Možnosti využitia rias na redukciu emisií CO_2 a výrobu palív

Jozef Mikulec
VÚRUP, a.s.

Seminár „Súčasné trendy v komplexnom spracovaní ropy a druhá generácia biopalív“, Bratislava, 6.6.2013

Produkcia oxidu uhličitého v priemysle

- Výroba elektriny a tepla
- Výroba vodíka
- Výroba cementu a vápna
- Výroba bioetanolu
- Rafinérie ropy:
  - Ťažba 1-4%
  - Spracovanie ropy 8-10%
  - Distribúcia 1%

CO_2 – nákladová položka rafinérie

- Energie predstavujú 60% prevádzkových nákladov rafinérie
- Slovnaft – priemerné ročné spracovanie ropy 6 mil. ton
- Ročná produkcia CO_2 na úrovni 1 mil. ton
- Rafinérsky sektor EÚ 140 mil. t/r, 3% emisií
- Na porovnanie rôznych rafinérií bola zavedená Salamon„ complexity weighted tonne (CWT)“,
- 0,0295 t CO_2/CWT pre 10% najlepších rafinérií
- 0,037 t CO_2/CWT priemer

Možnosti zníženia emisií CO2

Existuje niekoľko možností na zníženie emisií spalín a skleníkových plynov ako aj možností na zachytávanie, čistenie a prípadné využívanie CO_2 . Stručný prehľad je nasledovný :

• Využitie nukleárnej energie a obnoviteľných zdrojov palív a energií

• Chemický systém čistenia CO_2 založeného na vypieraní pomocou MEA alebo DEA a využitie čistého CO_2 potravinárskom priemysle (sýtené nápoje)

• Chemické využitie separovaného CO_2 na výrobu etylén karbonátu (EC) alebo dimetyl karbonátu (DMC)

• Chemické využitie CO_2 (hlavne redukciou s C, CO, CH_4 and H_2O) pre produkciu syntézneho plynu a následnú výrobu palív a/alebo alkoholov

• Zníženie emisií zlepšením energetickej účinnosti technologických procesov (zníženie energetickej náročnosti procesov, využívanie DEZ a pod.)

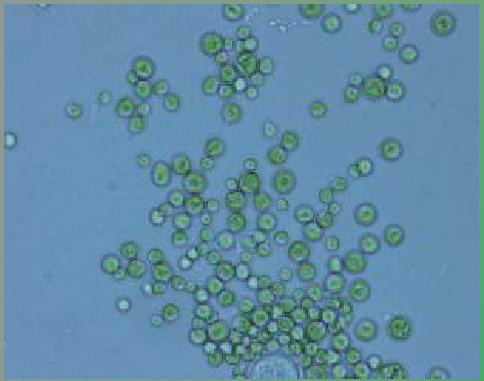
• Zachytávanie a ukladanie CO_2 do podzemia - Carbon dioxide capture and storage of CO_2 in underground geological formations (CCS)

• Zachytávanie CO_2 a jeho fixácia v mikroriasách

•Ťažba ropy

•Skladovanie obnoviteľnej elektriny metanizáciou (budúcnosť)

RIASY - VŠEOBECNE



Riasy spolu so sinicami predstavujú najjednoduchšie autotrofné organizmy (väčšinou mikroskopické) s nenáročnými požiadavkami na rast.

Faktory na rast: *svetlo, CO_2, voda, teplota, N, P a K.*

• Oveľa vyššia produktivita v porovnaní s bežnými poľnohospodárskymi plodinami (exponenciálny rast umožňuje zdvojnásobiť ich biomasu za menej ako 3,5 hod)

• Neohrozujú potravinové zdroje

• Použitie na miestach, kde je neúrodná pôda

• Podstatne nižšia spotreba vody (v porovnaní s inými plodinami) v prepočte na jednotku produktu

• Kultivácia v morskej vode

• Môžu využívať a fixovať odpadové CO_2 (1 kg suchej biomasy rias zužitkuje asi 1,83 kg CO_2)

• Sú schopné spolupodieľať sa na čistení odpadových vôd

ALGAL BIOMASS PRODUCTION SYSTEMS

System Inputs Selection Criteria	Production System Components	Harvesting Methods & Systems	Extraction Methods & Systems	System Outputs Products from oil and biomass
Algal Species	Ponds & PBRs	Sedimentation	Expeller Press	Biodiesel and Biocrude
Sunlight	Fermentation Systems	Centrifuges	Hexane Solvent	Renewable Diesel, Gasoline
Water Source	Equipment	Filtration	Supercritical CO2	Animal and Fish Feed
CO2 Source	Energy & Labor	Microstraining	Enzymatic Hydrolysis	Livestock Feed Protein Additives
Nutrients npk	System Monitors	Foam Fractionation	Microwave	Organic Fertilizer
Suitable Land	Biometric Analysis	Bio Flocculation	Cavitation	Pharmaceutical Products
Finance	CAPEX Estimates	Electro Flocculation	Ultrasonic Cavitation	Green Plastics, Chemicals
	OPEX Estimates	Shrimp & Fish	Cellular Decompression	Omega 3, 6 and DHA oils
	Target Markets & Strategies			Clean Power Generation

Source: Algae 2020, Emerging Markets Online Consulting Services

Základné požiadavky pre systémy na rast rias-1

- Primeraná svetelná expozícia – konečná hustota kultúry je obmedzená dostupnosťou svetla, je nepriamo úmerná vzdialenosti ktorou musí svetlo prenikať
- Eliminácia kyslíka – riasy produkujú kyslík priamo úmerne s rastom, musí sa odstraňovať lebo sú pre ďalší rast toxické
- Cirkulácia kultúry – má vplyv na distribúciu svetla, elimináciu kyslíka a redukciu bio-usadenín

Základné požiadavky pre systémy na rast rias-2

- Regulácia teploty- pre každý druh rias existuje optimálne rozmedzie teploty
- Schopnosť čistenia – je rozhodujúca pre dlhodobé použitie a výkonnosť
- Dodávka CO_2 – efektívne zachytenie oxidu uhličitého je dôležitá súčasť dizajnu systému na rast rias
- Zber rias – líši sa podľa spôsobu ďalšieho využitia rias, predstavuje významnú položku nákladov

Typy foto-bioreaktorov a ich krátka charakteristika

- Uzavreté a otvorené systémy
  - otvorené systému sú väčšinou nádrže
    - ich výhodou je jednoduchá konštrukcia, ale zlé využitie svetla, nebezpečenstvo kontaminácie a vyparovanie vody
    - prúdenie sa zabezpečuje mechanicky, napr. lopatkami
    - veľkou nevýhodou je krátka doba vzájomného kontaktu rias a CO_2, ktorá výrazne znižuje účinnosť zariadenia
    - takéto riešenie neumožňuje regulovať túto dobu.
  - uzavreté systémy
    - majú výhodu v tom, že je možné efektívne regulovať parametre, ktoré majú vplyv na kultiváciu
    - prevažne sú vyrobené zo sklenených rúr, alebo plochých panelov, napr. z polykarbonátov
    - ich výhodou je dobré využitie svetla,
    - majú sklon k prehrievaniu sa a pri plochých paneloch k vytváraniu biofilmov na vnútornej ploche stien

Otvorené miešané nádoby

- vhodné riešenie pre redukciu akumulácie O_2
- nevýhodou je malý pomer plochy voči objemu reaktora a tým sa zmenšuje prienik svetla
- nevýhodou je tiež vznik vysokých šmykových napätí v dôsledku miešania

Prebublávané stĺpové zariadenia

- nízka cena
- vysoká povrchová plocha v pomere k objemu
- nemajú pohyblivé časti
- uspokojivý prestup tela a látky, dobrá priepustnosť kyslíka
- účinnosť fotosyntézy závisí od prietoku plynu, pričom sa odporúča vyššia ako 0,05 m^{-1}

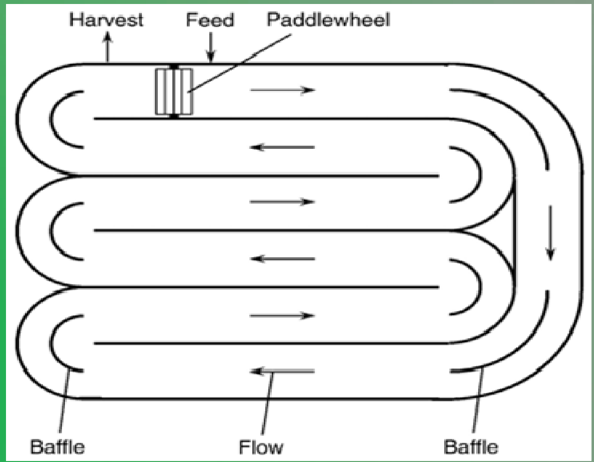
„Airlift“

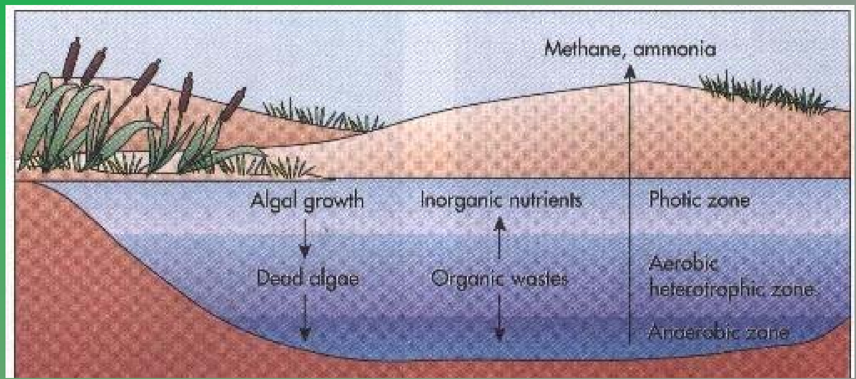
- umožňuje prúdenie kvapaliny a plynu cez vonkajšiu, osvetlenú časť a vnútornú vostavbu, kde je sústava v tme
- vzniká podobný svetelný režim, ako je pri zábleskovom osvetľovaní

Otvorené systémy –open ponds

- Otvorené systémy – relatívne lacné, možnosť kontaminácie.
- Rozdeľujú sa na niekoľko typov :

- podlhovasté nádrže s cirkuláciou,
- kruhové nádrže,
- naklonené OPBR,
- prirodzené nemiešané nádrže



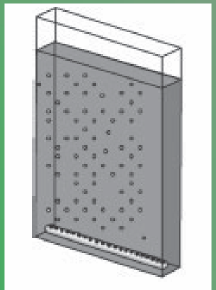


Realizácie:

Aurora Biofuels, GreenFuel Technologies, PetroAlgae, Seambotic

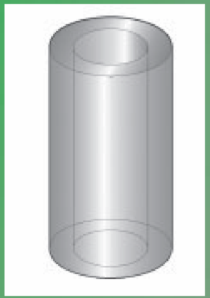
Uzavreté PBR

Uzavreté reaktory – rôzne typy, musia zohľadniť predchádzajúce požiadavky, rozhoduje najmä cena.



