 V, (Kamarudin i in. 2013).

Kolejnym przykładem jest zestaw Bio-energy Discovery Kit firmy Horizon Fuel Cell. Firma opracowała wiele przenośnych aplikacji ogniw paliwowych, takich jak Fuel Cell Car Science Kit, Bio-Hydrogen Discovery Kit itp. Jeden z ich produktów został stworzony w wykorzystaniem DEFC jako źródła generującego energię, a cena wyniosła około 99,99 USD (Kamarudin i in. 2013).

Pierwszy na świecie pojazd zasilany bezpośrednim ogniwem paliwowym na etanol zademonstrowali studenci z niemieckiego Uniwersytetu w Offenburgu. Moc stosu DEFC wynosiła 2 kW, co dało 40 V z 60 ogniw, każde o powierzchni aktywnej 18 cm x 18 cm (Badwal i in. 2015; Kamarudin i in. 2013). Elektrody aktywowane wysokowydajnymi katalizatorami wolnymi od platyny (seria Hypermec 3) dla tego stosu DEFC zostały dostarczone przez włoskiego producenta Acta SpA (Badwal i in. 2015). Według Acta, katalizator ten wytwarzał szczytowe gęstości mocy ponad 250 mWcm² w 80°C z etanolem, przy trwałości ogniwa paliwowego ponad 3000 h przy niskich obciążeniach prądowych.

Niektóre firmy, takie jak Tropical SA i Helbio SA z Grecji, pracują nad reformingiem etanolu i systemami CHP, które wykorzystują wodór w ogniwach paliwowych PEM (Badwal i in. 2015). W 2001 r. firmy US DOE, Caterpillar, Nuvera Fuel Cells i Williams Bio-Energy opracowały komercyjne ogniwo paliwowe zasilane etanolem o mocy 15 kW do pracy stacjonarnej (Badwal i in. 2015). W grudniu 2008 r. Firma Tropical SA w ramach projektu "Produkcja biopaliw i energii z ogniwami paliwowymi na wodór" pomyślnie zrealizowała instalację i działanie systemu ogniw paliwowych PEM zasilanych etanolem o mocy 5 kW w destylarni wina B. G. Spiliotopoulos S.A. w pobliżu miasta Patras w Grecji (Badwal i in. 2015).

6.8. Podsumowanie

Ogniwa paliwowe, a zwłaszcza DEFC, wydają się być obiecującym źródłem energii. Jednak DEFC nadal znajduje się w fazie badań. DEFC był stosowany w kilku aplikacjach, głównie w przenośnych urządzeniach, które mogą przekonać o niezawodności etanolu w ogniwie paliwowym. Obecnie rozwój DEFC jest skoncentrowany na katalizatorach w celu wzmocnienia elektroutleniania etanolu. Ponadto rozwój DEFC w środowisku alkalicznym i zastosowanie katalizatorów innych niż Pt w systemie DEFC jest wyzwaniem badawczym, co pozwoli na obniżenie kosztów budowy ogniw (Kamarudin i in. 2013).

Do innych zalet konwersji energii opartej na ogniwach paliwowych w stosunku do konwersji w silnikach cieplnych potencjalnie należą: (i) prostota urządzenia, (ii) brak hałasu związanego z wybuchowym spalaniem paliwa oraz (iii) lepsza kontrola zanieczyszczeń przy wykorzystaniu paliw kopalnych. Z powodu wymienionych zalet ogniw paliwowych, uważa się, że będą one odgrywały bardzo istotną rolę w przyjaznej środowisku energetyce przyszłości. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że ogniwa paliwowe jako konwerter energii paliwa i utleniacza mogą stać się najwyżej jednym z elementów tej energetyki i to nie najważniejszym. Najważniejsze będzie pozyskiwanie paliwa jako nośnika energii w sposób odnawialny, czyli bez zaburzenia równowagi pierwiastków i związków chemicznych w biosferze (Piela i Czerwiński 2006).

7. ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ BIOPALIW

Obowiązująca dyrektywa promująca odnawialne źródła energii obliguje kraje członkowskie do osiagniecia w całkowitym zużyciu paliw transportowych 10% paliw odnawialnych do 2020 r. (Dyrektywa 2009/28/WE). Jednocześnie dyrektywa dotycząca jakości paliw wymaga od dostawców paliw, aby wprowadzone do obrotu biopaliwa zmniejszyły emisję gazów cieplarnianych w transporcie o 6% do 2020 r. (Dyrektywa 2009/30/WE). Wymienione cele miały być osiągnięte poprzez rozwijanie zrównoważonej produkcji biopaliw. Kryteria takiej produkcji wymagały, aby produkcja surowców na cele paliwowe nie powodowała bezpośrednich zmian w użytkowaniu gruntów zasobnych w wegiel organiczny, zapewniała ochronę bioróżnorodności oraz powodowała w cyklu życia biopaliw zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych (GHG) początkowo o 35%, a od stycznia 2018 o 50%, zaś dla instalacji nowych (uruchomionych po 5 października 2015 r.) o 60% w stosunku do paliw konwencjonalnych (Dyrektywa 2009/28/WE). Surowce do produkcji biopaliw nie mogły przy tym pochodzić z lasów pierwotnych, obszarów ochrony przyrody oraz użytków zielonych o dużej bioróżnorodności (Dyrektywa 2009/28/WE). Spełnienie tych wymogów podlegało certyfikacji, co było koniecznym warunkiem zaliczenia produkowanych biopaliw do osiągania nałożonych celów substytucji paliw konwencjonalnych przez biopaliwa. Okazało się jednak, że bezpośrednie zmiany użytkowania gruntów zasobnych w wegiel, polegające na przykład na przekształceniu lasów czy użytków zielonych na grunty orne przeznaczone pod produkcje biopaliw, nie sa jedynymi źródłami wiekszych emisji GHG. Stwierdzono bowiem, że źródłem dodatkowej emisji gazów cieplarnianych mogą być również pośrednie zmiany w użytkowaniu gruntów (ILUC) (Dyrektywa 2015/1513, Ahlgren i Lucia 2014). W uproszczeniu zachodzą one dlatego, że powierzchnia gruntów ornych przeznaczonych na produkcję żywności i pasz jest ograniczona i dostosowana do istniejącego zapotrzebowania na te produkty. Jeśli więc 1 ha gruntu produkującego żywność lub pasze przeznaczy się na produkcję biopaliw, to oznacza to, że 1 ha innego gruntu nieużytkowanego rolniczo musi być pozyskany i przekształcony na cele produkcji żywności i pasz lub musi nastąpić intensyfikacja produkcji na istniejących gruntach rolnych. Zazwyczaj uprawa pozyskanego gruntu lub intensyfikacja produkcji wiąże się ze zwiększoną emisją gazów cieplarnianych. Uświadomienie istnienia ILUC było jednym z powodów nowelizacji dyrektywy 2009/28/WE w 2015 r. (Dyrektywa 2015/1530). Nowelizacja ograniczyła udział biopaliw

z surowców wykorzystywanych na cele żywnościowe lub paszowe (paliwa I generacji) do 7% w 10% celu substytucji paliwowej. Oznacza to, że pozostałe 3% biopaliw do 2020 r. należałoby wyprodukować w postaci paliw drugiej i wyższych generacji lub z odpadów bądź produktów ubocznych gospodarki żywnościowej i paszowej. Zachętą do takiej produkcji miała być możliwość podwójnego lub wielokrotnego liczenia biopaliw produkowanych z surowców nieżywnościowych. Na przykład wyprodukowanie 1 jednostki bioetanolu z melasy, która jest produktem ubocznym przemysłu cukrowniczego, pozwalało zaliczyć na cel substytucji paliwowej 2 jednostek biopaliwa.

Wymagane przez dyrektywę zwiększenie redukcji emisji GHG w cyklu życia biopaliw, liczonym na każdym etapie produkcji (od produkcji nasion, poprzez uprawę, konwersję biomasy do biopaliwa, transport, aż po dystrybutor na stacji paliwowej), sprawia, że niektórym biorafineriom będzie trudno sprostać postawionym wymaganiom (rys. 7.1). Problemy z tym mogą mieć przede wszystkim te biorafinerie, które produkują biodiesel z oleju palmowego (6; proces nieokreślony), ale także nowe biorafinerie produkujące biodiesel z nasion rzepaku (5). W produkcji bioetanolu ograniczeniu emisji o 50% i 60% może nie sprostać bioetanol, dla którego surowcem jest ziarno pszenicy (2; konwencjonalny kocioł opalany gazem ziemnym). Ograniczenie emisji o 50% zapewni etanol produkowany z buraka cukrowego (1), zaś ograniczeniu więcej niż o 60% bioetanol produkowany z pszenicy (3; energia z elektrociepłowni opalanej słomą) oraz bioetanol produkowany z trzciny cukrowej (4).



Rys. 7.1. Domyślne wartości emisji dla niektórych ścieżek produkcji biopaliw ze zaznaczonymi celami ograniczenia emisji (1 – bioetanol z buraka cukrowego, 2– bioetanol z pszenicy (energia z kotła opalanego gazem), 3 – bioetanol z pszenicy (energia z elektrociepłowni opalanej słomą), 4 – bioetanol z trzciny cukrowej, 5 – biodiesel z rzepaku, 6 – biodiesel z oleju palmowego; emisja z paliw konwencjonalnych 94,1 g CO₂ eq/MJ) Źródło: The Swedish Knowledge Centre for Renewable Transportation Fuels, 2017

Trudno wyrokować, ze względu na brak danych, w ilu spośród 224 biorafinerii aktywnych obecnie w UE (BIC, 2017) trzeba będzie poszukiwać dalszych możliwości ograniczenia emisji GHG, a w ilu z nich będzie to niemożliwe. Z przedstawionych danych wynika jednak dość jasna konkluzja, że rysuje się pilna potrzeba rozwijania biorafinerii bazujących na surowcach nieżywnościowych o możliwie niskim ILUC (Roundtable on Sustainable Biomaterials 2015) i gwarantujących ograniczenie emisji GHG poniżej progów emisji przy jednoczesnym dążeniu do obniżania cen produkowanych biopaliw płynnych i biopłynów.

Wydaje się również uzasadnionym przypuszczenie, że obowiązujące obecnie i nowo wprowadzane regulacje prawne, w tym zwłaszcza wymagania dotyczące zrównoważonej produkcji biopaliw, mogą w przyszłości inaczej kształtować podaż i rynek biopaliw oraz biopłynów w UE. Dziś sytuację na rynku biopaliw w skrócie można by krytycznie scharakteryzować następująco (Transport & Environment 2017):

- 4 litry na każde 5 litrów biopaliw w UE stanowi biodiesel,
- około połowa biodiesla w UE produkowana jest z surowców importowanych, nie zaś z upraw prowadzonych przez rolników unijnych,
- jedna trzecia produkowanego w UE biodiesla produkowana jest z oleju palmowego, co czyni Wspólnotę jednym z głównych importerów tego surowca,
- wzrost produkcji biodiesla w UE od 2009 r. osiągany był głównie dzięki importowi surowców oraz wykorzystywaniu zużytych olei,
- z całej ilości oleju rzepakowego produkowanego w UE około 60% zużywane jest przez sektor produkcji biodiesla,

Przedstawiona krytyczna ocena obecnej sytuacji na rynku biopaliw nie jest odosobniona w publicznej debacie o obecnej i przyszłej zrównoważonej produkcji biopaliw. Jest ona dość dobrym przykładem nacisków społecznych na racjonalizowanie produkcji biopaliw. Zapewnić to mogą bardziej zaawansowane technologicznie platformy biorafinerii (Diep i in. 2012, Özdenkçi i in. 2017).

7.1. Biopaliwa jako produkt biorafinerii

Pojęcie "biorafineria" nie jest kompletnie nowe. Od dawna przemysły cukrowniczy, skrobiowy, olejarski czy papierniczy, które stosują tradycyjne procesy konwersji biomasy do uzyskiwania swoich produktów nazywane były rafineriami pierwszej fazy. Obecnie rafinerie te nie są raczej zaliczane do biorafinerii. Bowiem terminem tym objęto rafinerie produkujące w sposób zrównoważony całe spectrum chemikaliów, materiałów oraz energii. Jest to bodaj najprostsza z wielu definicji tego pojęcia, która zaistniała w kontekście globalnych zmian klimatu, bezpieczeństwa energetycznego, ograniczonych zasobów paliw konwencjonalnych oraz polityki rolnej i energetycznej.



Rys. 7.2. Rozmieszczenie bioiorafinerii w Europie w 2017 r. Źródło: BIC, 2017.

Obecnie aktywnych jest w Europie ogółem 224 biorafinerii, w tym 3 w Polsce (rys. 7.2) (BIC, 2017). Najwięcej biorafinerii (64) przetwarza oleje i tłuszcze w produkcji biodiesla I i II generacji (kolor żółty). Zbliżona liczba (63) biorafinerii przetwarza cukry lub skrobię produkując etanol I generacji oraz inne chemikalia (kolor niebieski). W 54 biorafineriach prowadzi się chemiczne przetwarzania olejów i tłuszczów (kolor pomarańczowy). Przetwórstwo drewna prowadzi 25 biorafinerii, które produkują; pulpę, biochemikalia, biopaliwa, energię elektryczną i ciepło (z wyłączeniem pulpy do produkcji papieru; kolor czarny). W 13 biorafineriach przetwarzane są odpady w celu otrzymywania różnych produktów w zależności od typu odpadów (kolor zielony). Zaledwie 5 biorafinerii przetwarza lignocelulozę inną niż drewno w celu otrzymywania; pulpy, włókna, białek, biochemikaliów, biopaliw, energii elektrycznej i cieplnej (kolor oliwkowy).

