

Adam Smoliński, Jerzy Świądrowski*, Natalia Howaniec**

NIEKONWENCJONALNE METODY ZAGOSPODAROWANIA DWUTLENKU WĘGLA

Streszczenie

Wzrost zapotrzebowania na energię oraz brak alternatywy dla paliw kopalnych, jako głównego surowca do jej produkcji, wymusza działania zmierzające do ograniczania emisji dwutlenku węgla oraz poszukiwanie metod jego zagospodarowania. W artykule przedstawiono uzupełniające dla metod składowania w formacjach geologicznych sposoby zagospodarowania dwutlenku węgla, bazujące na koncepcjach synergii elektrowni węglowych, elektrowni jądrowej/wiatrowej/słonecznej i rafinerii wytwarzającej paliwa syntetyczne, metodach wykorzystywania dwutlenku węgla w syntezie chemicznej oraz składowania w postaci hydratów.

Unconventional methods of carbon dioxide management

Abstract

An increasing energy demand and the unquestionable leading role of fossil fuels in the energy mix enforce activities aiming at carbon dioxide emission reduction and new methods of its disposal. In the paper methods complementary to the sequestration of carbon dioxide in geological formations based on the concepts of synergy between coal power plants, nuclear/wind/solar power plants and refineries producing synthetic fuels as well as methods of carbon dioxide utilization in chemical synthesis and storage in the form of hydrates are presented.

WPROWADZENIE

Obecnie ponad 80% globalnej produkcji energii bazuje na procesie spalania paliw kopalnych, którego jednym z efektów ubocznych jest emisja dużej ilości zanieczyszczeń do atmosfery, zwłaszcza dwutlenku węgla. Pomimo braku jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o przyczyny ocieplenia klimatu o 0,4–0,6°C w ciągu ostatniego stulecia, istnieje zgoda co do konieczności podejmowania działań w celu zapobiegania emisji i redukcji ilości gazów cieplarnianych, w tym głównie dwutlenku węgla. Problem emisji dwutlenku węgla jest szczególnie istotny w przypadku polskiego sektora energetycznego wykorzystującego do produkcji energii elektrycznej, w ponad 95%, zasoby węgla.

Działania mające na celu ograniczenie stężenia dwutlenku węgla w atmosferze obejmują wprowadzenie nowych i udoskonalanie stosowanych obecnie technologii produkcji energii z paliw kopalnych, w celu podniesienia sprawności konwersji i wykorzystania energii elektrycznej oraz rozwój energetyki wykorzystującej paliwa jądrowe i źródła odnawialne. Z uwagi na to, że całkowite zastąpienie paliw kopalnych paliwem jądrowym i odnawialnymi źródłami energii, jest mało prawdopodobne, ko-

* Główny Instytut Górnictwa.

nieczne są działania zmierzające do unieszkodliwiania bądź zagospodarowywania dwutlenku węgla, powstającego w procesach stosowania do celów energetycznych gazu ziemnego, ropy naftowej i węgla. Obecnie wiele uwagi poświęca się składowaniu dwutlenku węgla ze spalania paliw kopalnych w formacjach geologicznych (Smoliński, Howaniec 2007), takich jak między innymi:

- zbiorniki pozostałe po eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego,
- wyeksploatowane złoża ropy naftowej, w przypadku których zatłaczanie dwutlenku węgla wspomaga wydobywanie (proces *Enhanced Oil Recovery* – EOR),
- głębokie poziomy wodonośne/solankowe,
- nieprzydatne ze względów technicznych i ekonomicznych głęboko zalegające złoża węgla oraz złoża pozostałe po zaprzestaniu eksploatacji; w takim przypadku zatłaczanie dwutlenku węgla może wspomagać odzysk metanu złożowego (proces *Enhanced Coal-Bed Methane* – ECBM).

Poza ryzykiem związanym z geologicznymi metodami unieszkodliwiania dwutlenku węgla, które wynika z prawdopodobieństwa przedostania się gazu do atmosfery, na przykład na skutek ruchów górotworu, istotną sprawą są ograniczone potencjalne pojemności, sekwestracyjne tych środowisk. W publikacji (Grimston i in. 2001) podano ilość i czas zatrzymywania dwutlenku węgla w zależności od miejsc składowania. I tak, ilość dwutlenku węgla, jaka może być składowana w formacjach geologicznych, w których jest prowadzony proces EOR szacuje się na 20–65 GtC. W przypadku pozabilansowych pokładów węglowych, wyeksploatowanych pokładów ropy naftowej i gazu ziemnego oraz głębokich poziomów wodonośnych, pojemności te są szacowane odpowiednio na 80–260, 130–500 i 30–650 GtC.

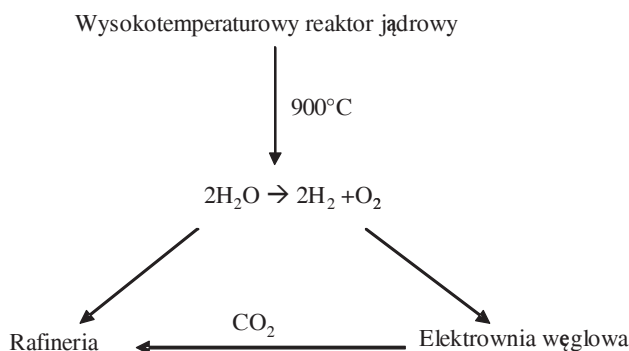
Na podstawie przedstawionych danych, jest zasadne poszukiwanie alternatywnych do składowania sposobów zagospodarowywania dwutlenku węgla. W artykule przedstawiono wybrane możliwości wykorzystania dwutlenku węgla do produkcji paliw i produktów syntezy chemicznej, bazując na koncepcjach synergii elektrowni jądrowej/wiatrowej/słonecznej, elektrowni węglowych oraz rafinerii wytwarzającej paliwa syntetyczne, metodach chemicznego zastosowania dwutlenku węgla oraz składowania w postaci hydratów.

1. METODA SYNERGII WYSOKOTEMPERATUROWYCH REAKTORÓW JĄDROWYCH, ELEKTROWNI WĘGLOWYCH I RAFINERII WYTWARZAJĄCEJ PALIWA SYNTETYCZNE

Koncepcja synergii technologii produkcji paliw syntetycznych z węgla z wysokotemperaturowym reaktorem jądrowym została przedstawiona na rysunku 1 (Pieńkowski 2006; Taczanowski, Cetnar 2008; Taczanowski 2008; Sato i in. 1995; Hishida 1997).

