

MOŽNOSTI VÝROBY VODÍKU BIOLOGICKÝMI PROCESY

Olga Bičáková

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

bicakova@irms.cas.cz

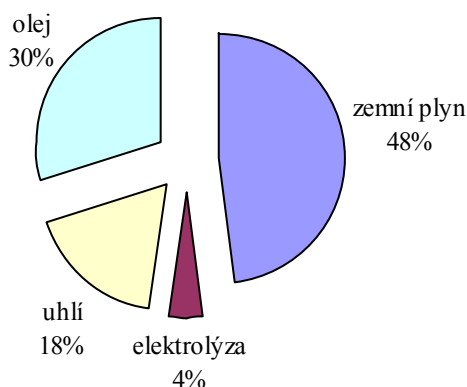
V současné době je vodík využíván zejména v chemickém průmyslu pro výrobu amoniaku a methanolu. V blízké budoucnosti se však stane důležitým palivem, které by mohlo řešit lokální problémy spojené s kvalitou životního prostředí. Protože vodík je nejrozšířenějším prvkem na Zemi, lze ho získat z mnoha zdrojů jak obnovitelných, tak neobnovitelných a různými procesy. Tato práce hodnotí možnosti výroby vodíku z obnovitelných zdrojů biologickými metodami a porovnává jejich účinnost s metodami konvenčními.

Došlo 1. 11. 10, přijato 15. 11. 10

1. Úvod

V současné době se vodík používá především k výrobě methanolu a amoniaku a v rafinérském průmyslu. Výroba vodíku se však pro své široké uplatnění a ekologické aspekty stala 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 miliónů 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 (obr. 1)[1,2].

Z obrázku 1 je patrné, že přibližně z 96 % se vodík vyrábí konverzí fosilních paliv, zejména parním reformováním zemního plynu. Asi 4 % vodíku jsou produkovány elektrolýzou vody, která představuje jednoduchou cestu výroby vodíku. Elektrolýzní a plazmové procesy vykazují vysokou účinnost výroby vodíku, ale jsou bohužel energeticky nejnáročnějšími procesy [3-7]. Lze odhadnout, že v budoucnosti, vedle parního reformování zemního plynu a zplyňování uhlí, bude produkce vodíku zajišťována pravděpodobně zplyňováním biomasy a enzymatickými procesy. Proto je třeba věnovat pozornost biologickým metodám, zejména jejich účinnosti.



Obr. 1 Světové zdroje pro výrobu vodíku [1,2]

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 tmavá fermentace. Nelze uvažovat jen ekologické hledisko, protože např. fotolytické štěpení vody je proces velmi šetrný k životnímu prostředí, ale jeho účinnost pro průmyslové využití je velmi nízká. Je zřejmé, že procesy je nutno brát na vědomí nejen z hlediska ekologického, ale současně i ekonomického.

V prvé řadě lze uvažovat termochemické procesy. Např. dvoustupňovou kopyrolýzou lze získat značné množství vodíku ze směsi odpadních polymerů s marginálním podílem uhlí [8,9]. Pokud se takto využijí komunální odpady i biomasa, zároveň se tím vyřeší i částečný způsob jejich likvidace a sníží se ekologická zátěž životního prostředí. Další možností získávání vodíku je elektrolýza vody, která je však vzhledem ke své energetické náročnosti nákladná a dále plazmové krakování, které je však 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 současné světové energetické spotřebě okolo 12 %, ale v mnoha rozvojových zemích je její podíl 40 – 50 % [10]. Výhodou je, že biomasa a odvozené fytopalivo neobsahuje 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 % hm.) [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. Oxidace uhlovodíků nebo biomasy pro výrobu vodíku štěpením sacharidů ve vodné fázi je zatím ve stadiu vývoje.

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

- 1) 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),
- 2) 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.

Z uvedeného nástinu 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. Možnosti využití biomasy podle bodu 1) je třeba ještě intenzivně zkoumat, avšak využití biomasy podle bodu 2), spolu s využitím vody, lze již podrobit kritickému hodnocení. Cílem práce je proto poskytnout přehled stávajících a

nově rozvíjených technologií výroby vodíku biologickými metodami, porovnat jejich účinnost a nalézt nejperspektivnější metodu či metody v daném směru.

