



Akademie věd
České republiky

Strategie AV21

Špičkový výzkum ve veřejném zájmu



Olga Bičáková, Michal Jeremiáš,
Michael Pohořelý, Pavel Straka,
Karel Svoboda, Michal Šyc

Netradiční zdroje energie, čistá paliva a nové metody spalování



VÝZKUMNÝ PROGRAM

ÚČINNÁ PŘEMĚNA A SKLADOVÁNÍ ENERGIE

Obsah

Úvodem (Pavel Straka) —————	2
Netradiční paliva (Pavel Straka, Olga Bičáková, Michael Pohořelý, Karel Svoboda a Michal Šyc) —————	3
Pyrolýza a její využití (Olga Bičáková a Pavel Straka) —————	8
Zplyňování a jeho využití (Michael Pohořelý, Karel Svoboda, Michal Jeremiáš a Michal Šyc) —————	15
Výroba vodíku z obnovitelných zdrojů (Olga Bičáková a Pavel Straka) —————	21
Moderní technologie spalování (Karel Svoboda) —————	40
Autoři —————	49

Úvodem

Rostoucí poptávka po energii, provázená zároveň požadavky na snižování podílu zdrojů fosilních paliv, vede k hledání a uplatňování nových, alternativních paliv, jako je biomasa či tuhá paliva na bázi odpadních plastů a odpadního papíru nebo směsného komunálního odpadu. Odpady vznikají ve všech sférách naší společnosti a záleží jen na nás, jak se k problému jejich rostoucí produkce postavíme. Každý ví, že by měl odpad třídít, ale ne každý tak činí. I když produkce komunálního odpadu oproti roku 2011 klesla cca o 3 %, je nezbytné najít co nejlepší způsob jeho využití. Komunální odpad obsahuje řadu cenných chemických látek a energeticky využitelných surovin, ale v současné době je převážně ukládán na skládkách nebo je biologicky upravován za vzniku sloučenin a směsí, které je možné po této úpravě skládkovat. Menší podíl vyprodukovaného komunálního odpadu je využíván jako palivo ve spalovnách nebo jiným způsobem k výrobě energie, další část těchto odpadů je využívána na rekultivace či ke kompostování nebo je ukládána jako technologický materiál na zajištěné skládky.

Energetické využití takových paliv musí být zajištěno vhodnými technologickými procesy, jakými jsou např. pyrolýza a zplyňování, které umožňují produkci čistých paliv a zároveň snižují množství vyprodukovaných odpadů, jež významně zatěžují životní prostředí planety. Další metody, zejména biologické, využívají nejen uhlohydráty a biomasu, ale i sacharidy a vodu a umožňují produkci vodíku, který je významným čistým palivem blízké budoucnosti.

Vedle těchto trendů je nezbytné vyvíjet a využívat nové metody spalování spojené jednak se separací a ukládáním oxidu uhličitého v podzemí, jednak s jeho dalším využitím. Jmenovitě jde o procesy založené na spalování ve směsi kyslíku s oxidem uhličitým a vodní parou a technologie nepřímého spalování s tuhými přenašeči kyslíku (spalování pomocí přenašečů kyslíku s využitím oxidačně-redukčních cyklů).

Zabezpečení energie pro společnost při současných požadavcích na ochranu životního prostředí je závažným úkolem výzkumných a průmyslových organizací a vyžaduje spolupráci základního a aplikovaného výzkumu, ekonomických subjektů a státních úřadů. Takto mohou být uplatňovány nové energetické zdroje a ekologická paliva a realizovány technologie jejich výroby při souběžném vývoji nových metod spalování, které je stále významnou, v řadě států klíčovou, technologií produkce energie.

Netradičním zdrojům energie – biomase, organickým a komunálním odpadům – je věnována hned první kapitola této publikace. Další části se věnují nejvýznamnějším technologiím produkce čistých paliv – pyrolýze a zplyňování – a rovněž biologickým metodám výroby vodíku.

Nové metody spalování, mezinárodně označované jako Oxy-fuel a Chemical Looping Combustion, jsou zaměřeny hlavně na vytváření proudů koncentrovaného oxidu uhličitého, vhodného k ukládání v podzemí (procesy Carbon Capture and

Storage, CCS). Účinnost výroby elektrické energie těmito metodami je však ve srovnání s klasickými, environmentálně problematickými postupy podstatně nižší a provozní náklady vyšší, a tak jsou v současné době předmětem intenzivního studia. Kritický pohled na tyto technologie je proto významnou součástí předkládané publikace.

Publikace vznikla jako součást programu Strategie AV21, kterým se Akademie věd České republiky obrací k veřejnosti a jejím potřebám. Energii, klíčové položce dalšího technického a technologického rozvoje, je věnováno obsáhlé výzkumné téma *Účinná přeměna a skladování energie*, v jehož rámci vznikla tato knížka. K jejímu sepsání se spojili autoři ze dvou akademických ústavů, Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i., a Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., které se tradičně věnují chemickému a energetickému zpracování uhlikatých surovin.

Netradiční paliva

Pavel Straka, Olga Bičáková, Michael Pohořelý, Karel Svoboda a Michal Šyc

Alternativními palivy rozumíme látkové směsi s vysokým obsahem využitelné energie, které mohou nahradit stávající konvenční paliva nebo umožňují využití energie jinými technologiemi než stávajícími. Je řada důvodů pro uplatnění alternativních paliv, z nichž nejdůležitější jsou (a) rostoucí spotřeba paliv a snaha snížit exhalace, (b) neustálé dramatické snižování zásob ropy a vysoká cena ropných paliv, (c) v poměru k ropě relativně velké zásoby zemního plynu a hydrátů metanu, (d) ekologická orientace na biologicky obnovitelná paliva s uzavřeným cyklem oxidu uhličitého. Hospodářsky vyspělé země usilují o strategickou nezávislost na producentech ropy, snaží se předcházet obdobím ropných krizí a využitím alternativních paliv řešit závažné strukturální národohospodářské problémy spojené především se zemědělskou výrobou.

K nejdůležitějším zdrojům alternativních paliv patří biomasa, protože na rozdíl od jiných zdrojů energie obsahuje akumulovanou sluneční energii. Její energetický potenciál několikrát převyšuje současnou spotřebu základní energie. Odhaduje se, že využitím biomasy může být v České republice pokryto 15–20 % spotřeby všech paliv. V současnosti jsou nejdůležitějšími palivy vyráběnými z biomasy metanol, etanol a řepkový olej. Dalším významným zdrojem alternativních paliv je směsný komunální odpad.

Směsný komunální odpad tvoří v České republice kolem 60 % úhrnného komunálního odpadu. Jde o zbytkovou odpadní směs, kterou není možné třídít, vyhazuje se ji do kontejnerů a v současné době končí bez dalšího využití na skládkách nebo ve spalovnách. Směsný komunální odpad obsahuje průměrně 14 % plastů, 18 % papíru, 33 % biologicky rozložitelného podílu, 8 % skla, 4 % kovů a 23 % neidentifikovaného podílu. Výhřevnost se pohybuje mezi 7–15 MJ/kg, průměrná výhřevnost je uvažována

mezi 9,5 až 12 MJ/kg. V zásadě může tedy být tento odpad považován za zdroj alternativního paliva či paliv.

Zájem o výzkum produkce vodíku jako čistého paliva vzrostl v posledních deseti letech vzhledem k rostoucímu množství odpadních látek a potřebě jeho minimalizace. Biologické procesy produkující vodík jsou klasifikovány jako obnovitelné zdroje vodíku a na rozdíl od chemických a elektrochemických metod jsou katalyzovány mikroorganismy ve vodném prostředí při atmosférickém tlaku a normální teplotě. Biologické procesy lze využít v lokalitách, kde je dobře dostupný zdroj biomasy nebo jiný vhodný odpadní materiál, což vede ke snížení energetických nákladů a ceny za transport vstupní suroviny. Biologické procesy obvykle pracují s různými druhy anaerobních bakterií nebo řas. Působení mikroorganismů se od sebe liší typem substrátu a procesními podmínkami.

Využití alternativních paliv je spojeno s řešením řady otázek. Především je to (a) technologie výroby, která musí být nejen ekologická, ale i účinná a úsporná a produkce by měla být pokud možno vyšší než u klasických paliv, (b) příznivá cena pro uživatele – zatím je často nezbytná určitá forma dotace, (c) dostatečná infrastruktura, tj. sofistikovaný systém technologie výroby, distribuce vyprodukovaných paliv, servis zařízení a bezpečnost, (d) legislativa orientovaná na všechny prvky systému výroby a využití včetně nastavení dotační politiky a vytvoření odpovídajících standardů.

Z materiálů EU, směrnic a doplňků je patrné, že využití alternativních paliv v Evropě má vysokou prioritu – předpoklad v roce 2005 počítal s dosažením značného, téměř 20% podílu alternativních paliv na celkové spotřebě paliv již v roce 2020. Tak optimistický požadavek vyvolala především rostoucí poptávka po energii a snižování spotřeby fosilních paliv, která iniciovala v posledních dvou dekadách hledání nových, alternativních, neuhelných paliv, vytvářených z tříděných i netříděných odpadů a biomasy.

K základním druhům pevných paliv jako alternativy k uhlí patří (a) lignocelulózová biomasa (označovaná také jako biopalivo), kterou rozumíme jednak dřevní biomasu neboli dendromasu, jednak rostlinnou a zemědělskou biomasu, a dále (b) tuhá alternativní paliva z odpadů (jak jednodruhová, tak vícedruhová, vytríděná z komunálního odpadu), (c) biologicky rozložitelný komunální odpad a (d) směsný komunální odpad jako celek.

V zásadě je biomasa biologicky rozložitelná část produktů, odpadů či zbytků biologického původu z provozování zemědělství a hospodaření v lesích a s tím souvisejících průmyslových odvětvích. Biomasou rozumíme i zemědělské produkty pěstované pro energetické účely a také biologicky rozložitelnou část průmyslového a komunálního odpadu.

Dřevní biomasa je vhodná pro všechny tepelné procesy jejího využití. Z hlediska tepelného energetického zpracování je třeba mít na paměti, že dřevní biomasa obsahuje kromě dřeva i jehličí, listí, mladé výhonky, pupeny aj., které zvyšují násobně obsah dusíku v palivu a způsobují při spalování zvýšení emisí NO_x , a dále kůru

a přimíšenou hlínu, zvyšující násobně obsah popelovin, jejichž složení negativně ovlivňuje suché odsíření ve fluidních spalovacích kotlích. Na druhé straně je příznivé, že teplota tání popelovin je vysoká, vyšší než 1150 °C, a tedy bezproblémová pro všechny reálně aplikovatelné tepelné procesy využití biomasy.

Rostlinná a zemědělská biomasa má násobně vyšší obsah popela než dřevní biomasa, takže popeloviny opět negativně ovlivňují proces suchého odsíření ve fluidních spalovacích kotlích. Má také řádově vyšší obsah chloru než dřevní biomasa, obvykle 0,2–0,5 hm. %, řádově až násobně vyšší obsah síry než dřevní biomasa, násobně až řádově vyšší obsah dusíku (0,3–3,0 hm. %), než nacházíme u dřevní biomasy, ale i řádově až násobně vyšší obsah nutričních prvků, tedy živin, tj. draslíku a vápníku a fosforu, ve srovnání s dřevní biomasou. Významně nižší však je teplota tání popelovin (často méně než 800 °C). V souhrnu lze říci, že rostlinná a zemědělská biomasa je méně kvalitní palivo, vhodné pro některé fluidní kotle a nízkoteplotní termické procesy. Současné technologicky orientované pokusy ukazují, že pyrolýzou této biomasy při např. 500 °C lze připravit uhlíkaté sorbenty definované struktury a složení, použitelné pro čištění odpadních vod a vzdušnin.

Co se tuhých alternativních paliv týče, běžné tuhé alternativní palivo je připravováno z odpadů, které nejsou klasifikovány jako nebezpečné a jsou spalitelné. Odpad z různých průmyslových závodů či z třídění odpadů je před vlastní výrobou paliva upraven na sypkou směs nebo je lisován do pelet. Odpady k výrobě paliva mohou být jednak specifické spalitelné odpady z různých průmyslových produkcí, jednak tříděné tuhé komunální odpady a také čistírenské kaly, které jsou ovšem z hlediska emisí při spalování problematické. Tuhá alternativní paliva mají jasně definovanou kvalitu i způsoby jejího sledování – např. ČSN 15359 stanovuje přípustný obsah látek v tuhém alternativním palivu. Výhřevnost těchto paliv se pohybuje v rozmezí 20–30 MJ/kg. Důležitou součástí dokumentace paliva je certifikát kvality, který vystavuje příslušný akreditovaný certifikační orgán, přičemž akreditační zkoušky jsou prováděny podle českých, evropských, národních a mezinárodních norem. Tuhá alternativní paliva se smějí používat jen ve spalovacích zařízeních, u kterých byly provedeny spalovací zkoušky a měření emisí. V České republice došlo k výraznému využívání tohoto typu paliva až v devadesátých letech, a to především v cementárnách, kde se spalovaly jak upravené, tak neupravené tuhé odpady a kde se začal používat i název tuhé alternativní palivo. Také se zde používaly a používají tekuté hořlavé odpady.

Tuhá alternativní paliva třídíme podle systému založeného na limitních hodnotách tří důležitých vlastností, které se vztahují k jejich hlavním vlastnostem. Třídící vlastnosti jsou voleny tak, aby poskytly jednoduché a okamžitě použitelné údaje. Jsou to:

- střední hodnota výhřevnosti,
- střední obsah chloru,
- medián a osmdesátipercentilové hodnoty obsahu rtuti.

Nově bude zařazen pravděpodobně také obsah dusíku. Každá uvedená vlastnost je rozdělena do pěti tříd, u kterých je určena limitní hodnota. Tuhému alternativnímu palivu je určeno číslo třídy od 1 do 5 pro každou vlastnost.

Pro statistické rozložení vlastností jsou hodnoty uváděny takto:

- **výchřevnost (NCV)** střední (aritmetická),
- **obsah chloru (Cl)** střední (aritmetická),
- **obsah rtuti (Hg)** medián a 80. percentil.

Tabulka 1. Třídící vlastnost výchřevnost

Třídící vlastnost	Statistická míra	Jednotka	Třídy				
			1	2	3	4	5
výchřevnost (NCV)	střední hodnota (aritmetický průměr)	MJ/kg (ar)	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3

Tabulka 2. Třídící vlastnost chlor

Třídící vlastnost	Statistická míra	Jednotka	Třídy				
			1	2	3	4	5
chlor (Cl)	střední hodnota (aritmetický průměr)	% (m/m) d	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3

Tabulka 3. Třídící vlastnost rtuť

Třídící vlastnost	Statistická míra	Jednotka	Třídy				
			1	2	3	4	5
rtuť (Hg)	medián 80. percentil	mg/MJ (ar)	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
		mg/MJ (ar)	≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,00

Připomeňme, že rozlišujeme tuhá alternativní paliva jednodruhová, vícedruhová vytříděná ze směsného komunálního odpadu, biologicky rozložitelný komunální odpad a směsný komunální odpad jako celek.

Tuhé alternativní palivo jednodruhové je palivo získané ze separovaného sběru (žluté a modré popelnice) či od producenta (např. plastový odpad jednoho druhu nebo plastový směsný odpad z prvovýroby), které má vysokou energetickou hustotu

a nízký obsah chloru a síry, často i nízký obsah dusíku a bromu. Jde o velmi kvalitní palivo, u kterého je možné očekávat vysokou cenu a výrobu v omezeném množství. Je vhodné jak pro spalování a spoluspalování ve fluidních kotlích, tak pro procesy zplyňování a pyrolýzy.

Tuhé alternativní palivo vícedruhové vyříděné ze smíšeného komunálního odpadu je nadsítná frakce ze síťového třídění tohoto odpadu, jehož hlavní složkou je směs plastů a papíru. Kvalita tuhého alternativního paliva klesá s rostoucím vyříděným procentuálním množstvím ze smíšeného komunálního odpadu. Obsah chloru je závislý hlavně na množství PVC, obsah bromu závisí zejména na přítomnosti textilu a podlahových materiálů (kobereců apod.), protože sloučeniny bromu jsou v nich používány jako zpomalovače hoření. Obsah chloru v tomto tuhém alternativním palivu je v kombinaci s výhřevností a obsahem rtuti, případně i dalších těžkých kovů, klíčovým faktorem pro jeho klasifikaci, např. podle EN 153 59. Dodejme, že tuhá topná směs, tzv. Refuse Derived Fuel a Solid Recovered Fuel, jsou materiály stejného nebo podobného typu, a jedná se tedy jen o různé označení. V zásadě jde o méně kvalitní



Rotační pec pro zpracování odpadního polyetyleny ve velkém měřítku

(foto archiv)

palivo vhodné pro některé fluidní kotle. Velmi rozdílná je jeho kvalita podle způsobu úpravy před vlastním použitím a také podle lokality.

Biologicky rozložitelný komunální odpad je podsítná frakce ze síťového třídění směsného komunálního odpadu, jehož hlavní složkou jsou potravinářské zbytky. Je nestabilizovaný (tepelně, vápnem nebo jinak), vhodný pouze pro přípravu kompostů s omezeným využitím či pro výrobu bioplynu. Tento odpad je nedořešeným problémem ať už z hlediska hygieny, nebo manipulace a využití.

Směsný komunální odpad jako celek je využitelné palivo, jehož hlavní spalitelnou složkou jsou plasty, papír, textil a biologický podíl, nespalitelnou složkou pak kovy, sklo, keramika a minerální složky stavebního odpadu. Jeho průměrná výhřevnost je 9,5–12,0 MJ/kg, teplota tání popela obvykle vyšší než 1150 °C (s výjimkou skla). Toto složení a vlastnosti jej činí rámcově vhodným pro procesy spalování a zplyňování.

Závěrem uvedme příklad tepelného zpracování plastového odpadu. Ve velkém měřítku byl zpracován odpadní polyetylen, a to pyrolýzou v pomalu se otáčející válcové peci při 450 °C. K otápění pece byl využit produkovaný plyn. Hlavním produktem byl olej, který měl zanedbatelný obsah škodlivin a vysokou hodnotu spalného tepla (44,15 MJ/kg), resp. výhřevnosti (41,46 MJ/kg). Získaný olej byl tedy využitelný jako čisté palivo. Zařízení pro zpracování odpadního polyetyleny ukazuje obrázek na straně 7.

