

Review of biofuel production technologies in biorefinery systems

Przegląd technologii produkcji biopaliw w instalacjach biorafineryjnych

DOI: 10.15199/62.2024.4.1

Jednym ze sposobów na złagodzenie negatywnych skutków oddziaływania spalania paliw kopalnych na środowisko jest konwersja biomasy i odpadów organicznych do postaci różnych substancji, jak chemikalia, biomateriały lub ich prekursorzy, oraz użytecznej formy energii, by w pełni wykorzystywać potencjał biomasy, tworząc tzw. wartość dodaną i zminimalizować ilość powstających lub wytwarzanych naturalnie substancji odpadowych. To zintegrowane podejście odpowiada koncepcji biorafinerii i zyskuje coraz większą uwagę w wielu częściach świata.

Słowa kluczowe: konwersja biomasy, surowce biorafineryjne, produkty biorafineryjne, biorafineria

A review, with 20 refs., of biorefinery system concepts, types of biorefinery installations and biorefinery raw materials. In particular, conversion of the biomass and organic waste into various substances, such as chemicals or biomaterials or their precursors and a useful form of energy to fully use the potential of biomass and to reach the added value as well as to minimize the amount of generated or naturally produced waste substances, was described.

Keywords: biomass conversion, biorefinery, biorefinery feedstocks, biorefinery products

Koncepcje systemów biorafineryjnych

Koncepcja biorafinerii jest analogiczna do podstawowej koncepcji konwencjonalnych rafinerii ropy naftowej, której przewodzi produkcja różnorodnych paliw i innych produk-

Biorefinery systems concepts

The biorefinery concept is analogous to the basic concept of conventional oil refineries, which is led by the production of various fuels and other products from a specific raw



Prof of PIMOT Krzysztof Biernat Ph.D. (Mech.Eng.) (ORCID: 0000-0003-1030-9805), is a professor at the Łukasiewicz Research Network – Automotive Industrial Institute, serving as Area Leader in the Fuels and Bioeconomy Research Group. He is a member of the Management Board of the “Bioeconomy Cluster” Association, as well as the Steering Committee of the European Technological Platform for Heating and Cooling from Renewable Energy Sources. He specializes in chemical thermodynamics of processes occurring in the environment and production technology, quality assessment and use of operating fluids, including biofuels. He is the author of over 250 publications and 6 international monographs on the properties and operational conditions of fuels, biofuels and other operating fluids and environmental protection, and has supervised over 200 master’s and engineering theses in this field. He is an ordinary member of the Academy of Engineering in Poland and a member of many domestic and foreign scientific societies, including an elected member: The Scientifics Research Honor Society “Sigma Xi”, the American Chemical Society (ACS), the American Association for the Advancement of Science (AAAS) and the Society of Chemical Engineering (SOCI).

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

Łukasiewicz Research Network – Automotive Industry Institute, Warszawa, ul. Jagiellońska 55, e-mail: krzysztof.biernat@pimot.lukasiewicz.gov.pl

Dr inż. Krzysztof Biernat, prof. PIMOT (ORCID: 0000-0003-1030-9805), jest profesorem w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Przemysłowym Instytucie Motoryzacji, gdzie pełni obowiązki Lidera Obszaru w Grupie Badawczej Paliw i Biogospodarki. Jest członkiem Zarządu Stowarzyszenia „Klaster Biogospodarki”, a także Komitetu Sterującego Europejskiej Platformy Technologicznej Ciepła i Chłodu z OZE. Specjalizuje się w termodynamice chemicznej procesów zachodzących w środowisku oraz technologii wytwarzania, oceny jakości i użytkowania płynów eksploatacyjnych, w tym biopaliw. Jest autorem ponad 250 publikacji oraz 6 międzynarodowych monografii z zakresu właściwości i uwarunkowań eksploatacyjnych paliw, biopaliw i innych płynów eksploatacyjnych oraz ochrony środowiska. Wypromował ponad 200 prac magisterskich z tego zakresu. Jest członkiem zwyczajnym Akademii Inżynierskiej w Polsce oraz członkiem wielu towarzystw naukowych krajowych i zagranicznych, w tym członkiem z wyboru w Honorowym Towarzystwie Naukowym „Sigma Xi”, American Chemical Society (ACS), American Association for the Advancement of Science (AAAS) oraz Society of Chemical Engineering (SOCI).



Ph.D. Paulina GRZELAK (ORCID: 0000-0001-9578-0924), graduated from the Faculty of Environmental Protection of Cardinal Stefan Wyszyński University in 2008. She obtained a doctoral degree in the mechanical engineering on Faculty of Automotive and Construction Machinery Engineering on Warsaw University of Technology in 2023. She has many years of experience working in scientific institutes; since 2007 at the Institute of Fuels and Renewable Energy, then in the period 2010–2023 at the Motor Transport Institute, currently she is employed as a senior specialist in the Emission Inventory and Reporting Unit at the National Centre for Emission Management at the Institute of Environmental Protection – National Research Institute.

Dr n. tech. Paulina GRZELAK (ORCID: 0000-0001-9578-0924) w roku 2008 ukończyła studia na kierunku ochrona środowiska na Uniwersytecie Kardynała Stefana Wyszyńskiego. W 2023 r. uzyskała stopień doktora w dyscyplinie inżynieria mechaniczna na Wydziale Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej. Ma wieloletnie doświadczenie w pracy w instytutach naukowych; od 2007 r. w Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej, następnie w latach 2010–2023 w Instytucie Transportu Samochodowego. Obecnie jest zatrudniona na stanowisku starszego specjalisty w Zespole Inwentaryzacji i Raportowania Emisji w Krajowym Ośrodku Bilansowania i Zarządzania Emisjami w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym.

tów z określonego surowca. Biorafinerie mogą przetwarzać różne surowce biomasowe na energię oraz na wiele produktów pośrednich i końcowych nadających się do sprzedaży, takich jak żywność, materiały paszowe i chemikalia^{1, 2)}. Można zdefiniować dwie główne kategorie tych instalacji: biorafinerie wytwarzające nośniki energii pochodzenia biologicznego oraz biorafinerie wytwarzające produkty, które służą do produkcji żywności, paszy, chemikaliów i innych materiałów i mogą wytwarzać energię lub ciepło jako produkt uboczny¹⁾.

Podobnie do konwencjonalnych rafinerii, w których produkuje się energetyczne i chemiczne produkty z ropy naftowej, biorafinerie mają wytwarzać wiele różnych produktów przemysłowych z biomasy. Rozróżnia się produkty masowo wytwarzane, typu LVHV (*low value high volume*), które są przetwarzane na energię, oraz produkty o wysokiej wartości, typu HVLV (*high value low volume*). Zatem produkty LVHV to również wytwarzane w biorafineriach paliwa transportowe, a produkty HVLV to m.in. produkty farmaceutyczne, składniki kosmetyków czy inne chemikalia specjalistyczne, które charakteryzują się dużą wartością rynkową. W niektórych typach instalacji można produkować również żywność i paszę dla zwierząt³⁾.

Nośniki energii są głównym źródłem napędowym rozwoju tego typu instalacji, ale z czasem, gdy biorafinerie staną się bardziej zaawansowanymi i skomplikowanymi systemami, nastąpi również rozwój pozostałych produktów z tych instalacji.

Systemy biorafineryjne nie są niczym innym, jak rodzajem układów otwartych, w których w ramach strumieni wejściowych do układu wpływa biomasa, odpady lub energia. Wewnątrz układu zachodzi wiele procesów skutkujących m.in. wymianą energii układu z otoczeniem pod postacią ciepła i pracy. Jako strumienie wyjściowe z systemów biorafineryjnych otrzymuje się wiele produktów, takich jak paliwa czy substancje chemiczne. Są to produkty zarówno wysokowartościowe, otrzymywane w małych ilościach, jak i niskowartościowe, otrzymywane w dużych ilościach, produkty paszowe i żywnościowe, polimery i inne mate-

rial. *Biorefineries can process a variety of biomass raw materials into energy and many marketable intermediate and final products such as food, feed materials and chemicals^{1, 2)}. Two main categories of these installations can be defined: biorefineries producing energy carriers of biological origin, and biorefineries turning out products that are used for the production of food, feed materials, chemicals and other materials and can produce energy or heat as a by-product¹⁾.*

Similar to conventional refineries that produce energy and chemical products from petroleum, biorefineries are expected to produce a wide variety of industrial products from biomass. A distinction is made between mass-produced LVHV (low-value high-volume) products that are converted into energy and HVLV (high-value low-volume) products. Therefore, LVHV products are also transport fuels produced in biorefineries, while HVLV products include e.g. pharmaceutical products, cosmetic ingredients or other specialty chemicals that have a high market value. Some types of installations can also produce food and animal feed³⁾.

Energy carriers are the main driving force for the development of this type of installations, but over time, when biorefineries become more advanced and complex systems, the development of other products from these installations will also take place.

Biorefinery systems are nothing more than a type of open systems, where biomass, waste or energy enters the system as input streams. Inside the system there are many processes resulting in, among the others, exchange of energy with the environment in the form of heat and work. As output streams from biorefinery systems, there are many products, such as fuels, chemical substances both high-value, which are obtained in small quantities, and low-value, obtained in large quantities, feed and food products, polymers and other materials, as well as energy produced in cogeneration (CHP – combined heat and power) or trigeneration (heat, electricity and cold) and process waste. It should be remembered that this waste is waste only for a specific biorefinery process. They can be a substrate for another processing process^{3–5)}.

Biorefinery systems, which are open systems, unlike classic oil refineries, can be one of the elements of sustainable development.