W prezentowanej koncepcji surowcem do produkcji paliw jest powstający w elektrowni węglowej dwutlenek węgla oraz wodór pozyskiwany na drodze elektrolizy wody. Źródło energii stanowi ciepło odpadowe z wysokotemperaturowego reaktora jądrowego. Powstający w procesie tlen może być wykorzystany w procesie spalania węgla, co zwiększy efektywność procesu przemiany węgla w energię elektryczną

w porównaniu ze spalaniem węgla w powietrzu oraz pozwoli na eliminację emisji tlenków azotu.



Rys. 1. Synergia wysokotemperaturowego reaktora jądrowego, elektrowni węglowej i rafinerii produkującej paliwa syntetyczne; opracowanie własne na podstawie (Pieńkowski 2006)

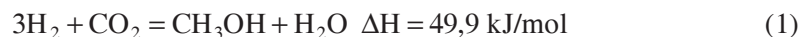
Fig. 1. Synergy of high-temperature nuclear reactor, coal-fired power station and refinery producing synthetic fuels; based on (Pieńkowski 2006)

Wysokotemperaturowe reaktory jądrowe znalazły się na liście tzw. reaktorów IV generacji, o wysokim stopniu bezpieczeństwa (Pieńkowski 2006; Taczanowski, Cetnar 2008). Reaktory te charakteryzują się małymi rozmiarami (niektóre typy mają wymiary 6×12 m) i są chłodzone helem. Obecnie ich moc cieplna nie przekracza kilkuset megawatów. Przy dużej wydajności zamiany ciepła w elektryczność, wynoszącej 45%, w reakcjach rozszczepienia jest spalane kilkadziesiąt ton paliwa rocznie. Prace nad budową wysokotemperaturowych reaktorów jądrowych są prowadzone intensywnie między innymi w USA, Francji, Chinach, Japonii oraz RPA. Koszt otrzymania paliw silnikowych z węgla, z wykorzystaniem ciepła odpadowego z reaktora jądrowego, wynosi dla benzyny około 1 USD/dm³ i oleju napędowego 1,2 USD/dm³ (Taczanowski 2008). W procesie produkcji tych paliw z dwutlenku węgla pochodzącego z elektrowni węglowej należy uwzględnić dodatkowe korzyści wynikające ze zmniejszenia emisji dwutlenku węgla oraz z przychodu ze sprzedaży nadwyżek tlenu jako produktu ubocznego wytwarzania wodoru, co prowadzi do zmniejszenia kosztów do około 0,5 USD/dm³ (Taczanowski 2008).

2. KONCEPCJA SYNERGII ELEKTROWNI WĘGLOWYCH I RAFINERII WYTWARZAJĄCEJ PALIWA SYNTETYCZNE

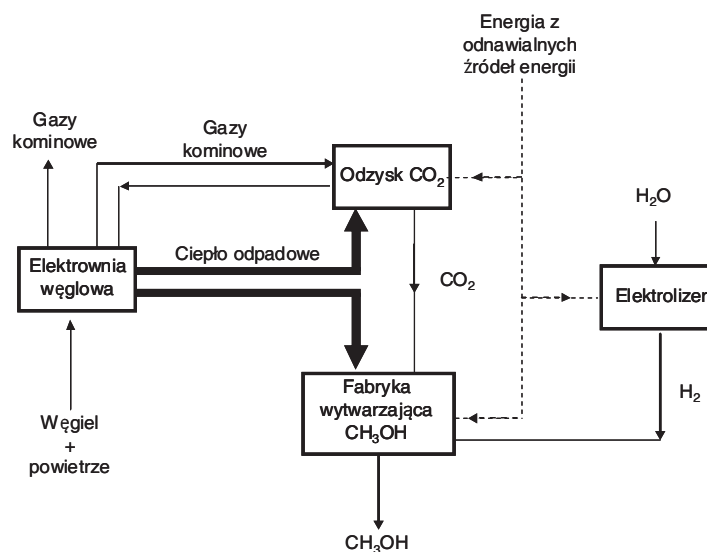
Roczna emisja dwutlenku węgla z wykorzystania energetycznego paliw kopalnych wynosi około 6 GtC, z czego około 20% przypada na produkcję energii elektrycznej w elektrowniach węglowych. Dla porównania światowe zapotrzebowanie na surowce dla przemysłu chemicznego do produkcji na przykład: etylenu, propylenu i metanolu wynosi tylko 0,09 GtC. Oznacza to, że tylko niewielka część dwutlenku węgla emitowanego przez elektrownie węglowe może być wykorzystana w syntezie chemicznej. Istotne z uwagi na redukcję emisji dwutlenku węgla, pochodzącego z elektrowni, może być jego wykorzystanie do produkcji metanolu jako paliwa trans-

portowego (Pruszek i in. 1997). Wodór potrzebny do produkcji metanu może być wytwarzany w procesie elektrolizy wody z użyciem energii ze źródeł odnawialnych (wodnej, wiatrowej) lub energii jądrowej:



Metanol może być następnie przetworzony na syntetyczną benzynę. Koszt produkcji paliw syntetycznych z dwutlenku węgla zależy w takim przypadku głównie od kosztu produkcji wodoru. Według obliczeń (Pruszek i in. 1997) cena metanolu wyprodukowanego z wykorzystaniem wodoru uzyskanego w najtańszym procesie – z reformingu gazu ziemnego parą wodną – nie jest obecnie konkurencyjna w Niemczech (cena rynkowa metanolu 0,125 USD/l), a cena benzyny syntetycznej może być konkurencyjna dla ceny rynkowej benzyny (0,9375 USD/l) tylko w przypadku zwolnienia z opodatkowania.

W publikacji (Mignard i in. 2003) przedstawiono analizę podobnego systemu produkcji metanolu do celów transportowych w warunkach Wielkiej Brytanii (rys. 2).