Ploché reaktory

Rúrové reaktory

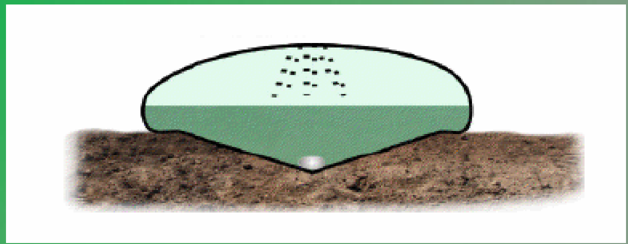


Prebublávané valcové reaktory

Eng. Life Sci. 2009, 9, No. 3, 165–177

Kombinované riešenia

- Offshore Membrane Enclosure for Growing Algae (OMEGA) systém využíva kultiváciu rias v plastových vreciach umiestnených na vodnej hladine,
- Simgae^{TM} cultivation system využíva plastové rukávy umiestnené na upravenom povrchu



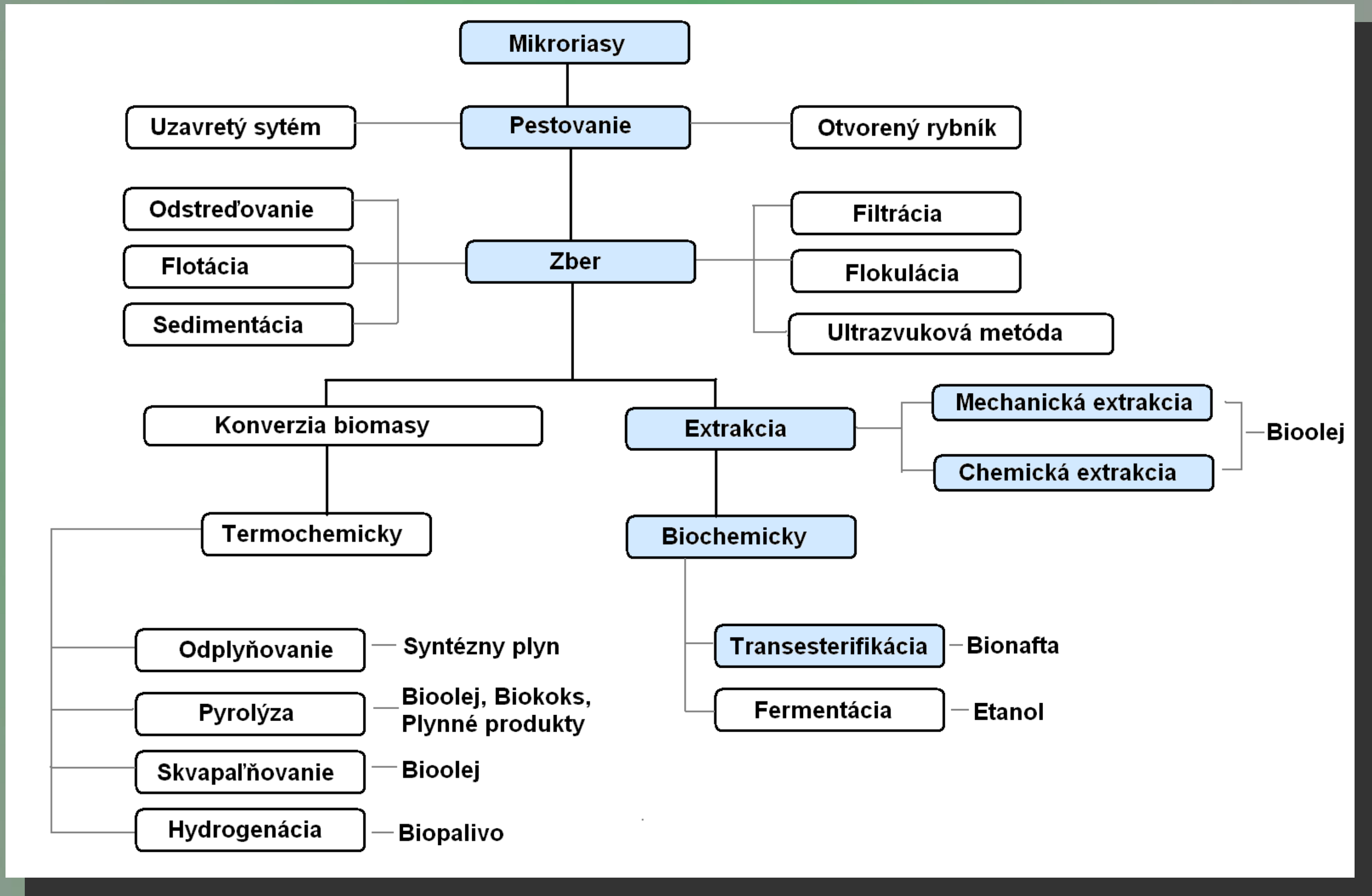
Riasy a čistiarne odpadových vôd

Výhody využitia rias pri čistené odpadových vôd:

- Zníženie nákladov na čistenie,
- Nižšia spotreba energií,
- Zníženie tvorby kalu,
- Zníženie emisií GHG,
- Produkcia biomasy z rias.

V prípade čistenia komunálnych odpadových vôd sa dajú použiť najmä na odstránenie prebytku nutrientov - dusíka a fosforu.

Využitie mikrorias na výrobu biopalív



E. Suali, R. Sarbatly / Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 4316– 4342

Chemical composition of algae on a dry matter basis (%)

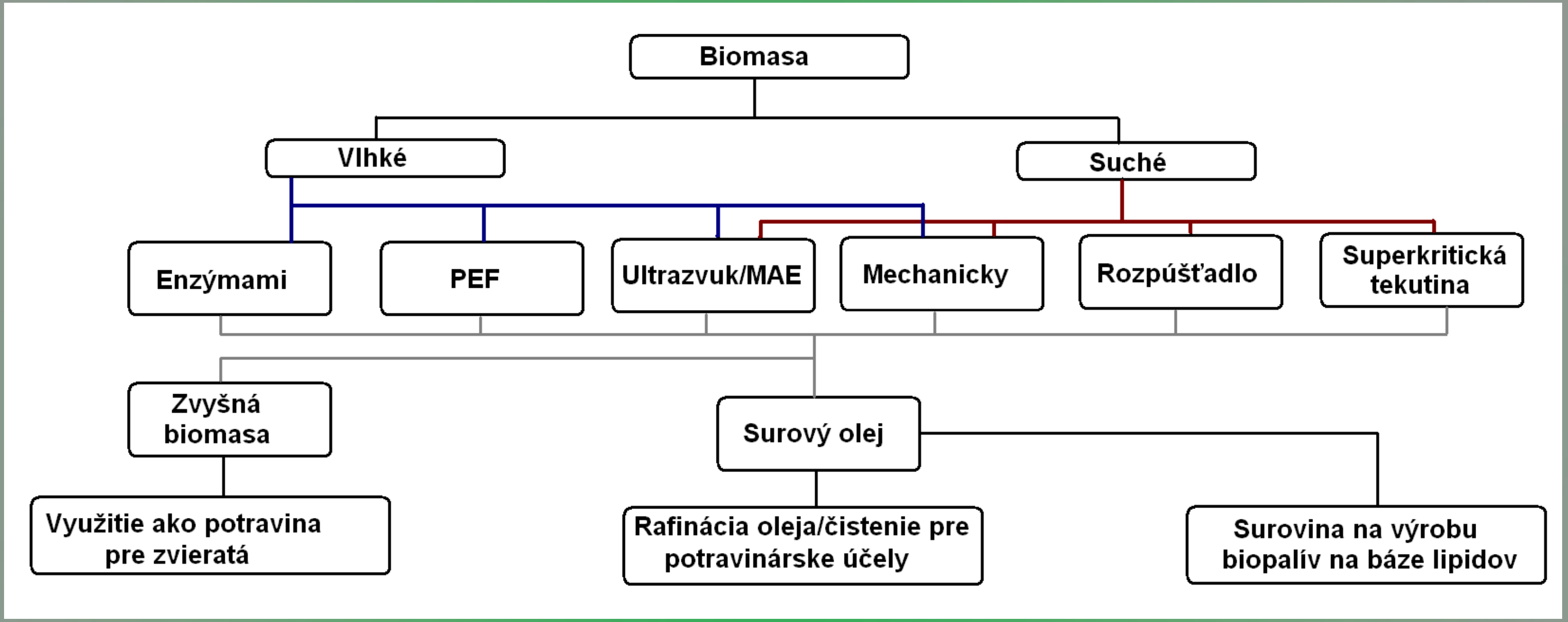
Species of sample	Proteins	Carbohydrates	Lipids	Nucleic acid
Scenedesmus obliquus	50–56	10–17	12–14	3–6
Scenedesmus quadricauda	47	—	1.9	—
Scenedesmus dimorphus	8–18	21–52	16–40	—
Chlamydomonas rheinhardii	48	17	21	—
Chlorella vulgaris	51–58	12–17	14–22	4–5
Chlorella pyrenoidosa	57	26	2	—
Spirogyra sp.	6–20	33–64	11–21	—
Dunaliella bioculata	49	4	8	—
Dunaliella salina	57	32	6	—
Euglena gracilis	39–61	14–18	14–20	—
Prymnesium parvum	28–45	25–33	22–38	1–2
Tetraselmis maculata	52	15	3	—
Porphyridium cruentum	28–39	40–57	9–14	—
Spirulina platensis	46–63	8–14	4–9	2–5
Spirulina maxima	60–71	13–16	6–7	3–4.5
Synechoccus sp.	63	15	11	5
Anabaena cylindrica	43–56	25–30	4–7	—

Source: Becker, 1994.

Bioplyn z rias

- Bioplyn sa dá vyrábať aj anaeróbnou fermentáciou rias samostatne alebo s inými substrátmi.
- Produktom fermentácie je zmes metánu, oxidu uhličitého a sírovodíka.
- Výhodou použitia rias na výrobu bioplynu je možnosť použiť mokrú suspenziu rias.
- Riasy môžu v bioplynovej stanici využiť odpadový CO_2 z kogenerácie a odpadové teplo.

