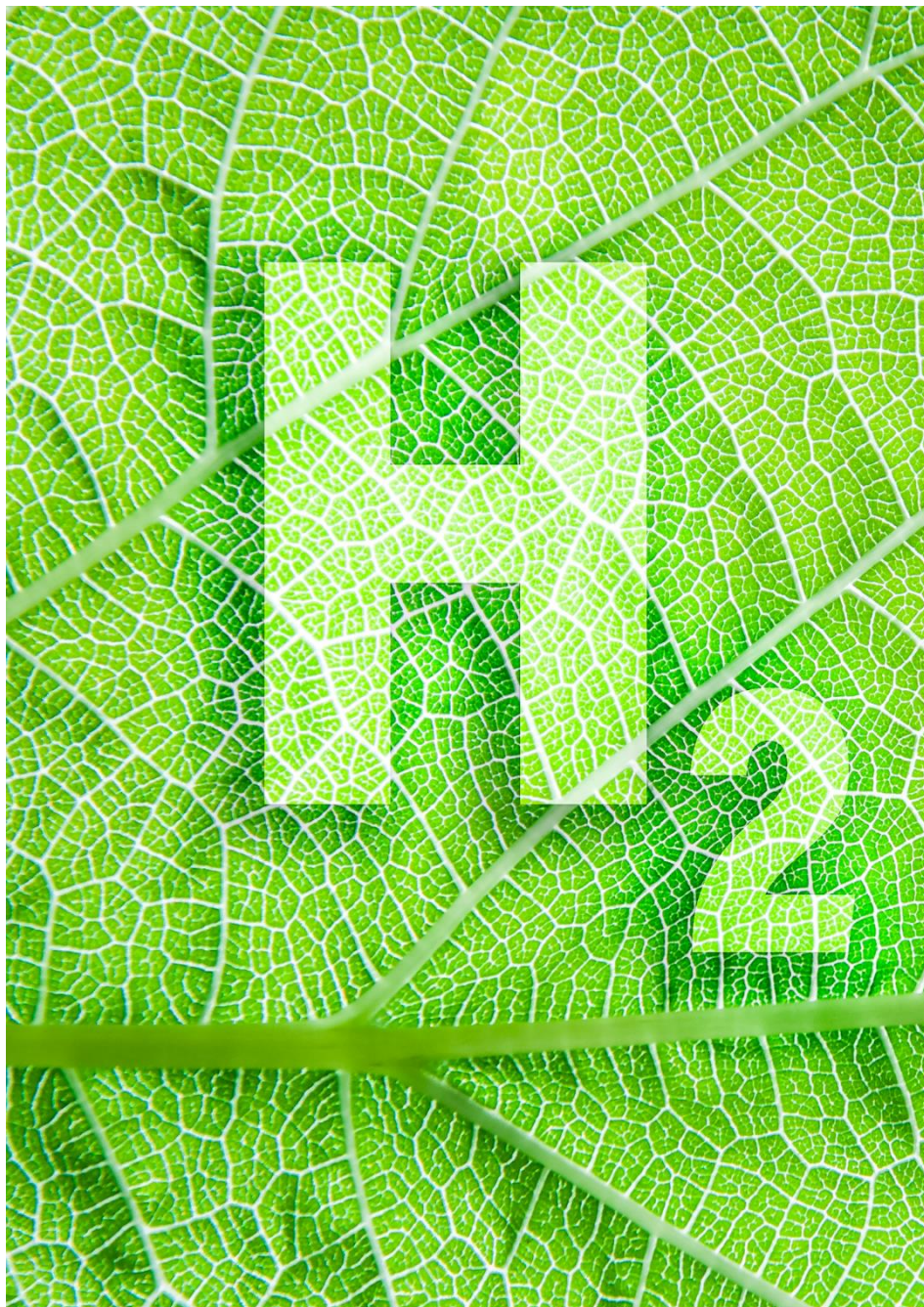


Gospodarka oparta na wodorze

Kamil Kulesza, Krzysztof Nędzyński



Warszawa, sierpień 2022 r.

SPIS TREŚCI

PODSUMOWANIE	2
Przegląd literaturowy	2
Wpływ metod Wytwarzania wodoru na środowisko naturalne.....	2
„Kolory” wodoru	3
Technologie produkcji wodoru „zielonego”	4
Technologie elektrolizy wody	4
Fotoliza wody	6
Technologie produkcji wodoru „szarego” i „czarnego”	7
Reforming parowy.....	7
Katalityczny reforming.....	7
Zgazowanie węgla.....	8
Technologie produkcji wodoru „Niebieskiego”	8
Wychwytywanie i Wykorzystanie CO/CO ₂ - CCU	8
wychwytywanie i Składowanie CO ₂ - CCS.....	10
Wychwytywanie i Wykorzystanie oraz Składowanie CO/CO ₂ - CCUS.....	11
Wykaz skrótów	11
Bibliografia	12



PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono tematykę tzw. „kolorów” wodoru w odniesieniu do ich wpływu na środowisko naturalne. Opierając się na tym aspekcie przedstawiono wybrane technologie wytwarzania wodoru. Opisano zagadnienie związane z wyborem metody produkcji „zielonego” wodoru: elektroliza wody vs jej fotoliza, w wyniku czego ustalono, że elektroliza będzie dominowała w technologiach stosujących odnawialne źródła energii (OZE), które nie korzystają bezpośrednio z energii słonecznej, to jest wykorzystujące energię wiatru i wody. Tymczasem w przypadku bezpośredniego wykorzystania energii słonecznej, czyli w układzie paneli fotowoltaicznych (PV) i elektrolizerów, bardzo obiecującym alternatywnym sposobem w niedalekiej przyszłości będzie wykorzystanie procesu fotolizy wody ze względu na spodziewany przełom technologiczny w tej dziedzinie.

PRZEGLĄD LITERATUROWY

Koncepcję związaną z gospodarką wodorową przedstawił genetyk i futurysta J.B.S. Haldane w swojej pracy pt. „*Daedalus or Science and the Future*” opublikowanej w 1923 r.¹ Termin „*hydrogen economy*” został użyty w 1970 r. przez Johna Bockrisa w 1970 r. podczas przemówienia w General Motors Technical Center², jednakże równoległe koncepcje związane z gospodarką wodorową były rozwijane przez naukowców z Uniwersytetu Michigan³. W ciągu kolejnych 50 lat koncepcja ta była rozbudowywana i obecnie dotyczy przede wszystkim następujących zagadnień: wytwarzania niskoemisyjnego wodoru, magazynowania wodoru^{4,14}, transportu wodoru, oraz jego wykorzystania w technologiach wielko-przemysłowych⁴, ogniw paliwowych, pojazdów napędzanych wodorem, walidacji technicznych, bezpieczeństwa, standaryzacji i oznakowania oraz edukacji⁵. Niniejszy artykuł dotyczy kwestii związanych z wytwarzaniem wodoru, jego magazynowaniem oraz wybranych aspektów związanych z jego wykorzystaniem w przemyśle. Celem artykułu nie jest wyjaśnienie niuansów przedstawionych zagadnień, a jedynie przedstawienie w zwięzły sposób podstaw merytorycznych zagadnień technologicznych, w takim zakresie, w którym ich zrozumienie pozwoli w przyszłości na rozwijanie aspektów społecznych, socjologicznych oraz ekonomicznych zagadnień związanych z gospodarką opartą na wodorze.

WPŁYW METOD WYTWARZANIA WODORU NA ŚRODOWISKO NATURALNE

Dyskusja o zmianach klimatycznych przeszła ewolucję od tematu niszowego do fundamentu wielu decyzji gospodarczych, politycznych, a nawet osobistych wyborów obywateli. W Unii Europejskiej dąży się do stosowania rozwiązań zmierzających do zwiększenia odsetka produktów, które będą wytwarzane metodami nieobciążającymi środowiska naturalnego, o jak najmniejszym wpływie na ziemski klimat. Dotyczy to również metod produkcji wodoru, który obecnie jest wytwarzany głównie metodami powodującymi emisję dwutlenku węgla (CO₂). W celu łatwiejszej orientacji w znanych i opracowywanych technologiach wprowadzono umowny system ich klasyfikacji na tzw. „kolory”.

„KOLORY” WODORU

Wodór jest w warunkach naturalnych bezbarwnym gazem, jednak ze względu na wpływ sposobu wytwarzania wodoru na środowisko naturalne wprowadzono umowne określenia wodoru nazywane „kolorami”. „Kolory” te mają w założeniu symbolizować wpływ danej metody produkcji wodoru na otoczenie, ze szczególnym uwzględnieniem emisji gazów cieplarnianych (głównie generowanego śladu węglowego, czyli emisji CO₂). Gazy te wpływają na nadmierne powiększanie efektu cieplarnianego, co skutkuje powstaniem zjawiska nazywanego globalnym ociepleniem. Podział na wspomniane „kolory” różni się w zakresie szczegółów pomiędzy źródłami, jednak we wszystkich przypadkach występuje wodór zielony, szary, niebieski oraz turkusowy.

