

Aspekty środowiskowe enzymatycznej konwersji biomasy w procesie produkcji bioetanolu II generacji.

1. Wprowadzenie

Problem globalnego ocieplenia jest jednym z głównych, obok kurczących się zasobów ropy naftowej, powodów wzrostu zainteresowania alternatywnymi źródłami energii. Transport na całym świecie jest prawie całkowicie zależny od paliw ropopochodnych. Jest on odpowiedzialny za 60% światowej konsumpcji ropy. Co więcej, jest on źródłem 70% ogólnej emisji CO oraz 19% ogólnej emisji CO₂. W procesie spalania 4 litrów benzyny, emitowanych jest około 8 kg CO₂. W roku 2007 ogólna liczba pojazdów spalinowych na świecie sięgała około 806 milionów. Szacuje się, że do roku 2030 liczba ta wzrośnie do 1.3 miliarda, a w roku 2050 osiągnie ilość ponad 2 miliardów. Wzrost ten z pewnością będzie miał wpływ na stan i stabilność ekosystemu i na ilość ropy [1].

Nasza cywilizacja, kultura i styl życia to ciągła konsumpcja energii. Jest nas 7 mld (2011), ta liczba rośnie w zastraszającym tempie. Natomiast potrzeby energetyczne rosną o 2% rocznie. Wśród źródeł energetycznych dominuje ropa naftowa (86,2%), natomiast źródła energii odnawialnej stanowią jedynie (13,8%). Naukowcy alarmują, że wzrost zapotrzebowania na energię, zwłaszcza elektryczną, powoduje przyspieszone wyczerpanie się paliw kopalnych [24].

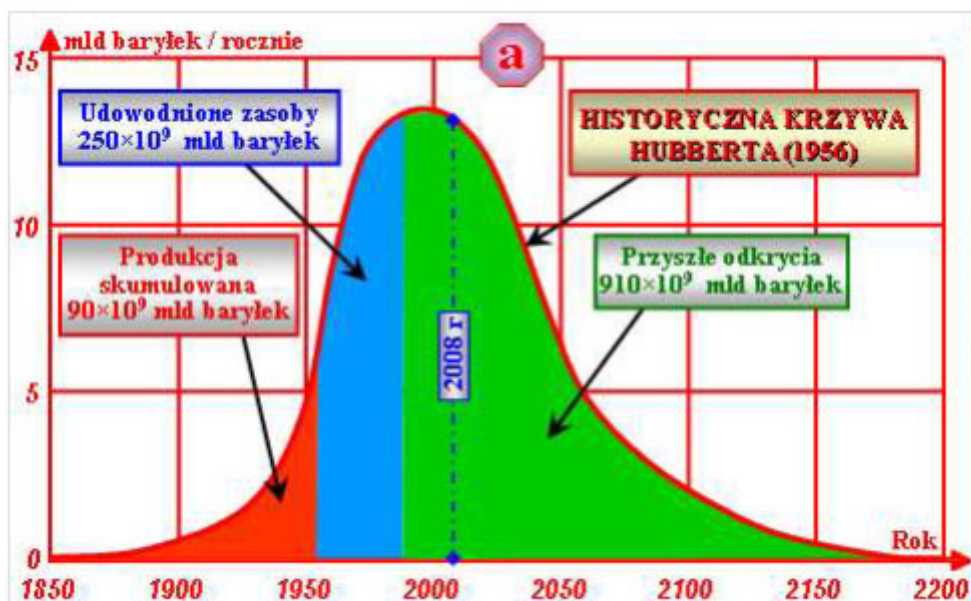
Bardzo szybko rozwijający się przemysł i nieustający wzrost zapotrzebowania na energię sprawia, że zasoby wszystkich paliw kopalnych kurczą się w zastraszającym tempie. Paliwa kopalne pokrywają 95% zapotrzebowania na energię. Niestety, ich ilość jest ograniczona. Rysunek 1.1. pokazują, że w drugiej połowie XX wieku, nasze pokolenie zużyło więcej energii niż pozostałe pokolenia przeszłości [24].



Rys. 1.1. Potrzeby energetyczne ludzkości [24].

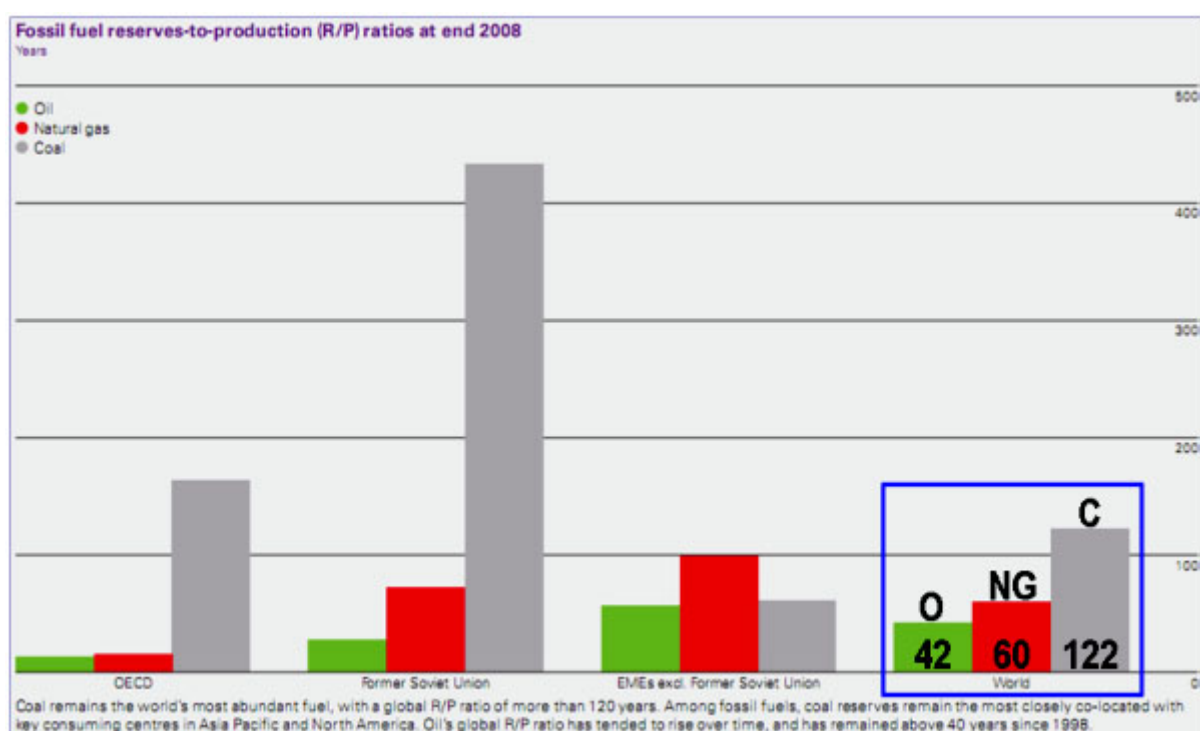
W roku 1956 powstała teoria Oil Peak (teoria Hubberta), określająca tempo wydobycia i wyczerpania ropy naftowej oraz innych paliw kopalnych Stanach Zjednoczonych Ameryki. Hubbert

przewidział szczyt wydobycia ropy naftowej w Stanach Zjednoczonych na lata 1965 – 1970 oraz ogłosił, szczyt produkcji światowej nastąpi w roku 2000 (rys. 1.2.)[25].



Rys. 1.2. Krzywa Hubberta [25].

Bardzo szybko wzrasta zagrożenie wejścia w stadium niemożliwego do opanowania kryzysu energetycznego. Szacunkowe prognozy wskazują, że zasoby węgla kamiennego pozwolą na pokrycie zapotrzebowania na energię przez najbliższe 122 lata. W przypadku ropy naftowej prognozuje się pokrycie zapotrzebowania na najbliższe 42 lata, natomiast w przypadku gazu ziemnego na 60 lat (rys. 1.3.) [24]. Te pesymistyczne prognozy sprawiają, że poszukuje się nowych rozwiązań, takich jak odnawialne źródła energii.

