

PROCES PIROLIZY MIKROALG JAKO EFEKTYWNY SPOSÓB POZYSKANIA CIEKŁEGO BIOPALIWA

Mariusz Wądrzyk, Janusz Jakóbiec

Katedra Technologii Paliw, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: wadrzyk@agh.edu.pl

Streszczenie. W artykule zamieszczono informacje dotyczące kierunku rozwoju źródeł biopaliw pochodzenia roślinnego. Jednym z potencjalnych źródeł najbliższej przyszłości mogą być mikroalgi. Omówiono proces konwersji biomasy mikroalg, w tym proces pirolizy obejmujący pozyskanie ciekłego biopaliwa zwanego bio-olejem oraz możliwości praktycznego zastosowania.

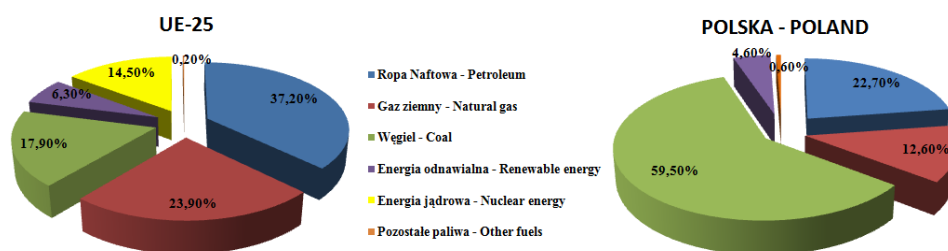
Słowa kluczowe: mikroalgi, piroliza, bio-olej

WSTĘP

Paliwa kopalne jako główne paliwa stanowią około 88% oszacowanej konsumpcji energii w tym z 35% udziałem ropy naftowej, 29% węgla oraz 24% gazu ziemnego. Według (Brennan i Owende 2010, BP 2009) roczna światowa konsumpcja energii została oszacowana na poziomie 11,295 milionów ton ekwiwalentu ropy naftowej. Problem racjonalnego wykorzystania zasobów energii stanowi jeden z istotnych elementów zrównoważonego rozwoju państwa. Strukturę zużycia energii pierwotnej w krajach Unii Europejskiej i w Polsce przedstawiono na rysunku 1 (Leszczyński 2008).

W Polsce dominującym źródłem energii są paliwa stałe, ich udział wynosi ok. 99%, w tym pierwsze miejsce zajmuje węgiel, kolejne ropa naftowa i gaz ziemny. Dla pojazdów samochodowych podstawowym źródłem napędu są paliwa ropopochodne. Zmniejszające się zasoby ropy naftowej i wysoka cena oraz systematyczny wzrost efektu cieplarnianego wywołany emisją CO₂ wymusza potrzebę poszukiwania nowych paliw alternatywnych, przyjaznych dla środowiska naturalnego. Współczesny świat zdał sobie sprawę, że stanął przed poważnym zagrożeniem ekologicznym wywołanym emisją CO₂ pochodzącą w znacznej mierze z transportu samochodowego. Wspieranie rozwoju energetyki opartej na

odnawialnych źródeł energii staje się poważnym wyzwaniem dla niemalże wszystkich państw świata.



Rys. 1. Struktura zużycia energii pierwotnej w krajach Unii Europejskiej i w Polsce (Leszczyński 2008)
Fig. 1. Energy consumption in European Union and Poland (Leszczyński 2008)

KIERUNKI ROZWOJU ŹRÓDEŁ BIOPALIW

W ostatnich latach, głównie dzięki polityce skupionej na osiągnięciu bezpieczeństwa energetycznego kraju oraz zmniejszenie emisji CO₂, wzrasta globalne zużycie biopaliw ciekłych w sektorze transportowym. Pierwsze doświadczenia przyniosły wiele problemów eksploatacyjnych i logistycznych. W początkowym okresie biopaliwa zostały oprotestowane przez światowy przemysł motoryzacyjny, który obawiał się negatywnych skutków ich stosowania w odniesieniu do trwałości silnika i jego podzespołów oraz wskaźników pracy. Wiele tych obaw było uzasadnionych, w rezultacie zintensyfikowano międzynarodowe programy badawcze, obejmujące różne aspekty związane z produkcją, dystrybucją oraz eksploatacją. Zainteresowanie biopaliwami powoli rośnie. Rozpoczął się długotrwały, żmudny czas „oswajania” biopaliw. Koszt wytworzenia biopaliw, niezawodność pracy silników i dostępność surowców stanowią kluczowe czynniki ich dalszego powodzenia w eksploatacji.

Biopaliwa pierwszej generacji osiągające obecnie próg ekonomicznego poziomu produkcji są pozyskane z roślin oleistych, spożywczych, m.in. rzepaku, trzciny cukrowej, buraka cukrowego czy kukurydzy. Przypuszcza się, że wzrost ich produkcji oraz konsumpcji będzie ciągle kontynuowany, ale ich udział wobec zaspokojenia popytu na energię w sektorze transportu pozostanie ograniczony ze względu na:

- konkurencję z produkcją żywności i roślin włóknistych uprawianych na ziemiach ornych,
- regionalnie wymuszone struktury rynkowe,
- brak dobrego zarządzania- ekonomii sektora rolnego,

- duże zapotrzebowanie na wodę oraz nawozy sztuczne,
- potrzebę ochrony bioróżnorodności ekosystemów (IEA 2007).