Rys. 2. Zastosowanie ciepła odpadowego i energii odnawialnej do produkcji metanolu z dwutlenku węgla uzyskiwanego z gazów wylotowych elektrowni węglowej; opracowanie własne na podstawie (Mignard i in. 2003)

Fig. 2. Application of waste heat and renewable energy to production of methanol based on carbon dioxide from coal-fired power plant exhaust gases (Mignard et al. 2003)

Analizie poddano system ciśnieniowych reaktorów zgazowania w powietrzu (cztery reaktory o łącznej mocy 1000 MW), zasilanych pyłem węglowym, z uwagi na większe o około 45% koszty produkcji energii elektrycznej w przypadku technologii zintegrowanego układu parowo-gazowego ze zgazowaniem węgla, IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle*. Do produkcji wodoru w procesie elektrolizy założono wykorzystanie nadwyżki energii ze źródeł odnawialnych poza godzinami szczytu. Energia elektryczna z paliw kopalnych była wykorzystywana wyłącznie w godzinach

szczytu w celu zapewnienia ciągłości procesu. Założono również możliwość wykorzystania ciepła odpadowego w przypadku starszych elektrowni o małej sprawności. Separacja dwutlenku węgla była prowadzona z zastosowaniem absorbenta MEA (monoetanolaminy). Produktem elektrolizy, oprócz sprężonego, schłodzonego i magazynowanego w zbiornikach wodoru, był również tlen, który mógł być wykorzystywany w procesie zgazowania lub do syntezy chemicznej w zakładach chemicznych, po przetransportowaniu rurociągiem pod ciśnieniem 3,0–5,0 MPa. Synteza metanolu była prowadzona z wykorzystaniem katalizatora Cu/ZnO/Al₂O₃ w procesie adiabatycznym, w temperaturze 230°C i pod ciśnieniem wejściowym 5,0 MPa. Układ rozdziału produktów procesu (metanol, woda, nieprzereagowany dwutlenek węgla i wodór) obejmował kolumny absorpcyjne i destylacyjne.

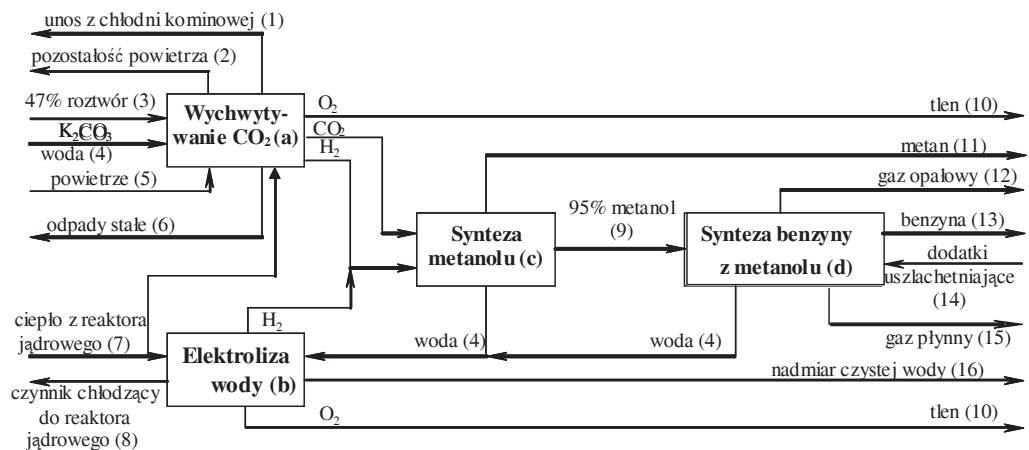
System taki pozwala na utylizację 1–3% dwutlenku węgla zawartego w gazach wylotowych z elektrowni, a ilość ta jest limitowana dostępnością energii ze źródeł odnawialnych w Wielkiej Brytanii. Całkowita sprawność systemu konwersji energii elektrycznej do metanolu (kW_{th}/kW_{el}) wynosi 58–68%, w przypadku wykorzystania ciepła odpadowego i zmniejsza się do 51–58%, jeśli jest konieczne zastosowanie procesowej pary wodnej. Minimalną cenę sprzedaży metanolu oszacowano na 0,27 GBP/litr. W przypadku możliwości sprzedaży tlenu z procesu elektrolizy koszt ten zmniejsza się o około 40%.

Metoda katalitycznego uwodorniania dwutlenku węgla do metanolu stanowi rozwiązanie interesujące dla przemysłu chemicznego jako alternatywa dla syntezy bazującej na gazie syntezy, który składa się głównie z tlenku węgla, wodoru i tylko niewielkich ilości dwutlenku węgla (Lachowska 2001; Fujita i in. 2001; Choi i in. 2001). Synteza ta wymaga jednak opracowania nowych katalizatorów, gdyż katalizatory tradycyjnie stosowane w przemyśle do syntezy metanolu (CuO/ZnO/Al₂O₃), stosowane w omawianym procesie, tracą aktywność wraz ze wzrostem stężenia dwutlenku węgla w środowisku reakcyjnym. Badania nad nowymi katalizatorami są prowadzone w celu zmiany składu klasycznego katalizatora stosowanego w produkcji metanolu z gazu syntezy za pomocą różnych modyfikatorów, takich jak: Zr, Rh, Ti, Ga, Au, Mn, Mg (Lee i in. 1995) oraz innych metod jego preparatyki (Fujita i in. 2001; Carnes, Klabunde 2003). W Polsce w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach opracowano katalizator Cu/Zn/Al/Zr o składzie 66%wag. CuO, 27%wag. ZnO, 3%wag. Al₂O₃ i 4%wag. ZrO₂ (Lachowska 2001; Lachowska, Skrzypek, Krupa 2004). Jego skuteczność porównano ze skutecznością katalizatora przemysłowego (Cu/Zn/Al) oraz katalizatora o składzie katalizatora przemysłowego, otrzymanego za pomocą metody „cytrynianowej”. Badany proces syntezy metanolu był prowadzony w laboratoryjnym ciśnieniowym reaktorze rurowym ze złożem stałym. Na podstawie przeprowadzonych badań Autorka ta wykazała, że produkowany w procesie metanol nie zawierał żadnych, poza wodą, produktów ubocznych. Opracowany katalizator charakteryzuje się większą aktywnością niż katalizatory referencyjne oraz dużą stabilnością i selektywnością powyżej 80%.

3. METODA PRODUKCJI PALIW Z DWUTLENKU WĘGLA Z POWIETRZA (KONCEPCJA „ZIELONA WOLNOŚĆ”)

„Zielona Wolność” jest koncepcją produkcji na dużą skalę benzyny, paliwa lotniczego lub metanolu z dwutlenku węgla wychwytywanego z powietrza i wodoru pochodzącego z elektrolizy wody. Koncepcja ta została zaprezentowana przez naukowców z Narodowego Laboratorium w Los Alamos (Martin, Kubic 2007). Zaletą opracowanej koncepcji jest wykorzystanie znanych technologii, zaawansowanie technologiczne i duże szanse realizacji przemysłowej w niedalekiej przyszłości. Spotkała się ona z zainteresowaniem przemysłu i uzyskała pozytywne opinie niezależnych ekspertów. Podstawę opracowanej technologii stanowi nowo opracowany proces separacji i wychwytywania dwutlenku węgla z powietrza. Jego zintegrowanie z istniejącymi technologiami pozwoliłoby na produkcję wolnych od związków siarki, węglowo neutralnych ciekłych paliw i związków organicznych z konkurencyjnych cenowo surowców.