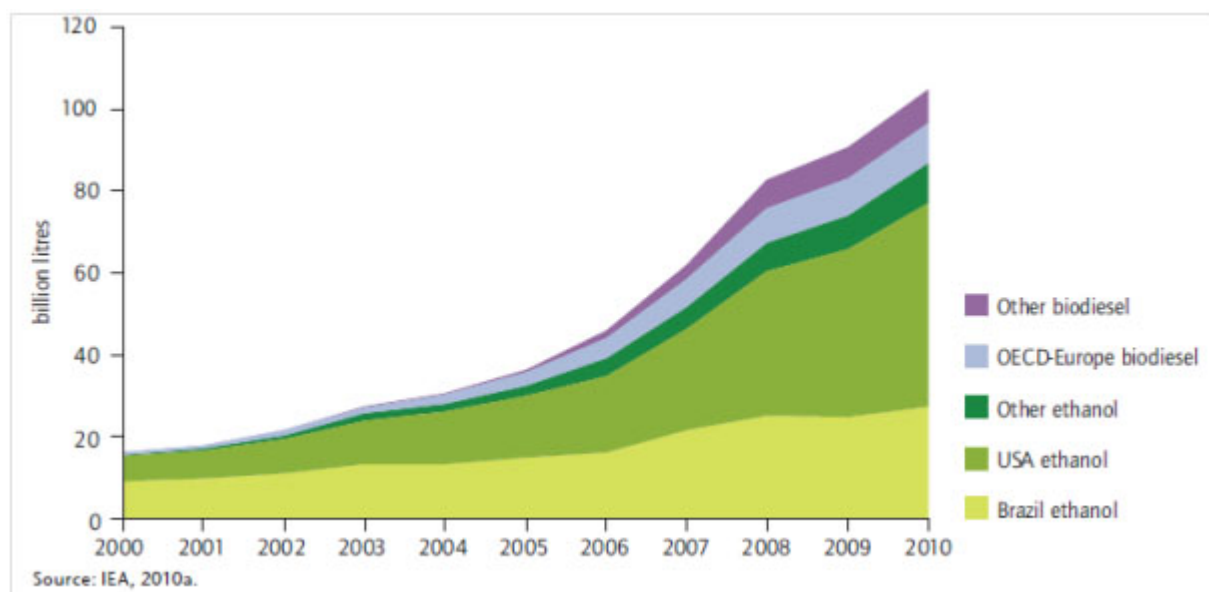


Rys. 1.3. Wystarczalność globalna zasobów węgla C, ropy naftowej O i gazu ziemnego NG [24].

Przemysł europejski wiezie prym w rozwoju technologii w zakresie energii ze źródeł odnawialnych na świecie. Aktualnie zatrudnia on 1.5 mln ludzi, natomiast szacuje się, że do roku 2020 liczba ta osiągnie 4.5 mln. Promocja energii ze źródeł odnawialnych przyczynia się do korzystania z lokalnych zasobów energetycznych [3].

2. Biopaliwa jako alternatywne źródło energii

Wprowadzenie alternatywnych paliw transportowych wymaga spełnienia kilku istotnych warunków. Przede wszystkim muszą być technicznie osiągalne, ekonomicznie konkurencyjne, bardziej przyjazne środowisku niż dotychczas stosowane oraz łatwo dostępne. Pojawiło się kilka propozycji alternatywnych paliw. Są to bioetanol, biodiesel, metanol, wodór, biogaz, LPG, paliwo Fischera- Tropsha, napęd elektryczny. Najwięcej zalet w stosunku do paliw ropopochodnych mają biopaliwa – paliwa otrzymywane z przeróbki biomasy. Przede wszystkim są łatwo osiągalne, z uwagi na szeroką dostępność biomasy, emitowany podczas ich spalania CO_2 jest całkowicie pochłaniany przez rośliny w procesie fotosyntezy. Są relatywnie przyjazne środowisku, tańsze oraz biodegradowalne i odnawialne. Stosowanie biopaliw może znacząco zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych. Rys. 2.1. przedstawia, jak wygląda światowa produkcja biopaliw na przełomie lat 2000 – 2010 [26].



Rys. 2.1. Światowa produkcja biopaliw 2000 – 2010 [26].

Biopaliwa są czystym źródłem energii, którego produkcja wiąże się z powstawaniem wielu nowych miejsc pracy. W znaczący sposób przyczynia się on do rozwoju obszarów wiejskich i, co bardzo istotne, uniezależnia państwo od dostaw ropy. Chęć uzyskania paliwa jak najbardziej konkurencyjnego, przede wszystkim pod względem ekonomicznym, sprawia, że od wielu lat ogromne nakłady finansowe (w świecie z wyjątkiem Polski) przeznaczane są na rozwój technologii produkcji biopaliw [1].

Biopaliwa możemy podzielić na konwencjonalne, czyli takie, które produkowane są na szerszą skalę, jak bioetanol I generacji oraz na paliwa przyszłości, jak bioetanol II generacji, które na razie produkowane są w fabrykach pilotażowych.

Termin biopaliwa używany jest w odniesieniu do płynnych paliw z sektora transportowego (powyżej 5% dodatek biokomponentów), jednak może on również dotyczyć paliw przeznaczonych do bezpośredniego spalania na cele energetyczne [1], których poprawnym określeniem jest termin biopłyny. Europa ma najostrzejsze kryteria na świecie, w odniesieniu do zrównoważonego rozwoju sektora biopaliw [3].

Tabela 1. Główne korzyści związane ze stosowaniem biopaliw [1].

Korzyści ekonomiczne	Wpływ na środowisko	Bezpieczeństwo energetyczne
Równowaga ekonomiczna	Redukcja gazów cieplarnianych	Zapewniona dostawa
Różnorodność paliw	Redukcja zanieczyszczenia powietrza	Redukcja zużycia paliw kopalnych
Nowe miejsca pracy na obszarach wiejskich	Biodegradowalność	Dostępność
Większy zysk z podatków	Większa wydajność spalania	Dystrybucja krajowa
Wzrost inwestycji związanych z uprawą roślin i zakupem sprzętu	Lepsze wykorzystanie gruntów oraz zasobów wodnych	Odnawialność
Rozwój obszarów wiejskich	Sekwastracja węgla	
Wzrost konkurencyjności międzynarodowej		
Zmniejszenie stopnia uzależnienia od dostaw ropy		

Jednym z podstawowych biopaliw transportowych na świecie jest bioetanol. Zarówno etanol, jak i mieszanka etanolu z benzyną ma długą historię jako alternatywne paliwo transportowe [1]. Od początku swojego istnienia, ludzkość korzystała z odnawialnych źródeł energii [2].

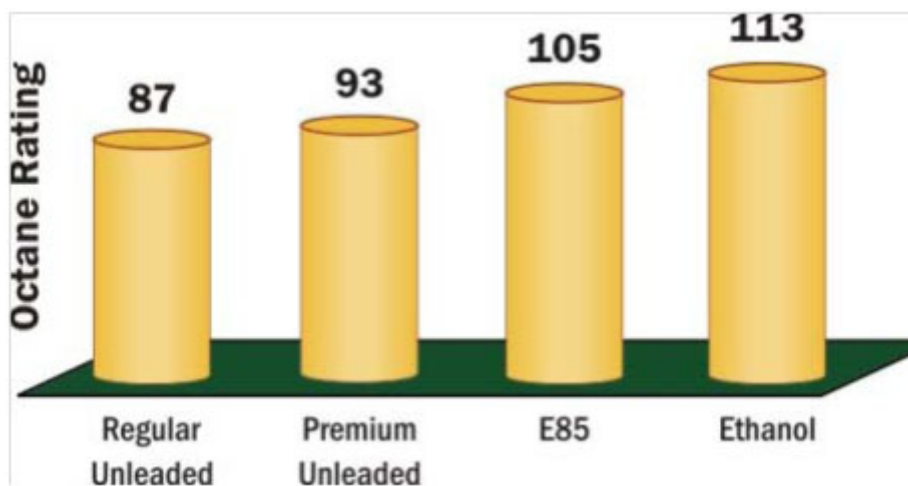
W roku 1897, Nikolas Otto po raz pierwszy zastosował etanol jako paliwo w wynalezionym przez siebie silniku wewnętrznego spalania. Alkohol stał się głównym paliwem odkąd wynaleziono automobil [4] Balat M. et al., 2008). W roku 1908, Henry Ford zaprojektował Model-T Ford, który napędzany był etanolem i już wtedy Ford określił alkohol etylowy jako paliwo przyszłości [15] (2011). Również ponad sto lat temu, twórca silnika diesla – Rudolf Diesel, wykorzystał olej z orzeszków ziemnych do napędu prototypów swoich silników [14].

W 1970 roku nastąpił kryzys światowy, spowodowany nałożeniem przez Organizację Krajów Eksportujących Ropę Naftową (OPEC) embarga na ropę naftową. Zaczęto wówczas stosować etanol, jako dodatek do benzyny [2]. Od 1980 roku, alkohol etylowy stał się alternatywnym paliwem samochodowym w wielu krajach [4] Balat M. et al., 2008), natomiast Brazylijczycy, stosują bioetanol na szeroką skalę już od roku 1925 [2].

Bioetanol, najczęściej używany jest jako dodatek do benzyny, bywa stosowany jako dodatek do oleju napędowego w celu zredukowania ilości gazów spalinowych, bądź też jest przetwarzany na ETBE (eter etylo-tert-butyłowy). Najczęściej, bioetanol mieszany jest z benzyną w ilości 10% etanolu i 90% benzyny. Mieszanka ta oznaczona jest jako E10 i w wielu krajach określana jako „gazohol”. Benzyna z dodatkiem bioetanolu do 10% może być stosowana bez konieczności modyfikacji silnika. W przypadku specjalnie przystosowanych silników (flexible fuel), można stosować mieszanki 85% bioetanolu – E85, a nawet powyżej [1] .