Separácia lipidov z rias



PEF – pulzné elektrické pole
MAE – extrakcia použitím mikrovlnných vĺn

Bionafta z rias

- Riasy obsahujú lipidy, ktoré sa dajú využiť na výrobu metylesterov,
- Komplikáciou je potreba separácie rias, ich vysušenie a extrakcia triacylgylcerolov (TAG).
- Množstvo a zloženie TAG je závislé na kmeni rias a na kultivačných podmienkach.
- Bionafta z riasového oleja má lepšie nízkoteplotné a horšie antioxidačné vlastnosti

Table 4 Main fatty acids present in *Spirulina maxima* (Sp), *Chlorella vulgaris* (Cv), *Scenedesmus obliquus* (Sc), *Dunaliella tertiolecta* (Dt), *Nannochloropsis* sp. (Nanno) and *Neochloris oleabundans* (Neo) oil extracts

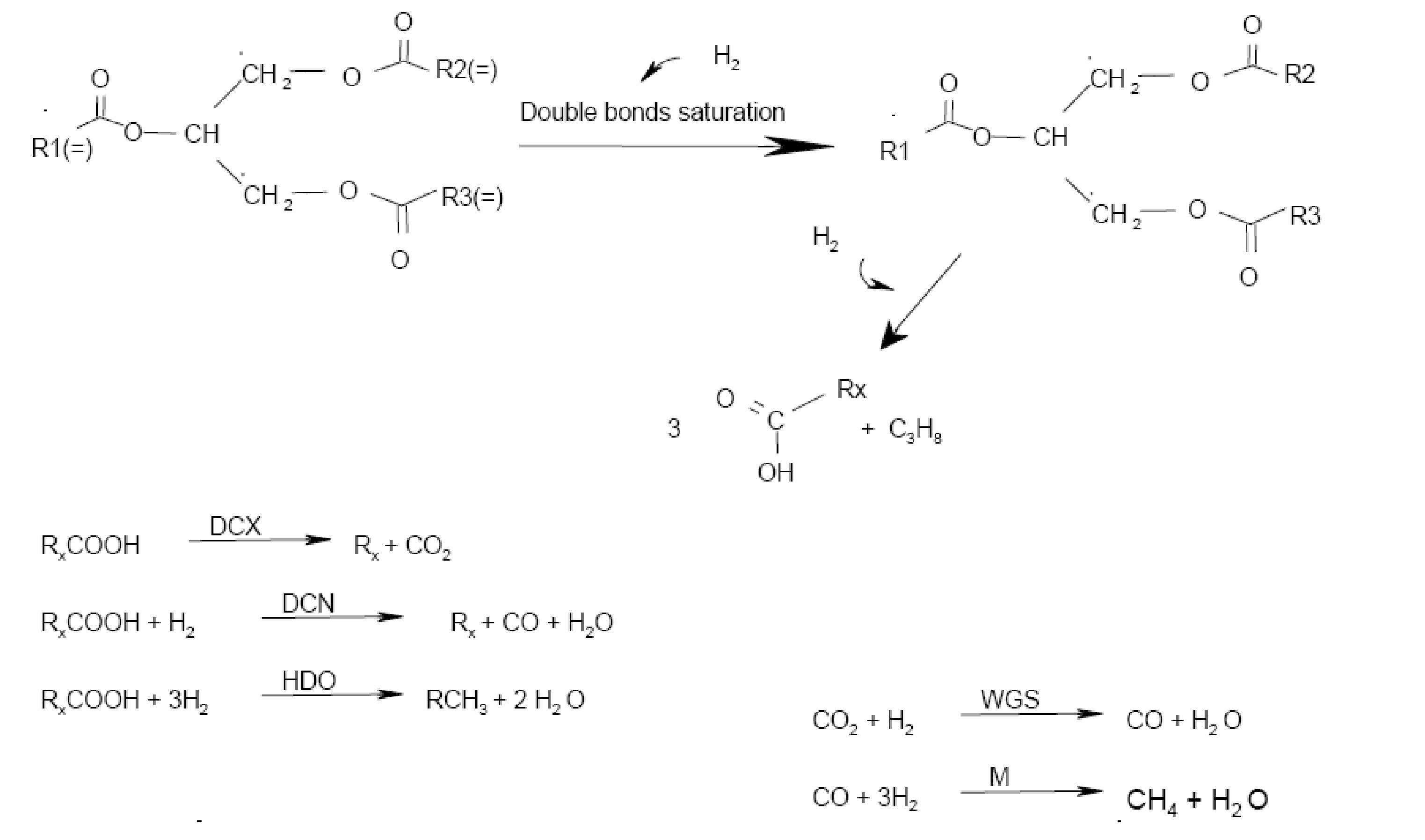
Fatty acid	Sp (% w w^{-1})	Cv (% w w^{-1})	Sc (% w w^{-1})	Dt (% w w^{-1})	Nanno (% w w^{-1})	Neo (% w w^{-1})
14:0	0.34	3.07	1.48	0.47	7.16	0.43
16:0	40.16	25.07	21.78	17.70	23.35	19.35
16:1	9.19	5.25	5.95	0.88	26.87	1.85
16:2	n.d.	n.d.	3.96	3.03	0.39	1.74
16:3	0.42	1.27	0.68	1.24	0.48	0.96
16:4	0.16	4.06	0.43	10.56	n.d.	7.24
18:0	1.18	0.63	0.45	n.d.	0.45	0.98
18:1	5.43	12.64	17.93	4.87	13.20	20.29
18:2	17.89	7.19	21.74	12.37	1.21	12.99
18:3	18.32	19.05	3.76	30.19	n.d.	17.43
18:4	0.08	n.d.	0.21	n.d.	n.d.	2.10
20:0	0.06	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20:1	n.d.	0.93	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20:2	0.48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20:3	n.d.	0.83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20:4	n.d.	0.23	n.d.	n.d.	2.74	n.d.
20:5	n.d.	0.46	n.d.	n.d.	14.31	n.d.
Saturated	41.74	28.56	23.71	18.17	30.96	20.76
Unsaturated	51.97	51.91	54.66	63.14	59.20	64.60

J Ind Microbiol Biotechnol (2009) 36:269–274

Hydrodeoxygenácia lipidov z rias

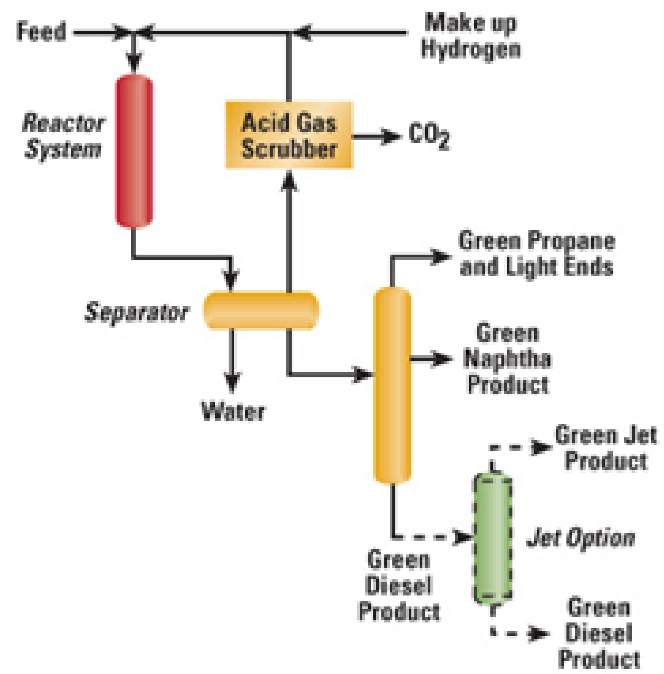
- Syntetickú naftu možno vyrobiť z lipidov pomocou heterogénnych katalyzátorov NiMo, NiW/Al_2O_3, zeolit v atmosfére vodíka pri teplotách 320-380°C a tlaku vodíka >5,5MPa
- Vzhľadom k zloženiu oleja je možné vyrobiť aj frakciu leteckého petroleja
- Komerčne je realizované fi Solazyme pre US Navy - Solajet™

Reakčná schéma hydrodeoxygenácie TAG



Stefano Melis et al.:, Catalytic Solution for the Co-Processing of Vegetable Oils in Conventional Hydrotreaters, 45th International Petroleum Conference, Bratislava, June 2011

Schéma procesu Ecofining



J. Holmgren et al., New developments in renewable fuels offer more choices,in: Hydrocarbon Processing, Sept. 2007, p. 67-71

Výroba etanolu z rias

- Riasy obsahujú okrem proteínov a lipidov aj škrob,
- Úpravou kultivačných podmienok sa dá zvýšiť/optimalizovať obsah škrobu,
- Škrob možno rozložiť na jednoduché cukry klasickými metódami (enzýmy, kyslý rozklad)
- Je potrebný rozsiahly aplikačný výskum na optimalizáciu procesu.