Many attempts have been made to define the concept of biorefinery, resulting in many incomplete or varying definitions. After attempts to identify the most important elements characteristic of this new industrial branch, a comprehensive definition of a biorefinery was developed, which states that it is an integrated “bio-industry” that uses various techniques to obtain products such as chemical substances, fuels of biomaterials, food, feed ingredients, biomaterials (including fibres) as well as heat and energy, focusing on maximizing added value, taking into account the three pillars of sustainability, which are the environment, economy and society. According to the definition of the International



Ph.D. Izabela SAMSON-BRĘK (ORCID: 0000-0002-3082-5703) is a graduate of the Cardinal Stefan Wyszyński University in Warsaw (M.A. in environmental protection, specialization: technologies in environmental protection). She obtained a doctoral degree in technical sciences at the Faculty of Automotive and Construction Machinery Engineering of the Warsaw University of Technology. She is a co-founder of the Polish Scientific Recycling Association and the Association of the National Chamber of Biofuels. Employee of the Institute of Environmental Protection – National Research Institute in Warsaw. Auditor of REDcert and KZR INiG biofuel certification systems. Specialty – environmental life cycle assessment (LCA) and carbon footprint calculations, as well as the production and use of transport biofuels.

Dr n. tech. Izabela SAMSON-BRĘK (ORCID: 0000-0002-3082-5703) ukończyła studia z zakresu ochrony środowiska na Uniwersytecie Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie (specjalność technologie w ochronie środowiska). W 2019 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej. Jest współzałożycielem Polskiego Stowarzyszenia Naukowego Recyklingu oraz Stowarzyszenia Krajowej Izby Biopaliw. Pracuje w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. Jest audytorem systemów certyfikacji biopaliw REDcert oraz KZR INiG. Specjalność – środowiskowa ocena cyklu życia (LCA) oraz liczenie śladu węglowego, a także wytwarzanie i użytkowanie biopaliw transportowych.

riały, jak również energia produkowana w kogeneracji CHP (*combined heat and power*) lub trigeneracji (ciepło, energia elektryczna i chłód) oraz odpady procesowe. Należy pamiętać o tym, że odpady te stanowią odpad tylko dla konkretnego procesu biorafineryjnego. Dla innego procesu przetwórczego stanowić mogą substrat⁽³⁻⁵⁾.

Systemy biorafineryjne, które stanowią układy otwarte, w odróżnieniu od klasycznych rafinerii ropy naftowej mogą stanowić jeden z elementów zrównoważonego rozwoju.

Wielokrotnie próbowano zdefiniować pojęcie „biorafineria”, wskutek czego powstało wiele niepełnych lub różniących się od siebie definicji. Po próbach wyłonienia z nich najistotniejszych elementów, charakterystycznych dla tej nowej gałęzi przemysłowej, powstała kompleksowa definicja biorafinerii, która głosi, że jest to zintegrowany „bioprzemysł”, stosujący różnorodne techniki w celu uzyskania produktów, takich jak substancje chemiczne, paliwa pochodzenia biologicznego, żywność, składniki paszowe, biomateriały (włącznie z włóknami) oraz ciepło i energia, skupiając się na maksymalizacji wartości dodanej, przy uwzględnieniu trzech filarów zrównoważoności, jakimi są środowisko, gospodarka i społeczeństwo. Zgodnie z definicją Międzynarodowej Agencji Energii (IEA, International Energy Agency) biorafineria jest to sposób zrównoważonego przetwarzania biomasy w szeroki zakres bioproduktów żywnościowych, paszowych, chemikaliów i biomateriałów, oraz produktów bioenergetycznych, takich jak paliwa pochodzenia biologicznego, energia elektryczna i ciepło. Z definicji zatem biorafineria stanowi kompleksowy układ technologiczny, łączący procesy konwersji biomasy i dalszego przetwarzania produktów tej konwersji na paliwa oraz związki chemiczne finalne bądź z przeznaczeniem do dalszych procesów⁽⁶⁾. Biorafineria jest więc odpowiednikiem zakładów przerobczych ropy naftowej, w których surowcem wsadowym jest ropa naftowa lub gaz ziemny i inne energetyczne zasoby kopalne. Zasoby te są przetwarzane w wyniku procesów petrorefineryjnych na różnego rodzaju produkty, głównie paliwa oraz energię elektryczną i ciepłą oraz chemikalia i różnego rodzaju materiały.

W przypadku biorafinerii substrat stanowią materiały organiczne, takie jak drewno, uprawy energetyczne, trawy i odpady organiczne, przetwarzane w wyniku procesów biorafineryjnych, które w dużej mierze pokrywają się z procesami rafineryjnymi, wykorzystywanymi w konwencjonalnych rafineriach ropy naftowej. Produkty biorafinerii to również paliwa oraz energia w kogeneracji bądź trigeneracji, chemikalia i materiały, jak również produkty żywnościowe i pasza dla zwierząt. Podstawowy schemat petrorefinerii został przedstawiony na rys. 1, a na rys. 2 przedstawiono ogólny ideowy schemat biorafinerii^(3, 7).

Z zestawienia obu schematów wynika, że petrorefineria i biorafineria są to systemy pokrewne, przetwarzające substrat lub wiele różnych substratów w produkt bądź wiele produktów w wyniku jednego lub wielu procesów technologicznych, które w dodatku mogą mieć zastosowanie zarówno w jednym, jak i drugim typie instalacji.

Energy Agency (IEA), a biorefinery is a method of sustainable processing of biomass into a wide range of food and feed bioproducts, chemicals and biomaterials, and bioenergy products such as fuels of biological origin, electricity and heat. By definition, a biorefinery is a comprehensive technological system, combining the processes of biomass conversion and further processing of the products of this conversion into fuels and final chemical compounds, or intended for further processes⁽⁶⁾. A biorefinery is therefore an equivalent of an oil processing plant, where the feedstock is crude oil or natural gas and other energy fossil resources (Fig. 1 and 2). These resources are processed through petrorefinery processes into various types of products, mainly fuels, electricity and heat, as well as chemicals and various types of materials.

In the case of biorefineries, the substrate is organic materials such as wood, energy crops, grasses and organic waste, which are processed through biorefinery processes, which largely overlap with the refining processes used in conventional oil refineries. Biorefinery products also include fuels and energy in cogeneration or trigeneration, chemicals and materials, as well as food products and animal feed. The basic diagram of the petrorefinery is shown in Fig. 1, while the general schematic diagram of the biorefinery was shown in Fig. 2^(3, 7).

As can be seen from the juxtaposition of both diagrams, it follows that a petrorefinery and a biorefinery are related systems that process a substrate or many different substrates into a product, or many products through one or more technological processes, which, in addition, as mentioned earlier, can be used both, in one or the other type of installations.

In accordance with the above, it should be considered that both the raw materials and the products from the biorefinery should pose much less threat to the environment, mainly due to the emission of greenhouse gases. Therefore, industrial biorefineries should be the most important element of the new industrial branch, based on renewable energy sources (raw materials), compensating at least in part for the progressive shortage of existing carriers such as crude oil, hard coal and natural gas.

Therefore, the biorefinery is perceived as a tool for the implementation of sustainable development in the processes of using natural and waste energy resources. According to the concept of sustainable development, this type of energy generating installation is a solution that also takes into account the continuous technical development, the production of the so-called clean energy and other products while reducing emissions of greenhouse gases and harmful compounds. It is an almost waste-free technology that uses the existing potential of waste biomass, which is currently not used at all or is used in an irrational manner.

A biorefinery can consist of a single unit, such as a paper mill that produces pulp and paper and generates electricity from processing residues. It can also be formed by a clus-



Fig. 1. Basic diagram of a classic oil refinery²⁾

Rys. 1. Podstawowy schemat klasycznej rafinerii ropy naftowej³⁾



Fig. 2. Basic diagram of a biorefinery³⁾

Rys. 2. Podstawowy schemat biorafinerii³⁾

Zarówno surowce, jak i produkty z biorafinerii powinny stanowić znacznie mniejsze zagrożenie dla środowiska, głównie ze względu na emisję gazów cieplarnianych. Stąd też przemysłowe biorafinerie powinny stanowić najistotniejszy element nowej gałęzi przemysłowej, bazującej na odnawialnych źródłach energii (surowcach), kompensujących przynajmniej w części postępujący niedobór dotychczasowych nośników, takich jak ropa naftowa, węgiel kamienny i gaz ziemny.

Biorafineria jest więc postrzegana jako narzędzie do realizacji zrównoważonego rozwoju w procesach wykorzystywania energetycznych surowców naturalnych i odpadowych. W myśl koncepcji zrównoważonego rozwoju ten typ instalacji pozyskującej energię stanowi rozwiązanie, które jednocześnie uwzględnia ciągły rozwój techniczny, produkcję tzw. czystej energii oraz innych produktów przy równoczesnym zmniejszaniu emisji gazów cieplarnianych i związków szkodliwych. Jest to technika niemalże bezodpadowa, bazująca na istniejącym potencjale biomasy odpadowej, która obecnie nie jest wykorzystywana wcale lub wykorzystywana jest w sposób nieracjonalny.

Biorafineria może składać się z pojedynczej jednostki, np. papierni, która wytwarza masę włóknistą i papier, a z pozostałości przetwarzania wytwarza energię elektryczną. Może być również utworzona przez klaster pojedynczych obiektów, które przetwarzają produkty uboczne lub odpady z sąsiednich obiektów, tworząc tzw. system biorafinerijny. Biorafinerie mogą potencjalnie wykorzystywać szerszą gamę surowców biomasowych i pozwolić na bardziej skuteczne wykorzystanie zasobów niż obecne jednostki produkujące biopaliwa, a także zmniejszyć konkurencję między różnymi zastosowaniami biomasy¹⁾.