2. Biologické procesy výroby vodíku

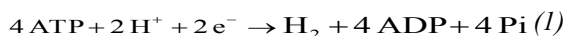
Zájem o výzkum v oblasti biovodíku vzrostl v posledních desetiletí vzhledem k rostoucímu množství odpadních látek a potřebě jejich minimalizace. Biologické procesy jsou na rozdíl od chemických a elektrochemických (elektrolýza, termochemické procesy aj.) procesů katalyzovány mikroorganismy ve vodném prostředí 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. Působení mikroorganismů se od sebe liší typem substrátu a procesními podmínkami.

Cílem rozvoje procesů výroby biovodíku je získání vyššího výtěžku vyprodukovaného vodíku 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]. Všechny tyto procesy jsou kontrolovány enzymy produkujícími vodík, zejména nitrogenázou a hydrogenázou, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1 [12].

Tabulka 1 Vlastnosti nitrogenázy a hydrogenázy [12]

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 a železa. Vznik vodíku nitrogenázou lze popsat chemickou reakcí (1) [12]:



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) [12]:



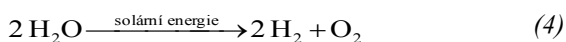
Vratné hydrogenázy mají schopnost molekulární vodík vytvářet stejně jako ho spotřebovávat v závislosti na reakčních podmínkách (3).



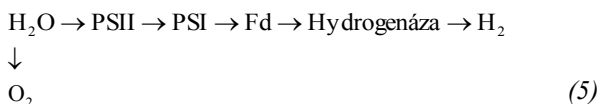
Vstupní látkou pro tvorbu vodíku fotolytickým procesem je voda, u fermentačního procesu pak biomasa. Všechny procesy mají výhody i nevýhody, které budou dále popsány.

2.1. Přímá biofotolýza

Výroba vodíku přímou biofotolýzou využívá fotosyntetického systému mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, potřebnou ke štěpení molekul vody za vzniku vodíku (4) [6,12,13]:



Složitý soubor reakcí, k nimž dochází v rámci fotosyntézy, zahrnuje dva fotosyntézní systémy, známé jako PSI a PSII [12,13]. Systémy využívají schopnosti specializovaných mikroorganismů, jako jsou řasy *Chlamydomonas reinhardtii* a sinice ke generování kyslíkových a vodíkových iontů a mikrořasy jako zelené řasy nebo modrozelené řasy *Cyanobacteria* k produkci vodíku. Významnými prostředníky jsou ferredoxin, redukovaný ferredoxin (Fd) a vratná hydrogenáza (5) [13,14].

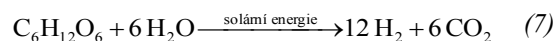
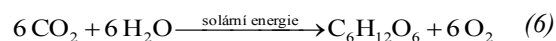


Produkce vodíku bude úspěšná, pokud bude obsah kyslíku udržován pod 0,1 %, neboť hydrogenia, jak již bylo zmíněno v tabulce 1 je na přítomnost kyslíku velmi citlivá. Tato podmínka může být splněna za použití specializovaných mikroorganismů, jakými jsou zelené řasy *Chlamydomonas reinhardtii*. Výhoda této technologie spočívá v primárním přísunu levné a

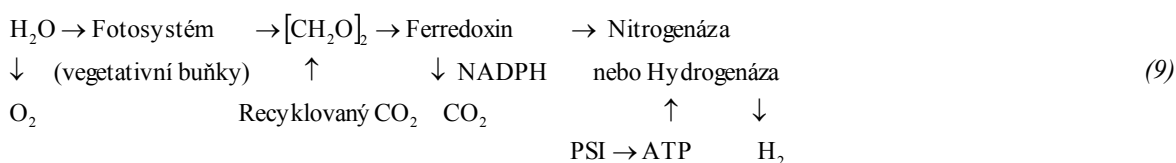
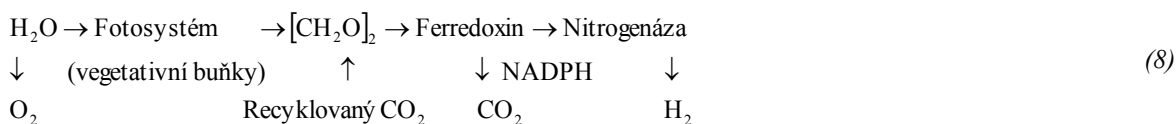
snadno dostupné vody. Nevýhodou je její nízká účinnost, cca 5 %, která se i přes pokročilé výzkumy zvýšila pouze na 15 % [6]. Aktivita související s hydrogenázou byla pozorována i u dalších podobných řas: *Scenedesmus obliquus*, *Chlorococcum littorale*, *Platymonas subcordiformis* a *Chlorella fusca* [15]. V poslední době byli z mikrořas odvozeni jejich mutanti, kteří lépe snášejí přítomnost kyslíku a zároveň zvyšují produkci vodíku.

