

Wybrane metody oszczędzania i wytwarzania energii w przemyśle chemicznym

Jerzy WASILEWSKI, Jolanta ZIMOCH – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 6, 528-539

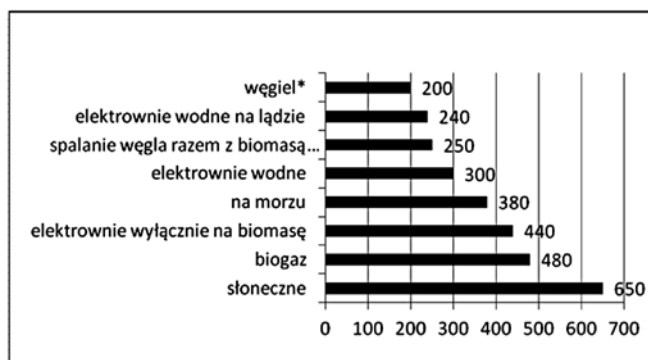
Wstęp

Rozwój gospodarczy świata, wzrost populacji ludzi, rosące zapotrzebowanie na sprzęt elektryczny i elektroniczny, powszechna mechanizacja usług i produkcji oraz rozwój środków komunikacji wywołują wzrost zapotrzebowania na energię. Ograniczone zasoby tradycyjnych, kopalnych nośników energii, rosące koszty wydobycia i wzrost ich cen, a także rosące zanieczyszczenie środowiska wywołują powszechne zainteresowanie problemem pozyskania tańszej energii. Czynniki te spowodowały w bieżącym 20-leciu poważne zainteresowanie innymi, głównie odnawialnymi nośnikami energii. Wagę problemu potwierdza fakt, iż do 2020 r. w wysoko rozwiniętych państwach Unii Europejskiej, udział odnawialnych źródeł energii wynosić będzie 20%. Również Polska deklaruje wzrost udziału energii ze źródeł odnawialnych w ogólnym bilansie paliwowo-energetycznym do 15% [1].

Wspomaganie rozwoju odnawialnych źródeł energii stało się elementem polityki państw UE, a także rozwiniętych państw świata. Znaczenie poszukiwania nowych źródeł energii podkreśla również ogólnoświatowa polityka ograniczania emisji CO₂.

Racjonalne wykorzystanie energii rzek, wiatru, promieniowania słonecznego, energii geotermalnej, biomasy oraz energii jądrowej i ogniw paliwowych stało się czynnikami dużego zainteresowania szeregu krajów i łożenia poważnych nakładów finansowych na badania i rozwój nad szerokim wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii [1 ÷ 3].

Aktualny stopień pozyskiwania energii ze źródeł naturalnych jest bardzo zróżnicowany, gdyż wpływ na to wywierają warunki nasłonecznienia, górzysty charakter kraju, siła wiatru itp. Czynnikiem hamującym rozwój pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych jest koszt jej wytwarzania. Ilustruje to Rysunek 1 [3].



Rys. 1. Koszty wytwarzania energii z różnych źródeł (zł za MWh w hurcie)

* Z czego 35 zł, to koszt uprawnień do emisji CO₂
Źródło: Ministerstwo Gospodarki

Mimo szybkiego rozwoju technologii pozyskiwania energii z różnych źródeł, najtańszym nośnikiem energii jest węgiel. Stosowanie go jest jednak związane z emisją CO₂, co stwarza konieczność doskonalenia techniki spalania, a nawet drogiej sekwestracji. Problem jest tym ważniejszy, że CO₂ przypisano chyba zbyt pospiesznie odpowiedzialność za efekt cieplarniany.

Duża aktywność komisji klimatycznych działających w ramach ONZ i odpowiadających im komisji krajowych, wywierają presję

propagandową i ekonomiczną na podjęcie działań nad ograniczeniem emisji ditlenku węgla, zarówno w krajach rozwiniętych jak i rozwijających się. Postulat ten równoważny jest poszukiwaniu nowych dróg pozyskiwania energii przy mniejszej emisji CO₂ lub jej wyeliminowaniu. Problem jest bardzo ważny, ponieważ CO₂ przypisano rolę czynnika wywierającego wpływ na efekt cieplarniany, a pośrednio na ocieplenie klimatu [4 ÷ 8].

Według protokołu z Kioto (1997), efekt cieplarniany wywołuje 30 określonych gazów. Komisja Ochrony Klimatu (IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*) bez wiarygodnych dowodów uznała jednak, że głównym czynnikiem wywołującym efekt cieplarniany jest ditlenek węgla, pomijając wpływ np. pary wodnej występującej w atmosferze w ilości dominującej, co ilustruje Tablica I [4].

Tablica I

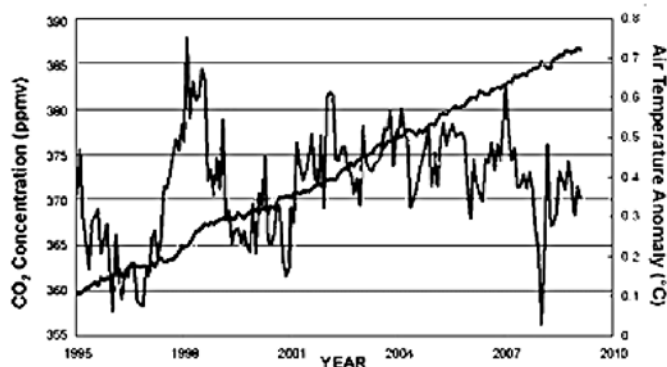
Udział gazów w efekcie cieplarnianym na podstawie wybranych źródeł

Składnik	Stężenie w atmosferze, ppmv	Udział w efekcie cieplarnianym bez H ₂ O, %	Udział w efekcie cieplarnianym, %			
			łącznie, wycieczony z bilansu energetycznego Ziemi	łącznie	ze źródeł naturalnych	ze źródeł antropogenicznych
H ₂ O (kondensat i para wodna)	do 40 000	-	60 (bez kondensatu)	95,0	94,999	0,001
CO ₂	365	64	26	3,62	3,502	0,117
CH ₄	1,745	19	6	0,36	0,294	0,066
N ₂ O	0,314	6		0,95	0,903	0,047
CFC (freony), O ₃ i inne gazy	do 100	11	8	0,07	0,025	0,047