Biorafinerie znacząco przyczynią się do zrównoważonego i wydajnego wykorzystania zasobów biomasy, dostarczając różnorodnych produktów dla różnych rynków

ter of individual facilities that process by-products or waste from neighbouring facilities, creating a so-called biorefinery system. Biorefineries have the potential to use a wider range of biomass raw materials and allow for more efficient use of resources than current biofuel production units, as well as reduce competition between different biomass applications¹⁾.

Biorefineries should therefore significantly contribute to the sustainable and efficient use of biomass resources by supplying a variety of products to different markets and sectors. They also have the potential to reduce conflict and competition for land and raw materials.

The vision of the development of biorefinery systems has recently undergone modifications related to the change in the approach of the European Union regarding the possibility of using biomass as a raw material and the final demand for products resulting from the transformation of biomass raw materials. Even the second generation of biofuels did not lead to the displacement of conventional fuels from the market as initially expected, and the higher generations of biofuels did not leave the area of demonstration or pilot technologies, since the environmental sustainability criteria and certain modern internal combustion engines exploitation requirements were not met.

The pursuit of a relatively closed-loop economy and radical reduction of carbon dioxide emissions led to the development of the EU Directive RED III⁸⁾. The requirements of this Directive do not reduce the importance and prospects for the development of biorefinery systems, but they cause a change in the direction of the final products produced in these systems. While biorefineries were originally expected to be used mainly to produce liquid energy carriers from waste biomass raw materials, currently the main products of these biorefineries should be added value products such as biochemicals, including bioplastics. Future biorefinery systems are expected to implement catalytic decomposition or gasification of biomass using electricity generated using post-process residues as an energy carrier, as well as processes for producing electrofuels or even hydrogen. It is also possible to carry out synthesis gas fermentation processes to obtain so-called synthetic hydrocarbons that can constitute components of electrofuels and other raw materials necessary for the so-called "sustainable synthesis" processes. Some selected processes that may be used in biorefinery systems have been collected in the monograph "Biorefineries – Selected Processes"⁹⁾. The need to create biorefinery systems is therefore further confirmed. Modern biorefinery systems should constitute a technological complex taking into account already developed technological

i sektorów. Mają również potencjał ograniczenia konfliktów i konkurencji o ziemię i surowce.

Wizja rozwoju systemów biorafineryjnych w ostatnim okresie ulega modyfikacjom związanym ze zmianą podejścia Unii Europejskiej w zakresie możliwości wykorzystywania biomasy jako surowca i ostatecznego zapotrzebowania na produkty powstałe w wyniku przekształcania surowców biomasowych. Biopaliwa nawet drugiej generacji nie doprowadziły do wyparcia z rynku paliw konwencjonalnych, jak tego początkowo oczekiwano, a biopaliwa wyższych generacji nie wyszły z obszaru technologii demonstracyjnych czy też pilotażowych, głównie ze względu na niespełnienie założeń w zakresie zrównoważoności środowiskowej i pewnych wymagań eksploatacyjnych współczesnych silników wewnętrznego spalania.

Dążenie do gospodarki o obiegu w miarę zamkniętym oraz radykalnego ograniczania emisji dwutlenku węgla doprowadziły do opracowania unijnej Dyrektywy RED III⁸⁾. Jej wymagania nie zmniejszają znaczenia i perspektyw rozwoju systemów biorafineryjnych, ale powodują zmianę w zakresie ukierunkowania ostatecznych produktów wytwarzanych w tych systemach. O ile pierwotnie przewidywano wykorzystywanie biorafinerii głównie do wytwarzania ciekłych nośników energii z odpadowego surowca biomasowego, to obecnie głównymi produktami tych biorafinerii powinny być produkty o wartości dodanej – biochemikalia, w tym biotworzywa. W przyszłych systemach biorafineryjnych przewiduje się realizację procesów katalitycznego rozkładu lub zgazowania biomasy przy wykorzystaniu energii elektrycznej wytworzonej z pozostałości poprocesowej jako nośnika energii oraz realizację procesów wytwarzania elektropaliw, a nawet wodoru. Możliwe jest też prowadzenie procesów fermentacji gazu syntezowego w kierunku otrzymywania tzw. węglowodorów syntetycznych mogących stanowić komponenty elektropaliw i innych surowców niezbędnych do procesów „zrównoważonej syntezy”. Niektóre wybrane procesy mogące mieć zastosowanie w systemach biorafineryjnych zostały zebrane w monografii⁹⁾. Konieczność tworzenia systemów biorafineryjnych jest zatem nadal potwierdzona. Współczesne systemy biorafineryjne powinny stanowić kompleks technologiczny uwzględniający już opracowane procesy technologiczne umożliwiające przetwarzanie możliwych do uzyskania różnych surowców biomasowych w kierunku produktów o określonym zapotrzebowaniu przy wykorzystaniu energii pochodzącej z własnych źródeł, co może zapewnić zrównoważoność prowadzonych procesów.

processes enabling the processing of various obtainable biomass raw materials into products with specific demand using energy from own sources, which can ensure the sustainability of the processes.

Types of biorefinery installations

Biorefineries can be divided into three types in terms of technical advancement. The first type is an installation analogous to the existing installations of conventional oil refineries (petrorefineries). Then, in the entire technological process, one raw material is used, which is processed by means of one technology, as a result of which one basic and main product is obtained. A schematic diagram of the first type of biorefinery is shown in Fig. 3^{3), 10)}.

Another type of biorefinery installation is an installation where one substrate is processed through many technological processes and many main products are obtained, equally important from the point of view of the investment. A schematic diagram of this type of installation is shown in Fig. 4.

The last type of biorefinery installations is the most advanced system, where many substrates are used as feedstock, processed by many techniques to obtain many main products equivalent from the investment point of view. A schematic diagram of this type of installation is shown in Fig. 5¹⁰⁾.

A very important role in the concept of biorefinery installations is played by the possibility of multiple processing of many organic and not only organic wastes. Biorefinery



Fig. 3. Schematic diagram of the first type of biorefinery (type I)³⁾

Rys. 3. Ideowy schemat biorafinerii pierwszego typu (typ I)³⁾



Fig. 4. Schematic diagram of a biorefinery of the second type (type II)³⁾

Rys. 4. Ideowy schemat biorafinerii drugiego typu (typ II)³⁾



Fig. 5. Schematic diagram of a third type biorefinery (type III)³⁾

Rys. 5. Ideowy schemat biorafinerii trzeciego typu (typ III)³⁾

Rodzaje biorafinerii

Biorafinerie można podzielić na trzy typy pod względem zaawansowania technicznego. Pierwszym typem jest instalacja analogiczna do istniejących instalacji konwencjonalnych rafinerii ropy naftowej (petrorafinerii). Wówczas w całym procesie technologicznym wykorzystywany jest jeden surowiec, który jest przetwarzany w jednym procesie technologicznym, w wyniku czego otrzymuje się jeden zasadniczy i główny produkt. Na rys. 3 przedstawiono ideowy schemat biorafinerii pierwszego typu^{3, 10}.

Kolejnym typem instalacji biorafineryjnych jest instalacja, w której jeden substrat przetwarzany jest w wielu procesach technologicznych i otrzymywanych jest wiele produktów głównych, równie ważnych z punktu widzenia inwestycji. Ideowy schemat tego typu instalacji przedstawiono na rys. 4.

Ostatnim typem instalacji biorafineryjnych jest najbardziej zaawansowany system, w którym jako wsad stosuje się wiele substratów przetwarzanych na drodze wielu procesów technologicznych do wielu równoważnych z punktu widzenia inwestycyjnego produktów głównych. Ideowy schemat tego typu instalacji przedstawiony jest na rys. 5¹⁰.

Bardzo istotną rolę w koncepcji instalacji biorafineryjnych odgrywa możliwość wielokrotnego przetwarzania wielu odpadów organicznych i nie tylko organicznych. Instalacje biorafineryjne, zarówno I, II, jak i III typu, mogą wykorzystywać różnego rodzaju technologie, a więc mogą przetwarzać różnego rodzaju biomasę. Stąd też substancje wsadowe, bez względu na ich rodzaj, mogą być przetwarzane przy doborze odpowiedniej instalacji wykorzystującej odpowiednie techniki przetwarzania. Biomasa przetwarzana w tzw. pierwotnych instalacjach biorafineryjnych jest często przekształcana w sposób niekompletny, przez co należy rozumieć, że pozyskiwana jest pewna część produktów oraz powstają półprodukty nadające się do dalszego przetwarzania. W tym wypadku stosowane są tzw. wtórne instalacje biorafineryjne, w których w wyniku tych samych lub innych procesów biorafineryjnych przetwarzane są półprodukty. Przepływ wsadu przez wiele instalacji biorafineryjnych stosuje się do momentu całkowitego przetworzenia biomasy i powstania odpadu, który nie nadaje się do dalszego przetworzenia¹¹.

Biomasa w postaci np. odpadów czy upraw energetycznych jest przygotowywana i przetwarzana (rozkładana) do prostych związków (cukrów, protein, węglowodanów czy tłuszczów) na potrzeby późniejszych procesów w biorafinerii. Do instalacji biorafinerii trafia już odpowiednio przygotowany wsad z biomasy, który poddawany jest termochemicznym i fermentacyjnym procesom biorafineryjnym. W wyniku procesów biorafineryjnych powstaje wiele produktów: ciepło i energia elektryczna w kogeneracji, bioprodukty (specjalistyczne chemikalia, biowęgiel, pasza dla zwierząt), a także paliwa pochodzenia biologicznego, takie jak paliwa alkoholowe, biooleje (biodiesel) oraz inne paliwa ciekłe.

installations, both of the first, second and third type, can use different types of technologies, and thus can process different types of biomass. Therefore, the input substances, regardless of their type, can be processed by selecting the appropriate installation using relevant processing techniques. Biomass processed in the so-called primary biorefinery installations, is often transformed incompletely, which means that a certain part of the products is obtained, and semi-finished products suitable for further processing are formed. In this case, the so-called secondary biorefinery installations are used, in which semi-finished products are processed by the same or other biorefinery processes. The flow of the feedstock through many biorefinery installations is used until the biomass is completely processed and the waste is not suitable for further processing¹¹.