Stosowanie biopaliw pierwszej generacji wywołuje dużo kontrowersji, głównie z powodu ich wpływu na globalny rynek żywności oraz jego ochronę, zwłaszcza odnośnie najwrażliwszych regionów gospodarki świata. To rodzi pytania o szersze ich zastosowanie, ze względu na wzrost cen żywności oraz nieustanny nacisk na naturalną bazę surowcową niosące potencjalne szkodliwe konsekwencje środowiskowe i społeczne.

Obecnie około 14 milionów hektarów gruntów ornych stanowiących 1% jest wykorzystywane w świecie do produkcji biopaliw, co stanowi około 1% globalnych paliw transportowych. Zwiększenie udziału produkcji biopaliw do poziomu blisko 100% jest obecnie niemożliwe z powodu niebezpiecznego wpływu na światowe zasoby żywności oraz ogromne zapotrzebowanie gruntów rolnych do ich produkcji. Biopaliwa drugiej generacji, której bazę surowcową stanowi materia roślinna wytworzona z upraw energetycznych lub pozostałości rolnych opartych na procesach technologicznych bardziej zaawansowanych, jak proces hydrolizy i fermentacji lignocelulozowej, nie osiągnęły dotąd komercyjnej skali eksploatacji.

Dla bezkonfliktowej produkcji biopaliw, źródło biomasy powinno spełniać następujące wymagania ekonomiczno-techniczne:

- być konkurencyjne i tańsze niż paliwa kopalne,
- ograniczyć do minimum potencjał zapotrzebowania gruntów pod ich uprawy,
- sprzyjać poprawie jakości powietrza (np. sekwestracja CO₂),
- ograniczyć wielkość zużycia wody w całym procesie ich wytwarzania.

MIKROALGI JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO BIOPALIW

Jednym z potencjalnych źródeł produkcji biopaliw pochodzenia roślinnego mogą być w najbliższej przyszłości mikroalgi, które stanowią grupę organizmów plechowych, najczęściej samożywnych, żyjących w środowisku wodnym lub miejscach wilgotnych. Pomysł użycia mikroalg do produkcji paliw silnikowych nie jest nowy, bo zrodził się już w 1980 r. w pracach badawczych (Chisti 1980). Dotychczas mikroalgi były najczęściej wykorzystywane w krajach azjatyckich, głównie jako składnik pokarmu dla ludzi i zwierząt oraz jako nawóz dla rolnictwa. W tabeli 1 przedstawiono aktualny stan produkcji alg na świecie, uwzględniając ich zastosowanie oraz cenę (Brennan i Owende 2010, Pulz i Gross 2004).

Produkcja paliw alternatywnych z mikroalg może stanowić miniaturowe biologiczne fabryki, w których proces fotosyntezy przekształca dwutlenek węgla i światło słoneczne w bogatą w składniki mineralne biomasę (Spolaore i in. 2006). Ponadto fotosyntetyzujące mikroorganizmy są użyteczne w bioremediacji zanie-

czyszczenia środowisk, jak również mogą odgrywać ważną rolę jako „bionawozy”, poprzez wiązanie azotu atmosferycznego.

