ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav procesní a zpracovatelské techniky

Technologie záchytu a zpracování CO_2 v konceptu biorafinerie

Bakalářská práce

2021 **Anna Deáková**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Deáková** Jméno: **Anna** Osobní číslo: **482410**

Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**

Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**

Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**

Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Technologie záchytu a zpracování CO2 v konceptu biorafinerie

Název bakalářské práce anglicky:

Pokyny pro vypracování:

Práce se zaměření na shrnutí poznatků o technologických možnostech zpracování emisního CO2 v konceptu biorafinerie. Na základě rešerše vypracujte přehled současně provozovaných/plánovaných i vizionářských technologií zpracování odpadního CO2 v konceptu biorafinerie.

Seznam doporučené literatury:

Dle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **21.04.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: **06.08.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **19.09.2021**

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.	prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.	prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis vedoucí(ho) práce	podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry	podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

. Datum převzetí zadání

Podpis studentky

© ČVUT v Praze, Design: ČVUT v Praze, VIC

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne . . . .

Anna Deáková

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce, doc. Ing. Lukáši Krátkému, PhD., za odborné vedení při tvorbě této bakalářské práce, za poskytnuté rady, pravidelné konzultace a vstřícné jednání. Dále bych chtěla poděkovat své rodině, všem svým blízkým a svému příteli za podporu a dodávání vůle při psaní této práce.

Anotační list

Jméno autora:	Anna
Příjmení autora:	Deáková
Název práce česky:	Technologie záchytu a zpracování CO_2 v konceptu biorafinerie
Název práce anglicky:	CO_2 capture and utilization technologies in the biorefinery concept
Rozsah práce:	počet stran: 46
	počet obrázků: 21
	počet tabulek: 2
	počet příloh: 0
Akademický rok:	2020/2021
Jazyk práce:	Čeština
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program:	Teoretický základ strojního inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Lukáš Krátký, PhD.
Zadavatel:	ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ú12118

Anotace česky: Bakalářská práce je zaměřena na způsoby využití oxidu uhličitého v konceptu biorafinerie. Hlavním cílem práce je na základě rešerše shrnout poznatky o technologických parametrech a vytvořit přehled existujících zařízení v této oblasti průmyslu. V práci jsou popsány principy procesů a procesní podmínky biorafinerií, které zpracovávají oxid uhličitý. Jsou uvedeny produkty, které lze touto cestou získat. Je zpracován přehled reálných společností, které biorafinerie provozují, včetně přehledu jejich základních charakteristik. Na konkrétních příkladech jsou uvedeny možnosti budoucího uplatnění a vývoje biorafinerií. V závěru je zhodnocena současná vyspělost těchto technologií.

Klíčová slova: Zpracování CO_2, biorafinerie třetí a čtvrté generace, kultivace mikrořas, chemická reakce CO_2 a H_2, snižování emisí, CCU

Anotace anglicky: This bachelor thesis is focused on the ways of using carbon dioxide in the concept of biorefinery. The main aim of this thesis is to summarize the knowledge about the technological parameters and cteate an overview of existing facilities in this area of industry. The principles of processes and process conditions are described. The products of these biorefineries are listed. An overview of real companies that operate biorefineries is created, including their basic characteristics.

The possibilities of future application and development of biorafineries are mentioned on examples. In the last part of this thesis, the current maturity of these technologie sis evaluated.
Klíčová slova anglicky: CO_2 utilization, third and fourth generation biorefineries, microalgae cultivation, chemical reaction of CO_2 and H_2, emissions reducing, CCU

Využití: Přehled možností zpracování emisního oxidu uhličitého v konceptu biorafinerie. Přehled současné situace na poli biorafinerií zpracovávajících oxid uhličitý a vyspělosti technologií.

Seznam použitých zkratek

CCS	zachycení a ukládání oxidu uhličitého (Carbon Capture and Storage)
CCU	zachycení a využití oxidu uhličitého (Carbon Capture and Utilization)
DME	dimethylether
EABA	Evropské asociace pro řasovou biomasu (European Algae Biomass Association)
ETS	Evropským systémem pro obchodování s emisemi
MTA	přeměna methanolu na aromatické sloučeniny (mathanol-to-aromatics)
MTG	přeměna methanolu na benzín (methanol-to-gasoline)
MTO	přeměna metanolu na alkeny (mathanol-to-olefines)
MTP	přeměna methanolu na propylen (methanol-to-propylene)
PBR	fotobioreaktor (photobioreactor)
PtG	přeměna energie na plyn (Power-to-Gas)
RWGS	Reverse Water-Gas Shift reaction – chemická reakce
TPEM	Technological Platform for Experimentation with Microalgae – biorafinerie ve Španělsku

Obsah

1 Úvod 9
1.1 Produkce CO_2 9
1.2 Možnosti snižování emisí CO_2 11
1.3 Cíl práce 11
2 Biorafinerie 12
2.1 Charakteristika biorafinerie 12
2.1.1 Typické suroviny a produkty 13
2.1.2 Technologie a procesy 15
2.2 Základní technologie zpracování CO_2 16
2.2.1 Kultivace mikrořas 17
2.2.2 Chemická reakce $CO_2 + H_2$ 23
3 Přehled existujících technologií pro zpracování oxidu uhličitého v konceptu biorafinerie 27
3.1 Biorafinerie třetí generace 27
3.2 Biorafinerie čtvrté generace 33
3.3 Power-to-Gas technologie bez využití chemické reakce 39
4 Závěr 40
Seznamy 42

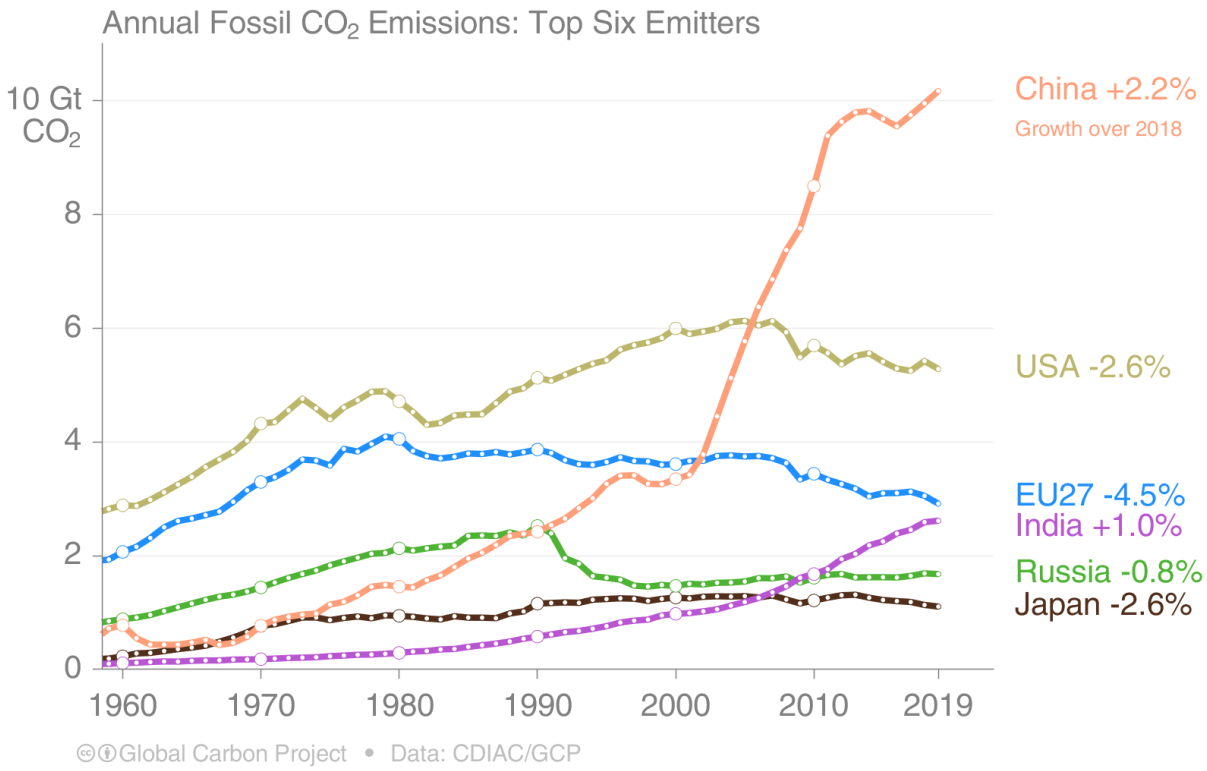
1 Úvod

Oxid uhličitý je přirozenou součástí zemské atmosféry, ve které zaujímá přibližně 0,04 % objemu. Vzniká běžnými přírodními ději, například dýcháním živočichů a rostlin, hořením, fermentací, nárazově se velké množství CO_2 uvolňuje při vulkanické činnosti. Nejčastější chemickou reakcí produkující CO_2 je oxidace uhlovodíků. Oxid uhličitý je zároveň důležitým zdrojem uhlíku pro organismy, zejména rostliny a bakterie, které fotosyntetizují. Rovněž je to nejvýznamnější skleníkový plyn (další jsou metan, oxid dusný, freony a ozón) [1]. Skleníkové plyny pohlcují infračervené záření přicházející z vesmíru a blokují jeho únik z atmosféry zpět, čímž dochází k ohřevu spodních vrstev atmosféry a zemského povrchu, a tedy ke stabilizaci teploty [1]. Tento jev se nazývá skleníkový efekt a je nezbytný pro život na Zemi.

S rostoucím počtem obyvatel a civilizovaností lidstva roste i podíl CO_2 v atmosféře, což přináší ekologické problémy. Především se umocňuje skleníkový efekt a dochází k jevu známému jako globální oteplování, a tak je nutné množství emitovaného oxidu uhličitého regulovat.

1.1 Produkce CO_2

Celosvětová produkce skleníkových plynů, potažmo oxidu uhličitého, který činí podíl 81 % [2], neustále roste posledních zhruba 200 let. To je dáno rozšiřováním antropogenních zdrojů, jako je spalování fosilních paliv, průmyslová výroba komodit, při níž vzniká CO_2 jako vedlejší produkt nebo větší energetické a hmotné nároky lidstva. V roce 2019 bylo vyprodukováno 36,42 miliard tun oxidu uhličitého [3], přičemž současným největším producentem, jenž navíc stále drží stoupající trend produkce, je Čína (10,17 miliard tun [3]). Za ní následuje USA a Evropská Unie, která se již několik let snaží cílenou politikou emise snižovat. Vývoj emitování CO_2 šesti největších producentů od roku 1960 je na Obrázku 1.1. Rovněž je zde uveden meziroční nárůst (pokles) v procentech pro roky 2018/2019.



Obrázek 1.1: Roční produkce emisí CO_2 [4]

Rozdělení produkovaného oxidu uhličitého podle sektorů se v jednotlivých státech různí, ve světovém měřítku však nejvíce emisí vzniká při výrobě elektřiny a tepla (přibližně polovina, tento podíl stále roste), druhými největšími přispěvateli jsou sektor dopravy a sektor výrobního průmyslu a stavebnictví (oběma připadá asi 20 % produkce CO_2) [3]. Menší podíl v produkci pak mají budovy, změny ve využití půdy a lesnictví, průmysl, ostatní spalování paliv a fugitivní emise. Při zaměření na Evropskou Unii, která podle Pařížské dohody cíleně emise skleníkových plynů snižuje, lze sektory produkující CO_2 rozdělit na dvě hlavní skupiny. První skupina představuje zhruba 40 % emitovaných skleníkových plynů [5], spadá do ní energetika a průmyslová výroba a je regulována tzv. Evropským systémem pro obchodování s emisemi (ETS). ETS byl vytvořen v roce 2005 a jeho podstatou je prodej emisních povolenek, které musí zakoupit každá firma, která centralizovaně znečišťuje ovzduší, na každou tunu vypuštěných emisí [6]. Zbylých 60 % vyprodukují decentralizované zdroje emisí, především doprava, dále zemědělství, stavebnictví a nakládání s odpady. Evropská Unie se snaží regulovat i tyto sektory, v dopravě například emisními limity, které musí splňovat nově vyráběné automobily a které se stále zpřísňují.

1.2 Možnosti snižování emisí CO_2

Snížení emisí CO_2 můžeme dosáhnout dvěma strategiemi. První je redukce samotné tvorby emisí. Na příkladu energetiky, jakožto největším zdroji emisí, jde o nahrazení zdrojů energie, při jejichž přeměně oxid uhličitý vzniká (fosilní paliva, dřevo), bezemisními zdroji a technologiemi, jako jsou jaderné elektrárny nebo obnovitelné zdroje energie. Omezení tvorby emisí se lépe aplikuje na takové zdroje skleníkových plynů, které produkují zplodiny decentralizovaně. Jde tedy o sektory, jenž představuje velké množství globálně rozprostřených malých zdrojů. Nejtypičtějším příkladem je doprava, kde by bylo ideální vyměnit například osobní automobily se spalovacími motory za elektromobily. Tato strategie však není aplikovatelná na všechny zdroje emisí, také představuje určité omezování lidských nároků. Druhá strategie se na oxid uhličitý dívá jako na jednoduchý a snadno přístupný zdroj uhlíku. Její princip spočívá v zachování množství produkovaných emisí, které jsou následně jímány, dále je z nich odseparován oxid uhličitý a ten je následně využíván jako surovina. Tento způsob nakládání s emisemi se dá aplikovat na elektrárny a továrny, přičemž samotná konverze CO_2 na produkty může probíhat decentralizovaně, u každého producenta emisí zvlášť, v technologickém konceptu biorafinerie.

1.3 Cíl práce

Zpracování emisního oxidu uhličitého v konceptu biorafinerie představuje různé způsoby, jak lze tento skleníkový plyn přeměnit na cennou a dostupnou surovinu. Technologie, které takové nakládání s oxidem uhličitým umožňují, mohou být klíčové při řešení globálního klimatického problému.

Tato bakalářská práce si klade za cíl shrnout poznatky o perspektivních způsobech nakládání s odpadním oxidem uhličitým, o biorafineriích, které využívají oxid uhličitý jako vstup do svých procesů a o jejich technologických parametrech a procesních podmínkách. Dále pak vytvořit ucelený přehled existujících biorafinerií zpracovávajících oxid uhličitý, přehled o současné situaci na trhu těchto biorafinerií, o možnostech jejich uplatnění a o možnostech jejich dalšího rozvoje.

2 Biorafinerie

Biorafinerie představuje soubor zařízení, která přeměňují biomasu na bioprodukty. Biomasa je termín, kterým je označována hmota organického původu [7]. V kontextu biorafinerie jde o širokou škálu rozmanitých surovin, přičemž se jednotlivé biorafinerie specializují na zpracovaní úzké části nebo jednoho konkrétního druhu biomasy. Pojmem bioprodukty se rozumí velké množství komodit, které se dají rozdělit do čtyř hlavních skupin. Jedná se o chemické látky, biomateriály a bioenergie, pod které spadají biopaliva [8]. Avšak ne každý provoz, který odpovídá tomuto popisu, smí být označován pojmem biorafinerie.