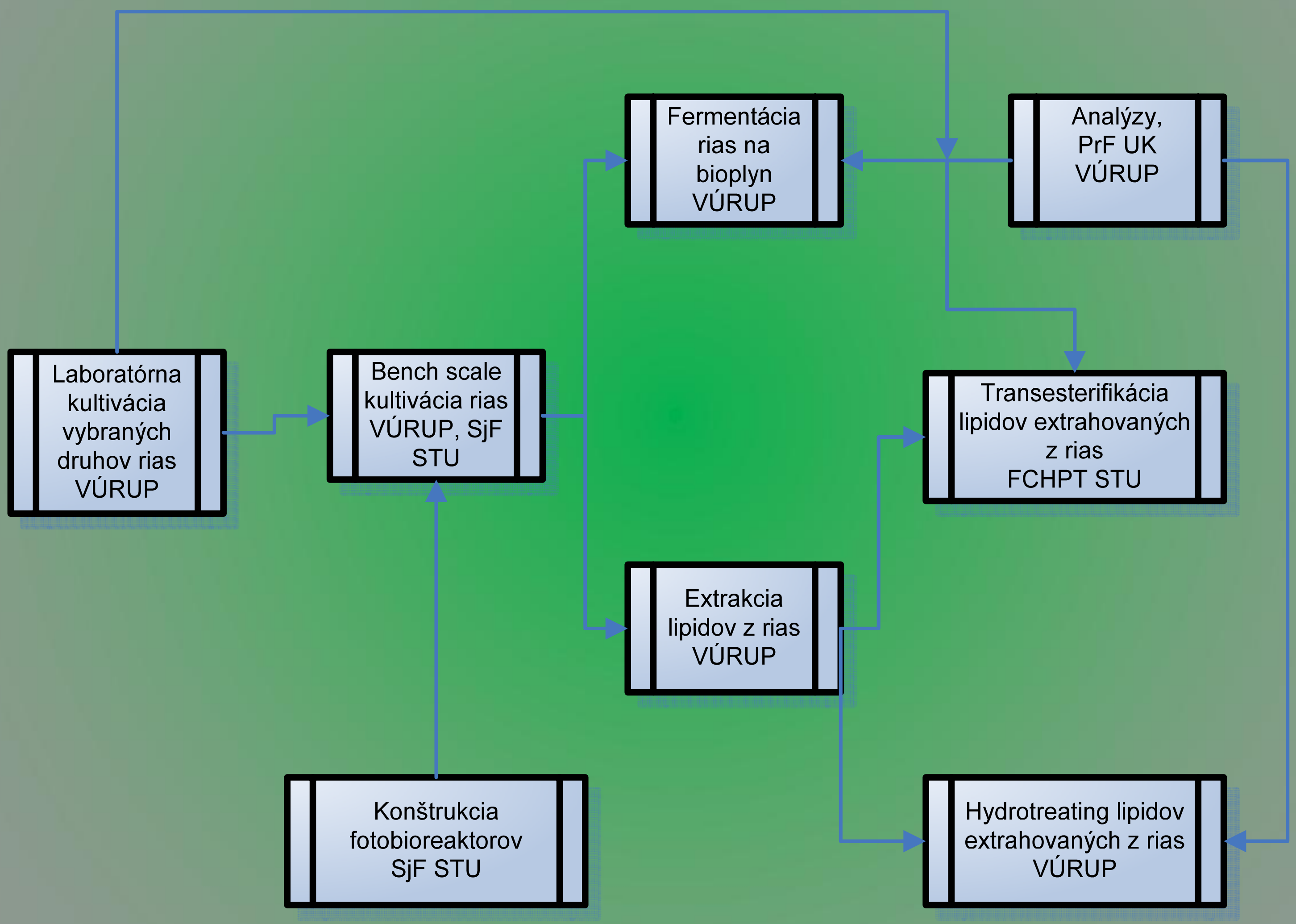
Produkcia vodíka z rias

- Niektoré druhy zelených rias sú schopné produkovať vodík v prípade úpravy rastových podmienok,
- Riasa *Chlamydomonas reinhardtii* pri nedostatku síry uvoľňuje vodík miesto kyslíka.

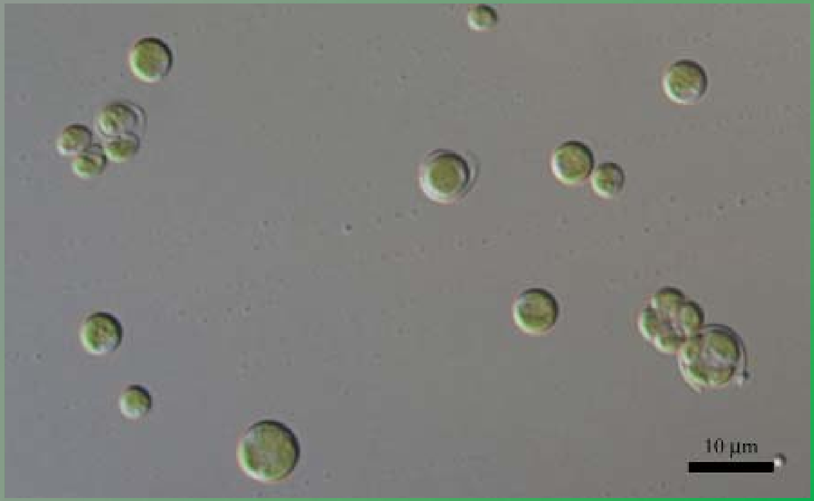
Ciele projektu Algafix

- Cieľom projektu je výskum fixácie CO_2 pomocou rias a ich ďalšie využitie na výrobu bioplynu a/alebo zložiek do motorových palív.
- Technológia bude odskúšaná ako integrovaný proces utilizácie CO_2 riasami pri súčasnom čistení odpadových vôd, s možnosťou využitia odpadovej G-fázy z výroby FAME.
- Druhým stupňom bude vývoj technológie využitia rias alternatívne na výrobu bioplynu resp. využitie lipidov z rias na výrobu kvapalných motorových biopalív druhej generácie.
- Predmetom výskumu je predovšetkým integrované zníženie produkcie skleníkových plynov GHG.