Pyrolýza a její využití

Olga Bičáková a Pavel Straka

Pyrolýza je jedním z fyzikálně-chemických dějů, které náležejí do široké skupiny termochemických procesů. Z praktického pohledu jsou termochemické procesy technologie, které teplotami v rozmezí 300–2000 °C působí na daný materiál, přičemž dochází k narušení meze jeho chemické stability. V používaných technologiích bereme v úvahu především působení kyslíku v probíhajících pochodech. Z tohoto důvodu termochemické procesy dělíme na:

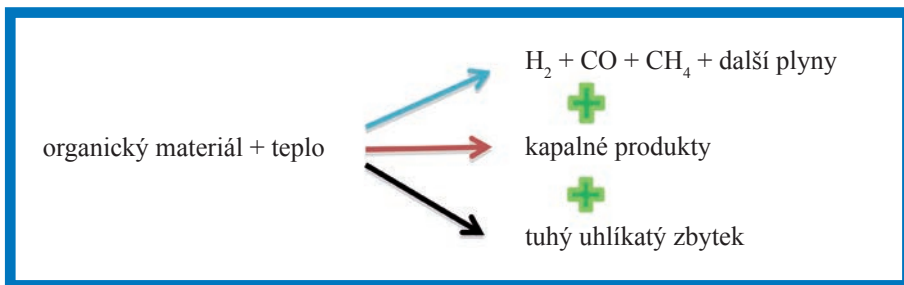
- oxidační – v reakčním prostoru je obsah kyslíku stechiometrický nebo vyšší vzhledem ke zpracovávanému materiálu (nizkoteplotní a vysokoteplotní spalování),
- redukční – v reakčním prostoru je obsah kyslíku nulový (pyrolýza) nebo substechiometrický (zplyňování).

Pyrolýzou materiálu organického charakteru, jako je např. uhlí, plasty, směsný komunální odpad, biomasa, odpadní pneumatiky, lignin atd., je myšlen tepelný rozklad neboli tepelná degradace probíhající při teplotách mezi 400–1000 °C bez přístupu zplyňovacího média. Při pyrolýze dochází k postupnému snižování původní

hmotnosti pyrolyzovaného materiálu a ke tvorbě tuhého zbytku (karbonizátu, koksu, polokoksu, uhlíkatého rezidua) za současného uvolnění těkavých produktů, kterými jsou pyrolýzní plyn a kapalné produkty (pyrolýzní benzin, dehet či olej, reakční voda) [1]. Výtěžky produktů pyrolýzy se liší podle typu rozkládaného organického materiálu (uhlí, biomasa, plasty, směsný komunální odpad), přičemž závisí na zrnitosti, obsahu vlhkosti a hořlaviny a přítomnosti vodíku v rozkládaném materiálu. Účelem procesu je konverze chemické energie skryté ve vstupních organických materiálech, zejména odpadech, na jiné formy energie (elektrickou, tepelnou, mechanickou) nebo na dále dobře využitelné chemické produkty (plynné, kapalné a pevné).

Plyn z pyrolýzy lze po vyčištění použít jako čisté palivo nebo může být veden na kogenerační jednotku (výroba elektřiny a tepla). Dehet se rovněž upravuje a dočišťuje. Může se dále použít jako palivo, případně se víceetapňovou destilací (rektifikací) dá rozdělit na lehčí frakci na úrovni motorové nafty a na těžší frakci s využitím v chemickém průmyslu. Výtěžky produktů pyrolýzy se liší podle typu rozkládaného organického materiálu (uhlí, biomasa, plasty, směsný komunální odpad), přičemž závisí na zrnitosti, obsahu vlhkosti a přítomnosti vodíku v rozkládaném materiálu.

Obecně lze pyrolýzní proces zapsat rovnicí:



Pyrolýza tedy spočívá v ohřevu materiálu nad mez tepelné stability přítomných organických látek, což vede k jejich štěpení až na stálé nízkomolekulární produkty a tuhý zbytek. Kvantita a kvalita vznikajících produktů, a tedy i jejich následné využití, jsou ovlivněny procesními podmínkami, za kterých je pyrolýzní proces veden, zejména:

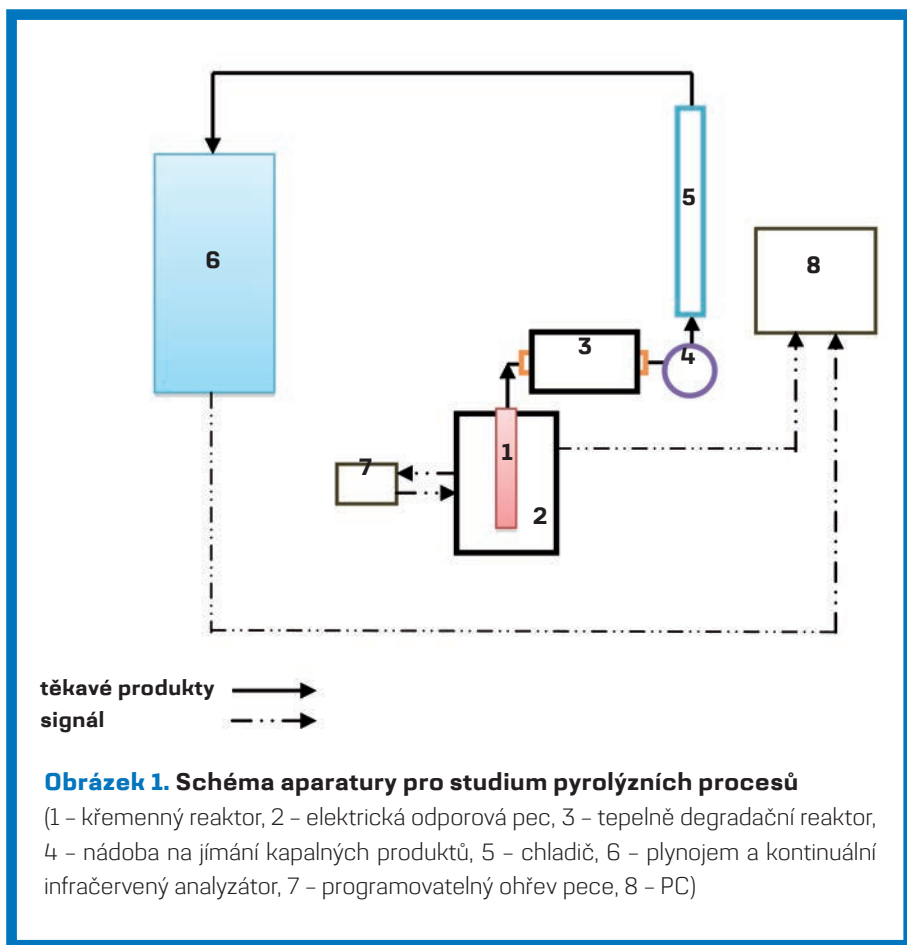
- teplotou,
- tlakem,
- rychlostí ohřevu,
- dobou pyrolýzy.

Schéma aparatury pro studium pyrolýzních procesů je znázorněno na **obrázku 1**.

Z technologického hlediska můžeme pyrolyzní procesy dále rozdělit podle dosažené teploty na:

- nízkoteplotní (< 500 °C),
- středněteplotní (500–800 °C),
- vysokoteplotní (> 800 °C).

Pro jednoduchost můžeme pyrolyzní proces rozdělit do tří teplotních intervalů. V oblasti teplot do 200 °C dochází k sušení a tvorbě vodní páry fyzikálním odštěpením



vody. Následuje oblast tzv. suché destilace, která probíhá přibližně v rozsahu teplot 200 až 500 °C. Zde dochází k destrukci vstupních vysokomolekulárních látek odštěpením bočních řetězců molekul a k přeměně makromolekulárních struktur na plynné a kapalné organické produkty s nižší molekulovou hmotností a uhlíkatý zbytek [2]. V oblasti teplot 500 až 1200 °C následuje fáze intenzivní tvorby plynu, přičemž produkty suché destilace jsou dále štěpeny za vzniku termodynamicky stabilních plynů, jako jsou H_2 , CO, CO_2 a CH_4 . Pyrolýza je podstatnou částí zplyňovacího procesu, který však kvantitativně probíhá až od teploty 800 °C za působení zplyňovacího média, jímž může být vzduch, vodní pára, oxid uhličitý nebo směs kyslíku s vodní parou, používána v průmyslovém zplyňování uhlí.

V současnosti je pyrolýza velmi atraktivním procesem, kterým lze jak odpady, tak pevnou biomasu poměrně snadno přeměnit na převážně kapalné produkty. Jejich výhoda spočívá především ve snadné přepravě a skladování, účinném spalování, flexibilitě produkce a prodeji. Efektivnějším využitím hromadících se odpadů organického charakteru je jejich společné zpracování s uhlím tzv. koprocessingem. Nejdelší tradici má zpracování uhlí s organickými materiály kopyrolýzou. Původním cílem přídatku organických materiálů k uhelné vsázce do koksovacích komor bylo (a) zvýšení výtěžku a výhřevnosti plynu, (b) zlepšení termoplastických vlastností uhelné vsázky a (c) zlepšení termochemických a termomechanických vlastností koksu. Získané zkušenosti byly potom aplikovány při tepelném zpracování odpadů pyrolýzou a kopyrolýzou.

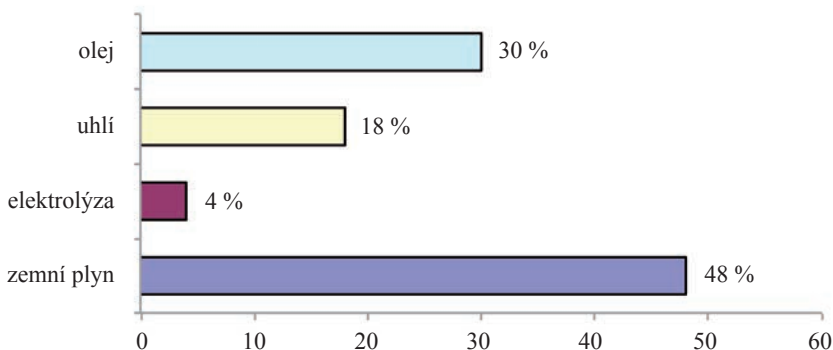
Pyrolýza a kopyrolýza je velmi vhodným procesem pro zpracování problematických odpadů (pryž, plasty, směsný komunální odpad, celulóza, lignin, textil a biomasa) a jejich směsí na užitečné produkty. V případě kopyrolýzy uhlí s pryží vznikají produkty s vysokou užitnou hodnotou, jako je plyn bohatý na vodík (cca 60 obj. %) [3], oleje s vysokým obsahem maltenů (až 85 hm. %) a sorbenty vhodné k čištění odpadních vod a vzdušnin [4, 5]. Takto vyrobený energetický plyn lze využít pro výrobu elektrické energie [6]. Malteny jsou zase důležitou složkou pro opravu asfaltových povrchů komunikací. Kopyrolýza tak částečně řeší globální ekonomickou a ekologickou zátěž, která je způsobena zneškodňováním odpadních, dále nevyužitelných pneumatik. Ty jsou biologicky nerozložitelné a jejich produkce se neustále zvyšuje s rostoucí výrobou v automobilovém průmyslu. V Evropě se odhaduje produkce odpadních pneumatik zhruba na 3,3 milionu tun ročně [7]. V České republice se ročně produkuje asi 60 až 70 tisíc tun odpadních pneumatik a z toho se asi 30 % pneumatik ukládá na skládky [8]. Studie kopyrolýzy uhlí s odpadními pneumatikami zároveň ukázala i vliv synergického účinku, který vede k zlepšení kvality a množství dehtu [4]. Současně lze získat alternativní paliva, jež mohou částečně nahradit paliva fosilní a snížit jejich spotřebu. Další výhodou je, že kopyrolýza a spolu-zplyňování odpadních pneumatik byly úspěšně odzkoušeny v komerčním měřítku [9]. S odpadními plasty může být nakládáno podobným způsobem. Je ovšem nutné respektovat lepší a ekologičtější využitelnost organických odpadů obsahujících chlor, dusík nebo síru, protože sloučeniny

těchto prvků se nutně dostávají do produktů pyrolýzy, které vyžadují jejich další čištění nebo omezování emisí při jejich následném spalování.

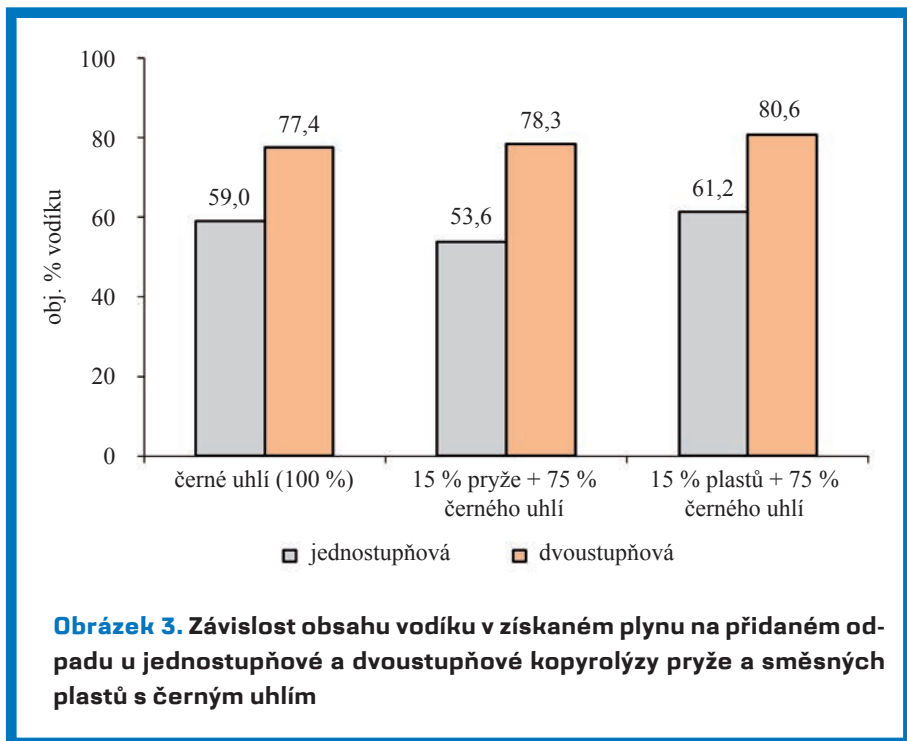
Významným nosičem energie a palivem blízké budoucnosti je vodík. V současné době dominuje výroba vodíku z fosilních paliv (**obrázek 2**) [10]. Z obrázku 2 je patrné, že se vodík vyrábí konverzí fosilních paliv přibližně z 96 %, a to zejména parním reformováním zemního plynu, a ze 4 % elektrolýzou vody. Z dlouhodobého hlediska a ekologických důvodů se využívání fosilních paliv jeví jako neperspektivní. Elektrolýza vody sice poskytuje velmi čistý vodík, je však energeticky velmi náročná. Oba způsoby získávání vodíku jsou proto problematické. Tuto otázku lze řešit nalezením nových metod výroby vodíku s využitím alternativních obnovitelných zdrojů, např. pyrolýzou nebo zplyňováním biomasy.

Vedle klasické jednostupňové pyrolýzy a kopyrolýzy byla zkoumána také dvoustupňová kopyrolýza uhlí s organickými materiály (**obrázek 1**), která je jedním ze způsobů získání plynu s vysokým obsahem vodíku (**obrázek 3**) [3, 6, 11–13]. Druhý stupeň kopyrolýzy je realizován tepelně degradačním reaktorem, což je křemenná trubice s regulovaným elektrickým ohřevem (**obrázek 1**, č. 3 – tepelně degradační reaktor). V tomto druhém stupni jsou kapalné a plynné produkty, odcházející ze stacionárního reaktoru v prvním stupni, kvantitativně rozštěpeny a transformovány na plynné složky.

Bylo zjištěno, že vzrůstem teploty v degradačním modulu z 1000 °C na 1200 °C lze podstatně zvýšit koncentraci vodíku v získaném plynu oproti jednostupňové kopyrolýze, a to až na 78–81 obj. % vodíku (**obrázek 3**) [3]. Výsledky dvoustupňové kopyrolýzy jsou na obrázku 3 porovnány s výsledky dosaženými při jednostupňové a dvoustupňové pyrolýze černého uhlí samotného. Bylo tak zjištěno, že přidavkem



Obrázek 2. Světové zdroje pro výrobu vodíku [10]



odpadní pryže nebo plastů lze dosáhnout výrazného zvýšení obsahu vodíku v získaném plynu. V případě 15% přídavku odpadní pryže k černému uhlí byl obsah vodíku při dvoustupňové kopyrolýze zvýšen o 25 obj. % oproti jednostupňové, v případě 15% přídavku směsných plastů byl zvýšen o 19 obj. %. Získané vodíkem bohaté plyny mohou být po dalším čištění pravděpodobně využívány v dopravě a energetice.

Pokud se podaří procesem kopyrolýzy zpracovat i směsné komunální odpady a biomasu, dojde k výraznému snížení ekologické zátěže životního prostředí a částečně se vyřeší i problém jejich likvidace.

Pro výrobu vodíku pyrolýzou byla testována široká škála odpadních látek: zemědělské zbytky, slupky z burských oříšků, řepková semena a biomasa a spotřebitelské odpady jako maziva, odpadní syntetické polymery aj. [14].

Naše poslední studie ukazují, že jednostupňovou pyrolýzou je možné za přijatelných teplot zpracovat odpadní PET lahve. Tepelný rozklad odpadních PET lahví při teplotě 400 °C a rychlosti ohřevu 25 °C/min poskytl 47 hm. % kapalných produktů, které jsou zdrojem cenných chemikálií, jako jsou aldehydy, ketony a organické kyseliny.

Tuhý zbytek o výtěžku cca 40 hm. % lze vzhledem k jeho elementárnímu složení použít jako alternativní tuhé palivo.

Pyrolýza a kopyrolýza jsou velmi vhodné technologie pro zhodnocení velké škály odpadních organických materiálů, čímž se částečně řeší problémy s jejich likvidací (např. skládkováním). Výhodou je tvorba kapalného nebo tuhého využitelného produktu. Při využití předtřídění (předběžné separace) odpadních materiálů a aplikací vhodných metod ke snížení obsahu škodlivin v produktech pyrolýzy se zvýší čistota produktů a sníží se také ekologická zátěž prostředí.

Použitá a doporučená literatura

1. Roubíček V., Buchtele J.: *Chemie uhlí a jeho využití*. Ostrava (1996).
2. Kidena K., Murata S., Nomura M.: Studies on the Chemical Structural Change during Carbonization Process. *Energy and Fuels* 10, 672–678 (1996).
3. Kříž V., Brožová Z., Příbyl O., Sýkorová I.: Possibility of obtaining hydrogen from coal/waste-tyre mixture. *Fuel Processing Technology* 89, 1069–1075 (2008).
4. Onay O., Koca H.: Determination of synergetic effect in co-pyrolysis of lignite and waste tyre. *Fuel* 150, 169–174 (2015).
5. Bičáková O., Straka P.: Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production. *Energy Conversion and Management* 116, 203–213 (2016).
6. Bičáková O., Straka P.: Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *Internat. Journal of Hydrogen Energy* 37, 11563–11578 (2012).
7. European Tyre and Rubber Manufacturers Association (ETRMA). *End of Life Tyres: A Valuable Resource with Growing Potential*. 2011 Edition, ETRMA, Brussels (2011).
8. Špůr J., Drefko F.: Zpětný odběr pneumatik. *Waste Management Forum* 10, 23–29 (2009).
9. Straka P., Bučko Z.: Co-gasification of a lignite/waste-tyre mixture in a moving bed. *Fuel Processing Technology* 90, 1202–1206 (2009).
10. Balat M., Balat M.: Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *Internat. Journal of Hydrogen Energy* 34, 3589–3603 (2009).
11. Kříž V., Bičáková O.: Hydrogen from the two-stage pyrolysis of bituminous coal/waste plastics mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 9014–9022 (2011).
12. Kříž V., Brožová Z.: Co-pyrolysis of coal/waste polymers mixtures. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 4, 39–42 (2007).
13. Straka P., Kříž V.: Hydrogen production by two-stage co-pyrolysis of bituminous coal–polymers mixtures. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 5, 77–82 (2008).
14. Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Sumathy K.: An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* 87, 461–472 (2006).