2.1 Charakteristika biorafinerie

Podle současné definice [9] je biorafinerie integrativní koncept, který slouží ke konverzi obnovitelných zdrojů na chemické látky, biomateriály, biopaliva a souběžně na elektrickou energii či teplo, které by měly pokrýt vlastní energetické nároky biorafinerie, přičemž vstupující surovina je využita v co největším rozsahu. Dnešní biorafinerie by tedy měly využívat především odpadní biomasu a měly by paralelně produkovat více bioproduktů a meziproduktů. Dále by neměly produkovat žádný odpad nebo by měly využít vznikající odpad ke konverzi v další produkty [10]. Posledními trendy v rámci biorafinerií jsou soběstačné biorafinerie a v budoucnu i integrované biorafinerie, jejichž princip spočívá ve spolupráci různých výrobních jednotek, mezi kterými jsou provázané materiální a energetické toky, tedy odpadní a vedlejší produkty jedné jednotky jsou surovinami pro druhou [11].

Podle druhu vstupujících odpadů se biorafinerie dělí na čtyři generace. Biorafinerie první generace zpracovávají primární biomasu, to jsou suroviny, které jsou pěstovány přímo za účelem zpracování v biorafinerii. Tento koncept ale není vhodný, protože konkuruje potravinářskému průmyslu, a to buď přímo, kdy se zpracovává biomasa, která by jinak byla potravinou (kukuřice, obilniny, olejniny), nebo nepřímo, kdy se zpracovává například dřevní biomasa, která při pěstování zabírá ornou půdu. Do biorafinerií druhé generace vstupuje odpadní biomasa ze zemědělského, dřevařského a dřevozpracujícího průmyslu, ale také z potravinářského průmyslu nebo z komunálního odpadu. Odpadní biomasa obsahuje mnoho nežádoucích látek a nečistot, které je nutné odstranit, a tak jsou biorafinerie druhé generace mnohem složitější a náročnější než biorafinerie první generace. Dále existují biorafinerie třetí a čtvrté generace, do nichž vstupuje odpadní oxid uhličitý, přičemž do třetí generace spadá řasová biorafinerie a do čtvrté konverze

CO_2 pomocí chemických reakcí. Podle současné definice by se mělo ustupovat od biorafinerií první generace a měly by se podporovat biorafinerie druhé a vyšší generace.

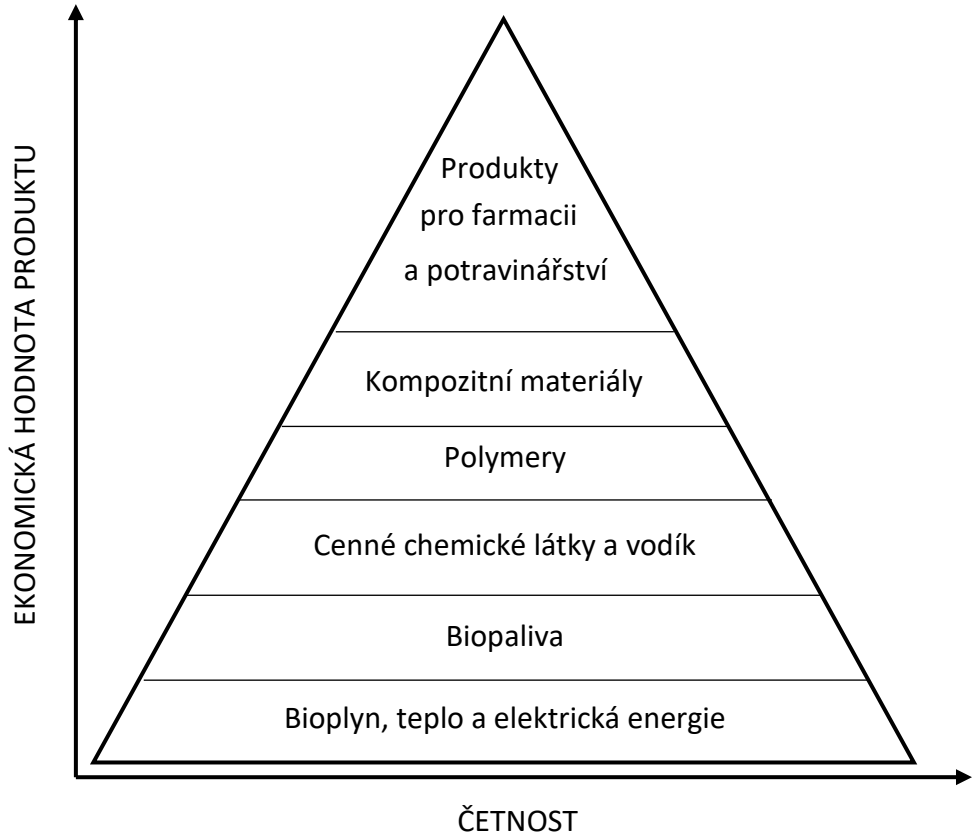
2.1.1 Typické suroviny a produkty

Produkty se v případě biorafinerií odvíjí od vstupní suroviny, protože do procesu vstupuje odpadní biomasa, která má jasně dané složení a jejíž dostupnost je svázaná s místem. Smyslem biorafinerie je zlepšení udržitelnosti hospodářství, není tedy vhodné dívat se na věc z pohledu poptávky po produktech a následného dohledání a dovážení vhodné suroviny, ale naopak zjistit, jaké jsou v daném místě lokálně dostupné odpadní biomasy, analyzovat, jaké z nich lze vyrobit produkty a vybrat, případně vytvořit odpovídající zařízení. Při tomto úhlu pohledu je nutné se zaměřit na chemické složení suroviny, dále také na strukturální složení (například z lignocelulózového odpadu lze získat kvalitní vlákna) a v neposlední řadě také na energetickou hodnotu, která je v surovině vázaná.

U surovin je žádané, aby byly opravdu odpadem, který nelze využít nijak lépe. Neměly by konkurovat potravinářskému průmyslu, kdy by taková biomasa mohla být standardně zpracována na potraviny. Existuje však více biorafinerií, které zpracovávají například kukuřičná, pšeničná či jiná zrna bohatá na škrob a vyrábějí z nich především bioetanol tzv. první generace. Dalším takovým produktem je biodiesel první generace, který se vyrábí z olejnatých rostlin, například ze slunečnicových semínek, brukve řepky olejky, palmového oleje, arašídů, avokáda nebo z olivového oleje. Odpadní biomasa tyto suroviny může zastoupit či doplnit, pokud projde potřebnou předúpravou. Vhodnými vstupními odpady jsou:

- Lignocelulózový odpad (sláma, traviny, dřeviny)
- Dřevní odpad
- Zemědělský odpad (odpady po zpracování zrn, cukrové třtiny, cukrové řepy, kukuřičné, slamnaté a rýžové zbytky)
- Vlhká biomasa (odpad z údržby zeleně, tráva, listí, zelené plodiny)
- Olejnatý odpad (použitý kuchyňský olej, zvířecí tuky) a olejniny
- Řasy a mikrořasy
- Komunální odpad, odděleně sbíraný biologicky rozložitelný KO
- Emisní CO_2

Jak je již uvedeno v úvodu, produkty biorafinerií se dají rozdělit do čtyř skupin; bioenergie a biopaliva, chemické látky a biomateriály. Mají rozdílnou ekonomickou hodnotu a vůči tomu jsou vyráběny v různém objemu, viz Obrázek 2.1.



Obrázek 2.1: Hodnota x množství typů produktů vyráběných v biorafineriích [12]

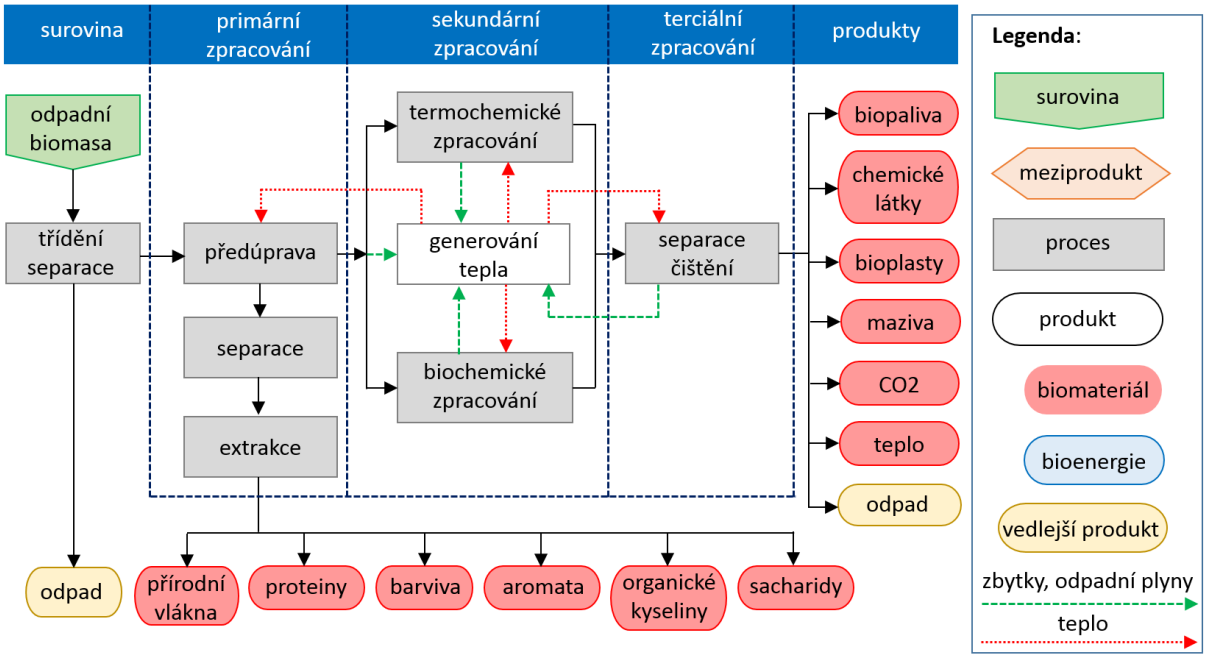
Konkrétní, na trhu uplatnitelné, produkty jsou:

- Bioplyn
- Elektrická energie a teplo
- Etanol
- Biodiesel
- Chemické látky (např. glycerol, vyšší alkoholy, maziva)
- Hnojiva, krmiva
- Biopolymery
- Celulózová vlákna
- Produkty pro potravinářský a farmaceutický průmysl (sacharidy, aromata, barviva, proteiny, organické kyseliny)

2.1.2 Technologie a procesy

Každá biorafinerie je komplexní technologií, která se skládá z mnoha procesů a pochodů, jež lze rozdělit podle typu děje na úpravy a konverze. Ty se pak dělí podle principu procesu na chemické, biochemické, termochemické a termické procesy a na mechanické pochody. Mezi úpravy (podle toho, ve které části biorafinerie probíhají, jsou to předúpravy, meziúpravy, finální úpravy či upgrading) patří například dezintegrace, separace, čištění, extrahování, sušení a další úpravy dle konkrétních aplikací. Konverze bývají jádrem celého procesu, bez potřebných úprav by však nemohly proběhnout. Patří mezi ně například fermentace, transesterifikace, pyrolýza, zplyňování, torefakce nebo hydrolýza [8,10].

Uspořádání těchto procesů, resp. zařízení, ve kterých probíhají, se řídí nároky zpracovávané biomasy, podle vstupní suroviny se pak biorafinerie i označují. Na Obrázku 2.2 je zobrazeno obecné blokové schéma biorafinerie.



Obrázek 2.2: Obecné blokové uspořádání biorafinerie [10]

Jak je z obrázku patrné, toky energie a hmoty bývají v biorafineriích často cyklické, což činí celou technologii složitější. Přestože je snaha tvořit zařízení co nejjednodušší, provázanost a cykličnost jsou nezbytné pro vyhovění požadavku na bezodpadové fungování biorafinerií a představují technologickou výzvu. I proto existuje mnoho typů biorafinerií stále pouze v pilotním nebo demonstrativním měřítku.

2.2 Základní technologie zpracování CO_2

Se zachyceným oxidem uhličitým lze nakládat dvěma způsoby. První je použití CCS technologií (Carbon Capture and Storage neboli zachycení a ukládání CO_2). Hlavním smyslem CCS technologií je snížení objemu CO_2 emitovaného do atmosféry. Zachycený oxid uhličitý je přemisťován do skladovacích míst, jako jsou hluboké slané akvifery (porézní horniny, které fungují jako vodní kolektory a které musí být alespoň 800 m pod povrchem, ideálně však kolem 2 km), vytěžená ložiska zemního plynu a ropy nebo netěžitelné uhelné sloje [13]. CCS technologie jsou celosvětově uznávaným nástrojem ke zmírnění skleníkového efektu a klimatických změn, mají ale některé nedostatky, které brání masovému využívání těchto technologií. V první řadě všechna úložiště mají svou kapacitu, tedy existuje konečné množství oxidu uhličitého, který lze uskladnit. Dalším problémem je, že nedochází k řízené přeměně oxidu uhličitého, který tak může reagovat s různými látkami ve svém okolí za vzniku ne vždy neškodlivých sloučenin. CCS technologie tedy mohou být využitelné spíše jako řešení akutního problému, z dlouhodobého hlediska nejsou ideální.

Druhý způsob je použití CCU technologií (Carbon Capture and Utilization neboli zachycení a využití CO_2). Zachycený odpadní oxid uhličitý se stává surovinou a je zpracováván čtyřmi základními způsoby [14]. Prvním je přímé využití, například v potravinářském průmyslu do perlivých nápojů nebo jako chladivo nebo při těžbě ropy pro zlepšení výtěžnosti. Především v potravinářství je tento způsob zpracování známý již mnoho desetiletí a je hojně rozšířený. Vyžaduje ale velmi čistý oxid uhličitý, proto se používá z takové výroby, při které vzniká jako samostatně oddělený vedlejší produkt. Druhý způsob je mineralizace, kdy některé minerály dokážou do své struktury navázat molekuly CO_2, čímž mohou změnit/zlepšit některé vlastnosti, například tvrdost či pevnost. Zbylé dva způsoby jsou biologická a chemická konverze. Biologická konverze zahrnuje pěstování mikrořas, využití CO_2 ve sklenících pro zefektivnění pěstování plodin a zpracování v bioplynových stanicích. Mezi chemické konverze se řadí výroba močoviny, která v dnešní době pojímá asi polovinu objemu využívaného odpadního oxidu uhličitého. Dále sem patří hydrogenace oxidu uhličitého, tedy proces, při kterém je chemicky slučován oxid uhličitý s vodíkem [14].

Jako obnovitelný zdroj uhlíku může být oxid uhličitý pomocí těchto technologií přeměněn na širokou škálu cenných produktů. Tato bakalářská práce je dále zaměřena na dvě perspektivní skupiny technologií označované jako biorafinerie třetí generace (pěstování mikrořas) a biorafinerie čtvrté generace (chemická reakce CO_2 a H_2).