Największa liczba FFV (Flexible Fuel Vehicles), pojazdów o silnikach przystosowanych do pracy na paliwie do 100% etanolu, porusza się w Brazylii, USA i Argentynie. Paliwo E85 jest najczęściej spotykana w USA i Brazylii, zawiera ono od 15-30% benzyny. E20 zawiera 20% etanolu i 80% benzyny i jest sprzedawane głównie w Brazylii, do silników benzynowych FF. Z kolei E95 to paliwo o 95% zawartości bioetanolu, z 5% dodatkiem związków poprawiających jego parametry. Stosowane jest do silników o zapłonie samoczynnym, wyłącznie w dużych silnikach (autobusy, samochody ciężarowe). Paliwo to, sprzedawane jest na niewielką skalę. W Europie stosuje się je w Szwecji. Z kolei E100, to paliwo stosowane wyłącznie w Brazylii i Argentynie, składa się w 96% z bioetanolu. Nie znalazłoby zastosowania w chłodniejszym klimacie, z uwagi na problemy z uruchomieniem silnika w temperaturze poniżej 15°C [5] .

Jako dodatek do benzyny, bioetanol zwiększa odporność silnika na spalanie detonacyjne, dzięki wyższej liczbie oktanowej, szerszemu zakresowi temperatur spalania (rys. 1). Do jego wad należą: niższa wartość opałowa (66% gęstości energetycznej benzyny), korozyjność i niska prężność par, co może utrudniać uruchomienie silnika w niskich temperaturach. Etanol zawiera 35% tlenu, dzięki czemu redukuje emisję azotu cząsteczkowego i NOx w gazach spalinowych [4] Balat M. et al., 2008). Porównawczą klasyfikację liczb oktanowych dla kilku paliw przedstawiono na rys 2.2.



Rys. 2.2. Porównanie liczby oktanowej wybranych paliw [16].

Zalety stosowania bioetanolu jako paliwa samochodowego, potwierdza fakt, że blisko 8 milionów FFVs porusza się już w samych Stanach Zjednoczonych. Trzy największe koncerny produkujące auta z silnikami przystosowanymi do napędu bioetanołem to Ford, General Motors i Chrysler. Osiągi silników typu FF są bowiem porównywalne do konwencjonalnych silników spalinowych [16].

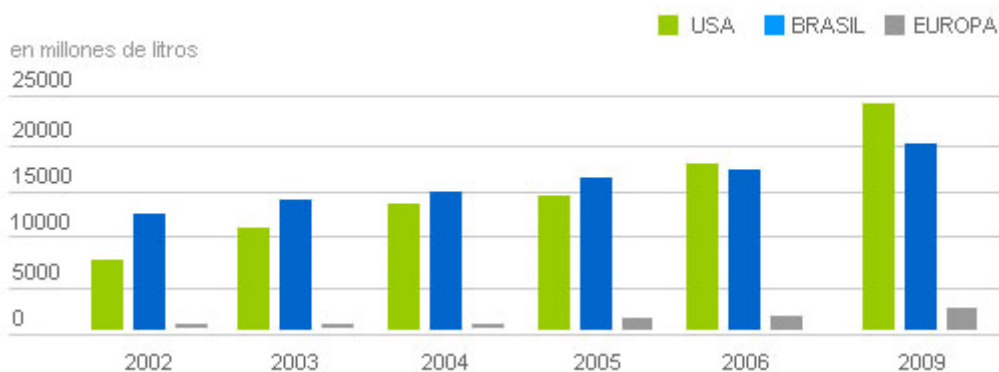
W Polsce, do każdego paliwa stosowany jest biododatek, w postaci 6.2% biodiesla bądź bioetanolu. Na niektórych stacjach jest możliwość kupna czystego biodiesla, jego cena jest niższa od ceny oleju napędowego. Do roku 2013, procentowy udział biokomponentów w paliwach wzrośnie do 7.1% [17].

Głównym zapisem legislacyjnym warunkującym rozwój rynku biopaliw transportowych w Unii Europejskiej jest Dyrektywa 2009/28/EC z dnia 23 kwietnia 2009 roku, w sprawie promocji użycia biopaliw oraz odnawialnych źródeł energii dla celów transportowych oraz Dyrektywa Rady UE 2011/0092 (CNS), z dnia 13 kwietnia 2011 roku, w sprawie restrukturyzacji wspólnotowych przepisów ramowych, dotyczących opodatkowania produktów energetycznych i energii elektrycznej.

Zapotrzebowanie na bioetanol w UE określone jest przez trzy kryteria:

- aspekt środowiskowy;
- aspekt polityczny;
- aspekt prawny [17].

Na rysunku 2.3. pokazano, że zapotrzebowanie na etanol na świecie z roku na rok wzrasta.



Rys. 2.3. Wzrost zapotrzebowania na bioetanol w USA, Brazylii i Europie [17].

3. Biomasa jako surowiec

Tabela 2. przedstawia zestawienie definicji biomasy zawarte w dyrektywach Unii Europejskiej.

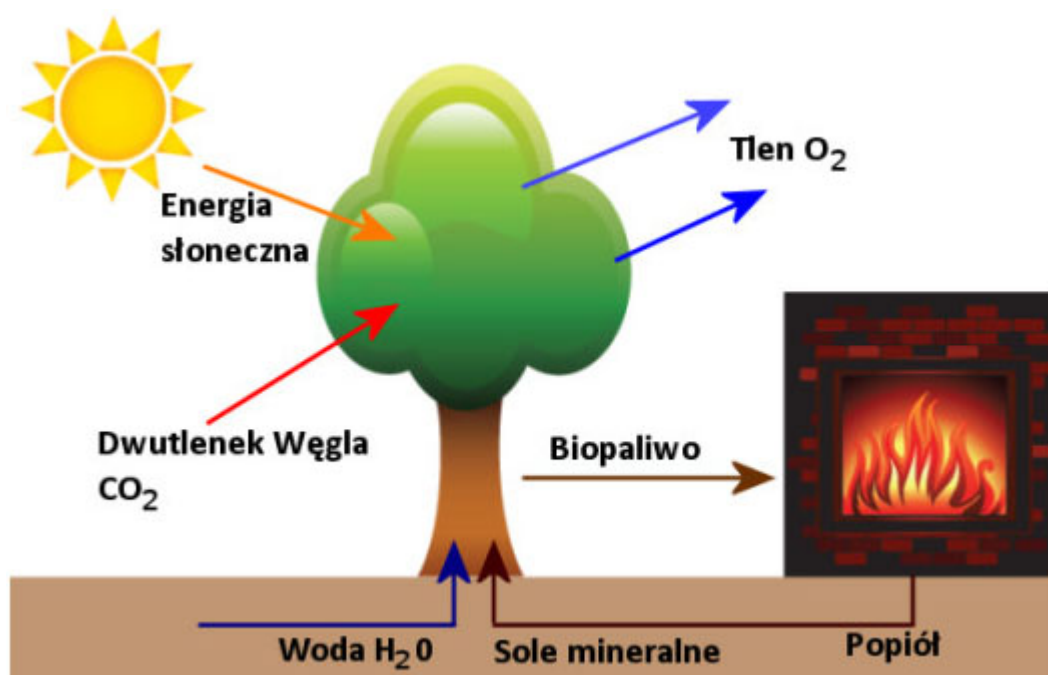
Tabela 2. Dyrektywy UE zawierające definicję biomasy [23].

Lp.	Dokument źródłowy	Definicja
1	Dyrektywa NR 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 23 października 2001r w sprawie ograniczenia	Artykuł 2 11) „biomasa” oznacza produkty składające się w całości lub w części z substancji roślinnych pochodzących z

	<p>emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania</p>	<p>rolnictwa lub leśnictwa, które mogą być wykorzystywane jako paliwo w celu odzyskania ich zawartości energii oraz następujących odpadów wykorzystywanych jako paliwo:</p> <p>a) odpadów roślinnych z rolnictwa i leśnictwa;</p> <p>b) odpadów roślinnych z przemysłu przetwórstwa spożywczego, jeżeli wytworzona energia cieplna jest odzyskiwana;</p> <p>c) włóknistych odpadów roślinnych z <u>procesu</u> produkcji pierwotnej pulpy celulozowej i z procesu produkcji papieru z pulpy, jeżeli odpady te są współspalane w miejscu produkcji, a wytworzona energia cieplna jest odzyskiwana;</p> <p>odpadów korka;</p> <p>e) odpadów drewnianych, z wyjątkiem odpadów drewnianych mogących zawierać związki chlorowcoorganiczne lub metale ciężkie powstałe w wyniku obróbki z wykorzystaniem środków do konserwacji drewna lub powlekania oraz które zawierają w szczególności takie odpady drewniane pochodzące z prac budowlanych lub rozbiórkowych;</p>
2	<p>Dyrektywa 2000/76/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 grudnia 2000 r w sprawie spalania odpadów</p>	<p>Artykuł 3 Definicje Do celów niniejszej dyrektywy:</p> <p>1. „odpady” oznaczają wszelkie odpady stałe lub płynne jak zdefiniowano w art. 1 lit. a) dyrektywy 75/442/EWG;</p> <p>2. „odpady niebezpieczne” oznaczają wszelkie odpady stałe lub płynne jak zdefiniowano w art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. w sprawie odpadów niebezpiecznych.</p>

