

Technologiczne perspektywy wykorzystania ditlenku węgla

Technological perspectives of carbon dioxide utilization

Problem utylizacji nadmiarowych ilości ditlenku węgla (CO₂) jest wyjątkowo ważnym zagadnieniem, szczególnie w świetle ciągłego wzrostu emisji CO₂ do atmosfery spowodowanego zwiększonym zapotrzebowaniem świata na energię. Ma on szansę być rozwiązany poprzez wdrożenia zintegrowanych metod w zakresie: wzrostu sprawności wytwarzania energii, zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii i energii jądrowej, zastosowania wodoru w sektorze transportowym, biopaliw, biosekwestracji oraz wychwytywania, magazynowania i przetwarzania ditlenku węgla. Zastosowanie pojedynczej technologii nie jest w stanie doprowadzić do redukcji lub stabilizacji stężenia emitowanego ditlenku węgla, a jedynie użycie odpowiednio dobranych rozwiązań przy jak najniższych kosztach społecznych i gospodarczych.

Celem światowych działań jest identyfikacja i rozwój tych technologii, które przyczyniają się do powstania użytecznych produktów z wykorzystaniem odzyskanego CO₂, generując dochody w celu zrównoważenia kosztów związanych z realizacją CCS i przyczyniając się do redukcji emisji CO₂ oraz zmniejszenia zapotrzebowania na surowce na bazie ropy naftowej.

¹⁾ Dr inż. Agata Czardybon w roku 1996 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracę doktorską pt.: „Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych rozpuszczalnych polimerów przewodzących o wąskim paśmie zabronionym” obroniła w 2003 r. W latach 2003-2005 odbyła staż naukowy na Uniwersytecie McMaster w Hamilton w Kanadzie. W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze pracuje na stanowisku adiunkta i zajmuje się m.in. koordynacją projektów międzynarodowych. Specjalność – technologia chemiczna.

²⁾ Dr inż. Lucyna Więclaw-Solny w roku 1998 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracę doktorską pt.: „Otrzymywanie powłok katalitycznych na metalicznych podłożach” obroniła w 2004 r. W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze pełni funkcję zastępcy dyrektora Centrum Badań Procesowych. Specjalność – inżynieria chemiczna i procesowa.

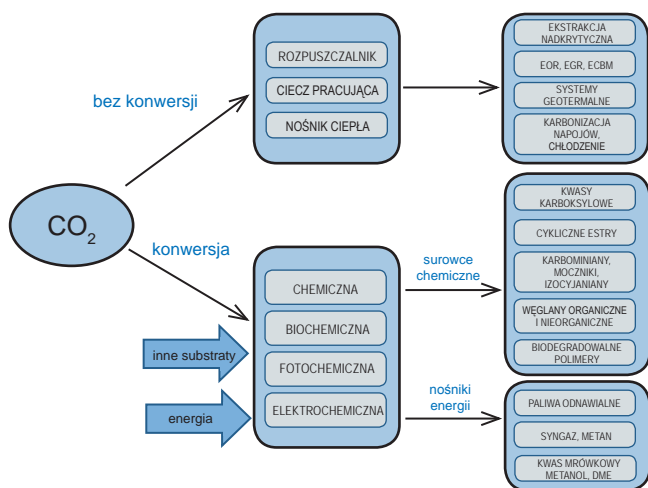
³⁾ Dr hab. inż. Marek Ściążko, prof. nadzw. jest absolwentem Politechniki Śląskiej (1975). W 1980 r. odbył staż naukowy w Pittsburgh Energy Technology Center w USA, gdzie wykonywał badania nad modelowaniem ciśnieniowego zgazowania węgla, w wyniku czego powstała praca doktorska. W 1993 r. otrzymał stypendium na University of North Dakota, USA, w dziedzinie zarządzania projektami inwestycyjnymi w energetyce. W latach 1987-1993 był kierownikiem projektu i zastępcą dyrektora Polsko-Niemieckiego Centrum Badawczego ukierunkowanego na rozwój technologii pirolizy węgla. W latach 1991-2013 pełnił funkcję dyrektora Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla. Jest członkiem Grupy Doradczej ds. Energetyki – DG RTD UE, Komitetu Energetyki oraz Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, członkiem Rady Nadzorczej grupy energetycznej TAURON, jest także profesorem w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (AGH). Jest współautorem ponad 100 artykułów, 29 monografii i 52 patentów.

W tej sytuacji wyjątkowo uzasadnione są nakłady na prace badawczo-rozwojowe w zakresie technologii opartych na zagospodarowaniu odzyskanego CO₂ na masową skalę.

Analiza stanu rozwoju komercyjnych technologii opartych na ditlenku węgla

Główne cele w obszarze wykorzystania ditlenku węgla obejmują identyfikację obiecujących technologii utylizacji CO₂ z potencjałem do wytworzenia produktów przy ekonomicznie uzasadnionych kosztach oraz oszacowanie barier technicznych i handlowych wykorzystania CO₂ jako surowca. Niezbędny jest również rozwój mechanizmów ograniczenia emisji ditlenku węgla decydujących o ekonomicznej zasadności wdrożenia technologii wykorzystujących CO₂, a także ocena globalnej redukcji emisji CO₂ i zmian na rynku wynikających z wdrożenia tych technologii.

W niniejszym artykule dokonano krótkiego przeglądu technologii wykorzystujących ditlenek węgla na skalę komercyjną bezpośrednio (bez przekształcenia go w inną formę chemiczną) oraz w postaci „przetworzonej” w zakresie: wspomaganie wydobycia ropy naftowej i metanu z pokładów węgla, zaawansowanych systemów geotermalnych, uprawy alg, mineralizacji CO₂, utwardzania betonu, produkcji paliw, polimerów oraz wartościowych surowców chemicznych [1-4].



Rys. 1. Podział metod wykorzystania ditlenku węgla

Intensyfikacja wydobycia ropy naftowej, gazu i metanu

Obecne wykorzystanie komercyjnie ditlenku węgla w skali światowej szacowane jest na około 200 Mton/rok. Największe ilości ditlenku węgla zużywane są do produkcji mocznika i procesu wspomaganego wydobycia ropy naftowej (EOR - *Enhanced Oil Recovery*).

Źródłem ditlenku węgla w procesie CO₂-EOR mogą być zarówno zasoby naturalne, jak i gazy pochodzące z produkcji gazu syntezowego, nawozów, cementu, a także elektrownie węglowe i gazowe. Wykorzystanie odzyskanego CO₂ wymaga jednak odpowiedniej infrastruktury związanej z zastosowaniem obszernej sieci urządzeń umożliwiających gromadzenie oraz dystrybucję CO₂, a także użycia skutecznych systemów separacji gazu.

Technologia CO₂-EOR jak dotąd znalazła zastosowanie głównie w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej (*LaBarge* w Wyoming) i Kanadzie (*Weyburn* w Saskatchewan), aczkolwiek ma szansę być wykorzystana w innych rejonach występowania zasobnych złóż ropy naftowej. Ze względu na wysoki poziom inwestycji wdrożenie EOR na szerszą skalę możliwe jest w przypadku korzystnych lokalizacji wydobycia ropy naftowej lub/i zachęt ekonomicznych w postaci przychodów z kredytów emisyjnych, a także wykazania konkurencyjności procesu z wykorzystaniem CO₂ w stosunku do procesów z zastosowaniem innych mediów wspomagających (woda, azot).