Schemat procesu produkcji syntetycznego paliwa z dwutlenku węgla z powietrza i wody (Martin, Kubic 2007) przedstawiono na rysunku 3. W koncepcji „Zielona Wolność” założono dzienną produkcję wynoszącą 3 mln litrów paliwa syntetycznego lub 5000 ton metanolu.



Rys. 3. Schemat procesu produkcji syntetycznych paliw z dwutlenku węgla z powietrza i wody; opracowanie własne na podstawie (Martin, Kubic 2007)

Fig. 3. Diagram of synthetic fuels production process from atmospheric carbon dioxide and water; based on (Martin, Kubic 2007): 1 – cooling tower drift, 2 – depleted air, 3 – 47% solution of K₂CO₃, 4 – raw water, 5 – air, 6 – solid wastes, 7 – hot medium from nuclear reactor, 8 – cool medium to nuclear reactor, 9 – 95% solution of methanol, 10 – oxygen, 11 – methane, 12 – fuel gas, 13 – gasoline, 14 – gasoline additives, 15 – LPG, 16 – excess clean water, a – CO₂ capture, b – water electrolysis, c – methanol synthesis, d – methanol-to-gasoline synthesis

Chemicznie dwutlenek węgla jest łatwo absorbowany w roztworze węglanu potasu, w którym reaguje z jonami CO_3^{2-} , tworząc HCO_3^- :



Stężenie dwutlenku węgla w atmosferze jest jednak bardzo małe, a opracowanie praktycznego systemu jego wychwytywania i odzysku stanowi duże wyzwanie. Powszechnie stosowane konwencjonalne metody absorpcji dwutlenku węgla nie nadają się do pozyskiwania go z powietrza, gdyż umożliwiają jego wychwytywanie w jednym cyklu, wynoszące 73%. W procesie stanowiącym podstawę omawianej koncepcji w pojedynczym cyklu jest wychwytywane ponad 95% dwutlenku węgla. Większa sprawność wychwytywania dwutlenku węgla wiąże się ze zmniejszonym wykorzystaniem energii przez redukcję ilości powietrza, która musi być użyta, aby otrzymać założoną ilość dwutlenku węgla.

Konwencjonalne termiczne procesy odzyskiwania zaabsorbowanego dwutlenku węgla wymagają dużych nakładów energii, co stanowi podstawową przeszkodę w ich praktycznym stosowaniu. W omawianej koncepcji opracowano nowy, bardzo selektywny, elektrolityczny proces odzyskiwania zaabsorbowanego dwutlenku węgla, w którym jest produkowany również wodór. Energia niezbędna do odzysku pochodzi ze sprzężonej z nowoczesną rafinerią elektrowni jądrowej, zapewniającej niższe koszty procesu niż elektrownia wiatrowa lub słoneczna. W celu redukcji kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, związanych z wychwytywaniem dwutlenku węgla, założono zastosowanie istniejącego systemu chłodzenia ewaporacyjnego wykorzystywanego w elektrowniach.

Analiza ekonomiczna kosztów uruchomienia zakładu produkującego 3 mln litrów syntetycznej benzyny jest szacowana na 5 mld USD, natomiast zakładu o wydajności 5000 ton metanolu na 4,6 mld USD. Około 50% całkowitych kosztów inwestycyjnych stanowi koszt budowy elektrowni jądrowej. Szacuje się, że koszt wyprodukowanej benzyny syntetycznej wyniesie 0,31 USD/l, natomiast metanolu 0,14 USD/l. Uwzględniając duże koszty inwestycji szacuje się, że na stacjach benzynowych koszt paliwa wyniesie 1,00 USD/l, natomiast metanolu 0,36 USD/l. Zredukowanie tych kosztów do 0,75 USD i 0,25 USD za litr odpowiednio benzyny i metanolu będzie jednak wymagało dalszego dopracowania koncepcji przez wprowadzenie nowszych, bardziej zaawansowanych technologii (Martin, Kubic 2007).

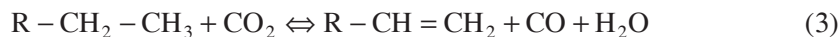
4. METODY CHEMICZNE WYKORZYSTYWANIA DWUTLENKU WĘGLA

Wśród metod chemicznych zagospodarowywania dwutlenku węgla są wymieniane procesy: odwodorniania lekkich alkanów, suchego reformingu metanu i produkcji poliwęglanów.

4.1. Metoda wykorzystania dwutlenku węgla w procesie odwodornienia lekkich alkanów

Wśród nowych, alternatywnych sposobów otrzymywania lekkich alkenów ($\text{C}_2\text{--C}_4$) zwraca uwagę metoda ich otrzymywania w obecności dwutlenku węgla

(Michorczyk, Ogonowski 2003a). Metoda ta ma dwie podstawowe zalety. Przede wszystkim pozwala na trwałe wiązanie dwutlenku węgla, a ponadto powstający w procesie tlenek węgla, stanowi surowiec w reakcji karbonylowania. Rola dwutlenku węgla w procesie otrzymywania lekkich alkenów nie jest jednoznacznie określona. Zakłada się dwie możliwości powstawania alkenów (Michorczyk, Ogonowski 2003a; 2003b). Według pierwszej alkeny powstają w wyniku utleniającego odwodornienia dwutlenkiem węgla, według następującej reakcji



Zgodnie z drugą metodą alkeny powstają w reakcji odwodornienia. Zwiększenie stopnia konwersji alkanu uzyskuje się przez wiązanie wodoru, powstającego w reakcji odwodornienia, w reakcji z dwutlenkiem węgla:



W procesie otrzymywania propenu w procesie odwodornienia propanu z parą wodną (stosunek para wodna: $C_3H_8 = 5:1$) w temperaturze $600^\circ C$ równowagowy stopień konwersji C_3H_8 wynosi 75%, podczas gdy ten sam proces prowadzony w obecności dwutlenku węgla powoduje wzrost stopnia konwersji do 92% (Michorczyk, Ogonowski 2001, 2003a).