Biomass in the form of waste, energy crops, etc. is prepared and processed (decomposed) into simple compounds (sugars, proteins, carbohydrates or fats) for later processes in the biorefinery. The biorefinery installation receives a properly prepared biomass feedstock, which is subjected to thermo-chemical and fermentation biorefinery processes. As a result of biorefinery processes, many products are produced: heat and electricity in cogeneration, bio-products such as specialty chemicals, bio-coal, animal feed, as well as fuels of biological origin such as alcohol fuels, bio-oils (biodiesel) and other liquid fuels.

In connection with considering emissions from vehicles in the WtW (well-to-wheel) cycle, the issue of the carbon cycle in nature arises, and the research is undertaken to achieve maximum reduction of carbon dioxide emissions to the atmosphere and return carbon to nature through various types of processes, also the use of the resulting biochar in carbon sequestration processes.

The environmental biorefinery cycle, taking into account the carbon cycle in nature, was shown in Fig. 6. Part of the carbon dioxide emitted in the entire cycle is absorbed by plants in the process of photosynthesis, which enables the development and formation of new plants, and consequently new biomass for biorefinery processes.

The raw materials used in biorefineries are a wide variety of renewable raw materials, in particular organic waste substances. Installations producing first-generation biofuels can also be called biorefineries, hence the spectrum of biorefinery raw materials begins with agricultural products such as waste grains of corn, wheat or barley, agricultural crops such as oilseeds, through waste from the agricultural and food industry and forestry such as agricultural waste, wood chips and forest logging products, to special energy crops, such as switchgrass or energy willow. Biorefinery raw materials also include organic waste, mainly municipal waste, and any other waste biomass.

Biorefinery raw materials can be both plants specially intended for this, as well as by-products of the processing of other substances, or waste products from various industries. For the implementation of biorefinery processes, energy

W związku z rozpatrywaniem emisji z pojazdów w cyklu WtW (*well-to-wheel*) pojawia się kwestia obiegu węgla w przyrodzie, podejmowane są badania mające na celu maksymalne ograniczenie emisji ditlenku węgla do atmosfery i powrót węgla do przyrody poprzez różnego rodzaju procesy, również zastosowanie powstałego biowęgla w procesach sekwestracji węgla.

Na rys. 6 przedstawiono środowiskowy cykl biorafinerijny, uwzględniający obieg węgla w przyrodzie. Część emitowanego w całym cyklu ditlenku węgla jest absorbowana przez rośliny w procesie fotosyntezy, co umożliwia powstawanie i rozwój nowych roślin, a w konsekwencji nowej biomasy do procesów biorafinerijnych.

W biorafineriach stosuje się różnorodne surowce odnawialne, w szczególności organiczne substancje odpadowe. Instalacje wytwarzające biopaliwa pierwszej generacji również można nazwać biorafineriami, stąd spektrum surowców biorafinerijnych rozpoczyna się od produktów rolniczych, takich jak odpadowe ziarna kukurydzy, pszenicy czy jęczmienia, upraw rolniczych typu rośliny oleiste, poprzez odpady z przemysłu rolno-spożywczego i leśnego, takich jak odpady rolnicze, zrębki drewna i produkty wycinki lasu, aż po specjalne uprawy roślin energetycznych, takich jak proso różgowe czy wierzba energetyczna. Do surowców biorafinerijnych zaliczane są także odpady organiczne, głównie komunalne, oraz wszelka inna odpadowa biomasa.

Surowcami biorafinerijnymi mogą być zarówno rośliny specjalnie do tego przeznaczone, jak i produkty uboczne przerobu innych substancji, a także produkty odpadowe z różnych gałęzi przemysłu. Aby przeprowadzić procesy biorafinerijne, należy również dostarczyć energię przy założeniu, że procesy muszą być procesami egzotermicznymi, a więc emitującymi energię do środowiska. Jako produkty przerobu biorafinerijnego uzyskuje się więc pożądane produkty różnego rodzaju, jak również energię. Ubocznym efektem także mogą być substancje pozostałościowe (odpady), które zgodnie z obecnym stanem wiedzy nie mogą być dalej racjonalnie przetworzone.

Zakłada się, że optymalna biorafineria powinna być całkowicie bezodpadowa, ponieważ substancje te powinny być wykorzystywane np. jako wewnętrzne nośniki energii. Prace badawcze³⁾ doprowadziły do powstania kompleksowej koncepcji biorafinerii, której schemat przedstawiono na rys. 7. Pierwszym etapem procesów biorafinerijnych jest frakcjonowanie biomasy. W wyniku tego procesu otrzymuje się frakcję celulozową, tłuszczową, białkową oraz węglowodanową. Dla każdej z frakcji istnieją różne drogi przetwarzania, a co za tym idzie różnorakie typy możliwych produktów, takie jak: oleochemikalia, biopaliwa, tworzywa sztuczne typu „bio”, substancje chemiczne, a także składniki żywnościowe i paszowe.

must also be supplied, assuming that the processes must be exothermic, i.e. emitting energy to the environment. As products of biorefinery processing, desirable products of various types, as well as energy, are obtained. Residual substances (waste) can also be a side effect. These substances are residues which, in the current state of knowledge, cannot be further processed rationally. It is assumed that the optimal biorefinery should be completely waste-free, because these substances should be used, for example, as internal energy carriers. Hence, the conducted research³⁾ led to the creation of a comprehensive biorefinery concept, the diagram of which is shown in Fig. 7.

As the diagram shows, the first stage of biorefinery processes is a biomass fractionation. As a result of this process, cellulose, fat, protein and carbohydrate fractions are obtained. For each of the fractions, there are different processing routes, and thus different types of possible products, such as: oleochemicals, biofuels, “bio” plastics, chemicals, as well as food and feed ingredients.

Biomass can be converted into many useful forms of energy through several processes. There are two basic platforms for biorefining processes: sugar and thermochemical. Both systems can produce chemicals and fuels, including methanol, ethanol and polymers.

The sugar platform is based on the breakdown of biomass into an aqueous sugar solution using chemical and biological means. Fermentable sugars can be further processed into ethanol (by fermentation), aromatic hydrocarbons (by dehydration process) or liquid alkanes (by aqueous phase processing). The residues – mainly lignin – can be used to