Ditlenek węgla może być wykorzystany do intensyfikacji wydobycia gazu ziemnego (EGR – *Enhanced Gas Recovery*), aczkolwiek jest to proces nieoptymalny przy obecnych cenach gazu. W przypadku znacznych podwyżek cen gazu w przyszłości ma szansę nabrać większego znaczenia. Obecnie jest to technologia niedojrzała realizowana w skali pilotowej na Morzu Północnym (K-12B).

Ditlenek węgla stosowany jest do procesów wspomaganego wydobycia metanu z częściowo wyczerpanych pokładów węgla – *Enhanced Coal Bed Methane Recovery* (ECBM). Jest to technologia obecnie rozwijana i testowana w skali pilotowej w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej (*San Juan Basin*), w Kanadzie (*Alberta Basin*), w Polsce (projekt RECOPOL), w Chinach (*Qinshui Basin*) i w Japonii (*Hokkaido*) [1].

Wadą technologii jest słaba porowatość pokładów węgla i ograniczona pojemność w procesie długotrwałego składowania ditlenku węgla. ECBM ma szansę być rentowna pod warunkiem eliminacji barier technologicznych, jak również w przypadku zapewnienia odpowiednich uwarunkowań rynkowych (cena gazu ziemnego, węgla).

Wykorzystanie CO₂ jako cieczy roboczej w zaawansowanych systemach geotermalnych

Technologia EGS (*Enhanced Geothermal Systems*), znana również jako HFR (*Hot Fractured Rocks*) lub HDR (*Hot Dry Rocks*) należy do nowych procesów wykorzystujących ditlenek węgla, dzięki którym możliwe jest pozyskanie energii geotermalnej z podziemnych gorących skał. Obecnie realizowane jest nowe podejście istniejącej koncepcji (wykorzystującej wodę lub solanki) oparte na zastosowaniu ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym jako medium wymiany ciepła, ze względu na skuteczniejsze przenoszenie ciepła w warunkach geologicznych [5].

Technologia EGS znajduje się obecnie w fazie rozwoju (projekty pilotażowe w Australii, Stanach Zjednoczonych i Niemczech) i wymaga potwierdzenia w dużej skali. Problemem jest wyznaczenie okresu pracy geotermalnego systemu. Niezbędna jest również optymalizacja produkcji energii z zastosowaniem CO₂ w stanie nadkrytycznym, określenie długofalowych skutków w zakresie ciągłości górotworu. Ponadto warunkiem koniecznym takiego systemu jest duża ilość ditlenku węgla, bliskość sieci energetycznej, dostęp do wody chłodzącej oraz znaczące inwestycje w perspektywie krótko- i średnioterminowej.

Biologiczne wykorzystanie CO₂

Strategia polegająca na przemysłowym wykorzystaniu CO₂ i zwiększeniu udziału ditlenku w wodnym środowisku biomasy otwiera nowe możliwości zarówno w zakresie recyklingu, jak również redukcji emisji CO₂ do atmosfery. Bezpośrednie wiązanie CO₂ w szybko rosnącą biomasę ma szansę przyczynić się do zmniejszenia jego akumulacji w atmosferze. Takie podejście może być wykorzystane do produkcji surowców chemicznych oraz energii. Zastosowanie sztucznej fotosyntezy do produkcji biomasy z wykorzystaniem modyfikowanych alg i odzyskanego ditlenku węgla umożliwi cyrkulację tego gazu z jednoczesnym uzupełnieniem naturalnego cyklu obiegu CO₂ [6].

Hodowla alg wymaga dużych ilości składników odżywczych, które w większości są obecne w strumieniach CO₂ pochodzących ze źródeł antropogenicznych. Do uprawy alg może być wykorzystany odzyskany ditlenek węgla pochodzący przykładowo ze spalin bloków energetycznych, pod warunkiem zastosowania odpowiednich systemów oczyszczania gazów umożliwiających usunięcie składników o negatywnym wpływie na wzrost biomasy.

Technologia wykorzystania CO₂ w hodowli alg wyszła obecnie poza skalę laboratoryjną (instalacje pilotowe i demonstracyjne). Głównym czynnikiem limitującym jej rozwój jest kapitałochłonność procesu ze względu na wymagane odpowiednie nasłonecznienie i temperaturę, a także obszerną powierzchnię pod uprawy.

Zastosowanie CO₂ jako surowca do procesu mineralizacji

Mineralizacja ditlenku węgla polega na konwersji CO₂ z wykorzystaniem tlenków alkalicznych występujących w skałach krzemianowych, w przemysłowych pozostałościach stałych bogatych w magnez, wapń i żelazo, w zawiesinach mułu z procesów przemysłowych, a także w ściekach z pozostałości po wydobyciu aluminium z boksytu [7]. Otrzymane stabilne węglany nieorganiczne mogą być użyteczne dla przemysłu budowlanego, rekultywacji kopalń lub też mogą być składowane bez konieczności monitoringu i obawy zaistnienia potencjalnych wycieków CO₂ stwarzających ryzyko dla bezpieczeństwa lub środowiska. Mineralna sekwestracja ditlenku węgla stanowi alternatywę podziemnego składowania CO₂ szczególnie w przypadku, gdy nie pozwalają na to uwarunkowania geograficzne terenu. Umożliwia ekologiczne i praktycznie stałe wychwytywanie CO₂ z jednoczesnym zagospodarowaniem obfitych zasobów skalnych.

Największym wyzwaniem jest zwiększenie szybkości reakcji karbonizacji bez ponoszenia nadmiernych kosztów. Liczne badania obejmują zarówno wykorzystanie procesów suchych, jak i mokrych, stosowanie dodatków, wysokiej temperatury i ciśnienia reakcji, podział procesu na etapy, jak również wstępną obróbkę surowców mineralnych [8]. Istotnym problemem sekwestracji ditlenku węgla pochodzącego z gazów wylotowych jest również duża ilość surowca mineralnego niezbędna do tego procesu, co nie jest obojętne dla środowiska naturalnego.

Potencjalnym surowcem do procesu karbonizacji są solanki będące produktami odpadowymi w procesach otrzymywania ropy naftowej lub gazu ziemnego [9]. Przykładem tej technologii realizowanej w Kalifornii w skali pilotowej jest proces Calera wykorzystujący ditlenek węgla pochodzący ze spalin bloku energetycznego. Produktem jest materiał znajdujący potencjalnie zastosowanie do otrzymywania betonu i asfaltu (SCM – *Supplementary Cementitious Materials*). Do niewątpliwych korzyści tej technologii należy możliwość wykorzystania popiołów lotnych bez separacji z nich ditlenku węgla. Otrzymany produkt SCM zwiększa wytrzymałość betonu i mógłby zastąpić cement w konkretnych zastosowaniach. Główną barierą komercjalizacji tej technologii na większą skalę jest jednak brak znaczącego zainteresowania ze strony przemysłu cementowego.