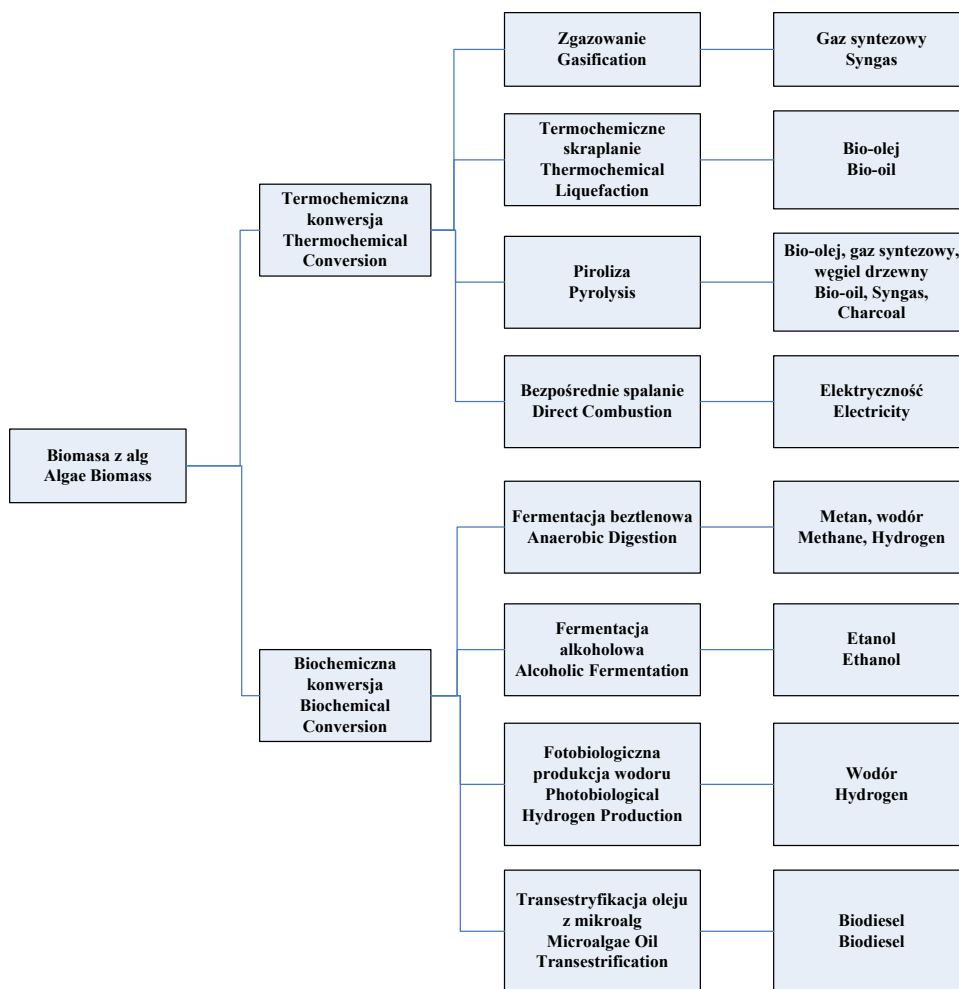
Tabela 1. Aktualny stan produkcji alg na świecie (Brennan i Owende 2010)

Table 1. Present state of microalgal production (Brennan i Owende 2010)

Algi Microalgae	Roczna produkcja Annual production	Kraj produkujący Producer country	Zastosowanie i produkt Application and product	Cena(€) Price(€)
<i>Spirulina</i>	3000 ton suchej masy 3000 tonnes dry weight	Chiny, Indie, USA, Japonia China, India, USA, Japan	Żywność dla ludzi Human nutrition	36 kg ⁻¹
			Żywność dla zwierząt Animal nutrition Kosmetyki Cosmetics	11 mg ⁻¹
<i>Chlorella</i>	2000 ton suchej masy 2000 tonnes dry weight	Tajwan, Niemcy, Japonia Taiwan, Germany, Japan	Żywność dla ludzi Human nutrition	36 kg ⁻¹
			Kosmetyki Cosmetics Hydroponika Aquaculture	50 l ⁻¹
<i>Dunaliella salina</i>	1200 ton suchej masy 1200 tonnes dry weight	Australia, Izrael, USA, Japonia Australia, Israel, USA, Japan	Żywność dla ludzi Human nutrition Kosmetyki Cosmetics Beta-karoten Beta-carotene	215-2150 kg ⁻¹
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	500 ton suchej masy 500 tonnes dry weight	USA	Żywność dla ludzi Human nutrition	50 l ⁻¹
<i>Haematococcus pluvialis</i>	300 ton suchej masy 300 tonnes dry weight	USA, Indie, Izrael USA, India, Israel	Hydroponika Aquaculture Astaxanthin	7150 kg ⁻¹
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	240 ton oleju DHA 240 tonnes DHA oil	USA	Olej DHA DHA oil	43 g ⁻¹
<i>Shizochytrium</i>	10 ton oleju DHA 10 tonnes DHA oil	USA	Olej DHA DHA oil	43 g ⁻¹

PROCES KONWERSJI BIOMASY ALG

Wykorzystanie biomasy alg do produkcji nowoczesnych, ekologicznych biopaliw stanowi intensywnie rozwijającą się dziedzinę nauki. Obecnie najważniejszym kierunkiem, ze względu na technologię i relatywnie niskie koszty, jest wykorzystanie biomasy alg do produkcji biodiesla. Na rysunku 2 przedstawiono możliwości konwersji biomasy pochodzącej z produkcji (upraw) mikroalg w zagospodarowaniu różnych form energii (Tsukahara i Sawayama 2005).



Rys. 2. Potencjalne procesy służące konwersji biomasy z alg oraz możliwy produkt energetyczny
Fig. 2. Potential algal biomass conversion processes and possible energetic products

Szczególnie duże nadzieje w zakresie produkcji biodiesla wiąże się z wykorzystaniem procesu pirolizy biomasy alg, w pozyskaniu bio-oleju. Dotychczas światowa produkcja biodiesla oparta jest głównie na tłuszczach pochodzących z roślin oraz zwierząt. W tabeli 2 zamieszczono niektóre rośliny energetyczne wykorzystywane do produkcji paliw silnikowych wraz z wymaganą prognozą i powierzchnią zasiewu.