Stanowisko takie budzi zastrzeżenia w środowisku klimatologów, a grupa specjalistów kwestionujących taki pogląd systematycznie rośnie. Widoczne zmiany klimatyczne na świecie przypisywane są coraz częściej zmianom aktywności słońca [4, 8]. Mimo braku przekonujących dowodów o wpływie CO₂ na zmiany klimatu i temperatury ziemi, propagowane są alarmujące i katastroficzne materiały oparte na doniesieniach Komisji do Ochrony Klimatu (IPCC) [7, 8]. Przewidują one gwałtowne topnienie lodów, wzrost poziomu mórz i oceanów, stepowanie obszarów na różnych kontynentach oraz zwiększanie częstotliwości występowania gwałtownych zjawisk naturalnych (burze, opady, huragany) wywołujących poważne straty materialne na obszarach nimi dotkniętych.

Wpływu CO₂ na wzrost temperatury Ziemi nie potwierdzają informacje podawane przez współczesne źródła pomiarów stężenia CO₂ w atmosferze i zapisy temperatury.

Na Rysunku 2 pokazano, że mimo systematycznego wzrostu stężenia CO₂ w atmosferze w ostatnim dziesięcioleciu, temperatura nie ulega zmianie lub wykazuje tendencję spadkową [8].



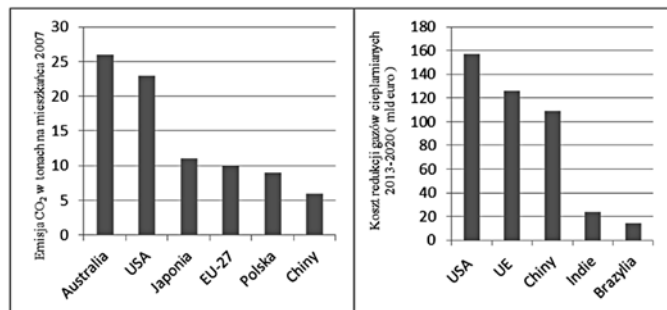
Rys. 2. Wpływ wzrostu stężenia CO₂ w atmosferze na temperaturę Ziemi

CO₂ – zagrożenia i szanse

Problem ograniczenia emisji CO₂ jest tym trudniejszy, że spośród wielu emitentów tego gazu, główni emitenci nie podpisali zobowiązań dotyczących emisji CO₂. Szczególną inicjatywę w działaniach na rzecz ograniczania emisji CO₂ przejawia Europa Zachodnia, która nie jest jednak największym emitentem (16% emisji światowej) [9, 11].

Mimo zastrzeżeń do przypisywania CO₂ decydującego wpływu na zmiany klimatyczne ziemi i tendencyjnych informacji IPCC na temat wpływu CO₂ na efekt cieplarniany, przemysł światowy dostrzega celowość działań na rzecz ograniczania emisji CO₂ mimo konieczności ponoszenia dużych kosztów.

Również Polska podejmuje poważny wysiłek nad ograniczaniem emisji substancji zanieczyszczających atmosferę. Mimo już poniesionych nakładów na modernizację przemysłu, niezbędne są dalsze wysiłki na rzecz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. Wielkość emisji CO₂ w niektórych krajach świata i Unii Europejskiej oraz koszty ograniczania emisji w latach 2013–2020 pokazuje Rysunek 3 [8].



Rys. 3. Wartość emisji CO₂ w różnych krajach świata i koszty jej ograniczenia

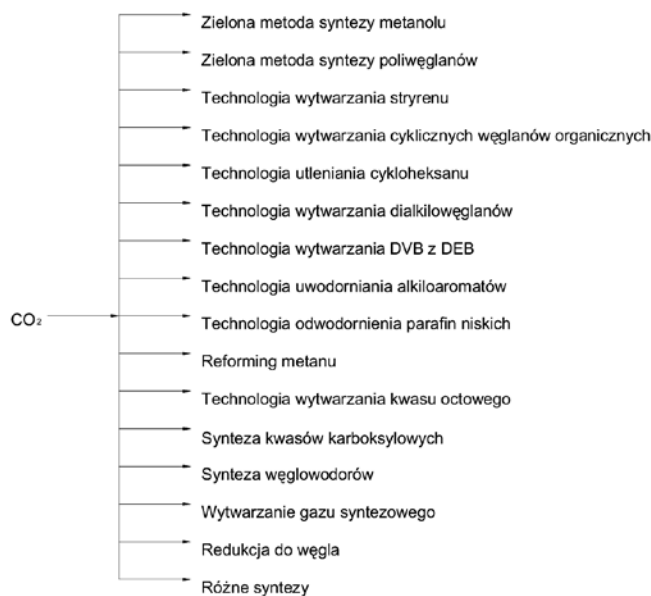
Osiągnięcie postawionych celów jest szczególnie uciążliwe dla Polski, gdyż realizacja przyjętych zadań wymagać będzie nakładów 92 mld EUR do 2030 r. Tak duże obciążenie Polski i innych uprzemysłowionych krajów wywołuje niechęć do kontynuacji ustaleń protokołu z Kioto, zarówno wśród krajów, które go podpisały jak i tych, które go nie podpisały. Perspektywa ponoszenia bardzo wysokich kosztów mobilizuje niektóre kraje i koncerny światowe do poszukiwania efektywnych metod zmniejszania emisji CO₂ i oszczędności energii i surowców. Dotyczy to w szczególności koncernów paliwowych i chemicznych oraz USA, Japonii, Chin i Niemiec. Działania te dotyczą bezpośrednich i pośrednich metod oszczędności energii przez budowę i eksploatację wydajnych urządzeń i maszyn oraz zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, a w szczególności CO₂ do atmosfery, a także wykorzystania CO₂ w charakterze surowca chemicznego.

Według danych literaturowych, główne kierunki ograniczania emisji CO₂ polegają na jego użyciu fizycznej i chemicznej przez magazynowanie w kavernach pod ziemią (sekwestracja) i wykorzystanie w charakterze surowca [10, 11].