Zintegrowany proces karbonatyzacji pozostałości po przetworzeniu boksytu, opracowany przez australijską firmę *Alcoa*, umożliwia zutylicowanie spalin pochodzących z wytwórni amoniaku. Do procesu niezbędna jest duża ilość taniego ditlenku węgla, a w przypadku niskiego stężenia CO_2 niezbędne jest zastosowanie długich czasów kontaktu. Rentowność technologii *Alcoa* wynika głównie ze specyfiki projektu, skali przerobu (2,5 Mt/rok surowca na 7000 CO_2 /rok), a także dostępu do taniego ditlenku węgla pochodzącego z pobliskiej wytwórni amoniaku. Wadą technologii jest jednak ograniczone wykorzystanie uzyskanego produktu oraz wysokie koszty inwestycyjne.

Zastosowanie CO_2 do procesu utwardzania betonu

Kanadyjska firma *Carbon Sense Solutions Inc (CSS)* poszukując rozwiązań umożliwiających obniżenie zapotrzebowania na energię cieplną przy utwardzaniu prefabrykatów betonowych wykorzystywała do utwardzania betonu ditlenek węgla pochodzący z gazów spalinowych.

Technologia obecnie jest demonstrowana w małej skali i niewątpliwie wymaga dalszych badań [1]. Istnieje możliwość modernizacji zakładów w celu zaimplementowania technologii, przy minimalnym zakłóceniu istniejących procesów. Istnieje jednak niewielkie prawdopodobieństwo, iż produkty otrzymywane tą metodą będą droższe od obecnie oferowanych, stąd konkurencyjność technologii w porównaniu z tradycyjnymi może wynikać jedynie z tzw. kosztów zaniechanych.

Wykorzystanie CO_2 do produkcji paliw płynnych

Obecnie liczne prace naukowe skupiają się na opracowaniu nowych technologii otrzymywania paliw na bazie ditlenku węgla. Zwiększenie wykorzystania paliw syntetycznych umożliwi ograniczenie eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego. W tym kontekście wydają się być wyjątkowo uzasadnione badania

w zakresie: konwersji ditlenku węgla do tlenu węgla czy sztucznej fotosyntezy prowadzące do otrzymywania węglowodorów, a także skutecznych narzędzi do projektowania katalizatorów o pożądanych właściwościach umożliwiających przeprowadzenie odwracalnych konwersji pomiędzy różnymi rodzajami energii produkowanej przy udziale słońca, wiatru oraz energii atomowej. Paliwa syntetyczne mogłyby wówczas stanowić rodzaj magazynu energii na wielką skalę.

Wykorzystanie ditlenku węgla do produkcji paliw płynnych jest bardzo szeroką kategorią procesów utylizacji CO_2 o różnym stopniu rozwoju obejmujących jego konwersję do różnych produktów: metanolu, kwasu mrówkowego, eteru dimetylowego, etanolu oraz innych produktów węglowodorowych.

Warunkiem koniecznym uznania technologii produkcji surowców chemicznych z CO_2 jako sposobu jego utylizacji i chemicznej sekwestracji jest zastosowanie energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych. W przeciwnym razie nie jest możliwe osiągnięcie redukcji emisji ditlenku węgla. Jest to istotny warunek dla technologii charakteryzujących się niską sprawnością cieplną, co oznacza, że stosunkowo niewielka część „włożonej” energii wejściowej przekształca się w użyteczne paliwo.

Najbardziej rozwiniętymi technologiami w zakresie produkcji paliw płynnych jest: produkcja „odnawialnego” alkoholu metylowego oraz elektrochemiczna redukcja CO_2 do kwasu mrówkowego.

Produkcja metanolu jest procesem dwuetapowym, składającym się z procesu elektrolizy wody z utworzeniem wodoru oraz katalizacyjnej konwersji ditlenku węgla z wodorem (5MPa, 498K) [1]. Źródłem ditlenku węgla mogą być spaliny z elektrowni oraz innych źródeł przemysłowych. Technologia ma szansę być opłacalna w rejonach, gdzie stosunek ceny paliwa do ceny energii elektrycznej jest wysoki (np. Islandia).

Elektrochemiczna redukcja ditlenku węgla z otrzymaniem kwasu mrówkowego i tlenu prowadzona jest obecnie w skali laboratoryjnej. Mantra (Korea Południowa) jest bliska rozpoczęcia projektu demonstracyjnego z wykorzystaniem ditlenku węgla do produkcji kwasu mrówkowego. Technologia wymaga poniesienia znacznych kosztów energii (~ok. 42 USD/MWh), co jest mało prawdopodobne w przypadku energetyki odnawialnej [1].

Barierami obu technologii są niezbyt wysokie wydajności procesu oraz konieczność stosowania odpowiednich systemów katalizacyjnych, z którymi związane są wysokie koszty inwestycyjne.

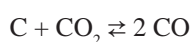
Wykorzystanie CO_2 w procesie reformingu metanu

W ciągu ostatnich lat nastąpiło znaczne zainteresowanie procesem suchego reformingu metanu, ze względu na możliwość zagospodarowania nadmiarowych ilości ditlenku węgla, jak również gazów bogatych w CO_2 , takich jak: gaz ziemny, gazy wylotowe z instalacji przemysłowych oraz biogaz pochodzący z beztlenowej fermentacji. Proces ten wydaje się być wyjątkowo cennym w aspekcie ochrony środowiska, gdyż prowadzi do obniżenia emisji ditlenku węgla pod warunkiem, iż wyprodukowany gaz syntezowy w dalszym etapie jest przekształcony w produkt: ciekłe paliwo (np. metanol), poliwęglany czy oksoalkohole [10]. Najważniejszym elementem technologii przemysłowej opartej na suchym reformingu jest dobór wysokoefektywnego katalizatora aktywowującego substraty i odpornego na zawęglanie.

Trójreforming metanu będący połączeniem procesów: częściowego utlenienia, reformingu parowego oraz suchego reformingu metanu umożliwia otrzymanie korzystnego stosunku tlenu węgla do wodoru $CO/H_2 = 1,7$ stosowanego w syntezie metanolu lub wyższych węglowodorów. Cieszy się on dużym zainteresowaniem, ze względu na możliwość przetwarzania gazu bezpośrednio w paliwo (*gas towards fuel, GTF*).

Wykorzystanie CO_2 w procesie zgazowania węgla

Perspektywnym kierunkiem wykorzystania CO_2 jest zastosowanie go w procesie zgazowania jako czynnika zgazowującego. Dytlenek węgla jest składnikiem gazów spalinowych, a także w przyszłości gazem wydzielanym z różnych procesów przetworstwa węgla, przeznaczonym do składowania geologicznego. Wykorzystanie CO_2 jako czynnika zgazowującego jest możliwe dzięki reakcji Boudouarda, której produktem jest tlenek węgla stanowiący, obok wodoru, podstawowy składnik gazu syntezowego.



Obliczenia termodynamiczne ujawniają, że taka realizacja procesu pozwala na zwiększenie wydajności i poprawę ekonomiki produkcji gazu syntezowego m.in. poprzez obniżenie zużycia paliwa (węgla) i utleniacza, a także, na obniżenie względnej emisji CO_2 do atmosfery [11]. Efektem wprowadzenia dytlenku węgla do reaktora zgazowania węgla jest wzrost stopnia przebiegania pierwiastka C, w porównaniu z klasycznym układem zgazowania (bez doprowadzenia dytlenku węgla do układu reakcyjnego) i jednocześnie wzrost ilości tlenu węgla w gazie syntezowym. Doprowadzony do układu dytlenek węgla wykorzystywany jest również jako nośnik tlenu, co pozwala na znaczne zmniejszenie jego zużycia.