Zplyňování a jeho využití

Michael Pohořelý, Karel Svoboda, Michal Jeremiáš a Michal Šyc

Zplyňování

Zplyňováním je myšlena termochemická konverze uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství na výhřevný plyn působením zplyňovacích médií a vysoké teploty. Jako zplyňovací médium bývá použit vzduch, kyslík, vodní pára, oxid uhlíčitý nebo jejich směsi. Produktem je plyn obsahující žádoucí výhřevné složky (H_2 , CO, CH_4 a další organické minoritní sloučeniny využitelné v navazující technologii – C_xH_y), doprovodné (balastní) složky (H_2O (g), CO_2 a N_2) a znečišťující složky (dehet, prach, sloučeniny síry, chloru, dusíku, alkálie a další). Parametry ovlivňující složení generatorového plynu, respektive jeho výhřevnost, výtěžek a čistotu, můžeme rozdělit do tří základních skupin [1–5]:

- fyzikálně-chemické vlastnosti pevného paliva,
- typ zplyňovacího generátoru,
- provozní podmínky generátoru.

Proces se skládá z několika dílčích pochodů: **sušení a pyrolýzy** (odplynění prchavých podílů hořlaviny), **redukce a oxidace**. Tyto jednotlivé dílčí procesy mohou probíhat buď postupně – v sesuvných generátorech, či souběžně – ve fluidních a hořákových generátorech. Teplo je do procesu dodáváno buď přímo, tj. částečným spalováním paliva v reaktoru (jedná se o tzv. **autotermní zplyňování**), anebo nepřímo – přísunem tepla zvenku, jde o tzv. **alotermní zplyňování**. Přísun tepla pro alotermní zplyňování může být zajištěn následovně [1–4]:

- transportem tepla teplosměnnou plochou,
- transportem tepla obsaženého v inertním materiálu, např. cirkulací fluidní vrstvy,
- vstupními materiály, tj. předehřátým zplyňovacím médiem, palivem či plynem pro pneumatický transport.

Generatorový plyn nachází uplatnění především jako energetický plyn a syntézní plyn. Energetický plyn je využíván jak k topným účelům, tak pro kombinovanou výrobu elektrické energie a tepla, syntézní plyn pak zejména jako mezistupeň při transformaci pevných paliv na chemické komodity – benzin, naftu, metanol, dimethyléter, náhradní zemní plyn, vodík, metyl-terc-butyléter apod. Kromě toho nachází uplatnění také v metalurgii, kde slouží pro přípravu redukčních plynů a ochranných atmosfér [1–4].

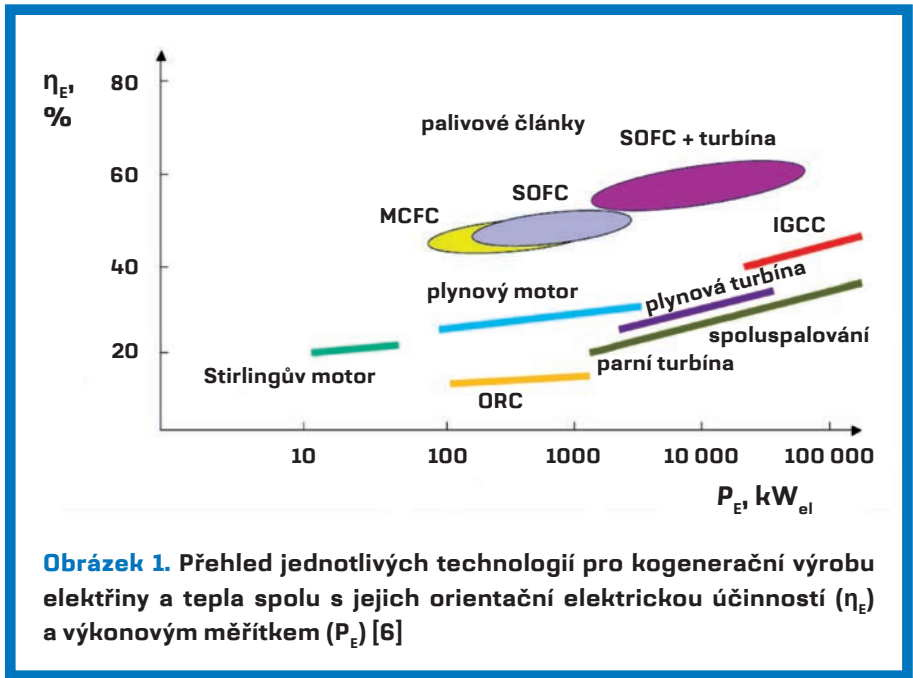
V následující tabulce jsou shrnuty některé reakce, které probíhají při zplyňování biomasy. Kromě těchto reakcí probíhají ještě reakce dokonalého a nedokonalého spalování s kyslíkem. Komplexní vysvětlení problematiky zplyňování biomasy je shrnuto v českém jazyce v článku *Zplyňování biomasy* [4], v němž jsou dále shrnuty a vysvětleny fyzikálně-chemické základy procesu zplyňování, uvedeny příklady složení generátorového plynu a definovány jednotlivé typy účinností procesu zplyňování, tj. zejména celková účinnost a účinnost výroby chladného (studeného) plynu. V další kapitole jsou pak charakterizovány jednotlivé typy využívaných generátorů dle technologického principu a vysvětleny jejich principy, výhody i nevýhody a příklady reálných aplikací. V předposlední kapitole jsou naznačeny metody čištění plynu pro jednotlivé potenciální aplikace.

Tabulka 1. Některé vybrané reakce, které probíhají při zplyňování biomasy

Reakce	ΔG^0 (25 °C) [kJ mol ⁻¹]	
$C + CO_2 \leftrightarrow CO$	+173	Boudouardova reakce
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131	heterogenní r. vodního plynu
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-75	heterogenní metanizace
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41	homogenní r. vodního plynu
$C_x H_y + H_2O \leftrightarrow xCO + (y/2 + 1) H_2$	endotermní	parní reforming
$C_x H_y + CO_2 \leftrightarrow (x + 1) CO + y/2 H_2$	endotermní	suchý reforming

V poslední části přehledného článku jsou vysvětleny možnosti transformace generátorového plynu na elektrickou energii a teplo i na jednotlivá alternativní či stávající transportní paliva včetně nároků na složení a čistotu plynu, viz níže uvedený **obrázek 1** pro názornou ilustraci závislosti elektrické účinnosti technologického celku na výkonovém měřítku.

Z článku vyplývá, že termické zplyňování je perspektivní technologií pro přeměnu cíleně pěstované či odpadní lignocelulóзовé dřevní biomasy na výhřevný plyn, který je vhodný pro kogenerační výrobu elektrické energie a tepla a v budoucnu i pro výrobu transportních paliv či jiných žádoucích komodit. Výhodou technologie využívající zplynění biomasy je možnost dosáhnout vyšší elektrické účinnosti v relativně malých výkonových měřítkách, než by bylo možné dosáhnout technologií využívající přímého spálení biomasy. To s sebou přináší provozní, environmentální a technologické výhody, jako jsou například úspora primárních paliv, nižší měrné provozní náklady a zmenšení funkčního celku technologického zařízení na jednotku elektrického výkonu. Plyn ze zplynění biomasy může být použit také pro výrobu alternativních



paliv či žádoucích chemikálií. Přestože je proces výroby alternativních paliv z uhlí a zemního plynu již dostatečně zvládnutou a průmyslově používanou technologií, není jeho aplikace na biomasu jednoduchou záležitostí. V podmínkách střední Evropy mají určitou naději uplatnit se pouze technologie provozované v menším měřítku, tedy i s co nejjednodušší technologií produkce alternativních paliv ze syntézního plynu, anebo koncepty, při kterých bude biomasa začleněna do palivového mixu již existujících zařízení, která produkují syntézní plyn z fosilních paliv. Ze zmíněných alternativních paliv druhé generace je pravděpodobně nejspolehlivější metanolová cesta hlavně z hlediska produkce dimethyléteru pro vznětové motory anebo metanolu pro provoz nízkoteplotních palivových článků.

Kombinovaná výroba elektrické energie a tepla

Cílem kombinované výroby elektrické energie a tepla (KVET) je maximalizovat celkovou účinnost přeměny energie vázané v palivu na energii elektrickou a užitečné teplo a maximalizovat poměr elektrické energie a užitečného tepla (tzv. teplárenský modul) při zachování vysoké celkové účinnosti celého technologického celku.

Základní podmínkou pro efektivní uplatnění zdrojů KVET je existence dostatečného odbytu (potřeby) tepla v ekonomické vzdálenosti od lokalizace zdroje a využití nízkopotenciálního tepla pro sušení vstupního paliva [7].

Příklady aplikací v ČR – současný stav

V České republice je v současné době provozováno 8 zařízení využívajících ke kombinované výrobě elektrické energie a užitečného tepla proces zplyňování z dřevní biomasy. U těchto zařízení je čisticí trať tvořena výhradně filtrační a kondenzační. Typově se prosadila zařízení se sesuvnou vrstvou. Konkrétně se jedná o upravený Imbert (typ reaktoru), což je blíže popsáno v [8, 9], a vícestupňové generátory, které jsou detailně popsány v [9, 11]. Pro názornou ilustraci je v **tabulce 2** uveden přehled vícestupňových generátorů využívajících design firmy TARPO.

Tabulka 2. Přehled vícestupňových generátorů využívajících design firmy TARPO

Lokalita	Zahájení provozu, typ generátoru	Způsob čištění plynu	Typ motoru	Projekční elektrický výkon/ účinnost
1. Kněževés (CZ)	2012, GP200	keramické filtry (450–500 °C)	ČKD, 2 × 6S160, 27 l, R6	200 kW/27 %
2. Odry (CZ)	2012/2013, 2 × GP500	keramické filtry (500–550 °C)	Jenbacher 2 × J316, 48 l, V16	2 × 500 kW/32 %
3. Olešnice (CZ)	2013/2014, GP200XL	rukávové filtry (100–110 °C)	ČKD, 2 × 6S160, 27 l, R6	200 kW/27 %
4. Handlová (SK)	2014/2015, 2 × GP750	keramické/rukávové filtry (120–500 °C)	Guascor FB LD560, 56 l Guascor FB LD480, 48 l	570 + 430 kW/32 %
5. Dobříš (CZ)	2015, 1 × GP750	rukávové filtry (110–160 °C)	Guascor, FB LD560, (56 l),	650 kW/32 %
6. Kozomín (CZ)	2014/2015, 5 × GP750	keramické filtry (550–650 °C)	Jenbacher, 3 × J320, (60 l, V20)	3 × 710 kW/32 % 5,1 MW _t

Vysokoteplotní palivové články – potenciální budoucnost

Palivové články jsou schopné měnit chemickou energii plyného paliva přímo na energii elektrickou. Tyto články jsou teoreticky schopné dosahovat vyšší účinnosti

přeměny energie paliv na elektrickou energii než konvenční termické systémy se spalováním paliv a tepelnými motory.

U vysokoteplotních palivových článků pracujících za teplot nad 600 °C byly doposud vyvinuty dva základní typy: palivový článek využívající jako elektrolyt roztavenou směs alkalických uhličitů (tzv. molten carbonate fuel cell – MCFC), pracující za teplot nejčastěji okolo 650 °C, a palivový článek s pevným oxidovým elektrolytem, tzv. solid oxide fuel cell – SOFC, pracující za teplot 700–1000 °C. Na rozdíl od nízkoteplotních palivových článků jsou tyto vysokoteplotní palivové články schopny využívat jako palivo nejen vodík, ale též směsi vodíku, oxidu uhelnatého, metanu a nižších uhlovodíků. Praktická aplikace palivových článků pro využití energetického plynu ze zplyňování biomasy a alternativních paliv ovšem stále naráží na nutnost vyčistit plyn na velmi vysokou úroveň, především na velmi nízké koncentrace sirných sloučenin a halogenovodíků.

Na druhou stranu v důsledku vnitřního parního a suchého reformingu, který v palivových článcích (při vhodné konstrukci) probíhá, jsou typy SOFC relativně odolné vůči obsahu lehkých dehtů v plynu. Konkrétní požadavky výrobců SOFC na čistotu generátorového plynu jsou v níže uvedených bodech:

- prach (tuhé znečišťující látky): < 1 mg/m³ (0 °C a 101,325 kPa),
- dehty (výševroucí organické látky): 10–500 mg/m³ (0 °C a 101,325 kPa):
 - lehké polyaromatické sloučeniny, aromatické sloučeniny, heterocyklické sloučeniny,
 - nutné dodržet velmi malé množství těžkých polyaromatických sloučenin,
 - molární poměr vodní páry a oxidu uhličitého k dehtu by měl být vysoký, aby se zabránilo tvorbě sazí, zejména na anodě palivového článku,
- sirné sloučeniny (Σ H₂S, COS, CS₂, organické sloučeniny): jednotky ppm_v:
 - pokud je to možné, je žádoucí snížit koncentraci sirných sloučenin pod jedno ppm_v,
- halogenovodíky (Σ HCl, HF, HBr): jednotky ppm_v:
 - pokud je to možné, je žádoucí snížit koncentraci halogenovodíků pod jedno ppm_v,
- NH₃ a jiné dusíkaté sloučeniny: limitní obsah není specifikován:
 - zřejmě je citlivost na HCN; NH₃ pravděpodobně problém nezpůsobuje ani ve vyšších koncentracích, protože se na anodě katalyticky rozkládá na H₂ a N₂.

Z výše uvedeného vychází návrh vysokoteplotní čisticí tratě: zplyňovací generátor → primární hrubé odprášení → primární sorpční reaktor pro hrubé odstranění kyselých složek plynu na bázi vápence či dolomitu → primární výměník → primární jemné odprášení (keramický filtr) → sorpční reaktor pro odstranění halogenovodíků → sorpční reaktor pro odstranění sirných sloučenin → sekundární jemné odprášení

(sorpce nebo/a filtrace alkalických par) → ohřev plynu (rekuperace tepla) → terciární ultrajemné odprášení na keramickém filtru → ohřev plynu (částečné spálení plynu čistým kyslíkem) na 700–1000 °C → SOFC.

Použitá a doporučená literatura

1. Knoef H. A. M. (ed.): *Handbook Biomass Gasification*, BTG Biomass Technology Group, The Netherlands (2005, 2012).
2. Higan Ch., Van Der Burgt M.: *Gasification*, Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, Boston, USA (2003).
3. Basu P.: *Combustion and Gasification in Fluidized Bed*, Taylor & Francis, USA (2006).
4. Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: Zplyňování biomasy. *Chemické listy* 106(4), 264–274 (2012).
5. Pohořelý M., Svoboda K., Jeremiáš M., Skoblia S., Kameníková P., Beňo Z., Šyc M., Punčochář M., Hartman M., Durda T., Krček M., Tošnarová M.: Spolu-zplyňování uhlí a dřevní biomasy ve fluidní vrstvě. *Paliva* 4, 128–140 (2012).
6. Hofbauer H.: *Vergasung – ein Baustein zur Realisierung von Polygeneration*. Symposium Polygeneration, Güssing (2005).
7. Svoboda K., Martinec J., Pohořelý M., Baxter D.: Integration of Biomass Drying with Combustion/Gasification Technologies and Minimization of Emissions of Organic Compounds. *Chemical Papers* 63(1), 15–25 (2009).
8. Beňo Z., Skoblia S.: Renesance zplyňovacích generátorů typu Imbert v České republice. *Energie z biomasy IX. Brno*, s. 28–35 (2008).
9. Beňo Z., Skoblia S., Buryan P., Malecha J.: Zkušenosti s provozem souprůdých zplyňovacích generátorů typu Imbert v České republice. *Energetika a biomasa 2009*. Praha, s. 150–158 (2009).
10. Skoblia S., Beňo Z., Brynda J., Pohořelý M., Pícek I.: Použití vícestupňových zplyňovacích generátorů v České republice pro vysokoučinnou kombinovanou výrobu elektrické energie a tepla z biomasy. *Konference chemického a procesního inženýrství – CHISA 2015, Sborník, přednáška*, V43, s. 139 (2015).
11. Česká asociace pro pyrolýzu a zplyňování, o. s. Dostupné z: <http://www.cpga.cz/>.
12. Svoboda K., Hartman M., Trnka O., Čermák J.: Vysokoteplotní palivové články, vhodná paliva a možnosti jejich využití. *Chemické listy* 97(1), 9–23 (2003).
13. Pohořelý M., Svoboda K., Skoblia S., Jeremiáš M., Kameníková P., Šyc M., Cabáková G., Šustr V., Durda T., Beňo Z., Punčochář M.: Čištění plynu pro vysokoteplotní palivové články s tuhým elektrolytem. 2. mezinárodní chemicko-technologická konference, Program, Plenární přednášky, 85, Mikulov, Czech Republic, s. 1–5 (2014).

Výroba vodíku z obnovitelných zdrojů

Olga Bičáková a Pavel Straka

V současné době se vodík využívá zejména v chemickém průmyslu pro výrobu amoniaku a metanolu a v rafinérském průmyslu. V blízké budoucnosti se však stane důležitým palivem, které by mohlo řešit lokální problémy spojené s kvalitou životního prostředí. Protože vodík je nejrozšířenějším prvkem na Zemi, lze ho získat různými procesy a z mnoha zdrojů jak obnovitelných, tak neobnovitelných.

Možnosti získávání vodíku se pro jeho široké uplatnění a ekologické aspekty staly předmětem zájmu mnoha světových společností a v řadě zemí probíhá intenzivní výzkum a vývoj metod získávání vodíku cenově přijatelnými technologiemi. Roční produkce vodíku se nyní pohybuje asi okolo 55 milionů tun, přičemž jeho spotřeba ročně roste asi o 6 %. Vodík může být vyráběn mnoha způsoby z širokého spektra vstupních surovin, pevných, kapalných i plyných; v současné době dominuje výroba vodíku z fosilních paliv [1, 2]. Přibližně z 96 % se vodík vyrábí konverzí fosilních paliv, zejména parním reformováním zemního plynu, negativním důsledkem je ale produkce skleníkových plynů. Asi 4 % vodíku jsou produkována elektrolýzou vody, která představuje jednoduchou, avšak energeticky náročnou cestu výroby vodíku. Obecně, elektrolýzní a plazmové procesy vykazují vysokou účinnost výroby vodíku, ale po energetické stránce patří mezi nejnáročnější procesy [3–7]. Lze odhadnout, že v budoucnosti bude produkce vodíku zajišťována, vedle parního reformování zemního plynu a zplyňování uhlí, také zplyňováním biomasy a enzymatickými procesy. Proto je třeba věnovat pozornost biologickým metodám, zejména jejich účinnosti. Značné výhody, které vodík jako čisté palivo může nabídnout, aniž by docházelo ke zvyšování obsahu skleníkových plynů v ovzduší, jsou společensky velmi významné.

