

JERZY BUCHOWICZ

Reakcja Hilla – alternatywa energetyki jądrowej

Wstęp

Robert Hill z Cambridge w Anglii już w 1937 r. wykrył reakcję fotolizy wody, przebiegającą kosztem energii słonecznej i katalizowaną przez chloroplasty [1]. W jej wyniku woda ulega rozpadowi do atomów wodoru i cząsteczek tlenu w myśl prostej reakcji: $H_2O \rightarrow 2H + \frac{1}{2} O_2$. Powstały tlen jest wydzielany do atmosfery za pośrednictwem szparek oddechowych liścia. Wodór zaś służy roślinie jako źródło energii chemicznej, potrzebnej do asymilacji CO_2 .

Odkrycie Hilla miało przełomowe znaczenie dla poznania procesu fotosyntezy. Wyjaśniło bowiem, że wydzielany przez zielone rośliny tlen pochodzi z wody, a nie z dwutlenku węgla. Praktyczne znaczenie reakcji Hilla nie było jednak brane pod uwagę przez długie dziesięciolecia. Dopiero dziś, w związku ze społeczną niechęcią do elektrowni atomowych, tudzież międzynarodowymi ograniczeniami co do emisji gazów cieplarnianych, nagle wzrosło zainteresowanie odnawialnymi i przyjaznymi dla środowiska źródłami energii. A wśród nich na pierwsze miejsce może wkrótce wysunąć się wodór pochodzący z fotolizy wody jako nowe źródło energii dla potrzeb przemysłu i transportu.

Główne źródła energii odnawialnej – dziś

Odnawialne źródła energii reprezentowane są obecnie przez wiatr, wodę, słońce i biomasę. W sumie w Niemczech, które już likwidują swe elektrownie atomowe, stanowią one 18 % produkowanej obecnie energii. A więc niewiele. A trzeba jeszcze dodać, że każda z nich ma swe wady i ograniczenia.

Wiatraki nie są przyjazne dla środowiska. Cierpią przez nie ptaki i nietoperze. Zwłaszcza nietoperze, które – rozpoznając otoczenie *via* ultradźwięki – są „oślepiane” przez będące w ruchu wiatraki. Niemniej światowa produkcja energii elektrycznej na koszt wiatru rośnie systematycznie, chociaż dość powoli. Według International Energy Outlook z 2010 r. udział wiatru w globalnej produkcji elektryczności w 2007 r. wynosił 2,1%. A w roku 2015 ma wynieść 5,5%, by w roku 2020 wzrosnąć do 6,3%. Budowa elektrowni wodnych jest ograniczana przez czynniki geograficzne i topologiczne. Baterie

słoneczne trudno jest stosować w transporcie. Samolot o napędzie słonecznym transportuje głównie swoje własne olbrzymie skrzydła. Co do biomasy, to można wyróżnić dwie jej kategorie: odpady produkcji roślinnej i przemysłu rolno-spożywczego oraz specjalnie na ten cel przeznaczane uprawy. W tym drugim przypadku muszą być straty w produkcji żywności, która i tak jest niewystarczająca [2]. W opracowaniu jest jednak wyjście niepowodujące takich szkód. Biotechnologiczna firma Agrivida (Boston, USA) uzyskała rośliny transgeniczne, które syntetyzują latentne formy enzymów celulolitycznych. Enzymy te są aktywowane dopiero po zbiorze plonu, powodując scukrzanie zawartej w słomie celulozy, co czyni ją dostępną do fermentacji alkoholowej (tanie biopaliwo). Wszystkie te odnawialne źródła energii nie mogą jednak dać nam więcej niż 5% tego, co daje spalanie węgla. Potrzeba poszukiwania innych rozwiązań jest przeto zrozumiała. Przyroda podpowiada nam, że energię słoneczną można zaprząć do produkcji wodoru jako paliwa, ale nie mówi, jak to można zrobić.

Drugi Hill

Tak się złożyło, że odkrycie Roberta Hilla w kierunku aplikacyjnym rozwija ostatnio (2010 r.) Craig Hill (Emory University, USA). Skoncentrował on swą uwagę na kluczowym etapie fotosyntezy, tj. na katalizie rozpadu wody do wodoru i tlenu. W roślinach funkcję tę pełnią chloroplasty. Nie mogą one jednak posłużyć za wzór postępowania do przemysłowej produkcji wodoru. Wytwarzany przy ich udziale wodór jest bowiem natychmiast (*in statu nascendi*) wykorzystywany do redukcji dwutlenku węgla do prostych związków organicznych, i nie jest nigdzie gromadzony ani odprowadzany (wolny wodór molekularny w procesie fotosyntezy nie pojawia się w ogóle).

Toteż Craig Hill uzyskał całkiem nowy katalizator – prosty, niskocząsteczkowy, nieorganiczny związek – poliwolframian kobaltu. Katalizuje on rozpad wody do wodoru i tlenu w warunkach elektrolizy. Podobnie działają też związki molibdenu [3]. Gromadzący się przy katodzie wolny wodór może być odprowadzany i wykorzystywany do celów eksperymentalnych. Reakcja wymaga jednak dużego wkładu energii. I nie wiadomo, czy katalizator będzie działać w warunkach fotolizy. Zapewne tak – obiecuje w swym optymistycznym artykule Stephen Ritter [4].