Inne możliwości wykorzystania CO_2

Dytlenek węgla stosowany jest szeroko w przemyśle spożywczym w procesie dekofeinacji kawy i herbaty, produkcji ekstraktów chmielowych oraz redukcji zawartości etanolu w napojach bezalkoholowych, a także do otrzymywania: naturalnych barwników, esencji olejowych, aromatów, estrów kwasów tłuszczowych, usuwania tłuszczu zwierzęcego, deodoryzacji tłuszczu i oleju oraz rozdziału fosfatydów [12]. Używany jest również do karbonizacji napojów, zamrażania żywności (przechowywanie i transport), produkcji aerozoli stosowanych w żywności. Dytlenek węgla stosowany jest do procesów mineralizacji wody pitnej i oczyszczania ścieków (hutnictwo żelaza i stali, przemysł tekstylny, papierniczy, farbiarstwo).

CO_2 jest powszechnie wykorzystywany jako gaz obojętny, środek gaśniczy, gaz osłonowy w przemyśle samochodowym oraz gaz ochronny do spawania łukowego. Stosowany jest również do procesu przycinania metodą szybkiego zamrażania okładzin gumowych i części z tworzyw sztucznych.

Dytlenek węgla w stanie nadkrytycznym znajduje zastosowanie do oczyszczania elementów półprzewodnikowych, takich jak: tranzystory, ogniwa słoneczne, cyfrowe, analogowe układy scalone, w których niezwykle ważnym zagadnieniem jest zapewnienie czystości ich powierzchni, zastępując niezbyt przyjazne dla środowiska freony. Suchy lód (dytlenek węgla w stanie stałym)

stosowany jest do procesów serwisowania maszyn, czyszczenia form wtryskowych, gofrownic oraz części elektrycznych.

Dytlenek węgla znajduje wiele innych zastosowań, w których wykorzystywane są stosunkowo niewielkie jego ilości, np. w medycynie (chirurgia laparoskopowa, krioterapia, stymulator głębokiego oddychania, zimna sterylizacja).

Wykorzystanie CO_2 do syntez chemicznych

Dostępność znacznych ilości odzyskanego dytlenku węgla spowodowała wzrost zainteresowania nowymi technologiami, głównie w zakresie produkcji paliw, jak również użytecznych surowców chemicznych, w tym tworzyw sztucznych. W ostatnich latach opracowano wiele procesów z wykorzystaniem CO_2 , o czym świadczą liczne prace naukowe i patenty. Rysunek 2 przedstawia najważniejsze reakcje chemiczne wykorzystujące CO_2 jako substrat, demonstrując wszechstronność jego wykorzystania.

Ze względu na stabilność termodynamiczną dytlenku węgla jego komercyjne wykorzystanie realizowane jest na szeroką skalę tylko w kilku przypadkach: synteza mocznika, kwasu salicylowego, alkoholu metylowego, kwasów i estrów karboksylowych, węglanów cyklicznych i liniowych, poliwęglanów i węglanów nieorganicznych (rys. 2A).

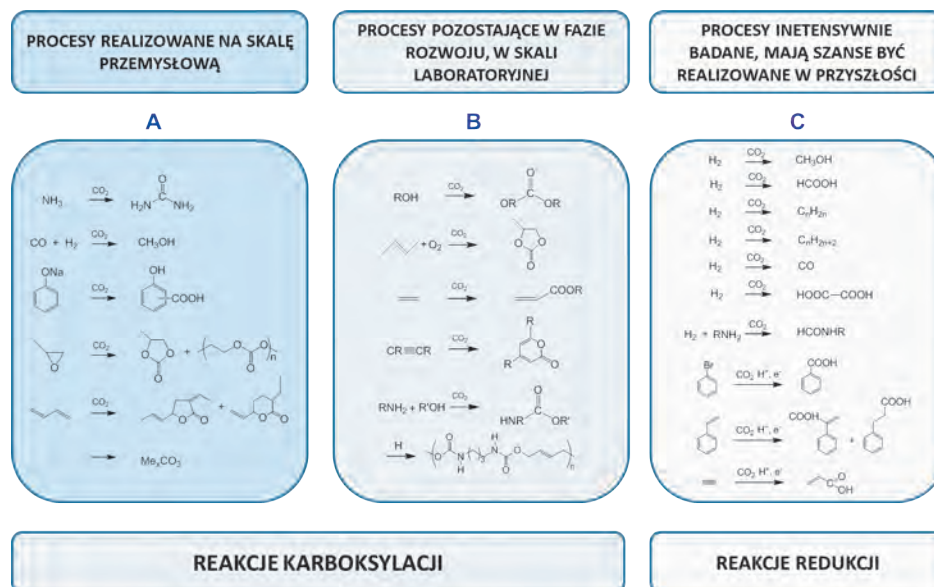
Tabela 1

Zestawienie produkcji surowców chemicznych opartych na dytlenku węgla

Surowiec chemiczny	Produkcja, Mt/rok
Mocznik	110
Kwas salicylowy	0,9
Cykliczne i liniowe węglany, poliwęglany	2
Nieorganiczne węglany	30
Alkohol metylowy	40

Obecnie wiele procesów opartych na dytlenku węgla znajduje się w fazie badań laboratoryjnych i jest realizowane jedynie w skali pilotowej (rys. 2B). Należą do nich syntezy liniowych węglanów organicznych z alkoholi, węglanów cyklicznych z alkenów, nienasyconych kwasów karboksylowych, cyklicznych estrów, jak również karbaminianów będących substratami do produkcji poliuretanów. Część C rysunku 2 zawiera podsumowanie obiecujących i intensywnie badanych reakcji, które mają szansę być realizowane w przyszłości. Wymagają one udziału wodoru jako substratu (synteza amidów, alkenów, alkanów, kwasu mrówkowego i szczawiowego), a część z nich realizowana jest metodami elektrochemicznymi.

Do niedawna panowało powszechne przekonanie, że procesy wykorzystujące dytlenek węgla są ekonomicznie nieuzasadnione. Analizując jednak reakcje z wykorzystaniem reaktywnych substratów wymagających mniejszych nakładów energetycznych należy wziąć również pod uwagę ich wieloetapową syntezę, w której jeden z etapów wymaga dostarczenia dużej ilości energii (np. synteza fosgeny z CO i Cl_2). Obecnie ścieżki syntetyczne wartościowych surowców chemicznych analizowane są zarówno pod względem ekonomicznym (bilans masowy i energetyczny), jak również pod względem ekologicznym, z uwzględnieniem wpływu użytych w procesie surowców chemicznych i produkowanych odpadów na środowisko oraz bezpieczeństwa.



Rys. 2. Wykorzystanie ditlenku węgla do syntez chemicznych: (A) obecnie realizowane na skalę przemysłową, (B) pozostające w fazie rozwoju, w skali laboratoryjnej, (C) intensywnie badane, mające szansę być realizowane w przyszłości (opracowano na podstawie [13])

Ditlenek węgla ulega reakcji przyłączenia do cząsteczek o właściwościach nukleofilowych (aniony, grupy aminowe, związki nienasycone) z utworzeniem karboksylowych związków organicznych: kwasów, estrów, laktonów, amidów, karbaminianów, izocyjanianów, moczników oraz węglanów organicznych i nieorganicznych [13]. Do tej pory jedynie karboksylacja epoksydów, prowadząca do otrzymania wysokocząsteczkowych węglanów organicznych lub polimerów, została wdrożona do przemysłu.