2.2. 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 probíhá podle reakcí (6,7) [6,12,13].

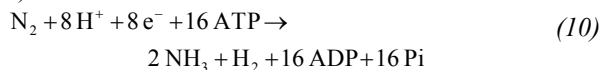


Cyanobakterie obsahují fotosyntetická barviva, která mohou sloužit oxidačním fotosyntézám za přijatelných vyživovacích podmínek: vzduch, voda, minerální soli a světlo. Vodík je v tomto procesu produkován jak hydrogenázou tak nitrogenázou. Vodík produkovaný cyanobakteriemi může být fixován dusíkem anebo bez dusíku. Příklady organismů s fixovaným dusíkem jsou bakterie *Anabaena* sp., *cyanobacteria Calothrix* sp., *Oscillatoria* sp [13]. Organismy typu *Synechococcus* sp., *Gloebacter* sp. a *Anabaena* sp. nejsou dusíkem fixovány [16]. Tyto bakterie jsou vhodné pro vývoj většího množství vodíku v porovnání s dalšími druhy cyanobakterií. Jednou ze známých cyanobakterií produkujících vodík je *Anabaena cylindrica*, ačkoliv v posledních letech se stala známější *Anabaena variabilis* s vyšší účinností produkce vodíku. Výroba vodíku vegetativními buňkami se může ubírat dvěma cestami, schematicky naznačenými v (8,9) [13]:

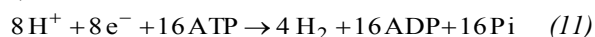


Výroba vodíku se uskutečňuje i za anaerobních podmínek (10,11) [17]. Důležitou roli zde opět hraje nitrogenáza. Výroba probíhá podle níže uvedených rovnic:

a) s dusíkem:



b) nebo bez dusíku:



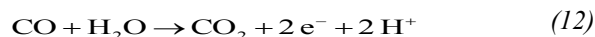
Některé kultury vyžadují během fáze vývoje vodíku oxid uhličitý, jehož nižší koncentrace (4 – 18 %, w/v) vede ke zvýšení hustoty buněk během fáze růstu a má za následek větší vývoj vodíku v pozdější fázi [13]. Pro výrobu vodíku byly použity i jednoduché cukry. Markov a spol. [18] dosáhli produkce 12,5 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* [19] ukázala, že udržujícím médiem pro optimální produkci vodíku je hodnota pH mezi 6,8 až 8,3. Rostoucí teplota z 30 °C na 40 °C může produkci vodíku zdvojnásobit.

2.3. 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 fotoheterotropní gram-negativní bakterie jako je *Rhodospirillum rubrum* a *Rubrivivax gelatinosus* a gram-pozitivní bakterie jako je *Carboxydotherrmus hydrogenoformans* [6,12,17,20]. Za anaerobních podmínek vyvolává syntézu oxidu uhelnatého, a to hned u několika proteinů včetně dehydrogenázy oxidu uhelnatého, proteinu Fe-S a hydrogenázy oxidu uhelnatého. Elektrony uvolněné 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 fotoheterotropní bakterie *Rhodospirillum rubrum* pracující v tmavém prostředí. Využívá oxidu uhelnatého jako jediného zdroje uhlíku pro tvorbu ATP za současné oxidace CO k redukci 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 produkovaného vodíku. Energie získaná biologickou konverzí je potřebná k přenosu elektronů z CO na vodu v následujících sdružených reakcích (12-14) [12,16,20,21]:



Alternativní testovanou bakterií pro výrobu vodíku je bakterie *Citrobacter sp.Y19* [22], jejíž maximální aktivita produkce vodíku byla 27 mmol/g buněk za hodinu a je třikrát vyšší než jakou poskytuje *Rhodospirillum rubrum*.