Magazynowanie pod ziemią jest stosowane w USA (Teksas) i Norwegii. Największe pojemności składowania CO₂ w Europie posiada Wielka Brytania pod powierzchnią szkockiego sektora Morza Północnego. Ekspertzy szacują, że można tam składować 80–150 bln Mg CO₂. Jeszcze większymi pojemnościami składowania CO₂ dysponuje Norwegia. Wykorzystanie tego potencjału magazynowego może w pełni pokryć potrzeby w tej dziedzinie wszystkich krajów europejskich przez 100 lat. Jest to jednak metoda kosztowna i może być wykorzystana tylko w odpowiednich warunkach geologicznych [12].

Rośnie również zainteresowanie wykorzystaniem CO₂ w charakterze rozpuszczalnika i ekstrahenta. Jako rozpuszczalnik nadkrytyczny stosowany jest do produkcji fluoropolimerów, jako środek spieniający przy produkcji pianek poliuretanowych, lateksu itp. Stosowany jest również w ekstrakcji nadkrytycznej w celu izolacji i zagęszczania substancji z różnego typu biomasy, czynnik obniżający temperaturę, wytwarzania inertnej atmosfery, dezodoryzacji olejów i tłuszczów zwierzęcych. Stanowi również gaz osłonowy w spawalnictwie, rozpuszczalnik w procesie suchego prania czyszczenia skór, futer i syntetyków wrażliwych na konwencjonalne środki czyszczące [10].

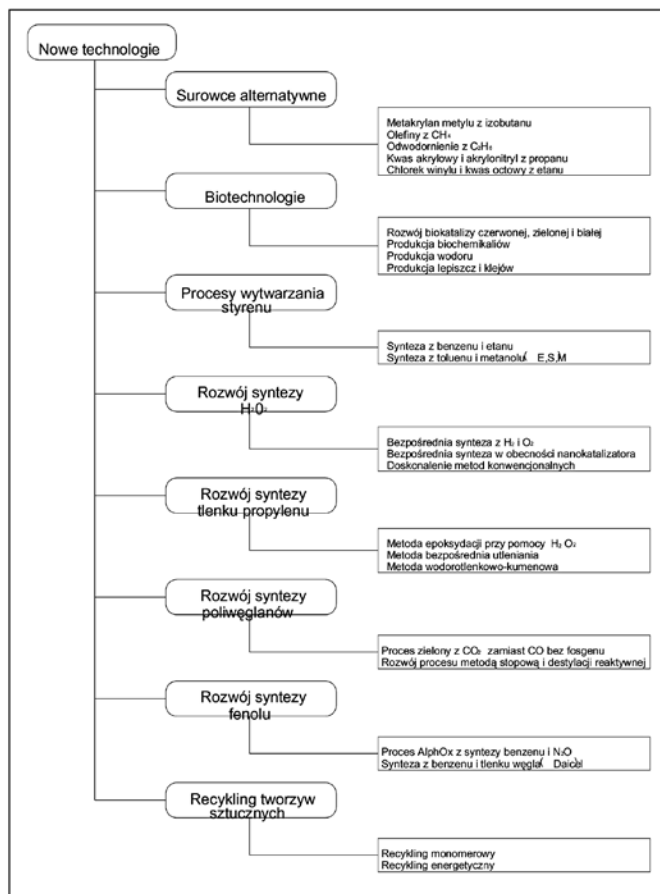
Wykorzystanie CO₂ w charakterze surowca jest intensywnie i z powodzeniem badane w krajach rozwiniętych. Ostatnio Niemcy przeznaczyły 100 mln EUR na realizację tematu „Technologia konserwacji i ochrony klimatu – chemiczne procesy wykorzystania CO₂ jako surowca”. Ważniejsze kierunki zastosowania CO₂ jako surowca podano na Rysunku 4 [11].



Rys. 4. Kierunki wykorzystania CO₂ w charakterze surowca chemicznego

Przemysł chemiczny oszczędza energię

Światowy przemysł chemiczny wykazuje szczególną troskę o oszczędność energii i surowców. Przeprowadzono kosztowne badania nad udoskonaleniem już eksploatowanych technologii uzyskując poważne oszczędności energii oraz ograniczenia emisji gazów i produktów odpadowych. Najpoważniejsze osiągnięcia w tym zakresie zawdzięczamy opracowaniu nowych, bardziej aktywnych i selektywnych katalizatorów oraz wykorzystaniu tańszych surowców alternatywnych i odnawialnych. Osiągnięcia te dotyczą wielkotonowych technologii, a wybrane przykłady zilustrowano na Rysunku 5 [13]. Wprowadzone innowacje umożliwiły uzyskanie efektów ekologicznych oraz ekonomicznych, a także oszczędność energii i surowców. Podobny efekt uzyskuje się przez budowę wytwórni o olbrzymich niespotykanych wcześniej zdolnościach produkcyjnych, wynoszących kilkaset, a nawet milion ton produktu na rok i ich lokalizację w sąsiedztwie złóż surowców i taniej siły roboczej.



Rys. 5. Przykłady technologii wielkotonażowych zmodernizowanych w kierunku oszczędności energii, surowców i ograniczenia emisji gazów

Efekty działania przemysłu chemicznego związane z oszczędnością energii i ograniczeniem emisji CO₂ oszacował Światowy Związek Przemysłu Chemicznego (ICCA) [14]. Oparto go na analizie 100 wybranych produktów chemicznych w całym okresie ich użytkowania. Z dokonanej analizy wynika, że w światowym przemyśle chemicznym, dokonano znacznego zmniejszenia zużycia energii i ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. I tak, w latach 1990–2005 produkcja chemiczna w krajach UE wzrosła o 60% przy zmniejszonym poziomie zużycia energii i przy ok. 30% zmniejszeniu emisji gazów cieplarnianych. Japonia do 2006 r. dzięki działaniom optymalizacyjnym zmniejszyła zużycie energii do 82% zużycia energii roku 1990. W przemyśle chemicznym USA zużycie energii w przeliczeniu na jednostkę produktu zmniejszyło się od 1974 r., o prawie połowę, a od 1990 r. ilość emitowanych gazów cieplarnianych zmniejszyła się o 16%. W Brazylii przemysł chemiczny w latach 2000–2007 zmniejszył zużycie energii o 25%, przy równoczesnym wzroście produkcji o ok. 30%.