2.2.1 Kultivace mikrořas

Pěstování a následné zpracovávání mikrořas spadá pod biorafinerie třetí generace. Technologie je založena na elegantním přírodním principu. Pro konverzi oxidu uhličitého se využívá fotosyntéza (1), kterou přirozeně zajišťují mikrořasy [15].

$$6\,CO_2 + 12\,H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 + 6\,H_2O \qquad (1)$$

Takové mikrořasy, které ke svému růstu využívají jako zdroj uhlíku oxid uhličitý, se živí tzv. autotrofně. Mikrořasy tedy díky fotosyntéze narostou v řasovou biomasu, která je dále v rámci biorafinerie zpracovávána na bioprodukty všech druhů, neboť představuje neznečištěnou biomasu, ze které je možné získat i velmi cenné chemické látky.

Pro provozy v průmyslovém měřítku je nutné celý proces intenzifikovat, musí se tedy vhodně určit a nastavit parametry technologie. Intenzifikaci procesu napomáhá již samotné použití mikrořas jako takových, protože oproti jiným rostlinám dokážou tyto nižší vodní organismy mnohonásobně rychleji růst. Vegetační období mikrořas bývá v řádu dnů až týdnů, po takto dlouhých obdobích se tedy řasová biomasa sklízí. Růst mikrořas je velmi dobře kontrolovatelný, čehož lze využít k dalšímu zefektivnění produkce. Volba systémů a nastavení procesních podmínek jsou závislé na pěstovaném druhu mikrořas a mají za cíl dosáhnout co nejvyšší produkce žádané složky [16].

Parametry, které nejvýznamněji ovlivňují fotosyntézu a ostatní části procesu, jsou světlo, provzdušnění (aerace), promíchávání, teplota, pH, sterilita a obsah solí a dalších prvků [16, 17]. Konkrétní nastavení všech těchto parametrů se odvíjí od druhu pěstovaných řas a od požadavku na maximální výtěžnost cílových produktů.

Světlo dodává do fotosyntézy energii, bez níž by fotosyntéza nemohla proběhnout. Tři hlavní parametry nastavení světla jsou jeho intenzita, spektrální kvalita a fotoperiodicita. Nejdůležitější je, aby byl prosvícen celý objem kultivačního média, a to s co nejrovnoměrnější intenzitou. Buňky mikrořas, ke kterým se nedostane potřebné množství světla, nebudou mít dostatek energie pro provedení fotosyntézy. Naopak nadměrná intenzita světla může způsobit fotoinhibici (snížení rychlosti fotosyntézy a zpomalené až zastavení růstu buněk [18]). Doporučované rozmezí hodnoty intenzity světla je 100 až 200 $\mu E \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ [19]. Použití vhodného světelného spektra může pěstování mikrořas velmi dobře optimalizovat, protože asimilační barviva využívají pro fotosyntézu pouze viditelné světlo, tedy fotony o vlnových délkách 400 až 750 nm [15]. Odfiltrovaní ostatních vlnových délek světla fotosyntézu intenzifikuje. Většina rostlin provádí fotosyntézu nejintenzivněji na červeném světle [15], výběr světelného

spektra se ale vždy řídí konkrétním druhem mikrořas. Fotoperiodicita neboli střídání světlé a tmavé fáze, může mít zásadní vliv na růst mikrořas, neboť některé druhy pod konstantním osvětlením nerostou. V takovém případě je také nutné vhodně zvolit poměr doby trvání obou fází [19]. Podle všech těchto parametrů a také podle typu zařízení a geografického umístění celé technologie se volí zdroj světla, který může být přírodní, nebo umělý. Přírodní zdroj světla je použitelný pouze v oblastech, v kterých je sluneční záření co nejstabilnější po celý rok. Proto je ve většině případů vhodnější umělé světlo, jehož výhodou je také snadná regulace všech parametrů [16].

Provzdušňování zajišťuje výměnu plynů, především udržuje správnou bilanci oxidu uhličitého a kyslíku. Pokud nebude v kultivačním médiu dostatečná koncentrace oxidu uhličitého, řasy nebudou fotosyntetizovat, protože jim bude chybět jeden z reaktantů. S tím souvisí také nadměrné množství kyslíku. Pokud kyslík nebude z kultivačního média odebírán, fotosyntéza se zpomalí nebo zastaví, protože dojde k přesycení prostředí produktem reakce. Regulovat se musí také maximální množství oxidu uhličitého, neboť jeho vlivem může dojít k poklesu pH, což mnoha druhům mikrořas nevyhovuje. Výměna plynů může být zajištěna buď přirozeně, pokud je kultivační médium v kontaktu s okolním vzduchem, nebo pomocí speciálních zařízení, jako jsou probublávané nádrže [16].

Při pěstování mikrořas je většinou nutné zajistit pohyb kultivačního média. Jednak z důvodů zabránění ulpívání řasových buněk na stěnách kultivačních nádob, zajištění rovnoměrného přístupu světla a zajištění přístupu živin pro všechny buňky, jednak kvůli průchodu kultivačního média všemi částmi technologie. Ve většině zařízeních kultivační médium cirkuluje. Proudění může být zajištěno různými typy čerpadel (odstředivá, membránová, peristaltická), pumpami, lopatkami a lopatkovými koly nebo jen spádem nádrže, záleží na kultivačním systému. Dobrému promíchávání napomáhá také probublávání [16, 19]. Promíchávání by mělo probíhat šetrně, aby nedošlo k poškození řasových buněk [19].

Mikrořasy tolerují jen omezené rozmezí teplot. Uvádí se, že teplota nižší než 16 °C zpomaluje růst, naopak překročení 35 °C může vést až k úhynu řasových buněk [19]. Proto je důležité udržovat teplotu v optimálním rozsahu. Podle konkrétního systému a také podle geografického umístění technologie je nutné pro zajištění konstantní teploty použít ohřívací nádrže (inkubátory), nebo naopak chlazení. Také je nutné teplotu pravidelně či nepřetržitě monitorovat.

Chemické složení kultivačního média představuje nástroj k optimalizaci technologie, může však mít i zcela opačné účinky. Důležitým parametrem je pH, protože většina druhů

mikrořas je na změny pH citlivá a jeho neudržení v optimální hladině vede snadno ke zničení celé kultury. Rozsah pH se pohybuje v rozmezí 7 až 9, přičemž většina druhů mikrořas vykazuje nejlepší růst při pH 8,2 až 8,7 [19]. Některé druhy mikrořas jsou více acidofilní, nebo bazofilní, důležité však je, aby pH bylo po celou dobu konstantní. Dále je nutné zajistit potřebné množství solí a dalších prvků. Mikrořasy bývají mořské i sladkovodní. Pro mořské platí, že vykazují optimální růst při o něco málo nižší salinitě, než je v jejich přirozeném prostředí [19]. Kromě solí je potřeba do kultivačního média dodávat výživové prvky, zejména dusík a fosfor, které mikrořasy potřebují k růstu [17]. V neposední řadě je nutné dbát na sterilitu. Výsledný produkt by měl obsahovat co nejmenší procento nečistot, popřípadě vůbec žádné nečistoty, pokud se jedná o produkt například pro farmaceutický nebo potravinářský průmysl. Podle nároků na sterilitu je vybírán nejen samotný typ řasové biorafinerie, ale také materiál, ze kterého jsou zařízení vyráběna. Takový materiál by měl být netoxický a chemicky inertní, aby do kultivačního média neuvolňoval prvky, které obsahuje. Dále by měl být hladký, aby se zabránilo ulpívání na vnitřním povrchu. A nakonec samotná zařízení by měla mít takový tvar a velikost, aby byla snadno přístupná a mohla čistit a dezinfikovat [16].

Podle konkrétního druhu mikrořas a vznikajících produktů se nejprve definují procesní podmínky a podle nich se následně volí kultivační metoda, typ systému a uspořádání jednotlivých zařízení a strojů, které tyto podmínky zajišťují.

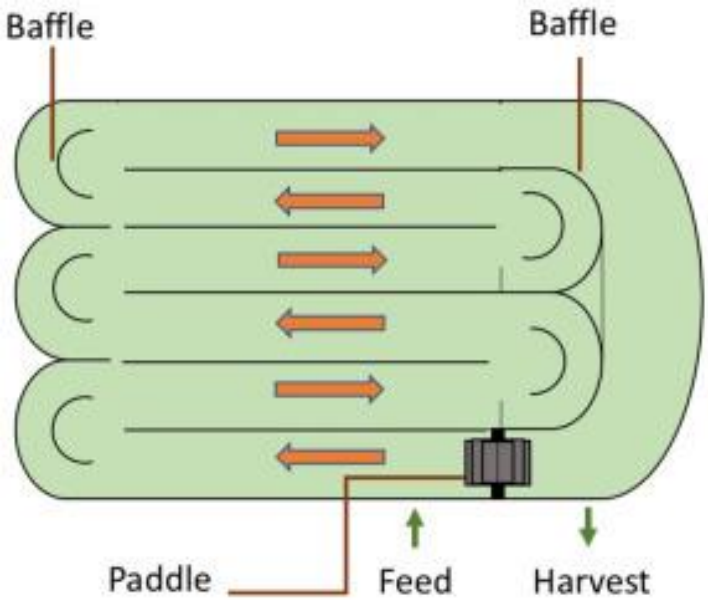
Existují tři kultivační metody podle technického uspořádání. Vsádková kultivace je nejjednodušší a cenově nejdostupnější. Na počátku se do systému nadávkují všechny složky kultivačního média včetně řasových buněk. Ty se poté nechají růst podle přirozené růstové křivky a před vstupem kultury do stacionární růstové fáze nebo po vyčerpání některé vsádkové složky se sklízejí. Během růstu se tedy do kultivačního média nic nepřivádí, ani se z něj nic neodvádí [19]. Druhou metodou je kontinuální kultivace, při které se do systému kontinuálně doplňuje nové kultivační médium se všemi jeho složkami a živinami a zároveň je odebírán stejný objem řasové kultury. Díky neustálému přísunu živin a dalších potřebných složek média mohou být řasy udržo-vány v maximální růstové rychlosti, což vede ke větší výtěžnosti a konstantní kvalitě produktu. Kontinuální kultivace je oproti vsádkové kultivaci ekonomicky i provozně náročnější [19]. Poslední metodou je semi-kontinuální kultivace, při které se přivede nové kultivační médium do systému, kultura se nechá 24 hodin růst a následně je sklizena. Tento proces se cyklicky opakuje. Vyčerpané médium s řasovou kulturou je následně shromažďováno ve sběrné nádobě [19].

Zařízení pro pěstování mikrořas se dají rozdělit na dva základní typy. Otevřené kultivační systémy, které jsou jednodušší, mají nižší pořizovací i provozní náklady a umožňují dobré využití

zastavěné plochy. Při tomto uspořádání dochází ke kontaktu kultivačního média s okolním vzduchem, nelze tedy přesně kontrolovat všechny parametry, zejména výměnu plynů a sterilitu. Uzavřené kultivační systémy, nebo také fotobioreaktory (PBR), tento faktor odstraňují, ve srovnání s otevřeným uspořádáním jsou však dražší a náročnější na údržbu. Technologie je složitější, protože procesy musí být řízeny uměle, což vyžaduje větší množství dílčích zařízení. To s sebou nese také náročnější řešení prostorového uspořádání, při kterém nelze využít zastavěnou plochu pouze pro objem kultivačního média [20].

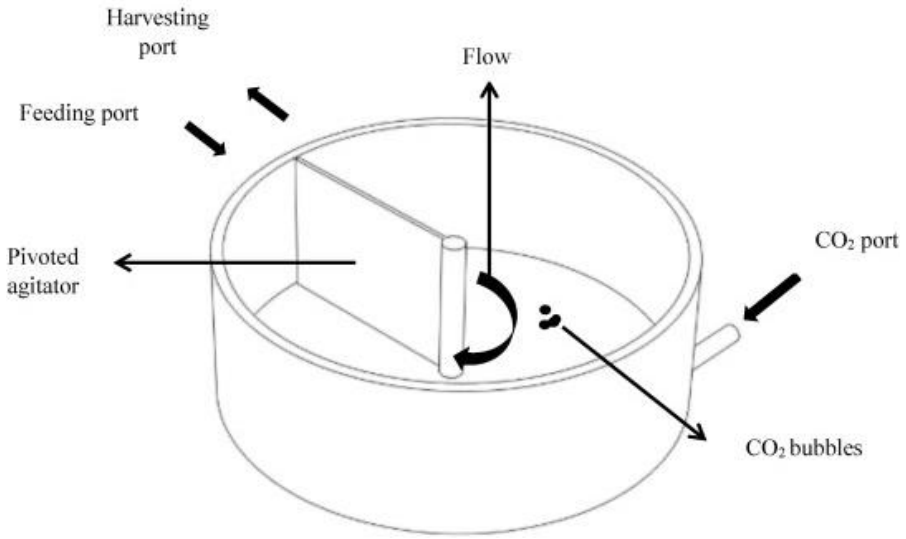
Mezi nejčastěji používané otevřené systémy patří:

- Oběžné náhony, které jsou konstruovány jako horizontální koryta s lopatkovým kolem (Obrázek 2.3).



Obrázek 2.3: Schéma oběžného náhonu s lopatkovým kolem [21]

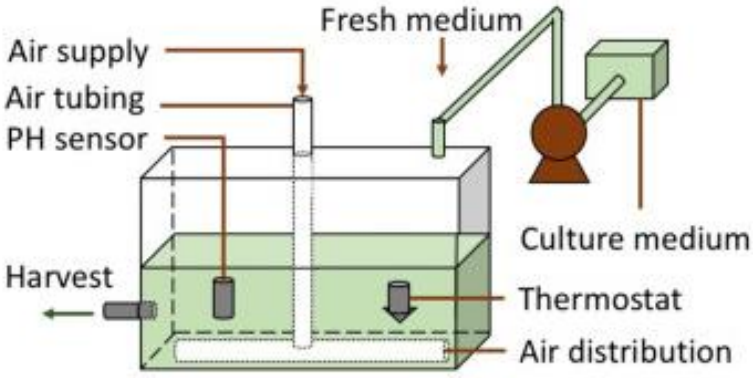
- Kaskádové systémy, ve kterých stéká tenká vrstva kultivačního média.
- Kultivační nádrže s rotujícím ramenem a probubláváním (Obrázek 2.4).