W większości aktywnych obecnie biorafinerii głównym produktem są biopaliwa (rys. 7.3) (Demirbas 2009). Surowce zawierające cukry i skrobię są wykorzystywane do produkcji bioetanolu. Biomasa lignocelulozowa jest lub może być przetwarzana w pięciu procesach konwersji do paliw silnikowych (piroliza, gazyfikacja, upłynnianie), metanu lub bioetanolu. Oleje roślinne na drodze estryfikacji przekształcane są w biodiesel.



Rys. 7.3. Biopaliwa jako produkt konwersji biomasy w biorafineriach Źródło: Demirbas 2009.

Bioetanol dodawany jest do etyliny w ilościach 5% objętościowych (v), która może być wykorzystywana we wszystkich silnikach benzynowych (E5). Etylina z dodatkiem 10%v bioetanolu (E10) może być wykorzystywana w prawie wszystkich silnikach. Większe dodatki bioetanolu 85%v (E85) oraz 95%v (E95) wymagają technicznych modyfikacji silnika. Biodiesel mieszany z olejem napędowym w ilości maksymalnej 7%v może być wykorzystywany we wszystkich silnikach na olej napędowy (B7). Większe dodatki biodiesla niż 7%v wymagają technicznej modyfikacji silnika. Paliwa silnikowe otrzymywane z biomasy lignocelulozowej mogą zastępować etylinę lub olej napędowy, jeśli mieć będą wymaganą jakość i niską zawartość siarki. Problemem jest jednak to, że mogą to być paliwa co najmniej o 65% droższe od paliw konwencjonalnych (Yazan i in. 2016).

O tym, które biorafinerie będą się rozwijać w latach 2020–2030 decydować będzie nowa dyrektywa promująca odnawialne źródła energii (RED II), która określa nowe kryteria zrównoważonego rozwoju biopaliw (Komisja Europejska, 2017).

W artykule 7 wniosku dyrektywy RED II ustalono, że udział biopaliw produkowanych z roślin, które mogą być wykorzystywane na cele żywnościowe lub paszowe powinien być nie większy niż 7% końcowego zużycia energii w transporcie drogowym i kolejowym w danym państwie członkowskim. W 2030 r. limit ten ma ulec obniżeniu do 3,8%. Państwa członkowskie mogą ustanowić niższy limit, np. wkładu paliw produkowanych z roślin oleistych z uwzglednieniem ILUC. W artykule 25 zawarto zapis, że państwa członkowskie wymagać będą od dostawców paliw zapewnienia minimalnego udziału energii z zaawansowanych biopaliw, co najmniej w ilości 1,5% w 2021 r., zaś w 2030 r. co najmniej 6,8% w całkowitej ilości energii w paliwach (część B załącznika X). W podanym zakresie udział zawansowanych biopaliw i biogazu produkowanych z surowców odpadowych wymienionych w części A i B załącznika IX wynieść ma co najmniej 0,5% w 2021r. oraz 3,6% w 2030 r. w zużyciu paliw transportowych. Zmodyfikowane kryteria zrównoważonego rozwoju biopaliw przedstawiono w artykule 26. Według nich ograniczenie emisji gazów cieplarnianych ma wynosić:

- co najmniej 50% w przypadku biopaliw i biopłynów produkowanych w instalacjach działających w dniu 5 października 2015 r. lub wcześniej,
- co najmniej 60% w przypadku biopaliw i biopłynów produkowanych w instalacjach działających po dniu 5 października 2015 r.,
- co najmniej 70% w przypadku biopaliw i biopłynów produkowanych w instalacjach uruchomionych po dniu 1 stycznia 2021 r,
- co najmniej 80% w przypadku biopaliw stałych wykorzystywanych w generacji energii elektrycznej, cieplnej oraz chłodu.

Ponadto w artykule tym ulepszono dotychczasowe unijne kryteria zrównoważonego rozwoju rozszerzając ich zakres na biomasę i biogaz wykorzystywane w generacji energii elektrycznej, ciepła i chłodu. Zaostrzono kryterium ochrony torfowisk. Wprowadzono nowe, oparte na analizie ryzyka kryterium zrównoważonego rozwoju dla biomasy leśnej oraz wymóg dla sektorów LULUCF (sektory związane z użytkowaniem gruntów, zmianą użytkowania gruntów i leśnictwem) zapewniający właściwe rozliczanie ilości dwutlenku węgla uwalnianego do atmosfery w wyniku stosowania biomasy leśnej do wytwarzania energii. W celu uniknięcia nadmiernego obciążenia administracyjnego wymogu obniżania emisji gazów cieplarnianych nie stosuje się do małych instalacji o mocy w paliwie niższej niż 20 MW, które produkują energię elektryczną, cieplną i chłodniczą z wykorzystaniem biomasy.

Z przytoczonych zapisów wynika jednoznacznie, że KE dąży do ograniczenia produkcji paliw pierwszej generacji na rzecz rozwoju paliw wyższych generacji. Aneks IX punkt A i B wniosku dyrektywy wskazuje, że zaawansowane paliwa należałoby produkować z: glonów, odpadów komunalnych nie podlegających recyklingowi, bioodpadów, odpadów biomasy pochodzenia przemysłowego nieprzeznaczonych do produkcji żywności lub pasz, słomy i innych produktów ubocznych rolnictwa, obornika i gnojowicy, surowej gliceryny, odpadów leśnych, celulozy z roślin nieprzeznaczonych na cele spożywcze i paszowe, zużytych olei kuchennych, niektórych tłuszczów zwierzęcych oraz melasy. Paliwa z tych surowców mogłyby ograniczyć emisję gazów cieplarnianych o 78–89% w stosunku do paliw konwencjonalnych (Aneks V, B).

Dyrektywa RED II nie weszła jeszcze w życie, a już przytaczane są wątpliwości dotyczące możliwości zrównoważonego rozwoju zaawansowanych biopaliw (EURACTIV 2018). Z drugiej zaś strony niekiedy zarzuca się KE, że dyskryminacja bioetanolu I generacji, ze względu na kryteria zrównoważonego rozwoju, nie znajduje naukowego uzasadnienia (NOVA Institute 2017). Zwłaszcza w odniesieniu do etanolu produkowanego z buraka cukrowego.

7.1.1. Platforma cukrowa

Trudno jest pozyskać dane z certyfikacji cyklu życia bioetanolu pochodzącego platformy cukrowej. Na podstawie dostępnych danych sądzić by można, że redukcja emisji gazów cieplarnianych na przestrzeni lat poprawia się (ePURE, 2018). Według opinii ePURE średnia ważona wartość ograniczenia emisji była w 2017 r. większa niż 70% (rys. 7.4).

Wynik ten oznacza, że bioetanol spełniłby pod względem ograniczenia emisji wymagania RED II dla instalacji uruchomionych po 1 stycznia 2021 r.

Bioetanol I generacji otrzymywany jest z 1-platformy (cukry C6) w biorafineriach wykorzystujących rośliny uprawne bogate w cukry lub skrobię. Produktami ubocznymi są pasze (DDGS, pulpa buraczana) (rys. 7.5) (IEA Bioenergy, 2013). Wykorzystanie produktów paszowych w chowie zwierząt zmniejsza emisję gazów cieplarnianych oraz zwiększa ograniczenia emisji (mechanizm alokacji). Komercyjnie działające platformy mają zdolności produkcyjne 100 do 300 tysięcy ton bioetanolu rocznie. Do niedawna (2015 r.) 40% światowej produkcji bioetanolu pochodziło z przetwarzania cukru i melasy, zaś 60% z przetwarzania roślin skrobiowych (Eggleston i Lima 2015). Trwają prace nad dywersyfikacją produktów tych biorafinerii (inne alkohole, chemikalia i kwasy organiczne).



Źródło: ePURE, 2018.

Ze względu na wymagania RED II dotyczące udziału paliw zaawansowanych zyskiwać mogą na znaczenia platformy przerabiające produkty uboczne rolnictwa lub odpady. Przykładami mogą być 4-paltforma przetwarzająca słomę do cukrów C6 i C5, ligniny, bioetanolu, energii elektrycznej i cieplnej oraz pasz (rys. 7.6) lub 3-platforma przetwarzająca zrębki drzewne do bioetanolu, energii elektrycznej i cieplnej oraz fenoli (rys. 7.7) (IEA Bioenergy 2013).



Rys. 7.5. 1-platforma biorafinerii cukrowej (cukry C6) wykorzystująca rośliny bogate w skrobię i cukry Źródło: IEA Bioenergy 2013; ee – energia elektryczna, ec – energia cieplna.



Rys. 7.6. 4-platforma biorafinerii cukrowej (cukry C6, C5, lignina) wykorzystująca słomę (IEA Bioenergy, 2013; ee – energia elektryczna, ec – energia cieplna)



Rys. 7.7. 3-platforma biorafinerii cukrowej (cukry C6, C5, lignina) wykorzystująca zrębki drzewne Źródło: IEA Bioenergy, 2013; ee – energia elektryczna, ec – energia cieplna.

Według RED II produkty biorafinerii przetwarzających słomę, odpady leśne i przemysłu drzewnego oraz zrębki roślin energetycznych zostaną zaliczone do paliw zaawansowanych technologicznie.

Platformy cukrowe mają te zaletę, że oprócz paliw mogą produkować wiele produktów stanowiących wartość dodaną do procesów biorafinacji (E4tech, 2015). Pełne analizy cyklu życia (LCA) wykazały, że bioetanol II generacji jest środowiskowo bardziej zrównoważony niż bioetanol I generacji (Falano 2012).

7.1.2. Platforma termo-chemiczna

W platformie termo-chemicznej wykorzystuje się wysoką temperaturę, niekiedy wysokie ciśnienie, do konwersji biomasy na energię, biochemikalia i biopaliwa. Stosuje się w tym celu procesy pyrolizy, zgazowania lub upłynnienia biomasy.

Pyroliza polega na termicznym rozkładzie organicznej części biomasy. Produktami pośrednimi są biowęgiel i lotne gazy, które pozwalają otrzymać biooleje (Falano 2012). Są to produkty palne o niskiej lepkości, które można łatwo przechowywać i transportować. Ich zaletą jest możliwość przekształcenia w biopaliwa oraz/lub wartościowe biochemikalia. Natomiast ich wadą jest to, że wraz z czasem ich lepkość rośnie wskutek polimeryzacji, co utrudnia procesy separacji. W dodatku biooleje są wysoko utlenione. W celu zmniejszenia utlenienia koniczne jest ich uwodornienie lub zastosowanie katalitycznego krakingu. Powstający w agrorafinerii biowęgiel może być stosowany do zwiększenia zasobności gleb w węgiel organiczny. W procesie produkcji biopaliw preferuje się szybką pirolizę (większa produkcja płynów i gazów), zaś w procesie produkcji biowęgla preferowana jest wolna piroliza (większa produkcja biowęgla).

Zgazowywanie wymaga wstępnej obróbki biomasy (suszenia, przesiewania, mielenia) w celu zwiększenia powierzchni biomasy (Falano 2012). Rozkład biomasy następuje w wysokiej temperaturze w obecności tlenu, pary wodnej lub powietrza w wyniku czego powstaje syngaz (CO_2 , H_2 , CO, CH_4 , C_2H_2 C_2H_4). Syngaz przed dalszym użyciem musi być poddany oczyszczeniu (rtęć, siarka, nieprzereagowany węgiel, CO_2). Syngaz może być wykorzystywany w generacji elektryczności poprzez spalanie w turbinie gazowej. Oczyszczony syngaz w procesie Fischera Tropscha (FT) przekształcić można w metanol, amoniak oraz mieszaninę alkoholi. Nie przereagowany syngaz jest wykorzystywany w generacji elektryczności. Oczyszczony syngaz może być poddany procesom fermentacji dając etanol i inne produkty fermentacji. Przykładowy schemat biorafinerii przedstawiono na rys. 7.8.

Upłynnianie biomasy prowadzi się w podwyższonej temperaturze (525–600 K) i ciśnieniu (5–10 Mpa) w reakcji katalitycznej (Falano 2012). Proces prowadzony jest jako bezpośredni lub pośredni. W procesie bezpośrednim wykorzystuje się szybką pirolizę do produkcji bioolei lub kondensujących par organicznych. Proces pośredni w zasadzie nie jest procesem termo-chemicznym, a raczej chemicznym jak np. proces Fischera-Tropscha. Produktem końcowym procesu jest ciekły bioolej.



Rys. 7.8. 3-platforma biorafinerii cukrowej przetwarzająca słomę do metanolu i biopaliw – FT Źródło: IEA Bioenergy 2013; FT – procesy Fischera-Tropscha.

Biorafinerie platformy termo-chemicznej mogą produkować takie biopaliwa jak: etanol, metanol, propanol oraz diesel.