Wykorzystanie dwutlenku węgla w procesach odwodornienia lekkich alkanów oraz alkiloaromatów czy w reakcjach utleniającego łączenia metanu, jest szeroko dyskutowane w literaturze (Wang i in. 2000a, 2000b; Dziembaj i in. 2000). Dużo uwagi poświęca się badaniom katalitycznym procesu odwodornienia alkanów w obecności dwutlenku węgla. Główne wysiłki skupiają się na wykorzystaniu do tego celu tlenków metali przejściowych, głównie żelaza i chromu (Michorczyk, Ogonowski 2003a). Badane są również możliwości zastosowania innych katalizatorów, takich jak na przykład Ga_2O_3 (reakcje odwodornienia etanu) czy mieszanych katalizatorów tlenkowych bazujących na tlenkach Cr, Mn, La, V i K (wykorzystywanych w procesach konwersji alkanów C2–C6 (Nakagawa i in. 2000; Krylov, Mamedov, Mirzabekova 1995). Systematyczne badania aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych, takich jak: Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , CeO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 , SiO_2 i Al_2O_3 w procesie odwodorniania propanu do propenu w obecności dwutlenku węgla wykazały, że badane katalizatory procesu można uszeregować, według malejącej aktywności, w następujący sposób (Michorczyk, Ogonowski 2003a):



4.2. Metoda wykorzystywania dwutlenku węgla w procesie suchego reformingu metanu

Wśród stosowanych na świecie sposobów produkcji gazu syntezowego z metanu wymienia się:

- konwersję metanu parą wodną:



- częściowe utlenianie metanu:



- suchy reforming metanu:



W reakcji konwersji metanu parą wodną stosunek $\text{H}_2:\text{CO}$ w otrzymywanym gazie syntezowym wynosi 3:1. Gaz taki może być wykorzystany w procesie produkcji wodoru. W procesie częściowego utlenienia metanu stosunek $\text{H}_2:\text{CO}$ w powstającym gazie syntezowym wynosi 2:1 i może on być wykorzystany w syntezie Fischera i Tropscha.

W procesie suchego reformingu metanu z metanu i dwutlenku węgla jest produkowany gaz syntezowy o stosunku $\text{H}_2:\text{CO}$ wynoszącym 1:1. Reforming metanu dwutlenkiem węgla jest obecnie jednym z najintensywniej badanych procesów katalitycznych (Bradford, Vannice 1999; Lewicki i in. 2002; Nowosielska, Józwiak, Rynkowski 2003). Zaletą tego procesu jest produkcja gazu o dużej czystości w przeciwieństwie do procesu reformingu parowego, w którym produkt zawiera około 2% nieprzereagowanego metanu. W procesie suchego reformingu metanu wartość ta zmniejsza się poniżej 0,1% (Irusta, Cornaglia, Lombardo 2002; Nowosielska, Józwiak, Rynkowski 2003). Zmniejszenie stosunku $\text{H}_2:\text{CO}$ do 1:1 pozwala na bezpośrednie wykorzystanie produkowanego gazu syntezowego do dalszych syntez chemicznych, takich jak na przykład produkcja oksoalkoholi, poliwęglanów czy formaldehydu. Omawiając reakcje suchego reformingu metanu dwutlenkiem węgla trzeba uwzględnić również możliwość zachodzenia reakcji równoległych i następczych, co prowadzi do zmniejszenia stosunku $\text{H}_2:\text{CO}$. Wśród tych reakcji należy wymienić odwróconą reakcję konwersji parą wodną (odwrócona reakcja WGS):



oraz tzw. reakcję Sabatiera:



Zachodzenie reakcji równoległych bądź następczych sprawia, że skład otrzymywanej mieszaniny gazowej jest różny, zależnie od warunków prowadzenia procesu, takich jak: temperatura, ciśnienie, wyjściowy skład gazu, czynniki kinetyczne oraz rodzaj użytego katalizatora.

Szczegółowy przegląd badań nad katalizatorami stosowanymi w procesach suchego reformingu metanu dwutlenkiem węgla, ze wskazaniem ich wad i zalet oraz problemów w ich stosowaniu, przedstawiono w publikacjach (Bradford, Vannice 1999; Lewicki i in. 2002; Nowosielska, Józwiak, Rynkowski 2003; Pańczyk i in. 2003; Kasprzyk-Majak i in. 2003). Krótką charakterystykę katalizatorów suchego reformingu metanu dwutlenkiem węgla podano również w publikacji (Rynkowski 2003), w której wskazano na katalizatory niklowe jako najczęściej stosowane ze względu na konkurencyjność cenową oraz dużą aktywność w omawianej reakcji. Do

wad tych katalizatorów należy zaliczyć zawęglenie, prowadzące do ich dezaktywacji. Depozyt węglowy, odkładający się na powierzchni katalizatorów, pochodzi z reakcji rozkładu metanu i dysproporcjonowania tlenku węgla w reakcji Boudouarda, w wyniku której powstaje dwutlenek węgla i amorficzny węgiel, odkładający się na powierzchni katalizatora:



W literaturze można również znaleźć informacje na temat badań nad suchym reformingiem metanu dwutlenkiem węgla, z wykorzystaniem praktycznie wszystkich metali grup VIII–X układu okresowego, najczęściej naniesionych na nośniki nieredukowalne, takie jak na przykład Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 i częściowo redukowalne, na przykład ZrO_2 czy CeO_2 . Badane są również układy bimetaliczne, na przykład Pt-Sn, i wielometaliczne na przykład Ni-Rh-Pt. W publikacji (Nowosielska, Józwiak, Rynkowski 2003) wykazano, że bimetaliczne katalizatory Ni-Rh/ Al_2O_3 odznaczają się większą aktywnością w porównaniu z monometalicznymi katalizatorami Ni i Rh w temperaturze 500°C. Autorzy Ci stwierdzili ponadto, że katalizator Ni charakteryzuje się największą podatnością na dezaktywację spośród wszystkich badanych katalizatorów. Pańczyk i inni (2003) w badaniach wykazali ciekawe własności katalizatora NiO-MgO- Al_2O_3 , polegające na dużej odporności na zawęglenie w porównaniu z układami Ni/ Al_2O_3 .