Obrázek 2.4: Schéma kultivační nádrže s rotujícím ramenem a probubláváním [22]

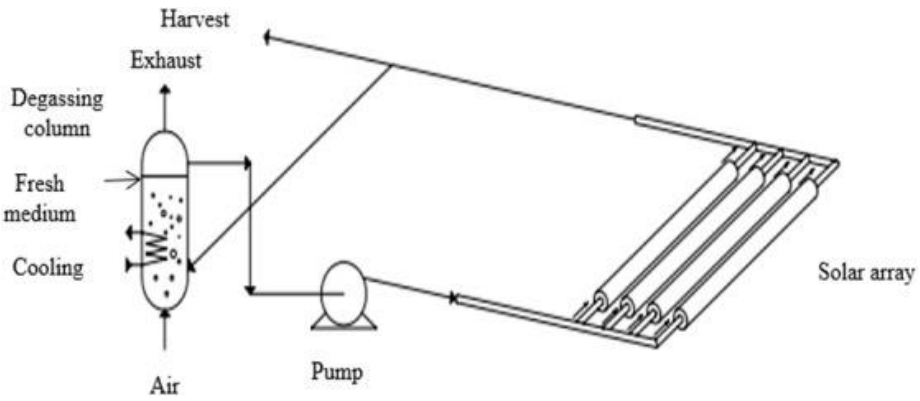
Uzavřené fotobioreaktory mohou mít různá uspořádání, jako:

- Deskové fotobioreaktory (Obrázek 2.5).

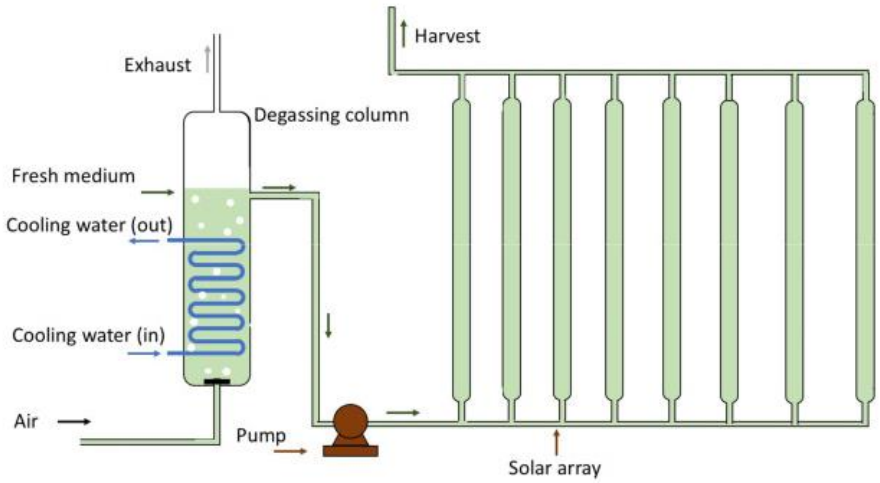


Obrázek 2.5: Schéma deskového PBR [21]

- Tubulární fotobioreaktory horizontální (Obrázek 2.6) a vertikální (Obrázek 2.7).



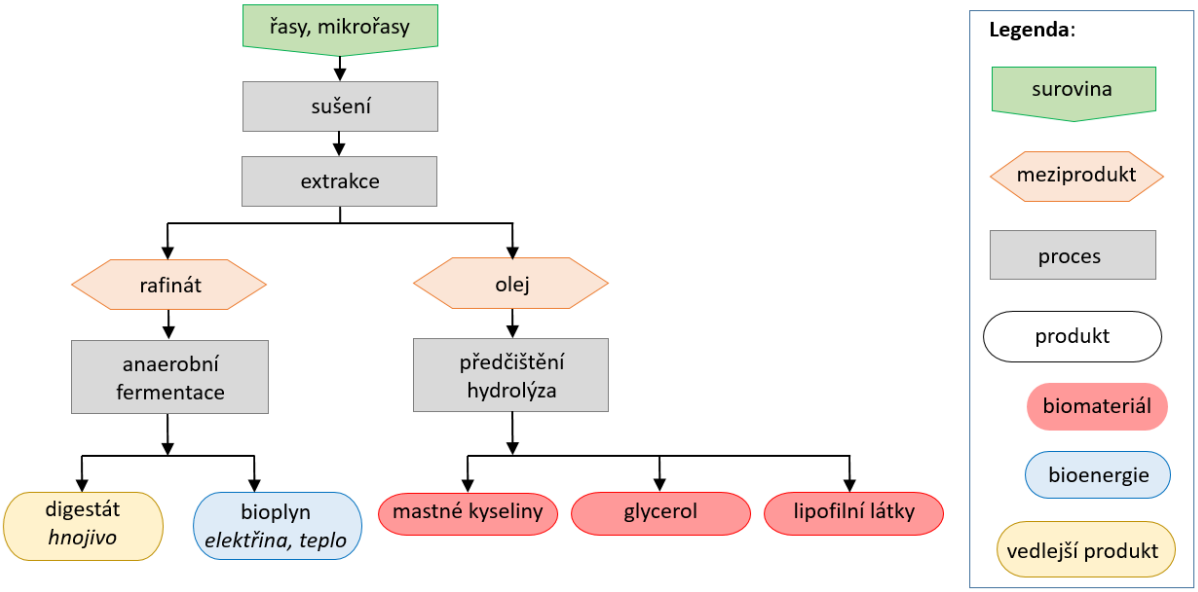
Obrázek 2.6: Schéma horizontálního tubulárního PBR [22]



Obrázek 2.7: Schéma vertikálního tubulárního PBR [21]

- Válcové fotobioreaktory, u kterých je nutné kvůli velké vrstvě kultivačního média zajistit dobré promíchávání, aby došlo k prozáření všech buněk.
- Pytlové fotobioreaktory, které tvoří plastové pytle, jež nemají zcela pevný tvar. Při seskupení velkých pytlů do deskovité vnější konstrukce vznikají tzv. zelené stěny (greenwalls) [23]

Mikrořasy jsou po sklizení zpracovávány v konceptu biorafinerie. Od výroby požadovaného produktu se odvíjí její konkrétní uspořádání. Příklad blokového uspořádání (mikro)řasové biorafinerie je na Obrázku 2.8.



Obrázek 2.8: Příklad blokového uspořádání řasové biorafinerie [10]

Mikrořasy mají díky svému rychlému růstu v porovnání s ostatními rostlinami mnohem větší výtěžnost na plochu, avšak v absolutním měřítku lze získat pouze jeden až tři gramy biomasy z jednoho litru kultivačního média. Aby měly mikrořasové biorafinerie dostatečnou produkci, musí být tato zařízení značně velká a rozlehlá, což může být problém jak z hlediska nákladů, tak z hlediska údržby a celkově realizovatelnosti, protože ne každá vybraná lokalita je prostorově neomezená.

2.2.2 Chemická reakce CO_2 + H_2

Tento koncept využití CO_2 je klasifikován jako biorafinerie čtvrté generace. Jedná se o katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého, jejímž cílem je získat energeticky bohaté, stabilní uhlovodíky. Oxid uhličitý má nulovou energetickou hodnotu, oproti tomu molekuly vodíku mají 142 MJ/kg. Vodík ale není optimální médium pro skladování energie, protože je velice reaktivní, z čehož plynou nepříznivé nároky na skladování a transport. Sloučeniny, které lze hydrogenizací oxidu uhličitého získat, mohou nabídnout řešení nevýhod vodíku. Následně mohou být použity nejen pro další chemické zpracování, ale také jako paliva. Výsledné produkty reakce závisí na použitém katalyzátoru, bez kterého by reakce neproběhla. Pro výsledný produkt je rovněž důležitý stechiometrický poměr CO_2 a H_2.

První takovou reakci objevil a popsal francouzský chemik Paul Sabatier na počátku dvacátého století. Tak zvanou Sabatierovou reakcí vzniká methan podle rovnice [24]:

$$4\ \mathrm{H_2} + \mathrm{CO_2} \leftrightarrow \mathrm{CH_4} + 2\ \mathrm{H_2O} \quad \Delta H_{298K} = -165\ \mathrm{kJ/mol} \tag{2}$$

Jak je vidět, reakce je reverzibilní a exotermická. Pro její zahájení je nutné dodat aktivační energii. Nejčastěji používané katalyzátory jsou katalyzátory na bázi niklu, protože jsou velmi dobře selektivní na methan, jsou vysoce aktivní a dobře cenově dostupné. Jejich nevýhodou je velká náchylnost k deaktivaci, kterou snadno způsobují sirné sloučeniny [24]. Pokud tedy má být použit oxid uhličitý ze spalin, musí být velmi dobře odsířen. V závislosti na konkrétním katalyzátoru může reakce probíhat při teplotách 125 až 675 °C, avšak teploty vyšší než 475 °C jsou příčinou zvýšeného průběhu endotermické reakce RWGS (Reverse Water-Gas Shift reaction), jejímž produktem je oxid uhelnatý a voda [24]:

$$\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \leftrightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \quad \Delta H_{298K} = 41\ \mathrm{kJ/mol} \tag{3}$$

Tento jev se může zdát jako nežádoucí, ale oxid uhelnatý je po oddělení od ostatních produktů procesu také vhodnou surovinou pro výrobu methanu hydrogenací (mohou být použity různé

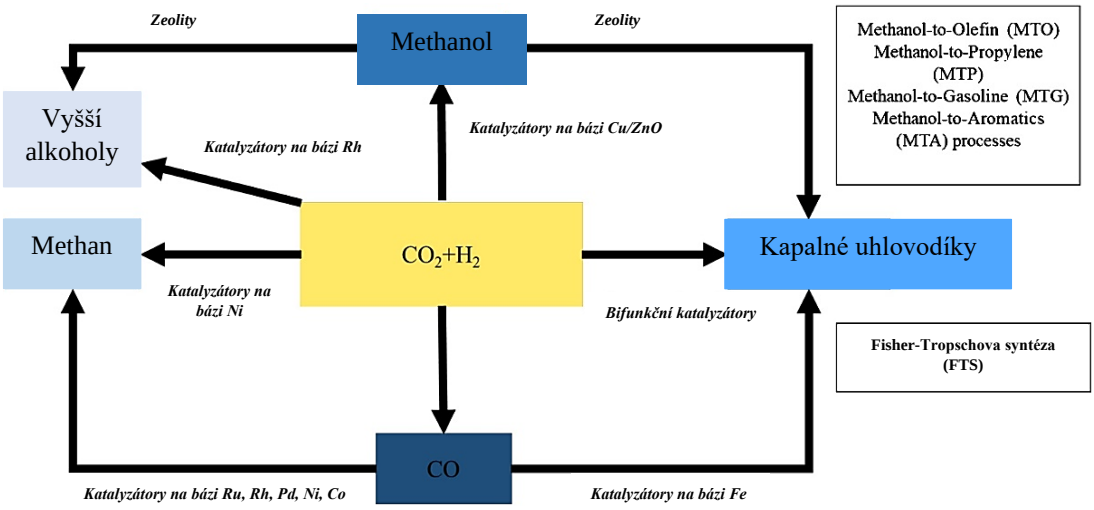
katalyzátory, například na bázi kobaltu, niklu, ruthenia, rhodia nebo palladia) nebo pro výrobu kapalných uhlovodíků Fischer-Tropschovou syntézou, která probíhá za zvýšené teploty a tlaku a za přítomnosti katalyzátorů na bázi kobaltu nebo železa [14].

Druhou hydrogenací oxidu uhličitého je syntéza methanolu. V dnešní době je methanol běžně katalyticky syntetizován ze zemního plynu prostřednictvím přechodného syntézního plynu (směs CO, H_2 a CO_2). Zemní plyn je ale neobnovitelný zdroj, a tak je nutné hledat náhradu, protože methanol je versatilní surovinou pro chemický a petrochemický průmysl. Tradičně se používá k výrobě kyseliny octové nebo k výrobě formaldehydu. Methanol má příznivé vlastnosti pro použití ve spalovacích motorech, v některých parametrech je lepší než benzín [14]. Dále je možné jej použít pro výrobu vyšších alkoholů za použití zeolitických katalyzátorů nebo pro výrobu kapalných uhlovodíků různými, již dříve popsanými procesy, jako jsou například MTO (mathanol-to-olefines, alkeny), MTP (methanol-to-propylene, propylen), MTG (methanol-to-gasoline, benzín) nebo MTA (mathanol-to-aromatics, aromatické sloučeniny). Syntéza methanolu z oxidu uhličitého a vodíku probíhá podle rovnice [14]:

$$3\,\mathrm{H_2} + \mathrm{CO_2} \leftrightarrow \mathrm{CH_3OH} + \mathrm{H_2O} \quad \Delta H_{300K} = -49{,}16\ \mathrm{kJ/mol} \tag{4}$$

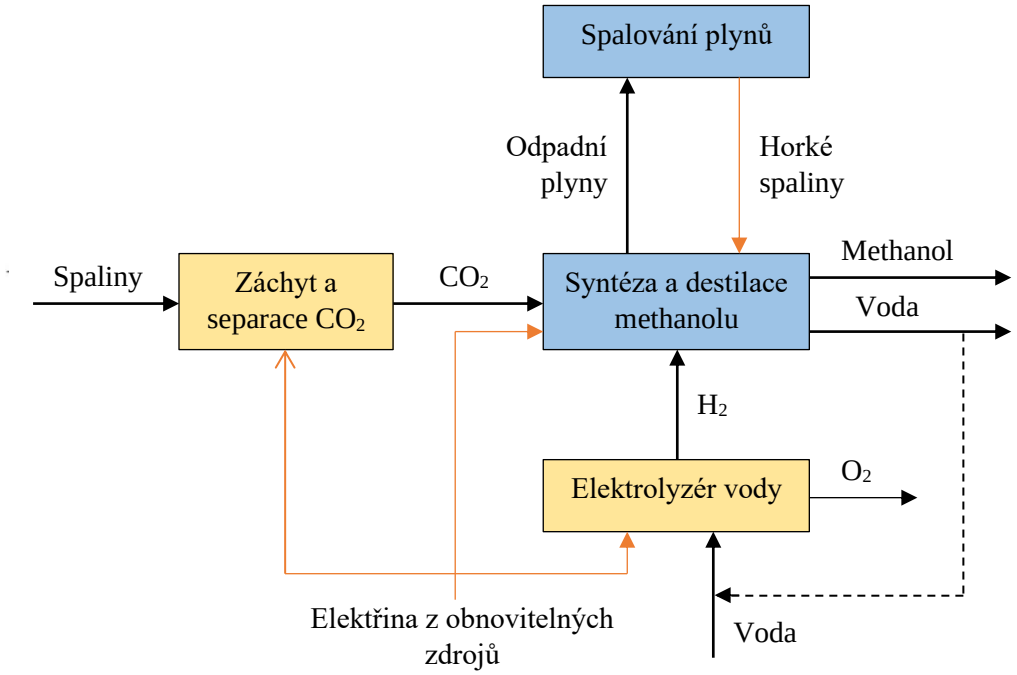
Reakce je stejně jako při výrobě methanu reverzibilní a exotermická. Použité katalyzátory jsou ale na bázi mědi nebo oxidu zinečnatého. Proces výroby probíhá za zvýšených teplot a tlaků, přičemž se v různých fázích procesu tyto hodnoty upravují a mění. Na konci procesu je nutné oddělit od kýženého methanolu nezreagované plyny, oxid uhelnatý, protože i při této konverzi oxidu uhličitého a vodíku může probíhat RWGS a v neposlední řadě je nutné oddestilovat z methanolu vodu [14].