Zásadní otázka spočívá v nalezení alternativy výroby vodíku z fosilních paliv s jeho využitím zejména pro dopravní prostředky. Tento problém lze řešit využitím alternativních obnovitelných zdrojů a souvisejících metod výroby, jako jsou např. zplyňování či pyrolýza biomasy nebo fotolytické štěpení vody s využitím solární energie a mikroorganismů a tmavé fermentace. Nelze brát v úvahu jen ekologické hledisko daného procesu, také hledisko ekonomické je významné. Např. fotolytické štěpení vody je ekologicky velmi šetrným procesem, ovšem účinnost pro průmyslové využití je velmi nízká. Je tedy nutné zvažovat obě hlediska.

V prvé řadě lze uvažovat o termochemických procesech. Dvoustupňovou kopolyolýzou lze získat značné množství vodíku ze směsí odpadních polymerů s marginálním podílem uhlí (viz kapitolu Pyrolýza a její využití) [8, 9]. Pokud se touto cestou využijí komunální odpady i biomasa, zároveň se tím částečně vyřeší i způsob jejich likvidace a sníží se ekologická zátěž životního prostředí. Další možností získávání vodíku je zmíněná elektrolýza vody, která je však, jak již bylo zmíněno, vzhledem ke své

energetické náročnosti nákladná, a dále plazmové krakování, které je teprve ve stadiu vývoje. Velice slibnými procesy výroby vodíku jsou však biologické procesy zpracování biomasy.

Biomasa patří k nejperspektivnějším obnovitelným zdrojům, protože její energetické využití, k němuž patří i produkce vodíku, má mnohostranný význam. V současné době je podíl biomasy na světové energetické zásobě okolo 12 %, ale v mnoha rozvojových zemích je její podíl 40–50 % [10]. Výhodou je, že biomasa a odvozené fytopalivo neobsahují téměř žádnou síru, a emise oxidu siřičitého jsou tudíž zanedbatelné. Pro přípravu fytopaliv je možné zpracovávat i vedlejší rostlinné produkty a energeticky využitelné zbytky rostlinné výroby. Nevýhodou energetického využití biomasy je zatím nedostatečná konkurenceschopnost k fosilním palivům. Vodík obsažený v biomase (6–6,5 %) [11] je v porovnání s obsahem vodíku v zemním plynu (cca 25 %) nízký, je však srovnatelný s obsahem vodíku v uhlí (okolo 5 %). Uvážíme-li, že současné technologie výroby vodíku z biomasy zahrnují zplyňování, pyrolýzu, konverzi na kapalná paliva superkritickou extrakcí, zkapalňování, hydrolýzu a biologické postupy, pak podle našich zkušeností je z ekonomického hlediska nejlepší možností výroby vodíku pravděpodobně pyrolýza nebo kopyrolýza biomasy, a to díky hodnotným vedlejším produktům a nízkým nákladům. Ve stadiu vývoje výroby vodíku je zatím oxidace uhlovodíků nebo biomasy štěpením sacharidů probíhající ve vodné fázi.

Biomasa je dostupná v živočišném odpadu, zbytcích úrody, zemědělském odpadu, pilinách, vodním porostu, travinách, odpadním papíru, zbytcích z kukuřice, tuhém komunálním odpadu aj. Z hlediska výroby vodíku můžeme biomasu rozdělit do dvou skupin:

- biomasa vhodná pro biologické procesy, zejména anaerobní fermentaci; sem patří komunální a průmyslové odpadní vody, tuhé odpady uložené na řízených skládkách, kravský hnůj a exkrementy z velkochovů užitkových zvířat a odpady potravinářské výroby,
- biomasa vhodná pro pyrolýzu a zplyňování; sem patří odpady dřevařského průmyslu (piliny, hobliny), zemědělské odpady (sláma, odpadní zrno) a odpad lesního hospodářství (kůra, probírkové dřevo).

Z výše uvedených typů odpadních materiálů je zřejmé, že výběr zdrojů a metod výroby vodíku je třeba pečlivě vyhodnotit, protože vedle environmentálního hlediska je významné i hledisko ekonomické, dané vedle dostupnosti zdrojů především účinností procesu. Proto dále uvádíme přehled stávajících i nově rozvíjených technologií výroby vodíku biologickými metodami a porovnání jejich účinnosti s klasickými thermochemickými procesy.

Biologické procesy výroby vodíku

Zájem o výzkum v oblasti biovodíku vzrostl v posledních desetiletích vzhledem k rostoucímu množství odpadních látek a potřebě jeho minimalizace. Biologické procesy vyvíjející vodík jsou klasifikovány jako obnovitelné zdroje energie a na rozdíl od chemických a elektrochemických procesů jsou katalyzovány mikroorganismy ve vodném prostředí při atmosférickém tlaku a normální teplotě. Tyto procesy lze využít v lokalitách, kde je dobře dostupný zdroj biomasy nebo jiný vhodný odpadní materiál, což vede ke snížení energetických nákladů a ceny za transport vstupní suroviny. Biologické procesy obvykle pracují s různými druhy anaerobních bakterií nebo řas, na různých substrátech a za různých procesních podmínek.

Cílem rozvoje procesů výroby biovodíku je vyšší výtěžek vyprodukovaného vodíku dosažený ekonomicky přijatelným postupem. Biologická výroba vodíku jako vedlejšího produktu metabolismu mikroorganismů zahrnuje nově vyvíjené technologie využívající různé obnovitelné zdroje, které lze rozdělit do pěti různých skupin: přímá biofotolýza, nepřímá biofotolýza, biologická konverze vodního plynu, fotofermentace a tmavá fermentace [2, 12]. Všechny tyto procesy jsou kontrolovány enzymy produkujícími vodík, zejména nitrogenázou a hydrogenázou, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v **tabulce 1** [13].

Tabulka 1. Vlastnosti nitrogenázy a hydrogenázy [13]

Vlastnost	Nitrogenáza	Hydrogenáza
substrát	ATP, H ⁺ , dusík, elektrony	H ⁺ , dusík
produkty	H ₂ , NH ₄ ⁺	ATP, H ⁺ , vodík, elektrony
počet proteinů	2 (Mo-Fe a Fe)	1
kovové složky a síra	Mo, Fe	Ni, Fe, S
optimální teplota	30 °C (<i>A. vinelandii</i>)	55 °C (<i>R. rubrum</i>), 70 °C (<i>R. capsulatus</i>)
optimální pH	7,1–7,3 (<i>A. vinelandii</i>)	6,5–7,5 (<i>R. sulfidophilus</i>)
inhibitory	N ₂ , NH ₄ ⁺ , O ₂ , vysoký poměr N:C	CO, EDTA, O ₂ , některé organické sloučeniny
stimulátor	světlo	nepřítomnost organických sloučenin (<i>R. rubrum</i> , <i>R. capsulatus</i>)

Hlavními složkami nitrogenázy jsou proteiny molybdenu železa a železo. Vznik vodíku nitrogenázou lze popsat chemickou reakcí **(1)** [13, 14]:

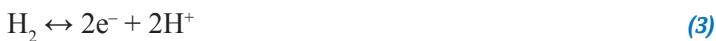


kde ATP je adenosintrifosfát, ADP je adenosindifosfát a Pi je anorganický fosfát.

Ve většině fotosyntetických mikroorganismů existují hydrogenázy, které můžeme rozdělit na přijímací a vratné. Důležitými složkami přijímací hydrogenázy jsou NiFe a NiFeS, jež spotřebovávají molekulární vodík reakcí (2) [13]:



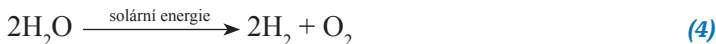
Vratné hydrogenázy mají schopnost molekulární vodík vytvářet stejně jako ho spotřebovávat v závislosti na reakčních podmínkách (3).



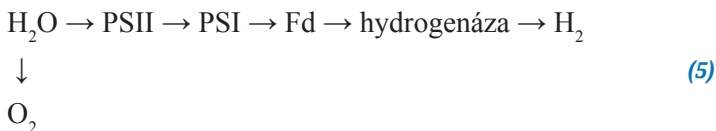
Vstupní látkou pro tvorbu vodíku fotolytickým procesem je voda, u fermentačního procesu pak biomasa. Všechny procesy mají výhody i nevýhody, které budou dále popsány.

Přímá biofotolýza

Přímá biofotolýza využívá k produkci vodíku fotosyntetickou schopnost mikrořas a sinic, čímž dochází k přeměně solární energie na energii chemickou, potřebnou k přímému štěpení molekul vody na kyslík a vodík (4) [6, 13, 15–17]:



Složitý soubor reakcí, k nimž dochází v rámci fotosyntézy, zahrnuje dva fotosyntetické systémy, známé jako PSI a PSII [13, 15]. Systémy využívají schopnosti specializovaných mikroorganismů, jako jsou řasy *Chlamydomonas reinhardtii* a sinice, ke generování kyslíkových a vodíkových iontů a schopnosti mikrořas, jako jsou zelené řasy nebo modrozelené řasy Cyanobacteria, k produkci vodíku. Významnými prostředníky přenášení elektronů jsou ferredoxin, redukovaný ferredoxin (Fd) a vratná hydrogenáza (5) [15, 18]. Světlo absorbované systémem PSII slouží k rozštěpení molekul vody na elektrony, protony a molekuly kyslíku, přičemž takto uvolněné elektrony jsou využívány systémem PSII jako elektronový dopravní řetězec k hydrogenáze enzymu bez tvorby CO_2 .

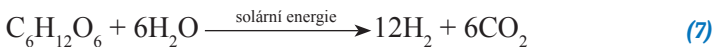


Produkce vodíku bude úspěšná, pokud bude obsah kyslíku udržován pod 0,1 %, neboť hydrogenáza, jak již bylo zmíněno v **tabulce 1**, je na přítomnost kyslíku velmi

citlivá. Tato podmínka může být splněna za použití specializovaných mikroorganismů, jakými jsou zelené řasy *Chlamydomonas reinhardtii*. Kyslík je obvykle spotřebován do 24 hodin a potom se zvyšuje rychlost výroby vodíku, začíná degradace skladovaných látek a dochází k hromadění fermentačních produktů. Po 48–70 hodinách dochází k prudkému poklesu produkce vodíku (prakticky na nulu), pravděpodobně v důsledku nahromadění fermentačních produktů nebo působení síry. Výhoda této technologie spočívá v primárním přísunu levné a snadno dostupné vody. Nevýhodou je její nízká účinnost (cca 5 %), která se i přes pokročilé výzkumy zvýšila pouze na 15 % [6]. Aktivita související s hydrogenázou byla pozorována i u dalších podobných řas: *Scenedesmus obliquus*, *Chlorococum littorale*, *Platymonas subcordiformis* a *Chlorella fusca* [19]. V poslední době byli z mikrořas odvozeni jejich mutanti, kteří lépe snášejí přítomnost kyslíku a zároveň zvyšují produkci vodíku.

Nepřímá biofotolýza

Proces nepřímé biofotolýzy zahrnuje čtyři kroky: produkci biomasy fotosyntézou, koncentraci biomasy, aerobní tmavou fermentaci (s výtěžkem 4 moly H_2 /mol glukózy v buňce řasy spolu se 2 moly acetátů) a konverzi 2 molů acetátů na vodík. Nepřímá biofotolýza využívá cyanobakterií a podle reakcí (6, 7) [6, 13, 15].



Fotosyntetické bakterie obsahují elektrony z jiných substrátů (organických či anorganických), než je voda. Kyslík se v tomto procesu nevyrábí, a proto nemůže bránit produkci vodíku enzymy. Cyanobakterie obsahují fotosyntetická barviva, která mohou sloužit oxidačním fotosyntézám za přijatelných vyživovacích podmínek, zahrnujících vzduch, vodu, minerální soli a světlo. Vodík je v tomto procesu produkován jak hydrogenázou, tak nitrogenázou. Vodík produkován cyanobakteriemi může být fixován dusíkem anebo bez dusíku a může probíhat i za anaerobních podmínek (rovnice 8, 9) [20]. Příklady organismů s fixovaným dusíkem jsou bakterie *Anabaena* sp., cyanobakterie *Calothrix* sp., *Oscillatoria* sp. [15]. Organismy typu *Synechococcus* sp., *Gloeobacter* sp. a *Anabaena* sp. nejsou dusíkem fixovány [21]. Tyto bakterie jsou vhodné pro vývoj většího množství vodíku v porovnání s dalšími druhy cyanobakterií. Jednou ze známých cyanobakterií produkujících vodík je imobilizovaná *Anabaena cylindrica*, která vytváří 20 ml H_2 /g suchého vzorku za hodinu po dobu 1 roku. V posledních letech se stala známější *Anabaena variabilis* s vyšší účinností produkce vodíku [22]. Několik purpurových bezsírých bakterií a zelených sírných bakterií, jako je *Chloroherpeton*

thalassium, vykazuje Fe-nitrogenázu, zatímco kyslíkaté cyanobakterie (sinice), jako je *Anabaena variabilis*, vykazují V-nitrogenázu (10, 11).

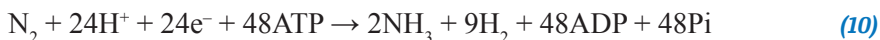
S dusíkem (nitrogenáza):



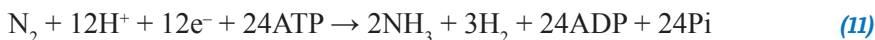
Bez dusíku:



Fe-nitrogenáza:

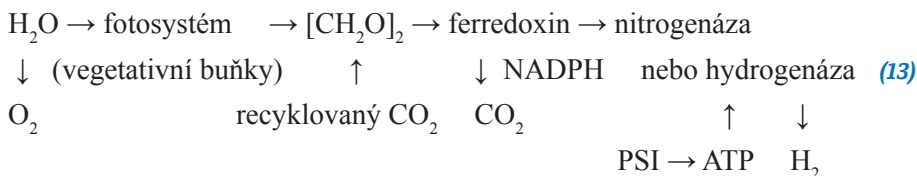
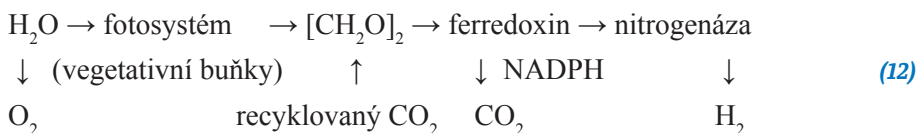


V-nitrogenáza:



V nepřítomnosti N_2 se nitrogenáza chová jako pohon ATP hydrogenázy a vyrábí výhradně H_2 bez inhibiční zpětné vazby (8). Požadavek na ATP není problémem, protože jeden elektron může být opakovaně dodáván prostřednictvím cyklické foto-fosforylace k udržení vodíkového (H^+) gradientu a tím i ATP úrovně. Produkce vodíku nitrogenázou má specifickou aktivitu o řád nižší, než je specifická aktivita Ni-Fe hydrogenázy (např. 1,3 a 2,4 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ proteinu za minutu pro Mo-nitrogenázu a Fe-nitrogenázu) [23]. V-nitrogenáza (11) a Fe-nitrogenáza (10) upřednostňují výrobu H_2 , přičemž mají H_2 pro NH_3 v poměru 3krát a 9krát vyšší, než je pro Mo-nitrogenázu. V současné době je *R. palustris* CGA009 jedinou fotosyntetickou bakterií, která vlastní všechny tři nitrogenázy [14].

Výroba vodíku vegetativními buňkami se může ubírat dvěma cestami, schematicky naznačenými v rovnicích (12, 13) [15]:

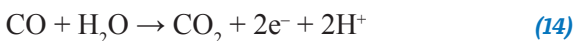


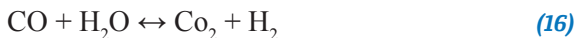
Některé kultury vyžadují během fáze vývoje vodíku oxid uhličitý, jehož nižší koncentrace (4–18 %, w/v) vede ke zvýšení hustoty buněk během fáze růstu a má za následek větší vývoj vodíku v pozdější fázi [15]. Pro výrobu vodíku byly použity i jednoduché cukry. Markov a spol. [24] dosáhli produkce 12,5 ml H₂/g buněk v suchém stavu nepřímou biofotolýzou s cyanobakterií *Anabaena variabilis* vystavenou solárnímu záření. V současné době je rychlost výroby vodíku pomocí *Anabaena* sp. poměrně nízká v porovnání s tmavou fermentací nebo fotofermentací. Jiná studie nepřímé biofotolýzy s bakterií *Cyanobacterium gloeocapsa alpicola* [25] ukázala, že udržujícím médiem pro optimální produkci vodíku je hodnota pH mezi 6,8 až 8,3. Teplota rostoucí z 30 °C na 40 °C může produkci vodíku zdvojnásobit. Hlavní výhoda nepřímé biofotolýzy je v efektivitě nákladů, protože čistý vodík je generován z vody pomocí slunečního záření a oxidu uhličitého a nevyžaduje žádné další nutriční doplňky.

Biologická reakce konverze vodního plynu

Ačkoliv je biologická reakce konverze vodního plynu (CO + H₂) v současné době ve stadiu laboratorního vývoje, byly zjištěny vhodné mikroorganismy pracující v prostředí oxidu uhelnatého. Tento proces je pro výrobu vodíku příznivý, neboť jsou v rovnováze dominující produkty oxid uhličitý a vodík. Organismy rostoucí na úkor tohoto procesu jsou ftoheterotrofní gramnegativní bakterie, jako je *Rhodospirillum rubrum* a *Rubrivivax gelatinosus*, a grampozitivní bakterie, jako je *Carboxydotherrmus hydrogenoformans* [6, 13, 20, 26]. Za anaerobních podmínek vyvolává syntézu oxid uhelnatý, a to hned u několika proteinů včetně dehydrogenázy oxidu uhelnatého, proteinu Fe-S a hydrogenázy oxidu uhelnatého. Elektronů uvolněných z oxidu uhelnatého jeho oxidací jsou převedeny prostřednictvím proteinu Fe-S k hydrogenáze pro výrobu vodíku. Proces probíhá za nízkých teplot a tlaků, přičemž je termodynamicky významně podpořena přeměna na CO₂ a H₂. Rychlost přeměny je v porovnání s dalšími biologickými procesy vysoká, ale vyžaduje zdroj oxidu uhelnatého a tmu.