3	Dyrektywa 2001/77/EC Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie promocji energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych na wewnętrznym rynku energii elektrycznej	Artykuł 2 Definicje b) biomasa oznacza podlegające degradacji biologicznej części produktów, odpady i pozostałości rolnicze (roślinne i zwierzęce), leśne i przemysłu rolno-spożywczego, oraz podlegające degradacji biologicznej odpady przemysłowe i komunalne
---	---	---

Biomasa nazywany ogół materii organicznej, która może zostać energetycznie wykorzystana. Powstaje ona w reakcji fotosyntezy, która przebiega pod wpływem promieniowania słonecznego- można zatem powiedzieć, że biomasa jest magazynem energii słonecznej. Powstające węglowodany wchodzą w skład monosacharydów, oligosacharydów, polisacharydów oraz białek i tłuszczów. Podstawowymi składnikami biomasy są węglowodany, skrobia i lignina. Węglowodany i skrobia są podstawowymi produktami upraw rolniczych. Celuloza, hemiceluloza i lignina nie mają już właściwości odżywczych, ale są dobrym surowcem energetycznym. Energia słoneczna jest akumulowana w biomacie w postaci energii wiązań chemicznych, początkowo w organizmach roślinnych, a następnie zgodnie z łańcuchem pokarmowym, także w organizmach zwierzęcych i ich odchodach. Biomasa możemy bezpośrednio spalić lub przetworzyć na biopaliwa [18]. Produkcję biomasy obrazuje rysunek 3.1.



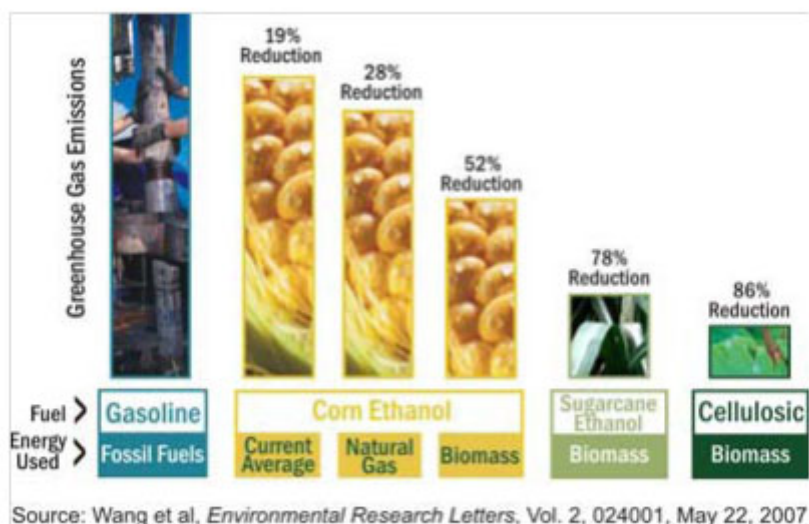
Rys. 3.1. Biomasa – odnawialne źródło energii (OZE) [18].

Biomasa jest surowcem o największym potencjale energetycznym, głównie ze względu na swój odnawialny charakter [2]. W procesie produkcji bioetanolu wykorzystywana jest biomasa skrobiowa lub biomasa lignocelulozowa. W UE, głównym surowcem wykorzystywanym do produkcji bioetanolu jest burak cukrowy. Głównym powodem takiego wyboru jest relatywnie krótki cykl produkcyjny, wysoka wydajność, wysoka tolerancja zróżnicowanych warunków

klimatycznych oraz niskie zapotrzebowanie na wodę i nawóz. W porównaniu z trzcina cukrową, burak cukrowy potrzebuje 35-40% mniej wody i nawozu. Uzysk bioetanolu to 100l bioetanolu na tonę buraka cukrowego [4] .

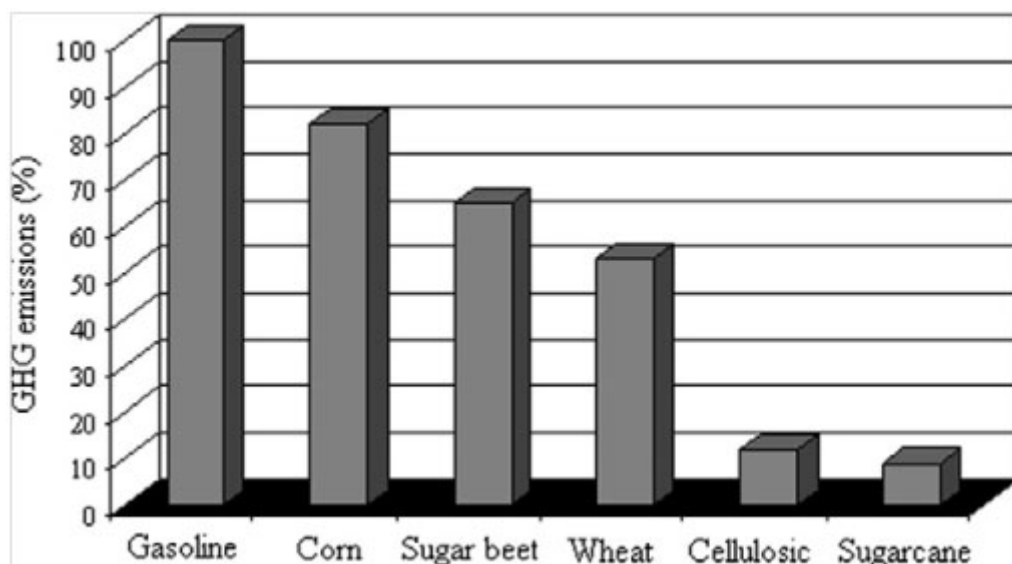
W Brazylii, jednym z krajów, w których produkcja bioetanolu jest bardzo wysoka, wykorzystywanym surowcem jest kukurydza. Bioetanol produkowany z biomasy skrobiowej (burak cukrowy, kukurydza, ziarna zbóż, itp.) to bioetanol I generacji. Z uwagi na konkurencyjność jego produkcji z produkcją żywności, duży nacisk kładzie się na udoskonalenie procesu produkcji bioetanolu z materiałów lignocelulozowych - bioetanolu II generacji.

Wykorzystanie jadalnego surowca do produkcji paliwa, to nie jedyny argument przemawiający przeciwko paliwom I generacji. Spalanie w silnikach bioetanolu wytworzonego z biomasy lignocelulozowej, w znacznym stopniu wpływa na redukcję emisji gazów cieplarnianych, w przeciwieństwie do bioetanolu I generacji, gdzie redukcja ta jest znikoma. Na rysunku 3.2. przedstawiono, jak duża jest różnica między redukcją gazów cieplarnianych w wyniku spalania etanolu I i II generacji oraz benzyny.



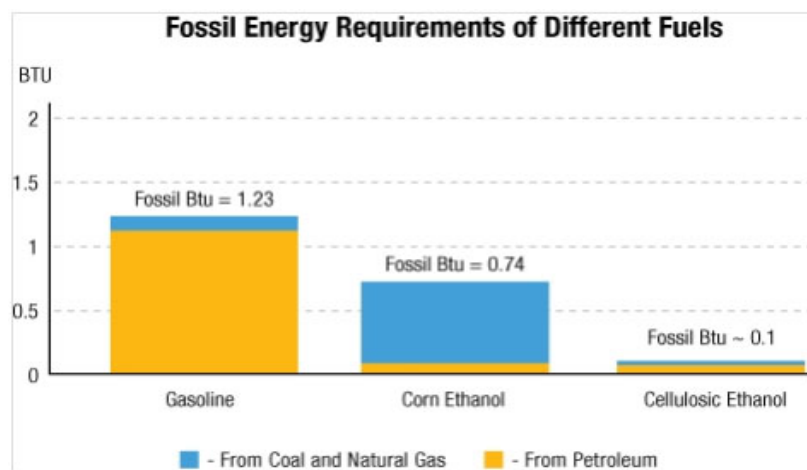
Rys. 3.2. Zróżnicowana redukcja emisji gazów cieplarnianych podczas spalania różnego rodzaju paliw [16].

Z kolei rysunek 3.3. przedstawia porównanie emisji gazów cieplarnianych w wyniku spalania etanolu wyprodukowanego z różnych surowców w porównaniu do benzyny.