Hydrogenací oxidu uhličitého lze rovněž přímo vyrábět kapalné uhlovodíky za přítomnosti bifunkčních katalyzátorů a vyšší alkoholy za přítomnosti katalyzátorů na bázi rhodia. Ukazuje se, že je výhodnější tyto produkty vyrábět z methanolu, jenž je příznivým produktem hydrogenace oxidu uhličitého zejména kvůli jeho široké využitelnosti, technologické vyspělosti a kompatibilitě se současnou palivovou infrastrukturou [14, 25]. Obrázek 2.9 graficky vyjadřuje, jaké produkty lze sloučením H_2 a CO_2 získat při použití daných katalyzátorů.



Obrázek 2.9: Produkty katalytické reakce H_2 a CO_2 [14]

Jak vyplývá z principu a procesních podmínek, technologie zpracování oxidu uhličitého hydrogenací je poměrně složitá. Mezi zařízení této technologie nepatří pouze reaktor, ale řada výměníků tepla, kompresorů a expandérů, destilačních kolon a dalších separačních zařízení. To zvyšuje ekonomickou náročnost technologie. Další nevýhodou je vysoká cena vodíku. V této technologii se uvažuje získávání vodíku elektrolýzou vody, což je energeticky velmi náročný proces. Součástí technologie by měl být také záchyt a oddělení oxidu uhličitého od spalin. Na Obrázku 2.10 je jednoduché blokové schéma kompletní technologie syntézy methanolu.



Obrázek 2.10: Blokové schéma výroby methanolu chemickou cestou [14]

Kromě cílových produktů mohou biorafinerie čtvrté generace nabídnout k prodeji také kyslík, vodu, případně oxid uhelnatý, pokud není zpracováván v té samé biorafinerii. I přes širší škálu kvalitních produktů jsou zatím tyto technologie ekonomicky poměrně nenávratné [14].

3 Přehled existujících technologií pro zpracování oxidu uhličitého v konceptu biorafinerie

Ačkoliv se biorafinerie třetí a čtvrté generace jeví být nerentabilní či náročné na realizaci a údržbu, v dnešní době již nejsou, alespoň v rozvinutých zemích, tak vzácné. V případě biorafinerií třetí generace za to může především atraktivita produktů. Většina dnešních biorafinerií není v provozu kvůli zpracovávání odpadního oxidu uhličitého, ale právě pro fakt, že řadu produktů těchto technologií nelze získat žádným jiným způsobem, z čehož plyne poměrně dobrý zisk.

3.1 Biorafinerie třetí generace

První období většího vzniku těchto biorafinerií bylo v devadesátých letech dvacátého století. Společnosti se však nejprve věnovaly výzkumu, a tak technologie v průmyslovém měřítku vznikaly až ve stoletím jednadvacátém. V roce 2009 byla ve Florencii založena Evropské asociace pro řasovou biomasu (European Algae Biomass Association, EABA) [26], jež dnes sdružuje více než sedm desítek společností, kterých se nějakým způsobem týkají mikrořasy a řasy [27]. Většina těchto společností se však nezabývá přímo kultivací mikrořas, ale například vývojem a dodáváním fotobioreaktorů či pouze skleněných trubek a armatur určených pro jejich výrobu. Dále jsou zde společnosti, které nabízejí poradenství, know-how a součinnost při vývoji a zakládání nových biorafinerií. Členy EABA jsou i některé velké společnosti, například TotalEnergies, které hledají způsoby, jak být šetrnější k přírodě. Další firmy sklízejí volně rostoucí mořské řasy, které dále zpracovávají. A tak pouze zhruba jedna čtvrtina členů EABA provozuje mikrořasové biorafinerie [27]. Základní charakteristiky o těchto společnostech jsou uvedeny v Tabulce 1.

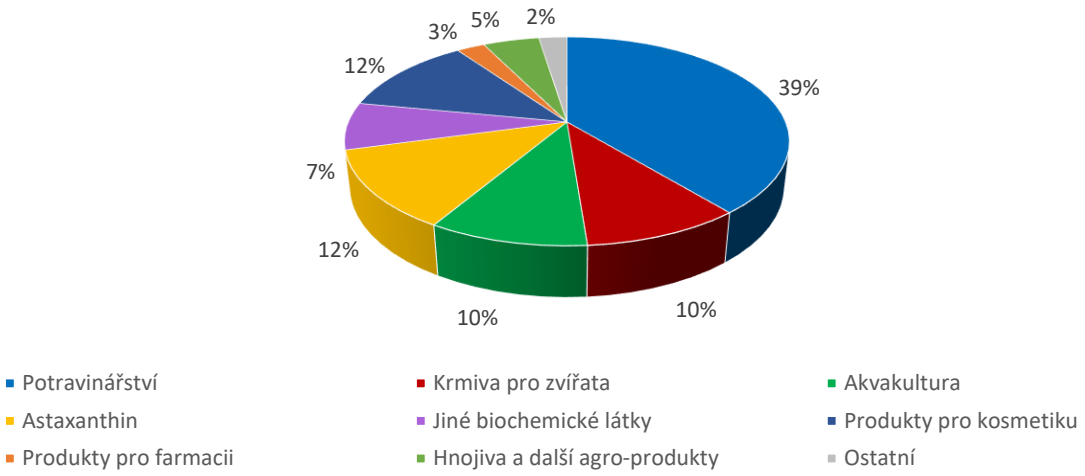
Tabulka 1: Existující mikrořasové biorafinerie a jejich charakteristiky

Společnost	Stát	Rok založení	Kultivační systém	Roční produkce suché biomasy	Produkty	Ref.
AlgaEnergy	ESP	2007	H. tub., deskové PBR, oběžné náhony		h, a, b, c, f	[28, 29]
Necton (phytobloom)	PRT	1997	H. tub., deskové PBR, Greenwalls		c, kultivační médium	[30, 31]
Algamo	CZE	2011	Tubulární		d, a	[32]
AstaReal	SWE	1990	Válcové		d, a	[33]
Algatech	ISR	1998	H. tubulární PBR		d, e, a	[34]
Buggypower	PRT		V. tubulární PBR	60 tun	a, b, f,	[35]
TOLO Green	ITA	2019	Oběžné náhony	až 20 tun	a	[36]
Algomed	DEU	1995	H. tubulární PBR		a	[37, 38]
Algalif	ISL	2012	H. tubulární PBR	30 tun	d, e, a	[39]
Greensea + Allmicroalgae	FRA	1990 2020*	H. tubulární PBR	100+ tun	a, b, c, f, g, h	[40]
Archimede Ricerche	ITA		V. tubulární PBR		a, b, f	[41]
Prolgae	IND	2017	Oběžné náhony		a	[42]
AlgaSpring	NLD		Otevřené nádrže		c, a	[43]
Microphyt	FRA	2007	H. tubulární		a, f	[44]
MiAL	DEU	2014	Pytlové		a	[45]
Livegreen	ITA		Oběžné náhony		a	[46]
SuSeWi	MAR	2013	Otevřené nádrže		a	[47]
Simris	SWE	2011	H. tubulární			[48]
BioLife Science	AUT	2008			d	[49]
AlgaCytes	GBR DEU	2017 2022	H. tubulární PBR		e, h	[50]

Produkty: a) potravinářství (hotové výživové doplňky, prášky a jiné polotovary jako přísady do jídel, jídla), b) krmiva pro zvířata, c) akvakultura (krmiva a přísady do krmiv pro ryby, korýše a měkkýše ve vodních farmách a líhních), d) astaxanthin, e) jiné biochemické látky (např. beta-glukan, beta-karoten, omega 3 mastné kyseliny…), f) produkty a přísady pro kosmetiku, g) produkty pro farmaceutický průmysl, h) hnojiva a další produkty pro zemědělství

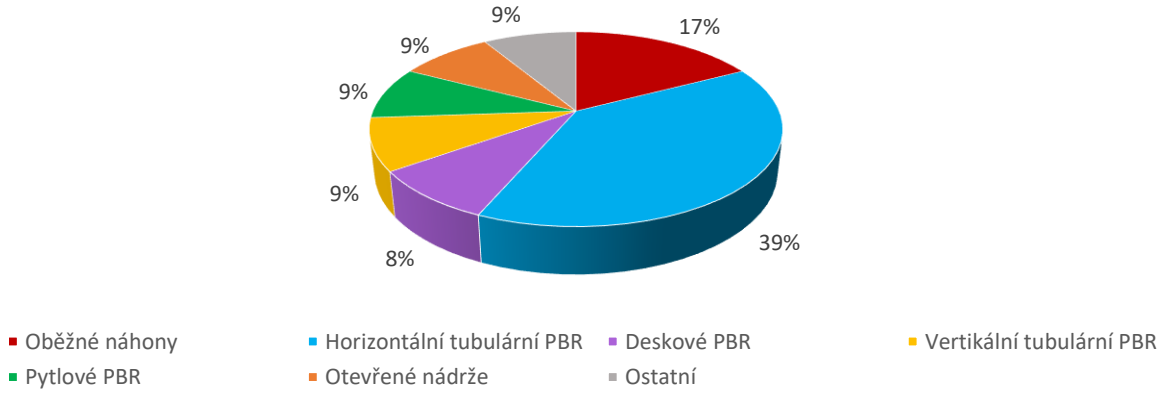
*V roce 2020 došlo ke spojení společností GreenSea a Allmicroalgae

Na obrázcích níže jsou uvedeny 2 výsečové grafy pro znázornění současné situace na trhu. Použité údaje vyplývají z Tabulky 1. První graf na obrázku 3.1 vyobrazuje nejčastěji vyráběné produkty v současných mikrořasových biorafineriích.



Obrázek 3.1: Zastoupení produktů mikrořasových biorafinerií

Jak je vidět, nejčastěji se vyrábějí produkty pro potravinářství. Je to proto, že při výrobě těchto produktů často není potřeba mikrořasy nějak zásadně upravovat, například extrahovat některé látky, mikrořasovou biomasu lze jednoduše usušit a vytvořit například tablety. Dalším důvodem může být, že jsou dnes různé doplňky stravy na trhu velmi populární. Druhý graf na obrázku 3.2 ukazuje, jaké typy kultivačních systémů dnešní společnosti ve svých biorafineriích nejvíce využívají.



Obrázek 3.2: Zastoupení používaných kultivačních systémů v mikrořasových biorafineriích

Z grafu jednoznačně vyplývá, že fotobioreaktory převládají nad jednodušími otevřenými systémy. Otevřené nádrže a oběžné náhony se používají zejména při pěstování řas rodu *Spirulina*.

V následujících odstavcích jsou pro lepší představu o současných biorafineriích třetí generace uvedeny podrobnější informace o vybraných společnostech pěstujících mikrořasy.

AlgaEnergy

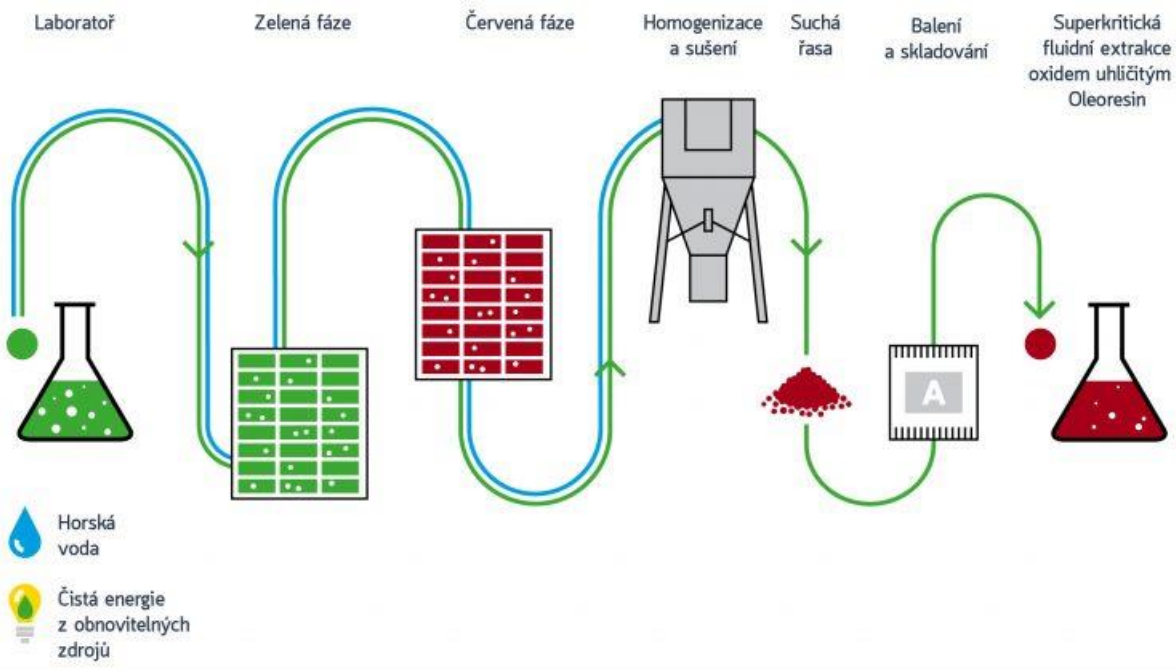
Španělská firma AlgaEnergy, založená v roce 2007 [28], je skutečným příkladem biorafinerie zpracovávající oxid uhličitý ze spalin elektrárny. Hlavní sídlo AlgaEnergy se nachází v Madridu, kde také v roce 2009 započala společnost vlastní výzkum a vývoj, a to na letišti Adolfo Suárez Madrid-Barajas. Od roku 2011 zde má v provozu kultivační centrum pro experimentální účely, TPEM (Technological Platform for Experimentation with Microalgae), ve kterém lze nalézt více druhů kultivačních systémů o poměrně velkém celkovém objemu. Roku 2014 spustila firma provoz v průmyslovém měřítku ve městě Cadiz na jihu Španělska. Tato biorafinerie, nesoucí název Arcos de la Frontera, stojí přímo vedle elektrárny na zemní plyn společnosti Iberdrola a odebírá z ní odpadní oxid uhličitý. Stejně, jako v TPEM, se i zde nachází více typů kultivačních systémů, konkrétně horizontální tubulární PBR, deskové PBR a oběžné náhony s lopatkovými koly (Obrázky 3.3 a 3.4). V biorafinerii se kultivuje více druhů mikrořas. Hlavními produkty společnosti jsou různé biostimulanty pro zemědělství, probíhá ale i spolupráce s partnery na produktech z oblastí výživy lidí, krmiv pro zvířata, akvakultury nebo kosmetiky. V současné chvíli AlgaEnergy rozšiřuje zařízení v Cadiz s cílem nejen zvětšit produkci mikrořas, ale také zvýšit množství fixovaného oxidu uhličitého ze spalin průmyslového původu [29].

Obrázek 3.3: Tubulární a deskové PBR společnosti AlgaEnergy [29]

Obrázek 3.4: Oběžné náhony společnosti AlgaEnergy [29]

Algamo s.r.o.