Tento požadavek splňuje ftoheterotrofní bakterie *Rhodospirillum rubrum* pracující v tmavém prostředí. Využívá oxidu uhelnatého jako jediného zdroje uhlíku pro tvorbu ATP za současné oxidace CO k redukcí vodíkových iontů na vodík. Bylo zjištěno, že doba generace této bakterie za podmínek tmavé fermentace a v přítomnosti niklu je kratší než 5 hodin u oxidace CO na CO₂ spolu s redukcí protonů na vodík [6]. Ke svému růstu však potřebuje světlo. Pokud parciální tlak oxidu uhelnatého vzroste nad 20 kPa, dojde k potlačení produkce vodíku. Energie získaná biologickou konverzí je potřebná k přenosu elektronů z CO na vodu v následujících sdružených reakcích (14–16) [13, 21, 26, 27]:





Alternativní testovanou bakterií pro výrobu vodíku je bakterie *Citrobacter* sp. Y19 [28], jejíž maximální produkce vodíku byla 27 mmol/g buněk za hodinu a je třikrát vyšší, než jakou poskytuje bakterie *Rhodospirillum rubrum*. Fotosyntetická purpurová bezsirábná bakterie *Rhodospirillum rubrum* může vyprodukovat z acetátu 4 mol H_2 , ze sukcinátu 7 mol H_2 a z malátů 6 mol H_2 .

Jinou bakterií, která je schopná podporovat konverzi vodního plynu za anaerobních podmínek, atmosférického tlaku a při teplotě okolí, tj. 25 °C, je bezsirábná purpurová fotosyntetická bakterie *Rubrivivax gelatinosus*. Bylo zjištěno, že tato bakterie může pracovat až do přetlaku 0,4 MPa [27]. Bakterie využívá biologické konverze vodního plynu jako prostředku k získání energie pro podporu metabolických procesů a ke svému růstu. V porovnání s fotosyntetickou nebo aerobní cestou produkuje anaerobní biologická konverze mnohem méně energie pro metabolickou činnost. Pokles produkce energie vede ke zpomalení rychlosti buněčného růstu. Výhoda biologického systému konverze vodního plynu spočívá v tom, že může pracovat v konvenčním uzavřeném reaktoru. Tento reaktor je podobný biologickému filtru, který se používá pro čištění odpadních vod, a tudíž nevyžaduje drahý fotobioreaktor.

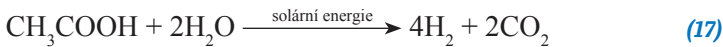
Aerobní reakce sice poskytují organismům dostatek energie pro intenzivnější růst buněk na mol CO, ale za uvedených podmínek nebudou produkovat vodík. Reaktor nemůže stabilně fungovat, pokud bude rychlost růstu buněk menší než rychlost jejich přirozeného úhynu. V každém biologickém systému buňky kontinuálně hynou, proto jsou živiny v umírajících buňkách recyklovány. Rychlost růstu buněk je důležitá pro spuštění reaktoru a jejich znovuzískání z reverzibilního procesu. Změny pH nebo teploty mohou vést ke ztrátě biologické aktivity následkem poškození nebo uhynutí buněk. Vyšší rychlost růstu organismů bude poskytovat rychlejší obnovení reaktoru. Tuto možnost poskytuje *Rubrivivax gelatinosus* s živinami ve formě acetátů, malátů nebo levných zdrojů cukru (např. kukuřičný výluh). Živiny podporují výrobu energie a intenzitu růstu buněk. Proces by měl být veden tak, že jestliže dojde k jeho kontaminaci, musí být systém rychle sterilizován a znovu přeočkován. Ideální podmínky růstu mohou být příznivě předurčeny právě bakterií *Rubrivivax gelatinosus*. V současné době jsou provozovány reaktory v laboratorním měřítku, které pracují po dobu několika měsíců s malou, nebo dokonce bezztrátovou produkcí vodíku.

Fotofermentační postup

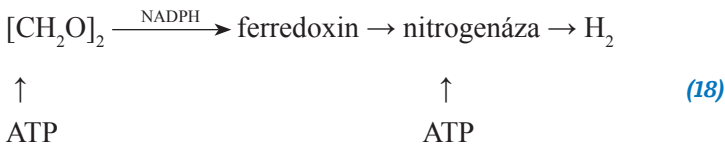
Na rozdíl od procesu fotolýzy, ve které je atom vodíku produkován sinicemi anebo zelenými řasami přímo nebo nepřímo z vody, purpurové fotosyntetické bakterie jsou schopny generovat vodík z organických substrátů fotofermentací. Jde o proces, při

kterém jsou organické látky nebo biomasa přeměňovány na vodík a oxid uhličitý fotosyntetickými bakteriemi za současného využití solární energie [6, 13, 15, 18, 29]. Proces probíhá za anaerobních podmínek a lze jej snadno kombinovat s vodíkovou fermentací. Výhodou fotofermentace purpurovou fotosyntetickou bakterií je schopnost produkovat 100 % elektronů z organického substrátu pro vytvoření vodíku a oxidu uhličitého bez vyvíjení kyslíku. I přes relativně nižší výnosy vodíku z fotosyntetických bakterií je fermentace slibným procesem výroby biovodíku, zejména v důsledku vyšší rychlosti vývoje vodíku v nepřítomnosti jakéhokoliv světelného zdroje [30].

Jednou ze skupin mikroorganismů schopných fotofermentace jsou purpurové bezsírné bakterie, které za anaerobních podmínek využívají jednoduchých organických kyselin. Elektrony uvolněné z organicky vázaného uhlíku jsou v přítomnosti dusíku využity nitrogenázou k redukci molekulárního dusíku na amoniak. Pokud proces probíhá bez dusíku a solární energie, dochází k redukci organických kyselin nebo biomasy na vodík (17) [15]:



Výhoda bakterií spočívá v přizpůsobivých metabolických schopnostech. Mohou být použity v široké škále podmínek, protože postrádají zmíněný systém PSII, který vylučuje reakci s kyslíkem a zároveň potlačuje výrobu vodíku. Fototrofní bakterie vyžadují organické a anorganické zdroje elektronů k řízení fotosyntéz a lze pracovat s řadou levných sloučenin, jako jsou sušené mořské řasy, agarový rosol, porézní sklo, polyuretanová pěna aj. [6, 15, 21]. Uvažované bakterie jsou vhodné k přeměně solární energie na vodík diskontinuálním nebo kontinuálním postupem s využitím organických odpadů jako substrátu. Celková biochemická reakce fotofermentačního postupu může být vyjádřena následovně (18) [15]:



Nevýhodou tohoto postupu je omezená použitelnost organických kyselin a nitrogenázních enzymů, které jsou pomalé. Postup vyžaduje poměrně značné množství energie a zpětnou oxidaci vodíku [6, 31]. Udržováním vhodného poměru C : N v živinách může být nitrogenázní aktivita zvýšena a zároveň může dojít ke snížení energetických nároků. Hydrogenázní enzymy recyklují vyprodukovaný vodík zpět do nitrogenázy a tím podporují růst buňky. Geneticky modifikované bakterie se v současných výzkumech využívají k potlačení hydrogenázních enzymů. Postup se

provádí v podmínkách za nedostatku dusíku, s infračerveným zářením a organickými kyselinami [31].

V posledních několika letech byly provedeny pokusy zaměřující se na výrobu vodíku z průmyslových a zemědělských odpadů. Účinnost navrhovaných postupů se velmi liší, jak je zřejmé z **tabulky 2** (výroba vodíku fotofermentací bakteriemi z biomasy a odpadní vody) [13, 15, 32, 33].

Tabulka 2. Účinnost produkce vodíku z fotofermentace [13]

Biomasa	Bakteriální systém	Účinnost
kyselina mléčná	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> (imobilizovaný)	86 %
mléčnany	<i>Rhodobacter capsulata</i>	30 %
odpadní voda	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> (imobilizovaný)	53 %

Byla zkoumána také výroba vodíku z cukerného roztoku, který byl získán hydrolýzou pšeničných zbytků v kyselém roztoku v autoklávu po dobu 15 minut při pH = 3 a teplotě 90 °C. Výsledný cukerný roztok byl neutralizován a byly k němu přidány živiny ve formě *Rhodobacter sphaeroides* RV, NRLL a DSZM [32]. Nejvyšší množství vytvořeného vodíku bylo zjištěno pro bakterii *Rhodobacter sphaeroides* RV, 178 ml, se specifickou rychlostí produkce vodíku 46 ml vodíku na gram biomasy a hodinu při koncentraci cukerného roztoku 5 g/l. Zároveň bylo zjištěno, že produkce vodíku závisí na koncentraci vstupního roztoku. S rostoucí koncentrací cukerného roztoku z 2,2 na 8,5 g/l se zvýšil i objem vyprodukovaného vodíku z 30 na 232 ml.

Závěrem můžeme říci, že používané nitrogenázní enzymy mají vysoké energetické nároky, nízkou účinnost přeměny solární energie a značné požadavky na plochu anaerobního fotobioreaktoru. Proto v současné podobě není fotofermentační proces konkurenceschopný a musí být dále zkoumán.

Tmavá fermentace

Fermentace využívá především anaerobní bakterie, ačkoliv pro pěstování substrátu bohatého na sacharidy „ve tmě“ mohou být využity i některé řasy [6, 13, 15, 18, 29, 31, 34]. Fermentační reakce mohou být prováděny při teplotě 25–40 °C (mezofilní), 40–65 °C (termofilní), 65–80 °C (extrémně termofilní) nebo > 80 °C (hypertermofilní) [35].

Pro konverzi klasickými thermochemickými procesy je vhodným materiálem suchá biomasa. Biomasa s vysokým obsahem vody je z ekonomického hlediska tímto způsobem nevyužitelná (lze ji využít v biotechnologických procesech katalyzovaných mikroorganismy ve vodném prostředí za nízkých teplot a tlaků).

Biomasa použitá pro fermentační postupy by měla být dobře biologicky odbouratelná, levná, dostupná ve velkém množství a s vysokým obsahem sacharidů

např. v zemědělských zbytcích, potravinářském odpadu ap. V úvahu přicházejí jednoduché a biologicky snadno rozložitelné cukry jako glukóza, laktóza a sacharóza [6, 18, 36]. Pro výrobu biovodíku mohou být využity odpady z biomasy uvedené v **tabulce 3** [6].

Tabulka 3. Využití odpadu z biomasy pro výrobu biovodíku tmavou fermentací [6]

Materiál	Komentář
hospodářský škrob a odpad z potravinářského průmyslu	musí být hydrolyzován na glukózu nebo maltózu, dále konverze na organické kyseliny a vodík
zemědělská celulóza a odpad z potravinářského průmyslu	z jemně namletého odpadu je odstraněn lignin, dále se zpracovává jako škrob
průmyslový odpad bohatý na sacharidy	odpad se předběžně zpracovává pro vyloučení nežádoucích bilancí a pro nutriční vyrovnaní, zpracování jako u škrobu
odpadní kal z čištění odpadní vody	předběžně zpracování odpadu a přeměna organických kyselin na vodík

Tmavá fermentace je přirozený děj, který probíhá za anoxických (tj. bez přítomnosti kyslíku jako akceptoru elektronu) nebo anaerobních podmínek. Organické látky jsou využívány jako primární zdroj vodíku a energie. Různé druhy bakterií využívají v anoxickém prostředí protonů, které jsou redukovány na molekulový vodík. Zatímco přímou a nepřímou fotolýzou můžeme produkovat čistý vodík, procesem tmavé fermentace získáme bioplyn obsahující zejména vodík a oxid uhličitý, může také obsahovat menší množství metanu, oxidu uhelnatého anebo sulfanu. Složení takového plynu představuje technické problémy, pokud jde o využití vodíku v palivových článcích. Složení plynů z fermentačního procesu ovšem závisí na průběhu procesu a typu použitého substrátu.

Množství vodíku vyprodukovaného tmavou fermentací závisí dále na hodnotě pH, době zdržení a parciálním tlaku plynu. Optimální hodnota pH pro výrobu vodíku by měla být udržována mezi hodnotami 5 a 6 [13, 37]. S rostoucí koncentrací vodíku roste i jeho parciální tlak, čímž dochází k posunu metabolické cesty a vznikají menší substráty (mléčnany, aceton, etanol atd.), které produkci vodíku snižují. Bylo zjištěno, že optimální doba zdržení pro maximální tvorbu vodíku je půl dne. Rychlost produkce vodíku může výrazně poklesnout ze 198 na 34 mmol/l a den, jestliže dojde k prodloužení doby zdržení na tři dny. Sacharidy byly v odpadní vodě rozloženy při rostoucí účinnosti ze 70 % na 97 % [13].

Fermentační cesta s modelovým substrátem glukózou dosahuje maximálního teoretického výtěžku 4 moly vodíku na 1 mol glukózy, pokud je konečným produktem kyselina octová (19) [15, 18]. Vznikají dva moly acetátů, ve kterých jsou fixovány

další čtyři moly vodíku. Fermentační proces produkuje kyselinu octovou, máselnou a další organické kyseliny, které výtěžek vodíku snižují. Jejich produkce vyžaduje dodatečné zpracování odpadní vody, čímž se zvyšují náklady na proces. Ekonomika procesu může být zvýšena dalším využitím odpadního acetátu např. fotofermentací. Nicméně v praxi nemůže být nikdy dosaženo výroby 4 mol vodíku/mol glukózy, protože konečné produkty obvykle obsahují jak acetáty, tak máselnany – butyráty (20) [15, 18, 36].



Velmi účinnými fermentačními mikroorganismy pro výrobu vodíku jsou např. *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter aerogenes*, *Clostridium* sp. a *Bacillus* sp. [32, 39].

Anaerobní *Clostridia* jsou potenciálními producenty vodíku a např. imobilizované *C. butyricum* produkuje 2 mol H_2 /mol glukózy s účinností cca 50 %. Samovolné produkce H_2 z mravenčanu nebo glukózy, které byly imobilizovány *Escherichia coli*, vykázaly vysokou účinnost 100 % (z mravenčanu) nebo 60 % (z glukózy). Enterobakterie produkují vodík s podobnou účinností z různých monosacharidů. Mezi další bakterie třídy *Clostridia* patří grampozitivní *Ruminococcus albus*, jenž slibuje produkci 2,37 mol H_2 /mol glukózy [22]. Imobilizovaná aerobní bakterie *Bacillus licheniformis* optimálně produkuje 0,7 mol H_2 /mol glukózy. Jedná se o mezofilní bakterii, která se běžně vyskytuje v půdě, ale i na ptačím peří.

Mikrobiální elektrolytický článek

Bioelektrochemické systémy (BES) patří mezi technologie vyvinuté v poslední době, které umožňují současně výrobu sloučenin s přidanou hodnotou, jako je vodík, např. z odpadních vod. Mikrobiální elektrolytické články (MEC), také nazývané bioelektrochemicky podporované mikrobiální reaktory (BEAMR), využívají elektrochemické hydrogenace k přímé přeměně biologicky rozložitelného materiálu na vodík [6, 15, 39]. Mikrobiální elektrolytický článek je vlastně upravený mikrobiální palivový článek (MFC), jehož princip spočívá v rozkladu organické hmoty mikroby v anaerobním prostředí anody. Při tomto metabolickém procesu vznikají elektrony, protony a oxid uhličitý. Protony procházejí elektrolytem směrem ke katodě přes protonovou membránu a elektrony proudí přes odpor obvodem ke katodě za produkce proudu [15]. Protony a elektrony se slučují s kyslíkem na katodě za vzniku vody. Účinnost této technologie je nízká, na druhou stranu však umožňuje energeticky zabezpečit chod čističek odpadních vod, pro jejichž provoz stačí bakterie, které jsou běžné v odpadní vodě. Do procesu MEC vstupuje biologický materiál spolu s elektrinou a vystupuje čistý vodík. Nejedná se tedy o elektrolyzu vody, ale o rozklad biologického materiálu.

Tento článek vznikne z výše zmíněného MFC článku tak, že obě elektrody jsou umístěny v anaerobním prostředí a na elektrody je zvenčí přiváděno slabé elektrické napětí 0,2 V (mimo napětí, které vyprodukují samotné bakterie) [6, 15]. Protony se pak na katodě slučují s elektrony a vzniká čistý vodík. Bakterie jsou sice schopny samy vyrobit určitý proud, ale bez dodání potřebného rozdílu napětí (0,2 V) se reakce samovolně nerozeběhne.

MEC používá podobné složky, jaké jsou použity v pevných palivových článcích. Jelikož membrány použité v MFC zvyšují ohmický odpor, byly pro MEC úspěšně vyvinuty nové membrány typu Nafion [6], čímž se snížilo použité napětí z 1 V (při použití plynové difúzní membrány) na 0,5 V, a v provedení bez membrány dokonce na 0,4 V. Výkonnost (η) je funkcí výhřevnosti vodíku dělené výhřevností organického materiálu plus poskytnutou elektrickou energií (**rovnice 21**) [6]:

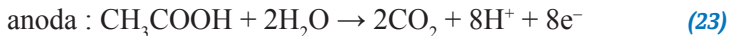
$$\eta = \frac{n_{\text{vodík}} \cdot \Delta H_{\text{c, vodík}}}{\sum_1^n (I \cdot E_{\text{ap}} \cdot \Delta t - I^2 \cdot R_{\text{ex}} \cdot \Delta t) + n_{\text{substrát}} \cdot \Delta H_{\text{c, substrát}}} \quad (21)$$

kde I = proud, E_{ap} = použité napětí, Δt = přírůstek doby (s) v „n“ referenčních bodech, měřené během skupinového cyklu a R_{ex} = vnější odpor, který byl 10 Ω .

Využitím rovnice se významně zvýšila účinnost z 23 % při aplikaci plynové difúzní membrány na 53 % pro membránu Nafion a až na 76 % při použití bezmembránového reaktoru [6]. Za těchto podmínek je rychlost výroby vodíku 3,12 m³ H₂/m³ za reaktorový den.

V bioelektrochemickém mikrobiálním reaktoru se vodík vyvíjí na katodě za současného vylučování kyslíku. Do obvodu se přidává malé napětí a používají se bakterie typu *Geobacter*, *Shewanella* sps. nebo *Rhodospirillum rubrum* [15]. Pro snížení potenciální ztráty spojené s membránou a zvýšení energetického využití tohoto procesu byla navržena a zkoumána k produkci vodíku jednoduše membrána bez MEC, jež byla vytvořena jednou smíšenou kulturou a jednou čistou kulturou: *Shewanella oneidensis* MR-1. Během tohoto procesu se smíšenou kulturou vzniká metan, který negativně ovlivňuje produkci vodíku [40]. Teoretické napětí pro výrobu vodíku v neutrálním prostředí je -0,61 V (napětí na katodě proti elektrodě Ag/AgCl) [39]. Anodový potenciál vyrobený při oxidaci organické hmoty speciálními mikroorganismy je přibližně -0,5 V. Minimálně nutné napětí je tudíž 0,11 V. Pro výrobu vodíku bioelektrolýzou acetátu je toto minimální použité napětí větší než 0,25 V kvůli ohmickému odporu a elektrodovému přepětí (**22–24**) [13, 39].





MEC jsou zajímavé z hlediska produkce vodíku, neboť v porovnání s alternativními technologiemi, jako je tmavá fermentace a fotosyntéza, vyžadují mnohem nižší spotřebu energie ve srovnání se získáním vodíkovým z elektrolýzy vody a jejich účinnost tohoto procesu je vyšší. Doposud byla v rámci BES testována řada substrátů, které zahrnují syntetické odpadní vody s obsahem škrobu, celulózy, glycerolu, metanolu, fenolu, ale také průsakových vod vznikajících na skládkách, komunálních a průmyslových odpadních vod nebo odpadních vod z výroby bionafty [41–45].