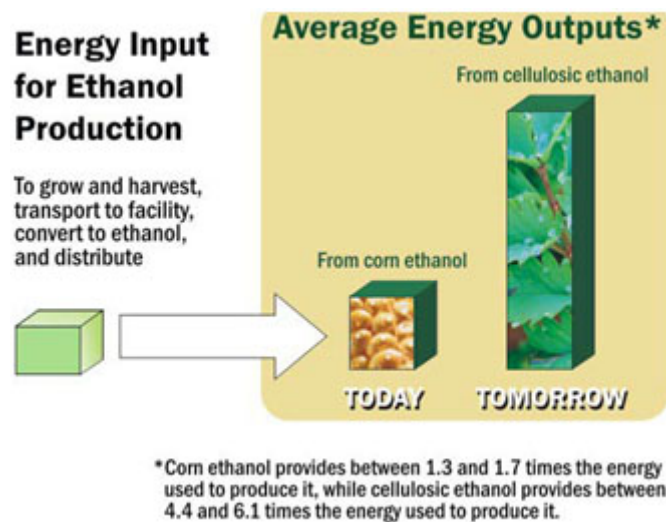
Rys 3.3. Emisja gazów cieplarnianych w wyniku spalania etanolu produkowanego z różnych surowców [1].

Co więcej, bioetanol drugiej generacji charakteryzuje się lepszym bilansem energetycznym. Oznacza to, że uzysk energii z wyprodukowanego bioetanolu jest znacznie większy w przypadku bioetanolu z materiałów lignocelulozowych, w stosunku do energii, która została włożona w proces jego produkcji. Na rysunku 3.4. przedstawiono, jaka ilość energii z paliw kopalnych jest niezbędna do wyprodukowania 1BTU (British Thermal Unit – ok. 1056J) dla poszczególnych paliw.



Rys. 3.4. Zapotrzebowanie na energię z paliw kopalnych [6].

Co więcej, ilość energii uzyskanej, w stosunku do energii zużytej do procesu jest dużo wyższa dla bioetanolu II generacji w stosunku do bioetanolu I generacji (rys. 6).



Rys. 3.5. Porównanie ilości energii uzyskanej z bioetanolu I i II generacji [16].

Bioetanol wyprodukowany z kukurydzy daje uzysk energii od 1.3 do 1.7 razy większy od energii włożonej w proces, podczas gdy bioetanol drugiej generacji daje uzysk energii 4.4 do 6.1 razy większy od energii zużytej w trakcie procesu [6]. Tak wysoki uzysk energii spowodowany jest faktem, że biomasa lignocelulozowa jest najbogatszym znanym źródłem węglowodanów [2]. Ponadto, uprawa kukurydzy prowadzi do znacznie silniejszej erozji gleby, niż uprawa jakiegokolwiek innej rośliny. Kukurydza potrzebuje również dużo więcej nawozu azotowego niż inne rośliny. Tak więc, uprawa kukurydzy nie jest obojętna dla środowiska, a jej negatywny wpływ jest już problemem w Brazylii [4].

Biomasa lignocelulozowa tradycyjnie składa się w 40-50% z celulozy ($C_6H_{10}O_5$)_x, w 20-40% z hemicelulozy ($C_5H_8O_4$)_m i 10-25% z ligniny [$C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0.9-1.7}$]_n. Warto jednak nadmienić, że dla różnego typu roślin i drzew, składniki te zawarte są w różnych proporcjach [5][4].

Wykorzystanie biomasy lignocelulozowej posiada wiele zalet. Między innymi:

- zastępują paliwa kopalne;
- nie wymagają zagospodarowania dodatkowych ziem;
- nie konkurują z pożywieniem - ich wykorzystywanie nie wpływa na podwyżki cen żywności;
- może być przechowywana wiele lat, nie tracąc wartości energetycznej;
- z 1 ha można uzyskać znacznie więcej biomasy, niż z roślin skrobiowych, które nie wykorzystują całej rośliny, a jedynie jej części (np. tylko ziarno);
- dzięki rozległemu systemowi korzeniowemu mogą rosnąć w miejscach niedostępnych dla innych roślin, rozległy system korzeniowy zapobiega erozji i zwiększa zawartość węgla w glebie;
- mogą rosnąć na ubogich glebach oraz w miejscach trudnodostępnych.

Według doktora Shengdong Zhu z Wuhan Institute of Chemical Technology (Chiny), "Celuloza jest

najpowszechniej występującym odnawialnym związkiem chemicznym na Ziemi. Od tysiącleci wszystkie społeczeństwa zamieszkujące naszą planetę korzystały z tego materiału, zarówno w formie nieprzetworzonej, jak i z jego pochodnych [5]."

Biomasę lignocelulozową wykorzystywaną do produkcji bioetanolu II generacji stanowią głównie rośliny energetyczne (np.: miskant olbrzymi, proso różgowate, wierzba wiciowa, czy ślazier pensylwański). Można także użyć tak zwanej biomasy odpadowej, czyli odpadów leśnych, słomy i innych odpadów rolniczych, czy też innych lignocelulozowych odpadów przemysłowych. Biomasa lignocelulozowa jest najbardziej obficie występującym rodzajem biomasy na Ziemi [4].

Rośliny energetyczne charakteryzują się dużym przyrostem biomasy w relatywnie krótkim czasie. Mogą być uprawiane na glebach o niskiej jakości i nieużytkach. Warto jednak pamiętać, że uprawa na lepszej glebie gwarantuje lepsze plony. Ponadto, charakteryzują je dobre właściwości energetyczne, dzięki czemu stanowią alternatywę dla węgla i innych paliw tradycyjnych. Ich plody wykorzystuje się do produkcji ciepła, energii elektrycznej i paliw ciekłych, bądź gazowych [21].

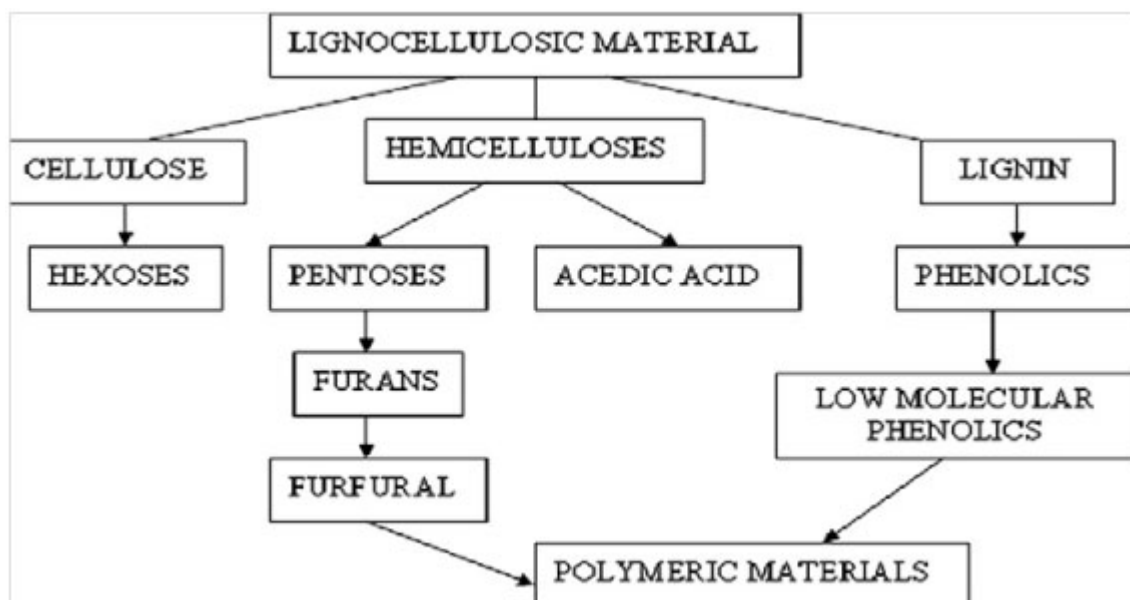
„Biomasa roślin energetycznych ma cenny skład elementarny (C, H, O, N, S). Wysoka zawartość węgla i wodoru, czynią te surowce atrakcyjnymi do generowania wtórnych nośników energii [7] (Budzyński W. et al., 2009).” Mogą być uprawiane dla własnych potrzeb (uzyskanie energii na ogrzanie domostwa i pomieszczeń gospodarczych), bądź też w celach sprzedażowych, wtedy stanowią źródło dochodu dla gospodarstwa rolnego. Otrzymany z ich spalania popiół może być wykorzystany jako naturalny nawóz. Uprawa roślin energetycznych to ogromna szansa na rozwój obszarów wiejskich [19].

„W Polsce nie wytworzyły się jeszcze modele wzajemnego oddziaływania sfer produkcji, przechowywania, transportu i koncentracji biomasy ze sferą przetwarzania. Aktualnie w Polsce wieloletnie uprawy energetyczne zajmują „symboliczną” powierzchnię około 9000 ha, co w odniesieniu do ogólnej powierzchni upraw rolniczych w kraju, stanowi około 0.05% [7] (Budzyński W. et al., 2009).” Aby rolnictwo wywiązało się ze zobowiązań wobec energetyki i ciepłownictwa, ogólna powierzchnia upraw roślin wieloletnich w roku 2020 powinna wynieść minimum 500 tys. ha [7].