Przemysł chemiczny umożliwia również oszczędzanie energii i ograniczenia emisji CO₂ pośrednio wytwarzając między innymi materiały izolacyjne do ocieplenia budynków, wytwarzanie środków do prania w niskich temperaturach oraz dodatki do paliw silnikowych.

Bioalkohole źródłem i komponentem paliw

Poważną perspektywę oszczędności energii i jej pozyskiwania stanowią nowe metody pozyskiwania nośników energii, tj. bio-metanolu, etanolu oraz butanolu.

Znana od dawna synteza metanolu z gazu syntezowego otrzymanego z surowca tradycyjnego oraz z biomasy wzbudza duże zainteresowanie koncernów chemicznych. Metanol nabiera rosnącego znaczenia jako surowiec do produkcji biopaliw oraz do wielu syntez. Zainteresowanie to uzasadnione jest tym bardziej, że wprowadzona do praktyki przemysłowej technologia Mega-Metanol stworzyła możliwość znacznego obniżenia kosztów wytwarzania metanolu. Nazwę tej nowej technologii przyjęto ze względu na ogromną skalę produkcji wy-

noszącą 1000, a nawet 5000 t/dobę. Tak duża zdolność produkcji może stwarzać też możliwość wykorzystania znaczących ilości CO₂ jako dodatkowego surowca. Technologia ta jest eksploatowana w Iranie, Trynidadzie i Katarze, tj. w krajach o tanim gazie ziemnym. Tak efektywna ekonomicznie produkcja metanolu stwarza realne perspektywy uruchomienia w przyszłości kompleksów technologicznych wytwarzania propylenu i innych olefin oraz ich pochodnych, paliw i komponentów paliw silnikowych, kwasu octowego, formaldehydu i innych [13].

Rosnące znaczenie w gospodarce surowcowej i oszczędności w pozyskiwaniu energii posiadają etanol i butanol szczególnie po udoskonaleniach i innowacjach procesów fermentacji. Szczególnie technologia wytwarzania bioetanolu jest tak dalece zaawansowana, że można go wytwarzać praktycznie z każdej biomasy zawierającej węglowodany lub poliwęglowodany.

Bogata i różnorodna baza surowcowa oraz ekonomika produkcji powoduje rosnące zainteresowanie bioetanolem jako paliwem i dodatkiem do paliw silnikowych oraz surowcem do produkcji bioetylenu i biopolietylenu.

Ekonomicznie opłacalne stosowanie etanolu do paliw silnikowych jest powszechne w Brazylii i Stanach Zjednoczonych, a także w Europie i w Chinach. Niskie ceny bioetanolu pozwoliły na uruchomienie w Brazylii przez firmy Braskem, Crystalev i Dow Chemical oraz Solvay wytwórni etylenu o zdolnościach produkcji odpowiednio 200, 350 i 60 tys. Mg/r [15÷18]. Ze względu na koszty wytwarzania, metoda dehydratacji etanolu do etylenu nie jest jeszcze stosowana w Europie.

Pozycję bioetanolu jako surowca odnawialnego do produkcji paliwa węglowodorowego nieróżniącego się praktycznie od paliwa pochodzącego z ropy naftowej umożliwia wykorzystanie go do wytwarzania paliw silnikowych w technologii firmy Mobil. Proces ten pod nazwą ETG (*Ethanol To Gasoline*) pozwala na uzyskanie benzyny odpowiadającej normie eurosuper E-95.

Ważnym zagadnieniem dla produkcji bioetanolu jako komponentu II generacji jest opanowanie fermentacyjnej technologii wytwarzania etanolu z celulozy (celunol). Najnowszą wersję tej technologii opracowały firma DSM i amerykańska Poet. Planuje się uruchomienie produkcji 20 mln galonów rocznie w II połowie 2013 r., a następnie jej powielenie w 27. zakładach firmy Poet oraz sprzedaż licencji na jej stosowanie zainteresowanym firmom. Przewiduje się, że w USA do 2022 r. zostanie zbudowanych 350–400 nowych biorafinarii, zapewniających produkcję 16 mld galonów bioetanolu rocznie. Podobną technologią dysponuje też firma DuPont.

Intensywnie prowadzone są również badania nad fermentacyjną metodą wytwarzania biobutanolu. Firmy DuPont i BP posiadają fermentacyjną metodę wytwarzania biobutanolu z biomasy, jednak koszty jego wytwarzania tą metodą są jeszcze zbyt wysokie, by metoda mogła być powszechnie realizowana w przemyśle. Mimo tego, firma Cobalt Biofuels uruchomiła w 2009 r. instalację pilotową, a firmy Green Biologics i Laxmi Organic Industries planowały uruchomienie instalacji przemysłowej w Indiach. Rosnące zainteresowanie biobutanolem wynika z jego większej przydatności od bioetanolu w przemyśle paliwowym. Produkcja biobutanolu posiada duże znaczenie, gdyż traktowany jest jako ważne paliwo nowej generacji. Ponadto posiada korzystniejsze własności użytkowe od bioetanolu. Przede wszystkim posiada mniejszą rozpuszczalność w wodzie, lepiej miesza się z benzyną, jest mniej korozyjny i posiada znacznie mniejszą prężność par od etanolu. W przeciwieństwie do etanolu może być transportowany rurociągami i stanowi dodatek do benzyn i oleju napędowego [19÷23].