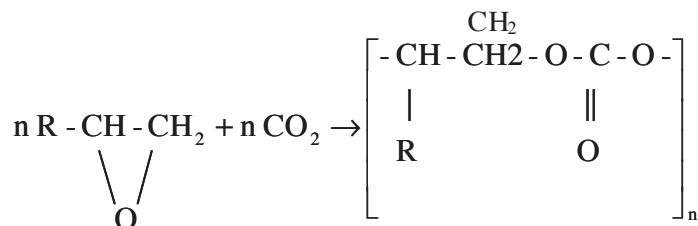
Pierwszą stosowaną technologią z wykorzystaniem suchego reformingu metanu dwutlenkiem węgla jest opracowana w Stanach Zjednoczonych w Sterling Chemical Inc. Process SPARG (*sulphur passivated reforming*) technologia otrzymywania gazu syntezowego o odpowiednim stosunku H_2 :CO. Inną technologią również z wykorzystaniem suchego reformingu metanu dwutlenkiem węgla jest technologia CALCOR otrzymywania tlenku węgla o dużym stopniu czystości z gazu ziemnego lub gazu płynnego (Rynkowski 2003).

4.3. Metoda wykorzystywania dwutlenku węgla jako monomeru w produkcji poliwęglanów

Poliwęglany są termoplastycznymi tworzywami sztucznymi o wielostronnych możliwościach zastosowania (Tokarzewski 1982). Charakteryzują się masą cząsteczkową około 100 000, topią się bez rozkładu w temperaturze 200–300°C (zależnie od masy cząsteczkowej i zastosowanego wielofunkcyjnego fenolu). Poliwęglany są formowane metodą wtrysku, stłaczania i wwalcowania. Czyste produkty z poliwęglanu są bezbarwne i przejrzyste przy jednoczesnej bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej. Charakteryzują się odpornością na działanie wody oraz doskonałą opornością dielektryczną (do ok. 100 kV/mm).

Interesującą metodą otrzymywania poliwęglanów jest bezfosgenowa metoda polegająca na reakcji dwutlenku węgla z epitlenkami, prowadzona pod ciśnieniem rzędu od kilkudziesięciu do kilkuset atmosfer w rozpuszczalnikach, na przykład w dioksanie

w zakresie temperatury 30–100°C, z zastosowaniem katalizatorów, głównie związków metaloorganicznych (Tokarzewski 1982):



Metoda ta stanowi alternatywę dla przemysłowej metody syntezy poliwęglanów polegającej na prowadzeniu reakcji polikondensacji na granicy rozdziału faz (Tokarzewski 1982), w której wodny roztwór dianu sodu jest mieszany z roztworem fosgenu w toluenie lub innym rozpuszczalniku organicznym.

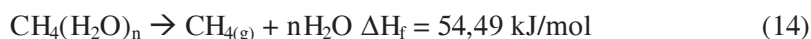
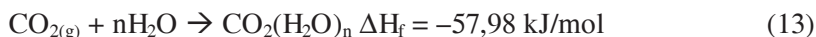
5. METODA POZYSKIWANIA METANU Z JEGO HYDRATÓW Z JEDNOCZESNĄ SEKWESTRACJĄ DWUTLENKU WĘGLA

Obserwowany na świecie stały wzrost zużycia energii spowodował zwiększone zainteresowanie sektora energetycznego paliwami kopalnymi, które traktowano do tej pory jako niedostępne lub nieekonomiczne w eksploatacji. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują hydraty metanu (Lee, Holder 2001; Rice 2006; Rath, Marder 2007; Opara, Hupka 2007), w których cząsteczki metanu są uwięzione w strukturze krystalicznej tworzonej przez cząsteczki wody. Szacuje się, że w hydratách metanu znajduje się około 10 000 Gt węgla organicznego (Opara, Hupka 2007; Sloan, Koh 2007). Złoża hydratów metanu są wykrywane za pomocą metody sejsmiki refleksyjnej BSR (*Bottom Simulating Reflection*) (Singh, Minshull, Spence 1993). Na podstawie prowadzonych badań szacuje się, że wydobyć z pokładów sedymentacyjnych z dna oceanów mogłoby dostarczyć 160 m³ metanu z 1 m³ hydratów (Rath, Marder 2007; Kvenvolden 2002). Podstawową przeszkodę w eksploatacji tak zgromadzonych zasobów stanowi jednak sposób ich wydobywania.

Tworzenie się hydratów metanu i ich stabilność są uwarunkowane czynnikami zewnętrznymi, w tym temperaturą i ciśnieniem. Stabilność hydratów metanu wymaga zachowania odpowiednio wysokiego ciśnienia przy niskiej temperaturze (Opara, Hupka 2007). W rozważanych metodach wydobywania metanu ze złóż jego hydratów zakłada się destabilizację struktury hydratu przez zmniejszenie ciśnienia poniżej punktu stabilności hydratu lub podwyższenie temperatury powyżej tego punktu. Destabilizację złóż hydratów można osiągnąć przez wprowadzanie związków chemicznych o silnych wiązaniach wodorowych (glikolu etylenowego czy metanolu, które destabilizowałyby strukturę hydratu przez zmniejszenie ciśnienia poniżej punktu jego stabilności). Wiele uwagi poświęca się również koncepcji pozyskania metanu ze złóż jego hydratów z wykorzystaniem zdolności dwutlenku węgla do tworzenia hydratów. Zgodnie z tą koncepcją zakłada się wydobywanie metanu związanego w postaci hydratów przez jego zastąpienie dwutlenkiem węgla (Nakano, Yamamoto, Ohgaki 1998; Opara, Hupka 2007).

Realizacja konwersji hydratów metanu do hydratów dwutlenku węgla wymaga jednak zrozumienia procesu hydrodynamiki zatłaczania i transportu dwutlenku węgla do miejsc nagromadzenia hydratów metanu, termodynamiki tworzenia i dysocjacji hydratów metanu, dwutlenku węgla i ich mieszanin oraz kinetyki dysocjacji i tworzenia hydratów i ich konwersji. Warunki równowagowe dysocjacji hydratów metanu i tworzenia hydratów dwutlenku węgla są funkcją ciśnienia, temperatury, frakcji molowych dwutlenku węgla i metanu w mieszaninie i charakterystyki medium porowatego. Ze zmniejszeniem wielkości porów warunki równowagowe przesuwają się w kierunku wyższych ciśnień i niższych temperatur.