Schéma riešenia projektu

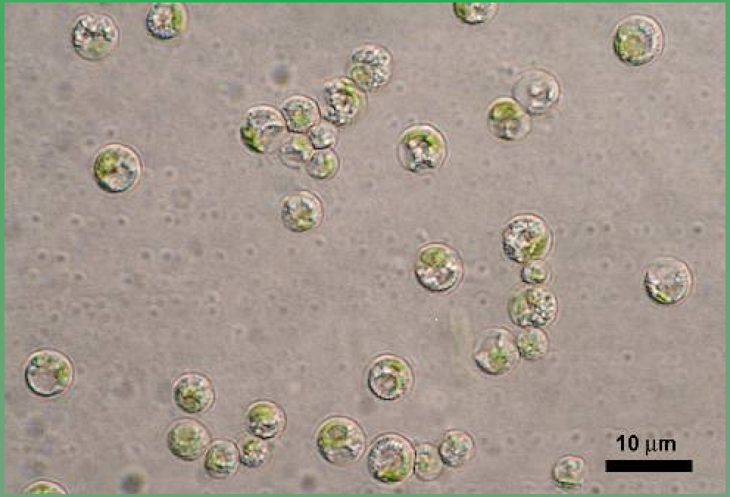


RIASY POUŽITÉ V EXPERIMENTOCH



Chlorella vulgaris

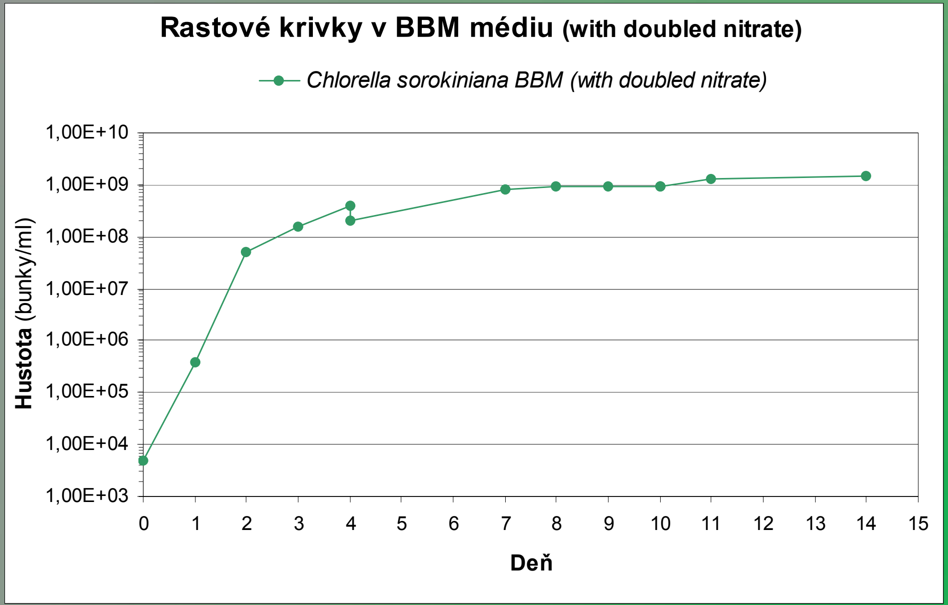
Chlorella kessleri

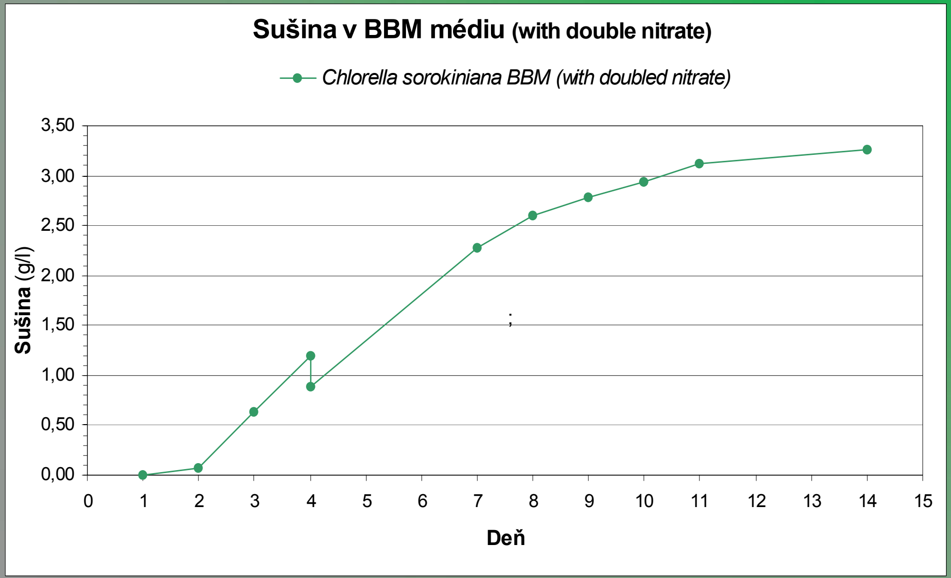


Chlorella sorokiniana

Zdroj obrázkov: Culture Collection of Autotrophic Organisms, Třeboň

LABORATÓRNE KULTIVÁCIE



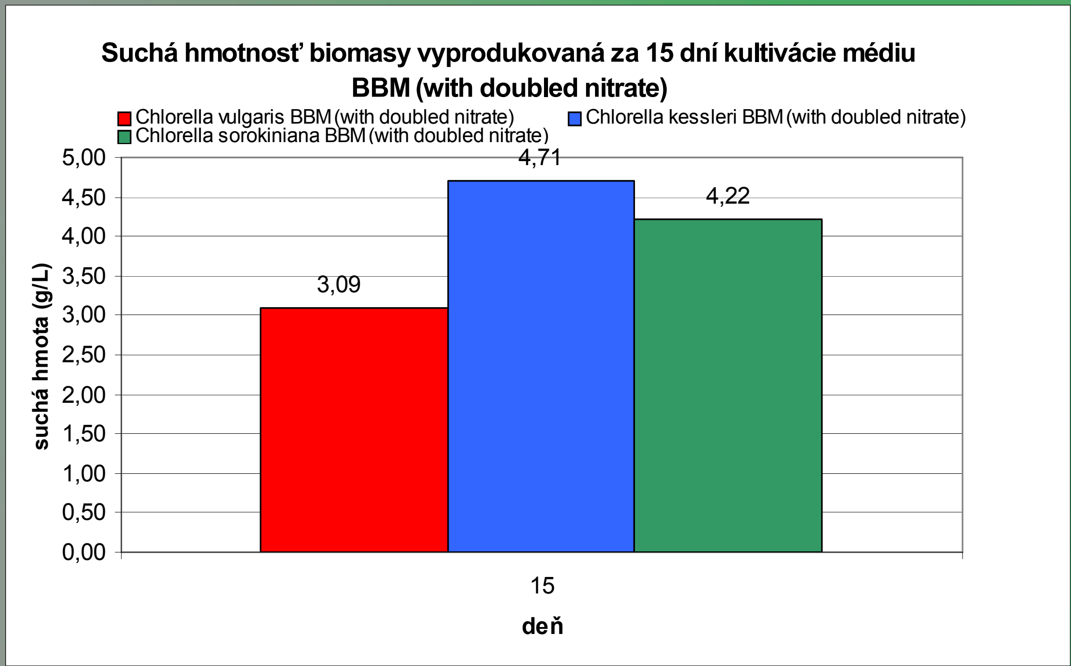


KULTIVÁCIA PO 14 DŇOCH

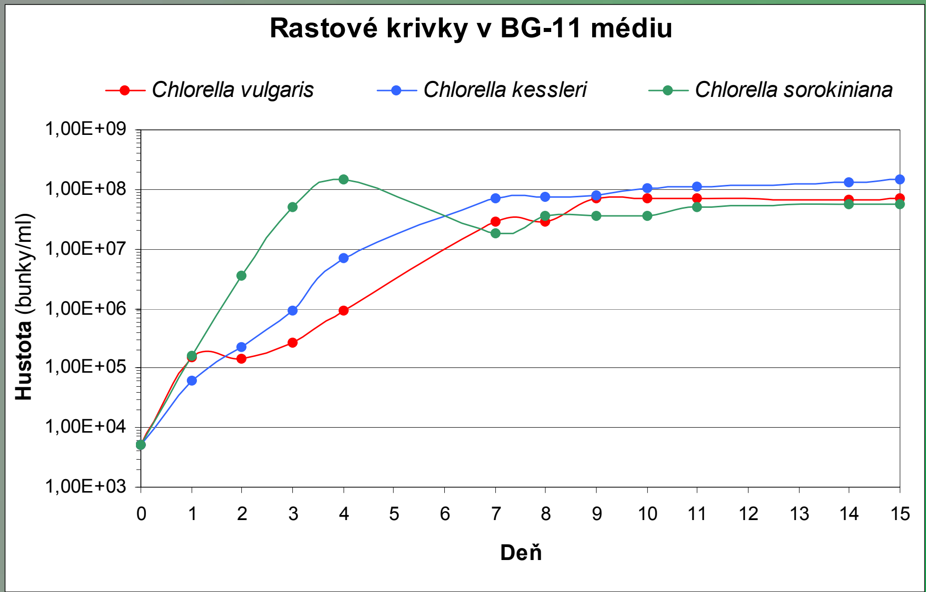
Chlorella sorokiniana

LABORATÓRNE KULTIVÁCIE

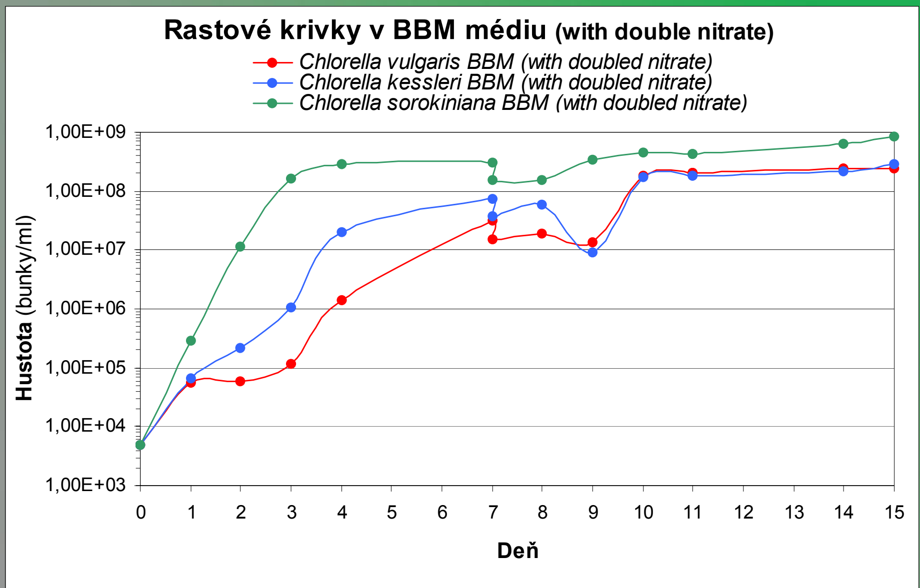
BBM_{dn}



LABORATÓRNE KULTIVÁCIE



BG-11



BBM_{dn}

„OUT-DOOR“ KULTIVÁCIA

Chlorella sorokiniana $\text{BBM}_{\text{MOČOVINA}}$ (autotrofia, deň-noc, CO_2: 5 – 10 % v/v)