Fotosynteza szansą dla biopaliw

Prowadzone są również intensywne badania nad wykorzystaniem ditlenku węgla w reakcji fotosyntezy. Reakcje te badane są w laboratoriach firm światowych i w kraju [24, 25]. Proces fotosyntezy przebiegający w obecności katalizatora, np. TiO₂ i promieniowania ultrafioletowego, umożliwia uzyskanie metanolu z CO₂ i wody. Mimo

Tablica 2

Porównanie mikroalg z innymi surowcami do produkcji biodiesla

Źródło surowca	Zawartość oleju w ziarnie (biomasie), %	Uzysk oleju w litrach na hektar rocznie	Niezbędna powierzchnia gruntu w m ² rocznie w celu wytworzenia kg biodiesla	Produktywność biodiesla, kg/ha rocznie
Kukurydza (Zea mays L)	44	172	66	152
Konopie (Cannabis sativa/al.)	33	363	31	321
Soja (Glycine max L.)	18	636	18	562
Jatrofa (Jatropha curacas L)	28	741	15	656
Lnianka siewna (Camelina Sataval)	42	925	12	809
Rzepak/Canola (Brassica napus L)	41	974	12	862
Słonecznik (Helianthus annuus L)	40	1 070	11	946
Rycyna (Ricinus communis)	48	1 307	9	1 156
Olej palmowy (Elaeis guineensis)	36	5 366	2	4 747
Mikroalgi (mała zawartość oleju)	30	58 700	0,2	51 927
Mikroalgi (średnia zawartość oleju)	50	97 800	0,1	86 515
Mikroalgi (wysoka zawartość oleju)	70	136 900	0,1	121 104

pozytywnych wyników syntezy, proces ten nie spełnia kryteriów ekonomicznych i nie ma jeszcze szans na realizację przemysłową. Stwierdzono bowiem, że utylizacja 1 kg CO₂ tą metodą wymaga zużycia energii na wytworzenie promieniowania ultrafioletowego równoważnej emisji 3 kg CO₂ [26]. Mimo tego, badania reakcji fotosyntezy są prowadzone, a naukowcom amerykańskim udało się zbudować sztuczny liść, który wytwarza energię w drodze fotosyntezy [27]. Sprawność tego urządzenia 10-krotnie przekracza sprawność osiąganą w naturze. Sztuczny liść wielkości karty do gry wyposażony w elektronikę i katalizatory reakcji umieszczone w wodzie w pełnym, słońcu dostarcza energii wystarczającej do zasilania domu przez cały dzień. Zasada jego działania polega na rozkładzie wody na tlen i wodór, zużywane następnie w ogniwach paliwowych [2]. Prototyp urządzenia działał przez 45 godzin bez przerwy przy niezmienniej efektywności. Jest to bardzo interesujący i być może perspektywiczny sposób uzyskiwania energii.

Szczególne zainteresowanie jako źródła paliwa i energii wzbudzają algi [25, 28 ÷ 30]. Ich wykorzystywanie znane jest od dawna; stosowano je do wytwarzania ekstraktów używanych do wyrobu kremów, toników, szamponów i innych produktów dla kosmetyki. W ostatnich latach stwierdzono, że algi posiadają zdolności asymilacji dużych ilości CO₂. Jako organizmy autotroficzne wykorzystują promieniowanie słoneczne i CO₂ do syntezy wielu związków w temperaturze otoczenia. Produkują je znacznie skuteczniej niż rośliny uprawne. Z alg można otrzymać m.in. wielonienasycone kwasy tłuszczowe, bioetanol, biobutanol, chlorofil, l,3-glutan biowodór i in. Algi (glony) asymilują duże ilości CO₂, o czym świadczy fakt, iż na wytworzenie 100 Mg biomasy zużywają 180 Mg CO₂ [30]. Właściwości te sprawiają, że od kilku lat algi są przedmiotem rosnącego zainteresowania światowych firm chemicznych i energetyki [31]. Należą do nich: Algenol Biofuels, Exxon Mobil, Shell, Vattenfall, bio Fuel Systems (BFS), energetyczny koncern ENI oraz Europejski Związek Biomasy z Alg (*Europäische Algen Biomasse Verband*) zrzeszający ok. 40 przedsiębiorstw i jednostek akademickich [31, 32].

Szczególne zainteresowanie pozyskiwaniem biopaliwa z alg wyraziła Exxon Mobil, przeznaczając na opracowanie tej technologii 600 mln USD. Szanse uzyskania sukcesu potwierdza również zainteresowanie algami ponad 100 firm światowych. Poważnym czynnikiem przyczyniającym się do wykorzystywania alg jest uzyskanie z nich biopaliwa III generacji, uzyskiwanego z mikroorganizmów niekonkurujących z produktami wykorzystywanymi do produkcji żywności [33 ÷ 35]. Ponadto stwierdzono, że algi na drodze fotosyntezy wytwarzają biomasę 6–12 razy szybciej niż rośliny olejodajne (kukurydza, soja, rzepak, specjalne gatunki traw). Przewagę alg nad roślinami olejodajnymi podaje Tablica 2. Dotyczy to w szczególności uzysku oleju w przeliczeniu na hektar [32].

Rozpoznany zbiór alg liczy ok. 30 000 gatunków, jednak przemysłowe zainteresowanie wzbudza kilkaset z nich.

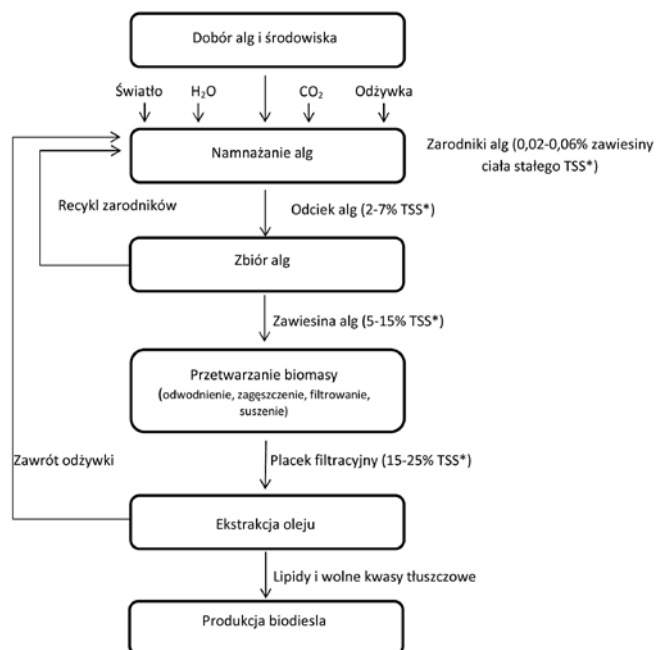
Wzrost alg następuje na drodze fotosyntezy w obecności promieniowania słonecznego i CO₂. Proces ich namnażania zależy od temperatury, nasłonecznienia, pH środowiska, pożywki hodowlanej i typu reaktora [29, 36].