Proces BEAMR se liší od MFC ztrátou vodíku, který difunduje z katodové komory přes membránu. Technologie umožňuje s přijatelnou energetickou účinností vyprodukovat velmi čistý vodík (> 99,5 %) ze široké škály biologického odpadního materiálu.

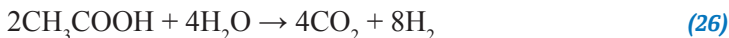
Vícestepňový integrovaný postup

Vícestepňový proces výroby vodíku vedoucí k maximálnímu výtěžku vodíku se původně skládal ze dvou kroků: tmavé fermentace a fotofermentace [6, 17, 18]. V prvním kroku probíhá anaerobní fermentace sacharidů či organických odpadů za vzniku meziproduktů o nízké molekulové hmotnosti, např. organických kyselin. Ty jsou ve druhém kroku ve fotobioreaktoru přeměněny na vodík fotosyntetickou bakterií. Souhrnné reakce (25, 26) procesu mohou být popsány takto [15, 18]:

Stupeň 1: tmavá fermentace (výběrové anaeroby):



Stupeň 2: fotofermentace (fotosyntetická bakterie):



Z výše uvedených rovnic je zřejmé, že jedním z vhodných substrátů pro tmavou anaerobní fermentaci je glukóza. Jejím převládajícím metabolickým produktem je kyselina octová. Teoreticky lze tímto kombinovaným postupem z odpadní vody získat 12 molů vodíku za použití purpurové bezsírné fotosyntetické bakterie a anaerobní bakterie. V jiné studii byla kombinována tmavá fermentace s fotofermentací za účelem vyšší produkce vodíku z odpadních vod produkovaných potravinářským průmyslem a ze splaškových kalů [15].

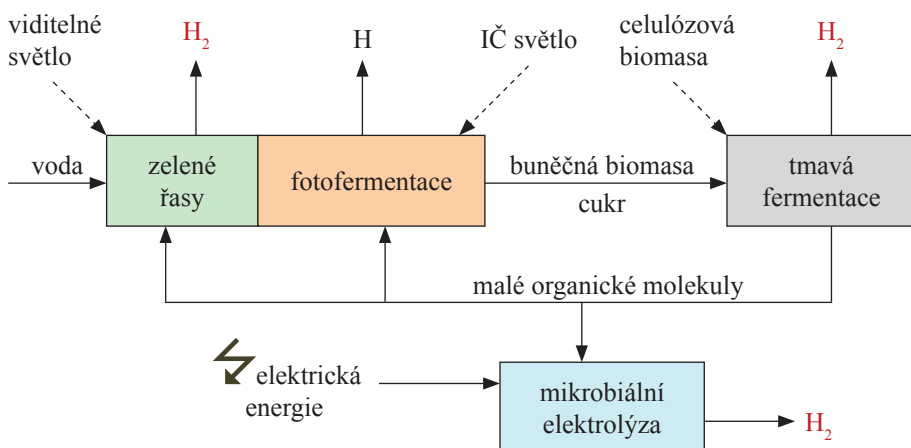
Byly navrženy i vícestepňové postupy skládající se ze tří nebo čtyř kroků (**obrázek 1**) [6]. Vstupní surovinou do reaktoru s tmavou fermentací je biomasa, která je následně rozložena na vodík a odpadní vodu. Odpadní voda obsahující organické kyseliny se dále zpracovává fotofermentačním postupem.

Fotofermentační proces využívá v první řadě infračervenou složku světla. Další stupeň využívá mikrobiálních elektrolytických článků, které vyrábějí vodík z některých organických kyselin, přičemž nevyžadují světlo. Proto mohou pracovat během noci nebo v době, kdy je ještě nedostatek světla. Amoniak obsažený v odpadní vodě vyprodukované z prvního stupně ovšem potlačuje stupeň druhý. Odpadní voda musí být proto před napojením druhého stupně neutralizována. Při používání vícestupňových postupů však vznikají problémy spojené jednak s vlastním provedením a kontrolou procesu, jednak s každodenním řešením otázek běžného provozu a nepříliš jednoduchou údržbou systému.

Metody biologického zpracování vody a biomasy na vodík mají různou účinnost a je třeba ji porovnat s konvenčními metodami diskutovanými v práci [6, 8, 9, 46]. To umožňuje **tabulka 4**, sestavená s použitím údajů uvedených v práci [6]. V tabulce 4 jsou přehledně uvedeny jednak technologie výroby vodíku, jednak, pro porovnání, účinnosti jednotlivých procesů. Tabulka uvažuje čtyři výchozí suroviny pro výrobu vodíku:

- uhlovodíky,
- sacharidy,
- biomasu,
- vodu.

Z tabulky vyplývá, že vysloveně perspektivním procesem výroby vodíku je tmavá anaerobní fermentace vykazující účinnost 60–80 %. Ta umožňuje výrobu vodíku



Obrázek 1. Vícestupňový integrovaný systém výroby biovodíku [6]

Tabulka 4. Přehled technologií výroby vodíku a jejich účinnosti [6]

Technologie	Surovina	Účinnost (%)
parní reformování	uhlovodíky	70–85 ^{a)}
parciální oxidace	uhlovodíky	60–75 ^{a)}
autotermní reformování	uhlovodíky	60–75 ^{a)}
plazmové štěpení	uhlovodíky	9–85 ^{b)}
štěpení ve vodní fázi	sacharidy	35–55 ^{a)}
zplyňování biomasy	biomasa	35–50 ^{a)}
pyrolýza	uhlí	50 ^{a)}
kopyrolýza	uhlí + organický materiál	80 ^{a)}
fotolýza	solární energie + voda	0,5 ^{c)}
tmavá fermentace	biomasa	60–80 ^{d)}
fotof fermentace	biomasa + solární energie	0,1 ^{e)}
mikrobiální elektrolytický článěk	biomasa + elektrická energie	78 ^{f)}
alkalický elektrolyzér	H ₂ O + elektrická energie	50–60 ^{g)}
PEM elektrolyzér	H ₂ O + elektrická energie	55–70 ^{g)}
elektrolyzní články tuhých oxidů	H ₂ O + elektrická energie + teplo	40–60 ^{h)}
termochemické štěpení vody	H ₂ O + teplo	cca 50
fotoelektrochemické štěpení vody	H ₂ O + solární energie	12,4 ⁱ⁾

a) = Tepelná účinnost založená na spalném teple.

b) = Nezahrnuje čištění vodíku.

c) = Přeměna solární energie na vodík štěpením vody, nezahrnuje čištění vodíku.

d) = Teoretické maximum je 4 mol H₂ na 1 mol glukózy.

e) = Přeměna solární energie na vodík organickými látkami, nezahrnuje čištění vodíku.

f) = Celková energetická účinnost zahrnující napětí a energii v substrátu.

g) = Výhřevnost vyrobeného vodíku, na které se podílí elektrická energie elektrolyzních článků.

h) = Účinnost vysokoteplotní elektrolyzy závisí na pracovní teplotě elektrolyzy a účinnosti zdroje tepelné energie.

i) = Přeměna solární energie na vodík štěpením vody, nezahrnuje čištění vodíku.

jednoduchým postupem z široké škály substrátů, které obsahují fermentační mikroby, např. splaškové kaly, zahradní zeminy, anaerobní komposty. Jejím výhodou je, že nevyžaduje velké plochy ani sluneční energii, čímž roste její tržní hodnota. V porovnání s ostatními biologickými procesy má vysokou rychlost výroby vodíku, pohybující se mezi 184–2710 ml H₂/l*h [14, 47]. Účinnost tmavé anaerobní fermentace je plně srovnatelná

s účinností konvenčních metod, jako je parní reformování, protože účinnost tmavé anaerobní fermentace je 60–80 % a účinnost parního reformování 70–85 %.

Lze říci, že všechny uvedené suroviny jsou pro výrobu vodíku vhodné, což je příznivé z pohledu možné variability výběru podle lokálních podmínek.

Závěr

Jedním z významných zdrojů obnovitelné energie budoucnosti je biomasa, jejíž využívání přispívá ke zlepšení životního prostředí. V našich podmínkách lze v současnosti využívat širokou paletu odpadních surovin na bázi biomasy. Biologické procesy pro produkci vodíku jsou z ekologického hlediska přijatelné a zároveň energeticky méně náročné v porovnání s termochemickými a elektrochemickými procesy. Proces přímé biofotolýzy je velmi málo účinný a vyžaduje pro produkci vodíku značné plochy a dostatek světla. Není proto pro výrobu vodíku perspektivní. Naopak vysloveně perspektivním procesem výroby vodíku je tmavá anaerobní fermentace. Vykazuje účinnost 60–80 %, která je srovnatelná s nejpoužívanějšími konvenčními metodami. Ještě perspektivnějším procesem biologické výroby vodíku se zdá být metoda BEAMR, která může dosahovat účinnosti až 92 %, přičemž vstupním substrátem je acetat.

Použitá a doporučená literatura

1. Konieczny A., Mondal K., Wiltowski T., Dydo P.: Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 264–272 (2008).
2. Balat M., Balat M.: Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 3589–3603 (2009).
3. Hammer T., Kappes T., Baldauf M.: Plasma catalytic hybrid processes: gas discharge initiation and plasma activation of catalytic processes. *Catalysis Today* 89, 5–14 (2004).
4. Matsui Y., Kawakami S., Takashima K., Katsura S., Mizuno A.: Liquid-phase fuel re-forming at room temperature using nonthermal plasma. *Energy and Fuels* 19, 1561–1565 (2005).
5. Paulmier T., Fulcheri L.: Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. *Chemical Engineering Journal* 106, 59–71 (2005).
6. Holladay J. D., Hu J., King D. L., Wang Y.: An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139, 244–260 (2009).
7. Ibrahimoglu B., Ibrahimoglu I.: Hydrogen Generation from Water by Using Plasma; 27th Annual International Pittsburgh Coal Conference: October 11–14, Istanbul (Turkey), Session 2: Gasification: General Session – 1, s. 2–2 (2010).

8. Bičáková O., Straka P.: The resources and methods of hydrogen production. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 7(2), 175–188 (2010).
9. Kříž V., Brožová Z., Příbyl O., Sýkorová I.: Possibility of obtaining hydrogen from coal/waste–tyre mixture. *Fuel Processing Technology* 89, 1069–1075 (2008).
10. Demirbas A.: Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* 42, 1357–1378 (2001).
11. Weger J.: Biomasa jako zdroj energie, <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie> (staženo 6. září 2009).
12. Hallenbeck P. C., Benemann J. R.: Biological Hydrogen Production; Fundamentals and Limiting Processes. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 1185–1193 (2002).
13. Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Sumatry K.: An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* 87, 461–472 (2006).
14. McKinlay J. B., Harwood C. S.: Photobiological production of hydrogen gas as a biofuel. *Current Opinion in Biotechnology* 21, 244–251 (2010).
15. Das D., Veziroglu T. N.: Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6046–6057 (2008).
16. Show K. Y., Lee D. J., Tay J. H., Lin C. Y., Chang J. S.: Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 15616–15631 (2012).
17. Sabarathinam S., Sivasubramanian S., Swaminathan K., Subramaniam S.: Biowaste recycling by microbes for hydrogen production – An alternative strategy for greener fuel. *Journal of Environment & Biotechnology* 3, 35–41 (2016).
18. Turner J., Sverdrup G., Mann M. K., Maness P.-C., Kroposki B., Ghirardi M., Evans R. J., Blake D.: Renewable hydrogen production. *International Journal of Energy Research* 32, 379–407 (2008).
19. Winkler M., Hemseheimeier A., Gotor C., Melis A., Happe T.: [Fe]-hydrogenases in green algae: photo-fermentation and hydrogen evolution under sulfur deprivation. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 1431–1439 (2002).
20. Melnicki M. R., Bianchi L., Philippis R. De, Melis A.: Hydrogen production during stationary phase in purple photosynthetic bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6525–6534 (2008).
21. Levin D. B., Pitt L., Love M.: Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 173–185 (2004).
22. Nandi R., Sengupta S.: Microbial Production of Hydrogen: An Overview. *Critical Reviews in Microbiology* 24, 61–84 (1998).
23. Schneider K., Gollan U., Dröttboom M., Selsemeier-Voigt S., Müller A.: Comparative Biochemical Characterization of the Iron-Only Nitrogenase and the Molybdenum Nitrogenase from *Rhodobacter Capsulatus*. *European Journal of Biochemistry* 244, 789–800, (1997).

24. Markov S. A., Thomas A. D., Bazin M. J., Hall D. O.: Photoproduction of hydrogen by cyanobacteria under partial vacuum in batch culture or in a photobioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 22, 521–524 (1997).
25. Troshina O., Serebryakova L., Sheremetieva M., Lindblad P.: Production of H₂ by the unicellular cyanobacterium *Gloeocapsa alpicola* CALU 743 during fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 1283–1289 (2002).
26. Amos W. A.: *Milestone Completion Report*, National Renewable Energy Laboratory, Research Report, NREL/MP-560-35592, Golden Colorado (2004).
27. Wolfrum E., Manese P. C., Watt A., Vanzin G., Huang J., Smolinski S.: Biological water gas shift, *DOE Hydrogen, Fuel Cell and Infrastructure Technologies Program Review* (19.–22. 5. 2003).
28. Jung G. Y., Kim J. R., Park J. Y., Park S.: Hydrogen production by a new chemoheterotrophic bacterium *Citrobacter* sp. Y19. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 601–610 (2002).
29. Hay J. X. W., Wu T. Y., Juan J. Ch., Jahim J. Md.: Biohydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 7, 334–352 (2013).
30. Wang Y. Z., Liao Q., Zhu X., Tian X., Zhang C.: Characteristics of hydrogen production and substrate consumption of *Rhodospseudomonas palustris* CQK01 in an immobilized-cell photobioreactor. *Bioresource technology* 101, 4034–4041 (2010).
31. Kovács K. L., Maróti G., Rákhely G.: A novel approach for biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1460–1468 (2006).
32. Kapdan I. K., Kargi F., Oztekin R., Argun H.: Bio-hydrogen production from acid hydrolyzed wheat starch by photo-fermentation using different *Rhodobacter* sp. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2201–2207 (2009).
33. Trchounian A.: Mechanisms for hydrogen production by different bacteria during mixed-acid and photo-fermentation and perspectives of hydrogen production biotechnology. *Journal Critical Reviews in Biotechnology* 35, 103–113 (2015).
34. Khanna N., Das D.: Biohydrogen production by dark fermentation. *Wires Energy and Environment* 2, 401–421 (2013).
35. Levin D. B., Chahine R.: Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 4962–4969 (2010).
36. Hawkes F. R., Dinsdale R., Hawkes D. L., Hussy I.: Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 1339–1347 (2002).
37. Fang H. H. P., Liu H.: Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology* 82, 87–93 (2002).
38. Wong Y. M., Wu T. Y., Juan J. Ch.: A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34, 471–482 (2014).

39. Ditzig J., Liu H., Logan B. E.: Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2296–2304 (2007).
40. Hu H., Fan Y., Liu H.: Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *Water Research* 42, 4172–4178 (2008).
41. Feng Y., Yang Q., Wang X., Liu Y., Lee H., Ren N.: Treatment of biodiesel production wastes with simultaneous electricity generation using a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 102, 411–415 (2011).
42. Mahmoud M., Parameswaran P., Torres C. I., Rittmann B. E.: Fermentation pretreatment of landfill leachate for enhanced electron recovery in a microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology* 151, 151–158 (2014).
43. Herrero-Hernandez E., Smith T. J., Akid R.: Electricity generation from wastewaters with starch as carbon source using a mediatorless microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics* 39, 194–198 (2013).
44. Montpart N., Ribot-Llobet E., Garlapati V. K., Rago L., Baeza J. A., Guisasaola A.: Methanol opportunities for electricity and hydrogen production in bioelectrochemical systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 770–777 (2014).
45. Escapa A., Gil-Carrera L., García V., Morán A.: Performance of a continuous flow microbial electrolysis cell (MEC) fed with domestic wastewater. *Bioresource Technology* 117, 55–62 (2012).
46. Holmen A.: Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catalysis Today* 142, 2–8 (2009).
47. Datar R., Huang J., Maness P. C., Mohagheghi A., Czernik S., Chornet E.: Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 932–939 (2007).

Moderní technologie spalování

Karel Svoboda

Nové procesy spalování založené na spalování ve směsi kyslíku s oxidem uhličitým a vodní parou (oxy-fuel spalování)

Spalování fosilních paliv obsahujících uhlík, síru, dusík a těžké kovy je jednou z hlavních příčin zhoršování kvality ovzduší a ovlivňování klimatických změn prostřednictvím skleníkového efektu [1].

Uhelná energetika je podle odhadů odpovědná za asi 70 % celkových, globálních emisí oxidu uhličitého spjatých s výrobou elektrické energie a za asi 25–30 % globálních

emisí oxidu uhličitého [2, 3]. Proto se zkoumají a vyvíjejí nové technologie pro omezení emisí skleníkových plynů z uhoelné energetiky, které jsou zaměřeny hlavně na omezení emisí CO_2 a jeho vhodné ukládání [2, 4].

K dosažení globálních cílů omezení emisí CO_2 přibližně o 60 % do roku 2050 se považuje za jeden z nejdůležitějších úkolů vývoj efektivních metod separace a environmentálně neškodného podzemního skladování CO_2 , provozovaného ve velkém měřítku [2, 3]. Předpokládá se, že k dosažení těchto cílů budou nutné jednak retrofity stávajících uhoelných elektráren, jednak výstavba nových elektráren s využitím nových poznatků výzkumu z oblasti nízkouhlíkových čistých uhoelných technologií a ukládání (sekvestrace) CO_2 . Proud plynu obsahující separovaný, vyčištěný a tlakový oxid uhličitý může být nejen ukládán do podzemí, ale může se také užitečně využít k vyššímu výtěžku při těžbě ropy, získávání zemního plynu a ve vhodných případech také k vytlačování metanu z podzemních uhoelných slojí [5]. Požadavky na čistotu CO_2 pro takové oblasti využití a pro environmentálně přijatelnou sekvestraci CO_2 se stále studují.