Reakcje ditlenku węgla z azotowymi nukleofilami umożliwiają otrzymanie wartościowych N-karbonylowych związków organicznych, takich jak: karbaminiany, izocyjaniany i moczniki. Modułem napędowym prac badawczych jest potrzeba eliminacji szkodliwych dla środowiska związków chemicznych będących bądź substratami, bądź produktami reakcji. Mimo iż pożądane produkty otrzymywane są z dobrymi wydajnościami, to często duża ilość substancji pomocniczych (środków odwadniających) niezbędna do reakcji, ilość powstających produktów ubocznych czy wysoka cena materiałów wyjściowych dyskwalifikuje wdrożenie tych procesów do przemysłu.

Ditlenek węgla ulega również reakcjom redukcji chemicznej i elektrochemicznej z otrzymaniem użytecznych związków organicznych, takich jak: tlenek węgla (gaz syntezowy), metan, alkohol metylowy, kwas mrówkowy czy szczawiany [14]. W ostatnich dekadach zanotowano wiele sukcesów w dziedzinie redukcji CO₂ metodami elektrochemicznymi, fotoelektrochemicznymi i fotochemicznymi. Wiele zagadnień związanych z opracowaniem tanich, stabilnych, wydajnych i selektywnych katalizatorów, zwiększenia szybkości reakcji oraz redukcji nadpotencjału nadal wymaga dalszych badań. Zainteresowanie prywatnych firm potencjalnym wykorzystaniem tego procesu owocuje powstawaniem przemysłowych instalacji pilotażowych.

Procesy elektrochemiczne wykorzystywane są również w reakcji karboksylacji halogenków, ketonów, aldehydów, alkenów, alkinów, imin, epoksydów i alkoholi [13]. Dużo uwagi poświęca się badaniom nad syntezą elektrochemiczną kwasu cyanooctowego, istotnego produktu przemysłowego otrzymywanego obecnie z kwasu chlorooctowego i cyjanoków metali. W centrum zainteresowania znajdują się również syntezы chiralnych związków organicznych, takich jak: pochodne estrowe kwasu 2-fenylbursztynowego, β,γ-nienasycone kwasy karboksylowe, kwas (E) i (Z)-cynamonowy.

Ditlenek węgla wykorzystywany jest, jako rozpuszczalnik lub/i reagent w stanie nadkrytycznym, w procesach homogenicznej i heterogenicznej katalizy, polimeryzacji, „zielonej chemii” i biokatalizie. Zainteresowanie tym medium nie wynika jedynie z jego właściwości fizykochemicznych, takich jak: zależność rozpuszczalności od zmian gęstości, niskie napięcie powierzchniowe i lepkość, ale również z właściwości techniczno-ekonomicznych. Jest reagentem bezpiecznym w użyciu, niepalnym, nietoksycznym, niedrogim i dostępnym w nadmiarowych ilościach.

Szczególnym zainteresowaniem cieszy się wykorzystanie ditlenku węgla w reakcjach hydroformylowania, hydrogenacji i utleniania zachodzących w fazie gazowej, ze względu na eliminację granicy faz ciecz-gaz oraz lepszy transport masy w porównaniu z reakcjami zachodzącymi w ciekłych rozpuszczalnikach. Wyjątkowo przyszłościowymi wydają się być syntezы: kwasu mrówkowego z wodoru i CO₂ w stanie nadkrytycznym oraz węglanów z ketali. Zastosowanie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym jest szczególnie przydatne w procesach z całkowitym przereagowaniem substratów umożliwiającym łatwą separację produktu, odzysk gazu poprzez rozprężenie, co ułatwia izolację produktów procesu. Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym wykazuje całkowitą mieszalność z innymi gazami, uplastyczniający wpływ na polimery, obojętność na reakcje łańcuchowe, pozytywne właściwości techniczne.

Syntezy z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym w wielu przypadkach oferują nie tylko łatwiejsze oddzielenie produktu, ale również lepszy profil bezpieczeństwa dla procesu, czego przykładem są reakcje utleniania lub polimeryzacji TFE (tetrafluoroetylen). Obecnie większość tych badań nadal jest ograniczona do skali laboratoryjnej, a transfer na skalę przemysłową jest wciąż bardzo rzadki (proces DuPont, synteza fluorowanych polimerów, Swan Thomas).

Ditlenek węgla obecnie znajduje zastosowanie jako alternatywny rozpuszczalnik do produkcji powłok zastępując 40-90% rozpuszczalników lotnych. Stosowany jest do nadawania tworzywom sztucznym specyficznych właściwości, takich jak: właściwości przeciwbakteryjne, barwa, stabilizatory UV, barwniki czy farmaceutyki (Fraunhofer-Institut UMSICHT w Oberhausen).

Synteza mocznika

Obecnie głównym „konsumentem” ditlenku węgla są zakłady produkujące mocznik stanowiący 50% światowej produkcji nawozów azotowych. Wytwarzany jest on w reakcji amoniaku z ditlenkiem węgla, stąd też instalacje przemysłowe syntezy mocznika są zazwyczaj położone w pobliżu wytwórni amoniaku. Liczne modyfikacje procesu syntezy mocznika różnią się od siebie: rodzajem surowca poddawanego recyklowi, warunkami reakcji, rozwiązaniami technicznymi i stosowanymi materiałami konstrukcyjnymi.

Ditlenek węgla zwykle pochodzi z procesu reformingu gazu (lub innych węglowodorów). Jednakże, w przypadku zastosowania gazu ziemnego, występuje niewielka nadwyżka amoniaku (około 5-10%), która może być poddana reakcji z dodatkowym strumieniem CO₂ umożliwiając dodatkową produkcję mocznika. Instalacje wychwytu CO₂ ze spalin, pochodzących z reformera, zostały zainstalowane w kilku zakładach produkcyjnych mocznika, np. *Mitsubishi Heavy Industries*. Surowcem dla wytwarzania wodoru do syntezy amoniaku jest gaz ziemny. W przypadku nadmiarowej produkcji amoniaku, w stosunku do strumienia ditlenku węgla w takiej wytwórni, możliwe jest zastosowanie dodatkowego strumienia CO₂ w celu reakcji z nadmiarowym strumieniem amoniaku, uzyskując w ten sposób dodatkowe ilości mocznika.

Wielkość instalacji mocznika ograniczona jest wielkością wytwórni amoniaku. Możliwa nadwyżka amoniaku w wytwórniach opartych na gazie ziemnym wynosi 5-10%. Produkcja mocznika jest technologią sprawdzoną i opłacalną. W przypadku dużego popytu na mocznik oraz wysokiej ceny mocznika w stosunku do amoniaku konwersja nadwyżki amoniaku z ditlenkiem węgla pochodzącym z zewnętrznych źródeł jest rentowna. Korzystne jest wtedy również zainstalowanie dodatkowej instalacji wychwytu CO₂.