Optymalny wzrost alg następuje w temp. 20–24°C, przy pH środowiska od 7,0 do 9,0 w środowisku zawierającym związki azotu, żelaza, fosforu i krzemu. Hodowla alg może przebiegać w wodzie słodkiej i w morskiej. Dla gatunków rozwijających się w wodzie morskiej optymalne stężenie soli zawarte jest w zakresie 20–24 g NaCl/l pożywki.

Do namnażania alg zaleca się stosowanie równomiernego naświetlenia środowiska, optymalnego mieszania i zasilania powietrzem zawierającym do 1% CO₂.

Olej wytwarzany z alg może być pozyskiwany przez rozbijanie komórek alg. Wykorzystując jednak metody inżynierii genetycznej uzyskano możliwość samorzutnego wydzielania oleju i gromadzenia go na powierzchni masy reakcyjnej. Proces ten nazwano bioprodukcją (biomanufacturing) w odróżnieniu od zwykłego odławiania alg (forming) [34].

Schemat blokowy produkcji biodiesla z alg podano na Rysunku 6 [32]. Hodowla alg może się odbywać w systemie otwartym (stawy kanałowe) i zamkniętym (fotobioreaktory) [29, 30].



Rys. 6. Schemat blokowy produkcji biodiesla z alg (glonów)

Stawy otwarte (*Open Raceway Ponds – ORPs*) zbudowane są w formie zamkniętej pętli tworzącej kanał o głębokości 0,3 m (Rys. 7) [39] i wyposażone w urządzenia do mieszania cieczy hodowlanej oraz do kontroli parametrów. Rozwinięta powierzchnia ma zapewnić dobre naświetlenie. Wadą tego systemu jest uzyskiwanie małych stężeń biomasy, parowanie wody oraz rozwój innych organizmów.

Wady te eliminuje lub ogranicza wykorzystanie systemów zamkniętych. Wykorzystuje się do tego celu fotobioreaktory (PB₃) [29, 40, 41].

Stanowią je transparentne dla światła rury, przez które przepływa ciecz hodowlana poddawana intensywnemu mieszaniu. Po oddzieleniu alg z systemu hodowli, ciecz zawracana jest do systemu po uzupełnieniu pożywki. Podstawowym parametrem wywierającym wpływ na wydajność biomasy jest prędkość przepływu cieczy hodowlanej. Przykład hodowli w fotobioreaktorze podaje Rysunek 8 [29, 39].



Rys. 7. Hodowla alg w stawach otwartych na Tajwanie



Rys. 8. Hodowla alg w fotobioreaktorach w Arizonie (USA)

Tablica 3
Porównanie otwartych i zamkniętych systemów upraw mikroalg

System upraw mikroalg	Systemy zamknięte – fotobioreaktory (PBRs)	Systemy otwarte
Kontrola zanieczyszczeń	łatwa	trudna
Ryzyko zanieczyszczeń	zredukowane	wysokie
Sterylnosc	osiągalna	brak możliwości
Kontrola procesu	łatwa	trudna
Kontrola gatunku	łatwa	trudna
Miksowanie	równomierne, jednolite	możliwe w niewielkim stopniu
System działania	wsadowy lub półciągły	wsadowy lub półciągły
Wymagana powierzchnia	w zależności od możliwości	PBRs – stawy
Stosunek powierzchni do uzysku	wysoki (20–200 m ²)	niski (50–10 m ²)
Zagęszczenie populacji komórek	wysokie	niskie
Nakłady inwestycyjne	wysokie	niskie
Koszty operacyjne	wysokie	niskie
Kapitał/koszty operacyjne stawów	stawy 3–10 razy niższe koszty	PBRs > stawy
Sprawność wykorzystania światła	wysoka	niewielka
Kontrola temperatury	możliwość utrzymania jednolitej temperatury	trudne
Produktywność	3–5 krotnie wyższa	niska
Straty wody	uzależnione od systemu chłodzenia	PBRs – stawy
Możliwość hydrodynamicznego oddziaływania stresowego na algi	wysoka	bardzo niska
Parowanie środowiska upraw	niskie	wysokie
Kontrola przesyłu gazu	wysoka	niska
Straty CO ₂	uzależnione od pH, zasadowości itd.	PBRs – stawy
Inhibicja tlenowa	większy problem w PBRs	PBRs > stawy
Koncentracja biomasy	3–5 razy większa w PBRs	PBRs > stawy
Zwiększenie (scale up)	trudne	trudne

Fotobioreaktory zapewniają uzyskanie kilkukrotnie większego zbioru alg w stosunku do systemów otwartych (ORPs). Porównanie własności obu systemów podano w Tablicy 3 [32]. Przedstawione dane wskazują, że oba systemy posiadają określone wady. Mimo tego, technologia hodowli alg jest intensywnie badana w wielu ośrodkach badawczych świata. Głównym celem tych prac jest zmniejszenie kosztów wytwarzania biomasy alg i jej przerobu.

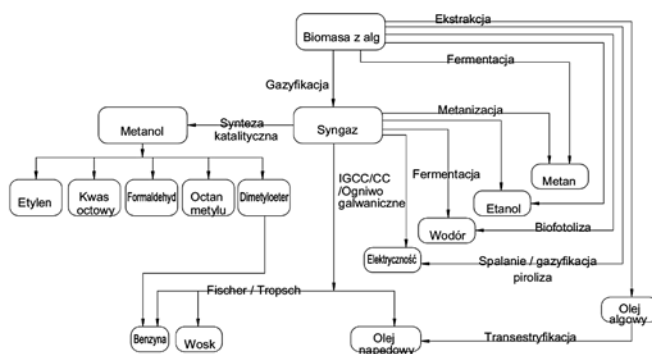
Intensywne badania nad wykorzystaniem alg i ditlenku węgla do produkcji biopaliw prowadzone są również w Europie [27]. Hiszpańsko-francuska firma Bio Fuel Systems (BFS) zbudowała w rejonie miasta Alicante 400 reaktorów o 8-metrowej wysokości wytwarzających sztuczną ropę, stanowiącą surowiec do uzyskania paliw o własnościach podobnych do uzyskiwanych z ropy naftowej (Tab. 4) [30].