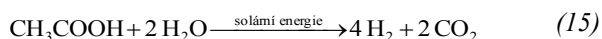
Jinou bakterií, která je schopná podporovat konverzi vodního plynu za anaerobních podmínek, atmosférického tlaku a při teplotě okolí, tj. 25 °C, je bezsirná purpurová fotosyntetická bakterie *Rubrivivax gelatinosus*. Bylo zjištěno, že tato bakterie může pracovat až do přetlaku 0,4 MPa [21]. Bakterie využívá biologické konverze vodního plynu jako prostředku k získání energie pro podporu metabolických procesů a 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

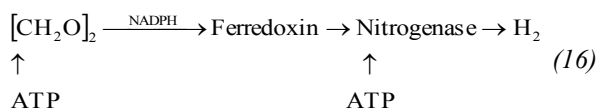
několika měsíců s malou nebo dokonce bezztrátovou produkcí vodíku.

2.4. Fotofermentační postup

Fotofermentace je proces, při kterém jsou organické látky nebo biomasa přeměňovány na vodík a oxid uhličitý fotosyntetickými bakteriemi za současného využití solární energie [6,12-14]. Proces probíhá za anaerobních podmínek a lze jej snadno kombinovat s vodíkovou fermentací. Jednou ze skupin mikroorganismů schopných fotofermentace jsou purpurové bezsírné bakterie, které za anaerobních podmínek využívají jednoduchých organických kyselin. Elektronů uvolněných z organicky vázaného uhlíku jsou v přítomnosti dusíku využity k redukci molekulárního dusíku na amoniak. Pokud proces probíhá bez dusíku a solární energie, dochází k redukci organických kyselin nebo biomasy na vodík (15) [13]:



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. Fototropní 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. [6,13,16]. 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 (16) [13]:



Nevýhodou tohoto postupu je omezená použitelnost organických kyselin a nitrogenázních enzymů, které jsou pomalé. Postup vyžaduje poměrně značné množství energie a zpětnou oxidaci vodíku [6,23]. 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 je prováděn v podmínkách za nedostatku dusíku, s infračerveným zářením a organickými kyselinami [23].

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) [12,13,24].

Tabulka 2 Účinnost produkce vodíku z fotofermentace [12]

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 hydrolyzou 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 [24]. 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.

V úhrnu lze říci, že používané nitrogenázní enzymy mají vysoké energetické nároky, nízkou účinnost přeměny solární energie a značné požadavky na plochu anaerobního fotobioreaktoru [12]. Proto v současné podobě není fotofermentační proces konkurenceschopný a musí být dále zkoumán.

2.5. Tmavá fermentace

Fermentace využívá především anaerobní bakterie, ačkoliv pro pěstování substrátu bohatého na sacharidy „ve tmě“ mohou být využity i některé řasy [6,12-14,23]. Vodík je produkován za relativně nízkých teplot, 30 – 80 °C. Pro konverzi klasickými termochemickými 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). Velmi účinnými fermentačními mikroorganismy pro výrobu vodíku *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter aerogenes*, *Clostridium* sp. a *Bacillus* sp. [25]

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 [6,14,26]. Pro výrobu biovodíku mohou být využity odpady z biomasy uvedené v tabulce 3 [6]

Tabulka 3 Využití odpadu z biomasy pro výrobu biovodíku tmavou fermentací⁶

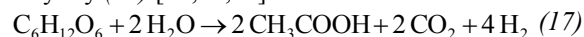
Materiál	Komentář
Hospodářský škrob a odpad z potravinářského průmyslu	Musí být hydrolyzován na glukózu nebo maltózu, dále konverze na organické kyseliny a vodík
Zemědělská celulóza a odpad z potravinářského průmyslu	Z jemně namletého odpadu je odstraněn lignin, dále se zpracovává jako škrob
Průmyslový odpad bohatý na sacharidy	Odpad se předběžně zpracovává pro vyloučení nežádoucích bilancí a pro nutriční vyrovnání, zpracování jako u škrobu
Odpadní kal z čištění odpadní vody	Předběžné zpracování odpadu a přeměna organických kyselin na vodík

V posledních několika letech byla též vyzkoušena výroba vodíku z delignifikovaných dřevěných vláken a α -celulózy postupem katalyzovaným jednorázově použitelnou kulturou *C.thermocellum* s molárním výtěžkem vodíku okolo 2 [14,27,28].