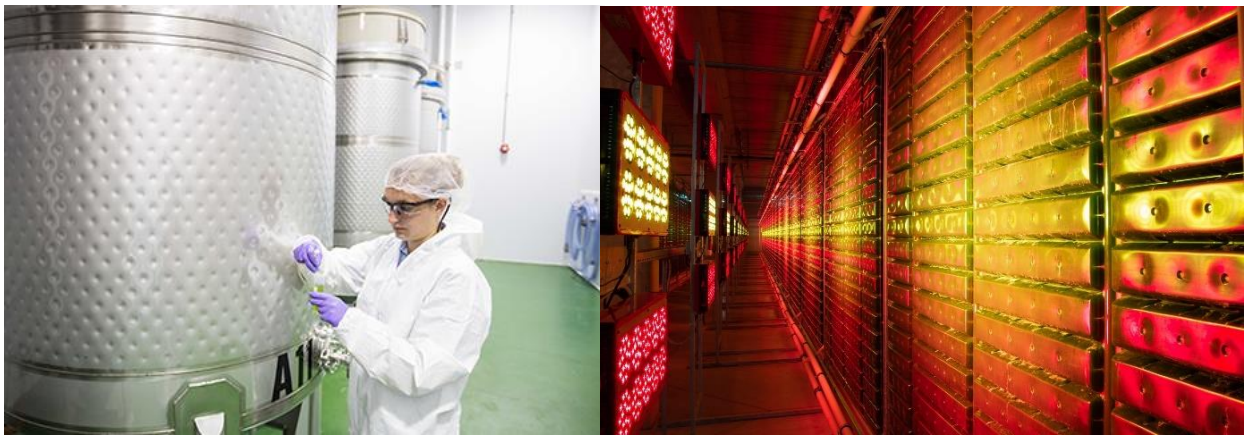
Algamo je česká výrobní společnost, jež vznikla v roce 2011. V roce 2016 zahájila provoz závodu v Krkonoších, kde kultivuje mikrořasu *Heamatococcus pluvialis* za účelem produkce astaxanthinu. Astaxanthin je nejsilnější známý antioxidant, který se využívá v potravinářství a v kosmetice [32]. Podobně, jako ve švédské společnosti AstaReal [33], izraelské společnosti Algatech [34] či v jiných biorafineriích vyrábějících astaxanthin z *Heamatococcus pluvialis*, je i zde kultivace rozdělena do dvou fází (Obrázek 3.5), jimž předchází počáteční pěstování buněk v laboratorních nádobách.



Obrázek 3.5: Schéma výroby astaxanthinu v Algamo s.r.o. [31]

V zelené fázi mikrořasa roste a kultivační médium nabývá na koncentraci, v červené fázi je pak médium vystaveno stresovým podmínkám (nedostatek správného světla, vyšší teploty), přičemž mikrořasové buňky začnou vytvářet astaxanthin za účelem ochránění své DNA [34].

Na obrázcích níže jsou bioreaktory pro červenou kultivační fázi společností AstaReal (Obrázek 3.6 vlevo) a Algamo (Obrázek 3.6 vpravo).



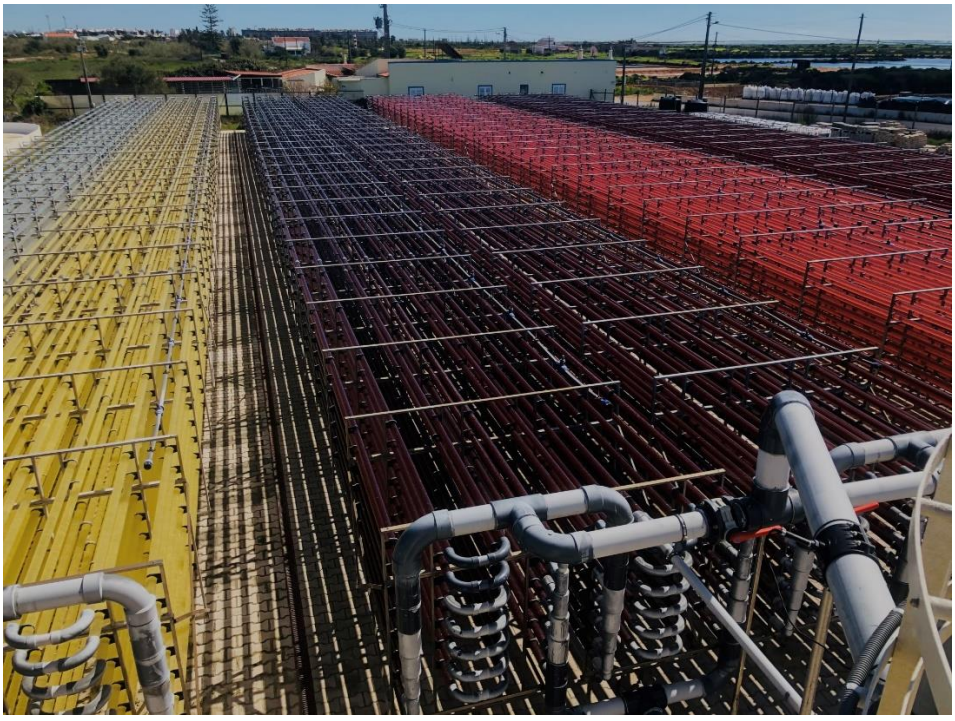
Obrázek 3.6:Vlevo bioreaktor pro červenou fázi AstaReal [33], vpravo Algamo [32]

Mikrořasová biomasa se poté sklízí a je zpracována na různé produkty. Algamo s.r.o. nabízí suchou řasu s obsahem astaxanthinu 5 %, Oleoresin, což je sytě červený viskózní olej určený pro další úpravy a následné použití jako doplněk stravy nebo v kosmetice, s obsahem astaxanthinu 5 nebo 10 %, ALGAMO CWD (jasně červený ve vodě rozpustný prášek vhodný pro kosmetiku či přípravu nápojů) a hotové kapsle s astaxanthinem jako doplněk stravy [32]. Pro představu, balení šedesáti kapslí s astaxanthinem a vitaminem E lze pořídit za 317 Kč [51].

Necton

Společnost Necton byla založena v roce 1997 v Portugalsku a zabývá se hned dvěma oddělenými oblastmi. Jednak kultivací mikrořas a jednak výrobou soli. Ve výrobě mikrořas navázala na výzkumný projekt z Katolické univerzity v Portugalsku, který začal již na počátku devadesátých let [30]. V dnešní době Necton pěstuje 30 druhů mikrořas pod obchodní značkou Phytobloom. Využívá k tomu horizontální tubulární PBR (obrázek 3.8), deskové PBR a zelené stěny (obrázek 3.7) v biorafinerii na jihu Portugalska. Hlavním produktem jsou mikrořasové koncentráty pro akvakulturu a akvaristiku, nicméně pod značkou NutriBloom lze koupit i samotné kultivační médium pro produkci mikrořas ve vlastní biorafinerii [31].

Obrázek 3.7: Zelené stěny (greenwalls PBR) společnosti Necton [31]



Obrázek 3.8: Horizontální tubulární PBR společnosti Necton [31]

3.2 Biorafinerie čtvrté generace

Hlavním cílem technologií zpracovávajících oxid uhličitý chemickou reakcí v současnosti není zachytit a využít co největší množství tohoto skleníkového plynu. Dnes jsou určené k řešení problému nevyrovnanosti obnovitelných zdrojů energie. Protože obnovitelné zdroje energie, zejména vítr nebo slunce, nelze regulovat a nejsou ani nijak pravidelné, často dochází k tomu, že

vyrobená elektrická energie není ihned odebrána a využita, protože ji uživatelé zrovna nepotřebují. V takových momentech je nutné elektrickou energii akumulovat a skladovat. Kromě baterií mohou být ke skladování energie využity tak zvané Power-to-X technologie. "X" představuje chemickou látku, přičemž jí nejčastěji bývá plynný vodík, jehož molekuly mohou uchovávat velké množství energie. V tomto případě se technologie konkretizují na Power-to-Gas (PtG, přeměna energie na plyn). V PtG technologiích je vodík vyráběn elektrolýzou vody [14]. Vedlejším produktem tohoto procesu je kyslík.

Na poli PtG technologií dnes existuje řada společností, které vyvíjejí a vyrábějí různé elektrolyzéry o různých velikostech (udává se v množství přeměněné elektrické energie v kilowattech nebo v megawattech za rok) a mnoho společností v dnešní době vyrábí jako svůj konečný produkt právě vodík [52]. Vodík ale není optimální médium pro skladování energie kvůli svým vlastnostem a neideální kompatibilitě se současnou infrastrukturou [14]. Proto se jiné společnosti rozhodly vodík dále zpracovávat, a to formou chemické reakce s oxidem uhličitým, který by jinak skončil v atmosféře jako škodlivá emise z jiné průmyslové produkce. Produkty katalytického slučování H_2 a CO_2, jak je již v podkapitole 2.2.2, mohou být různé v závislosti na procesních podmínkách a požadavcích, ale pokud má být zachován původní účel celé technologie, tedy skladování elektrické energie v jiné formě, produktem je methan. Methanol je vyráběn, pokud má být využit jako chemická látka nebo palivo. Stejně tak další kapalné uhlovodíky a vyšší alkoholy.

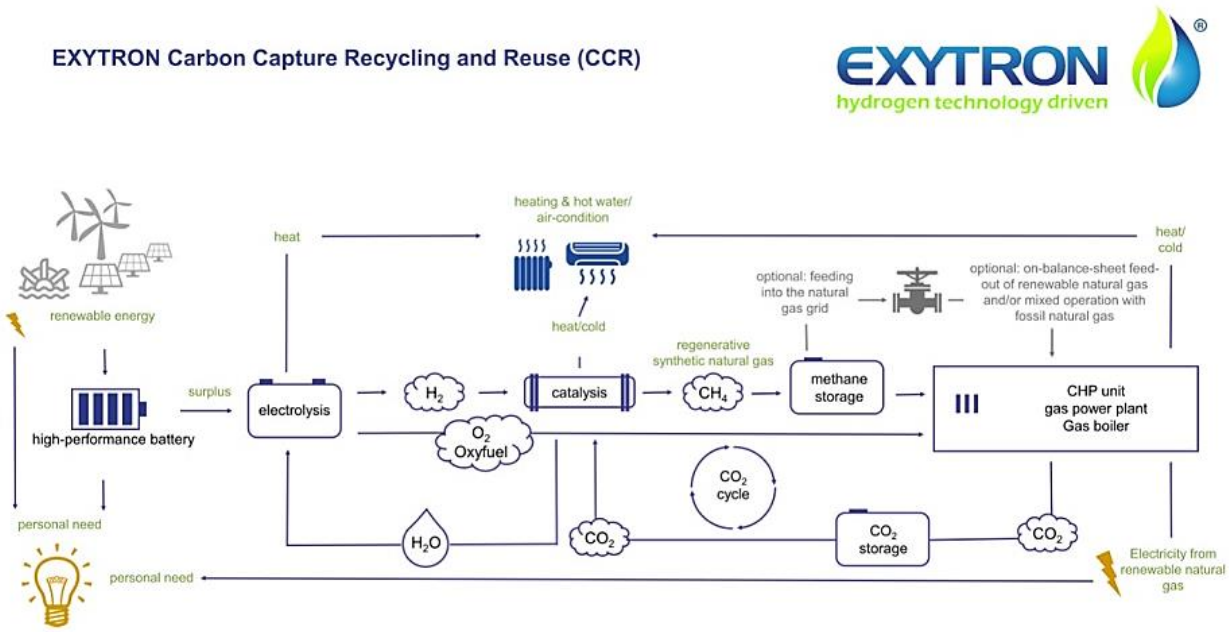
PtG technologie spojují několik samostatný průmyslových prvků. Z první strany to jsou zdroje přebytečné elektrické energie, tedy větrné či solární elektrárny. Z druhé strany zdroj oxidu uhličitého, jímž velmi často bývají bioplynové stanice. Ze strany produktů je to vhodný odběratel, ideálně lokálně dostupný. To činí z PtG jednotek decentralizované technologie, které jsou v současné praxi k vidění nejčastěji jako projekty jedné nebo více větších společností, jež tyto projekty integrovaly do svých původních provozů spojených s PtG.

Oproti mikrořasovým biorafineriím jsou PtG technologie o přibližně deset let mladší, jejich rozvoj začal s rozšiřováním obnovitelných zdrojů energie, z tohoto důvodu a také pro svou decentralizovanost jsou provozy přeměňující vodík a oxid uhličitý pouze v experimentálním, demonstračním nebo pilotním měřítku. Většina zařízení se vyrábí v přepravních kontejnerech, díky čemuž je technologie modulární a může se do budoucna zvětšovat. Nyní však projekty většinou procházejí testovací fází ve snaze zhodnotit a následně zlepšit zejména ekonomické parametry a účinnost technologie. Některé projekty již provoz zařízení ukončily [52]. Naopak

z několika projektů se vyvinuly samostatné společnosti, které nabízejí svá technologická řešení. V následujícím textu jsou podrobnější informace o těchto společnostech a jejich projektech.

EXYTRON GmbH

Německá firma se sídlem v Rostocku byla založena v roce 2008, ale až po sedmi letech analýz a průzkumů založila vlastní vývojové centrum hned za hranicemi města [53]. Dnes nabízí podzemní decentralizované systémy s elektrolyzérem, reaktorem, úložištěm methanu a také s kogenerační jednotkou a úložištěm oxidu uhličitého, jenž vzniká při spalování methanu v kogenerační jednotce a jenž je následně vracen zpět do reaktoru tak, jak je ukázáno na Obrázku 3.9. Tím vzniká uhlíkový cyklus a technologie je bezemisní.



Obrázek 3.9: Schéma decentralizované technologie společnosti Exytron [53]

Takový systém pomáhá od roku 2018 napájet rezidenční komplex v Augsburgu. Stejně tak Exytron implementoval své technologie v přírodním rekreačním resortu Bernsteinsee, v němž od prosince 2020 dodává elektřinu a teplo do prázdninového komplexu a v plánu je rozšiřování dodávek do nových i stávajících hotelových budov, rekreačních domů, administrativní budovy a do jízdárny.