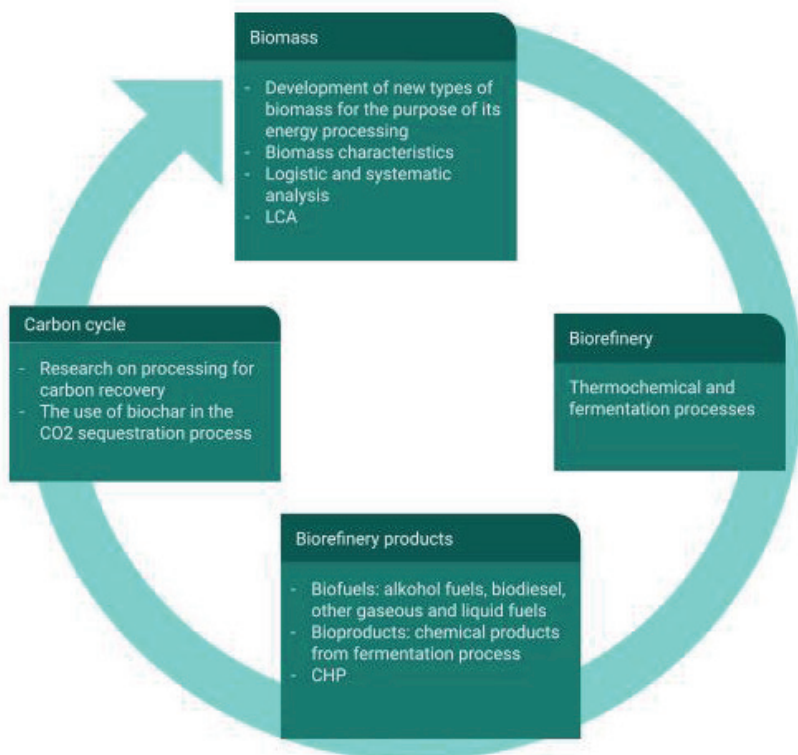


Fig. 6. Carbon cycle in nature in the biorefinery cycle¹²⁾

Rys. 6. Obieg węgla w przyrodzie w cyklu biorafinerijnym¹²⁾

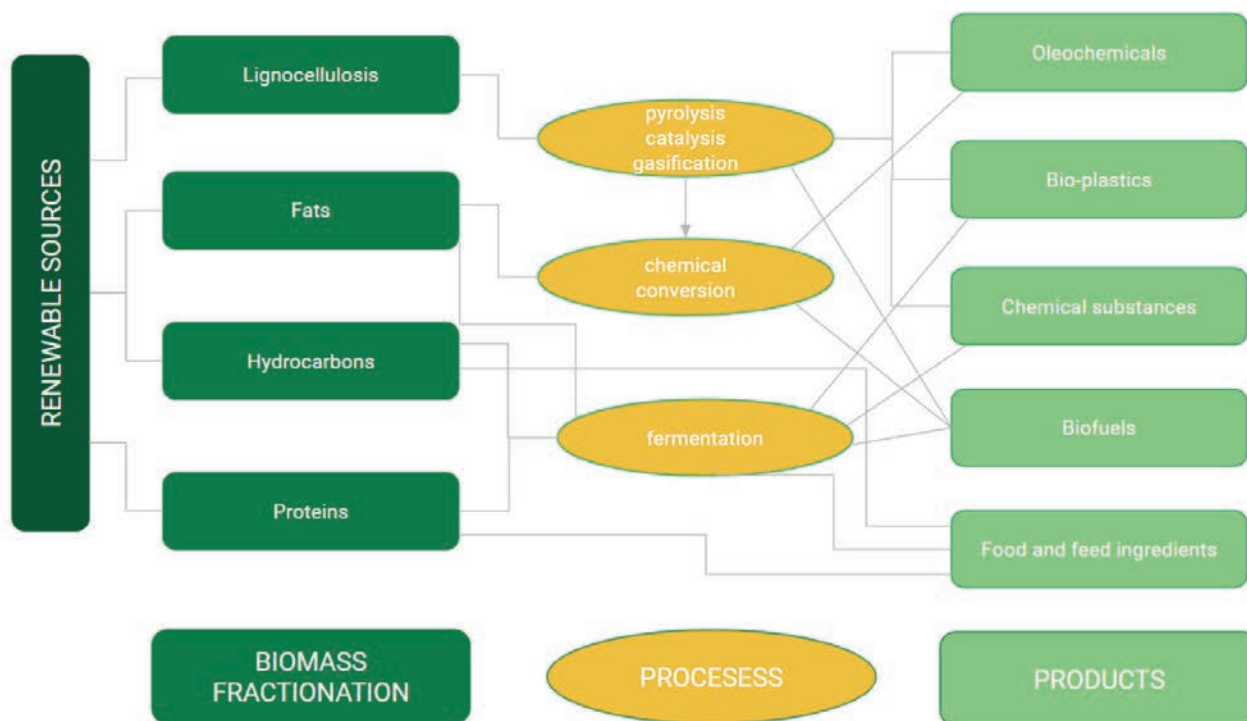


Fig. 7. Comprehensive biorefinery concept⁴³⁾

Rys. 7. Kompleksowa koncepcja biorafinerii³⁾

Biomasa może być przekształcona w wiele użytecznych form energii w wyniku kilku procesów. Istnieją dwie podstawowe platformy procesów biorafinerijnych: cukrowa i termochemiczna. Oba systemy mogą wytwarzać związki chemiczne i paliwa, w tym metanol, etanol i polimery. Platforma cukrowa polega na rozbiciu biomasy do wodnego roztworu cukrowego z wykorzystaniem środków chemicznych i biologicznych. Fermentujące cukry mogą być dalej przetwarzane w etanol (na drodze fermentacji), węglowodory aromatyczne (poprzez proces odwodnienia) lub ciekłe alkanany (poprzez przetwarzanie w fazie wodnej). Pozostałości – głównie lignina – mogą być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej (na drodze współspalania) lub mogą być przeznaczone do produkcji innych produktów (np. eteryfikowanej benzyny). W platformie termochemicznej biomasa jest przekształcana w gaz syntezowy poprzez zgazowanie lub w biooleje przez pirolizę i hydrotermalną konwersję HTC (hydrothermal conversion). Biooleje można w dalszej kolejności uszlachetniać, aby otrzymać paliwa ciekłe (metanol, benzyna, olej napędowy), a także inne związki chemiczne.

Przedstawiona na rys. 7 kompleksowa koncepcja biorafinerii zakłada powszechność, a zatem i opłacalność energetyczną (ekonomiczną) wielu procesów technologicznych. Niestety, przy współczesnym stanie wiedzy, procesy te znajdują się w większości w fazie badawczej (laboratoryjnej). Stąd też, ze względu na możliwości technologiczne i dostępność surowców, rozróżnia się cztery typy systemów biorafinerijnych¹¹⁾: (i) biorafinerie z wsadem w postaci

produce electricity (by co-incineration) or can be used for the production of other products (e.g. etherified gasoline).

In the thermochemical platform, biomass is converted into syngas by gasification or into bio-oils by pyrolysis and hydrothermal conversion HTC (hydro thermal conversion). Biooils can be further refined to obtain liquid fuels such as methanol, gasoline and diesel fuel, as well as other chemical compounds.

The comprehensive concept of biorefinery presented in Fig. 7 assumes universality, and therefore energy (economic) profitability of many technological processes. Unfortunately, in the current state of knowledge, these processes are mostly in the research (laboratory) phase. Therefore, due to the technological possibilities and availability of raw materials (i) biorefineries with whole plant feedstock, (ii) biorefineries with input from inedible parts of plants, (iii) biorefineries with lignocellulosic feedstock, and (iv) so called dual-platform biorefineries, can be distinguished¹¹⁾.

A future-oriented concept of a biorefinery based on waste material was developed, the diagram of which is shown in Fig. 8. This biorefinery practically implements processes in the field of processing waste into liquid fuels WtL (waste-to-liquid). The input to this type of installation can be all kinds of waste oils: used cooking oils, animal fats, lubricants, animal waste, vegetable oils of inedible plants or plants grown in degraded areas, etc. The oil fraction is transformed into crude oil by way of lipid extraction and refining and waste that can be a substrate in another biorefinery.

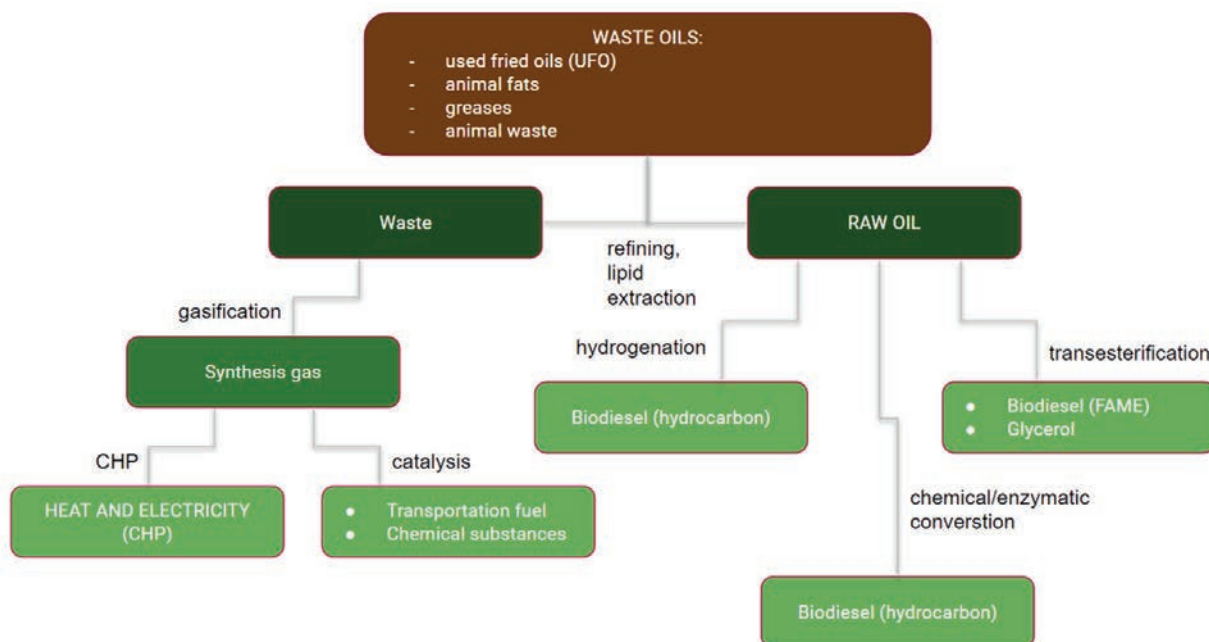


Fig. 8. Prospective biorefinery based on waste materials³⁾

Rys. 8. Biorafineria perspektywiczna oparta na surowcach odpadowych³⁾

całych roślin, (ii) biorafinerie z wsadem z niejadalnych części roślin, (iii) biorafinerie z wsadem lignocelulozowym oraz (iv) biorafinerie tzw. dwuplatformowe.

Opracowano przyszłościową koncepcję biorafinerii bazującej na surowcu odpadowym, której schemat przedstawiony jest na rys. 8. Biorafineria taka w sposób praktyczny realizuje procesy z zakresu przetwarzania odpadów w paliwa ciekłe WtL (waste-to-liquid). Wsad do tego typu instalacji stanowić mogą wszelkiego rodzaju oleje odpadowe: zużyte oleje posmażalnicze, tłuszcze zwierzęce, smary, odpady zwierzęce, roślinne oleje z roślin niejadalnych lub roślin uprawianych na obszarach zdegradowanych. Frakcja olejowa poprzez ekstrakcję lipidową i rafinację przekształcana jest w surowy olej, a powstające odpady mogą stanowić substrat w innej biorafinerii. Surowy olej poddaje się: transestryfikacji w celu otrzymania estrów metylowych (FAME) lub glicerolu, procesowi uwodornienia w celu uzyskania biodiesla, lub też chemiczno-enzymatycznym modyfikacjom w różnego rodzaju produkty oleochemiczne, takie jak kwasy tłuszczowe, alkohole, estry tłuszczowe, ketony, kwasy dimerowe, glicerol i inne. Przez gazyfikację otrzymuje się gaz syntezowy, co w efekcie daje uzysk energii elektrycznej w trigeneracji wraz z ciepłem i chłodem. Gaz syntezowy może być w dalszej kolejności przekształcany w paliwa transportowe oraz substancje chemiczne (produkty oleochemiczne) w wyniku procesów katalitycznych¹³⁾.