Biouprawy na cele energetyczne mają w Polsce największy potencjał spośród innych źródeł biomasy. Niestety, obecnie nie jest zauważalny wzrost powierzchni upraw roślin energetycznych. Wynika to z braku stabilnego odbiorcy, problemów z długoterminową kontrakcją, niestabilnej ceny skupu oraz zlikwidowania dopłat do roślin energetycznych [17].

4. Konwersja biomasy

Na rysunku 4.1. przedstawiono produkty rozkładu biomasy lignocelulozowej.



Rys. 4.1. Główne produkty degradacji, powstałe w wyniku rozkładu biomasy lignocelulozowej [1] .

Proces produkcji bioetanolu z materiałów lignocelulozowych składa się z kilku bardzo istotnych z punktu widzenia procesu etapów:

- obróbka wstępna, w wyniku której zostaje złamana struktura ligniny, która uniemożliwia dalszą obróbkę celulozy i hemicelulozy;
- konwersja celulozy i hemicelulozy do cukrów prostych – heksoz i pentoz;
- fermentacja heksoz i pentoz do alkoholu;
- destylacja.

Często proces hydrolizy celulozy i hemicelulozy połączony jest z procesem fermentacji – SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation).

Najistotniejszą rolę w całym procesie odgrywa etap obróbki wstępnej. Wciąż trwają liczne badania w celu jego udoskonalenia. Głównym problemem jest w dalszym ciągu jeszcze nie do końca zbadana struktura ligniny.

Konwersja celulozy i hemicelulozy do cukrów prostych (heksoz i pentoz) jest znacznie bardziej skomplikowana niż konwersja biomasy skrobiowej, aktualnie stosowana w produkcji bioetanolu. Jedną z zalet biokonwersji materiałów lignocelulozowych jest możliwość uzyskania kilku produktów ubocznych (jak kwas mlekowy, czy gliceryna) [4].

Konwersja celulozy i hemicelulozy nie będzie możliwa bez odpowiedniej obróbki wstępnej, która zniszczy zwartą strukturę ligniny. Jest to najistotniejsza część procesu produkcji bioetanolu lignocelulozowego. Odpowiednio wykonana obróbka wstępna determinuje dalszy sukces [4] .

Aby dana metoda obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej okazała się efektywna, muszą być spełnione poniższe warunki:

- musi być odpowiednia dla wielu rodzajów biomasy;
- materiał po obróbce musi być podatny na dalszą obróbkę;
- nie może następować zbyt duża degradacja cukrów;
- jak najmniej ubocznych produktów toksycznych;
- operacja powinna być przeprowadzona w reaktorze o dopasowanym rozmiarze i relatywnie

- niskich kosztach operacyjnych;
- nie powinny być produkowane osady odpadowe;
- efektywność przy niskiej wilgotności;
- uzyskanie wysokiego stężenia cukrów;
- kompatybilność z procesem fermentacji;
- odzysk ligniny;
- minimalne zużycie energii i ciepła [8].

Aby dobrać odpowiedni proces obróbki wstępnej, jak i dalszej obróbki celulozy i hemicelulozy, należy zwrócić uwagę na fakt, że różne rodzaje biomasy mogą podlegać różnym procesom rozkładu. Należy wybrać metodę pod względem efektywności i przeprowadzić analizę kosztów stosowania danej metody. Bardzo ważny jednak, jeśli nie najważniejszy, obok ostatecznego bilansu energetycznego, jest aspekt środowiskowy, o którym należy pamiętać.

Pierwszym etapem na drodze do uzyskania bioetanolu jest rozdrobnienie materiału, a następnie degradacja ligniny. Lignina, to wielkocząsteczkowy, odporny na biodegradację polimer aromatyczny. Swoją odporność zawdzięcza wiązaniom węgiel – węgiel i wiązaniom eterowym. Mikroorganizmy, które degradują ją w procesie utleniania, to, między innymi grzyby klasy Actinomycetes i Basidiomycetes oraz niektóre bakterie [22]. Celem obróbki wstępnej jest również dekrystalizacja celulozy i zwiększenie porowatości materiału lignocelulozowego [9].

Metody obróbki wstępnej materiałów lignocelulozowych klasyfikujemy jako: fizyczne, chemiczne i biologiczne.

4.1. Obróbka fizyczna:

-

4.1.1. Obróbka mechaniczna (cięcie, mielenie), to wspomniana wcześniej redukcja rozmiaru cząsteczek materiału i dekrystalizacja lignocelulozy, mająca na celu zmniejszenie stopnia jej polimeryzacji. Jest to przykład obróbki fizycznej.

4.1.2. Wyciskanie, proces, w którym materiał poddawany jest ogrzewaniu, mieszaniu i siekaniu, dzięki czemu, przemieszczając się przez wyciskarkę, ulega fizycznym i chemicznym modyfikacjom. Prędkość śruby i temperatura cylindra niszczą strukturę ligniny, co powoduje jej rozwłóknienie, skrócenie włókien i tym samym umożliwienie dostępu enzymom celulolitycznym do celulozy. Aby uzyskać wysoką efektywność procesu, należy dobrać parametry do rodzaju biomasy.

4.2. Obróbka chemiczna:

-

4.2.1. Obróbka zasadowa, to przykład obróbki chemicznej. Zwiększa podatność celulozy na dalsze przetwarzanie. Jest ona przeprowadzana w temperaturze pokojowej, a czas trwania reakcji wynosi od kilka sekund do kilku dni, w zależności od materiału. Powoduje mniejszą degradację cukrów niż obróbka kwasowa i jest bardziej efektywna w stosunku do odpadów rolniczych niż do drewna. Możliwe powstanie toksycznych związków ubocznych.

4.2.2. Obróbka kwasowa, głównym jej celem jest rozpuszczenie hemicelulozy i umożliwienie enzymom celulolitycznym dostępu do celulozy. Metoda pozwala na użycie kwasu stężonego, bądź rozcieńczonego. Jednakże, użycie stężonego kwasu wpływa negatywnie na uzysk etanolu, z uwagi

na fakt, że tworzą się związki inhibujące dalsze procesy. Proces z użyciem rozcieńczonego kwasu jest bardziej odpowiedni i był testowany z szeroką gamą materiału lignocelulozowego. Może być przeprowadzany w temperaturze 180°C w krótszym okresie czasu, bądź w temp. 120°C przez dłuższy czas (30 – 90 min). Temperatury te sprzyjają powstawaniu związków inhibujących, takich jak furfural i HMF (hydroxy methyl furfural). Możliwe również jest powstawanie kwasów chlorowych, azotowych i fosforowych.

4.2.3. Ozonowanie, to bardzo efektywny proces de lignifikacji, jako że ozon jest silnym utleniaczem. Usunięcie ligniny podczas tego procesu znacznie zwiększa wydajność enzymatycznej hydrolizy celulozy. Proces przeważnie prowadzony jest w temperaturze pokojowej, przy normalnym ciśnieniu. Nie zaobserwowano formowania żadnych związków inhibujących. Wadą procesu jest duża ilość ozonu konieczna do przeprowadzenia obróbki wstępnej, co wiąże się z wysokimi kosztami.

4.2.4. Obróbka przy użyciu rozpuszczalników organicznych, bądź ich wodnych roztworów. Najczęściej używane są metanol, etanol, aceton, glikol etylenowy i alkohol tetrahydrofurfurylowy. Zaletą tego procesu jest odzysk w miarę czystej ligniny, jako produktu ubocznego. Czasami rozpuszczalniki mieszane są z katalizatorami kwasowymi (HCl, H₂SO₄), w celu zniszczenia wiązań w hemicelulozie. Jednakże, dodatek kwasowy nie jest konieczny w przypadku, gdy zwiększymy temperaturę procesu powyżej 185°C. Pod koniec procesu, rozpuszczalnik musi być usunięty, na przykład na drodze ekstrakcji, jako że może działać inhibująco na organizmy przeprowadzające hydrolizę i fermentację w dalszych etapach procesu produkcji bioetanolu.

4.2.5. Obróbka z użyciem cieczy jonowych, to jest soli zbudowanych zazwyczaj z dużych kationów organicznych i małych nieorganicznych anionów, które w niskich temperaturach (temperatura pokojowa) występują w postaci cieczy. Jako że podczas ich działania nie tworzą się toksyczne ani wybuchowe gazy, nazywa się je „zielonymi rozpuszczalnikami.” Stopień efektywności tej metody nie został jeszcze do końca zbadany, wiadomo jednak, że ma miejsce powstawanie toksycznych produktów ubocznych, które w późniejszych fazach procesu są inhibitorami. Metoda nie jest również uzasadniona ekonomicznie.