7.2. Biopaliwa jako komponent gospodarki cyrkulacyjnej

Koncepcja gospodarki cyrkulacyjnej sformułowana została w Chinach (11 i 12 Plan Pięcioletni), a następnie adaptowana przez polityków zachodnich i organizacje pozarządowe (Murray i in. 2017). Obecnie gospodarka cyrkulacyjna rozumiana jest jako "model ekonomiczny, w którym planowanie, pozyskiwanie zasobów, zaopatrzenie, produkcja i przetwarzanie są zaprojektowane i zarządzane, zarówno jako proces, jak i produkcja, w celu maksymalizacji funkcjonowania ekosystemu i dobrobytu człowieka" (Murray i in. 2017). W uproszczeniu gospodarka cyrkulacyjna ma być alternatywnym modelem prowadzenia zrównoważonej gospodarki. Zaangażowane są w jej tworzenie takie dyscypliny jak: ekonomia środowiska, ekonomia ekologiczna i ekologia przemysłu. Jest to dziedzina stosunkowo nową w zakresie konceptualizacji i zastosowań.

Gospodarka cyrkulacyjna jest przeciwieństwem gospodarki liniowej (Murray i in. 2017). Ta ostatnia postrzegana jest jako przetwarzająca naturalne zasoby w produkty i odpady. Produkcja odpadów prowadzi do pogorszenia stanu środowiska w dwojaki sposób; poprzez uszczuplenie kapitału przyrodniczego (niezrównoważone pozyskiwanie surowców) oraz poprzez zmniejszenie kapitału przyrodniczego wskutek generowania zanieczyszczeń i odpadów. Biorąc powyższe pod uwagę uznano, że takie problemy jak gospodarowanie odpadami oraz kurczenie się zasobów surowców można w pewnym stopniu złagodzić lub nawet rozwiązać poprzez wtórne wykorzystywanie odpadów.

W koncepcji gospodarki cyrkulacyjnej można sobie wyobrazić dwa modele (rys. 7.9) (Lokare 2018). Pierwszy, quasi cyrkulacyjny, polega na cyklicznym przetwarzaniu zasobów w zwielokrotnionym łańcuchu systemów produkcji. Jest to model przejściowy, który nakierowany jest na zmniejszenie ilości produkowanych odpadów. Model docelowy polegać ma na zwielokrotnieniu systemów produkcji tak, że łańcuchy surowcowe są cyklicznie zamknięte, w wyniku czego gospodarka jest bezodpadowa.

W UE przejście do gospodarki cyrkulacyjnej staje się jednym z istotnych wyzwań (Komisja Europejska 2015). Do wyróżnionych strategicznych obszarów jej zastosowań zaliczono przetwórstwo biomasy i bioproduktów.

Dyrektywa RED II stawiając wymagania co do produkcji paliw zaawansowanych nawiązuje na tym etapie do modelu quasi-gospodarki cyrkulacyjnej (Komisja Europejska 2017, European Commission 2017).



Rys. 7.9. Modele gospodarki cyrkulacyjnej (ŁS – łańcuch surowcowy) Źródło: Lokare 2018.

W literaturze pojawia się coraz więcej prac prezentujących modele agrorafinerii, które w funkcjonowaniu nawiązują do gospodarki cyrkulacyjnej (Bhaskar i in. 2016). Technologie w tym zakresie opisywane dla ścieków bogatych w związki organiczne obejmują między innymi: produkcję biowodoru na drodze fermentacji acidogenicznej (Mohn i in. 2016), produkcję energii elektrycznej przez mikrobiologiczne ogniwa paliwowe (Mohn 2016), produkcję biowodoru, bioelektryczności i bioplastyków w procesach fotosyntezy z użyciem foto-bakterii i glonów (Bhaskar i in. 2016, Mohn i in. 2016). Odpady komunalne proponuje się wykorzystywać w procesach pirolizy i gazyfikacji (Chen i in. 2016).

Ren i in. (2016) przedstawili przegląd problemów związanych z konwersją biomasy lignocelulozowej do biowodoru. W artykule omówiono wstępną obróbkę biomasy (fizyczną, chemiczną, fizykochemiczną), jej hydrolizę oraz biokonwersję biomasy do H2 (oddzielną hydrolizę i fermentację, jednoczesne scukrzanie i fermentację, skonsolidowane przekształcanie biologiczne lignocelulozy do H2). Opisane procesy konwersji biomasy do H2 osiągnęły dopiero dojrzałość w skali laboratoryjnej. Potrzebne są działania idące w kierunku uzyskania produkcji w skali pilotażowej, demonstracyjnej, a następnie ewentualna komercjalizacja opracowanych technologii. Autorzy scharakteryzowali najważniejsze potrzeby dotyczące dalszych badań idących w tym kierunku.

Przegląd stanu technologii (state-of-the art) konwersji odpadów do energii obejmujący spalanie, zgazowywanie oraz beztlenową fermentację przedstawili Pan i in. (2015). W artykule scharakteryzowano również portfolio technologii możliwych do zastosowania w przetwarzaniu różnych typów odpadów w gospodarce cyrkulacyjnej.

8. PODSUMOWANIE

Biopaliwowe wykorzystanie surowców lignocelulozowych jest jedną z perspektywicznych opcji zwiększenia rynkowego portfolio biopaliw oraz rozwoju rozproszonej energetyki odnawialnej, w której biomasa jest lokalnie pozyskiwana i wykorzystana na potrzeby własne. Wśród przesłanek przemawiających za zasadnością rozwoju rynku biopaliw lignocelulozowych wymienić należy brak konkurencji z produkcją żywnościową i o grunty orne, a możliwość wykorzystania niejadalnych lignocelulozowych części roślin oraz odpadów z produkcji rolniczej i przetwórstwa rolno-spożywczego sprawiają, że biomasa lignocelulozowa stanowi kluczowy odnawialny zasób energetyczny, który staje się istotnym elementem rozwoju zrównoważonego, w tym rozwoju biogospodarki o obiegu zamkniętym (zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, osłabienie zmian klimatycznych, energetyczne wykorzystanie odpadów).

Technologie rynkowe konwersji biomasy lignocelulozowej do biopaliw stałych, ciekłych i gazowych są systematycznie doskonalone. Obecnie, technologie związane z pozyskaniem i kompresją fizyczną biopaliw stałych są dostępne i powszechnie stosowane, o tyle technologie konwersji biomasy lignocelulozowej do biopaliw ciekłych 2G i gazu nie gwarantują dzisiaj produktów energetycznych rynkowo konkurencyjnych. Szansą na dalszy rozwój biopaliw ciekłych i gazowych są procesy biorafineryjne, które zakładają kaskadowe przetwarzanie biomasy, w tym traktowanie energetycznego wykorzystania biomasy jako jedną z opcji końcowego etapu w łańcuchach wartości produktów biobazowych. Niezależnie od surowca wyjściowego komponent lignocelulozowy jest integralną częścią budulcową każdej rośliny. Zatem, obok wykorzystania biomasy z dedykowanych upraw roślin drzewiastych, pozostaje szeroka gama rolniczo-leśnych pozostałości poprodukcyjnych i pokonsumpcyjnych, które wymagają intensywnych prac badawczo-rozwojowych integrujących nie tylko sferę technologiczną ale także gospodarczą i społeczną.

Oznacza to, że potencjał materiałowy i energetyczny zasobu pierwotnego powinien uwzględniać możliwość restytucji zużytych w produkcji zasobów środowiska (składniki pokarmowe, woda, energia) w końcu życia produktów biobazowych. Ponadto, współczesne bilanse materiałowo-energetyczne będą musiały uwzględniać zaawansowane analizy efektów alternatywnych w zakresie trzech filarów zrównoważoności: środowiskowym, ekonomicznym i społecznym.

LITERATURA

Literatura do rozdziału 1

- Aro, E-M. 2016. From first generation biofuels to advanced solar biofuels. Ambio 45(Suppl. 1), 24–31. DOI 10.1007/s13280-015-0730-0.
- Ben-Iwo, J., Manovic, V., Longhurst, P. 2016. Biomass resources and biofuels potential for the production of transportation fuels in Nigeria. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 63, 172–192. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.050.
- BP Energy Outlook. Country and regional insights European Union. 2018.

BP Statistical Review of World Energy. 67th edition. 2018.

- Carus, M., Raschka, A., Fehrenbach, H., Rettenmaier, N., Dammer, L., Köppen, S., Thöne, M., Dobroschke, S., Diekmann, L., Hermann, A., Hennenberg, K., Essel, R., Piotrowski, S., Detzel, A., Keller, H., Kauertz, B., Gärtner, S., Reinhardt, J. 2014. Environmental Innovation Policy – Greater resource efficiency and climate protection through the sustainable material use of biomass. Short version. Federal Environment Agency (Germany).
- Chauhan, S. 2010. Biomass resources assessment for power generation: A case study from Haryana state, India. Biomass and Bioenergy, 34, 1300–1308. doi:10.1016/j. biombioe.2010.04.003
- Draft Report on the proposal for a directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast). Proposal for a directive (COM(2016) 767 C8-0000/2017 2016/0382(COD)). 2017.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2015/1513 z dnia 9 września 2015 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do jakości benzyny i olejów napędowych oraz zmieniająca dyrektywę 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
- Edwards, R., Padella, M., Giuntoli, J., Koeble, R., O'Connell, A., Bulgheroni, C., Marelli, L. 2017. Definition of input data to assess GHG default emissions from biofuels in EU legislation, Version 1c – July 2017, EUR28349 EN, doi: 10.2790/658143.
 Eurostat: nrg_100a, 1990–2016; inv_ac_mfa, 2017;
- Fonseca, M.B., Burrell, A., Gay, S.H., Henseler, M., Kavallari, A., M'Barek, R., Domínguez, I.P., Tonini, A. 2010. Impacts of the EU Biofuel Target on Agricultural Markets and Land Use: A Comparative Modelling Assessment. JRC Institute for Prospective Technological Studies

FAOSTAT 2011.

- Gołaszewski, J. 2018. Fermentacja anaerobowa jako opcja końca cyklu życia produktów biobazowych w świetle regulacji Unii Europejskiej. W Cenian A., J. Gołaszewski, T. Noch (Eds), Ekoenergetyka Biogaz. Badania, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego (pp. 15–28). Wyd. GSW, Gdańsk.
- Mohr, A., Raman, S. 2013. Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. Energy Policy, 63: 114–122. doi: 10.1016/j.enpol.2013.08.033.

- Aronsson, P., Rosenqvist, H., Dimitriou, I. 2014. Impact of nitrogen fertilization to short-rotation willow coppice plantations grown in Sweden on yield and economy. Bioenergy Research, 7, 993–1001.
- Aronsson, P.G., Bergstrom, L.F. 2001. Nitrate leaching from lysimeter grown short-rotation willow coppice in relation to N-application, irrigation and soil type. Biomass Bioenergy, 21(3),155–164.
- Bioenergy Europe 2018. Statistical Report, 2018 Edition, pp.201.
- EurObserv'ER 2017. Solid biomass barometer, pp.8.
- Eurostat 2017. Agriculture, forestry and fishery statistics, pp.170.
- Faber, A., Pudełko, R., Borek, R., Borzecka-Walker, M., Syp, A., Krasuska, E., Mathiou, P. 2012. Economic potential of perennial energy crops in Poland. J Food Agric Environ, 10(3–4), 1178–1182.
- GUS 2018. Energia. pp. 28
- Labrecque, M., Teodorescu, T.L. 2005. Field performance and biomass production of 12 willow and poplar clones in short-rotation coppice in southern Quebec (Canada). Biomass and Bioenergy, 29(1), 1–9.
- Larsen, S.U., Jørgensen, U., Lærke, P.E. 2014. Willow yield is highly dependent on clone and site. Bioenergy Research, 7, 1280–1292.
- Quaye, A.K., Volk, T.A., Hafner, S., Leopold, D.J., Schirmer, C. 2011. Impacts of paper sludge and manure on soil and biomass production of willow. Biomass and Bioenergy, 35, 2796–2806.
- Serapiglia, M.J., Cameron, K.D., Stipanovic, A.J., Abrahamson, L.P., Volk, T.A., Smart, L.B. 2013. Yield and woody biomass traits of novel shrub willow hybrids at two contrasting sites. Bioenergy Research, 6, 533–546.
- Sevel, L., Nord-Larsen, T., Ingerslev, M., Jørgensen, U., Raulund-Rasmussen, K. 2014. Fertilization of SRC willow, I: Biomass production response. Bioenerg Research, 7, 319–328.
- Stolarski, M., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Klasa, A. 2008. Productivity of seven clones of willow coppice in annual and quadrennial cutting cycles. Biomass and Bioenergy, 32, 1227–1234.
- Stolarski, M., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Wróblewska, H., Krzyżaniak, M. 2011b. Short rotation willow coppice biomass as an industrial and energy feedstock. Industrial Crops and Products, 33, 217–223.
- Stolarski, M. 2004. Produkcja oraz pozyskiwanie biomasy z wieloletnich upraw roślin energetycznych. Problemy Inżynierii Rolniczej, 3(45), 47–56.