Surowce biorafineryjne

Jako substrat do biorafinerii rozumie się surowce odnawialne (np. biomase), które są przekształcane w szeroką

Raw oil is transformed into methyl ester FAME (fatty acid methyl esters) or glycerol by transesterification, into a hydrocarbon fluid (biodiesel) by hydrogenation, or by chemical and enzymatic modifications into various types of oleo chemical products, such as: fatty acids, alcohols, fatty esters, ketones, dimer acids, glycerine etc. By gasification, syngas is obtained, which in turn gives electricity in trigeneration together with heat and cold. Syngas can be further converted into transport fuels as well as chemical substances (oleo chemical products) by catalytic processes¹³⁾.

Biorefinery raw materials

Biorefinery feedstock is understood as renewable raw materials, e.g. biomass, which are transformed into a wide range of biorefinery products. According to¹⁴⁾, biomass raw materials include (i) primary raw materials (so-called primary biomass of forest or agricultural origin), (ii) secondary raw materials (process wastes such as sawmill residues or black lye produced by the forest products industry), and (iii) tertiary raw materials (like post-consumer waste, such as used cooking and waste fats, used lubricants, sewage, or municipal waste).

Currently, raw materials for biorefineries are usually supplied from (i) agricultural sector (special crops and crop residues), (ii) forestry sector (wood and fast-growing trees, like poplar or logging residues), (iii) industry (process waste and residues as well as organic waste), and aquaculture (algae, seaweed)¹⁵⁾.

Biomass raw materials differ in composition among each other, they are characterized by different proportions of basic components, such as cellulose, hemicellulose,

gamę produktów biorafineryjnych. Zgodnie z¹⁴⁾, surowiec biomasowy to surowiec pierwszorzędowy (pierwotny), tzw. pierwotna biomasa o pochodzeniu leśnym czy rolniczym, surowiec drugorzędowy (wtórny) to odpady procesowe, takie jak pozostałości tartaczne lub czarny ług wytwarzany przez przemysł produktów leśnych, a surowiec trzeciorzędowy to odpady pokonsumpcyjne, takie jak tłuszcze posmażalnictwa i odpadowe, zużyte smary, ścieki i odpady komunalne.

Obecnie surowce do biorafinerii są zwykle dostarczane z sektora rolniczego (uprawy specjalne i pozostałości z upraw), leśnego (drewno, szybko rosnące drzewa, np. topola, pozostałości po wyrębie), z przemysłu (odpady i pozostałości poprocesowe oraz odpady organiczne) oraz akwakultury (algi, wodorosty)¹⁵⁾.

Surowce biomasowe różnią się między sobą składem, charakteryzują się różnymi udziałami podstawowych składników, takich jak celuloza, hemiceluloza, lignina, skrobia, triglicerydy i białka. Różnią się również zawartością trzech głównych pierwiastków chemicznych: węgla, tlenu i wodoru oraz, w mniejszym stopniu, udziałem siarki, azotu i popiołu. Inne ważne cechy biomasy z punktu widzenia zastosowania jej jako surowca biorafineryjnego to zawartość wody, wartość opałowa i objętość.

Przyjmuje się podział surowców biomasowych na surowce, które pochodzą z upraw specjalnych, produkowanych na gruntach rolniczych lub leśnych, lub w systemach wodnych (tzw. surowce pierwszej generacji, surowce o specjalnym przeznaczeniu), i surowce pochodzące z pozostałości z działalności rolniczej, leśnej i przemysłowej (tzw. surowce drugiej i kolejnych generacji).

Uprawy specjalne obejmują: uprawy cukrowe (np. buraki cukrowe, trzcina cukrowa), uprawy skrobiowe (np. pszenica, kukurydza, sorgo cukrowe), uprawy lignocelulozowe (np. drewno, topola o krótkim okresie odtwarzania, różgowiec i miskant), rośliny oleiste (np. rzepak, soja, palma oleista, obrzydelec przeczyszczający *Jatropha curcas*), trawy (np. zielone surowce roślinne, kiszanka z traw, niedojrzałe zboża i pędy roślin), biomasa morska (np. mikro- i makroalgi, wodorosty). Pozostałości obejmują: pozostałości na bazie oleju (tłuszcz zwierzęcy z przemysłu spożywczego, zużyty olej jadalny z restauracji, gospodarstw domowych), pozostałości lignocelulozowe (np. resztki poźniwne, pozostałości tartaczne), pozostałości organiczne i inne (np. organiczne odpady miejskie, obornik, dzikie owoce i uprawy)¹⁵⁾.

W biorafineriach można otrzymać produkty zarówno energetyczne, jak i nieenergetyczne. W związku z tym można wyróżnić (i) energetyczne systemy biorafinerii, w których biomasa jest wykorzystywana głównie do produkcji wtórnych nośników energii, takich jak paliwa pochodzenia biologicznego, energia elektryczna i/lub ciepło (inne produkty w postaci paszy dla zwierząt są obecnie sprzedawane, jednak można je wykorzystać do uzyskania produktów pochodzenia biologicznego o wartości dodanej w celu zoptymalizowania ekonomicznego i ekologicznego wyniku) oraz (ii) nieenergetyczne systemy biorafineryjne,

lignin, starch, triglycerides and proteins. They also differ in the content of the three main chemical elements: carbon, oxygen and hydrogen, and, to a lesser extent, in the share of sulphur, nitrogen and ashes. Other important features of biomass from the point of view of its use as a biorefinery feedstock are water content, calorific value and volume.

It is assumed that biomass raw materials are divided into raw materials that come from special crops, produced on agricultural or forest land or in water systems (the so-called first-generation raw materials, raw materials for special purposes), and raw materials from residues from agricultural, forestry and industrial activities (so-called raw materials of the second and subsequent generations).

Specialty crops include: sugar crops (e.g. sugar beet, sugar cane), starch crops (e.g. wheat, maize, sugar sorghum), lignocellulosic crops (e.g. timber, short-lived poplar, switchgrass and miscanthus), oilseeds (rapeseed, soybean, palm oil, jatropha curcas), grasses (e.g. green plant materials, grass silage, immature cereals and plant shoots), marine biomass (e.g. micro and macroalgae, seaweed). Residues include: oil-based residues (animal fat from the food industry, used cooking oil from restaurants, households, etc.), lignocellulosic residues (harvest residues, sawmill residues, etc.), organic and other residues (e.g. organic waste urban, manure, wild fruit and crops)¹⁵⁾.

Among biorefineries, there are (i) biorefinery energy systems where biomass is mainly used to produce secondary energy carriers such as biofuels, electricity and/or heat (other products in the form of animal feed are currently sold, however, they can be used to obtain value-added bio-based products to optimize the economic and ecological outcome), and (ii) non-energy biorefinery systems, focused on the production of bioproducts such as biomaterials, lubricants, chemicals, food, animal feed, etc. and process residues that can be further processed or used for energy production (to be used in the installation or for sale)^{15, 16)}.

In this approach, biorefinery products are divided into energy and non-energy products. Some products, such as biohydrogen or bioethanol, can be used in two ways, as an energy product (biofuels) or a non-energy product. It is necessary to create market analyses identifying the demand for the product in individual industry sectors.

In addition to electricity, heat and cold produced in trigeneration, energy products include the most promising transport biofuels, like bioethanol, biodiesel, synthetic biofuels (FT fuels – resulting from Fischer Tropsch synthesis and others) or biomethane.

Non-energy products include, among the others, high-value chemical substances such as amino acids, organic acids and extracts used in the food, chemical, textile and pharmaceutical industries, as well as in the production of

nastawione na produkcję takich bioproduktów, jak biomateriały, środki smarne, chemikalia, żywność, pasza dla zwierząt oraz pozostałości poprocesowe, które mogą być dalej przetwarzane lub zużywane do produkcji energii (do wykorzystania w instalacji lub na sprzedaż)^{15, 16}.

W tym podejściu produkty biorafineryjne podzielone są na produkty energetyczne i nieenergetyczne. Niektóre produkty, takie jak biowodór czy bioetanol, mogą być wykorzystane dwojako, jako produkt energetyczny (biopaliwa) lub nieenergetyczny. Konieczne jest tworzenie analiz rynkowych identyfikujących zapotrzebowanie na produkt w poszczególnych sektorach przemysłu.

Poza energią elektryczną, ciepłem i chłodem produkowanym w trigeneracji produkty energetyczne obejmują najbardziej obiecujące biopaliwa transportowe, tj. bioetanol, biodiesel, biopaliwa syntetyczne (paliwa FT i inne) oraz biometan.

Produkty nieenergetyczne obejmują m.in. wysokowartościowe substancje chemiczne, takie jak aminokwasy, kwasy organiczne i ekstrakty wykorzystywane w przemyśle spożywczym, chemicznym, włókienniczym czy farmaceutycznym oraz przy produkcji pasz zwierzęcych. Produkty nieenergetyczne otrzymywane w wyniku procesów biorafineryjnych można podzielić na podgrupy zestawione w tabeli.

Istniejące dotychczas na całym świecie instalacje biorafineryjne były nastawione głównie na produkcję energetyczną, tj. paliwa pochodzenia biologicznego oraz energię w kogeneracji lub trigeneracji, natomiast pozostałe produkty biorafineryjne traktowane były jako produkt uboczny. Według aktualnych badań rośnie rola i waga produktów biorafineryjnych innych niż energetyczne¹⁷. Zgodnie z tymi badaniami sprzedaż produktów ubocznych i koproduktów przy produkcji biopaliw w biorafineriach jest niezbędną częścią uzasadnienia biznesowego większości instalacji biorafineryjnych, a rosnące zapotrzebowanie na bioprodukty o wysokiej wartości dodanej odwraca inwestycje od zaawansowanych biopaliw. Ostatecznie jednak znaczenie poszczególnych produktów biorafineryjnych w dużym stopniu zależy od wykorzystanego surowca oraz ścieżki jego konwersji.