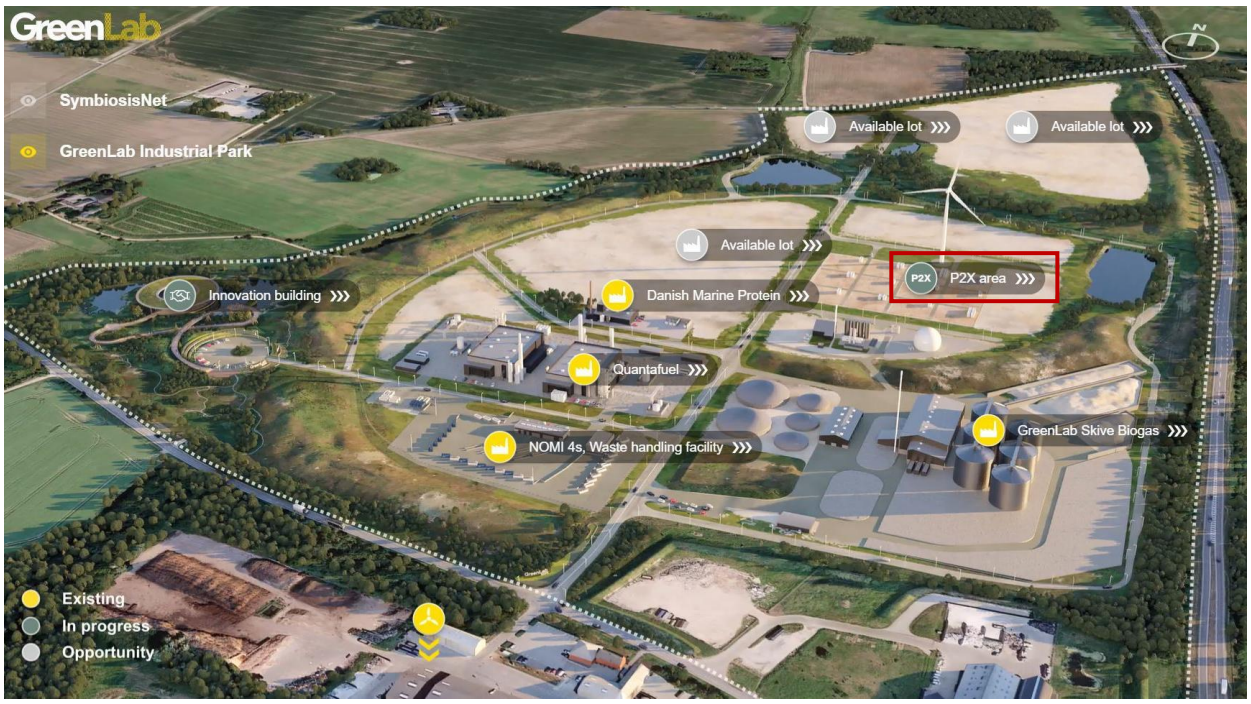
V případě tohoto uspořádání není do procesu dodáván další oxid uhličitý. Exytron ale plánuje další uplatnění pro své technologie s využitím emisního CO_2. Protože technologie může být realizována v libovolně větším měřítku, od roku 2019 Exytron spolu s Lübesse Energie GmbH plánuje energetickou továrnu, jejímž produktem nebude pouze methan pro výrobu tepla a elektřiny pro komunitu ve městě Lübesse, ale také chemické látky využitelné jako paliva,

například methanol, dimethylether (DME) a letecký petrolej (aviation kerosene) [53]. Další vizí pro implementaci svých technologií, kterou má Exytron navrženou, je zařazení Power-to-Gas technologie před konvenční elektrárny a teplárny na zemní plyn a zároveň na konec procesu připojení technologie pro záchyt emisního oxidu uhličitého, který by byl opětovně využíván při metanizaci vodíku na začátku procesu. Současná energetická zařízení by se tak stala bezemisními zpracovateli obnovitelného methanu [53].

GreenLab A/S

GreenLab není jen společnost, ale jedná se o projekt, pod kterým se skrývá průmyslový byznys park, v němž funguje a spolupracuje několik společností (Obrázek 3.10), z nichž každá provozuje svůj ekologicky přívětivý podnik. Areál se nachází v Dánsku a je napájen místní hybridní větrnou a solární elektrárnou, nacházející se v těsné blízkosti parku. Dalším energetickým zdrojem je bioplynová stanice společnosti GreenLab Skive Biogas, jež je přímo na území areálu. Ostatní společnosti jsou Quantafuel, která pomocí pyrolýzy přeměňuje plastový odpad na chemické látky a paliva, NOMI 4s, která se zabývá udržitelným nakládáním s odpady a Vestjyllands Andel, jež vyrábí protein z mořských hvězdic jako ingredienci do krmiva pro prasata a kuřata. V současné době je v procesu plánování inovativní budova, jejíž prostory budou sloužit jako kanceláře pro partnerské společnosti, a to jak místní, tak externí, showroomy a kolaborativní pracovní prostory [54].

Kromě volných prostor se GreenLab parku bude nacházet Power-to-X biorafinerie, která se bude skládat z elektrolyzéru a zařízení pro výrobu methanolu a která je nyní ve výstavbě. Do provozu má být uvedena v roce 2022 [54]. Všechny součásti, které utvářejí GreenLab park, jsou propojeny sítí pro předávání energie, nazývanou SymbiosisNet. Energie, která nemá okamžité využití v jednom podniku, tak může být přečerpána do druhého. Celému komplexnímu hospodaření s energií v parku výrazně napomůže právě Power-to-X technologie, které přeměnou přebytečné elektrické energie na chemickou umožní energii skladovat, dokud ji nebude potřeba uplatnit. Hlavním smyslem GreenLab je transformace způsobu, jakým je zelená energie vyráběna, přeměňována, skladována a opětovně používána, aby docházelo k co nejmenším ztrátám energie. Dalším smyslem je demonstrovat koncept areálu, založený na modelu partnerství veřejného a soukromého sektoru a inspirovat k budování podobných průmyslových byznys parků [54].



Obrázek 3.10: Průmyslový byznys park GreenLab [54]

EtoGas + ZSW

Společnost EtoGas spadá pod švýcarskou firmu Hitachi Zosen INOVA, jež pod jinými názvy funguje na trhu již od roku 1933 [55] a jež se zabývá návrhem, konstrukcí a servisem továren, technologiemi získávajícími energii z odpadu a výrobou obnovitelných plynů. Konkrétně EtoGas řeší PtG technologie. Společnost ZSW je nezisková organizace založená v roce 1988 za účelem výzkumu a vývoje udržitelných a ekologicky šetrných zdrojů elektřiny, tepla a paliv [56].

Tyto dvě společnosti ve spolupráci s dalšími partnery spustily v Německu několik projektů využívajících PtG technologie. První projekty uvedené do provozu byly Alpha-plants určené pro experimentální a demonstrační účely. Některé z nich provoz ukončily, některé se dále rozvíjely a zvětšovaly [57, 58]. Asi nejvýznamnější projekt vznikl ve spolupráci s Audi, který pod názvem Audi e-gas od roku 2013 vyrábí slučováním vodíku a oxidu uhličitého methan, jejž je možné využít nejen pro dodávky do domácností v potrubní síti zemního plynu, ale i jako palivo pro automobily [59].

V tabulce 2 jsou uvedeny základní charakteristiky větších projektů, které jsou v současné době v provozu, nebo se v horizontu několika málo let chystají provoz spustit.

Tabulka 2: Existující biorafinerie zpracovávající CO2 chemickou reakcí a jejich charakteristiky

Projekt/společnost	Stát	Rok spuštění	Produkty	Spolupracující společnosti a instituce	Ref.
EXYTRON GmbH	DEU	2014	CH_4	EXYTRON GmbH	[53]
GrennLab	DNK	2022	Methanol	Eurowind Energy, E.on, Norlys, GreenHydrogen, REintegrate, DCG, Energinet, DTU Energy, EA Energy Analyses	[54]
Audi e-gas	DEU	2013	CH_4	ETOGAS, ZSW, Fraunhofer IWES, EWE Biogas, Audi	[58, 59]
PtG 250 II	DEU	2014	CH_4	ZSW, Fraunhofer IWES, ETOGAS	[57, 60]
Jupiter 1000	FRA	2020	CH_4	GRTgaz, Leroux & Lotz, KHIMOD, CNR, RTE, Teréga, McPhy Energy, CEA, Marseille Fos Port	[61]
INERATEC	DEU	2022	CH_4, kapalné uhlovodíky	INERATEC	[62]
Pegasus project	ITA		CH_4	SGI, ENEA, SIAD	[63]
George Olah plant	ISL	2012	Methanol	CRI	[64]
Shunli	CHN	2021	Mathanol	CRI	[64]
Minerve	FRA	2017	CH_4	Minerve, GRTgaz, GRDF, Polytech Nantes	[65, 66]
MéthyCentre	FRA	2021	CH_4	Storengy, KHIMOD, CEA, Elogen, Prodeval	[67]
CO2-SNG	POL	2018	CH_4	TAURON	[68]
COSYMA	CHE	2017	CH_4	PSI, Energie 360°	[69]
ALIGN-CCUS	DEU	2019	DME	RWE, Bosch, Asahi Kasei, FEV, Mitsubishi power, TNO, Forschungszentrum Jülich, RWTH Aachen University	[70]
Norsk e-Fuel	NOR	2023	Kapalné uhlovodíky	Sunfire, Climeworks, Paul Wurth SMS group, Valinor	[71]
Synfuel	DNK	2019	Methanol, CH_4	DONG Energy Thermal Power, Energinet.dk, Haldor Topsøe A/S	[58, 72]

3.3 Power-to-Gas technologie bez využití chemické reakce

Mezi společnostmi provozujícími biorafinerie zpracovávající oxid uhličitý se objevily i takové, které nespadají ani pod biorafinerie třetí generace, ani pod biorafinerie čtvrté generace. Takovou společností je Electrochaea GmbH [73], jež vyvinula svůj způsob, jak přeměnit oxid uhličitý a vodík na methan. Ve svých reaktorech využívá biokatalyzátor – bakterie domény *Archaea* (česky archea, archebakterie). Tyto prokaryotické jednobuněčné organismy se vyznačují tím, že žijí v extrémních prostředích, jež se podobají těm, která byla na Zemi na počátku vývoje organismů [15]. Mezi *Archaea* bakterie patří mimo jiné chemosyntetizující methanové bakterie [15], které jsou využívány v bioreaktorech společnosti Electrochaea. Methanové bakterie přijímají vodík a oxid uhličitý a jako svůj odpadní produkt vylučují methan. Proces i celá technologie jsou tak téměř shodné s klasickými PtG technologiemi, avšak konverze CO_2 a H_2 neprobíhá chemicky, nýbrž biologicky. Procesní podmínky jsou náročnější než v případě chemické konverze, pokud jsou ale dodrženy, bakterie oproti chemické reakci dokážou vyrobit téměř čistý methan (cca 97 %, zbylá 3 % tvoří oxid uhličitý a vodík) a jsou rovněž flexibilnější při rozbíhání a zastavování procesu [73].

Své první testovací zařízení společnost Electrochaea provozovala od srpna do prosince 2013 v Dánsku. V roce 2016 spustila rovněž v Dánsku demonstrační zařízení v komerčním měřítku, označené jako projekt BioCat. V roce 2019 v rámci projektu STORE&GO, jehož cílem bylo zkoumání potenciálu různých PtG technologií a jenž skončil v roce 2020 [74], spustila druhé demonstrační zařízení, tentokrát ve Švýcarsku. Nejaktuálnějším projektem společnosti Electrochaea je start-upová dceřiná společnost, vytvořená ve spolupráci se Smart Future Lab Plc, Power-to-Gas Hungary Ltd, jež v roce 2018 spustila prototyp technologie v elektrárně Vértes v Maďarsku a si klade za cíl postavit zařízení v industriálním měřítku, rovněž v Maďarsku [75].

4 Závěr

Ke snižování emisí oxidu uhličitého vede v současnosti mnoho cest. Využití oxidu uhličitého pro zpracování v konceptu biorafinerie, jako jedna z těchto cest, má potenciál, avšak zdaleka ne všechny dnešní biorafinerie emisní oxid uhličitý využívají.

Mikrořasové biorafinerie často využívají oxid uhličitý ve vyšší kvalitě, než jakou může mít ten ze spalin, u otevřených kultivačních systémů dokonce dokážou mikrořasy přijímat oxid uhličitý přímo z okolního vzduchu nad nimi. Všechny existující biorafinerie jsou ale potenciální platformou pro přijímání odpadního oxidu uhličitého, pokud bude upraven do dostatečné kvality. V ostatních ohledech jsou existující biorafinerie třetí generace dnes poměrně vyspělé, stejně tak i trh v této oblasti průmyslu. Společnosti, které biorafinerie provozují, se snaží své technologie dále rozvíjet, stále zkoumají a vyvíjejí účinnější způsoby, jak mikrořasy pěstovat a zpracovávat, ale své výroby již mají dobře zajeté. Velmi pozitivní je výroba produktů pro výživu lidí a zvířat, jež je na vysoké úrovni a je mezi současnými společnosti hojně zastoupena. Její produkty nabízejí řadu cenných látek, jako jsou proteiny, sacharidy, vitamíny a další biochemické látky a jsou dobře uplatnitelné na trhu. Navíc mají přidanou hodnotu v podobě možnosti přispět k řešení dalšího globálního problému – uživení narůstající lidské populace.

U technologií zpracovávajících oxid uhličitý chemickou reakcí s vodíkem je situace ohledně vstupujícího CO_2 o něco složitější. Jejich produkty se v naprosté většině případů využívají jako zdroj energie a tepla a jako paliva. Během procesu spalování se opět uvolňuje oxid uhličitý, který byl do produktů na počátku biorafinerace navázán. Tyto technologie jsou však klimaticky neutrální, protože množství CO_2, které je po spálení produktů emitováno, se rovná množství CO_2, které do biorafinerie vstupuje. Některé ze společností zajišťují opětovnou přeměnu svých produktů na energie a jsou schopné emitovaný oxid uhličitý jímat a vracet do svého procesu, většina společností své produkty posílá k využití na jiná místa, a tak do svých zařízení přivádějí externí oxid uhličitý. Jediný způsob, jak lze do biorafinerií čtvrté generace přivádět emisní oxid uhličitý tak, aby nebyl opět vypuštěn do atmosféry, je využít produktu k jinému než energetickému účelu, například jako suroviny pro výrobu chemických látek. Avšak klimatická neutralita existujících technologií je velmi dobrým přínosem pro zlepšení ekologické situace na Zemi. Trh na poli těchto biorafinerií ještě není tak rozvinutý, jako u biorafinerií třetí generace, skládá se spíše z řady start-upů a několika vyvinutých společností. Mnoho prostoru je také na poli výzkumu a vývoje, zejména při zlepšování účinnosti technologií a zlepšování ekonomické rentability. Možnosti uplatnění těchto technologií jsou však již dnes velmi široké a perspektivní.

Řešení klimatických problémů, stejně jako řešení žádného dalšího globálního problému, se kterými se lidstvo potýká, nezajistí jediná nová technologie, nový vynález. Dnešní problémy jsou tak rozsáhlé, že k jejich vyřešení bude vždy nutné spojit síly a všechny dostupné technologie. Biorafinerie třetí a čtvrté generace nás samy o sobě přebytku emisního oxidu uhličitého nezbaví, ale stanou se nedílnou součástí řešení klimatické krize, které nebude možné odepsat kvůli horším ekonomickým poměrům, ale naopak bude nutné propojit je se všemi ostatními způsoby snižování množství oxidu uhličitého vypouštěného do atmosféry.