- Stolarski, M. 2008. Biomasa pochodzenia rolniczego jako surowiec energetyczny. Mat. Konf. "Biomasa pochodzenia rolniczego jako odnawialne źródło energii. Możliwości finansowania". PODR w Gdańsku, oddział w Starym Polu 28.11.2008.
- Stolarski, M. 2015. Plantacje drzew i krzewów szybko rosnących jako alternatywa dla drewna z lasu – prywatne bazy surowcowe. Red. S. Zając, K. Rykowski. Materiały siódmego panelu ekspertów w ramach Narodowego Programu Leśnego, panel Współdziałanie, pt. "Las i gospodarka leśna jako międzysektorowe instrumenty rozwoju". IBL Sękocin Stary, 26.05.2015 r.; 119–132.
- Stolarski, M., Graban, Ł., Szczukowski, S., Tworkowski, J. 2010. Agricultural and forest biomass as feedstock in the manufacture of solid biofuels. Polish Journal of Agronomy, 2, 67–72.
- Stolarski, M., Kisiel, R., Szczukowski, S., Tworkowski, J. 2005. Koszty produkcji oraz charakterystyka peletu z biomasy wierzby i ślazowca. Roczniki Nauk Rolniczych G, 92(1), 162–167.
- Stolarski, M., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Wróblewska, H., Krzyżaniak, M. 2011a. Short rotation willow coppice biomass as an industrial and energy feedstock. Industrial Crops and Products, 33, 217–223.
- Stolarski, M.J., Krzyżaniak, M., Załuski, D., Niksa, D. 2018b. Evaluation of biomass quality of selected woody species depending on the soil enrichment practice. International Agrophysics, 32, 111–121.
- Stolarski, M.J., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Krzyżaniak, M., Gulczyński, P. Mleczek, M. 2013. Comparison of quality and production cost of briquettes made from agricultural and forest origin biomass. Renewable Energy, 57, 20–26.
- Stolarski, M.J., Snieg, M., Krzyżaniak, M., Tworkowski, J., Szczukowski, S., Graban, Ł., Lajszner, W. 2018c. Short rotation coppices, grasses and other herbaceous crops: Biomass properties versus 26 genotypes and harvest time. Industrial Crops and Products, 119, 22–32.
- Stolarski, M.J., Snieg, M., Krzyżaniak, M., Tworkowski, J., Szczukowski, S. 2018a. Short rotation coppices, grasses and other herbaceous crops: Productivity and yield energy value versus 26 genotypes. Biomass and Bioenergy, 119, 109–120.
- Stolarski, M.J., Krzyżaniak, M., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Załuski, D., Bieniek, A., Gołaszewski, J. 2015. Effect of increased soil fertility on the yield and energy value of short-rotation woody crops. Bioenergy Research, 8, 1136–1147.
- Stolarski, M.J., Krzyżaniak, M. 2017. Short-Rotation Woody Crops for Energy. In: Abraham, M.A. (Ed.), Encyclopedia of Sustainable Technologies. Elsevier, pp. 141–152.
- Szczukowski, S., Stolarski, M., Tworkowski, J. 2011. Plon biomasy wierzby produkowanej systemem Eko-Salix. Fragmenta Agronomica, 28(4), 104–115.
- Tharakan, P.J., Volk, T.A., Nowak, C.A., Abrahamson, L.P. 2005. Morphological traits of 30 willow clones and their relationship to biomass production. Canadian Journal Forest Research, 35, 421–431.
- Ustawa o odnawialnych źródłach energii z dnia 20 lutego 2015 r.
- Volk, T.A., Abrahamson, L.P., Nowak, C.A., Smart, L.B., Tharakan, P.J., White, E.H. 2006. The development of short-rotation willow in the northeastern United States for bioenergy and bioproducts, agroforestry and phytoremediation. Biomass and Bioenergy, 30(8–9), 715–727.
- Wilkinson, J.M., Evans, E.J., Bilsborrow, P.E., Wright, C., Hewison, W.O., Pilbeam, D.J. 2007. Yield of willow cultivars at different planting densities in a commercial short rotation coppice in the north of England. Biomass and Bioenergy, 31(7), 469–474.

- LiteraturaAsadullah, M. 2014. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29, 201–215.
- Bergman, P.C.A., Boersma, A.R., Zwart R.W.R., Kiel, J.H.A. 2005. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations "biocoal". Report ECN-C-05-013 ECN. Petten, The Netherlands.
- Chintala, A. 2018. Production, upgradation and utilization of solar assisted pyrolysis fuels from biomass – A technical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 90, 120–130. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.066
- De Bhowmick, G., Sarmah, A.K., Sen R. 2018. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and valueadded products. Bioresource Technology, 247, 1144–1154. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.163
- Dębowski, M., Pawlak-Kruczek, H., Czerep, M., Brzdękiewicz, A., Słomczyński, Z. 2016. Technologie produkcji biowęgla – zalety i wady. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 26, 26–39.
- Fischer, D., Glaser, B. 2012. Synergism between compost and biochar for suitanable soil amelioration. In S. Kumar (Ed.), Management of Organic Waste (p. 167–199). DOI:10.5772/31200
- Jining, Z., Lü, F., Luo, C., Shao, L., He, P. 2014. Humification characterization of biochar and its potential as a composting amendment. Journal of Environmental Sciences, 26(20), 390–397. DOI: 10.1016/S1001-0742(13)60421-0
- Kan, T., Strezov V., Evans T.J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57, 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185
- Kopczyński, M., Zuwała, J. 2013. Toryfikacja biomasy drogą do eliminacji barrier technologicznych wielkosklaowego jej współspalania. Polityka Energetyczna, 16 (4), 271–284.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.K., Jung, J., Hyun, S. 2013. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. Bioresource Technology, 148, 196–201. Doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S.K., Balasubramanian, R. 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. Fuel,103, 943–949. Doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069
- Meng, J., Tao, M., Wang, L., Liu, X., Xu, J. 2018. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure. Science of The Total Environment, 633, 300–307. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.03.199
- Meyer, S.G., Glaser, B., Quicker, P.B., 2011. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: A literature review. Environmental Science & Technology, 45, 9473–9483. Doi.org/10.1021/es201792c
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, Jr. C.U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent. Bioresource Technology, 160, 191–202. Doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120
- Mumme, J., Srocke, F., Heeg, K., Werner, M. 2011. Use of biochars in anaerobic digestion. Bioresource Technology, 164, 189–197. Doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.008.

- Qambrani, N.A., Rahman, Md.M., Won, S., Shim S., Ra C. 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 255–273. Doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057
- Radawiec, W., Dubicki, M., Karwowska, A., Żelazna, K., Gołaszewski, J. 2014. Biochar from a digestate as an energy product and soil improver. Agricultural Engineering, 3 (151), 149–156. DOI: 10.14654/ir.2014.151.067
- Schimmelpfennig, S., Glaser, B. 2012. One step forward toward characterization: Some important material properties to distinguish biochars. Journal of Environmental Quality, 41, 1001–1013. Doi:10.2134/jeq2011.0146
- Sharma, A., Pareek, V., Zhang, D. 2015. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 1081–1096. Doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193
- Tan, Z., Lin C.S.K., Ji, X., Rainey, T.J. 2017. Returning biochar to fields: A review. Applied Soil Ecology, 116, 1–11. Doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.03.017
- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P. 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 55, 467–481. Doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122
- Troy, S.H, Nolan, T., Leahy, J.J., Lawlor, P.G., Healy, M.G., Kwapinski, W. 2013. Effect of sawdust addition and composting of feedstock on renewable energy and biochar production from pyrolysis of anaerobically digested pig manure. Biomass and Bioenergy, 49, 1–9. Doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.014
- van der Stelt, M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, J.H.A., Ptasinski, K.J. 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels. Biomass and Bioenergy, 35(9), 3748–3762. Doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023
- Weber, K., Quicker, P., 2018. Properties of biochar. Fuel. 217. 240–261. Doi.org/10.1016/j. fuel.2017.12.054
- Zhao, B., O'Connor, D., Zhang, J., Peng, T., Shen, Z., Tsang, D.C.W., Hou D. 2018. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. Journal of Cleaner Production, 174, 977 – 987. DOI: 10.1016/j. jclepro.2017.11.013

- Balat, M., Balat, H., Öz, C. 2008. Progress in bioethanol processing. Progress Energy. Combustion Science, 34(5), 551–573.
- Ballesteros, I., Negro, M.J., Oliva, J.M., Cabanas, A., Manzanare, P., Ballesteros, M. 2006. Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw. Applied Biochemistry and Biotechnology, 129, 129–132.
- Behera, S., Arora, R., Nandhagopal, N., Kumar, S. 2014. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. Renewable and *Sustainable Energy Reviews*, 36, 91–106.
- Bridgeman, T.G., Jones, J.M., Shield, I., Williams, P.T. 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. Fuel, 87, 844–856. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.041.

- Cardona, C.A., Sánchez, O.J. 2007. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. Bioresource Technology, 98(12), 2415–2457.
- Chandra, R.P., Bura, R., Mabee, W.E., Berlin, A, Pan, X., Saddler, J.N. 2007. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 108, 67–93.
- ChemBeet 2015–17. Biorafineryjne przetwórstwo buraka cukrowego do biopaliw i biochemikaliów. Raport wewnętrzny projektu.
- Chiaramonti, D., Prussi, M., Ferrero, S., Oriani, L., Ottonello, P., Torre, P., Cherchi, F. 2012. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. Biomass & Bioenergy, 46, 25–35.
- Deloitte. 2014. Opportunities for the fermentation-based chemical industry. An analysis of the market potential and competitiveness of North-West Europe. Deloitte, The Netherlands.
- Demirbas, A. 2011. Competitive liquid biofuels from biomass. Applied Energy, 88, 17–28.
- Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. Official Journal of the European Union L 140/16.
- Gírio, F.M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L.C., Marques, S., Bogel-Łukasik, R. 2010. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. Bioresource Technology, 101, 4775–4800.
- Gołaszewski, J. Zelazna, K. Karwowska, A. Olba-Zięty, E. 2012. Conceptual framework of bioethanol production from lignocellulose for agricultural profitability. Environmental Biotechnology, 8(1), 7–14.
- Gumienna, M., Szwengiel, A., Szczepańska-Alvarez, A., Szambelan, K., Lasik-Kurdyś, M., Czarnecki, Z., Sitarski, A. 2016. The impact of sugar beet varieties and cultivation conditions on ethanol productivity. Chemistry. DOI:10.1016/j.biombioe.2015.12.022
- Howard, R.L., Abotsi, E., Jansen, E.L., Howard, S. 2003. Lignocellulose biotechnology: Issues of bioconversion and enzyme production. African Journal of Biotechnology, 2, 602–619.
- Hu, G.; Heitmann, J.A.; Rojas, O.J. 2008. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues. BioResources, 3, 270–294.
- Kim, D. 2018. Review Physico-Chemical Conversion of Lignocellulose: Inhibitor Effects and Detoxification Strategies: A Mini Review. Molecules, 23, 309; doi:10.3390/molecules23020309.
- Kovarik, B. 1998. Henry Ford, Charles F. Kettering and the fuel of the future. Automotive History Review, 32, 7–27.
- Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P. 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 3713–3729.
- Kuś, J. 2002. Produkcja biomasy na cele energetyczne. PAN Lublin Biuletyn Informacyjny, 7.
- Lee, J. 1997. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. Journal of Biotechnology, 56(1), 1–24.
- Luque, R., Lin, C.S.K., Wilson, K., Clark, J. 2016. Handbook of biofuels production. Processes and Technologies. Woodhead Publishing Series in Energy: Number 98, 2016, 2011 Elsevier Ltd.

- Lynd, L.R., Weimer, P.J., van Zyl, W.H., McBride, J.E., Laser, M. 2005. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. Current Opinion in Biotechnology, 16, 577–583.
- Marczak, H., 2012. Znaczenie bioetanolu w wypełnianiu obowiązku stosowania paliw odnawialnych w transporcie. Inżynieria Ekologiczna, 28, 102–110.
- McMillan, J.D. 1994. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: M.E. Himmel, J.O. Baker, R.P. Overend (Eds.), Enzymatic conversion of biomass for fuels production (pp. 292–324). Washington: American Chemical Society.
- Merino, S., Cherry, J. 2007. Progress and challenges in enzyme development for biomass utilization. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 108, 95–120.
- Murphy, J.D., McCarthy, K. 2005. Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland. Applied Energy, 82, 148–166.
- Mussatto S.I., Teixeira J.A. 2010. *Lignocellulose as raw material in fermentation processes*. In A. Mendez-Vilas (Ed.) Current Research, Technology and Education Topics Applied Microbiology and Microbial Biotechnology (pp. 897–907). FORMATEX.
- Palmqvist, E, Hahn-Hägerdal, B. 2000. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates I: inhibition and detoxification. Bioresource Technology, 74, 17–24.
- Sánchez, O.J., Cardona, C.A. 2008. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. Bioresource Technology, 99(13), 5270–5295.
- PN-EN 15376:2007 Paliwa do pojazdów samochodowych – Etanol jako komponent benzyny silnikowej wymagania i metody badań.
- PN-EN 14961-1:2010 Biopaliwa stałe Specyfikacje paliw i klasy Część 1: Wymagania ogólne
- PN-EN 14961-2,3,4,5:2011 zawierają szczegółowe parametry handlowych form biopaliw.
- Welbaum, G.E. 2015. Vegetable Production and Practices. CPI Group (UK) Ltd.