Tabela 2. Porównanie produkcji wybranych „roślin energetycznych” w zakresie produkcji paliw silnikowych (Chisti 2007)

Table 2. Comparison of some sources for biodiesel production (Chisti 2007)

Uprawa – Crop	Ilość oleju (L·ha ⁻¹) Oil field (L·ha ⁻¹)	Wymagany obszar (Mha) Land area needed (Mha)
Kukurydza – Corn	172	1540
Soja – Soybean	446	594
Kokos – Coconut	2689	99
Olej palmowy – Oil palm	5950	45
Mikroalgi ^a – Microalgae ^a	136 900	2
Mikroalgi ^b – Microalgae ^b	58 700	4,5

^a70% oleju w biomasie – 70% oil in biomass,

^b30% oleju w biomasie – 30% oil in biomass.

Według (Chisti 2007) biomasa z mikroalg pozwoli zaspokoić ok. 50% całego zapotrzebowania w paliwa transportowe w USA. W przeciwieństwie do roślin oleistych uprawa mikroalg przebiega ekstremalnie szybko i podwajają swoją biomasę w ciągu 24 godzin oraz są bardziej bogatsze w olej. Poziom oleju w algach może przekraczać nawet 80% suchej masy, co może stanowić nieograniczone źródło wysokotłuszczowej biomasy (Spolaore i in. 2006). Różne gatunki glonów alg zawierają od 20 do 75% oleju, tabela 3.

Istotną zaletą użycia alg do produkcji biopaliw, jest to, że nie stanowią one konkurencji na rynku produktów spożywczych. Ponadto można w nich znacznie swobodniej dokonać modyfikacji genetycznej w zakresie zwiększonej wydajności oleju (Chisti 2007).

Tabela 3. Poziom oleju w wybranych mikroalgach (Chisti 2007)**Table 3.** Oil content of some microalgae (Chisti 2007)

Mikroalgi – Microalgae	Poziom oleju (% s.m.) Oil content (% dry wt)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella</i> sp.	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis</i> sp.	25-33
<i>Monallanthus salina</i>	>20
<i>Nannochloris</i> sp.	20-35
<i>Nannochloropsis</i> sp.	31-68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Nitzschia</i> sp.	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium</i> sp.	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

PROCES PIROLIZY ALG ORAZ WARUNKI WPŁYWAJĄCE NA JEGO EFEKTYWNOŚĆ

Piroliza mikroalg jest procesem termicznego rozkładu, która prowadzona jest zazwyczaj w temperaturze 500-800°C, gdzie jej produktem jest ciekłe biopaliwo zwane bio-olejem lub olejem pirolitycznym oraz produkty stałe (węgiel drzewny) i mieszanina gazów palnych. Zaletą pirolizy jest większa niż w przypadku innych procesów łatwość przechowywania i transportowania produktu wyjściowego, co ogranicza jego koszty. Proces pirolizy można kształtować na różne sposoby. Najczęściej stosuje się podział ze względu na czas przebywania surowca w reaktorze: piroliza wolna (konwencjonalna), szybka i błyskawiczna (Miao i in. 2004, Demirbas 2001, Chiaramonti i in. 2007). Bio-oleje pirolityczne charakteryzują się wysoką gęstością energetyczną oraz są wygodne w użytkowaniu, magazynowaniu i transporcie (Islam i in. 2004). Należy również podkreślić, że wykorzystanie biomasy lignocelulozowej jako surowca wejściowego w zakresie pozyskania bio-oleju w procesie pirolizy, nie daje atrakcyjnego produktu finalnego- biopaliwa ze

względu na dużą zawartość tlenu, wysoką lepkość, efekt korozyjności i ograniczoną stabilność chemiczną. Niska jakość bio-olejów jest głównie przypisywana składnikom chemicznym biomasy lignocelulozowej (celuloza, hemiceluloza oraz lignina). Porównując mikroalgi do biomasy lignocelulozowej należy podkreślić ich zalety jako źródła energii:

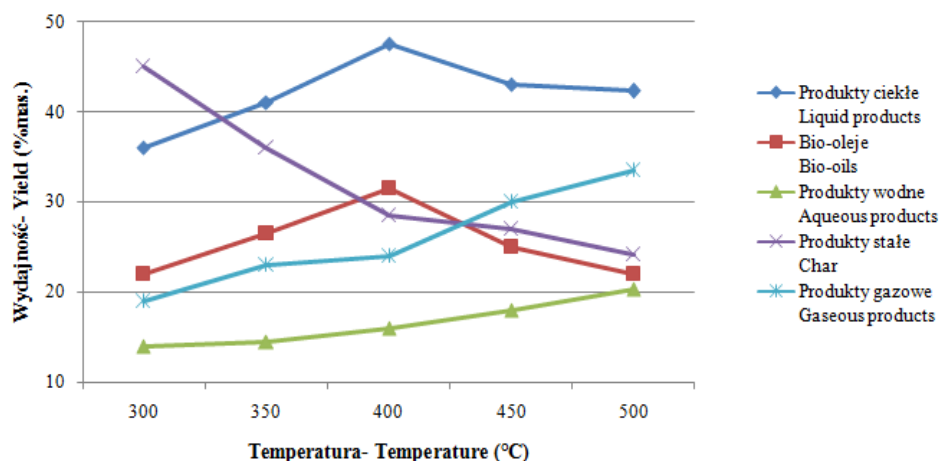
- wyższa wydajność procesu fotosyntezy oraz wyższy poziom produkcji biomasy,
- uprawa mikroalg może być realizowana w akwenach wodnych, co nie wymaga terenów uprawnych,
- możliwość modyfikacji chemicznego składu mikroalg w różnych warunkach, przez co uzyskuje się wysoką zawartość lipidów,
- mogą służyć do utylizacji soli i materii organicznej pochodzącej ze ścieków (Pan Pan i in. 2010, Mohan i in. 2006).