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. Produkty tmavé fermentace jsou vodík a oxid uhličitý, v menší míře jsou přítomny další plyny např. methan a sulfan, na rozdíl od biofotolýzního procesu, který produkuje pouze vodík. 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 [12,29]. S rostoucí koncentrací vodíku roste i jeho parciální tlak, čímž dochází k posunu metabolické cesty a vznikají menší substráty (mléčnany, aceton, ethanol 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 % [12].

Fermentační cesta s modelovým substrátem, kterým je glukóza, dosahuje teoretického maxima 4 moly vodíku na 1 mol glukózy (17) [13,14]. Zároveň 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. V praxi nemůže být nikdy dosaženo výroby 4 mol vodíku/mol glukózy neboť konečné produkty obsahují kromě acetátů také máselnany – butyráty (18) [13,14,26].



2.6. Mikrobiální elektrolytický článek

Mikrobiální elektrolytické články (MEC), také nazývané bioelektrochemicky podporované mikrobiální reaktory (BEAMR) využívají elektrochemické hydrogenace k přímé přeměně biologicky rozložitelného materiálu na vodík [6,13,30]. 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 [13]. 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 elektřinou 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) [6,13]. 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 člancích. 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 dělená výhřevností organického materiálu plus poskytnutá elektrická energie (rovnice 19) [6]:

$$\eta = \frac{n_{\text{vodík}} * \Delta H_{\text{c,vodík}}}{\sum_1^n (I * E_{\text{ap}} * \Delta t - I^2 * R_{\text{ex}} * \Delta t) + n_{\text{substrát}} * \Delta H_{\text{c,substrát}}} \quad (19)$$

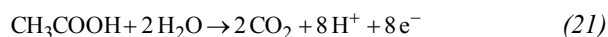
kde I = proud, E_{ap} = použité napětí, Δt = přírůstek doby (s) v „n“ referenčních bodech měřené během skupinového cyklu a R_{ex} = vnější odpor, který byl 10 Ω .

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 $\text{m}^3 \text{H}_2/\text{m}^3$ 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 *Geobacter*, *Shewanella* sps. nebo *Rhodospirillum rubrum* [13]. Teoretické napětí pro výrobu vodíku v neutrálním prostředí je -0,61 V (napětí na katodě proti elektrodě Ag/AgCl) [30]. 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 elektroodvážnému přepětí (20-22) [13,30].



Anoda:



Katoda:



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.

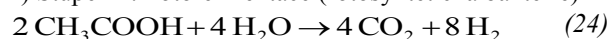
2.7. Vícestupňový integrovaný postup

Vícestupňový proces výroby vodíku vedoucí k maximálnímu výtěžku vodíku se původně skládal ze dvou kroků: tmavé fermentace a fotofermentace [6,14]. V prvním kroku probíhá anaerobní fermentace sacharidů či organických odpadů za vzniku meziproductů o nízké molekulové hmotnosti, např. organických kyselin. Ty jsou ve druhém kroku ve fotobioreaktoru přeměněny na vodík fotosyntetickou bakterií. Souhrnné reakce (23,24) procesu mohou být popsány takto [13,14]:

1) Stupeň 1: Tmavá fermentace (výběrové anaeroby):