- Adams, M.W., Stiefel, E.I. 1998. Biological hydrogen production: not so elementary. Science, 282, 1842–1843. DOI: 10.1126/science.282.5395.1842.
- Ail, S.S., Dasappa, S. 2016. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 267–86. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143.
- Akutsu, Y., Li, Y.Y., Harada, H., Yu, H.Q. 2009. Effects of temperature and substrate concentration on biological hydrogen production from starch. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 2558–66. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.048.
- Al Seadi, T., Rutz, D., Janssen, R., Drosg, B. 2013. Biomass resources for biogas production [w:] Wellinger, A., Murphy, J., Baxter, D., The biogas handbook, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge. DOI: 10.1533/9780857097415.1.19.
- Antal, M.J., Allen, S.G., Schulman, D., Xu, X., Divilio, R.J. 2000. Biomass gasification in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 4040–4053. DOI: 10.1021/ie0003436.
- Ayu Purwandari, F., Sanjaya, A., Ria, M., Cahyanto, M., Sárvári Horváth, I., Niklasson, C., Taherzadeh, M. 2012. Pretreatment of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for biogas production: Structural changes

and digestion improvement. Bioresource Technology, 128C, 461–466. DOI: 10.1016/j. biortech.2012.10.088.

- Bach, Q.V., Tran, K.Q. 2015. Dry and Wet Torrefaction of Woody Biomass A Comparative Study on Combustion Kinetics, Energy Proceedia, 75, 150–5. DOI: 10.1016/j. egypro.2015.07.270.
- Bain, R., Broer, K. 2011. Gasification [w:] Thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power, Wiley, 47–77. DOI: 10.1002/9781119990840.ch3.
- Baruah, D., Baruah, D.C. 2014. Modeling of biomass gasification: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 806–815. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.129.
- Basu, P. 2010. *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design*. 1st ed., Elsevier, Kidlington, Oxford.
- Begum, S., Rasul, M.G., Akbar, D., Ramzan, N. 2013. Performance analysis of an integrated fixed bed gasifier model for different biomass feedstocks. Energies, 6, 6508–6524. DOI: 10.3390/en6126508.
- Beil, M., Beyrich, W. 2013. Biogas upgrading to biomethane, [w:] Wellinger, A., Murphy, J., Baxter, D. (Eds.), The biogas handbook: Science, production and application, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 364–377.
- Belgiorno, V., De Feo, G., Della Rocca, C., Napoli, R.M.A. 2003. Energy for gasification of solid wastes. Waste Management, 23, 1–15. DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00149-6.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A. 2013. Comparison between different types of renewable diesel. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 21, 110–116. DOI: 10.1016/j. rser.2012.12.042.
- Bonder, L., Mirosz, M. 2007. Przegląd technologii zgazowania biopaliw stałych, Instal, 11, 10–15.
- Brosseau, J.D., Zajic, J.E. 2007. Hydrogen-gas production with citrobacter-intermedius and Clostridium pasteurianum. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 32, 496–502. DOI: 10.1002/chin.198237347.
- Cao, G.L., Guo, W.Q., Wang, A.J., Zhao, L., Xu, C.J., Zhao, Q., Ren, N.Q. 2012. Enhanced cellulosic hydrogen production from lime-treated cornstalk wastes using thermophilic anaerobic microflora. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 13161–13166. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.137.
- Cao, G.L., Ren, N., Wang, A., Lee, D.J., Guo, W., Liu, B., Feng, Y., Zhao, Q. 2009. Acid hydrolysis of corn stover for biohydrogen production using Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum W16. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 7182–7188. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.07.009.
- Cao, G.L., Xia, X.F., Zhao, L., Wang, Z.Y., Li, X., Yang, Q. 2013. Development of AFEXbased consolidated bioprocessing on wheat straw for biohydrogen production using anaerobic microflora. International Journal of Hydrogen Energy, 38, 15653–15659. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.068.
- Cao, G.L., Zhao, L., Wang, A.J., Wang, Z.Y., Ren, N.Q. 2014. Single-step bioconversion of lignocellulose to hydrogen using novel moderately thermophilic bacteria. Biotechnology for Biofuels, 7, 82. DOI: 10.1186/1754-6834-7-82.
- Carpenter, D.L., Deutch, S.P., French, R.J. 2007. Quantitative measurement of biomass gasifier tars using a molecular-beam mass spectrometer comparison with traditional impinge sampling. Energy & Fuels, 21, 3036–3043. DOI: 10.1021/ef070193c.
- Cha, M., Chung, D., Elkins, J.G., Guss, A.M., Westphelling, J. 2013. Metabolic engineering of Caldicellulosiruptor bescii yields increased hydrogen production from lignocellulosic biomass. Biotechnology for Biofuels, 6, 85. DOI: 10.1186/1754-6834-6-85.
- Chang, S., Li, J.Z., Liu, F. 2011. Evaluation of different pretreatment methods for preparing hydrogen-producing seed inocula from waste activated sludge. Renewable Energy, 36, 1517–22. DOI: 10.1016/j.renene.2010.11.023.
- Chen, G., Tao, J., Liu, C., Yan, B., Li, W., Li, X. 2017. Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 1091–8. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.107.
- Chhiti, Y., Peyrot, M., Salvador, S. 2013. Soot formation and oxidation during bio-oil gasification: experiments and modeling. Journal of Energy Chemistry, 22, 701–709. DOI: ff10.1016/S2095-4956(13)60093-5.
- Choudhury, H.A., Chakma, S., Moholkar, V.S. 2015. Biomass gasification integrated Fischer-Tropsch synthesis: perspectives, opportunities and challenges, [w:] Bhaskar, T., Stöcker, M., Sukumaran R.K. (Eds), Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass, Boston, 383–435. DOI: 10.1016/B978-0-444-63289-0.00014-4.
- Chu, C.Y., Tung, L., Lin, C.Y. 2013. Effect of substrate concentration and pH on biohydrogen production kinetics from food industry wastewater by mixed culture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 15849–55. DOI: 10.1016/j. ijhydene.2013.07.088.
- Chundawat, S.P.S., Vismeh, R., Sharma, L.N., Humpula, J.F., da Costa Sousa, L., Chambliss, C.K., Jones, A.D., Balan, V., Dale, B.E. 2010. Multifaceted characterization of cell wall decomposition products formed during ammonia fiber expansion (AFEX) and dilute acid based pretreatments. Bioresource Technology, 101, 8429–8438. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.027.
- Contreras, L.M., Schelle, H., Sebrango, C.R., Pereda, I. 2012. Methane potential and biodegradability of rice straw, rice husk and rice residues from the drying process. Water Science and Technology, 65(6), 1142–1149. DOI: 10.2166/wst.2012.951.
- Cotana, F., Cavalaglio, G., Petrozzi, A., Coccia, V. 2015. Lignocellulosic biomass feeding in biogas pathway: State of the art and plant layouts. *Energy Procedia*, 81, 1231–1237. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.12.334.
- Cozma, P., Wukovits, W., Mamalig, I., Friedl, A., Gavrilescu, M. 2015. Modeling and simulation of high pressure water scrubbing technology applied for biogas upgrading. Clean Technology Environmental Policy, 17, 373–391. DOI: 10.1007/ s10098-014-0787-7.
- Crumière, F., Vandenborre, J., Essehli, R., Blain, G., Barbet, J., Fattahi, M. 2013. LET effects on the hydrogen production induced by the radiolysis of pure water. Radiation Physics and Chemistry, 82, 74–79. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.07.010.
- Cui, M., Shen, J. 2012. Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 1120–1124. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.078.
- Czerwińska, E., Kalinowska, K. 2012. Warunki prowadzenia procesu fermentacji metanowej w biogazowni. Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna, 2, 12–14.
- Da Costa Gomez, C. 2013. Biogas as an energy option: an overview [w]: Wellinger, A., Murphy, J.D., Baxter, D. (Eds.), The biogas handbook, Woodhead Publishing, Philadelphia, 1–16.
- de Lemos Chernicharo, C.A. 2007. Anaerobic reactors w Biological Wastewater Treatment, Volume 4, IWA Publishing, London.
- Dehghani, M., Karimi, K., Sadeghi, M. 2015. Pretreatment of Rice Straw for the Improvement of Biogas Production. Energy Fuels, 29(6), 3770–3775. DOI: 10.1021/ acs.energyfuels.5b00718.

- Deublein, D., Steinhauser, A. 2010. *Biogas from Waste and Renewable Resources:* An Introduction, 2nd, Revised and Expanded Edition, Wiley.
- Dhyani, V., Bhaskar, T. 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renewable Energy, 129, 695–716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035.
- Dias, A.A., Freitas, G.S., Marques, G.S.M., Sampaio, A., Fraga, I.S., Rodrigues, M.A.M. 2010. Enzymatic saccharification of biologically pre-treated wheat straw with white-rot fungi. Bioresource Technology, 101, 6045–6050. DOI: 10.1016/j. biortech.2010.02.110.
- Donatelli, A., Iovane, P., Molino, A. 2010. High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant. Experimental and numerical investigations. Fuel, 89, 2721–2728. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.03.040.
- Fang, H.H.P., Liu, H. 2002. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. Bioresource Technology, 82, 87–93. DOI: 10.1016/s0960-8524(01)00110-9.
- Ferreira, L.C., Donoso-Bravo, A., Nilsen, P.J., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S.I. 2013. Influence of thermal pretreatment on the biochemical methane potential of wheat straw. Bioresource Technology, 143, 251–257. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.065.
- Fuentes-Cano, D., Gómez-Barea, A., Nilsson, S., Ollero, P. 2013. The influence of temperature and steam on the yields of tar and light hydrocarbon compounds during devolatilization of dried sewage sludge in a fluidized bed. Fuel, 108, 341–350. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.022.
- García, C.A., Betancourt, R., Cardona, C.A. 2015. Energetic and environmental assessment of thermochemical and biochemical ways for producing energy from agricultural solid residues: Coffee Cut-Stems case. Journal of Environmental Management, 203, 695–703. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.029.
- Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P.N.L., Esposito, G. 2015. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. Applied Energy 144, 73–95. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.01.045.
- Ghoroghchian, J., Bockris, J.O. 1985. Use of a homopolar generator in hydrogen production from water. International Journal of Hydrogen Energy, 10, 101–12. DOI: 10.1016/0360-3199(85)90042-4.
- Givotov, V.K., Fridman, A.A., Krotov, M.F., Krasheninnikov, E.G., Patrushev, B.I., Rusanov, V.D., Sholin, G.V. 1981. Plasmochemical Methods of Hydrogen Production. International Journal of Hydrogen Energy, 6, 441–9. DOI: 10.1016/0360-3199(81)90076-8.
- Głaszczka, A., Wardal, W.J., Romaniuk, W., Domasiewicz, T. 2010. *Biogazownie* rolnicze. MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa.
- Gomez-Barea, A., Arjona, R., Ollero, P. 2005. Pilot-plant gasification of olive stone: a technical assessment, Energy Fuels, 19, 598–605. DOI: 10.1021/ef0498418.
- Gómez-Barea, A., Ollero, P., Leckner, B. 2013. Optimization of char and tar conversion in fluidized bed biomass gasifiers. Fuel, 103, 42–52. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.04.042.
- Graboski, M.S., McCormick, R.L. 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. Progress in Energy Combustion Science, 24, 125–64. DOI: 10.1016/S0360-1285(97)00034-8.
- Grimes, C.A., Varghese, O.K., Ranjan, S. 2008. Light, Water, Hydrogen. The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis, Springer, New York. DOI: 10.1007/978-0-387-68238-9.
- Haghighi Mood, S., Hossein Golfeshan, A., Tabatabaei, M., Salehi Jouzani, G., Najafi, G.H., Gholami, M., Ardjmand, M. 2013. Lignocellulosic biomass to bioethanol,

a comprehensive review with a focus on pretreatment. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 27, 77–93. DOI: 10.1016/j.rser.2013.06.033.

- Hawkes, F.R., Dinsdale, R., Hawkes, D.L., Hussy, I. 2002. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization. International Journal of Hydrogen Energy, 27, 1339-1347. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00090-3.
- Higman, C., Van der Burgt, M. 2008. Gasification, Gulf Professional Publishing, Burlington.
- Hosseini, S.E., Wahid, M.A. 2016. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57, 850–866. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.112.
- Huang, Y., Wei, X., Zhou, S., Liu, M., Tu, Y., Li, A., Chen, P., Wang, Y., Zhang, X., Tai, H., Peng, L., Xia, T. 2015. Steam explosion distinctively enhances biomass enzymatic saccharification of cotton stalks by largely reducing cellulose polymerization degree in G. barbadense and G. hirsutum. Bioresource Technology, 181, 224–230. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.020.
- Huffman, G.P. 2013. Zero emissions of CO₂ during the production of liquid fuel from coal and natural gas by combining Fischer-Tropsch synthesis with catalytic dehydrogenation. Fuel, 109, 206–210. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.054.
- Industry Guide Thermochemical Biomass Gasification, Fördergesellschaft Erneuerbare Energien e. V., 2018, Niemcy.
- Iovane, P., Donatelli, A., Molino, A. 2013. Influence of feeding ratio on steam gasification ofpalm shells in a rotary kiln pilot plant. Experimental and numerical investigations. Biomass Bioenergy, 56, 423–431. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.05.025.
- Janke, L., Leite, A., Nikolausz, M., Schmidt, T., Liebetrau, J., Nelles, M., Stinner, W. 2015. Biogas production from sugarcane waste: Assessment on kinetic challenges for process designing. International Journal of Molecular Sciences, 16(9), 20685-703. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.027.
- Jiang, W., Chang, S., Li, H., Oleskowicz-Popiel, P., Xu, J. 2015. Liquid hot water pretreatment on different parts of cotton stalk to facilitate ethanol production. Bioresource Technology, 176, 175–180. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.023.
- Jin, S.B., Ko, J.K., Han, Y.H. 2009. Improved enzymatic hydrolysis yield of rice straw using electron beam irradiation pretreatment. Bioresource Technology, 100, 1285–1290. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.09.010.
- Jiunn-Jyi, L., Yu-You, L., Noike, T. 1997. Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. Water Research, 31, 1518–1524. DOI: 10.1016/S0043-1354(96)00413-7.
- Jung, K.W., Kim, D.H., Kim, S.H., Shin, H.S. 2011. Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production. Bioresource Technology, 102, 8612–20. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.03.056.
- Kadier, A., Sahaid Kalil, M., Abdeshahian, P., Chandrasekhar, K., Mohamed, A., Farhana Azman, N., Logrono, W., Simayi, Y., Abdul Hamid, A. 2016. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 61, 501–25. DOI: 10.1016/j.rser.2016.04.017.
- Kalina, J., Skorek, J. 2006. Uwarunkowania technologiczne budowy układów energetycznych zintegrowanych z termicznym zgazowaniem biomasy. Energetyka, 7(625), 537–545.