Tablica 4
Porównanie właściwości biodiesla z alg, oleju napędowego i wg ASTM

Parametr	Biodiesel z alg	Olej napędowy	Wg normy ASTM
Gęstość, kg/dm ³	0,864	0,836	0,86–0,90
Lepkość, mm ² /s, 40°C	5,2	1,9–4,1	3,5–5,0
Temperatura zapłonu, °C	115	75	nie mniej niż 100
Temperatura krzepnięcia, °C	-12	od -10 do -50	-
Temperatura zablokowania zimnego filtra, °C	-11	-3,0	0
Liczba kwasowa, mg KOH/mg	0,374	maks. 0,5	maks. 0,5
Ciepło spalania, MJ/kg	41	40 45	-
Stosunek H/C	1,81	1,81	-

Wyniki przeprowadzonych badań wykorzystano do wykonania interesujących obliczeń. Podano, że zakład o powierzchni 50 km² może wyprodukować 1,25 mln baryłek zielonej ropy dziennie [27]. Jest to ilość znacząca na rynku paliwowym wielu krajów. Podano, że cena oleju napędowego otrzymanego z alg nie przekroczy 25 EUR za baryłkę, a benzyny 40 EUR. Przedstawiciel firmy ocenia, że uruchomienie produkcji może nastąpić za 5–10 lat [34, 40].

Biomasa z alg może być przetwarzana znanymi metodami i może być źródłem szeregu wartościowych produktów. Schemat przerobu alg podano na Rysunku 9 [41].



Rys. 9. Kierunki wykorzystania biomasy z alg

Podobną technologię do opracowanej przez firmę BFS rozwija w Niemczech firma Vattenfall [27].

Trwają również intensywne badania nad wykorzystaniem glonów (sinice) do produkcji bioetanolu na drodze fotosyntezy z H₂O i CO₂ [30, 31]. Firma Dow Chemical na budowę instalacji doświadczalnej przeznaczyła 50 mln USD i wspólnie z firmą Algenol Biofuels wdraża jednostopniowy proces wytwarzania etanolu z CO₂ i wody z wykorzy-

staniem sinic [31, 34]. W procesie prowadzonym, podobnie jak przy produkcji biopaliw, reakcja przebiega pod wpływem promieniowania słonecznego i alg modyfikowanych genetycznie w celu nadania im odporności na zwiększone stężenie etanolu i słoną wodę. Etanol ma być wydzielany metodą membranową, a nie destylacyjną.

Firma Algenol Biofuels bada również ten proces (*Direct To Ethanol*) z Uniwersytetem Humboldta w Berlinie, a na Florydzie buduje instalację o zdolności produkcyjnej 380 tys. l/r bioetanolu. W jej skład wchodzi 3 tys. bioreaktorów z przezroczystego tworzywa o długości 15 m i szerokości 1,5 m każdy. Etanol zateżony metodą membranową do stężenia 99,7% nadaje się do celów paliwowych. Według kierownictwa firmy, granicę opłacalności procesu *Direct to Ethanol* stanowi cena 100 USD za baryłkę ropy naftowej [31].

Intensywne badania nad poszukiwaniem nośników energii niestanowiących konkurencji dla przemysłu spożywczego (paliwa I generacji) są szczególnie ważne w świetle ostatnich propozycji Unii Europejskiej ograniczenia ilości biokomponentów w paliwie do 5% [42, 43]. Stwierdzono, że decyzja ta umożliwi dokonanie oszczędności produktów żywnościowych pozwalających zaspokoić potrzeby na wyżywienie 127 mln ludzi. Jej konsekwencją będzie jednak zamykanie instalacji produkujących biokomponenty I generacji i wzrost bezrobocia.

Podsumowanie

Rosnące zapotrzebowanie na energię i paliwa przy rosnących cenach nośników energii wymusza intensyfikację poszukiwań odnawialnych nośników i oszczędność energii. Energetyczne działania w tym kierunku podjął również przemysł chemiczny – poważny konsument energii. Objęto nimi modernizację już eksploatowanych technologii, zmianę polityki inwestowania oraz poszukiwania nowych nośników energii organiczając wykorzystywanie tych, którymi zainteresowany jest przemysł spożywczy.

W świetle prowadzonych badań perspektywę rozwoju posiadają technologie wytwarzania bioetanolu i biobutanolu z celulozy oraz wykorzystanie genetycznie modyfikowanych alg do produkcji bioetanolu i „zielonej” ropy. Doświadczalne instalacje hodowli alg i produkcji biopaliw eksploatowane są w kilku krajach, a uzyskiwane wyniki rokują możliwość ich wdrożenia do przemysłu w ciągu najbliższych 5–10 lat. Przedstawioną tematykę badań podjęły również, choć z opóźnieniem, niektóre ośrodki krajowe; potencjał intelektualny i techniczny uzasadnia oczekiwanie na sukces, lecz w bardziej odległym czasie niż deklarują ośrodki zachodnie.