Synteza alkoholu metylowego

Wśród związków powstających w reakcji redukcji ditlenku węgla wyjątkowo dużym zainteresowaniem cieszy się alkohol metylowy, który jest jednym z najważniejszych produktów chemicznych na świecie. Może być stosowany bezpośrednio jako czyste paliwo transportowe lub mieszany z innymi produktami naftowymi. Ponadto jest szeroko stosowanym półproduktem w syntezie chemicznej (formaldehyd, chlorometany, estry i metyloamina, etery).

Synteza metanolu z gazu syntezowego przy użyciu ditlenku węgla jest wysokociśnieniową reakcją egzotermiczną. Obecnie wszystkie komercyjne instalacje metanolu oparte są na katalizatorach Cu/ZnO/Al₂O₃, umożliwiającymi prowadzenie procesu w łagodniejszych warunkach, w porównaniu z procesami katalizowanymi za pomocą ZnO/Cr₂O₃ [11]. Jest to związane z redukcją zużycia energii niezbędnej na sprężanie gazu syntezowego i cyrkulowanego, ograniczeniem reakcji ubocznych (~10%) i z otrzymaniem produktu o większej czystości.

Synteza kwasu salicylowego

Kwas salicylowy (kwas 2-hydroksybenzoesowy) jest półproduktem w syntezie leków (aspiryna, salicylany), produktów agrochemicznych, barwników i żywic fenolowych. Znajduje zastosowanie do produkcji: środków zapachowych i antyseptycznych, konserwantów, blokerów słonecznych, emolientów, dodatków do olejów smarowych, poliestrów oraz ciekłych kryształów.

Reakcja otrzymywania kwasu salicylowego (reakcja Kolbe-go-Schmitta) jest najdłuższą znaną przemysłową reakcją wykonywaną jako substrat ditlenek węgla. W reakcji fenolanu sodu z ditlenkiem węgla powstaje salicylan sodu, który następnie ulega hydrolizie z utworzeniem kwasu salicylowego. Dobór katalizatora o odpowiedniej zasadowości, sposób przygotowania, jak również optymalizacja warunków reakcji są kluczowymi czynnikami gwarantującymi wysoce wydajną syntezę związku [15].

Synteza węglanów

Ditlenek węgla wykorzystywany jest do produkcji wartościowych węglanów cyklicznych i alifatycznych znajdujących szerokie zastosowanie m.in. do produkcji farmaceutyków, środków ochrony roślin, polimerów, smarów, elektrolitów do baterii litowo-jonowych, rozpuszczalników, lakierów i dodatków do paliw mieszanych. Węglan dimetylu (DMC) ze względu na niską toksyczność, brak właściwości drażniących i mutagennych oraz wysoką podatność na biodegradację uznawany jest jako surowiec chemiczny w „zielonej chemii”. Cykliczne węglany wykorzystywane są do reakcji alkilowania związków aromatycznych: fenoli, tiofenoli, aniliny i kwasów karboksylowych i otrzymywania uretanów.

Cykliczne węglany syntezowane są w katalitycznej reakcji ditlenku węgla z epoksydami przebiegającej w wysokiej temperaturze i ciśnieniu (423-443 K, 7-10 MPa). Proces opracowany w latach 40. XX wieku (IG Farben) stanowił znaczny postęp w stosunku do syntezy polegającej na fosgenowaniu glikoli [13].

Poszukiwanie ekologicznych metod syntezy węglanów doprowadziło do opracowania przez firmę *Asahi Kasei* procesu opartego na reakcji katalitycznej transestryfikacji węglanu etylenu, zachodzącego z wysoką wydajnością w temperaturze 333-353 K [16]. Produktami reakcji są: glikol monoetylenowy oraz węglan dimetylu, z którego otrzymywany jest, w kolejnym etapie, węglan difenylu będący ważnym półproduktem w syntezie systemu bisfenol A-poliwęglan. DMC ulega reakcji transestryfikacji z fenolem z otrzymaniem węglanu fenylometylowego, który poddawany jest reakcji dysproporcjonowania z jednoczesnym oddestylowywaniem produktu z układu reakcyjnego. Obecnie technologie karbonylowania i transestryfikacji są stosowane oddzielnie przez *Oriental Unii Chemicznej* i *CHIMEI-Asahi* na Tajwanie. Wieloetapowa zintegrowana technologia jest przykładem

strategii umożliwiającej pośrednie zastosowanie ditlenku węgla do syntezy monomerów o wysokiej czystości do produkcji polimerów o wyjątkowych właściwościach wykorzystywanych do produkcji nośników informacji (np. DVD).

Rozwój technologii syntezy cyklicznych węglanów z CO₂ koncentruje się na opracowaniu katalizatorów umożliwiających zastosowanie łagodniejszych warunków syntezy z wykorzystaniem rzeczywistego gazu odpadowego zawierającego 5% ditlenku węgla, a także wytworzeniu reaktora, który mógłby być dopasowany do istniejącej instalacji wykorzystując bezpośrednio odpadowy CO₂. Obecnie prace dotyczą optymalizacji struktury katalizatora, minimalizacji kosztów jego produkcji oraz budowy instalacji pilotowej. Zintegrowany system produkcji energii i chemikaliów opracowany w projekcie Dymeryx oferuje zarówno finansowe, jak i środowiskowe korzyści zastępując proces wychwytu oraz składowania ditlenku węgla. Komercjalizacja technologii spodziewana jest w 2015 r.

Produkcja polimerów

Poliwęglany stanowią specjalną grupę termoplastycznych, przezroczystych tworzyw łatwo poddających się obróbce oraz kształtowaniu, charakteryzujących się dobrymi parametrami mechanicznymi, odpornością na uderzenia, wysoką stabilnością temperaturową i chemiczną [17]. Do niedawna materiałem wyjściowym syntezy poliwęglanów był fosgen wykazujący właściwości rakotwórcze. Proces Asahi Kasei umożliwiający otrzymywanie z wysokimi wydajnościami poliwęglanu i glikolu etylenowego, wykorzystujący jako materiały wyjściowe: tlenek etylenu, ditlenek węgla i bisfenol A, nie tylko pokonuje środowiskowe problemy istniejące w procesie fosgenowym, ale jest również korzystny ze względu na właściwości otrzymywanego polimeru, wysoką wydajność, selektywność i energooszczędność procesu.

Produkty kopolimeryzacji azyrydyny z CO₂ wykazują indukowane termicznie odwracalne przemiany w wodzie, w okolicach temperatury krytycznej. Te wyjątkowe termiczne własności polimerów przyciągają coraz większą uwagę za względu na możliwość wykorzystania ich w systemach dozowania leków, rozpoznawania ligandów białkowych, inżynierii tkankowej i w katalizie.

Dotacje Amerykańskiego Departamentu Energii i Niemieckiego Ministerstwa Badań Naukowych na badania nad nowymi zastosowaniami ditlenku węgla zaowocowały licznymi pracami badawczymi nad otrzymywaniem tworzyw sztucznych (*Evonik*, *BASF* i *Bayer Material Science*) i wdrożeniem procesów do przemysłu (*Siemens*, *BASF*). Obecnie poliwęglan etylenu i poliwęglan propylenu z wykorzystaniem CO₂ produkowane są na skalę przemysłową w Stanach Zjednoczonych (*Empower*, *Novomer*).