- Kan T., Strezov, V., Evans, T.J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57, 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
- Kataoka, N., Miya, K., Kiriyama, K. 1997. Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen-producing anaerobic bacteria. Water Science and Technology, 36, 41–47. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00505-2.
- Kato, H., Kudo, A. 2003. Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over various tantalate photocatalysts, Catalysis Today, 78, 561–9. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00355-3.
- Kiener, C. 2008. Start-up of the first commercial BTL production facility-the beta-plant Freiberg. [w:] Proceedings of the 16th European biomass conference & exhibition, Valencia.
- Kim, K., Kim, Y., Yang, C., Moon, J., Kim, B., Lee, J., Lee, U., Lee, S., Kim, J., Eom, W., Lee, S., Kang, M., Lee, Y. 2013. Long-term operation of biomass-to-liquid systems coupled to gasification and Fischer-Tropsch processes for biofuel production. Bioresource Technology, 127, 391–399. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.126.
- Kirnbauer, F., Wilk, V., Kitzler, H., Kern, S., Hofbauer, H. 2012. The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier. Fuel, 95, 553–562. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.066.
- Kozłowski, K., Lewicki, A., Cieślik, M., Jańczak, D., Czekała, W., Smurzyńska, A., Dach, J. 2016. Biologiczne metody produkcji wodoru. Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna, 5, 26–28.
- Kumar, L., Arantes, V., Chandra, R., Saddler, J. 2012. The lignin present in steam pretreated softwood binds enzymes and limits cellulose accessibility. Bioresource Technology, 103, 201–208. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.091.
- Kumar, N., Das, D. 2000. Enhancement of hydrogen production by Enterobacter cloacae IIT-BT 08. Process Biochemistry, 35, 589–593. DOI: 10.1016/S0032-9592(99)00109-0.
- Laksmono, N., Paraschiv, M., Loubar, K., Tazerout, M. 2013. Biodiesel production from biomass gasification tar via thermal/catalytic cracking. Fuel Processing Technology, 106, 776–783. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.10.016.
- Laser, M., Schulman, D., Allen, S.G., Lichwa, J., Antal Jr, M.J., Lynd, L.R. 2002. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. Bioresource Technology, 81, 33–44. DOI: 10.1016/s0960-8524(01)00103-1.
- Lee, K.S., Lin, P.J., Chang, J.S. 2006. Temperature effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 465–72. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.024.
- Levin, D.B., Pitt, L., Love, M. 2004. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. International Journal of Hydrogen Energy, 29, 173–85. DOI: 10.1016/S0360-3199(03)00094-6.
- Lewandowski, W.L. 2001–2007. Proekologiczne odnawialne źródła energii. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. IV uaktualnione, Warszawa.
- Li, C., Fang, H.H.P. 2007. Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37, 1–39. DOI: 10.1080/10643380600729071.
- Li, H.Q., Jiang, W., Jia, J.X., Xu, J. 2014. pH pre-corrected liquid hot water pretreatment on corn stover with high hemicellulose recovery and low inhibitors formation. Bioresource Technology, 153, 292–299. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.11.089.

- Li, X.T., Grace, J.R., Lim, C.J., Watkinson, A.P., Chen, H.P., Kim, J.R. 2004. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. Biomass Bioenergy, 26, 171–193. DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00084-9.
- Li, Y., Zhang, R.H., Liu, X.Y., Chen, C., Xiao, X., Feng, L., He, Y.F., Liu, G.Q. 2013. Evaluating methane production from anaerobic mono- and co-digestion of kitchen waste, corn stover, and chicken manure. Energy Fuels, 27, 2085–2091. DOI: 10.1021/ ef400117f.
- Lin, C.Y., Chang, R.C. 1999. Hydrogen production during the anaerobic acidogenic conversion of glucose. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 498–500. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199906)74:6<498::AID-JCTB67>3.0.CO;2-D.
- Liu, B., Ji, S. 2013. Comparative study of fluidized-bed and fixed-bed reactor for syngas methanation over Ni-W/TiO2-SiO2 catalyst. Journal of Energy Chemistry, 22, 740–746. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60098-4.
- Liu, G., Shen, J. 2004. Effects of culture and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 98, 251–6. DOI: 10.1016/S1389-1723(04)00277-4.
- Logan, B. 2007. *Microbial fuel cells*, John Wiley and Sons, New York.
- Lu, L., Ren, N.Q., Zhao, X., Wang, H.A., Wu, D., Xing, D.F. 2011. Hydrogen production, methanogen inhibition and microbial community structures in psychrophilic singlechamber microbial electrolysiscells. Energy & Environmental Science, 4, 1329–36. DOI:10.1039/c0ee00588f.
- Łukajtis, R., Hołowacz, I., Kucharska, K., Glinka, M., Rybarczyk, P., Przyjazny, A., Kamiński, M. 2018. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 91, 665–694. DOI: 10.1016/j. rser.2018.04.043.
- Lv, P.M., Xiong, Z.H., Chang, J., Wu, C.Z., Chen, Y., Zhu, J.X. 2004. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. Bioresource Technology, 95, 95–101. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.02.003.
- Ma, H., Liu, W.W., Chen, X. 2009. Enhanced enzymatic saccharification of rice straw by microwave pretreatment, Bioresource Technology, 100, 1279–1284. DOI: 10.1016/j. biortech.2008.08.045.
- Ma, Y., Guan, G., Phanthong, P., Li, X., Cao, J., Hao X., Wang, Z., Abudula, A. 2014. Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 258–266. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.150.
- Magnusson, L., Islan, R., Sparling, R. 2008. Direct hydrogen production from cellulosic waste materials with a single-step dark fermentation process. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 5398–5403. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.018.
- Manish, S., Banerjee, R. 2008. Comparison of biohydrogen production processes. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 279–86. DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2007.07.026.
- Martín, C., García, A., Schreiber, A., Puls, J., Saake, B. 2015. Combination of water extraction with dilute-sulphuric acid pretreatment for enhancing the enzymatic hydrolysis of Jatropha curcas shells. Industrial Crops and Products, 64, 233–241. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.09.040.
- Matsakas, L., Gao, Q., Jansson, S., Rova, U., Christakopoulos, P. 2017. Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. Electronic Journal of Biotechnology, 26, 69–83. DOI: 10.1016/j.ejbt.2017.01.004.

- Michalak, M. 2016. *Biogazownie rolnicze. Technologia III generacji*, (prezentacja), DynamicBiogas, Zielona Góra.
- Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Noike, T. 2000. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. *Bioresource Technology*, 73, 59–65. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00130-3.
- Mohammadi, P., Ibrahim, S., Annuar, M.S.M., Law, S. 2011. Effects of different pretreatment methods on anaerobic mixed microflora for hydrogen production and COD reduction from palm oil mill effluent. Journal of Cleaner Production, 19, 1654–8. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.05.009.
- Molino, A., Chianese, S., Musmarra, D. 2016. Biomass gasification technology: The state of the art overview. Journal of Energy Chemistry, 25, 10–25. DOI: 10.1016/j. jechem.2015.11.005.
- Molino, A., Iovane, P., Donatelli, A., Braccio, G., Chianese, S., Musmarra, D. 2013. Steam Gasification of Refuse-Derived Fuel in a Rotary Kiln Pilot Plant: Experimental Tests. Chemical Engineering Transactions, 32, 337–342.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 96, 673–86. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.06.025.
- Moud, P.H., Kantarelis, E., Andersson, K.J., Engvall, K. 2018. Biomass pyrolysis gas conditioning over an iron-based catalyst for mild deoxygenation and hydrogen production. Fuel, 211, 149–158. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.062.
- Nandi, R., Sengupta, S. 1998. Microbial production of hydrogen: an overview. Critical Reviews in Microbiology, 24, 61–84. DOI: 10.1080/10408419891294181.
- Nguyen, T.A.D., Han, S.J., Kim, J.P. 2009. Hydrogen production of the hyperthermophilic eubacterium, Thermotoga neapolitana under N2 sparging condition. Bioresource Technology, 101, S38–S41. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.03.041.
- Nhuchhen, D.R., Abdul Salam, P. 2012. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. Fuel, 99, 55–63. DOI: 10.1016/j. fuel.2012.04.015.
- Nielsen, A.T., Amandusson, H., Bjorklund, R., Dannetun, H., Ejlertsson, J., Ekedahl, L.G., Lundström, I., Svensson, B.H. 2001. Hydrogen production from organic waste. International Journal of Hydrogen Energy, 26, 547–550. DOI: 10.1016/S0360-3199(00)00125-7.
- Norouzi, O., Safari, F., Jafarian, S., Tavasoli, A., Karimi, A. 2017. Hydrothermal gasification performance of Enteromorpha intestinalis as an algal biomass for hydrogen-rich gas production using Ru promoted Fe–Ni/y-Al2O3 nanocatalysts. Energy Conversion and Management, 141, 63–71. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.04.083.
- Nyakuma, B.B., Johari, A., Ahmad, A., Abdullah, T.A.T., 2014. Comparative analysis of the calorific fuel properties of empty fruit bunch fiber and briquette. Energy Procedia, 52(1), 466–473. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.099.
- Ohta, T. 2001. A note on the gas-evolution of mechano-catalytic water-splitting system. International Journal of Hydrogen Energy, 26(4), 401-401. DOI: 10.1016/S0360-3199(00)00110-5.
- O-thong, S., Boe, K., Angelidaki, I. 2012. Thermophilic anaerobic co-digestion of oil palm empty fruit bunches with palm oil mill effluent for efficient biogas production. Applied Energy, 93, 648–654. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.12.092.
- Pakarinen, O., Lehtomäki, A., Rintala, J. 2008. Batch dark fermentative hydrogen production from grass silage: The effect of inoculum, pH, temperature and VS ratio. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 594–601. DOI: 10.1016/j. ijhydene.2007.10.008.

- Palonen, J., Anttikoski, T., Eriksson, T. 2006. The Foster Wheeler gasification technology for biofuels: refuse – derived fuel (RDF) power generation, Power-Gen Europe.
- Pańczyk, M., Borowiecki, T. 2012. Otrzymywanie i zastosowanie gazu syntezowego, [w:] Ryczkowski, J., (Eds.), Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko, 275-287.
- Parkhey, P., Gupta, P. 2017. Improvisations in structural features of microbial electrolytic cell and process parameters of electrohydrogenesis for efficient biohydrogen production: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 69, 1085–1099. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.101.
- Petersson, A. 2013. *Biogas cleaning* [w:] Wellinger, A., Murphy, J., Baxter, D. (Eds.), The biogas handbook, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge.
- Pfeifer, C., Puchner, B., Hofbauer, H. 2009. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO2. Chemical Engineering Science, 64, 5073–83. DOI: 10.1016/j.ces.2009.08.014.
- Qian, K., Kumar, A., Patil, K., Bellmer, D., Wang, D., Yuan, W., Huhnke, R.L. 2013. Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the physiochemical properties of char. Energies, 6, 3972–3986. DOI: 10.3390/en6083972.
- Ratafia-Brown J., Manfredo L., Hoffmann J., Ramezan M. 2002. *Major environmen*tal aspects of gasification-based power generation technologies, U.S. Department of Energy.
- Rauch, R., Hrbek, J., Hofbauer, H. 2014. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. WIREs Energy and Environment, 3, 343–362. DOI: 10.1002/wene.97.
- Ravindran, R., Jaiswal, A.K. 2016. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. Bioresource Technology, 199, 92–102. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.106.
- Ren, N., Wang, A., Cao, G., Xu, J., Gao, L. 2009. Bioconversion of lignocellulosic biomass to hydrogen: Potential and challenges. Biotechnology Advances, 27, 1051-1060. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2009.05.007.
- Ren, N.Q., Cao, G.L., Guo, W.Q., Wang, A.J., Zhu, Y.H., Liu, B., Xu, J.F. 2010. Biological hydrogen production from corn stover by moderately thermophile Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum W16. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2708–2712. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.044.
- Ren, N.Q., Zhao, L., Chen, C., Guo, W.Q., Li, Cao, G.L. 2016. A review on bioconversion of lignocellulosic biomass to H2: Key challenges and new insights. Bioresource Technology, 215, 92–99. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.124.
- Rodriguez Correa, C., Kruse, A. 2018. *Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – a review. The Journal of Supercritical Fluids*, 133, 573–590. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.09.019.
- Roos, C.J. 2010. Clean Heat and Power Using Biomass Gasification for Industrial and Agricultural Projects, U.S. Department of Energy.
- Roychowdhury, S., Cox, D., Levandovsky, M. 1988. Production of hydrogen by microbial fermentation. International Journal of Hydrogen Energy, 13, 407–410. DOI: 10.1016/0360-3199(88)90126-7.
- Rozendal, R.A., Hamelers, H.V., Euverink, G.J., Metz, S.J., Buisman, C.J. 2006. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1632–1640. DOI: 10.1016/j. ijhydene.2005.12.006.