Efektywną cechą mikroalg jest aspekt środowiskowy- redukcja stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze poprzez dużą zdolność do wiązania dwutlenku węgla oraz korzyści ekonomiczne. Obecnie prowadzone prace badawcze dotyczą procesów konwersji mikroalg w zakresie pozyskania bio-diesla na drodze procesów estryfikacji oraz transestryfikacji. Pozostałością procesu ekstrakcji lipidów z komórek mikroalg jest liczna pozostałość biomasy, zawierająca głównie rozpuszczalne polisacharydy i proteiny zagospodarowywane jako pasza dla zwierząt. Doskonalenie technologii produkcji biopaliw otrzymanych z mikroalg oraz zagospodarowanie pozostałości z procesu transestryfikacji może przyczynić się do obniżenia kosztów ich produkcji.

Jednym z przykładów zagospodarowania mikroalg było poddanie gatunku *Nannochloropsis* sp. procesowi pirolizy konwencjonalnej w reaktorze z nieruchomym złożem. Badanie gatunku *Nannochloropsis* sp. charakteryzującego się wysoką zawartością lipidów około 46%, uważane jest za jeden z bardziej obiecujących sposobów do produkcji biopaliw przeznaczonych do zasilania silników spalinowych. W trakcie badań zaobserwowano istotny wpływ temperatury na uzysk poszczególnych produktów w końcowym procesie pirolizy bezpośrednio, rysunek 3 (Pan Pan i in. 2010, Putan i in. 2004).

Stwierdzono, że uzysk ciekłych produktów w temperaturze 300°C był niski, natomiast wraz ze wzrostem temperatury wyraźny. Wysoki poziom uzysku około 47,6% (mas.) uzyskano w temperaturze 400°C, zaś powyżej temperatury 400°C stopniowo się obniżał. Otrzymane produkty ciekłe są mieszaniną oddzielającą fazę olejową (górną) oraz fazę wodną (dolną). Zmiana uzysku fazy olejowej w górnym zakresie, w funkcji rosnącej temperatury miał zbliżony charakter dla produktów ciekłych. Maksymalny uzysk bio-oleju około 31,1% (mas.) osiągnięto w temperaturze 400°C, natomiast uzysk produktu stałego (węgla drzewnego)

znacznie się obniżał z 45,3 do 24,2 % (mas.). Uzyski wodnych i gazowych produktów stopniowo rosły, odpowiednio z 13,8% do 20,0% (mas.) oraz od 18,9 do 33,5% (mas.), podczas narastania temperatury z 300 do 500°C. W tabeli 4 przedstawiono uzyski poszczególnych gazowych produktów.



Rys. 3. Wpływ temperatury na uzyski produktów pirolizy (Pan Pan i in. 2010)

Fig. 3. The effect of temperature on the product yields in the pyrolysis process (Pan Pan *et al.* 2010)

Tabela 4. Uzyski (% mas.) różnych produktów gazowych w funkcji temperatury procesu pirolizy

Table 4. The yields (wt.%) of various gaseous products at different temperatures in the pyrolysis process (Pan Pan *et al.* 2010)

Temperatura Temperature (°C)	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C _n ^a
300	0,05	14,49	4,28	0,12	nw ^b	nw ^b	0,12
350	0,15	18,56	3,80	0,93	nw ^b	śl ^c	0,93
400	0,23	18,73	3,68	0,97	śl ^c	0,83	1,80
450	0,45	21,40	3,66	2,75	śl ^c	1,79	4,54
500	0,52	25,01	2,86	3,44	0,84	0,84	5,12

^a Całkowity uzysk gazowych węglowodorów – The total yields of gaseous hydrocarbons,

^b Nie wykryto – Not detected,

^c Śladowe ilości – Trace amounts.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ PRZEGLĄDU LITERATUROWEGO

- produkty gazowe w procesie pirolizy mikroalg zawierają duże ilości dwutlenku węgla (CO₂),
- całkowity uzysk gazowych węglowodorów znacząco rósł od 0,12 do 5,12% (mas), wraz ze wzrostem temperatury pirolizy (z 300 do 500°C);
- w niskiej temperaturze, uzysk oleju/gazu był niewielki, co było spowodowane niskim stopniem konwersji surowca z jednej strony; oraz nie wszystkie składniki mogły ulec pirolizie, co przełożyło się na zwiększoną zawartość produktu stałego (węgla drzewnego)
- wraz ze wzrostem temperatury procesu pirolizy ilość składników lotnych badanego materiału stopniowo rosła (Pan Pan i in. 2010).

