

dr inż. Lucyna Więclaw-Solny, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

# Problem z CO<sub>2</sub>

## - usunąć to nie wszystko

Polityka klimatyczna UE kładzie duży nacisk na zagrożenia związane z obniżeniem emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Stworzony system handlu emisjami oraz odpowiednie zapisy w polityce UE mają na celu zmotywować kraje członkowskie do podjęcia działań zmierzających do redukcji emisji CO<sub>2</sub>, szczególnie z sektorów wysokoemisyjnych, w tym sektora energetycznego. Jednym z możliwych rozwiązań problemu może być zastosowanie technologii wychwytu CO<sub>2</sub> i składowania lub jego utylizacji, tzw. CCSU (z ang. *Carbon Capture Sequestration and Utilization*). W artykule przedstawiono założenia projektu o akronimie CO<sub>2</sub>-SNG mającego na celu sprawdzenie w skali pilotowej technologii syntezy metanu z CO<sub>2</sub>.

Bezpieczeństwo energetyczne kraju oparte jest na węglu i pomimo planowanego wzrostu udziału energii ze źródeł odnawialnych, tzw. OZE, znaczący udział węgla jako podstawowego paliwa dla sektora energetycznego będzie utrzymywał się przez najbliższe lata. Zastosowanie paliw kopalnych związane jest nieodłącznie z emisją CO<sub>2</sub> do atmosfery. Wskaźniki emisji dla węgla kamiennego i brunatnego, obliczone w oparciu o średnie krajowe wartości opałowej wynoszą odpowiednio 94,73 i 103,76 kg/GJ, podczas gdy dla gazu ziemnego wskaźnik jest prawie o połowę mniejszy i wynosi 55,82 kg/GJ<sup>1</sup>. Tak wysokie wskaźniki dla produkcji energii elektrycznej z węgla są niekorzystne w aspekcie polityki klimatycznej UE i dekarbonizacji sektorów przemysłowych. Wyraźnym sygnałem dla podjęcia działań związanych z przeciwdziałaniem zmianom klimatu było ustalenie w 2008 r. pakietu energetyczno-klima-

tycznego 3x20, który zakładał m.in. obniżenie do 2020 r. emisji CO<sub>2</sub> o 20%. Dodatkowym mechanizmem wspierającym rozwój niskoemisyjnych technologii było wprowadzenie handlu emisjami, który wprowadził obowiązek wnoszenia opłat za emisję CO<sub>2</sub>. Z uwagi na obecnie utrzymujące się niskie ceny pozwoliło to emisyjnym Wytwórcom nie opłacać się inwestować w nowoczesne technologie, czy też drastyczna zmiana miks paliwowy. KE konsekwentnie dążąc do celu, podejmuje działania zmierzające do zmniejszenia ilości dostępnych w systemie aukcyjnym pozwoleń do emisji, i tym samym podniesienia ich ceny. Jednym z propagowanych przez UE rozwiązań zapewniających obniżenie emisji CO<sub>2</sub> jest zastosowanie technologii usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin bloków energetycznych, a następnie jego składowanie w odpowiednich strukturach geologicznych tzw. CCS, czy też utylizacja wychwyconego CO<sub>2</sub> tzw. CCU.

### ■ Technologie wychwytu CO<sub>2</sub>

Dostępne warianty technologiczne usuwania ditlenku węgla ze strumieni gazowych, możemy podzielić na trzy grupy<sup>2</sup>:

- usuwanie CO<sub>2</sub> przed spalaniem, tzw. pre-combustion;
- usuwanie CO<sub>2</sub> po spalaniu, tzw. post-combustion;
- spalanie tlenowe, tzw. oxy-fuel combustion.

Z procesem usuwania CO<sub>2</sub> przed spalaniem mamy do czynienia w przypadku zgazowania paliwa. Uzyskany gaz, poddany procesom oczyszczania i konwersji stanowi paliwo gazowe (którego głównym składnikiem jest wodór), które może zostać wykorzystane do produkcji energii elektrycznej - IGCC lub dla celów syntezy chemicznej.