- Saeidi, S., Nikoo, M.K., Mirvakili, A., Bahrani, S., Saidina Amin, N.A., Rahimpour, M.R. 2015. Recent advances in reactors for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis: process intensification perspective. Reviews in Chemical Engineering, 31, 209–38. DOI: 10.1515/revce-2014-0042.
- Sahota, S., Shah, G., Ghosh, P., Kapoor, R., Sengupta, S., Singh, P., Vijay, V., Sahay, A., Kumar Vijay, V., Shekhar Thakur I. 2018. Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 1, 79–88.
- Sarbak, Z. 2014. Reakcje i procesy katalityczne. Proces Fischera-Tropscha. LAB, R. 19(3) 16–22.
- Schmid, J.C., Wolfesberger, U., Koppatz, S., Pfeifer, C., Hofbauer, H. 2012. Variation of feedstock in a dual fluidized bed steam gasifier-influence on product gas, tar, content, and composition. Environmental Progress & Sustainable Energy, 31, 205–215. DOI: 10.1002/ep.11607.
- Schulz, H. 1999. Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis. Applied Catalysis A, 186, 3–12. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00160-X.
- Sheng, T., Gao, L.F., Zhao, L., Liu, W.Z., Wang, A.J. 2015. Enhanced biohydrogen production from nutrientfree anaerobic fermentation medium with edible fungal pretreated rice straw. RSC Advances, 5, 99781–99788. DOI: 10.1039/c8ra03361g.
- Sikarwar, V.S., Zhao, M., Fennell, P.S., Shah, N., Anthony, E.J. 2017. Progress in biofuel production from gasification. Progress in Energy and Combustion Science, 61, 189–248. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.04.001. Gardezi, S.A., Joseph, B., Wolan, J.T. 2011. 11 AICh–2011 EAIChE Annual Meeting, Conference Proceedings.
- Sindhu, R., Binod, P., Pandey, A. 2016. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass-An overview. Bioresource Technology, 199, 76–82. DOI: 10.1016/j. biortech.2015.08.030.
- Singh, B., Singh, V.V., Boopathi, M., Shah, D. 2016. Pressure Swing Adsorption Based Air Filtration/Purification Systems for NBC Collective Protection. *Defence Life Science Journal*, 1, 127–134. DOI: 10.14429/dlsj.1.10737.
- Solarte-Toro, J.C., Chacón-Pérez, Y., Cardona-Alzate, C.A. 2018. Evaluation of biogas and syngas as energy vectors for heat and power generation using lignocellulosic biomass as raw material. Electronic Journal of Biotechnology, 33, 52–62. DOI: 10.1016/j.ejbt.2018.03.005.
- Solarte-Toro, J.C., Mariscal-Moreno, J.P., Aristizabal-Zuluaga, B.H. 2017. Evaluation of anaerobic digestion and co-digestion of food waste and grass cuttings in laboratory scale bioreactors. Revista ION, 30, 105–116. DOI: 10.18273/revion.v30n1-2017008.
- Song, Z.X., Li, X.H., Li, W.W., Bai, Y.X., Fan, Y.T., Hou, H.W. 2014. Direct bioconversion of raw corn stalk to hydrogen by a new strain Clostridium sp. FS3. Bioresource Technology, 157, 91–97. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.084.
- Steynberg, A., Dry, M. 2004. Fischer-Tropsch technology, Elsevier.
- Subiranas, A.M. 2008. Combining Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and hydrocarbon reactions in one reactor, Univ.-Verlag, Karlsruhe. DOI: 10.5445/IR/1000010077.
- Sun, Y., Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresource Technology, 83, 1–11. DOI: 10.1016/s0960-8524(01)00212-7.
- Surendra, K.C., Takara, D., Hashimoto, A.G., Khanal, S.K. 2014. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 31, 846-859. DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.015.
- Swain, P.K., Das, L.M., Naik, S.N. 2011. Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 4917–4933. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.061.

- Talluria, S., Raja, S.M., Christopher, L.P. 2013. Consolidated bioprocessing of untreated switchgrass to hydrogen by the extreme thermophile Caldicellulosiruptor saccharolyticus DSM 8903. Bioresource Technology, 139, 272–279. DOI: 10.1016/j. biortech.2013.04.005.
- Tanisho, S., Kamiya, N., Wakao, N. 1989. Hydrogen evolution of Enterobacter aerogenes depending on culture pH: mechanism of hydrogen evolution from NADH by means of membrane-bound hydrogenase. Biochimica et Biophysica Acta, 973, 1–6. DOI: 10.1016/s0005-2728(89)80393-7.
- Teghammar, A., Forgacs, G., Sarvari Horvat, I., Taherzadeh, M.J. 2014. Techno-economic study of NMMO pretreatment and biogas production from forest residues. Applied Energy, 116, 125–133. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.11.053.
- Teplyakov, V.V., Gassanova, L.G., Sostina, E.G., Slepova, E.V., Modigell, M., Netrusov, A.I. 2002, Lab-scale bioreactor integrated with active membrane system or hydrogen production: Experience and prospects. International Journal of Hydrogen Energy, 27, 1149–55. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00093-9.
- Tian, Y., Zhou, X., Lin, S., Ji, X., Bai, J., Xu, M. 2018. Syngas production from air-steam gasification of biomass with natural catalysts. *Science of The Total Environment*, 645, 518–523. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.071.
- Tijmensen, M.J.A., Faaij, A.P.C., Hamelinck, C.N., Van Hardeveld, M.R.M. 2002. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass Bioenergy*, 23, 129–53. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00037-5.
- Udomsirichakorn, J., Basu, P., Abdul Salam, P., Acharya, B. 2013. Effect of CaO on tar reforming to hydrogen-enriched gas with in-process CO2 capture in a bubbling fluidized bed biomass steam gasifier. International Journal of Hydrogen Energy, 38, 14495–14504. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.055.
- Valdez-Vazquez, I., Ríos-Leal, E., Esparza-García, F., Cecchi, F., Poggi-Varaldo, H.M. 2005. Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: mesophilic versus thermophilic regime. *International Journal* of Hydrogen Energy, 30, 1383–91. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.09.016.
- Van der Drift, A., Boerrigter, H., Coda, B., Cieplik, M.K., Hemmes, K. 2004. Energy research Centre of the Netherlands. Entrained flow gasification of biomass- ash behavior, feeding issues and system analyses, ECN-C-04-039.
- Van der Drift, A., van der Meijden, C.M., Boerrigter, H. 2005. Milena gasification technology for high efficient SNG production from biomass, 14th European Biomass Conference & Exhibition, Paris.
- Waheed, Q.M.K., Wu, C., Williams, P.T. 2016. Pyrolysis/reforming of rice husks with a Ni-dolomite catalyst: Influence of process conditions on syngas and hydrogen yield. Journal of Energy Institute, 89, 657–667. DOI: 10.1016/j.joei.2015.05.006.
- Wu, Y., Yang, W., Blasiak, W. 2014. Energy and exergy analysis of high temperature agent gasification of biomass, Energies, 7, 2107–2122. DOI: 10.3390/en7042107.
- Wyman, C.E. 1994. Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. Bioresource Technology, 50, 3–15. DOI: 10.1016/0960-8524(94) 90214-3.
- Yang, S., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., Xie, X., Zhao, B. 2017. Production of syngas from pyrolysis of biomass using Fe/CaO catalysts: Effect of operating conditions on the process. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 125, 1–8. DOI: 10.1016/j. jaap.2017.05.007.

- Yao, J., Liu, J., Hofbauer, H., Chen, G., Yan, B., Shan, R., Li, W. 2016. Biomass to hydrogen-rich syngas via steam gasification of bio-oil/biochar slurry over LaCo1xCuxO3 perovskite-type catalysts. Energy Conversion and Management, 117, 343–50. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.043.
- Yu, H., Zhu, Z., Hu, W., Zhang, H. 2002. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. International Journal of Hydrogen Energy, 27, 1359–65. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00073-3.
- Zajic, J.E., Kosaric, N., Brosseau, J.D. 1978. Microbial production of hydrogen. Advances in Biochemical Engineering, Berlin, Heidelberg, 57–109. DOI: 10.1007/ BFb0048091.
- Zeng, Y.L., Yang, X.W., Yu, H.B., Zhang, X.Y., Ma, F.Y. 2011. The delignification effects of white-rot fungal pretreatment on thermal characteristics of moso bamboo. Bioresource Technology, 114, 437–442. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.10.036.
- Zennaro, R., Ricci, M., Bua, L., Querci, C., Carnelli, L., D'Arminio Monforte, A. 2013. Syngas: the basis of Fischer-Tropsch, [w:] Maitlis, P.M., de Klerk A., (Eds.) Greener fischer-tropsch processes for fuels and feedstocks, John Wiley & Sons. DOI: 10.1002/9783527656837.ch2.
- Zhang, J.N., Li, Y.H., Zheng, H.Q., Fan, Y.T., Hou, H.W. 2015. Direct degradation of cellulosic biomass to bio-hydrogen from a newly isolated strain Clostridium sartagoforme FZ11. Bioresource Technology, 192, 60–67. DOI: 10.1016/j.biortech. 2015.05.034.
- Zhang, M.L., Fan, Y.T., Xing, Y., Pan, C.M., Zhang, G.S., Lay, J.J. 2007. Enhanced biohydrogen production from cornstalk wastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures. Biomass Bioenergy ,31, 250–4. DOI: 10.1016/j.biombioe. 2006.08.004.
- Zhang, Q., Deng, W., Wang, Y. 2013. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. Journal of Energy Chemistry, 22, 27–38. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60003-0.
- Zhao, H.B., Kwak, J.H., Wang, Y., Franz, J.A., White, J.M., Holladay, J.E. 2006. Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose ball-milling study, Energy Fuels, 20, 807–811. DOI: 10.1021/ef050319a.
- Zhao, L., Cao, G.L., Wang, A.J., Ren, H.Y., Dong, D., Liu, Z.N., Guan, X.Y., Xu, C.J., Ren, N.Q. 2012. Fungal pretreatment of cornstalk with Phanerochaete chrysosporium for enhancing enzymatic saccharification and hydrogen production. Bioresource Technology, 114, 365–369. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.03.076.
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. Progress in Energy and Combustion Science, 42, 35–53. DOI: 10.1016/j.pecs.2014.01.001.

Strony internetowe

str. int. 1: http://www.eko-proj-edu.pl (dostęp: 31.01.2020)

- str. int. 2: ww.biomasa.org (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 3: https://enerad.pl/oze/wykorzystanie-i-wytwarzanie/biogazownie/ (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 4: http://magazynbiomasa.pl/biogaz-polsce-biogaz-swiecie/ (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 5: http://www.nfosigw.gov.pl (dostęp: 31.01.2020)

- str. int. 6: http://www.eubia.org/cms/wiki-biomass/pyrolysis-and-gasification/gasification/ (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 7: https://www.globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 8: www.ieatask33.org (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 9: http://www.milenatechnology.com/home/ (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 10: http://zamer.com.pl/zgazowarki-pirolityczne-biomasy/ (dostęp: 31.01.2020)
- str. int. 11: https://www.velocys.com/our-biorefineries/ (dostęp: 31.01.2020)

Literatura do rozdziału 6

- Agus, Haryanto, Fernando Sandun, Murali Naveen, and Sushil Adhikari. 2005. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0500538
- Ahmed, Mahmoud, and Ibrahim Dincer. 2011. A Review on Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells: Challenges and Achievements. International Journal of Energy Research 35(14): 1213–28. http://doi.wiley.com/10.1002/er.1889
- An, L., T.S. Zhao, and Y.S. Li. 2015. Carbon-Neutral Sustainable Energy Technology: Direct Ethanol Fuel Cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews 50: 1462–68.
- Antolini, Ermete. 2007. Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells. Journal of Power Sources 170(1): 1–12.
- Badwal, S.P.S. et al. 2015. Direct Ethanol Fuel Cells for Transport and Stationary Applications – A Comprehensive Review. Applied Energy 145: 80–103.
- Boudghene Stambouli, A., and E. Traversa. 2002. Fuel Cells, an Alternative to Standard Sources of Energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6(3): 295–304.
- Cardona, Carlos A., and Óscar J. Sánchez. 2007. Fuel Ethanol Production: Process Design Trends and Integration Opportunities. Bioresource Technology 98(12): 2415–57.
- Cavallaro, S. 2000. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al2O3 Catalysts. https://pubs. acs.org/doi/abs/10.1021/ef0000779
- Chu, Steven, and Arun Majumdar. 2012. Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future. Nature 488(7411): 294–303.
- Contreras, J.L. et al. 2014. Catalysts for H 2 Production Using the Ethanol Steam Reforming (a Review). International Journal of Hydrogen Energy 39(33): 18835–53.
- Danek, Bogusława. 2015. Biopaliwo o Zawartości 20÷25% (V/V) Etanolu, Wybrane Właściwości Fizykochemiczne. Nafta-Gaz LXXI(4): 223–29.
- Demirbas, Ayhan. 2009. Biofuels Securing the Planet's Future Energy Needs. Energy Conversion and Management 50(9): 2239–49.
- Devanathan, Ram. 2008. Recent Developments in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. Energy & Environmental Science 1(1): 101.
- Dobosz, Justyna, Sylwia Hull, and Mirosław Zawadzki. 2016. Catalytic Activity of Cobalt and Cerium Catalysts Supported on Calcium Hydroxyapatite in Ethanol Steam Reforming. Polish Journal of Chemical Technology 18(3): 59–67.
- Dołęgowska, S. 2009. Biopaliwa Krok Ku Zrównoważonemu Rozwojowi. Problemy Ekorozwoju Vol. 4(nr 1): 117–21

Kamarudin, M.Z.F., S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, and W.R.W. Daud. 2013. Review: Direct Ethanol Fuel Cells. International Journal of Hydrogen Energy 38(22): 9438–53.