Należy przypuszczać, że w przypadku przekroczenia temperatury procesu pirolizy powyżej 400°C, część związków lotnych, która powinna tworzyć bio-olej w niższej temperaturze uległa krakingowi, a przez to tworzy więcej niekondensujących produktów gazowych, co obniża uzysk bio-oleju. Otrzymane wyniki badań wskazują, że optymalnym zakresem temperatury dla przyjętych warunków procesu pirolizy bezpośredniej (prostej) alg *Nannochloropsis* sp. jest temperatura 350-400°C. Według (Karaosmanoglu i in. 1999, Qi i in. 2006) proces konwencjonalnej biomasy lignocelulozowej przebiega zazwyczaj w temperaturze 450-600°C, co może być przypisane następującym czynnikom:

- materiał mikroalg *Nannochloropsis* sp. zawiera głównie lipidy, rozpuszczalne polisacharydy oraz proteiny, które znacznie łatwiej ulegają pirolizie niż surowce lignocelulozowe,
- struktura komórkowa *Nannochloropsis* sp. jest względnie luźna w porównaniu do biomasy lignocelulozowej, i może być dalej zniszczona w procesie ekstrakcji.

W tabeli 5 przedstawiono charakterystykę bio-oleju pozyskanego z mikroalg *Nannochloropsis* sp. (BODP- Bio-Oils from Direct Pyrolysis) w porównaniu z bio-olejem pochodzącym z pirolizy drewna oraz ciężkiego oleju silnikowego. Zawartość węgla oraz wodoru w przypadku BODP (Bio-Oils from Direct Pyrolysis) wynosiła odpowiednio 56,13% oraz 7,63% i była wyższa w stosunku do surowców wejściowych (odpowiednio 44,10% oraz 7,09%).

Obecność azotu w bio-oleju to zasługa protein oraz chlorofilu i generalnie była wyższa w bio-olejach z alg niż otrzymanych z biomasy lignocelulozowej. Zgodnie z analizą elementarną, bio-olej otrzymany z materiału alg *Nannochloropsis* sp. w porównaniu do bio-oleju otrzymanego z biomasy lignocelulozowej zawierał więcej węgla i wodoru oraz charakteryzował się wyższą wartością opa-

łową oraz niższą zawartością tlenu. Omawiany bio-olej charakteryzuje się właściwościami fizykochemicznymi zbliżonymi do paliw silnikowych.

Tabela 5. Porównanie charakterystyk bio-olejów pochodzących z różnych źródeł (Pan Pan in. 2010)
Table 5. Comparison of characteristics of bio-oils derived from different sources (Pan Pan *et al.* 2010)

Właściwości Characteristics	Bio-olej z pirolizy alg (BODP) Microalgae direct pyrolysis bio-oils	Bio-olej z pirolizy drewna ^b Wood pyrolysis bio-oils ^b	Ciężki olej silnikowy Heavy fuel oil ^b
Analiza elem. (% mas.): Elemental analysis (wt.%)			
C	56,13	54-58	85
H	7,63	5,5-7,0	11
N	5,34	0-0,2	0,3
O ^a	30,09	35-40	1,0
Proporcje pierwiastków: Elemental ratio:			
H/C	1,63	–	–
O/C	0,40	–	–
Wzór empiryczny Empirical formula	CH _{1,63} O _{0,40} N _{0,08}	–	–
Wartość opał. (MJ·kg ⁻¹) Heating-value (MJ kg ⁻¹)	24,4 ^c	16-19	40

^a Wyznaczone z różnicy O(%)= 100–C–H–N – By difference, O (%) = 100–C–H–N,

^b Zaczerpnięte z publikacji Czernik oraz Bridgewater (2004) – Derived from the reference Czernik and Bridgewater (2004),

^c Wartość obliczona z zależności: $W_o = (3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,2C \cdot H + 131N + 20600) \cdot 10^{-3}$ (Friedl 2005) – Heating value was calculated using the following formula $HHV (MJ kg^{-1}) = (3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,2C \cdot H + 131N + 20600) \cdot 10^{-3}$ (Friedl 2005)

Związki zidentyfikowane w bio-oleju podzielono na cztery rodzaje: węglowodory łańcuchowe, związki aromatyczne, związki o długich łańcuchach węglowych z różnymi grupami funkcyjnymi (LCTG) oraz na pozostałe. W tabeli 6 przedstawiono całkowitą względną zawartość tych czterech grup związków w bio-oleju (Pan Pan i in. 2010).