Literatura

1. Tytko R., Odnawialne źródła energii, OWG Warszawa, 2009.
2. Piela P., Czerwiński A., Przegląd technologii ogniw paliwowych, Przem. Chem., 2006, 85/1, 13-18 i 85/3, 164-170. Zasuń R.: *Czy lasy pójdą na prąd*. Gazeta Wyborcza, Gospodarka, 2012.03.21.
3. Gosiewski K.: *Antropogeniczne globalne ocieplenie w świetle wiedzy*. Przem. Chem. 2009, 88/9, 898–906.
4. Gruszka A.: *CO₂ – tlenkiem szczęścia czy nieszczęścia*. Chemia Przemysłowa 2008, 6, 17–19.
5. Pietrzak R.: *Ditlenek węgla a efekt cieplarniany. Manipulacja medialna czy rzeczywistość groźba*. Przem. Chem. 2012, 91/2, 125–127.
6. Teluk T.: *Mitologia efektu cieplarnianego*. Fundacja Instytutu Globalizacji, 2008.
7. Bednarz L.M.: *Kopenhaga. Polityka i środowisko*. Przem. Chem. 2010, 89/3, 187–189.
8. Owczuk M.: *Biodiesel a ochrona środowiska*. Przem. Chem. 2009, 88/3, 240–242.
9. Ogonowski J., Skrzyńska E.: *Ditlenek węgla, obawy, zagrożenia i nadzieje*. Chemik 2007, 60, 426–429.
10. Wasilewski J.: *Ditlenek węgla – zagrożenia i perspektywy*. Seminarium Platforma Innowacji Technologicznej, Opole, 2011.12.08., PITRO.
11. Anonim: *Morze Północne – potencjalne źródło CO₂*. Przem. Chem. 2009, 88/11, 12–13.
12. Wasilewski J., Zimoch J.: *Ekologiczne aspekty rozwoju technologii chemicznej organicznej*. Przem. Chem. 2009, 88/9, 986–995.
13. Anonim: *Udział przemysłu chemicznego w dekarbonizacji gospodarki*. Przem. Chem. 2010, 89/2, 115.
14. Anonim: *DSM rozwija produkcję bioetanolu celulozowego*. Przem. Chem. 2012, 91/4, 486.
15. Mccoy M.: *Diversa and Celunol plan new player in cellulosic ethanol*. Chem. Eng. News 2007, 85/8, 11 (Przem. Chem. 2007, 86/5, 449).
16. Anonim: *Etanol celulozowy – paliwo przyszłości*. Przem. Chem. 2012, 91/3, 433.
17. Anonim: *Etanol celulozowy w USA. Zamierzenia i rzeczywistość*. Przem. Chem. 2009, 88/8, 916–917.
18. Anonim: *Butanol jako paliwo i półprodukt chemiczny*. Przem. Chem. 2007, 86/7, 814–815.
19. Garncarek Z., Kociolek-Balawajder E.: *Biobutanol. Perspektywy rozwoju produkcji*. Przem. Chem. 2009, 86/6, 658–666.
20. Smerkowska B.: *Biobutanol – produkcja i zastosowanie w silnikach Diesla*. Chemik 2011, 65/5, 549–556.
21. Capoy A.: *DuPont i BP pracują nad nowym biopaliwem*. The Wall Street Journal Polska – dziennik finansowy, 2008.07.31.
22. Anonim: *Butanol jako paliwo i półprodukt chemiczny*. Przem. Chem. 2007, 86/7, 814–815.
23. Nazimek D, Czech B.: *Sztuczna fotosynteza – sposób na zagospodarowanie emisji CO₂*. VII seminarium „Ochrona Środowiska”, Kraków, 2009.10.12.
24. Krzemińska J., Tys. J.: *Mikroglony jako źródło biomasy energetycznej*. Chemik 2012, 66, 12, 1294–1297.
25. Pawłowski L.: *Nie finansujemy perpetuum mobile*. Gazeta Wyborcza, 2009.09.06.
26. Kościelniak P.: *Ekologiczna ropa naftowa*. Rzeczpospolita, Nauka, 2011.04.05, A18.
27. Chisti Y.: *Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances 2007, 25, 294–306.
28. Cieśliński H.: *Biomasa z alg*. Chemia Przemysłowa 2012, 3, 46–51.
29. Iglirski B., Buczkowski R., Piechota G.: *Algi. Źródło substancji chemicznych*. Przem. Chem. 2011, 90/6, 1186–1190.
30. Anonim: *Biopaliwa III generacji*. Przem. Chem. 2012, 91/9, 1717-1718.
31. Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S.: *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010, 14, 217-232.
32. Voith M.: *Start – up companies see algae as the new renewable fuel source*. Chem. Eng. News 2009, 87/4, 22-23 (Przem. Chem. 2009, 88/5, 623-624).
33. Voith M.: *Project will tests a process to turn CO₂ into ethanol*. Chem. Eng. News 2009, 87/27, 10 (Przem. Chem. 2009, 86/9, 979).
34. Anonim, *Biodiesel z glonów*. Przem. Chem. 2007, 86/9, 926
35. <http://www.growing-algae.com/algae-growing-conditions.html>, Algae Growing Conditions.
36. Grima E.M., Fernandez F.G.A., Camacho F.G., Chisti Y.: *Photobioreactors: light, regime, mass transfer and scaleup*. Journal of Biotechnology 1999, 70, 231-247.
37. Travieso L., Hall D. D., Rao K. K., Benitez F., Sanchez E., Borja R., *A helical tubular photobioreactor producing Spirulina in a semicontinuous mode: International Biodeterioration and Biodegradation*, 2001, 47, 151-155.
38. <https://newbusiness.grc.nasa.gov/files/2008/12/ben-amotz-nasa-nov-2008.pdf>, Bio-fuel and CO₂ capture by algae.
39. Kowalski K.: *Paliwo do aut z niczego*. Rzeczpospolita – Nauka, 2011.03.3, A 18.
40. [www. Algae.com](http://www.Algae.com)
41. Kublik A.: *Unia ma dość biopaliw*. Gazeta Wyborcza, 2012.09.19.
42. Dziennik radiowy, program I - wiadomości, 2012. 10. 18 godz. 6⁰⁰.

Prof. dr hab. inż. Jerzy WASILEWSKI ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej (1958). Jest pełnomocnikiem Dyrektora Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – technologia chemiczna organiczna, kataliza przemysłowa.

Dr inż. Jolanta ZIMOCH ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (1985). Doktorat na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (1999). Jest adiunktem w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Pełni funkcję kierownika Zakładu Usług i Ekspertyz. Specjalność – technologia detergentów. e-mail: zimoch.j@ics.com.pl, tel. 77 487 36 15