Reakcja tworzenia hydratu dwutlenku węgla jest reakcją egzotermiczną, a ciepło tworzenia hydratu dwutlenku węgla jest większe niż ciepło dysocjacji metanu, zapewniając energię potrzebną do rozkładu hydratów metanu (Nakano, Yamamoto, Ohgaki 1998; Sivaraman 2003):



Dwutlenek węgla wykazuje również względną selektywność w stosunku do metanu w fazie hydratów; wzrasta wraz ze zmniejszaniem się ciśnienia. W badaniach Seo, Lee, Yoon (2001) zaobserwowano ponad 90% molowe stężenie hydratów dwutlenku węgla w fazie hydratów, przy utrzymywanym ponad 40% molowym stężeniu dwutlenku węgla w fazie gazowej. Istnieje jednak granica wymiany hydratów metanu na hydraty dwutlenku węgla związana z pozostawianiem cząsteczek metanu w małych przestrzeniach i zajmowaniem przez cząsteczki dwutlenku węgla większych przestrzeni (średnica Van der Waalsa dla dwutlenku węgla wynosi 0,47 nm, a dla metanu 0,43 nm). Z publikacji (Lee i in. 2003) wynika, że około 64% metanu może zostać odzyskane z hydratów o składzie $\text{CH}_4 \cdot 6,05\text{H}_2\text{O}$. Obecnie jednak informacje dotyczące badania mieszanin hydratów gazowych są znikome.

Istnieje niewielki zakres, w którym tworzenie hydratów dwutlenku węgla następuje w wyższej temperaturze i pod niższym ciśnieniem niż dysocjacja hydratów metanu. Na wielkość tego zakresu dodatkowo wpływa mieszanie dwutlenku węgla i metanu oraz obecność medium porowatego. Wraz ze wzrostem udziału molowego dwutlenku węgla w mieszaninie dwutlenek węgla-metan jest konieczne zapewnienie wyższych temperatur i niższych ciśnień do tworzenia hydratów dwutlenku węgla i dysocjacji hydratów metanu. Ze zmniejszeniem wielkości porów medium porowatego są wymagane wyższe ciśnienia i niższa temperatura do tworzenia/dysocjacji hydratów w mieszaninie.

W warunkach zwiększonego ciśnienia dwutlenek węgla może występować w formie ciekłej. Ciekły dwutlenek węgla tworzy hydraty w niższej temperaturze niż temperatura dysocjacji hydratów metanu. W związku z tym zatłaczany dwutlenek węgla może nie być wiązany w postaci hydratów, co może prowadzić do zakłócenia stabilności zbiornika wodnego oraz emisji dwutlenku węgla lub zdysocjowanego metanu.

W literaturze na temat różnic entalpii dla hydratów dwutlenku węgla i metanu w mediach porowatych można znaleźć sprzeczne dane. Kształt i wielkość porów również wpływa na warunki tworzenia i dysocjacji hydratów oraz ich właściwości termo-

dynamiczne. Błędne szacowanie wartości tych wielkości może mieć znaczący wpływ na efektywność konwersji hydratów metanu do hydratów dwutlenku węgla. Istnieje potrzeba dokładniejszego szacowania na podstawie danych eksperymentalnych procesów tworzenia i dysocjacji hydratów w naturalnych osadach. Obecnie metoda sekwestracji dwutlenku węgla z dysocjacją hydratów metanu znajduje się na etapie badań podstawowych zjawiska.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania prowadzone w różnych ośrodkach wskazują na znaczne możliwości stosowania różnych metod zagospodarowywania dwutlenku węgla, pochodzącego ze źródeł antropogenicznych, jako uzupełnienia składowania w strukturach geologicznych. W artykule wykazano korzyści związane z synergią energetyki jądrowej z energetyką węglową oraz możliwości wykorzystania dwutlenku węgla w różnych procesach chemicznych (np. w procesie odwodorniania lekkich alkanów, suchego reformingu metanu, katalitycznego uwodornienia do metanolu czy też jako monomeru w procesie produkcji poliwęglanów). Przedstawiono również nowatorską koncepcję produkcji paliw syntetycznych z wody i dwutlenku węgla pozyskiwanego z powietrza.

Biorąc pod uwagę skalę zagadnienia, większość metod chemicznych ma jednak małe znaczenie, ze względu na ograniczone zapotrzebowanie na produkty technologii (np. metanol, alkeny, poliwęglany), lecz należy je uwzględniać jako uzupełnienie wielkotonażowych metod składowania dwutlenku węgla. Opracowanie metody tworzenia hydratów dwutlenku węgla może w przyszłości zastąpić składowanie w strukturach geologicznych, choć w przypadku Polski metoda ta nie znajdzie bezpośredniego zastosowania ze względu na uwarunkowania geograficzne. Uwzględniając realia krajowe, zwłaszcza zasoby węgla i konieczność dywersyfikacji źródeł energii, jako najkorzystniejsze wydają się być metody redukcji emisji dwutlenku węgla, bazujące na synerгии węglowo-jądrowej.

Literatura

1. Bradford M.C.J., Vannice M.A. (1999): CO₂ reforming of CH₄, Catalysis reviews. Science and Engineering 41, s. 1–42.
2. Carnes C.L., Klabunde K.J. (2003): The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts. Journal of Molecular Catalysis 194, s. 227–236.
3. Choi Y., Futagami K., Fujitani T., Nakamura J. (2001): The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts – morphology effect or active site model? Applied Catalysis 208, s. 163–167.
4. Dziembaj R., Kustrowski P., Badstube T., Papp H. (2000): On the deactivation of Fe,K/active carbon catalysts in the course of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide. Topics in Catalysis 209, s. 317–326.
5. Fujita S.I., Moribe S., Kanamori Y., Kakudate M., Takezawa N. (2001): Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO₂ – effects of the calcinations and reduction conditions of the catalytic performance. Applied Catalysis 207, s. 121–128.
6. Goel N. (2006): In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues. Journal of Petroleum Science and Engineering 51 s. 169–184.