Tabela 6. Wzory cząsteczkowe oraz względna zawartość charakterystycznych związków w bio-oleju (Pan Pan i in. 2010)**Table 6.** The molecular formula and relative content of typical compounds in the bio-oils Pan Pan *et al.* 2010)

Kategorie Categories	Składniki Components	Wzór Formula	Względna zawartość (%) ^a Relative content (%)
Węglowodory łańcuchowe	Dodekan – Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	12,25 6,32
Chain hydro- carbons	3,7,11,15-tertmetyl-2-heksadecen 3,7,11,15-Tetremethyl-2- hexadecene	C ₂₀ H ₄₀	4,59 10,89
Związki aro- matyczne	Toluen – Toluene	C ₇ H ₈	0,53
Aromatic compounds	p-ksylen – p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0,22
	Fenol – Phenol	C ₆ H ₆ O	1,43
	4-metylo-fenol – 4-Methyl-phenol	C ₇ H ₈ O	1,84
LCTG			62,24
	Kwas tetradekanowy Tetradecanoic acid	C ₁₃ H ₂₇ COOH	3,62
	Palmitynian metylu Methyl palmitate	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	1,17
	Kwas palmitooleinowy (Z)-11-Hexadecenoic acid	C ₁₅ H ₂₉ COOH	13,04
	Kwas palmitynowy n-Hexadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₁ COOH	10,03
	Kwas oleinowy – Oleic acid	C ₁₇ H ₃₃ COOH	1,94
	Ester metyl. kw. palmitooleinowego (Z)-9-Hexadecenoic -acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1,06
	Kwas stearynowy – Stearic acid	C ₁₇ H ₃₅ COOH	4,40
	Tetradekanoamid Tetradecanamide	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	1,45
	Heksadekanoamid Hexadecanamide	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	4,06
	Pentadekanonitryl Pentadecanamide	C ₁₄ H ₃₁ CN	1,94
	Heksadekanonitryl Hexadecanenitrile	C ₁₆ H ₃₃ CN	1,64
Inne			14,62
Others	Dianhydro mannitol	C ₆ H ₁₀ O ₄	8,53
	Indol – Indole	C ₈ H ₆ N	3,97

^aIlość poszczególnych związków została oceniona bezpośrednio z powierzchni pików – The amount of the compounds was evaluated through the peak area.

Bio-oleje otrzymane z pirolizy bezpośredniej biomasy lignocelulozowej są wieloskładnikową mieszaniną składającą się z setek związków jak kwasy, aldehydy, ketony, alkohole, fenole oraz ich pochodne itd. Prawie wszystkie z tych związków posiadają niską wartość opałową, wysoką kwasowość oraz obniżoną stabilność chemiczną powodowaną obecnością tlenowych grup funkcyjnych. Pod względem chemicznym bio-olej pirolityczny z mikroalg to całkowicie inny produkt w porównaniu do bio-oleju pozyskanego z pirolizy biomasy lignocelulozowej. Najbardziej wartościowe, węglowodory łańcuchowe, które są prawie nieobecne w bio-oleju z biomasy lignocelulozowej wykryto przy dużym stężeniu około 12,25% w bio-oleju z mikroalg. Natomiast aldehydy, ketony oraz związki fenolowe, obecne w dużym stężeniu w bio-olejach pochodzących z pirolizy biomasy lignocelulozowej były prawie nie wykrywalne w przypadku, gdy surowcem były mikroalgi. Podstawowymi związkami tlenowymi były kwasy tłuszczowe i odwodnione cukry, co jest rezultatem innego składu materiałów reakcyjnych. Głównym składnikiem biomasy lignocelulozowej była celuloza, lignina oraz hemi-celuloza. Należy przypomnieć, że mikroalgi zawierają przeważnie lipidy (głównie długie łańcuchy estrów kwasów tłuszczowych oraz wolne kwasy tłuszczowe), które mogą być konwertowane na różne węglowodory w procesach dekarboksylacji, czy termicznej degradacji. Piroliza materiału alg *Nannochloropsis sp.* przebiega w łagodnej temperaturze około 400°C i jest niższa w stosunku do biomasy lignocelulozowej, gdzie decydujący wpływ na uzyski poszczególnych produktów ma temperatura reakcji.

PERSPEKTYWY WYKORZYSTANIA MIKROALG

Koszt produkcji biodiesla z mikroalg może być znacząco obniżony poprzez uruchomienie procesów konwersji w biorafineriach oraz w wyniku poprawy właściwości użytkowych alg na drodze inżynierii genetycznej. Podobnie jak konwencjonalne rafinerie ropy naftowej, biorafineria zagospodarowuje również każdy składnik surowego materiału biomasy, w zakresie produkcji ubocznej. Działalność taka stwarza możliwość obniżenia całkowitego kosztu produkcji produktu finalnego. Zintegrowane biorafinerie produkujące biopaliwo z innych produktów w tym z upraw roślin oleistych takich jak: kukurydza czy soja działają w Kanadzie, Stanach Zjednoczonych, Niemczech itp.. Takie podejście pozwala również na obniżenie kosztów produkcji biodiesla z alg (Demirbas A. 2009).

Biomasa alg zawierająca znaczne ilości protein, węglowodorów, oraz innych składników odżywczych, w procesie produkcji biodiesla może być wykorzystana jako pasza dla zwierząt. Ponadto odpadowa część biomasy może być zagospodarowana pod kątem produkcji metanu w procesie fermentacji anaerobowej, w celu pozyskania energii elektrycznej zużywanej do zasilania instalacji produkującej biomasę alg. Nadwyżka energii może być sprzedawana w celu obniżenia kosztów

produkcji biodiesla, zaś produkty uboczne zagospodarowane w formie paszy dla zwierząt (Demirbas A. 2009, Demirbas M. 2009).