4.3. Obróbka fizyczno-chemiczna:

-

4.3.1. Obróbka parowa, to najszerszej stosowana fizyczno-chemiczna metoda obróbki wstępnej. Biomasa poddawana jest działaniu pary (SO₂) pod ciśnieniem przez okres od kilku sekund do kilku minut, a następnie ciśnienie jest drastycznie zmniejszone. Metoda ta łączy działanie chemiczne z oddziaływaniem sił mechanicznych. Bardzo istotne jest tu aby dobrać czas trwania oraz temperaturę procesu do wielkości cząsteczek materiału. Metoda ta jest odpowiednia do obróbki szerokiej gamy biomasy. Główną wadą jest tutaj częściowa degradacja hemicelulozy i formowanie związków toksycznych.

4.3.2. Obróbka gorącą wodą, jest kolejnym przykładem obróbki hydrotermicznej. Temperatura procesu to 160-240°C, w celu zachowania fazy ciekłej, zastosowane jest odpowiednie ciśnienie. Głównym celem tego procesu jest rozpuszczenie hemicelulozy. Aby uniknąć tworzenia inhibitorów, pH powinno być utrzymane w granicach 4-7. Proces ten usuwa do 80% hemicelulozy. Proces jest

dość efektywny, a liczba powstających inhibitorów relatywnie niska. Niestety do jego przeprowadzenia potrzebna jest duża ilość energii i duża ilość wody.

4.3.3. Obróbka amoniakiem. w procesie tym używany jest bezwodny amoniak w postaci płynnej w temp. 60-100°C pod wysokim ciśnieniem. Następnie ciśnienie jest szybko zmniejszone, co powoduje pęcznienie amoniaku, w wyniku czego niszczy on włóknistą strukturę biomasy i prowadzi do częściowej dekrystalizacji celulozy. Podczas procesu nie powstają żadne związki inhibujące. Efektywny w stosunku do odpadowej masy rolniczej, mniej efektywny w obróbce biomasy drzewnej. W optymalnych warunkach, efektywność procesu wynosi 90% konwersji celulozy i hemicelulozy do cukrów prostych. Wadą jest wysoki koszt amoniaku.

4.3.4. Mokre utlenianie. to obróbka tlenowa, w której katalizatorem jest tlen, bądź powietrze. Proces utleniania prowadzony jest w temp. 170 – 200°C pod ciśnieniem od 10 do 12 barów O₂. Jest to wydajny proces rozkładu ligniny i hemicelulozy, poprawiający podatność celulozy na rozkład. Aby zmniejszyć ilość formujących się inhibitorów, dodaje się Na₂CO₃. Wadą procesu są koszty tlenu i katalizatora.

4.3.5. Obróbka z zastosowaniem mikrofal. termalne i nietermalne efekty tego procesu klasyfikują go jako metodę fizyczno-chemiczną. Biomasa zanurzana jest w rozcieńczonym reagentem chemicznym (NaOH), następnie osad poddawany jest działaniu mikrofal przez okres 5 do 20 minut.

4.3.6. Obróbka z zastosowaniem ultradźwięków. działanie ultradźwięków na degradację ligniny nie jest do końca zbadane. Wiadomo jednak, że wpływa ono korzystnie na sacharyfikację celulozy.

4.3.7. Obróbka z użyciem CO₂. to degradacja ligniny za pomocą ciekłego CO₂. Dodanie etanolu, jako dodatkowego rozpuszczalnika zwiększa efektywność procesu. Proces prowadzony jest pod wysokim ciśnieniem. Uwolniony pod wysokim ciśnieniem CO₂ niszczy strukturę celulozy i hemicelulozy, zwiększając ich podatność na dalszy rozkład. W porównaniu z uzyskiem cukrów po obróbce parą bądź amoniakiem, ich koncentracja po obróbce CO₂ jest znacznie mniejsza. Należy również dodać wysokie koszty procesu [8].

4.4. Obróbka biologiczna:

Metody obróbki biologicznej, to zastosowanie grzybów zgnilizny, które zdolne są do degradacji ligniny i celulozy w drewnie. Stopień degradacji celulozy, hemicelulozy i ligniny zależy od gatunku i rodzaju grzyba. Grzyby brunatnej zgnilizny mają większe predyspozycje do degradacji roślin nagonasiennych (drzewa iglaste), podczas gdy grzyby białej zgnilizny, do degradacji okrytonasiennych (trawy). Z 65 gatunków grzybów klasy *Basidiomycetes* z Europy Środkowej, jedynie 4 zdolne były do degradacji nagonasiennych [10]. W porównaniu z pozostałymi metodami, procesy biologiczne są znacznie mniej energochłonne i nie potrzebują drogiej aparatury. Ponadto, są bezodpadowe, lub niskoodpadowe, tańsze i wydajniejsze, a powstające przy nich zanieczyszczenia są na ogół mało uciążliwe dla środowiska [20].

Proces ten polega na degradacji ligniny i hemicelulozy oraz niewielkiej ilości celulozy, przy użyciu grzybów białej, brunatnej, bądź miękkiej zgnilizny. Najbardziej efektywną metodą w przypadku obróbki materiałów lignocelulozowych jest biologiczna degradacja z użyciem grzybów białej zgnilizny. Produkują one enzymy degradujące ligninę – peroksydazy i lakazy [9].

Peroksydazy ligniny (ligninazy) degradują niefenolowe związki ligniny, natomiast lakazy odpowiedzialne są za degradację związków fenolowych. Pomimo faktu, że grzyby białej zgnilizny wytwarzają głównie lakazy i manganazy, ligninazy zaś jedynie w niewielkim stopniu, bądź wcale, nadal są one mikroorganizmami najsilniej degradującymi ligninę.

Lakazy to miedzioproteiny należące do grupy oksydoreduktaz. Oprócz grzybów, produkują je również niektóre bakterie. Jednak głównymi producentami lakaz są grzyby białej zgnilizny, należące do klasy *Basidiomycetes*. Posiadają aktywność fenyloksydaz, dzięki czemu katalizują utlenianie fenoli, z których składa się lignina. Lakazy są szeroko dostępne w przyrodzie, a ich właściwości sprawiają że znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle (przemysł papierniczy, tekstylny, spożywczy) [11].

Lakazy odgrywają kluczową rolę w biodegradacji ligniny. Liczne badania wykazały, iż utlenione przez lakazę związki fenolowe mogą pełnić rolę naturalnych mediatorów, które z kolei utleniają niefenolowe związki ligniny, co umożliwia pełną delignifikację bez obecności peroksydazy ligniny [11].

Gdy surowcem są wióry drewna, dużą efektywność uzyska się łącząc obróbkę za pomocą grzybów białej zgnilizny z obróbką za pomocą rozpuszczalników organicznych. Dane te dotyczą procesu SSF. Wysokie stężenie cukrów redukujących można również uzyskać poprzez kilkudniowe (10 dni) oddziaływanie grzybów na materiał lignocelulozowy.

Główną zaletą metod biologicznych są niskie koszty prowadzenia procesu oraz niskie zapotrzebowanie na energię. W procesach tych nie korzysta się z żadnych związków chemicznych, tak więc są one przyjazne środowisku.

Wadami tych procesów są: dość niska szybkość reakcji oraz wciąż za wysoka cena enzymów. W celu polepszenia warunków reakcji metod biologicznych, całym świecie prowadzone są badania [8].

4.4.1. Hydroliza celulozy

Hydroliza celulozy to kolejny etap w procesie produkcji bioetanolu. W procesie tym następuje rozpad łańcuchów węglowodanowych, w celu uwolnienia cukrów prostych, które w dalszym etapie poddawane są procesowi fermentacji do bioetanolu. Rozpad cząsteczek celulozy może nastąpić na drodze hydrolizy kwasowej, bądź enzymatycznej.

Hydroliza kwasowa może być prowadzona przy zastosowaniu kwasu rozcieńczonego, w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia, bądź przy zastosowaniu stężonego kwasu, w warunkach niskich temperatur i ciśnienia atmosferycznego. W wyniku hydrolizy rozcieńczonym kwasem, produktem ubocznym są związki toksyczne, inhibujące organizmy biorące udział w procesie fermentacji alkoholowej [9].

Hydroliza enzymatyczna w przeciwieństwie do hydrolizy z użyciem stężonego kwasu prowadzona jest w łagodnych warunkach – pH ok. 5 i temp. Poniżej 50°C, z mniejszym zużyciem energii i bez negatywnego wpływu na środowisko. Co więcej, hydroliza enzymatyczna nie powoduje korozji ani powstawania substancji smolistych. Wydajność i szybkość reakcji jest bardzo dobra, czego efektem jest wysokie stężenie uzyskanej czystej glukozy i produktów ubocznych, które mają korzystny wpływ na fermentację [12].