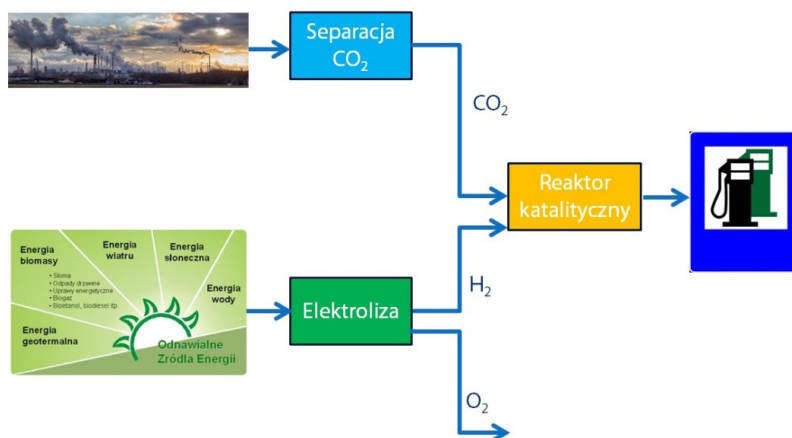
W procesie usuwania CO<sub>2</sub> po spalaniu węgla mogą być stosowane tech-

nologii absorpcyjne, polegające na wykorzystaniu np. wodnego roztworu amin. Zaabsorbowany ze spalin CO<sub>2</sub> jest desorbowany z roztworu i odwadniany, po czym sprężany i transportowany do miejsca magazynowania lub utylizacji.

W procesie spalania w tlenie z recyrkulacją spalin paliwo jest spalane w mieszaninie tlenu i ditlenku węgla. Powstałe spaliny zawierają głównie CO<sub>2</sub> oraz parę wodną, którą można wydzielić na drodze kondensacji.

## ■ Stan rozwoju absorpcyjnych technologii wychwytu CO<sub>2</sub>

Zakończony w 2015 r. Strategiczny program badawczy „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” finansowany przez NCBiR miał na celu opracowanie rozwiązań przygotowujących sektor energetyczny do spełnienia wymogów pakietu 3x20. Elementem Programu były prace nad rozwojem technologii wychwytu CO<sub>2</sub> ze spalin, metodą absorpcji chemicznej. Technologia ta jest znana od lat i wykorzystywana w procesach oczyszczania gazów ze składników kwaśnych np. gazów rafineryjnych, gazu ziemnego, a także w kilku przypadkach w procesach pozyskiwania CO<sub>2</sub> ze spalin bloków energetycznych (USA, Kanada). Badania podjęte przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla przy współpracy z Partnerami przemysłowymi Tauron Polska Energia S.A. i Tauron Wytwarzanie S.A., miały na celu rozwój tej technologii w kierunku obniżenia jej energochłonności i dostosowania do wymagań sektora energetycznego. Obniżenie energochłonności procesu absorpcji CO<sub>2</sub> możliwe jest poprzez dobór odpowiedniego roztworu absorpcyjnego, intensyfikację procesów wymiany ciepła i masy, dzięki modyfikacjom technicznym rozwiązań aparaturowych oraz modyfikacjom procesowym całego układu wychwytu CO<sub>2</sub>, co znajduje odzwierciedlenie w kosztach inwestycyjnych i operacyjnych instalacji wychwytu CO<sub>2</sub><sup>2-7</sup>.