7. Grimston M.C., Karakoussis V., Fouquet R., van der Vorst R., Pearson P., Leach M. (2001): The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change. *Climate Policy* 1, s. 155–171.
8. Hishida M. (1997): Nuclear energy conversion systems for arresting global warming. *Energy Conversion and Management* 38, s. 1365–1375.
9. Irusta S., Cornaglia L.M., Lombardo E.A. (2002): Hydrogen Production Using Ni–Rh on ZrO₂ as Potential Low-Temperature Catalysts for Membrane Reactors. *Journal of Catalysis* 210, s. 263–272.
10. Kasprzyk-Majak R., Góralski J., Ruppert A., Rynkowski J.M. (2003): Katalizatory platynowe na nośnikach bitlenkowych w reakcji reformingu metanu ditlenkiem węgla. *Przemysł Chemiczny* nr 8–9, s. 717–720.
11. Krylov O.V., Mamedov A.K., Mirzabekova S.R. (1995): Oxidation of Hydrocarbons and Alcohols by Carbon Dioxide on Oxide Catalysts. *Industral & Engineering Chemistry Research* 34, s. 474–482.
12. Kvenvolden K.A. (2002): Methane hydrate in the global organic carbon cycle. *Terra Nova* 14, s. 302–306.
13. Lachowska M., Skrzypek J., Krupa K. (2004): Uwodornienie dwutlenku węgla w kierunku metanolu na katalizatorze miedziowo-cynkowym z dodatkami Ga oraz Zr. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* nr 25, s. 1249–1253.
14. Lachowska M. (2001): Synteza metanolu z dwutlenkiem węgla i wodoru. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22(3D), s. 863–868.
15. Lee H., Seo Y.T., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A. (2003): Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide. *Angewandte Chemie* 115, s. 5202–5205.
16. Lee J.S., Moon I.K., Lee S.H., Lee S.Y., Kim Y.G. (1995): Modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂. *Catalysis Letters* 34, s. 93–99.
17. Lee S.Y., Holder G.D. (2001): Methane hydrate potential as a future energy source. *Fuel Processing Technology* 71, s. 181–186.
18. Lewicki A., Paryjczak T., Józwiak W.K., Rynkowski J.M. (2002): Catalysts of carbon dioxide reforming of methane. *Wiadomości Chemiczne* nr 56, s. 279–313.
19. Martin F.J., Kubic W.L. (2007): Green Freedom. A Concept for Producing Carbon-Neutral Synthetic Fuels and Chemicals (Patent Pending), Los Alamos, <http://bioage.typepad.com/greencarcongress/docs/GreenFreedom.pdf> (dostęp 27.01.2009).
20. Michorczyk P., Ogonowski J. (2001): Analiza termodynamiczna reakcji konwersji propanu do propylenu w obecności ditlenku węgla. *Chemia* 98(4-Ch), s. 44–50.
21. Michorczyk P., Ogonowski J. (2003a): Aktywność katalizatorów heterogenicznych w reakcji konwersji propanu do propenu w obecności CO₂. *Przemysł Chemiczny* nr 8–9, s. 741–743.
22. Michorczyk P., Ogonowski J. (2003b): Dehydrogenation of propane in the presence of carbon dioxide over oxide-based catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 78, s. 41–47.
23. Mignard D., Sahibzada M., Duthie J.M., Whittington H.W. (2003): Methanol synthesis from flue-gas CO₂ and renewable electricity: a feasibility study. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 28, s. 455–464.
24. Nakagawa K., Kajita C., Ide Y., Okamura M., Kato S., Kasuya H., Ikenaga N., Kobayashi T., Suzuki T. (2000): Promoting effect of carbon dioxide on the dehydrogenation and aromatization of ethane over gallium-loaded catalysts. *Catalysis Letters* Vol. 64, s. 215–221.
25. Nakano S., Yamamoto K., Ohgaki K. (1998): Natural gas exploitation by carbon dioxide from gas hydrate fields-high-pressure phase equilibrium for an ethane hydrate system. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A. Journal of Power and Energy* 212, s. 159–163.

26. Nowosielska M., Józwiak W.K., Rynkowski J.M. (2003): Bimetaliczne katalizatory Ni-Rh naniesione na Al_2O_3 w reakcji reformingu metanu ditlenkiem węgla. *Przemysł Chemiczny* nr 8–9, s. 744–747.
27. Opara A., Hupka J. (2007): Hydraty metanu jako źródło energii. *Czysta Energia* nr 7–8, s. 36–37.
28. Pańczyk M., Gac W., Denis A., Sikorska C., Czubyryt-Idzik M., Gołębiowski A., Stołeczki K., Borowecki T. (2003): Katalizatory $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ w reakcji reformingu metanu z parą wodną i/lub ditlenkiem węgla. *Przemysł Chemiczny* nr 8–9, s. 748–751.
29. Pieńkowski L. (2006): Energetyka jądrowa w Polsce. Synergia przemysłu węglowego i energii jądrowej. *Polityka Energetyczna* nr 9, s. 277–286.
30. Pruszek R., Oeljeklaus G., Haupt, G., Zimmermann G., Jansen D., Ribberink J.S. (1997): The role of IGCC in CO_2 abatement. *Energy Conversion and Management* Vol. 38, s. 153–158.
31. Rath B.B., Marder J. (2007): Methane hydrates – clean energy from the sea. *Advanced Materials & Processes* VI, s. 41–42.
32. Rice W. (2006): Hydrogen production from methane hydrate with sequestering of carbon dioxide. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 31, s. 1955–1963.
33. Rynkowski J.M. (2003): Reforming metanu ditlenkiem węgla. *Przemysł Chemiczny* nr 8–9, s. 766–768.
34. Sato S., Nagata H., Notomi R., Minatsuki I., Uchida S. (1995): A study of a new electrical energy storage system in which nuclear energy is used for methanol production. *Progress in nuclear energy* Vol. 29, s. 217–223.
35. Seo Y.T., Lee H., Yoon J.-H. (2001): Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane and water system. *Journal of Chemical and Engineering Data* 46, s. 381–384.
36. Singh S.C., Minshull T.A., Spence G.D. (1993): Velocity Structure of a Gas Hydrate Reflector. *Science* Vol. 260, s. 204–207.
37. Sivaraman R. (2003): The potential role of hydrate technology in sequestering carbon dioxide. *Gas TIPS* Fall 2003, s. 4–7.
38. Sloan E.D., Koh C.A. (2007): *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. CRC Press.
39. Smoliński A., Howaniec N. (2007): Możliwości redukcji stężenia dwutlenku węgla w atmosferze w procesie sekwestracji z wykorzystaniem formacji geologicznych. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* nr 44(1), s. 14–22.
40. Taczanowski S. (2008): Symbioza węgla z energią jądrową dla produkcji paliw płynnych. *Polityka Energetyczna* nr 11, s. 499–516.
41. Taczanowski S., Cetnar J. (2008): Węgiel z energią jądrową – symbioza dla produkcji paliw płynnych i gazowych, <http://www.ftj.agh.edu.pl/doc/pl/seminarium/combined.pdf> (dostęp dn. 27.01.2009).
42. Tokarzewski L. (1982): *Chemia i technologia związków wielkocząsteczkowych oraz półproduktów do ich syntezy*. Tom I: Tworzywa. Skrypt Uniwersytetu Śląskiego. Katowice, Wydaw. Uniw. Śląskiego.
43. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K. (2000a): Simultaneous dehydrogenation and isomerization of n-butane to isobutene over $\text{Cr}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts. *Catalysis Letters* Vol. 66, s. 13–17.
44. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K. (2000b): Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts. *Applied Catalysis A*, 196, s. 1–8.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Barbara Białecka