Enzymy biorące udział w procesie hydrolizy celulozy to celulazy produkowane przez wiele mikroorganizmów, takich jak: grzyby, pleśnie, czy bakterie [13]. Są to zarówno organizmy tlenowe, jak i beztlenowe, mezofile i termofilne. Klasyczny system celulaz składa się z endoglukanaz (endo-1,4-β-D-glukanazy), egzoglukanazy lub celobiohydrolazy (1,4-β-D-glucan cellobiohydrolazy) i β-glukozydazy (celobiaz). Endoglukanazy hydrolizują wewnątrzcząsteczkowe wiązania β-1,4 glikozydowe. Egzoglukanazy odcinają na końcach łańcucha celulozowego cząsteczki celobiozy, lub cząsteczki glukozy, natomiast β-glukozydazy hydrolizują celobiozę do glukozy [1].

4.4.2. Hydroliza hemicelulozy

-

Proces usunięcia hemicelulozy powoduje zwiększenie porowatości substratu i tym samym zwiększa dostęp enzymów do celulozy. Z drugiej jednak strony, odzysk cukrów z hemicelulozy ma duże znaczenie dla wydajności procesu. Dlatego też, bardzo istotnym jest zastosowanie na szeroką skalę hydrolizy enzymatycznej [8].

Enzymatyczna hydroliza ksylanu ma zastosowanie nie tylko w procesie produkcji bioetanolu, ale również, oczyszczaniu ścieków, przemyśle papierniczym, czy przy produkcji chemikaliów. W przeciwieństwie do celulozy, ksylany mają dość skomplikowaną strukturę chemiczną, a ich degradacja wymaga kilku enzymów. Enzymy te produkowane są przez liczne grzyby i bakterie. Wieloenzymowy system potrzebny do hydrolizy hemicelulozy to: endoksyłanaza, egzoksyłanaza, β -ksylozydaza, α -arabinofuranozydaza, α -glukoronizydaza, acetylo ksylanoesteraza i esteraza kwasu ferulowego. Endoksyłanaza atakuje główne łańcuch ksylanów, β -glykozydaza hydrolizuje ksylooligosacharydy do ksylozy. α -arabinofuranozydaza i α -glukoronizydaza odcinają od łańcucha ksylanów arabinozę i podstawniki kwasu 4-O-metylglukoronowego. Hemicelulolityczne esterazy to esterazy acetylowe, które hydrolizują acetylowe podstawniki na kawałkach ksylozy i ferulowe esterazy, które hydrolizują wiązania estrowe pomiędzy podstawnikami arabinozy i kwasem ferulowym [1].

5. **Wnioski**

Wszystkie z opisanych powyżej metod konwersji biomasy, znajdują zastosowanie w przemyśle. W zależności od tego, jaki surowiec poddawany jest obróbce, inna metoda wydaje się być skuteczniejsza. Biorąc jednak pod uwagę proces produkcji bioetanolu – alternatywnego paliwa odnawialnego, należy przede wszystkim zwrócić szczególną uwagę na aspekty środowiskowe. Jak samo paliwo, tak i proces produkcji powinien maksymalnie ograniczyć emisję CO₂ oraz powstawanie innych związków zagrażających środowisku. Dlatego też, zarówno podczas obróbki wstępnej, jak i w procesie scukrzania, optymalnymi procesami przetwarzania są metody biologiczne, wykorzystujące enzymy. Charakteryzuje je przede wszystkim mniejsze zapotrzebowanie na energię i są całkowicie obojętne wpływ na środowisko. Enzymy charakteryzują się ogólną dostępnością, jednakże ich produkcja, chociaż coraz tańsza, w dalszym jest mało opłacalna. Dlatego też, tak wiele wysiłku i nakładów finansowych kierowanych jest właśnie na badania w kierunku jak najtańszej produkcji enzymów [5].

Badania prowadzone we wszystkich największych firmach produkujących enzymy, mają na celu ulepszenie już istniejących, lub produkcję nowych enzymów. Gotowe produkty testowane są w instalacjach na całym świecie. Naukowcy udowodnili, że możliwe jest znaczne zmniejszenie kosztów enzymów i wciąż udowadniają, że szybki rozwój technik udoskonalania enzymów przy pomocy inżynierii genetycznej, coraz bardziej przybliża tanią produkcję bioetanolu II generacji na wielką skalę.

Nie dawno odbyło się spotkanie przedstawicieli firm Coskata Inc. i Qteros Inc. Poruszano na nim głównie tematy bioetanolu II generacji. Padło stwierdzenie, że komercjalizacja bioetanolu celulozowego jest jedną z istotniejszych kwestii dla całego przemysłu bioetanolu. Wes Bolsen (chief marketing officer and vice president of government affairs AT Coskata Inc.) zaapelował do

producentów bioetanolu I generacji do aktywnego działania w celu budowy fabryk bioetanolu celulozowego [23].

Podczas 27 corocznego Międzynarodowego Sympozjum Etanolu w Indianapolis (International Fuel Ethanol Workshop & Expo) omawiano koncepcję powstawania fabryk bioetanolu celulozowego przy działających już fabrykach bioetanolu I generacji, gdzie z powodzeniem mogłyby one wykorzystywać odpadową biomasę powstającą podczas produkcji bioetanolu I generacji [23].

Również w Polsce, w najbliższym czasie powstanie biorafineria produkująca etanol z materiałów lignocelulozowych. Należąca do grupy SNIACE firma Green Source, rozpoczyna w Kostrzynie budowę fabryki bioetanolu II generacji. Koszt inwestycji szacuje się na 200 mln EUR. Powstanie 220 nowych miejsc pracy. Fabryka w Kostrzynie będzie największą z trzech należących do Green Source fabryk bioetanolu. Ma ona produkować 200 tys. ton bioetanolu rocznie.

6. Literatura

- [1] Mustafa B., Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway. *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 858–875.
- [2] Kłosowski G., Macko D., Mikulski D., Rozwój metod biotechnologicznych produkcji biopaliw ze źródeł odnawialnych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* nr 45, 2010 r.
- [3] Komisja Europejska, Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego i Rady, Energia ze źródeł odnawialnych: dążenie do osiągnięcia celu na rok 2020, Bruksela 31.01.2011.
- [4] Balat M., Balat H., Oz C., Progress In bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008) 551–573.
- [5] Szymczyk E., Stan badań i perspektywy wdrożeń technologii do produkcji bioetanolu paliwowego z surowców lignocelulozowych. *Akademia Górniczo Hutnicza* (2009).
- [6] Biofuels and greenhouse gas emissions: Myths versus facts. Department of Energy. United States of America.
- [7] Budzyński W., Szczukowski S., Tworowski J., Wybrane problemy z zakresu produkcji roślinnej na cele energetyczne. I Kongres Nauk Rolniczych, Nauka – Praktyce.
- [8] Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M. J., Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology* 101 (2010) 4851–4861.
- [9] Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P., Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research* (2009).
- [10] Tuor U., Winterhalter K., Fiechter A., Enzymes of white-rot fungi involved in lignin degradation and ecological determinants for wood decay. *Journal of Biotechnology* 41 (1995) 1-17.
- [11] Canas A. I., Camarero S., Laccases and their natural mediators: Biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes. *Biotechnology Advances* 28 (2010) 694–705.
- [12] Mussatto S. I., Teixeira J. A., Lignocellulose as raw material in fermentation process. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*.

- [13] Lee J., Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology* 56 (1997) 1–24.
- [14] Biopaliwa płynne – trochę historii. *Agroenergetyka.pl* (2008).
- [15] <http://blog.energy.gov/blog/2011/03/18/driving-back-future-flex-fuel-vehicle-awareness> (2011).
- [16] <http://www.energy.gov/media/BiofuelsMythVFact.pdf>.
- [17] <http://www.sniace.com/seccion2.php?id=155&area=4>.
- [18] <http://www.zielonaenergia.eco.pl>.
- [19] <http://ekologicznegminy.institut-karpacki.org/index.php/uprawa-rolin-energetycznych/23-uprawa-rolin-energetycznych-.html>.
- [20] <http://ekologicznegminy.institut-karpacki.org/index.php/uprawa-rolin-energetycznych/23-uprawa-rolin-energetycznych-.html>.
- [21] <http://ligninblack.blogspot.com/2008/11/lignin-degradation-t-he-aromatic.html>
- [22] WWW.ethanolproducer.com
- [23] <http://www.plytameblowa.pl/rozmowy/problemy-ze-spalaniem-odpad%C3%B3w-p%C5%82yt-0>
- [24] Bartosik M., Czy energetyka jądrowa pomoże Ziemi wyjść z pułapki energetycznej? *Politechnika Łódzka, Katedra Aparatów Elektrycznych*
- [25] Bartosik M., *Globalne zasoby energii pierwotnej a kryzys energetyczny*, Polska Akademia Nauk, Warszawa, 2009.
- [26] *Technology Roadmap, Biofuels for transport*, International Energy Agency, 2011.

Artykuł ukazał się także w czasopiśmie "Chemik"