26.7.2012

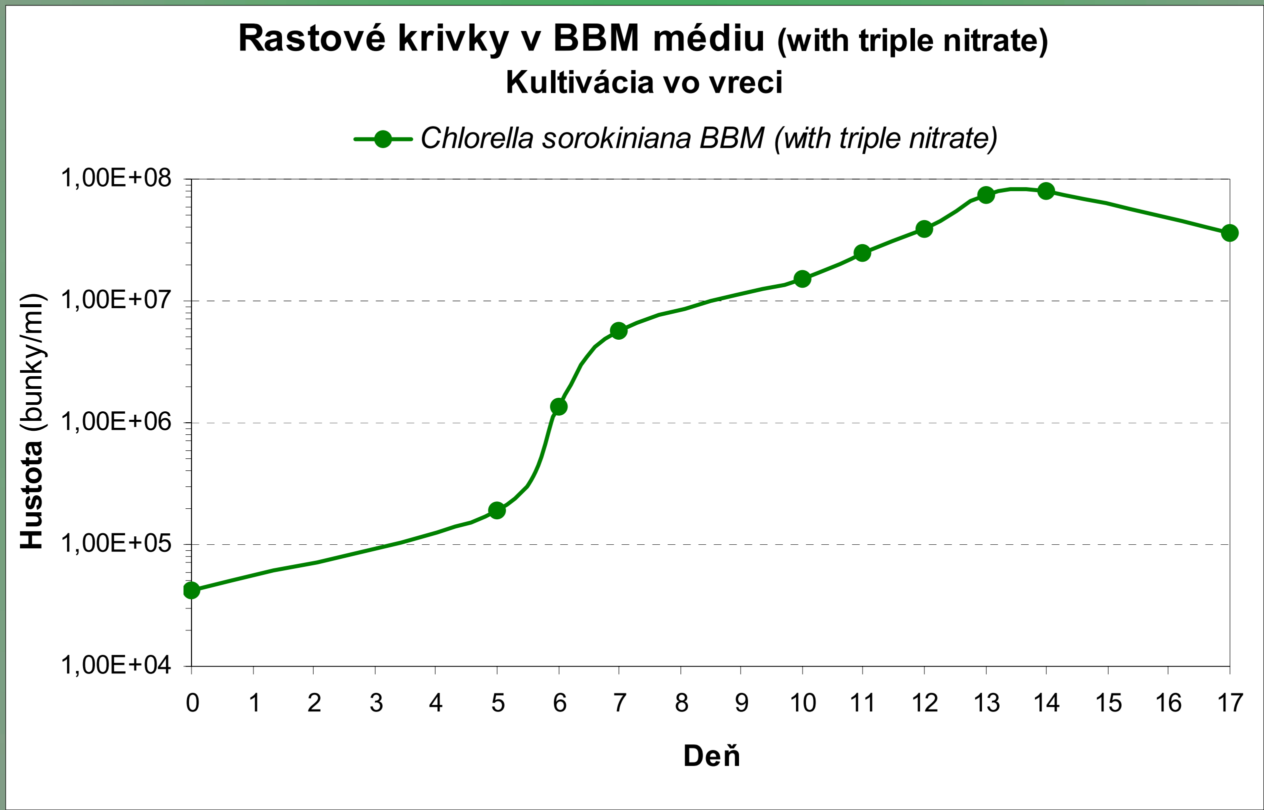
1.8.2012

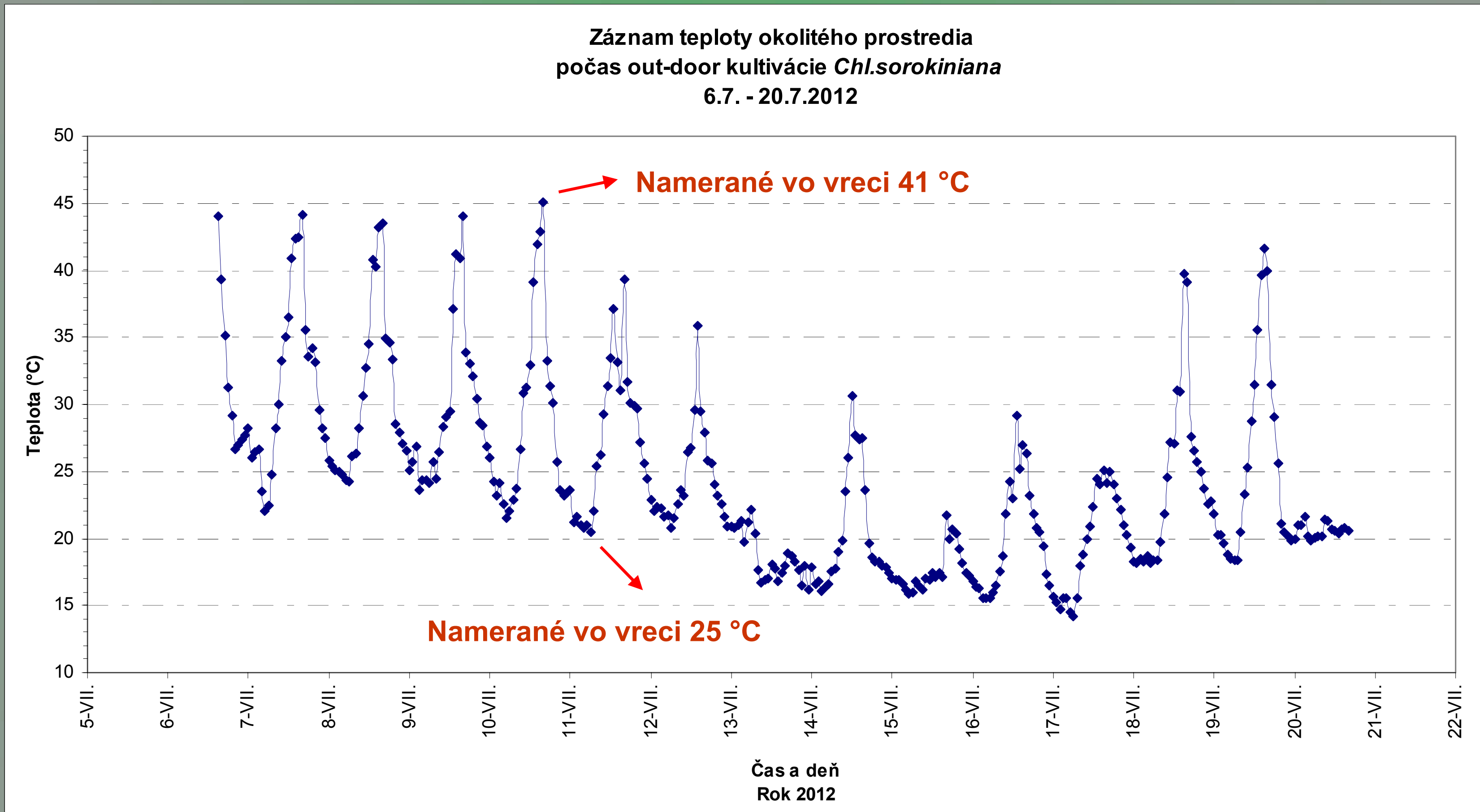
2.8.2012

6.8.2012

8.8.2012

VÚRUP


Rastové krivky v BBM médiu (with triple nitrate)
Kultivácia vo vreci
Chlorella sorokiniana BBM (with triple nitrate)
1,00E+08
1,00E+07
1,00E+06
1,00E+05
1,00E+04
Hustota (bunky/ml)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17
Deň



Chlorella sorokiniana dokáže znášať extrémne teplotné a svetelné podmienky
37 – 42 °C a 100 000 lux.

VÚRUP

Výsledky- kultivácia

- V laboratórnom meradle a pri pokusoch v exteriéri sa odskúšala kultivácia rias *Chlorella kessleri* (*ChK*) a *Chlorella sorokiniana* (*ChS*) vo viacerých kombináciách.
- Potvrdilo sa zvýšenie obsahu lipidov pri deficite dusíka (*ChK*). V prípade *ChS* sa odskúšala mixotrofná kultivácia riasy s prídavkom glukózy a tiež heterotrofná kultivácia so samotnou glukózou.
- Potvrdil sa predpoklad, že ChS v týchto podmienkach ukladá zásobné látky vo forme lipidov (38-65% hm.).
- V prípade heterotrofnej kultivácie s glukózou sa dosiahla koncentrácia celkových lipidov až 65 % hm.
- Z hľadiska kultivácie a produkcie biomasy sa dosiahla hodnota 2-4,22 g/l. Celkový obsah lipidov pri auto a mixotrofnej kultivácii sa pohyboval v rozmedzí 10-30% hm.

Výsledky kultivácie rias

pokus	Typ kultivácie	Svetelný režim	N %	C %	H %	S %	Pomer C/N	Celkové lipidy, % hm.
CK7	auto	24/0	3,28	41,56	7,02	1,04	12,67	25,27
CK8	auto	16/8	3,27	51,69	7,21	0,19	15,81	28,02
CK9	auto	16/8	6,83	52,59	6,81	0,19	7,70	11,60
CS6	mixo	16/8	3,60	53,40	7,31	0,21	14,83	38,61
CS7	mixo	16/8	4,54	50,92	7,89	0,25	11,22	45,89
CS8	hetero	0/0	8,52	49,98	6,46	0,23	5,87	64,97
CS9-2E	auto	16/8	8,15	42,75	6,36	0,14	5,25	18,57
CS10E	auto	16/8	11,08	48,09	6,87	0,45	4,34	25,35
CS12E	mixo	16/8	9,24	47,16	7,59	0,46	5,10	28,92
CS15E	mixo	16/8	9,40	44,42	6,31	0,46	4,73	29,4
CVSP	auto	16/8	9,01	48,10	6,44	0,55	5,34	11,05

CK – *Chlorella kessleri*, CS – *Chlorella sorokiniana*, CVSP – *Chlorella vulgaris, sp.*
auto – autotrofná kultivácia, hetero – heterotrofná kultivácia, mixo- mixotrofná kultivácia

- Pokiaľ nebola pri kultivácii použitá fáza deprivácia dusíka, vzorky obsahovali prevažne polárne lipidy.

Zber rias

- Zber je jeden z kľúčových stupňov využitia mikrorias.
- Veľmi účinné je využitie odstrediviek, ktoré je však energeticky náročné.
- V práci sme odskúšali organické flokulanty Sokoflok 57 GPX a Nalco 71605.
- Na skúšku flokulácie sa odobralo 100mL riasovej kultúry, za intenzívneho miešania 2 min sa pridal roztok flokulantu. Po ďalšom miešaní 10 min 50ot/min sa riasová kultúra dala usadzovať.
- V stanovených intervaloch sa porovnávala extinkcia pri 680nm so vzorkou pôvodnej kultúry rias.
- Stupeň flokulácie sa hodnotil podľa vzorca

SF= 1-(extinkcia flokulovanej vzorky/extinkcia pôvodnej kultúry)

ZBER

Flokulácia

SOKOFLOK 57 GPX

KURIFLOCK

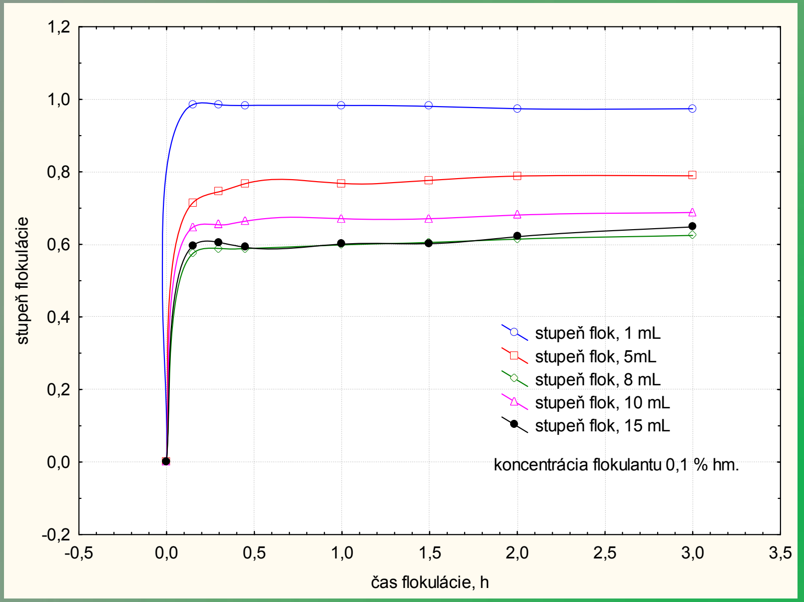
(makromolekulárne flokulanty)
Všetky vzorky boli upravené na pH 10 - 11

Odstreďovanie

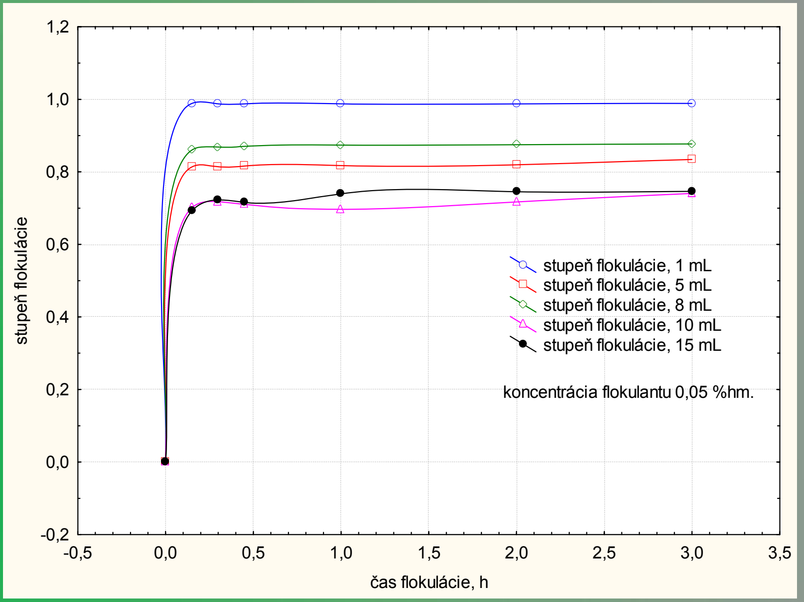
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$

VÚRUP

Príklad flokulácie rias



Obr. 1. Flokulácia riasy CHS pomocou Sokoflok 57 GPX, koncentrácia 0,1 % hm.



Obr. 2. Flokulácia riasy CHS pomocou Sokoflok 57 GPX, koncentrácia 0,05 % hm.

1) existuje optimálne množstvo flokulantu v závislosti od druhu riasy a obsahu zvyškových solí;
2) v prípade skúšaných flokulantov zvyšovanie pH do hodnoty 11 malo kladný vplyv na rýchlosť flokulácie;
3) fugát obsahujúci riasy bol znova úspešne použitý na kultiváciu rias po doplnení živín.

Digescia rias

Digescie rias sa robili v 500 mL a 1L sklenenom reaktore násadovým spôsobom, obsah bol kontinuálne miešaný magnetickým miešadlom.

Reaktor bol umiestnený vo vodnom kúpeli teplota digescie bola 38 resp.42^{o}C. Reaktor bol naplnený inokulom z bioplynovej stanice, ktorá používa kukuričnú siláž (V. Cetín), suchou riasou resp. vlhkou riasovou pastou a živinami.

Na reguláciu pH sa využil zrážaný $CaCO_3$ resp. $NaHCO_3$. Na meranie uvoľneného bioplynu bol použitý eudiometer (DIN 38814, časť 8).

Zloženie bioplynu bolo merané pomocou GC resp. prenosným analyzátorom GA 2000.

V pravidelných intervaloch boli zmerané vybrané parametre procesu: pH, chemická spotreba kyslíka (ChSK), celková sušina (TS), organická sušina (TVS), špecifická produkcia bioplynu.

Odskúšalo sa spracovanie riasy pred digesciou pomocou enzýmu resp. účinkom ultrazvuku.