Rys. 1. Ogólna koncepcja technologii magazynowania energii z wykorzystaniem syntez chemicznych

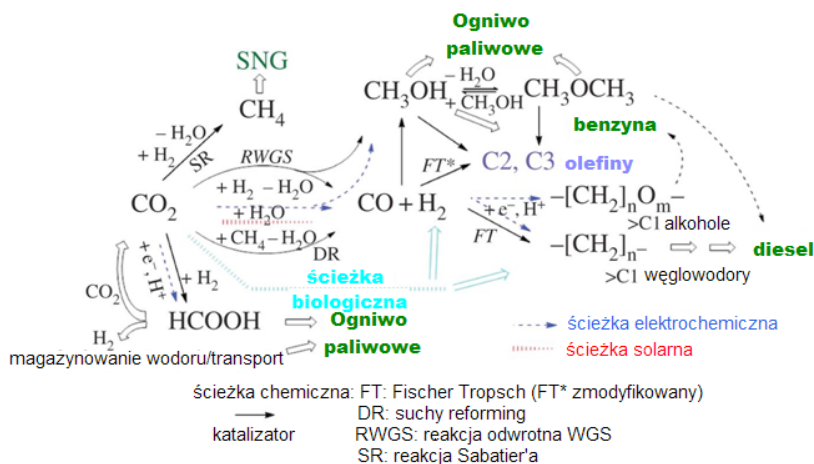
W ramach badań procesu usuwania CO<sub>2</sub> w skali pilotowej przeprowadzono ponad 2000 godzin testów usuwania CO<sub>2</sub> z rzeczywistych gazów spalinyowych w Elektrowni Łaziska i Jaworzno. W efekcie zastosowanych nowatorskich rozwiązań aparaturowych oraz optymalizacji parametrów procesu wychwytu CO<sub>2</sub>, udało się obniżyć zapotrzebowanie cieplne procesu regeneracji absorbentu z 4,26 MJ<sub>brutto</sub> do poziomu 3,16 MJ<sub>brutto</sub> na kg usuniętego CO<sub>2</sub><sup>2,7</sup>.

Analizując stan rozwoju technologii wychwytu CO<sub>2</sub> potwierdzono możliwość zastosowania technologii (*post-combustion*) w klasycznych blokach węglowych sektora energetycznego. Na rynku jest kilku oferentów technologii jak np. Fluor, Mitsubishi Heavy Industries, Shell, Aker czy Alstom. Wyzwaniem dla tych technologii jest powiększenie skali i jej dostosowanie do wydajności bloków energetycznych, i jak wynika z pozyskanych informacji od przedstawicieli tych firm, są one gotowe zaoferować rozwiązania dla sektora energetycznego. W takim razie, jaki jest powód opóźnienia w komercjalizacji tych technologii w energetyce? Na początku winę za taki stan rzeczy można było przypisać ryzyku technologicznemu tych technologii, braku doświadczeń w pracy bloków wyposażonych w układ wychwytu CO<sub>2</sub>, ale po latach badań ryzyko zmalało, a doświadczenia pracujących układów sięgają tysięcy godzin. Można powiedzieć, że koszty usuwania CO<sub>2</sub> są za wysokie i pomimo, że jest w tym wiele prawdy, nie może to być jedyny powód opóźnień w implementacji tych

technologii w praktyce przemysłowej. Do czynników tych można zaliczyć również kryzys gospodarczy sprzed kilku lat, niepewność otoczenia biznesowego, brak odpowiednich zapisów prawnych krajów członkowskich, obawy sektora energetycznego przed „nowym”, ale najważniejszym jest brak rozwiązań co zrobić z wychwyconym CO<sub>2</sub>. Okazuje się bowiem, że największym ryzykiem w układzie CCS obciążony jest układ składowania i związany z tym opór społeczny przed magazynowaniem CO<sub>2</sub> w odpowiednich strukturach geologicznych. Ograniczone możliwości składowania CO<sub>2</sub> wymusiły rozwój nowych ścieżek utylizacji CO<sub>2</sub>. Poprzez analogię z układami odsiarczania spalin, które na etapie ich wprowadzania w sektorze energetycznym obciążone były podobnymi ryzykami, jak teraz technologie wychwytu CO<sub>2</sub>, można spodziewać się ich zastosowania pod warunkiem znalezienia odpowiedniej metody zagospodarowania CO<sub>2</sub>, jak produkcji gipsu w przypadku odsiarczania.