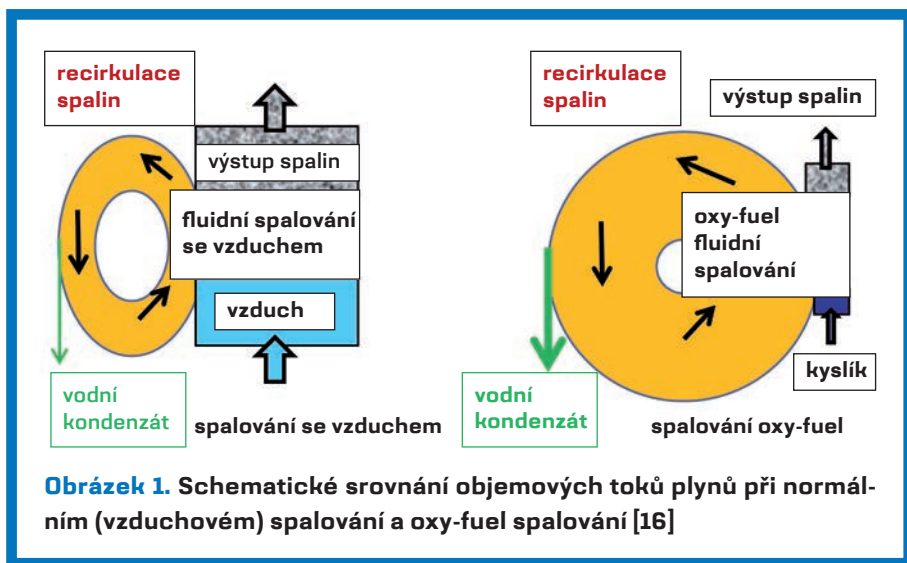
Metoda oxy-fuel spalování. Ve srovnání s jinými metodami odstraňování CO_2 (post-spalovacími absorpčními procesy nebo procesy s mezistupněm zplyňování a separace CO_2 z palivového plynu) při získávání energie pomocí spalovacích technologií na bázi uhlí je metoda oxy-fuel spalování (spalování pomocí kyslíku a recirkulace spalin) odlišná, protože vytváří již v procesu spalování proud plynů s vysokým obsahem CO_2 , i když nečistým, zatíženým vznikajícími emisemi oxidů síry, dusíku apod. Proto je u metody oxy-fuel spalování jedním z hlavních účelů čištění spalin dosažení čistoty CO_2 vhodné pro jeho separaci, využití a ukládání [6]. Hlavní zájem je soustředěn na odprášení, odsíření a denitrifikaci (de- NO_x) spalin ve světle požadavků celého oxy-fuel spalovacího procesu a minimalizace požadavků na další čištění plynu před sekvestrací [7, 8].

Navíc použití kyslíku separovaného ze vzduchu umožňuje spalovací postupy s vyšší koncentrací kyslíku než 21 % obj. na vstupu do spalovací komory. Tato vyšší koncentrace kyslíku v plynu vede k lepšímu využití paliva a snížení nedopalu [9] obzvláště v případě méně reaktivních uhlí (černá uhlí a antracity). Oba specifické faktory (vyšší koncentrace kyslíku ve vstupním plynu a vyšší koncentrace CO_2 ve spalinách) mají důležité dopady na teplotu hořících částic či zplyňovaných částic paliva, na mechanismus tvorby NO_x emisí, na rozklad vápence při spalovacích procesech, formování aerosolů, chování a těkavost sloučenin těžkých kovů a také tvorbu perzistentních organických polutantů (látek dlouhodobě setrvávajících v prostředí, jako jsou např. polyaromatické uhlovodíky, dioxiny, polychlorované sloučeniny), dále POP. Oxy-fuel podmínky a vyšší koncentrace kyslíku ve vstupním plynu mají také dopady na rozdělování spalovacího oxidačního média a na provoz selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku (Select Non-Catalytic Reduction, SNCR). Je pochopitelné, že za podmínek oxy-fuel se určitým způsobem mění také korozní charakteristiky kovových materiálů

a také spékání částic popílku se stává významnějším – hlavně za podmínek spalování s plynem o vyšší vstupní koncentraci kyslíku.

Velké jednotky pro oxy-fuel spalování musí být vybaveny velkým zařízením pro separaci kyslíku ze vzduchu nebo aspoň výrobu plynu silně obohaceného kyslíkem (s obsahem kyslíku nad asi 90 %). K vyšší efektivitě takových jednotek výroby kyslíku je nutná relativně nízká spotřeba energie a aplikace nových separačních procesů. Nutnost využití zdroje kyslíku a masivní recirkulace spalin vede ke snížení celkové účinnosti procesů výroby elektrické energie na bázi oxy-fuel spalování, která se v současnosti odhaduje na asi 29–32 % [10].

Navzdory existenci demonstračních jednotek pro oxy-fuel spalování v oblasti výkonů desítek MW_e jsou stále studovány dopady oxy-fuel podmínek na základní emise CO₂, NO_x, N₂O a SO₂, na emise těžkých kovů a také se zkoumají dopady těchto podmínek při spalování biomasy, odpadů, a kalů z ČOV např. ve fluidní vrstvě [11–14]. Také spolu-spalování biomasy a odpadů s uhlím za podmínek oxy-fuel a minimalizace emisí v těchto procesech vyžaduje další studium. Všechny koncentrace emisních plynů bývají za podmínek oxy-fuel spalování vyšší [15] vzhledem k masivní recirkulaci spalin a absenci zředujícího dusíku (**obrázek 1**). U fluidního spalování paliv za oxy-fuel podmínek [16, 17] se rozkladná teplota vápence ve fluidní vrstvě posouvá k vyšším hodnotám, zvyšují se emise CO a N₂O (za podmínek jinak srovnatelných s běžným spalováním) a snižují se emise NO_x. Za podmínek práškového spalování [18] jsou změny v chování paliva, devolatilizace, slepování částic popela, emise, zanášení výhřevných



plach apod. ovlivněny nejen celkovými podmínkami oxy-fuel spalování, ale také konstrukcí hořáků, rozdělením kyslíku, recirkulací spalin atd.

Cílem dobře zvládnutého procesu oxy-fuel spalování je koncentrovaný proud spalin obsahující nízkou koncentraci kyslíku, velmi nízkou koncentraci dusíku a pouze dvě významné makrokomponenty spalin: CO_2 a vodní páru. Kondenzačním oddělením vodní páry se potom generuje proud obsahující CO_2 s nízkým obsahem kyslíku, dusíku a velmi nízkým obsahem emisí jako NO_x , SO_x , N_2O , těžkých kovů, látek POP apod.

SNCR (de- NO_x spalin pomocí přidavku čpavku nebo močoviny) ovlivňuje chování i dalších polutantů (HCl, tvorbu chlorovaných organických látek apod.). Také současně odstraňování SO_2 pomocí např. vápence ve fluidní vrstvě mění existenci a dostupnost čpavku a HCl pro další jejich reakce. Přítomnost chloru a HCl ve spalinách zpomaluje oxidaci CO stejně jako přítomnost vyšších koncentrací CO_2 v plynu. Oxy-fuel podmínky spalování mají také významný vliv na rozdělení sloučenin těžkých kovů mezi hrubý prach, cyklonový prach a jemnější prach zachycený na dalších filtrech při čištění spalin.

Chemismus mokré vypírky spalin pro odstranění SO_2 je za podmínek oxy-fuel provozu změněn a objevuje se vyšší koncentrace CaCO_3 v produkovaném sádrovci oproti procesům s běžným spalováním. Rozdíly ve složení vstupních plynů a odváděných spalin u spalování vzduchem a oxy-fuel spalování jsou uvedeny v **tabulce 1**.

Oxy-fuel spalování ve fluidní vrstvě a při práškovém spalování uhlí bylo zatím zkoušeno hlavně na jednotkách o menších výkonech (pod asi 2 MW_t) výjimečně o větším výkonu. Největší jednotka provozovaná v režimu oxy-fuel spalování měla výkon 30 MW_t. Ke zvýšení nákladů v případě oxy-fuel spalování patří separace kyslíku ze vzduchu, masivní recirkulace spalin, chlazení plynu a částečná kondenzace vodních par před recirkulačním dmychadlem nebo kompresorem.

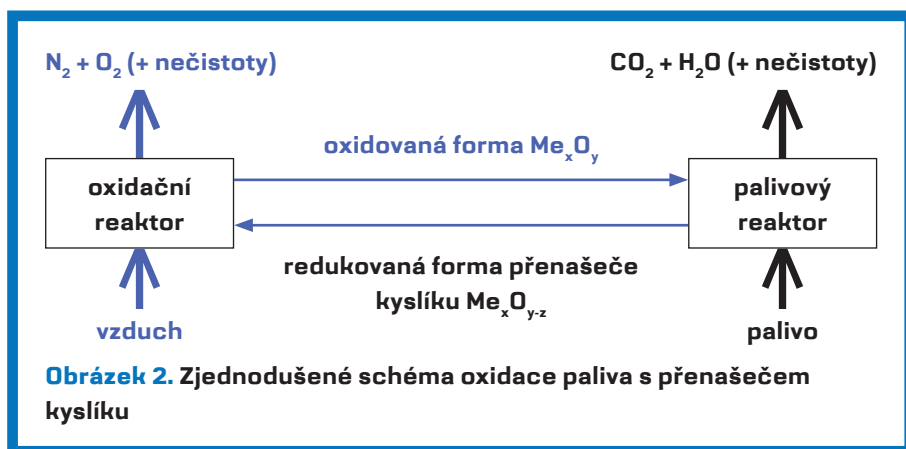
Tabulka 1. Srovnání složení plynů u klasického spalování vzduchem a u oxy-fuel spalování (obj. %, vlhký plyn)

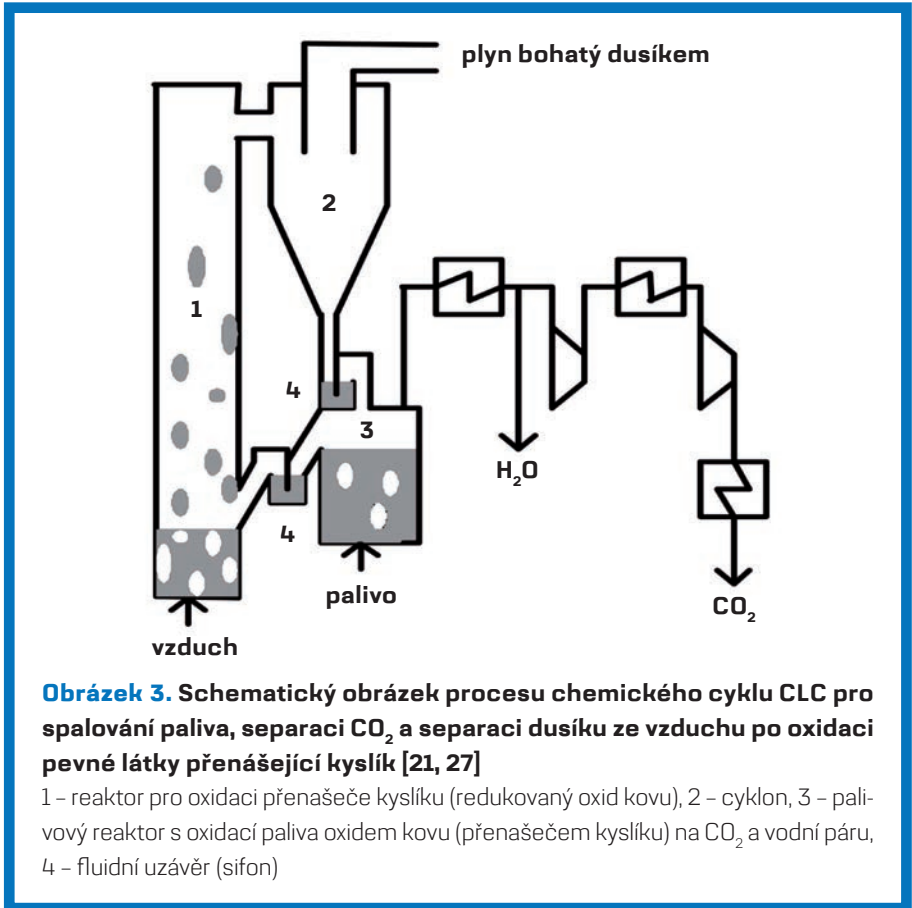
Vstupní plyn	Spalování vzduchem bez recirkulace spalin	Spalování oxy-fuel	Spaliny	Spalování vzduchem bez recirkulace spalin	Spalování oxy-fuel
kyslík	21	21–30	kyslík	3–5	3–5
dusík	79	0–10	dusík	70–75	0–10
CO_2	0	40–50	CO_2	12–14	60–70
H_2O pára	< 1 %	10–20	H_2O pára	10–15	20–25
jiné		NO_x , SO_2	jiné	NO_x , SO_2	NO_x , SO_2

Nové technologie nepřímého spalování založené na tuhých přenašečích kyslíku

Další možností vytváření plynných proudů s koncentrovaným obsahem CO_2 je spalování paliv pomocí přenašečů kyslíku s využitím oxidačně-redukčních cyklů (Chemical Looping Combustion, CLC). Oxidace paliv je místo kyslíku prováděna většinou oxidem kovu nebo směsí oxidů kovů. Tím je ze spalovacího procesu vyloučen dusík a výsledné plyny se vyznačují vysokou koncentrací CO_2 . Zpětná oxidace redukované formy přenašeče kyslíku je potom oddělena a probíhá v oxidačním reaktoru nejčastěji pomocí vzduchu, ale za vhodných podmínek se k oxidaci dokonce může využívat i vodní páry. Výstupním plynným proudem z oxidačního reaktoru je potom dusík, dusík s nízkým obsahem kyslíku, nebo dokonce i směs vodíku a vodní páry. Plyny i vystupující tuhé látky mohou být v reálném případě paliva jako uhlí znečištěny. Obecné schéma uspořádání nepřímé oxidace paliva pomocí přenašeče kyslíku (CLC proces) je na **obrázku 2**. S pevným přenašečem kyslíku (oxidy kovů jako např. Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , CuO , směsné oxidy apod.) může reagovat plynné palivo vzniklé např. zplyňováním tuhého paliva, nebo i tuhé palivo či zbytek po zplyňování (jako např. uhlíkový zbytek, koksík) [19–21]. Reakce tuhého uhlíkatého zbytku s oxidem kovu je ovšem pomalejší než reakce plynu s oxidem kovu. K technologickému provedení nepřímé oxidace se používá často uspořádání se dvěma nebo více reaktory s fluidní vrstvou (**obrázek 3**) a teplotou v palivové části okolo běžných teplot pro fluidní spalování (800–900 °C).

Praktické provedení procesu CLC s běžnými přenašeči kyslíku (stabilní oxidy kovů) trpí neúplnou konverzí jak plynných složek (CH_4 , aromatických uhlovodíků), tak zejména zbytkového uhlíku, dále únosem uhlíku z fluidní vrstvy palivového reaktoru a přenosem uhlíku s redukovanou formou přenašeče kyslíku do oxidačního reaktoru.





Obrázek 3. Schematický obrázek procesu chemického cyklu CLC pro spalování paliva, separaci CO₂ a separaci dusíku ze vzduchu po oxidaci pevné látky přenašejí kyslík [21, 27]

1 – reaktor pro oxidaci přenašeče kyslíku (redukovaný oxid kovu), 2 – cyklon, 3 – palivový reaktor s oxidací paliva oxidem kovu (přenašečem kyslíku) na CO₂ a vodní páru, 4 – fluidní uzávěr (sifon)

Proto byl v posledních letech zahájen intenzivní výzkum oxidů kovů, směsí oxidů kovů, perovskitových sloučenin a křemičitanů, které se za vyšších teplot (nad 700–900 °C) částečně rozkládají, uvolňují plynný kyslík a tím účinněji podporují oxidaci uhlovodíků a uhlíkového zbytku než nerozložené oxidy kovů [22–24]. K běžnějším oxidům majícím tyto vlastnosti (CLC with oxygen uncoupling) patří např. CuO, Mn₃O₄, Co₃O₄ apod. Pro praktické použití jsou nevhodné oxidy kovů s toxickými, kancerogenními, alergickými a jinými podobnými účinky (např. NiO, Co₃O₄ apod.). Praktickým problémem bývá také (hlavně při použití sirného uhlí jako paliva) chování síry v palivovém reaktoru [25, 26]. Síra z paliva se přitom může transformovat na H₂S, COS, SO₂ a také může částečně reagovat s přenašečem kyslíku na příslušný sulfid (např. Cu₂S nebo

MnS), který se potom rozkládá až v oxidačním reaktoru, kde znečišťuje vzniklý plyn. Přenašeče kyslíku uvolňující plynný kyslík oxidují síru převážně na SO_2 , což může být výhoda při dalším potřebném čištění plynu s vysokým obsahem CO_2 . Dusík z paliva je v palivovém reaktoru transformován hlavně na elementární dusík, pouze velmi malá část je oxidována na NO [26] v závislosti na intenzitě uvolňování kyslíku.

Vzhledem k velké spotřebě oxidů kovů a kvůli nedořešení různých problémů (neúplná konverze složek paliva, ztráta reaktivity přenašečů kyslíku, znečištění popelovinami atd.) byly zatím provozovány metody spalování s přenašečem kyslíku hlavně u jednotek menších výkonů (většinou pod 200 kW_t) a po dobu kratší než asi 10–20 dnů. Ukazuje se také, že pro jednotky větších výkonů musí být přenašečem kyslíku levné, dostupné a pomalu deaktivovatelné oxidy kovů, často dokonce ve formě upravených kovových rud (např. železité a manganové rudy, ilmenit apod.). Životnost těchto přenašečů kyslíku v reálných podmínkách je zatím špatně odhadnutelná. Pouze je jasné, že by se muselo počítat se vznikem pevných odpadů, které by se musely rozumným způsobem využívat nebo přetvářet. Analýzy zvětšování měřítka a možné problémy s jednotkami o výkonu 100–1000 MW_t jsou diskutovány v literatuře [27]. K významným rizikům u velkých energetických jednotek patří: nedostatečná účinnost přenašeče kyslíku, pokles jeho aktivity v čase, potíže s obrovskou vsádkou materiálu (tuhých částic), potíže s vhodnou a nastavitelnou cirkulací částic, ořer a únos koksíku, možnost místních aglomerací částic ve fluidním loži a samozřejmě velké náklady na překonání tlakové ztráty objemného lože částic. Je také možné uvažovat o dodatečné oxidaci částečně zreagovaných plynů pomocí kyslíku nebo oxidů kovů uvolňujících kyslík (dvoustupňové uspořádání), ale to opět vede ke značnému nárůstu celkových nákladů.

Závěr

Celkově je možné uvést k novým metodám spalování poskytujícím proudy zkoncentrovaného CO_2 , že oxy-fuel metody spalování (fluidní spalování a práškové spalování uhlí) jsou blíže technickým realizacím ve velkém měřítku než metody využívající přenašečů kyslíku ve formě oxidů kovů k vytváření plynných proudů s vysokou koncentrací CO_2 a velmi nízkou koncentrací dusíku. Přestavby spalovacích zařízení na oxy-fuel jednotky a na jednotky využívající přenašečů kyslíku vedou k citelnému snížení účinnosti výroby elektrické energie a zvýšení nákladů na výrobu elektrické energie. Tím jsou velmi závislé na ceně odloučeného oxidu uhličitého a hlavně na jeho praktickém využití (např. pro vytěsňování zemního plynu z podzemních prostor, pro vytěsňování metanu z uhelných slojí, v chemických technologiích, pro zvýšení fotosyntézy u vybraných rostlin apod.). Pouhé stlačování proudů s CO_2 a sekvestrace v podzemních prostorách s politicky odvozenou platbou za omezené znečištění atmosféry však pravděpodobně neposkytuje dostatečnou kompenzaci nákladů na tyto

nově uvažované technologie spojované s vytvářením proudů koncentrovaného oxidu uhličitého, vhodného k ukládání v podzemí.