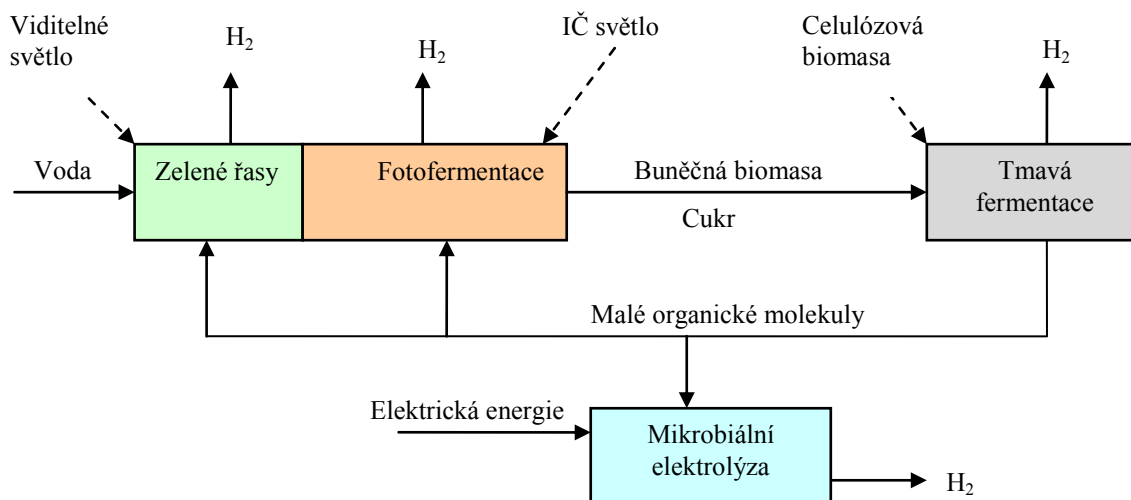


2) Stupeň 2: Fotofermentace (fotosyntetická bakterie)



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 [13].

Byly navrženy i vícestupňové postupy skládající se ze tří nebo čtyř kroků (obr. 2) [6].



Obr. 2 Vícestupňový integrovaný systém výroby biovodíku [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 jeho provozem a údržbou.

Metody biologického zpracování vody a biomasy na vodík mají různou účinnost a je třeba ji porovnat

s konvenčními metodami diskutovanými v práci [6,8,9,31]. To umožňuje tabulka 4, sestavená s použitím údajů uvedených v práci [6]. V tabulce 4 jsou přehledně uvedeny jednak technologie výroby vodíku a jednak, pro porovnání, účinnosti jednotlivých procesů. Z tabulky vyplývá, že vysloveně perspektivním procesem výroby vodíku je tmavá anaerobní fermentace vykazující účinnost 60 – 80 %. Ta umožňuje výrobu vodíku jednoduchým postupem z široké škály substrátů, které obsahují fermentační mikroby: např. splaškové kaly, zahradní zeminy, anaerobní komposty. Jejich 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/l·h [14,32]. Její účinnost je srovnatelná s účinností konvenčních metod, jako je parní reformování.

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
Fotolýza	Solární energie + voda	0,5 ^c
Tmavá fermentace	Biomasa	60 – 80 ^d
Fotofermentace	Biomasa + solární energie	0,1 ^e
Mikrobiální elektrolytický článek	Biomasa + elektrická energie	78 ^f
Alkalický elektrolyzátor	H ₂ O + elektrická energie	50 – 60 ^g
PEM elektrolyzátor	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	NA
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 a nezahrnuje čištění vodíku.

^d Teoretické maximum 4 mol H₂ na 1 mol glukózy.

^e Přeměna solární energie na vodík organickými látkami a nezahrnuje čištění vodíku.

^f Celková energetická účinnost zahrnující napětí a energii v substrátu.

^g Výhřevnost vyrobeného vodíku, na kterém se podílí elektrická energie elektrolyzních článků.

^h Účinnost vysokoteplotní elektrolyzy závisí na pracovní teplotě elektrolyzy a účinnosti zdroje tepelné energie. Například provozní SOEC z rozvinutých vysokoteplotních nukleárních reaktorů schopných účinnosti 60 %. Jestliže je vstupní tepelná energie ignorována, účinnost je cca 90 %.

ⁱ Přeměna solární energie na vodík štěpením vody a nezahrnuje čištění vodíku.

3. 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 s konvenčními metodami. Ještě perspektivnějším procesem biologické výroby vodíku se zdá být metoda BEAMR, která může dosahovat účinnosti až 92 %, přičemž vstupním substrátem je acetylát.

Poděkování

Tato práce byla podporována grantem GA ČR reg. č. 105/07/1407.