## ■ Możliwe kierunki zagospodarowania CO<sub>2</sub>

Aktualne komercyjne wykorzystanie CO<sub>2</sub> w skali światowej szacowane jest, w zależności od źródła, od 80 do 200 Mton/r. i realizowane jest jak dotąd tylko w kilku przypadkach, w syntezie: mocznika, alkoholu metylowego, węglanów organicznych, poliwęglanów, cyklicznych estrów, kwasu salicylowego i węglanów nieorganicznych<sup>8,9</sup>. Wiele procesów wykorzystujących CO<sub>2</sub> znaj-

Rys. 2. Możliwe drogi uwodornienia CO<sub>2</sub><sup>10</sup>

duje się w fazie badań laboratoryjnych i realizowane jest jedynie w skali pilotowej. Należą do nich syntezy liniowych węglanów organicznych oparte na reakcji CO<sub>2</sub> z alkoholami, węglanów cyklicznych z alkenów, nienasyconych kwasów karboksylowych, cyklicznych estrów, jak również karbaminianów będących substratami do produkcji poliuretanów.

Zagadnienia związane z opracowaniem efektywnych i ekonomicznie uzasadnionych systemów konwersji CO<sub>2</sub>, stanowią duże wyzwanie z uwagi na konieczność dostarczenia odpowiedniej ilości energii dla „zaktywowania” CO<sub>2</sub>, który jest bardzo stabilną termodynamicznie cząsteczką. Dla tego celu konieczne jest np. dostarczenie wodoru, którego w przypadku syntezy z wykorzystaniem CO<sub>2</sub> potrzeba odpowiednio większej liczby moli w porównaniu z syntezami z CO. W praktyce przemysłowej wodór pochodzi z procesów reformingu gazu ziemnego lub elektrolizy. W pierwszym przypadku rozkład gazu ziemnego dostarcza wodór, ale również CO<sub>2</sub>, czyli bezsensownym byłoby pozyskiwanie H<sub>2</sub> tą metodą i kierowania go do syntez z wykorzystaniem CO<sub>2</sub> pochodzącego z sektora energetycznego. W drugim przypadku, elektroliza wody pozwala produkować czysty wodór, ale wymaga dostarczenia energii elektrycznej na potrzeby pracy elektrolizera. Aby uzyskać cel jakim jest obniżenie emisji CO<sub>2</sub> z sektora energetycznego, koniecznością staje się wykorzystanie energii elektrycznej pochodzącej z OZE dla zasilania tego procesu. Dodatkowo takie podejście pozwala na zagospodarowanie nadwyżek

energii z OZE pełniąc funkcje jej magazynowania i stabilizatora systemu energetycznego - rys.1.

Na rys. 2 przedstawiono możliwe ścieżki uwodornienia CO<sub>2</sub> do różnych produktów<sup>10</sup>. Jednymi z najbardziej perspektywicznych na dzień dzisiejszy, wydaje się otrzymywanie syntetycznego metanu - SNG, metanolu, czy kwasu mrówkowego.

W 2012 r. uruchomiono pierwszą komercyjną instalację syntezy metanolu z CO<sub>2</sub> - George Olah (*Vulcanol™ Plant*) opartą na technologii CRI<sup>11</sup> (*Carbon Recycling International*). Instalacja została zlokalizowana w pobliżu 76,5 MW elektrowni geotermalnej Svartsengi na Islandii. W 2015 r. CRI zwiększyło moc produkcyjną zakładu z 1,3 do ponad 5 mln litrów metanolu rocznie. Zakład przetwarza ok. 5,5 tys. ton ditlenku węgla rocznie.

Natomiast instalacja syntezy metanolu z CO<sub>2</sub> - Audi E-gas, została uruchomiona w 2013 r. w Niemczech. Instalacja produkuje 300 m<sup>3</sup>/h SNG z CO<sub>2</sub> pochodzącego z okolicznej biogazowni. Na produkcję ok. 1000 ton SNG potrzeba 2,8 tys. ton CO<sub>2</sub><sup>12</sup>.