Digescia rias

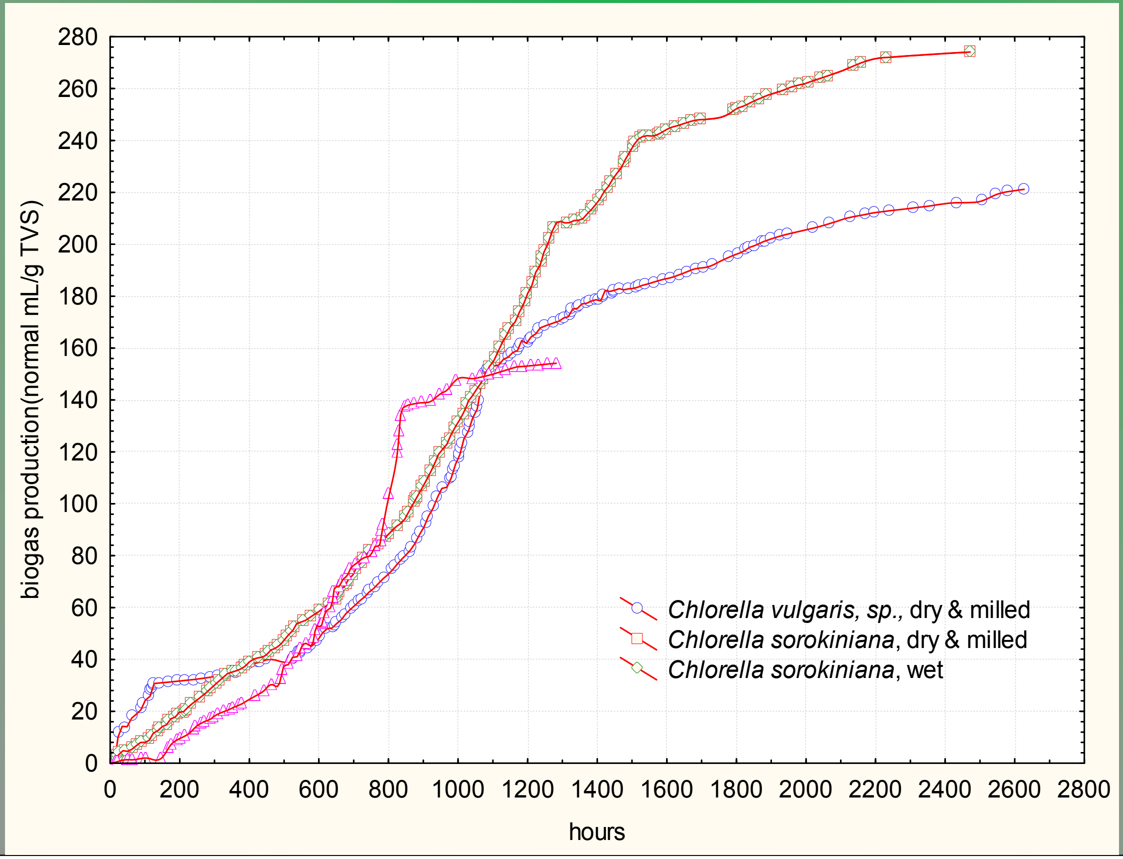
- Výťažok bioplynu bol porovnávaný s teoretickou hodnotou vypočítanou podľa elementárneho zloženia.
- Zloženie biomasy z rias nie je výhodné pre digesciu na bioplyn, pretože obsahuje nevýhodný pomer C/N v rozmedzí 4-9, zatiaľ čo optimálny pomer je v rozmedzí 20-40.
- Amoniak uvoľňujúci sa pri digescii bielkovín pôsobí toxicky na metanogénne baktérie.
- Na digesciu rias významne vplýva ich predúprava, ktorou sa urýchľuje hydrolýza najmä celulózovej zložky.
- Úspešne bola odskúšaná mechanická dezintegrácia, účinok ultrazvuku aj pôsobenie enzymatického prípravku na proces digescie.
- Výhodou digescie riasy bolo zloženie bioplynu, ktorý dosahoval vysoké koncentrácie až 75-80% obj. metánu.

Výsledky digescie rias

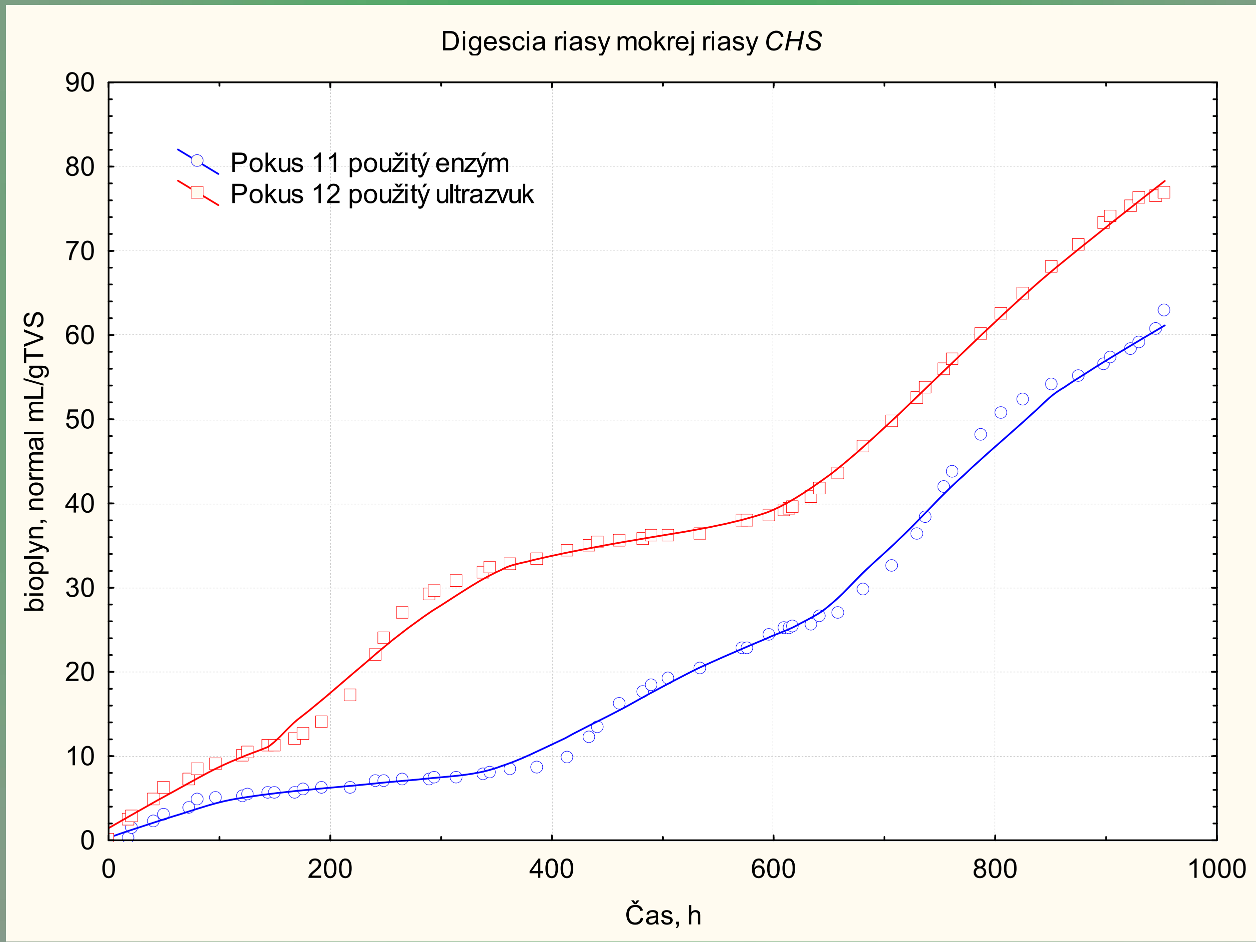
pokus	Typ kultivácie	Svetelný režim	Forma riasy	Pomer C/N	Celkové lipidy, % hm.	Teor. výťažok mL/gTVS	Skut. výťažok mL/g TVS
CS2	auto	24/0	Suchá pomletá	8,06	16,3	242,22	215
CS2	auto	24/0	vlhká	8,06	16,3	242,22	119,1
CS10E	auto	16/8	Vlhká, ultrazvuk	4,34	25,35	216,09	209,4
CS10E	auto	16/8	Vlhká enzým	4,34	25,35	216,09	202,8
CS12E	mixo	16/8	Vlhká enzým	5,10	28,92	213,25	57,7
CS12E	mixo	16/8	Vlhká enzým, kodigescia ľahké výpalky	10,10	28,92	213,25	118,1
CVSP	auto	16/8	Suchá, dezintegrovaná	5,34	11,05	216,58	221,1

Porovnanie kumulovanej tvorby bioplynu mL/g TVS

Riasa	Celkový výťažok bioplynu	Výťažok metánu
Chlorella vulgaris, sp., sušená a pomletá	221.1	189.0
Chlorella sorokiniana, vlhká	119.1	98.2
Chlorella sorokiniana, sušená a pomletá	274.1	234.2



Skúšky digescie *CHS* s použitím enzýmu a ultrazvuku



Digescia -závery

- Bioplyn sa dá vyrábať aj anaeróbnou fermentáciou vlhkých organických odpadov z poľnohospodárstva, výroby potravín a čistiarní odpadových vôd.
- Produktom fermentácie je zmes metánu, oxidu uhličitého a sírovodíka.
- Bola overená možnosť utilizácie CO_2 na rast vybraných druhov rias a ich následná disgescia.
- Ukázalo sa, že vhodnou predúpravou riasy je možné využiť riasy na výrobu bioplynu.
- Je potrebné vyriešiť inhibíciu digescie spôsobenú nevýhodným pomerom C/N a recykláciu živín na kultiváciu rias.

Hydrodeoxygenácia lipidov z rias

- Pri meraniach boli použité dva komerčné katalyzátory v jednom katalytickom lôžku za sebou.
- Bol použitý NiMo/Al_2O_3 odsírovací katalyzátor A, komerčný hydrokrakovací katalyzátor NiW/γ-Al_2O_3 katalyzátor v sulfidickej forme B.
- Produkt obsahoval n-alkány C_{14}-C_{18}, bodom varu 150-320°C.