PODSUMOWANIE

Widmo kryzysu energetycznego wymusiło poszukiwanie innych źródeł energii, zrównoważonych ze środowiskiem naturalnym. Obecnie coraz częściej pozyskuje się energię z tzw. roślin energetycznych. Szerokie stosowanie biomasy może ograniczyć poziom emisji toksycznych składników do atmosfery. Według (Grzybek 2008) z biomasy w 2007 roku wyprodukowano ok.46,4% energii elektrycznej wytworzonej z odnawialnych źródeł energii.

Utrzymanie stężenia dwutlenku węgla (CO₂) na bezpiecznym poziomie wymaga systematycznego zwiększania udziału nowych odnawialnych źródeł energii, takich jak mikroalgi. Realizacja tak ważnego celu działalności sfery energetycznej zawiera często epizody polityczne i brak jest inicjatyw legislacyjnych oraz bodźców promujących rozwój odnawialnej energetyki.

Należy podkreślić, że biopaliwa wytwarzane z roślin oleistych takich, jak rzepak, słonecznik czy soja, powodują również wydalenie do atmosfery gazów cieplarnianych. Biopaliwo pozyskane z rzepaku ociepla powietrze, w większym stopniu niż olej napędowy, a stosowanie nawozów w uprawach rzepaku powoduje wydalenie do atmosfery różnych tlenków azotu, które są bardziej toksyczne niż dwutlenek węgla (CO₂). Rośliny oleiste przerabiane na biopaliwa zajmują znaczącą pozycję jako produkty żywnościowe, co wywołuje wzrost ich cen. Istotnym elementem obniżenia kosztów produkcji biopaliwa z mikroalg jest zagospodarowanie pozostałości poprodukcyjnej.

PIŚMIENNICWO

- BP, 2009. BP statistical review of world energy.
- Brennan L., Owende P., 2010. Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 557-577.
- Chiaromonti D., Oasmaa A., Solantausta Y., 2007. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1056-86.
- Chisti Y., 1980. An unusual hydrocarbon. *J. Remy. Soc.*, 81, 27-28.
- Chisti Y., 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.*, 25, 294-306.
- Czernik S., Bridgwater A.V., 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, 18, 590-598.
- Demirbas A., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357-78.
- Demirbas A., 2009. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50, 2782-2801

- Demirbas M. Fatih, 2009. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 86, S151-S161
- Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K., 2005. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Anal. Chem.*, 554, 191-198.
- Grzybek A., 2008. Zapotrzebowanie na biomasę i strategia energetycznego jej wykorzystania. *Studia i Raporty IUNG-PIB, Zeszyt 11*, 9-23.
- IEA, 2007. IEA technology essentials – biofuel production. International Energy Agency.
- Islam M.N., Islam M.N., Beg M.R.A., 2004. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. *Bioresour. Technol.*, 92, 181-186.
- Karaosmanoglu F., Tetik E., Gollu E., 1999. Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant. *Fuel Process. Technol.*, 59, 1-12.
- Leszczyński T., 2008. Dywersyfikacja dostaw gazu ziemnego w Unii Europejskiej. *Biuletyn Urzędu Regulacji Energetyki*, 4, 32-41.
- Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20, 848-889.
- Pan Pan, Changwei Hu, Wenyan Yang, Yuesong Li, Linlin Dong, Liangfang Zhu, Dongmei Tong, Renwei Qing, Yong Fan 2010. The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils. *Bioresour. Technol.*, 101, 4593-4599.
- Pulz O., Gross W., 2004. Valuable products from biotechnology of microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65(6), 635-48.
- Putun A.E., Apaydin E., Putun E., 2004. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, 29, 2171-2180.
- Qi W.Y., Hu C.W., Li G.Y., Guo L.H., Yang Y., Luo J., Miao X., Du Y., 2006. Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY. *Green Chem.*, 8, 183-190.
- Spolaore P., JoannisCassan, Duran E, Isambert A., 2006. Commercial applications of microalgae. *J. Biosci. Bioeng.*, 101, 87-96.
- Tsukahara K., Sawayama S., 2005. Liquid fuel production using microalgae. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48(5), 251-9.

PYROLYSIS OF MICROALGAE AS AN EFFECTIVE PROCESS TO DERIVE LIQUID BIOFUELS

Mariusz Wądrzyk, Janusz Jakóbiec

Department of Fuels Technology, Faculty of Energy and Fuels,
University of Science and Technology
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: wadrzyk@agh.edu.pl

Abstract. In this article information about development trends of new biofuels sources is presented. One of the potential raw materials in the nearest future could be microalgae. In this work conversion processes of microalgae, especially pyrolysis, are described. The potential of practical usage of bio-oils derived from microalgae is also mentioned.

Keywords: microalgae, pyrolysis, bio-oil