Również w Polsce rozpoczęto prace nad opracowaniem i sprawdzeniem w skali pilotowej instalacji produkującej SNG z CO<sub>2</sub> wydzielonego ze spalin węglowego bloku elektrowni Łaziska<sup>13</sup>. TAURON Wytwarzanie S.A. jest liderem międzynarodowego konsorcjum realizującego projekt, w skład którego wchodzi: RAFAKO, ICHPW, AGH, WTT, Exergon oraz CEA i Atmostat z Francji. Projekt finansowany jest ze środków KIC-InnoEnergy SE.

Wodór pochodzić będzie z procesu elektrolizy wody, zasilanego energią

z OZE, a proces metanizacji będzie realizowany w modułowym strukturalnym reaktorze metanizacji o przepustowości ok. 20 m<sup>3</sup>/h gazów (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>). Aktualnie budowany jest węzeł syntezy SNG, który zostanie zintegrowany z istniejącą instalacją pilotową aminowego usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin. Testy całego układu wychwytu i syntezy CO<sub>2</sub> zostaną przeprowadzone w 2018 r. Opracowywany układ ma na celu zagospodarowanie nadwyżek energii z OZE, przy jednoczesnym zagospodarowaniu CO<sub>2</sub>. Wyniki prac pozwolą na określenie kosztów syntezy SNG z CO<sub>2</sub> wydzielanego ze spalin bloku węglowego i opłacalności utylizacji CO<sub>2</sub> tą ścieżką syntezy. Poziom gotowości technologicznej musi umożliwić przyszłą komercjalizację technologii, a wartość końcowego produktu musi być konkurencyjna do cen rynkowych produktów otrzymywanych konwencjonalną drogą.

*Praca została zrealizowana w ramach projektu KIC InnoEnergy „CO<sub>2</sub> methanation system for electricity storage through SNG production“ (CO<sub>2</sub>-SNG) w ramach umowy 30\_2014\_IP108\_CO2-SNG*

□

## Literatura:

1. Wartości opalowe (WO) i wskaźniki emisji CO<sub>2</sub> (WE) w roku 2013 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2016, KOBIZE 2015.
2. Ściażko M., Więclaw-Solny L. (red) Absorpcyjne usuwanie ditlenku węgla ze spalin kłotowych, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze, 2015.
3. A. Wilk, L. Więclaw-Solny, A. Tatarczuk, D. Śpiewak, A. Krótki, *Przem. Chem.* 2013, 92, 120.
4. T. Spietz, L. Więclaw-Solny, A. Tatarczuk, A. Krótki, *M. Stec, Chemik* 2014, 68, 884.
5. M. Stec, A. Tatarczuk, L. Więclaw-Solny, A. Krótki, T. Spietz, A. Wilk, D. Śpiewak, *Clean Technol. Environ. Policy* 2015, Jun 1, (DOI:10.1007/s10098-015-1001-2).
6. A. Wilk, L. Więclaw-Solny, D. Śpiewak, T. Spietz, H. Kierzkowska-Pawlak, *Chem. Process Eng.* 2015, 36, 49.
7. L. Więclaw-Solny, A. Krótki, A. Tatarczuk, M. Stec, A. Wilk, *T. Spietz Przem. Chem.* 2017, 96, 224.
8. Aresta M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. John Wiley & Sons, 2010.
9. Czardybon A., Więclaw-Solny L. (red), *Technologiczne wykorzystanie ditlenku węgla*. Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2015.
10. C. Ampelli, S. Perathoner, and G. Centi, "CO<sub>2</sub> utilization: an enabling element to move to a resource- and energy-efficient chemical and fuel production," *Phil Trans R Soc A*, 2015, vol. 373, no. 2037, p. 2014.
11. <http://carbonrecycling.is/projects-1>
12. <http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekt-im-ueberblick/audi-e-gas-projekt/>
13. <http://www.kic-innoenergy.com/innovationproject/our-innovation-projects/co2-sng/>