- Lamy, Claude et al. 2002. Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC). Journal of Power Sources 105(2): 283–96.
- Lee, Kang Taek, Colin M. Gore, and Eric D. Wachsman. 2012. Feasibility of Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells Operating on Reformed Hydrocarbon Fuels. Journal of Materials Chemistry 22(42): 22405.
- Lewandowski, Witold M. 2007. Proekologiczne Odnawialne Źródła Energii. 4th ed. Warsaw: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Limayem, Alya, and Steven C. Ricke. 2012. Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: Current Perspectives, Potential Issues and Future Prospects. Progress in Energy and Combustion Science 38(4): 449–67.
- Liu, Ying, and Shaojun Dong. 2007. A Biofuel Cell Harvesting Energy from Glucose–Air and Fruit Juice–Air. Biosensors and Bioelectronics 23(4): 593–97.
- Ni, Meng, Dennis Y.C. Leung, and Michael K.H. Leung. 2007. "A Review on Reforming Bio-Ethanol for Hydrogen Production." *International Journal of Hydrogen Energy* 32(15): 3238–47.
- Norma EN 228. 2012. Paliwa Do Pojazdów Samochodowych. Benzyna Bezołowiowa. Wymagania i Metody Badań.
- Pałuchowska, Martynika, and Janusz Jakóbiec. 2012. Wpływ Składu Chemicznego Benzyny i Zawartości Etanolu w Kształtowaniu Właściwości Eksploatacyjnych
 Pałuchowska, Martynika - FBC." Autobusy : technika, eksploatacja, systemy transportowe. 1509-5878. R. 13, nr 7-8: 56–60.
- Piela, Piotr, and Andrzej Czerwiński. 2006. Przegląd Technologii Ogniw Paliwowych. Cz. 1. Zasada Działania i Możliwości. Przemysł Chemiczny 85(1): 13–18.
- Pierozynski, Boguslaw, and Tomasz Mikolajczyk. 2017a. Enhancement of Ethanol Oxidation Reaction on Pt (PtSn)-Activated Nickel Foam Through In Situ Formation of Nickel Oxy-Hydroxide Layer. Electrocatalysis 8(3): 252–60.
- Pierozynski, B. and Mikolajczyk, T. 2017b. Platinum dissolution and ethanol oxidation reaction on Pt-activated nickel foam in sodium hydroxide solution, Polish Journal of Chemical Technology, 19(3), pp. 41–43. doi: 10.1515/pjct-2017-0046.
- Sánchez, Óscar J., and Carlos A. Cardona. 2008. Trends in Biotechnological Production of Fuel Ethanol from Different Feedstocks. Bioresource Technology 99(13): 5270–95.
- Singhal, S.C., and K. Kendall, eds. 2003. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications - Google Książki.* 1st ed. Elsevier.
- Stambouli, A.Boudghene, and E Traversa. 2002. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6(5): 433–55.
- Stolarski, Mariusz J. et al. 2015. Lignocellulosic Biomass from Short Rotation Woody Crops as a Feedstock for Second-Generation Bioethanol Production. Industrial Crops and Products 75: 66–75.
- Totten, George E., R.J. Shah, and S.R. Westbrook. 2003. Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing. ASTM International.
- Vaidya, Prakash D., and Alirio E. Rodrigues. 2006. Insight into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells. Chemical Engineering Journal 117(1): 39–49.
- Verma, A., and S. Basu. 2007. Direct Alkaline Fuel Cell for Multiple Liquid Fuels: Anode Electrode Studies. Journal of Power Sources 174(1): 180–85.

- Wang, H., Ye, J., Liu, Y., Li, Y., Qin, Y. 2007. Steam Reforming of Ethanol over Co3O4/ CeO2 Catalysts Prepared by Different Methods. Catalysis Today 129(3–4): 305–12.
- Wee, Jung-Ho. 2007. Applications of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11: 1720–38.
- Winter, Martin, and Ralph J. Brodd. 2004. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?
- Xu, J.B., T.S. Zhao, Y.S. Li, and W.W. Yang. 2010. Synthesis and Characterization of the Au-Modified Pd Cathode Catalyst for Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells. International Journal of Hydrogen Energy 35(18): 9693–9700.
- Xuan, Jin, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, and Meng Ni. 2009. A Review of Biomass-Derived Fuel Processors for Fuel Cell Systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13(6–7): 1301–13.
- Zhao, T.S., C. Xu, R. Chen, and W.W. Yang. 2009. Mass Transport Phenomena in Direct Methanol Fuel Cells. Progress in Energy and Combustion Science 35(3): 275–92.
- Zhao, Xiao et al. 2011. Recent Advances in Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells. Energy & Environmental Science 4(8): 2736.

Literatura do rozdziału 7

- Ahlgren S., Di Lucia L. 2014. *Indirect land use changes of biofuel production a review of modelling efforts and policy developments in the European Union*. Biotechnology for Biofuels, 7, 35: 1-10.
- Bhaskar T. i in. 2016. Waste Biorefinery Advocating Circular Economy. Bioresource Technology 215, 1.
- BIC and nova-Institute 2017. Map of 224 European biorefineries (http://news.bio-based.eu/ map-of-224-european-biorefineries-published-by-bic-and-nova-institute/; 21.01.2020).
- Chen P. i in. 2016. Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production. Bioresource Technology 215: 163–172.
- Demirbas M. F. 2009. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. Applied Energy 86: 151–161.
- Diep N. Q., Sakanishi K., Nakagoshi N., Fujimoto S., Minowa T., Tran X. D. 2012. Biorefinery : concepts, current status, and development trends. Biomass & Renewables (https://www.researchgate.net/publication/270276225_Biorefinery_Concepts_ Current_Status_and_Development_Trends; 21.01.2020).
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 140/16, 5.6.2009, PL.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L140/88, 5.6.2009, PL.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/1513 z dnia 9 września 2015 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do jakości benzyny i olejów napędo-

wych oraz zmieniająca dyrektywę 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.

- E4tech, 2015. From the Sugar Platform to biofuels and biochemical. Final report for the European Commission Directorate-General Energy N° ENER/C2/423-2012/SI2.673791 (https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/EC%20 Sugar%20Platform%20final%20report.pdf; 21.01.2020).
- Eggleston G., Lima I. 2015. Sustainability Issues and Opportunities in the Sugar and Sugar-Bioproduct Industries. Sustainability 2015, 7: 12209–12235.
- ePURE, 2018. European ethanol hits new high with 70 percent greenhouse gas savings mark (https://www.politico.eu/sponsored-content/european-ethanol-hits-new-highwith-70-percent-greenhouse-gas-savings-mark/; 21.01.2020).
- EURACTIV, 2018. Can advanced biofuels really work? (https://en.euractiv.eu/wp-content/uploads/sites/2/special-report/EURACTIV-Special-Report-Can-advanced-biofuels-really-work.pdf; 21.01.2020).
- European Commission, 2017. ANNEXES to the Proposal for a Directive of the European Parliament and the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast). COM(2016) 767 final/2. Annexes 1 to 12.
- Falano T. O. 2012. Sustainability Assessment of Integrated Bio-refineries. A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences. (https://www.escholar.manchester.ac.uk/api/datastream?publicationPid=uk-ac-man-scw:183555&datastream-Id=FULL-TEXT.PDF; 21.01.2020).
- IEA Bioenergy, 2013. Biofuel-driven Biorefineries. A selection of the most promising biorefinery concepts to produce large volumes of road transportation biofuels by 2025 (https://www.nachhaltigwirtschaften.at/resources/iea_pdf/iea_task_42_biofuel_driven_biorefineries_lr.pdf; 21.01.2020)
- Komisja Europejska, 2017. Wniosek Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (wersja przekształcona), COM(2016) 767 final, 2016/0382 (COD).
- Komisja Europejska, 2015. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym. Com(2015) 614 final (https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:8a8ef5e8-99a0-11e5-b3b7-01aa75ed71a1.0019.02/DOC_1&format=PDF; 21.01.2020).
- Lokare K. S. 2018. The Circular Economy: it's time has come (https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2018/03/26/the-circular-economy-its-time-has-come/; 21.01.2020).
- Mohn S. R. 2016. Strategy and design of Innovation Policy Road Mapping for a waste biorefinery. Bioresource Technology 215: 76–83.
- Mohn S. R. i in. 2016. Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives. Bioresource Technology 215: 2–12.
- Murray A., Skene K., Haynes K. 2017. The Circular Economy: An interdisciplinary exploration of the concept and its application in a global context. J. Bus. Ethics, 140:369–380.
- NOVA Institute, 2017. Sustainable First and Second Generation Bioethanol for Europe. A sustainability assessment of first and second generation bioethanol in the context of the European Commission's REDII proposal (http://bio-based.eu/downloads/ sustainable-first-and-second-generation-bioethanol-for-europe-2/; 21.01.2020).

- Özdenkçi K., De Blasio C., Muddassar H. R., Melin K., Oinas P., Koskinen J., Sarwar G., Järvinen M. 2017. A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass. Energy Conversion and Management, 149: 974-987.
- Pan S. Y. i in. 2015. Strategies on implementation of waste-to-energy (WTE) supply chain for circular economy system: a review. Journal of Cleaner Production 108: 409-421.
- Ren N. Q. i in. 2016. A review on bioconversion of lignocellulosic biomass to H2: Key challenges and new insights. Bioresource Technology 215: 92–99.
- Roundtable on Sustainable Biomaterials 2015. *RSB Low ILUC Risk Biomass Criteria* and Compliance Indicators (https://rsb.org/wp-content/uploads/2018/05/RSB-STD--04-001-ver-0.3-RSB-Low-iLUC-Criteria-Indicators.pdf; 21.01.2020).
- The Swedish Knowledge Centre for Renewable Transportation Fuels, 2017. *EU sustainability criteria for biofuels* (https://f3centre.se/en/fact-sheets/eu-sustainability-criteria-for-biofuels/; 21.01.2020).
- Transport & Environment, 2017. Reality check 10 things you didn't know about EU biofuels policy (https://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/Reality%20check%20-%2010%20things%20you%20didn%E2%80%99t%20 know%20about%20EU%20biofuels%20policy.pdf).
- Yazan D. M., van Duren I., Mes M., Kersten S., Clancy J., Zijm H. 2016. Design of sustainable second-generation biomass supply chains. Biomass and Bioenergy 94: 173–186.

STRESZCZENIE

Zrównoważone wytwarzanie biopaliw z surowców lignocelulozowych w systemie rozproszonej generacji nośników energii ze źródeł odnawialnych staje się integralnym elementem rozwojowym biogospodarki i gospodarki cyrkulacyjnej. Stanowi jednocześnie wyzwanie badawcze dotyczące zarówno aspektów techniczno-technologicznych, jak również społeczno-ekonomicznych i środowiskowych. Monografia syntetyzuje aktualny stan badań nad źródłami surowcowymi i technologiami wytwarzania biopaliw lignocelulozowych na tle uwarunkowań rynkowych, środowiskowych i społecznych oraz wskazuje nowe obszary badawcze.

Biomasa lignocelulozowa jest nieograniczonym zasobem naturalnym Ziemi; może być pozyskiwana ze źródeł pierwotnych, pozostałości z produkcji rolniczej i leśnej, przetwórstwa rolno-spożywczego oraz pokonsumpcyjnych. W kontekście rozwoju zrównoważonego szczególne znaczenie ma przetwórstwo biorafineryjne surowców lignocelulozowych do biopaliw oraz energetyczne zagospodarowanie wszelkich pozostałości. W kolejnych rozdziałach monografii przedstawiono kwestie rynku biopaliw, oddziaływań środowiskowych oraz regulacji formalno-prawnych. Scharakteryzowano generacje opaliw (rozdział 1), a następnie szczegółowo – biopaliwa stałe (rozdział 2), ciekłe (rozdział 4) i gazowe (rozdział 5) w aspekcie procesowym (rozdział 3), wykorzystania biopaliw w silnikach i ogniwach paliwowych (rozdział 6) oraz zrównoważonego rozwoju rynku biopaliw (rozdział 7).

W podsumowaniu monografii stwierdzono, iż projektowanie procesów konwersji biomasy lignocelulozowej do biopaliw powinno uwzględniać restytucję środowiska naturalnego poprzez domknięcie obiegu materii i energii, a w bilansach materiałowo-energetycznych – analizę efektów trade-offs w zakresie trzech filarów zrównoważonego rozwoju: środowiskowego, ekonomicznego i społecznego.