Seznamy

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] *Arnika: oxid uhličitý* [online]. [cit. 2021-3-1]. Dostupné z: https://arnika.org/oxid-uhlicity

[2] Skleníkové plyny: emise podle zemí a odvětví. *Evropský parlament* [online]. [cit. 2021-3-1]. Dostupné z: https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20180301STO98928/sklenikove-plyny-emise-podle-zemi-a-odvetvi-infografika

[3] BRZEZINA, Jáchym. Emise CO2 a dalších skleníkových plynů. *Chmibrno* [online]. [cit. 2021-3-1]. Dostupné z: https://chmibrno.org/blog/emise-co2-a-dalsich-sklenikovych-plynu/

[4] Annual Fossil CO2 Emissions: Top Six Emitters. *Center for international climate research* [online]. [cit. 2021-3-3]. Dostupné z: https://folk.universitetetioslo.no/roberan/img/GCB2020/PNG/s26_2020_Top_FF_emitters_abs.png

[5] Snižovat emise CO2: Cíle a opatření EU. *Evropský parlament* [online]. 2021-03-09 [cit. 2021-3-11]. Dostupné z: https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20180305STO99003/snizovat-emise-co2-cile-a-opatreni-eu

[6] Evropský systém pro obchodování s emisemi (ETS) a jeho reforma. *Evropský parlament* [online]. 2021-03-09 [cit. 2021-3-11]. Dostupné z: https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20170213STO62208/evropsky-system-pro-obchodovani-s-emisemi-ets-a-jeho-reforma

[7] KAŠTÁNEK, František. *Věda kolem nás co to je...: Biorafinerace* [online]. Ústav chemických procesů Akademie věd ČR, 2014 [cit. 2021-3-20]. Dostupné z: https://www.academia.cz/uploads/media/preview/0001/04/b5311244f7d93e46363d1d77e48d4d121f1000ad.pdf

[8] ČERVENÝ, Jakub. *Moderní biorafinerie* [online]. Praha, 2016 [cit. 2021-3-20]. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze.

[9] VDI, 6310. *Classification and quality criteria of biorefineries* [online]. Verein Deutscher Ingenieure, 2016-01 [cit. 2021-3-20]. ISSN ICS: 13.020.20, 65.040.20, 71.020. Dostupné z: https://www.vdi.de/fileadmin/pages/vdi_de/redakteure/richtlinien/inhaltsverzeichnisse/2337417.pdf

[10] KRÁTKÝ, Lukáš, Tomáš JIROUT a Andrey KUTSAY. Perspektiva zpracování odpadů v biorafineriích. *Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí – TVIP* [online]. Hustopeče: CMEC – České ekologické manažerské centrum, 2017 [cit. 2021-3-20]. ISBN 978-80-85990-30-0. Dostupné z: http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2017/prispevky/142.pdf

[11] KURAŠ, Mečislav. Energie 21: Bioodpady by se mely zpracovávat v biorafineriích. *Profipress* [online]. 2018 [cit. 2021-3-20]. Dostupné z: https://www.energie21.cz/bioodpady-by-se-mely-zpracovat-v-biorafineriich/

[12] SADHUKAN, J., K. S. NG a E. M. HERNANDEZ. *Biorefineries and chemical processes: design, integration and sustainability analysis* [online]. John Wiley&Sons, 2014 [cit. 2021-3-23]. ISBN 9781119990864. Dostupné z: https://media.wiley.com/product_data/excerpt/66/11199908/1119990866-45.pdf

[13] Geologické ukládání CO2. *Geology.cz* [online]. [cit. 2021-3-29]. Dostupné z: http://www.geology.cz/extranet/vav/prirodni-zdroje/geoenergie/ukladani-co2

[14] NYÁRI, J., M. MAGDELDIN, M. LARMI, M. JARVINEN a A. SANTASALO-AARNIO. Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol CCU-plant. *Journal of CO2 Utilization* [online]. July 2020, 39, pp. 101166-101179 [cit. 2021-4-12]. ISSN 2212-9820. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcou.2020.101166

[15] JELÍNEK, Jan a Vladimír ZICHÁČEK. *Biologie pro gymnázia*. 11. Olomouc: NAKLADATELSTVÍ OLOMOUC, 2014. ISBN 978-80-7182-338-4.

[16] FORMÁNEK, Roman. *Efektivní technologie a zařízení pro sběr, separaci a extrakci chemicky cenných látek z mikrořas* [online]. Praha, 2017 [cit. 2021-3-23]. Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/73319/F2-DP-2017-Formanek-Roman-DP.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.

[17] BHATTACHARYA, M. a S. GOSWAMI. Microalgae - A green multi-product biorefinery fo future industrial prospects. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* [online]. May 2020, 25, pp. 101580-101593 [cit. 2021-3-23]. ISSN 1878-8181. Dostupné z: doi:10.1016/j.bcab.2020.101580

[18] *Photoinhibition* [online]. [cit. 2021-3-24]. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/photoinhibition

[19] SAMEK, Dušan. *Vliv způsobu kultivace a dezintegrace řasové biomasy na obsah a výtěžnost nutričních faktorů* [online]. Zlín, 2013 [cit. 2021-3-30]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25677/samek_2013_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[20] BĚLOHLAV, Vojtěch, Tomáš JIROUT a Lukáš KRÁTKÝ. Možnosti realizace fotobioreaktorů v průmyslovém měřítku. In: *Chemické listy* [online]. 2018, pp. 183-190 [cit. 2021-4-4]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3030/3019

[21] ALIYU, A., J. G. M. LEE a A. P. HARVEY. Microalgae for biofuels via thermochemical conversion processes: A review of cultivation, harvesting and drying processes, and the associated opportunities for integrated production. *Bioresource Technology Reports* [online]. June 2021, 14, pp. 100676-100693 [cit. 2021-4-10]. ISSN 2589-014X. Dostupné z: doi:10.1016/j.biteb.2021.100676

[22] LAM, M. K., U. SUPARMANIAM, Y. UEMURA, J. W. LIM, K. T. LEE a S. H. SHUIT. Insights into the microalgae cultivation technology and harvesting process for biofuel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. November 2019, 115, pp. 109361-109383 [cit. 2021-4-10]. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2019.109361

[23] Femonline. *Products: Photobioreactors* [online]. [cit. 2021-6-20]. Dostupné z: http://www.femonline.it/products/

[24] ŠNAJDROVÁ, Veronika, Tomáš HLINČÍK, Lenka JÍLKOVÁ, Veronika VRBOVÁ a Karel CIAHOTNÝ. Syntéza katalyzátorů pro methanizační reakci. *Paliva* [online]. 2017, 9(4), pp. 99-104 [cit. 2021-4-22]. Dostupné z: http://docplayer.cz/111948414-Synteza-katalyzatoru-pro-methanizacni-reakci.html

[25] TREMEL, A., P. WASSERSCHEID, M. BALDAUF a T. HAMMER. Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 21 September 2015, 40(35), pp. 11457-11464 [cit. 2021-4-24]. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.097

[26] *What are algae* [online]. [cit. 2021-6-26]. Dostupné z: https://www.what-are-algae.com/

[27] *EABA* [online]. [cit. 2021-6-10]. Dostupné z: https://www.eaba-association.org/en

[28] *AlgaEnergy-intl* [online]. [cit. 2021-6-25]. Dostupné z: https://algaenergy-intl.com/our-story/

[29] *AlgaEnergy* [online]. [cit. 2021-6-12]. Dostupné z: https://www.algaenergy.com/

[30] *Necton* [online]. [cit. 2021-6-27]. Dostupné z: https://necton.pt/

[31] *Phytobloom* [online]. [cit. 2021-6-13]. Dostupné z: http://phytobloom.com/

[32] *ALGAMO* [online]. [cit. 2021-6-14]. Dostupné z: https://www.algamo.cz/

[33] *AstaReal* [online]. [cit. 2021-6-15]. Dostupné z: https://www.astareal.se/

[34] *Algatech* [online]. [cit. 2021-6-16]. Dostupné z: https://www.algatech.com/

[35] *Buggypower* [online]. [cit. 2021-6-16]. Dostupné z: http://www.buggypower.eu/

[36] *TOLOGreen* [online]. [cit. 2021-6-16]. Dostupné z: https://www.tologreen.it/en/#top

[37] *ALGOMED* [online]. [cit. 2021-6-17]. Dostupné z: https://www.algomed.de/en/homepage/

[38] *Lebensmittel magazin* [online]. 2019 [cit. 2021-6-17]. Dostupné z: https://www.lebensmittelmagazin.de/wirtschaft/20190821-aus-der-glasroehre-auf-den-teller-algen-als-lebensmittel/

[39] *Algalif* [online]. [cit. 2021-6-18]. Dostupné z: https://algalif.is/

[40] *GREENSEA* [online]. [cit. 2021-7-15]. Dostupné z: https://en.greensea-all.com/

[41] *Archimede Ricerche* [online]. [cit. 2021-6-19]. Dostupné z: http://www.archimedericerche.com/

[42] *Prolgae* [online]. [cit. 2021-6-19]. Dostupné z: https://www.prolgae.com/

[43] *AlgaSpring* [online]. [cit. 2021-6-20]. Dostupné z: https://www.algaspring.nl/

[44] *Microphyt* [online]. [cit. 2021-6-21]. Dostupné z: https://microphyt.eu/

[45] *MiAl* [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: http://mial-shop.de/

[46] *Livegreen* [online]. [cit. 2021-6-23]. Dostupné z: https://livegreen.bio/

[47] *Susewi* [online]. [cit. 2021-6-24]. Dostupné z: https://www.susewi.life/

[48] *Smiris* [online]. [cit. 2021-6-25]. Dostupné z: https://simrisalg.se/en/

[49] *BioLifeSCIENCE* [online]. [cit. 2021-6-26]. Dostupné z: https://www.bdi-biolifescience.com/en/home-2

[50] *Algacytes* [online]. [cit. 2021-6-27]. Dostupné z: https://algaecytes.com/

[51] *ASTAXANTHIN* [online]. [cit. 2021-6-28]. Dostupné z: https://www.astaxanthincz.cz/3-produkty-s-astaxanthinem

[52] WULF, Ch., J. LINSEN a P. ZAPP. Review of Power.to-Gas Projects in Europe. *Energy Procedia* [online]. November 2018, 155, pp. 367-378 [cit. 2021-6-29]. ISSN 1876-6102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2018.11.041

[53] *EXYTRON* [online]. [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: https://exytron.online/en/

[54] *GreenLab* [online]. [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: https://www.greenlab.dk/

[55] *Hitachi Zosen INOVA* [online]. [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: https://www.hz-inova.com/about-us/history/

[56] *Zsw* [online]. [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: https://www.zsw-bw.de/en/about-us/history.html

[57] Power to Gas: Smart energy conversion and storage. *Docplayer* [online]. ETOGAS, 2013 [cit. 2021-7-2]. Dostupné z: https://docplayer.net/37792243-Power-to-gas-smart-energy-conversion-and-storage.html

[58] LISBONA, P., M. BAILERA, L. M. ROMEO a S. ESPATOLERO. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy end CO2. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. March 2017, 69, pp. 292-312 [cit. 2021-7-1]. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2016.11.130

[59] *Audi Technology Portal* [online]. [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: https://www.audi-technology-portal.de/en/mobility-for-the-future/audi-future-lab-mobility_en/audi-future-energies_en/audi-e-gas_en

[60] Zsw. *RESEARCH: Projects* [online]. [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: https://www.zsw-bw.de/en/research/renewable-fuels/projects.html#panel

[61] *Jupiter 1000* [online]. [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: https://www.jupiter1000.eu/english

[62] *INERATEC* [online]. [cit. 2021-7-4]. Dostupné z: https://ineratec.de/en/home/

[63] *SGI* [online]. [cit. 2021-7-5]. Dostupné z: https://www.gasdottitalia.it/en/content/pegasus-project

[64] *Carbon Recycling International* [online]. [cit. 2021-7-5]. Dostupné z: https://www.carbonrecycling.is/projects#project

[65] *Hydrohentoday* [online]. [cit. 2021-7-5]. Dostupné z: https://hydrogentoday.info/news/3727

[66] *Smile-smartgrids* [online]. [cit. 2021-7-5]. Dostupné z: https://smile-smartgrids.fr/en/projects/projects/minerve.html

[67] *MÉTHYCENTRE* [online]. [cit. 2021-7-6]. Dostupné z: https://methycentre.eu/

[68] *TAURON* [online]. [cit. 2021-7-6]. Dostupné z: https://media.tauron.pl/en/pr/405241/a-pilot-plant-will-convert-co2-into-natural-gas

[69] *PSI* [online]. [cit. 2021-7-6]. Dostupné z: https://www.psi.ch/en/media/our-research/new-technology-undergoes-real-world-testing

[70] *ALGN CCUS* [online]. [cit. 2021-7-6]. Dostupné z: https://www.alignccus.eu/our-results/wp4-co2-re-use

[71] *Norsk e-fuel* [online]. [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: https://www.norsk-e-fuel.com/en/

[72] *Synfuel* [online]. [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: https://www.synfuel.dk/

[73] *Electrochaea* [online]. [cit. 2021-7-10]. Dostupné z: https://www.electrochaea.com/

[74] *STORE&GO* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: https://www.storeandgo.info/about-the-project/

[75] *Power to Gas Hungary* [online]. [cit. 2021-7-10]. Dostupné z: https://p2g.hu/

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1: Roční produkce emisí CO_2 [4] 10
Obrázek 2.1: Hodnota x množství typů produktů vyráběných v biorafineriích [12] 14
Obrázek 2.2: Obecné blokové uspořádání biorafinerie [10] 15
Obrázek 2.3: Schéma oběžného náhonu s lopatkovým kolem [21] 20
Obrázek 2.4: Schéma kultivační nádrže s rotujícím ramenem a probubláváním [22] 21
Obrázek 2.5: Schéma deskového PBR [21] 21
Obrázek 2.6: Schéma horizontálního tubulárního PBR [22] 21
Obrázek 2.7: Schéma vertikálního tubulárního PBR [21] 22
Obrázek 2.8: Příklad blokového uspořádání řasové biorafinerie [10] 22
Obrázek 2.9: Produkty katalytické reakce H_2 a CO_2 [14] 25
Obrázek 2.10: Blokové schéma výroby methanolu chemickou cestou [14] 25
Obrázek 3.1: Zastoupení produktů mikrořasových biorafinerií 29
Obrázek 3.2: Zastoupení používaných kultivačních systémů v mikrořasových biorafineriích 29
Obrázek 3.3: Tubulární a deskové PBR společnosti AlgaEnergy [29] 30
Obrázek 3.4: Oběžné náhony společnosti AlgaEnergy [29] 31
Obrázek 3.5: Schéma výroby astaxanthinu v Algamo s.r.o. [31] 31
Obrázek 3.6:Vlevo bioreaktor pro červenou fázi AstaReal [33], vpravo Algamo [32] 32
Obrázek 3.7: Zelené stěny (greenwalls PBR) společnosti Necton [31] 33
Obrázek 3.8: Horizontální tubulární PBR společnosti Necton [31] 33
Obrázek 3.9: Schéma decentralizované technologie společnosti Exytron [53] 35
Obrázek 3.10: Průmyslový byznys park GreenLab [54] 37

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Existující mikrořasové biorafinerie a jejich charakteristiky 28
Tabulka 2: Existující biorafinerie zpracovávající CO2 chemickou reakcí a jejich charakteristiky 38