Literatura

- Konieczny A., Mondal K., Wiltowski T., Dydo P.: *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 264 (2008).
- Balat Mustafa, Balat Mehmet: *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 3589 (2009).
- Hammer T., Kappes T., Baldauf M.: *Catalysis Today* 89, 5 (2004).
- Matsui Y., Kawakami S., Takashima K., Katsura S., Mizuno A.: *Energy and Fuels* 19, 1561 (2005).
- Paulmier T., Fulcheri L.: *Chem. Engineering J.* 106, 59 (2005).
- Holladay J. D., Hu J., King D. L., Wang Y.: *Catalysis Today* 139, 244 (2009).
- Ibrahimoglu B., Ibrahimoglu I.: *Hydrogen Generation from Water by Using Plasma*; 27th Annual International Pittsburgh Coal Conference: October 11-14, Istanbul (Turkey) 2010, Session 2 : Gasification: General Session – 1, pp.2-2.
- Bičáková O., Straka P.: *Acta Geodyn. Geomater.* 7(2), 175 (2010).
- Kříž V., Brožová Z., Příbyl O., Sýkorová I.: *Fuel Proces. Tech.* 89, 1069 (2008).
- Demirbas A.: *Energy Conversion and Management* 42, 1357 (2001).
- Weger J.: *Biomasa jako zdroj energie*, <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie> (staženo 6.zář 2009).
- Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Sumatry K.: *Fuel Proces. Tech.* 87, 461 (2006).
- Das D., Veziroglu T. N.: *Int. Journal of Hydrogen Energy* 33, 6046 (2008).
- Turner J., Sverdrup G., Mann M. K., Maness P. - C., Kroposki B., Ghirardi M., Evans R. J., Blake D.: *Int. J. Energy Research* 32, 379 (2008).
- Winkler M., Hemseheimeier A., Gotor C., Melis A., Happe T.: *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 1431 (2002).
- Levin D. B., Pitt L., Love M.: *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 173 (2004).
- Melnicki M. R., Bianchi L., Philippis R. De, Melis A.: *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 6525 (2008).
- Markov S. A., Thomas A. D., Bazin M. J., Hall D. O.: *Int. J. Hydrogen Energy* 22, 521 (1997).
- Troshina O., Serebryakova L., Sheremetieva M., Lindblad P.: *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 1283 (2002).
- Amos W. A.: *Milestone Completion Report*, National Renewable Energy Laboratory, Research Report, NREL/MP-560-35592, Golden Colorado 2004.
- Wolfum 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, 2003 (May 19–22)*.
- Jung G. Y., Kim J. R., Park J. Y., Park S.: *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 601 (2002).
- Kovács K. L., Maróti G., Rákhely G.: *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 1460 (2006).
- Kapdan I. K., Kargi F., Oztekin R., Argun H.: *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 2201 (2009).
- Argun H., Kargi F., Kapdan I. K.: *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 2195 (2009).
- Hawkes F. R., Dinsdale R., Hawkes D. L., Hussy I.: *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 1339 (2002).
- Levin D. B., Islam R., Cicek N., Sparling R.: *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 1496 (2006).
- Levin D. B., Islam R., Cicek N., Sparling R.: *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 1496 (2006).
- Fang H. H. P., Liu H.: *Bioresource Technology* 82, 87 (2002).
- Ditzig J., Liu H., Logan B. E.: *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 2296 (2007).
- Holmen A.: *Catalysis Today* 142, 2 (2009).
- Datar R., Huang J., Maness P. C., Mohagheghi A., Czernik S., Chornet E.: *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 932 (2007).

Summary*Olga Bičáková**Institute of Rock Structure and Mechanics v.v.i., AS CR,
Prague****The possibilities production of hydrogen biological processes***

At present, hydrogen is used mainly in a chemical industry for production of ammonia and methanol. In the near future, hydrogen will become a significant fuel which can solve the local problems connected with an air quality. Because the hydrogen is most widespread component on the Earth, it can be obtained from a number of sources, both renewable and non-renewable, moreover, by various processes. This work is aimed to an evaluation of possibilities of the hydrogen production from the renewable sources by biological methods and comparison of effectiveness with the conventional methods.

Keywords: hydrogen, biomass, biological processes