Produkcja etanolu z surowca kukurydzianego umożliwia wykorzystanie pozostałości poprodukcyjnych do wytworzenia paszy dla zwierząt oraz oleju kukurydzianego jako surowca do dalszej produkcji biodiesla. Globalny wzrost produkcji biodiesla (FAME) spowodował wprowadzenie na rynek dużych ilości gliceryny, która może być wykorzystana do produkcji słodzika spożywczego lub farmaceutycznego środka utrzymującego wilgoć. Surowce lignocelulozowe do produkcji biopaliw drugiej generacji powodują powstawanie różnych produktów ubocznych, w tym celulozy i ligniny. Te produkty mogą być także wykorzystywane w dalszych procesach przemysłowych do wytwarzania innych produktów o wartości dodanej.

Połączenie obecnie dostępnych surowców, platform i procesów umożliwiłoby wykorzystanie biomasy do produkcji prawie wszystkich produktów naftowych

Table. Non-energy products of biorefinery^{15, 16}

Tabela. Produkty nieenergetyczne z procesów biorafineryjnych^{15, 16}

Fertilizers/Nawozy
Biohydrogen/Biowodór
Glycerol from the triglyceride transesterification/ Glicerol pochodzący z procesu transestryfikacji triglicerydów
Chemical compounds and component materials ^{a)} / Związki chemiczne i materiały budulcowe ^{a)}
Polymers and resins ^{b)} /Polimery i żywice ^{b)}
Food/Żywność
Animal feed/Pasza zwierzęca
Biomaterials ^{c)} /Biomateriały ^{c)}

^{a)}e.g. fine chemicals and substances, aromatic compounds, amino acids, xylitol, polyols, succinic, lactic, levulinic and itaconic acids, phenols, furan dicarboxylic acid and furfural/ m.in. wysokowartościowe związki i substancje chemiczne, związki aromatyczne, aminokwasy, ksylitol, poliole, kwas bursztynowy, mlekowy, lewulinowy i itakonowy, fenole, kwas furanodikarboksylowy, furfural

^{b)}produced by biochemical conversion of biomass through monomeric intermediates (e.g. polyhydroxyalkanoate PHA, resins, polylactide PLA)/produkowane przez biochemiczną konwersję biomasy i monomeryczne półprodukty (np. PHA, żywice, PLA)

^{c)}fibre products, polysaccharides, pulp and paper/produkty z włókien, polisacharydy, masa celulozowa i papier

animal feed, etc. Non-energy products that can be obtained as a result of biorefinery processes can be divided into the subgroups collected in Table.

So far, biorefinery installations existing all over the world have been focused mainly on energy production (fuels of biological origin and energy in cogeneration or trigeneration), while other biorefinery products have been treated as a by-product. According to current research, the role and importance of biorefinery products other than energy products is growing¹⁷. According to these studies, the sale of by-products and co-products in the production of biofuels in the biorefineries is an essential part of the business case for most biorefinery installations, and the growing demand for high value-added bioproducts diverts investment away from advanced biofuels. Ultimately, however, the importance of individual biorefinery products largely depends on the raw material used and the path of its conversion.

The production of ethanol from corn raw material enables to use post-production residues for the production of animal feed and corn oil as a raw material for further production of biodiesel fuel. The global increase in the production of biodiesel (FAME) has brought large quantities of glycerine to the market, which can be used to produce food sweetener or pharmaceutical humectant. Lignocellulosic feedstocks for the production of second-generation biofuels give rise to various by-products, including cellulose and lignin. These products can also be used in downstream industrial processes to produce other value-added products.

Combining currently available raw materials, platforms and processes would make it possible to use biomass to produce almost all petroleum products in biofuel refineries. In the oil industry, about half of the refinery's profits come from refining chemicals from about 15% of the raw material¹⁸. As the biofuels market develops,

w rafineriach biopaliw. W przemyśle naftowym około połowa zysków rafinerii pochodzi z rafinacji chemikaliów z ok. 15% surowca¹⁸⁾. W miarę rozwoju rynku biopaliw oczekuje się, że produkty towarzyszące biopaliwom drugiej generacji będą miały podobny wpływ na wyniki finansowe. W 2017 r. udział produktu ubocznego (zboża gorzelnicze, olej kukurydziany) w przychodach rafinerii bioetanolu w Stanach Zjednoczonych Ameryki oszacowano na 6,7 mld USD, podczas gdy sprzedaż etanolu wyniosła 24,3 mld USD¹⁹⁾. Wzrost znaczenia produktów ubocznych biorafinerii może pomóc obniżyć cenę produkowanego biopaliwa drugiej generacji. W badaniach²⁰⁾ oszacowano, że koprodukcja bioproduktów i materiałów chemicznych może spowodować ok. 30-proc. obniżenie minimalnej ceny sprzedaży biopaliw, takich jak bioetanol i biodiesel drugiej generacji.

Podążając tą ścieżką, branża biopaliw drugiej generacji w coraz większym stopniu wykorzystywać będzie rynek biochemikaliów, a wielu producentów prowadzi zróżnicowany i zintensyfikowany rozwój, produkcję i marketing produktów ubocznych. Niektórym przedsiębiorstwom pierwszej fali, produkującym zaawansowane biopaliwa z końcem pierwszej dekady XXI w., którym brakowało możliwości finansowych przy wykorzystaniu wyłącznie paliw transportowych lub które uznały to za zbyt ryzykowne, udało się kontynuować działalność, skupiając się na innych produktach instalacji biorafineryjnych. Można zaobserwować globalny trend w kierunku ekspansji biorafinerii w celu produkcji żywności i składników pasz, chemikaliów i materiałów oraz bioenergii (energii elektrycznej, ciepła, paliw) ze zrównoważonych zasobów.

Jednak nawet przy wysokim poziomie integracji biorafinerii w zakresie współprzetwarzania koszt niektórych bioproduktów pozostaje wyższy niż koszt ich odpowiedników na bazie paliw kopalnych, w zależności od cen ropy i gazu. Różnorodność produkcji i produktów ubocznych o wartości dodanej staje się zatem bardzo korzystna dla instalacji biorafineryjnych. W całkowicie zoptymalizowanej rafinerii frakcje surowców, produktów pośrednich (np. cukry C5/C6 pochodzące z celulozy/hemicelulozy) i końcowe produkty energetyczne (np. etanol, olej pirolityczny uwodorniony) stanowią punkt wyjścia do dalszego przerobu w celu uzyskania wysokowartościowych specjalistycznych chemikaliów, polimerów lub paliw. Zintegrowana biorafineria może nawet produkować biopaliwa stanowiące mniejszość w zagregowanym strumieniu przychodów. Za przykład posłużyć tu mogą instalacje, w których duża część frakcji celulozy jest wykorzystywana jako włókno do papieru, tektury lub tekstyliów zamiast być w całości przekształcana w cukry C6 albo w których duża część cukrów C6 jest przekształcana w biopolimery, tworzywa sztuczne i chemikalia zamiast paliw.

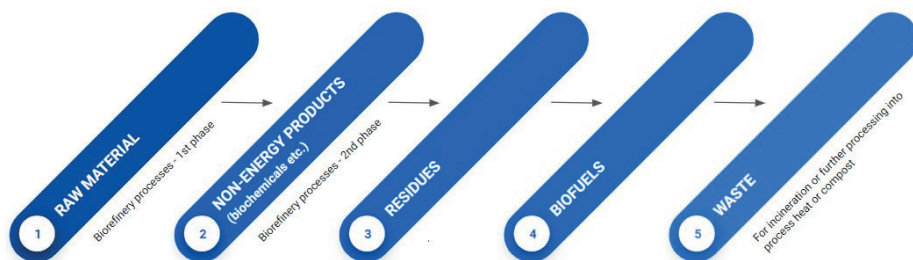


Fig. 9. Vision of a biorefinery – non-energy products obtained in the first stage

Rys. 9. Wizja biorafinerii – produkty nieenergetyczne otrzymywane w pierwszym etapie (opracowanie własne)

companion products of the second-generation biofuels are expected to have a similar impact on the financial results. In 2017, the share of the by-product (distillery grains, corn oil) in the revenues of bioethanol refineries in the United States of America was estimated at USD 6.7 billion, while sales of ethanol amounted to USD 24.3 billion¹⁹⁾. The growing importance of biorefinery by-products can help reduce the price of the second-generation biofuel produced. In the studies²⁰⁾, it was estimated that the co-production of bioproducts and chemical materials may result in a 30% reduction in the minimum selling price of biofuels, such as bioethanol and second-generation biodiesel.

Following this path, the second-generation biofuels industry will increasingly exploit the biochemicals market, with many producers diversifying and intensifying the development, production and marketing of by-products. Some first-wave companies producing advanced biofuels at the end of the first decade of the 21st century, who lacked the financial opportunity to use only transport fuels or who considered it too risky, did manage to continue their operations by focusing on other products of biorefinery installations. There is a global trend towards the expansion of biorefineries to produce food and feed ingredients, chemicals and materials, and bioenergy (electricity, heat, fuels) from sustainable resources.