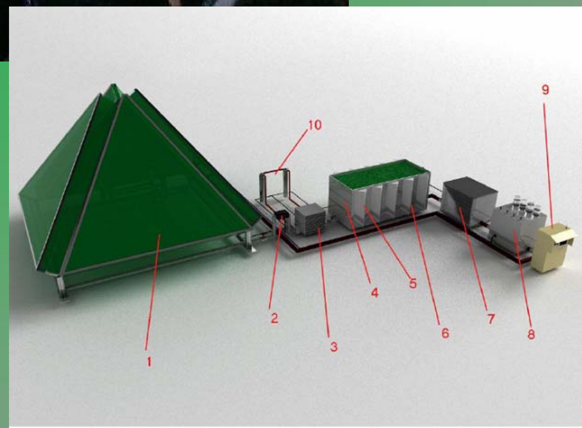
Esterifikácia lipidov z rias

- Odskúšaná transesterifkácia oleja získaného z rias extrakciou
- Acyl profil oleja z riasy:

olej	C14:0 (%)	C16:0 (%)	C16:1 (%)	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	C18:3 (%)	Σ iné (%)
Chlorella sp.	0.07	5.03	0.3	1.33	63.2	21.4	7.1	1.57

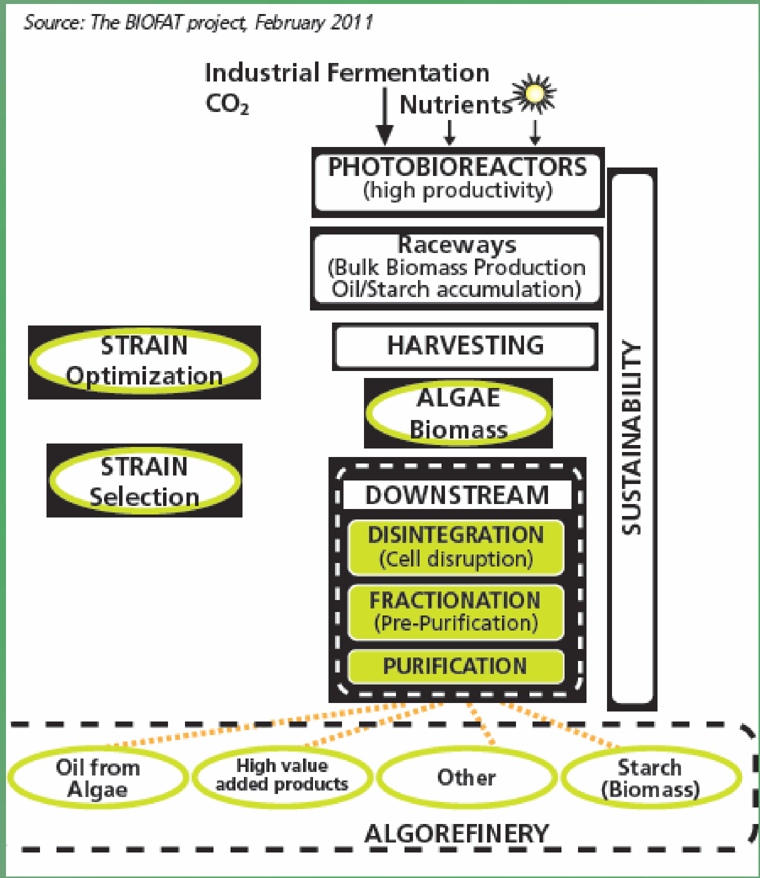
- Preesterifikácia suchej riasy kyselinou sírovou, výťažok 66,4-79,5% na celkové lipidy, FAME kontaminované chlorofylom

VEĽKOOBJEMOVÉ KULTIVÁCIE



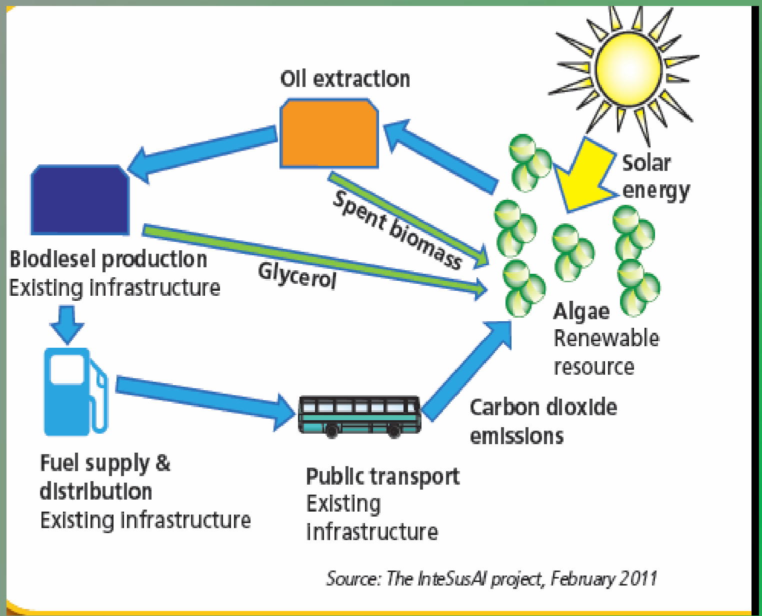
VÚRUP

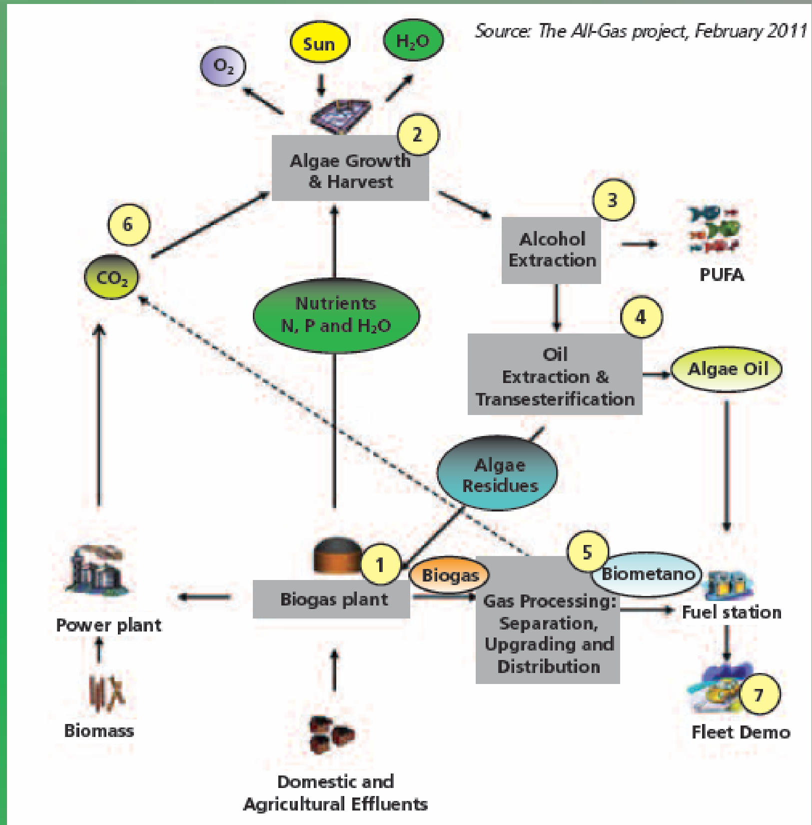
Demonštračné projekty v 7FWP



BIOFAT, *Bioenergia Nuevas Tecnologías, 9 partnerov*

Demonštračné projekty v 7FWP





InteSusAl- *Centre for Process Innovation, 9 partnerov*

All-Gas – *Aqualia, 7 partnerov*

Podaných 14 projektov, podporené tri projekty za 31 mil.€

Ekonomické údaje

- Existuje málo spoľahlivých dát o ekonomike výroby palív z rias,
- Zatiaľ sú návratné projekty pestovania rias ako dodatky výživy, kde nie je prekážkou vysoká cena.
- Časť údajov podlieha právnej ochrane a aj rozsah výroby biopalív v USA nie veľký.
- Údaje často vychádzajú z laboratórnych výsledkov a môžu byť zaťažené veľkou neistotou.

Výťažok metánu z rôznych kmeňov rias

- *Laminaria, sp*. 0,26 - 0,28 m^3/kg
- *Graciliara, sp.* 0,26 - 0,4 m^3/kg
- *Sargassum, sp.* 0,12 - 0,19 m^3/kg
- *Macrocystis, sp.* 0,39 - 0,41 m^3/kg
- *Ulva, sp.* 0,2 m^3/kg

Biomass and Bioenergy 35(201)741-747

Integrovaná biorafinéria – Feasibility Study Lund University

- Štúdia pre StatoilHydro
- Uvažovaná riasa *Nannochlopsis salina*, výťažok oleja 40%, použitý rúrkový PBR AlgaeLink, teplota 28^{o}C,
- Výroba bionafty, bioetanolu
- Cena bionafty 1,03€/L, cena je ovplyvnená vysokou cenou enzýmov na transesterifikáciu,
- Zníženie ceny enzýmu o polovicu redukuje cenu bionafty na 0,77 €/L.

Možnosti využitia rias

- Prípadová štúdia na riase *Tetraselmis suecida*, 50kt/r (suchá), 51% bielkovín, 16% lipidov, 21% cukrov.
- Prípad 1- Výroba bioplynu/biometánu.
- Prípad 2 – Výroba bioetanolu a biometánu.
- Prípad 3 – Výroba bionafty a biometánu
- Prípad 4 Výroba biometánu, bioetanolu a bionafty
- Bioplyn sa použil na výrobu elektriny.

Biomass and Bioenergy 35(201)741-747

Teoretická produkcia biometánu a energie

	Prípad 1	Prípad 2	Prípad 3	Prípad 4
Produkcia metánu, m^3/kg	0,41	0,34	0,272	0,20
Výroba el. energie, GWh/r	70,7	3,7	31,3	1,6

- Technicky je výroba bionafty z rias možná,
- Náklady na výrobu bionafty z rias sú vyššie v porovnaní s plynovým olejom
- Najvýznamnejší príspevok k nákladom je v časti kultivácie rias,
- Z hľadiska nákladov je realizovateľná cesta otvorených PBR.
- Výroba biometánu s následnou výrobou elektrickej energie je najekonomickejšia, nevyžaduje si nákladné odvodňovanie rias.

Biomass and Bioenergy 35(201)741-747

Predpokladaný vývoj v oblasti rias

- V posledných desiatich rokoch je problematika biopalív (bioplyn, biodiesel, bioalkohol, biometán) z rias intenzívne študovaná na rade výskumných pracovísk.
- Hlavným problémom sú zatiaľ vysoké výrobné náklady biomasy, ktoré spôsobuje predovšetkým nízka produktivita, nedostatočná technická vyspelosť kultivačných zariadení, vysoké prevádzkové náklady (energie na prevádzku - elektrina, teplo) a cena vstupných surovín (voda, CO_2 ako zdroj uhlíka, živiny - fosfáty, dusičnany , železnaté soli a ďalšie).
- Zníženie nákladov na produkciu biomasy v masových kultúrach je možné dosiahnuť u rýchlo rastúcich kmeňov rias s využitím "odpadovej" energie niektorých priemyselných zariadení (elektrárne, spaľovne), ktoré môžu byť aj zdrojom "lacného" odpadového CO_2, prípadne aj nutrientov z odpadových vôd.

Poďakovanie

- ***Táto práca bola podporená agentúrou APVV, projekt APVV - 0665-10***