Použitá a doporučená literatura

1. Gaffney J. S., Marley N. A.: The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond, *Atmospheric Environment* 43, 23–36 (2009).
2. Buhre B. J. P., Elliott L. K., Sheng C. D., Gupta R. P., Wall T. F.: Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Progress in Energy and Combustion Science* 31, 283–307 (2005).
3. Sturgeon D. W., Cameron E. D., Fitzgerald F. D.: Demonstration of an oxy-fuel combustion system, *Energy Procedia* 1, 471–478 (2009).
4. Fang H., Li H., Zengli Z.: Advancements in Development of Chemical-Looping Combustion: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*, 1–16 (2009).
5. Tondeur, D. (2009, May 5): Geological storage of CO₂ (CCS III). *SciTopics*. (staženo 24. 5. 2012 z http://www.scitopics.com/Geological_storage_of_CO2_CCS_III.html).
6. Yana J., Anhedena M., Fabera R., Starfelta F., Preuscheb R., Ecke H., Padban N., Koselc D., Jentsch N., Lindgren G.: Flue Gas Cleaning for CO₂ Capture from Coal-fired Oxyfuel Combustion Power Generation, *Energy Procedia* 4, 900–907 (2011).
7. Fabera R., Yana J., Starkb F., Priesnitz S.: Flue gas desulphurization for hot recycle Oxyfuel combustion: Experiences from the 30MW_{th} Oxyfuel pilot plant in Schwarze Pumpe, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5S, S210–S223 (2011).
8. Sun S., Cao H., Chen H., Wang X., Qian J., Wall T.: Experimental study of influence of temperature on fuel-N conversion and recycle NO reduction in oxyfuel combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 1731–1738 (2011).
9. Man C. K., Gibbins J. R.: Factors affecting coal particle ignition under oxyfuel combustion atmospheres, *Fuel* 90, 294–304 (2011).
10. Walker M. E., Abbasian J., Chmielewski D. J., Castaldi M. J.: Dry Gasification Oxycombustion Power Cycle, *Energy Fuels* 25, 2258–2266 (2011).
11. Czakiert T., Bis Z., Muskala W., Nowak W.: Fuel conversion from oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed, *Fuel Processing Technology* 87, 531–538 (2006).
12. García-Labiano F., Rufas A., de Diego L. F., de las Obras-Loscertales M., Gayán P., Adánez A. A. J.: Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidized bed combustion conditions, *Fuel* 90, 3100–3108 (2011).
13. Durda T., Moško J., Pohořelý M., Svoboda K., Zach B., Šyc M., Jeremiáš M., Krausová A., Punčochář M.: Spalování kukuřičné slámy v reaktoru s bublinovou fluidní vrstvou. *Paliva* 1, 29–38 (2016).

14. Durda T., Pohořelý M., Šyc M., Svoboda K., Kameníková P., Jeremiáš M., Punčochář M.: Vliv parciálního tlaku kyslíku ve spalovacím médiu na účinnost, emise a distribuci těžkých kovů při fluidním spalování kukuřičné slámy. *Energie z biomasy XV, Sborník příspěvků*, s. 31–41, Lednice, 09.–11. 9. (2014).
15. Toftegaard M. B., Brix J., Jensen P. A., Glarborg P., Jensen A. D.: Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 581–625 (2010).
16. Hrdlička J., Skopec P., Opatril J., Dlouhý T.: Oxyfuel combustion in a bubbling fluidized bed combustor, *Energy Procedia* 86, 116–123 (2016).
17. Mathekgá H. I., Oboirien B. O., North B. C.: A review of oxy-fuel combustion in fluidized bed reactors, *International Journal of Energy Research* 40, 878–902, (2016).
18. Chen L., Yong S. Z., Ghoniem A. F.: Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, Fundamentals, stabilization and CFD Modeling, *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 156–214 (2012).
19. Siriwardane R., Tian H., Richards G., Simonyi T., Poston J.: Chemical-Looping Combustion of Coal with Metal Oxide Oxygen Carriers, *Energy & Fuels* 23, 3885–3892 (2009).
20. Yu Z., Li Ch., Fang Y., Huang J., Wang Z.: Reduction Rate Enhancements for Coal Direct Chemical Looping Combustion with an Iron Oxide Oxygen Carrier, *Energy & Fuels* 26, 2505–2511 (2012).
21. Lyngfelt A.: Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development, *Applied Energy* 113, 1869–1873 (2014).
22. Imtiaz Q., Hosseini D., Mueller C. R.: Review of Oxygen Carriers for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU): *Thermodynamics, Material Development, and Synthesis*, *Energy Technology Review* 1, 633–647, (2013). DOI: 10.1002/ente.201300099.
23. Källén M., Rydén M., Lyngfelt A., Mattisson T.: Chemical-looping combustion using combined iron/manganese/silicon oxygen carriers, *Applied Energy* 157, 330–337 (2015).
24. Rydén M., Leion H., Mattisson T., Lyngfelt A.: Combined oxides as oxygen-carrier material for chemical-looping with oxygen uncoupling, *Applied Energy* 113, 1924–1932 (2014).
25. Wang K., Tian X., Zhao H.: Sulfur behavior in chemical-looping combustion using a copper ore oxygen carrier, *Applied Energy* 166, 84–95 (2016).
26. Pérez-Vega R., Adánez-Rubio I., Gayán P., Izquierdo M. T., Abad A., García-Labiano F., de Diego L. F., Adánez J.: Sulphur, nitrogen and mercury emissions from coal combustion with CO₂ capture in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU), *International Journal of Greenhouse Gas Control* 46, 28–38 (2016).
27. Lyngfelt A., Leckner B.: A 1000 MW_{th} boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs, *Applied Energy* 157, 475–487 (2015).

Autoři

Ing. Olga Bičáková, Ph.D., vystudovala Fakultu technologie ochrany prostředí na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Už během doktorského studia nastoupila do Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., kde nejprve pracovala jako technická pracovnice, poté jako vědecká pracovnice v oblasti chemického a energetického zpracování paliv. Od roku 2012 je zástupkyní vedoucího Oddělení struktury a vlastností materiálů ÚSMH. Zabývá se zejména otázkou využití energetického potenciálu obsaženého v organických odpadních materiálech, jejich úpravou a zpracováním různými tepelnými procesy. Současně řeší technologické otázky přípravy čistých paliv a dále využitelných produktů (olejů, sorbentů aj.).

Ing. Michal Jeremiáš, Ph.D., vystudoval Fakultu technologie ochrany prostředí na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Působí v Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i., a nyní také na Cranfield University ve Velké Británii. Zabývá se problematikou zplyňování, pyrolýzy, spalování, čištění plynu, fluidní technologie, analytiky tuhých paliv, biopaliv a odpadů.

Doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D., absolvoval Fakultu technologie ochrany prostředí na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Působí v Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i., a rovněž na VŠCHT v Praze. Zaměřuje se na energetiku, teplotní, odpadové hospodářství, spalování, zplyňování, pyrolýzu, čištění plynu, fluidní technologie, analytiku tuhých paliv, biopaliv a odpadů, dávkování pevných materiálů, dopravu sypkých hmot, reakce plyn-tuhá látka a reaktory plyn-tuhá látka.

Doc. RNDr. Pavel Straka, CSc., DrSc., vystudoval Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy v oboru chemie. Po absolutoriu pokračoval v nastoupené dráze jako vědecký aspirant na VŠCHT v Praze a posléze jako stážista Geologického ústavu ČSAV. V roce 1979 se stal vědeckým pracovníkem Ústavu geologie a geotechniky ČSAV, dnešního Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., kde působil a působí jako vedoucí vědecký pracovník. Ve své práci se soustřeďuje především na popis a využití hořlavých sedimentů (kaustobiolitů), surovinové zdroje a metody úpravy nerostných surovin, technologické otázky přípravy čistých paliv a popis struktury komplikovaných organických molekul a asociátů těchto molekul v sedimentárních horninách.

Doc. Ing. Karel Svoboda, CSc., absolvoval Fakultu chemického inženýrství na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Působí jako vedoucí vědecký pracovník v Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i., přednáší předměty Energetika a ochrana prostředí a Dekontaminační a bio-remediační technologie na Fakultě životního prostředí Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem. Zabývá se zejména moderními spalovacími

procesy a emisemi, zplyňovacími a pyrolýzními procesy, procesy čištění spalin a odpadních plynů, spalováním a recyklací odpadů, energetickým využitím biomasy, vysokoteplotními palivovými články, výrobou vodíku a pyrometalurgií neželezných kovů.

Ing. Michal Šyc, Ph.D., vystudoval Fakultu technologie ochrany prostředí na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Působí jako vědecký pracovník v Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i., kde se v roce 2012 stal zástupcem vedoucího oddělení Laboratoře procesů ochrany prostředí a v roce 2013 zástupcem ředitele pro ekonomiku. Ve své vědecké práci se zaměřuje na energetické využití odpadů se zaměřením na čištění odplynů, minimalizace emisí organických látek ze spalovacích procesů, technologie čištění spalin, mechanismus vzniku a destrukce POP při spalovacích procesech.

Nová strategie Akademie věd České republiky

motto: „Špičkový výzkum ve veřejném zájmu“

Zajištění dlouhodobé energetické soběstačnosti a bezpečnosti České republiky, zlepšení exportního potenciálu výrobců v oboru energetiky a snižování ekologické zátěže jsou aktuální společenské výzvy pro výzkum v oboru účinné přeměny různých zdrojů energie a v oboru skladování a inteligentního přenosu energie. Výzkumný program **Účinná přeměna a skladování energie** v rámci Strategie AV21 se týká obnovitelných zdrojů a souvisejících zvýšených nároků na přenosovou soustavu a skladování energie, geofyzikálních podmínek větrné, solární a geotermální energetiky, vývoje nanostrukturálních materiálů pro konverzi a skladování energie, ale i významných inovací tepelných elektráren (na fosilní paliva i nejaderných částí jaderných elektráren), které v následujících desetiletích pravděpodobně zůstanou důležitým zdrojem elektrické energie.

Výzkumný program Účinná přeměna a skladování energie Strategie AV21 zahrnuje sedm témat koordinovaných odborníky ze zapojených ústavů:

Témata / Řešitelé

Nanostrukturální materiály pro konverzi energie
prof. RNDr. Ladislav Kavan, CSc., DSc. (ÚFCH JH)

Efektivní využití obnovitelných zdrojů energie
prof. Ing. Emil Pelikán, CSc. (ÚI)

Skladování energie z obnovitelných zdrojů
Ing. Jan Hrubý, CSc. (ÚT)

Decentralizace výroby a inteligentní přenos energie
prof. RNDr. Sergej Čelikovský, CSc. (ÚTIA)

Paliva pro účinné a čisté spalování
Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc. (ÚCHP)

Zvýšení účinnosti a spolehlivosti tepelných elektráren
Ing. Jan Hrubý, CSc. (ÚT)

Diagnostika a řízení procesů přeměny energií
Mgr. Ota Samek, Dr. (ÚPT)

Vznik **Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i.**, ústavu sahá do roku 1927, kdy byl založen tehdejší Ústav pro vědecký výzkum uhlí zabývající se chemií uhlí a chemickým zpracováním tuhých paliv. Jeho zakladatelem a prvním ředitelem byl inženýr Hans Tropsch, proslulý chemik, po němž byla pojmenována známá Fischer-Tropschova syntéza tekutých paliv z uhlí. Sídlem ústavu byla budova bývalé Vydrový továrny poživatin v Praze-Libni, kterou ústav zakoupil v r. 1928, postupně budovu upravil pro výzkumné účely a působil zde až do r. 1958 (po roce 1948 byl přejmenován na Státní ústav paliv).

V roce 1958 byl pak založen **Hornický ústav Československé akademie věd** jako základní výzkumné centrum pro báňské vědy. Ústav navázal na třicetiletou výzkumnou činnost předchozích organizací a řešil aktuální problémy v oblasti báňských věd, úpravy a chemie dobývaných surovin, zejména uhlí. Zasluhou ústavu se poprvé v tehdejší Československu rozvinuly báňské vědy a dosáhly světové úrovně. K výrazným osobnostem té doby patřil například prof. František Špetl, mezinárodně uznávaný odborník v oboru úpravnictví nerostných surovin. V roce 1968 ústav uspořádal významnou mezinárodní konferenci vědeckých poznatků o uhlí *Coal Science, Prague 1968* a založil tak mezinárodní tradici pravidelných konferencí „Coal Science“, která trvá dodnes.

V 70. letech minulého století byly v ústavu vypracovány nové metody studia porézních struktur a vznikla zde původní teorie mikroporézní struktury tuhých látek, která došla celosvětového uznání. Uznání došel i rozvoj metod úpravy nerostných surovin a způsobů komplexního využití hnědých uhlí, výsledky studia petrologie hnědých uhlí a výsledky technologicky orientovaného výzkumu postupů briketování. Ústav zavedl nové metody fyzikálního modelování do geotechnické praxe a seizmické a seizmoakustické metody výzkumu horských tlaků. Významným počinem bylo založení pobočky Hornického ústavu v Ostravě v roce 1978, ze které vznikl později Ústav geoniky AV ČR.

V 80. letech prošel ústav několika organizačními změnami, což provázely i změny názvu. Následující devadesátá léta s rozsáhlými změnami souvisejícími i s oblastí těžby surovin a technologiemi jejich zpracování vyvolala nutnost postupných změn v orientaci výzkumu, která nově zdůrazňovala i ochranu životního prostředí. V roce 1992, kdy vznikla Akademie věd České republiky, byl ústav statuován s názvem **Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i.** Ten dnes představuje moderní multidisciplinární vědecké pracoviště zaměřené na studium struktury hornin a vlastností horninového prostředí, vlastností surovin, anorganických i organických materiálů i speciálních kompozitních materiálů. V šesti vědeckých odděleních zkoumá přírodní a indukované jevy a procesy působící na chování, vývoj a stabilitu hornin v jejich přirozeném uložení v zemské kůře, dále suroviny a jejich úpravu i metody jejich zpracování na materiály s vysokou užitnou hodnotou. Uplatňuje pokročilé monitorovací a laboratorní metody výzkumu s cílem formulovat vědecké poznatky a stanovit podmínky pro jejich využití v praxi. Ústav se podílí na výchově vědeckých pracovníků i vedení jejich disertačních prací v řadě geovědních oborů, v oboru nerostných surovin a úpravnictví a v oboru chemie a technologie materiálů. Vydává také impaktované časopisy *Acta Geodynamica et Geomaterialia* a společně s VŠCHT v Praze *Ceramics-Silikáty*.

V roce 2017 oslaví ústav 90. výročí svého vzniku.

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i. (pod původním názvem **Ústav teoretických základů chemické techniky – ÚTZCHT**) formálně vznikl v Československé akademii věd roku 1960 ze dvou existujících týmů, které již tehdy měly svou delší tradici. Jedním bylo Oddělení chemické technologie v Chemickém ústavu vedené profesorem Vladimírem Bažantem a druhým Oddělení chemického inženýrství pod vedením profesora George Standarta. První zavedl výzkum na poli organokřemíkových sloučenin a heterogenní katalýzy, druhý pokračoval ve výzkumu destilací a extrakcí. V roce 1964 se k novému ústavu připojila ještě skupina z Ústavu fyzikální chemie zabývající se termodynamikou a fázovými rovnováhami. Zakladatelem ústavu a jeho prvním ředitelem byl až do své smrti v r. 1973 prof. Vladimír Bažant. Druhou osobností, která dosáhla velkého uznání a spoluvytvářela podobu ústavu, byl prof. Eduard Hála.

V roce 1964 se ústav přestěhoval do nového areálu na severozápadním předměstí Prahy (na hranici katastrálního území Suchdol a Lysolaje). Nové prostornější budovy umožnily nástup nových pracovníků, takže koncem šedesátých let minulého století se dosáhlo stavu 330 zaměstnanců. Kromě toho byly nově zavedeny další obory chemického inženýrství a chemické technologie, jako např. reaktorové inženýrství, homogenní katalýza, studium newtonských tekutin, sublimace, separační procesy, dynamika a řízení chemických systémů aj. Většina těchto nových podoborů byla zavedena jako logicky potřebná podpora rozsáhlého a víceletého projektu pro vývoj kompletní technologie výroby kyseliny tereftalové a polyesterů.

Od roku 1972 působil v ústavu současný předseda Akademie věd prof. Jiří Drahoš, který zde nastoupil vědeckou dráhu, v období 1992–1995 zastával funkci zástupce ředitele a v letech 1996–2003 ústav vedl.

Od roku 1989 proběhlo několik reorganizací, které vedly k postupnému snížení stavu pracovníků o polovinu. Heterogenní a roztržštěný multidisciplinární výzkum byl racionálně integrován, což se odráží na nynější struktuře ústavu. Název byl rovněž změněn na výstižnější **Ústav chemických procesů**, tradiční anglický název Institute of Chemical Process Fundamentals přitom zůstal zachován.

Rostoucí poptávka po energii, provázená zároveň ekologickými požadavky, vede k hledání a uplatňování nových, netradičních alternativních paliv, jako jsou biomasa a tuhá paliva na bázi odpadních plastů, odpadního papíru nebo směsného komunálního odpadu. Energetické využití těchto netradičních paliv musí být zajištěno vhodnými technologickými procesy, jakými jsou např. pyrolyza a zplyňování, které umožňují produkci čistých paliv a zároveň snižují množství vyprodukovaných odpadů. Další metody, zejména biologické, využívají nejen biomasu a uhlíkaté materiály, ale i sacharidy a vodu a umožňují produkci vodíku, který je významným čistým palivem blízké budoucnosti. Vedle těchto trendů je nezbytné vyvíjet a využívat nové metody spalování spojené se separací a ukládáním oxidu uhličitého v podzemí i s jeho dalším využitím.

Předkládaná publikace se věnuje jednak netradičním zdrojům energie, jednak nejvýznamnějším technologiím produkce čistých paliv včetně produkce vodíku. Uvádí rovněž nové metody spalování zahrnující i zacházení s oxidem uhličitým.

Publikace vznikla jako součást programu Akademie věd České republiky Strategie AV21, kterým se Akademie obrací k veřejnosti a jejím potřebám. Energii jako klíčové položce dalšího technického a technologického rozvoje věnuje Strategie AV21 obsáhlé výzkumné téma *Účinná přeměna a skladování energie*, v jehož rámci byla knížka napsána.



Edice Strategie AV21 | Účinná přeměna a skladování energie

Olga Bičáková, Michal Jeremiáš, Michael Pohořelý, Pavel Straka, Karel Svoboda, Michal Šyc | **Netradiční zdroje energie, čistá paliva a nové metody spalování**

Vydalo Středisko společných činností AV ČR, v. v. i., pro Kancelář Akademie věd ČR, Národní 3, 117 20 Praha 1. Grafická úprava Robin Brichta. Fotografie na obálce Wikimedia Commons, Staro1 a archiv autorů.

Technická redaktorka Brigita Dusiová. Odpovědná redaktorka Dana Packová.

Vydání 1., 2016. Ediční číslo 12070. Sazba a tisk **SERIFA**[®], s. r. o., Jinonická 80, 158 00 Praha 5.

<http://av21.avcr.cz>

ISBN 978-80-200-2665-1



9 788020 026651