However, even with a high level of biorefinery integration in co-processing, the cost of some bio-based products remains higher than the cost of their fossil fuel-based counterparts, depending on oil and gas prices. The diversity of production and value-added by-products therefore becomes very beneficial for biorefinery installations. In a fully optimized refinery, fractions of raw materials, intermediate products (e.g. C5/C6 sugars derived from cellulose/hemicellulose) and final energy products (e.g. ethanol, hydrogenated pyrolysis oil) are the starting point for further refining to obtain high-value specialty chemicals, polymers or fuels. An integrated biorefinery may even result in biofuels being a minority in the aggregate revenue stream. Examples include installations where a large part of the cellulose fraction is used as a fibre for paper, cardboard or textiles instead of being completely converted into C6 sugars, or where a large part

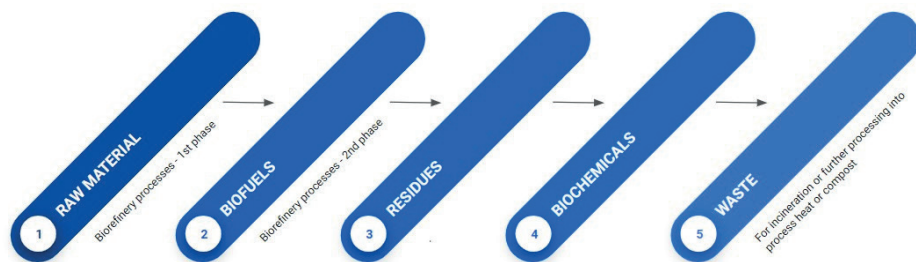


Fig. 10. Vision of a biorefinery – biofuels obtained in the first stage

Rys. 10. Wizja biorafinerii – biopaliwa otrzymywane w pierwszym etapie (opracowanie własne)

Wnioski

Wizja i stopień zaawansowania technicznego i technologicznego biorafinerii i systemów biorafineryjnych został przedstawiony w raporcie International Energy Agency w 2014 r.¹⁾ (IEA Bioenergy. Task 42 Biorefining). Od tego czasu opracowywano koncepcje systemów biorafineryjnych i prowadzono prace badawcze nad opracowaniem jednostkowych procesów technologicznych, które mogłyby być wykorzystywane w kompleksowych systemach biorafineryjnych. Jednocześnie były i nadal są prowadzone prace określające wymagania środowiskowe dla realizowanych procesów technologicznych, w tym LCA (life cycle analysis), a także efektywność energetyczną tych procesów określaną wskaźnikiem EROEI (energy returned on energy invested). Współczesne technologie przetwarzania biomasy, w tym odpadowej, a także biodegradowalnych odpadów przemysłowych wykazują się nie zawsze korzystnymi środowiskowo parametrami procesowymi i mogą być mało efektywne energetycznie. Niezależnie od tego, w dalszym ciągu nie został jednoznacznie określony potencjał w zakresie ilości biomasy dostępnej dla procesów biorafineryjnych, bez uszczerbku dla środowiskowego zapotrzebowania biomasy niezbędnej dla zrównoważenia naturalnych cykli przyrodniczych. Z tych powodów zauważalne jest osłabienie tempa rozwoju procesów biorafineryjnych przy jednoczesnym rozwoju innych koncepcji, polegających m.in. na wychwycie ditlenku węgla oraz pary wodnej w celu wytwarzania gazu syntezowego jako uniwersalnego nośnika energii pozwalającego na wytwarzanie m.in. węglowodorów syntetycznych i wodoru.

Obecnie w rozwoju systemów biorafineryjnych ściera się dwie koncepcje. Pierwsza z nich, przedstawiona na rys. 9, polega na przetwarzaniu biomasy znanymi i nowo opracowanymi metodami w kierunku otrzymania tzw. biokemikaliów, w tym związków chemicznych istotnych dla przemysłu chemicznego, a następnie przetwarzania pozostałości poprocesowych za pomocą znanych technologii na biopaliwa lub inne nośniki energii.

Ze względu jednak na wzrastające zapotrzebowanie na nośniki energii, w tym biopaliwa, których technologie wytwarzania są już rozpoznane i wykorzystywane przemysłowo, powstała druga koncepcja rozwoju systemów biorafineryjnych, przedstawiona na rys. 10, polegająca na przetwarzaniu

of the C6 sugars is converted into biopolymers, plastics and chemicals instead of fuels.

Conclusions

The vision and degree of technical and technological advancement of bio refineries and bio refinery systems was presented in the report of the International Energy Agency in 2014¹⁾ (IEA Bioenergy. Task 42 Biorefining). Since then, concepts of biorefinery systems have been developed and research work has been carried out on the development of unit technological processes that could be used in complex biorefinery systems. At the same time, works were and are carried out defining environmental requirements for the implemented technological processes, including the “Life Cycle Analysis” (LCA), as well as the energy efficiency of these processes determined by the “Energy Returned on Energy Invested” (EROEI) index. Modern biomass processing technologies, including waste one, as well as biodegradable industrial waste, do not always have environmentally friendly process parameters, and they can also be energy-inefficient. Regardless of this, the potential in terms of the amount of biomass available for biorefinery processes has not yet been clearly defined, without prejudice to the environmental demand for this biomass, necessary to balance natural cycles. For these reasons, there is a noticeable slowdown in the development of biorefinery processes with the simultaneous development of other concepts, including the capture of carbon dioxide and water vapour in order to produce syngas as a universal energy carrier that allowing the production of, among the others, synthetic hydrocarbons and hydrogen.

Currently, in the development of biorefinery systems, two concepts clash. First of them, shown in Fig. 9, involves processing of biomass using known and newly developed methods to obtain the so-called biochemicals, including chemical compounds important for the chemical industry, and then processing the post-process residues using known technologies into biofuels or other energy carriers.

However, due to the growing demand for energy carriers, including bio-fuels, the production technologies of which are already recognized and used in industry, a second concept for the development of biorefinery systems was developed, presented in Fig. 10, relying on processing of environmentally available biomass into biofuels. Only the residues from this process should be used as a raw material for the production of biochemicals. Based on the analyses presented in this article, it should be assumed that the second concept, in the current state of development of biomass

dostępnej środowiskowo biomasy na biopaliwa. Dopiero pozostałości z tego procesu powinny być wykorzystywane jako surowiec do otrzymywania biochemikaliów. Z przedstawionych w niniejszym artykule analiz, należy sądzić, że w obecnym stanie rozwoju technologii przetwarzania biomasy druga koncepcja jest technicznie, ekonomicznie i środowiskowo korzystniejsza. Ten pogląd nie wyklucza jednak prowadzenia równoległych prac technologicznych, zarówno w kierunku biochemikaliów, jak też biopaliw, w zależności od postępów badań nad rozwojem tych technologii.

Możliwe jest także w przyszłości zwiększenie skomplikowości systemów biorafineryjnych poprzez włączenie w te procesy elektrostymulacji surowców biologicznych, takich jak np. mikroalgi, algi i grzyby, oraz procesów elektrofermentacji, które obecnie znajdują się w fazie badawczej.

processing technology, is technically, economically and environmentally more advantageous. This view, however, does not preclude parallel technological works, both in the direction of biochemicals and biofuels, depending on the progress of research on the development of these technologies.

It is also possible in the future to increase the complexity of biorefinery systems by including in these processes electrostimulation of biological raw materials such as microalgae, algae and fungi, as well as electrofermentation processes, which are currently in the research phase.

Received/Otrzymano: 07-03-2024

REFERENCES/LITERATURA

- [1] E. de Jong, R. van Ree, *Biorefineries: adding value to the sustainable utilization of biomass*, International Energy Agency report, IEA Bioenergy: T42:2009:01.
- [2] *Technology Roadmap. Biofuels for transport*, OECD/IEA, Paris 2011.
- [3] K. Biernat, P.L. Grzelak, *Biorefinery systems as an element of sustainable development. Biofuels – status and perspective*, DOI: 10.5772/60448; available from: <http://www.intechopen.com/books/biofuels-status-and-perspective/biorefinery-systems-as-an-element-of-sustainable-development>.
- [4] K. Biernat, *Czysta Energia* 2010, No. 11, 33.
- [5] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, *Energy Fuels* 2006, **20**, No. 4, 1727.
- [6] A.J. Ragauskas et al., *Science* 2006, **311**, 484.
- [7] T.L. Richard, *Science* 2010, **329**, 793.
- [8] Directive (EU) 2023/2413 of the European Parliament and of the Council of 18 October 2023 amending Directive (EU) 2018/2001, Regulation (EU) 2018/1999 and Directive 98/70/EC as regards the promotion of energy from renewable sources, and repealing Council Directive (EU) 2015/652, *OJ L* 2023/2413, 31.10.2023.
- [9] K. Biernat (ed.), *Biorefineries. Selected processes*, IntechOpen, 2022, available from: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94654>.
- [10] R.W.R. Zwart, *Biorefinery. The worldwide status at the beginning of 2006*, BioRef 0603. www.biorefinery.nl, July 2006.
- [11] R. Van Ree, E. Annevelink, Status Report Biorefinery 2007, www.biorefinery.nl. November 2007.
- [12] E. Wakefield, Biorefining and Carbon Cycling Program at the University of Georgia, Environmental Sciences, 2006.
- [13] P. Söderholm, R. Lundmark, *Forest Prod. J.* 2009, **59**, No. 1-2, 6.
- [14] J.G. Speight, *Synthetic fuels handbook. Properties, processes and performances*, McGraw-Hill, USA 2008.
- [15] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Wilke, I. Skiadas, R. van Ree, E. de Jong, *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2009, **3**, No. 5, 534, <https://doi.org/10.1002/bbb.172>.
- [16] S. Takkellapati, T. Li, M.A. Gonzalez, *Clean Technol. Environ. Policy* 2018, **20**, No. 7, 1615, <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>.
- [17] IRENA, *Advanced biofuels. What holds them back?*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi 2019.
- [18] M. Biddy, C. Scarlata, C. Kinchin, *Chemicals from biomass: A market assessment of bioproducts with near-term potential*, National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2016.
- [19] RFA, *Ethanol strong, 2018 ethanol industry outlook*, Renewable Fuels Association, Washington, DC, 2018.
- [20] Wageningen University & Research, *Techno-economic aspects of biofuel production with coproduction of biobased products*, accessed 29 December 2018; www.wur.nl/en/show/Technoeconomic-aspects-of-Biofuel-production-with-coproduction-of-Biobased-Products.htm.