Polimery oparte na ditlenku węgla charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami fizykochemicznymi jednocześnie spełniającymi warunki biodegradacji. Znajdują one zastosowanie do produkcji powłok, laminatów, toreb plastikowych, środków powierzchniowo czynnych, komponentów do zastosowań motoryzacyjnych i medycznych. Polimer polipropylenowy otrzymywany z PPC (poliwęglan propylenu) łatwo ulega biodegradacji, wykazuje wysoką stabilność termiczną, przejrzystość, elastyczność i efekt pamięci. Te cechy otwierają szerokie spektrum zastosowań do produkcji folii do opakowań, pianek i zmiękczaczy do kruchych tworzyw sztucznych (*Novomer* i *Empower Materials*, *Norner* i *SK Innovation* z Korei Południowej). *Bayer Material Science* opracowa-

wał metodę otrzymywania bloków poliuretanowych z polioli opartych na ditlenku węgla, który częściowo zastępuje olej mineralny (produkcja prognozowana na 2015 rok). PPC może być również stosowany jako dodatek zmiękczejący do biodegradowalnych tworzyw sztucznych umożliwiając ich bezproblemowe przetwarzanie przy użyciu zwykłych maszyn (obudowy do odkurzaczy, produkcja lodówek – *Bosch Siemens Household Appliances*).

Produkcja polimerów z zastosowaniem technologii *Novomer* została rozpoczęta w 2009 w skali pilotowej w zakładach *Kodak Speciality Chemicals* w Rochester. Produkcja polimerów umożliwia wykorzystanie tradycyjnej infrastruktury chemicznej do wytwarzania tworzyw sztucznych. Technologia nadal znajduje się na stosunkowo wczesnym etapie rozwoju, przewidywane ramy czasowe komercjalizacji to 5-10 lat.

Polimery *Novomer's* zawierają w swoim składzie do 50% ditlenku węgla, tak więc w każdej tonie produktu istnieje możliwość „sekwestracji” do pół tony CO₂. Źródłem ditlenku węgla mogą być gazy odpadowe pochodzące z produkcji etanolu, reformerów oraz bloków energetycznych, w związku z tym wymaga on oczyszczenia przed zastosowaniem jako substrat do syntezy. Wykorzystanie CO₂ do produkcji polimerów zmniejsza zapotrzebowanie na ropę naftową.

Produkcja węglanów nieorganicznych

Kolejną grupą związków, bazującą na ditlenku węgla jako substracie lub substancji wspomagającej proces syntezy, są węglany nieorganiczne: węglan i wodorowęglan sodu, potasu, wapnia, wodorowęglan amonu, karbaminian amonu i węglan ołowiu. Najważniejsze znaczenie wśród węglanów nieorganicznych posiada węglan sodu i wapnia.

Węglanu sodu (soda kalcynowana) stosowany jest m.in. do produkcji szkła, środków piorących i czyszczących, nawozów mineralnych, sodowych soli nieorganicznych, szkła wodnego, sodowych soli organicznych produkcji barwników i pigmentów [18]. Znanych jest kilka metod otrzymywania sody wykorzystujących ditlenek węgla w celu usprawnienia jego produkcji – proces *Solvaya*, *Leblanca* i *Hou*.

Węglan wapnia jest podstawowym surowcem budowlanym, ponadto służy m.in. do otrzymywania barwników, stosowany jest jako regulator kwasowości, środek przeciwzbylający i stabilizator. Źródłem węglanu wapnia jest głównie wapień, jak również inne minerały (nahcolit, trona) lub hydraty węglanowe. Pomimo bogactwa zasobów naturalnych CaCO₃ jest on otrzymywany syntetycznie (PCC), ze względu na: wysoki stopień rozdrobnienia, niską gęstość nasypową, rozwiniętą powierzchnię zewnętrzną, aktywność powierzchniową i określoną strukturę krystalograficzną [19].

Produkcja laktonów

Ditlenek węgla jest stosowany również jako substrat do otrzymywania δ -laktonu w reakcji katalitycznej telomeryzacji 1,3-butadienu [20]. Opracowany w latach 70. XX wieku proces, w wyniku intensywnych prac badawczych, został zoptymalizowany, czego efektem jest powstanie mini instalacji [21].

Obecnie δ -lakton wykorzystywany jest jako substrat do syntezy kwasu 2-etyloheptanowego stosowanego do otrzymywania żywic alkidowych do produkcji farb drukarskich, emalii do pieczenia, smarów i plastyfikatorów, także jako reagent chemiczny.

Podsumowanie i wnioski

Przedstawione w artykule procesy wykorzystujące ditlenek węgla charakteryzują się różnym stopniem rozwoju, które można usystematyzować w trzech kategoriach przedstawionych poniżej.

Tabela 2

Stopień dojrzałości technologii wykorzystania ditlenku węgla

Dojrzałe technologie komercyjne	Technologie gotowe do komercjalizacji	Obiecujące technologie na poziomie koncepcyjnym, wymagające potwierdzenia w skali pilotowej i demonstracyjnej
CO ₂ -EOR wspomaganie produkcji mocznika	karboksylacja pozostałości boksytu synteza odnawialnego alkoholu metylowego	mineralizacja utwardzanie betonu ECBM EGS hodowla alg otrzymywanie kwasu mrówkowego otrzymywanie polimerów

W większości przypadków brakuje dostępnych danych ekonomicznych i możliwości wiarygodnej oceny tych systemów pod względem technicznym i ekonomicznym. W przypadku procesów, których skala badań, na dzień dzisiejszy, ogranicza się do badań laboratoryjnych i pilotowych trudno oszacować koszty inwestycyjne czy operacyjne, zakładając pewne tempo rozwoju danej technologii do skali komercyjnej. W wielu przypadkach ta sama technologia będzie wykazywać różny stopień rentowności, w zależności od lokalizacji i uwarunkowań lokalnych, cen surowców oraz energii elektrycznej.

Zrównoważone wykorzystanie biomasy przyczynia się do ograniczenia emisji CO₂ do atmosfery. Wymaga ono kompleksowego podejścia do problematyki obejmującej identyfikację substratów i produktów konwersji biomasy, jak również potencjalny wpływ jej wykorzystania do otrzymywania surowców chemicznych lub/i energii na lokalną i globalną gospodarkę upraw [22].

Rozwijający się rynek surowców chemicznych opartych na ditlenku węgla spowodowany jest przede wszystkim komercjalizacją ekologicznych niefosgenowych metod syntezy, jak również możliwością otrzymywania produktów o wysokiej jakości niezbędnej do potencjalnych zastosowań. Wadą procesów opartych na fosgenie, zachodzących z dużą szybkością ze względu na wysoką reaktywność tego związku, są ograniczenia związane z bezpieczeństwem pracy oraz produkcją dużych ilości szkodliwych produktów ubocznych.

Wiele z opracowanych procesów chemicznych realizowanych jest jedynie w skali laboratoryjnej i niezbędne są dalsze badania i poprawa ekonomiki, polegające głównie na opracowaniu wydajnych, selektywnych, stabilnych układów katalitycznych umożliwiających zastosowanie łagodniejszych warunków procesu. W wielu przypadkach wykorzystanie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym zwiększa kontrolę reakcji w porównaniu z procesami opartymi na rozpuszczalnikach konwencjonalnych.