Wodór – paliwo marzeń

W znaczeniu eksploatacyjnym takiego paliwa jeszcze nie ma. A przyciąga ono uwagę nie tylko ze względu na swą wartość energetyczną, ale też i dlatego, że spalanie wodoru nie powoduje emisji CO₂ ani żadnych innych związków węgla. Niestety jak dotychczas nie ma opłacalnych metod jego produkcji. Teoretycznie taką metodą może być fotoliza wody. Ale fotolizą wody nie umiemy się jeszcze posługiwać, mimo że jej idea została poznana już ponad 70 lat temu. Energia słoneczna jest już jednak wykorzysta-

tywana do eksperymentalnej produkcji innych paliw (izobutanol, etanol) przez genetycznie zmodyfikowane bakterie [5] i glony [6]. A czeka nas jeszcze jedna bariera do pokonania. Wodór, kiedy stanie się ogólnodostępny, i tak pozostanie niebezpieczny w stosowaniu dla potrzeb energetycznych. Jest bowiem zbyt łatwopalny, wybuchowy. Uczni będą musieli znaleźć sposób na jego stabilizację.

Fotoliza a sprawa polska

W zakresie stosowania fotolizy wody do przemysłowej produkcji wodoru jako paliwa nie mamy żadnych opóźnień. Na świecie dotychczas nie ma bowiem ani jednej fabryki wodoru pochodzącego z fotolizy wody. Ale strzał do startu (zamykanie elektrowni atomowych) w międzynarodowym wyścigu naukowo-technicznym już padł. Niedawno, 30 maja (2011 r.), w Berlinie. I trudno jest sobie wyobrazić, aby Niemcy, decydując się na zamykanie swych elektrowni atomowych, nie mieli podstaw do nadziei na szybkie stworzenie adekwatnej alternatywy. W jeszcze pilniejszej potrzebie znalazła się Japonia po Fukushima. My mamy wprawdzie łupki bitumiczne, ale w próbach ich wykorzystania jako źródła gazu ziemnego jesteśmy już mocno opóźnieni (relatywny brak specjalistów). Co więcej, dziś ważniejsza jest pogoń za odnawialnymi źródłami energii. Kierując się wiedzą o procesie fotosyntezy, można będzie zapewne opracować sposób na produkcję wodoru z wody kosztem energii słonecznej. Jeden trafny pomysł mógłby wystarczyć, abyśmy jako jedni z pierwszych zaczęli produkować wodór drogą fotolizy wody.

Co dalej?

Oczekiwać można, że opłacalna produkcja wodoru z wody stanie się wkrótce realna. Końcowe rozwiązanie będzie miało zapewne charakter fizyczno-chemiczny, ale co do idei pozostanie niewątpliwie w obszarze osiągnięć biotechnologii. Dłuższego czasu wymagać będzie natomiast opracowanie bezpiecznych metod posługiwania się nowym paliwem. Wzór postępowania, co do strony technicznej, dał nam Nobel, który nitroglicerynę przekształcił w dynamit. Podobnie spreparowany wodór będzie jednak zapewne używany tylko jako nowoczesne paliwo.

Literatura

- Hill R. (1937). *Oxygen evolved by isolated chloroplasts*. „Nature” 139, 881-882.
- Borlaug N. (2007). *Feeding a hungry world*. „Science” 318, 359.
- Karunadasan H.J. et al. (2010). *A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water*. „Nature” 464, 1329-1333.
- Ritter S., (2010). *Fuel from the sun*. „Chem. Engineer. News” 88(27), 26-28.
- Atsumi S. et al. (2009). *Direct photosynthetic recycling of carbon dioxide to isobutyraldehyde*. „Nat. Biotechnol.” 27, 1177-1180.
- Sheridan C. (2009), *Making green*. „Nat. Biotechnol.” 27, 1074-1076.

Hill's reaction – an alternative to the nuclear energetics

In 1937, Robert Hill (Cambridge, UK) discovered photolysis of water. The reaction resulted in the production of hydrogen and oxygen, and was catalysed by chloroplasts on sunlight. The practical significance of this discovery was, unfortunately, overlooked. Only now, after the disaster in Fukushima, and the decision of German government (May, 2011) to close its atomic power stations, interest in alternative energy sources increases rapidly. In particular, special attention is given to transgenic plants with latent cellulolytic enzymes that are activated after the crop is harvested, giving a cheap substrate for the production of ethanol. More promising is, however, a possibility of sun-driven production of hydrogen from water. Although no example of such a hydrogen production can be given at present, the concept of the “fuel from the sun” becomes quite attractive. Attention should be given to the further development.

Key words: photolysis of water, hydrogen as a fuel, GMO, cellulosic ethanol