Zagadnienia związane z opracowaniem efektywnych i ekonomicznie uzasadnionych systemów konwersji CO₂ w użyteczne materiały, choć stanowią duże wyzwanie, wydają się być bardzo przyszłościowe w dobie ciągłego wzrostu cen paliw oraz potrzeby redukcji emisji ditlenku węgla. Szacowana ilość ditlenku węgla wykorzystywana obecnie do syntez chemicznych stanowi około 10% całkowitej ilości ditlenku węgla emitowanego do atmosfery. Możliwa do zagospodarowania ilość emitowanego CO₂ zawiera się w granicach 5-7% [13]. Jest to spowodowane koniecznością poniesienia kosztów: przemiany chemicznej ditlenku węgla i innych reaktantów, a także separacji, oczyszczania, przechowywania i transportu ditlenku węgla.

Pełne nieufności podejście do tego zagadnienia spowodowane jest częściowo niechęcią do nowych technologii, a także faktem, że w wielu przypadkach, z wyjątkiem korzyści związanych z ochroną środowiska, nie towarzyszą im jasne techniczne korzyści ekonomiczne będące główną siłą napędową przemysłu. Ograniczenia wykorzystania CO₂ do produkcji surowców chemicznych spowodowane są również wielkością rynku, jak również brakiem zachęt inwestycyjnych. Jasne jest jednak, że zintegrowana interdyscyplinarna współpraca chemików, inżynierów i biologów może odegrać ważną rolę w rozwoju i promocji bardziej obiecujących procesów z wykorzystaniem ditlenku węgla.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide (2011), Global CCS Institute.
- [2] CO₂ Utilization Options Task Force, Phase 1 Report (2012), Carbon Sequestration Leadership Forum.
- [3] Carbon Dioxide Utilization – Electrochemical Conversion of CO₂ – Opportunities and Challenges (2011).
- [4] CO₂ utilization Potential (2009).
- [5] Pruess, K., (2006), Enhanced geothermal systems (EGS) using CO₂ as working fluid – a Novel approach for generating renewable energy with simultaneous sequestration of carbon, *Geothermics*, Vol. 35, 351-367.
- [6] Aresta M., Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization (eds M. Aresta and J.V. Schloss), (1990), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1; Aresta M., Quaranta E., Tommasi I., Photochemical Conversion of Solar Energy (eds E. Pelizzetti and M. Schiavello), (1991), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 517.
- [7] Dilmore R., Lu P., Allen D., Soong Y., Hedges S., Fu J.K., (2008), *Energy Fuels*, 22, p. 343-353.
- [8] Zevenhoven R., Eloneva S., Teir S., (2006), *Catal. Today*, 115, p. 73-79.
- [9] Druckenmiller M.L., Maroto-Valer M.M., (2005), *Fuel Process. Technol.*, 86, p. 1599-1614.
- [10] Ashcroft A.T., Cheetham A.K., Green M.L.H., Vernon P.D.F. (1991) *Nature*, 352 (332), p. 225-226.
- [11] P.389372 pt.: „Sposób wytwarzania gazu syntetycznego”, *IchPW, ZAK S.A., PKW S.A.*; Zadanie nr 3 pt.: „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

- [12] (a) Grajek W., Łukaszyński D., (1993), *Przemysł Spożywczy*, 11, s. 307–310, (b) Leman J., Leman H. (1990), *Tamże*, 10, s. 241–243, (c) Łukaszyński D. (1995), *Post. Nauk Roln.*, 6, s. 91–97.
- [13] Aresta M. (2010), Carbon Dioxide as Chemical Feedstock.
- [14] (a) Aresta M. (2003), *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, Springer, New York, p. 407, (b) Song C.S., Gaffney A.M., Fujimoto K. (2003), *CO₂ Conversion and Utilization*, ACS Symposium Series, American Chemical Society Publication, Washington, DC, p. 440, (c) Liu C.-J., Mallinson R.G., Aresta M. (2003), *Utilization of Greenhouse Gases*, ACS Symposium Series, American Chemical Society Publication, Washington, DC, p. 424, (d) Song C.S. (2006), *Catal. Today*, 115, p. 2–32.
- [15] Iijima T., Yamaguchi T. (2008), *Appl. Catal. A: Gen.*, 345, 12.
- [16] Fukuoka S., Kawamura M., Komiya K., Tojo M., Hachiya H., Hasegawa K., Aminaka M., Okamoto H., Fukawa I., Konno S. (2003), *Greek Chem.*, 5, 497.
- [17] Brunelle D.J., Korn M.R. (2005), Advances in Polycarbonates. Proceedings of Symposium of the American, Chemical Society held March 2003 in Washington, DC, ACS Symp. Ser. 898, 281.
- [18] Thieme C. (2012), *Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 23320.
- [19] Domka L. (1996), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 119.
- [20] (a) SasY., Inou Y., Hashimoto H.J. (1976) *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 605, (b) Musco A., Perego C., Tartari V. (1978) *Inorg. Chim. Acta*, 28, L147.
- [21] (a) Behr A., Henze G. (2011), *Green Chem.*, 13, 25, (b) Bahke P. (2005), Telomerisation von Kohlendioxid mit Dienen im Labor- und Miniplantmaßstab, Dissertation, Universität Dortmund, (c) Behr A., Bahke P., Becker M. (2004), *Chem. Ing. Tech.*, 76, 1828, (d) Behr A., Bahke P., Klinger B., Becker M. (2007), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 267, 149.
- [22] Nigam P.S., Singh A. (2011), Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in energy and Combustion Science*, 37, p. 52–68.



Adam Wójcicki¹⁾

Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy

Stanisław Nagy²⁾

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Aspekty prawne i merytoryczne związane z bezpieczeństwem składowania CO₂ w strukturach geologicznych

Legal and substantive aspects connected with the safety of CO₂ storage in geological formations

CCS to wychwytywanie i geologiczne składowanie dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych (ang. Carbon Capture and Storage). Wychwytywanie CO₂ wykorzystuje technologie stosowane w przemyśle naftowym i chemicznym,

¹⁾ Dr inż. Adam Wójcicki ukończył Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie. Jest specjalistą w dziedzinie geofizyki. Od 2004 r. uczestniczy w projektach unijnych 6. Programu Ramowego UE dotyczących zagadnień geologicznego składowania dwutlenku węgla. Od 2008 r. pracuje w Państwowym Instytucie Geologicznym.

²⁾ Prof. dr hab. inż. Stanisław Nagy jest kierownikiem Katedry Inżynierii Gazowniczej, Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH. Specjalności: inżynieria gazownicza i naftowa, termodynamika, geotermia, geosekwestracja CO₂ (CCS).

natomiast transport CO₂ prowadzi się najczęściej rurociągami wysokociśnieniowymi. Składowanie odbywa się w głęboko położonych formacjach geologicznych, gwarantujących bezpieczne i stabilne składowanie na długi czas.

Historia CCS w Polsce obejmuje eksperymenty zatłaczania CO₂ na niewielką skalę (Lubaś, 2007) do złoża gazu (od 1995 – Borzęcin – rys. 1) i złoża węgla (Kaniów, 2004–2005 – rys. 2).

W obu przypadkach prace realizowano w ramach koncepcji na wydobycie surowców energetycznych (odpowiednio gazu ziemnego i metanu pokładów węgla).

W ciągu ostatniego dziesięciolecia powstały także liczne opracowania naukowe i badawczo-rozwojowe na temat geologicznego składowania CO₂, realizowane w ramach projektów krajowych i międzynarodowych od 2002 roku (np. [7–10, 12]).