- **Zielony wodór.** Określenie to jest używane najczęściej w przypadku, w którym wodór jest wytwarzany w procesie elektrolizy wody z wykorzystaniem odnawialnej energii elektrycznej⁶, która powstaje np. w wyniku transformacji energii wiatru, wody lub słonecznej⁷. Jednakże powodem, dla którego nazywa się go zielonym, jest brak emisji CO₂ podczas procesu produkcyjnego. Dlatego wodór określany tym kolorem może być wytwarzany także innymi metodami, m.in. w procesie fotolizy wody⁸.
- **Szary wodór.** Najpopularniejszą metodą uzyskiwania wodoru jest reforming parowy gazu ziemnego (SMR – z ang. *Steam Methane Reforming*), rzadziej reformowanie autotermiczne (ATR – z ang. *Autothermal Reforming*). Procesy te wywołują jednak emisję CO₂ do atmosfery, jeżeli nie zostaną zastosowane metody wyłapywania dwutlenku węgla, to taki wodór nazywany jest wodorem szarym^{6,7}.
- **Niebieski wodór.** Ten rodzaj wodoru wytwarzany jest najczęściej w takich samych procesach, jak szary wodór, jednak dodatkowo zastosowane są w procesie produkcji metody jego wyłapywania, a następnie składowania (CCS – z ang. *Carbon Capture Storage*) lub wykorzystania (CCU – z ang. *Carbon Capture Utilisation*)^{6,7}. oraz składowania i magazynowania (CCUS – z ang. *Carbon Capture Utilisation & Storage*). W przypadku zastosowania metod wykorzystania lub składowania CO₂ „kolorem” niebieskim powinny być również określane technologie konwersji z parą wodną węgla kamiennego oraz brunatnego⁹. Do tej grupy technologii bywają również zaliczane metody wytwarzania wodoru „turkusowego”⁶.
- **Turkusowy wodór.** Wodór otrzymywany w procesie pirolizy gazu ziemnego, w którego skład wchodzi głównie metan (CH₄), przeprowadzonej w taki sposób, aby produktami były wodór oraz stały węgiel, jednak przy założeniu, że energia wymagana dla przeprowadzenia tego procesu będzie pochodziła ze źródeł odnawialnych^{6,7}. Wg niektórych źródeł proces ten nadal nie jest neutralny klimatycznie, gdyż powstaje produkt uboczny – węgiel⁷. Takie podejście jest trudne do zrozumienia, gdyż otrzymany w postaci sadzy węgiel jest o wiele łatwiejszy do wykorzystania (barwnik) oraz składowania od CO₂, ze względu na łatwość wydzielenia go jako produktu heterogenicznego.
- **Inne „kolory” wodoru.** Czarny i brązowy wodór są określeniami używanymi wobec wodoru otrzymywanego w wyniku konwersji z parą



wodną węgla kamiennego lub brunatnego^{6,7,9} bez użycia CCU, CCS i CCUS. Żółtym wodorem nazywane jest produkt otrzymany w wyniku mieszanego zastosowania odnawialnych źródeł energii oraz paliw kopalnych do jego wytwarzania⁷. W przypadku wykorzystania energii nuklearnej do wytwarzania wodoru używane są „kolory”: różowy, fioletowy oraz czerwony. Różowym wodorem nazywany jest produkt otrzymywany w wyniku typowej elektrolizy wody z wykorzystaniem elektrowni jądrowej jako źródła energii. Jeżeli wodór jest uzyskiwany w procesach łączących wykorzystanie ciepła, energii elektrycznej oraz procesów chemicznych wykorzystujących moc wytwarzaną w procesach jądrowych, to jest określany „kolorem” fioletowym. W przypadku zastosowania wysokotemperaturowego procesu termolizy wody z wykorzystaniem ciepła wytwarzanego w reaktorach jądrowych używana jest nazwa wodór czerwony^{6,7}. W odniesieniu do wodoru występującego w źródłach naturalnych używany bywa „kolor” biały.

TECHNOLOGIE PRODUKCJI WODORU „ZIELONEGO”

Podstawową technologią wytwarzania wodoru „zielonego” jest elektroliza wody w środowisku zasadowym z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii. Jednakże inne procesy, które podczas produkcji wodoru nie generują śladu węglowego, także powinny być brane pod uwagę – w niniejszej pracy postanowiono zwrócić uwagę na proces fotolizy wody ze względu na możliwy przełom technologiczny w tej dziedzinie.

TECHNOLOGIE ELEKTROLIZY WODY

Elektroliza wody, to proces jej rozkładu pod wpływem prądu elektrycznego. Z fizykochemicznego punktu widzenia istnieją pewne różnice w mechanizmie zachodzących reakcji w zależności od środowiska reakcji, jednak z punktu widzenia technologicznego istotne jest to, że w procesie powstaje wodór na elektrodzie podłączonej do ujemnego bieguna prądu stałego (katodzie) oraz tlen na elektrodzie dodatniej (anodzie) oraz warunki prowadzenia procesu, które determinują ekonomikę procesu.

Proces elektrolizy wody został opisany w 1866 r. przez Augusta Wilhelma von Hofmanna, który do rozkładu wody na tlen i wodór zastosował aparat wypełniony rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego (H_2SO_4), w którym zanurzone były dwie elektrody platynowe podłączone odpowiednio do dodatniego i ujemnego bieguna źródła prądu stałego¹⁰. Pomimo wielu usprawnień idea procesu pozostała niezmieniona do czasów obecnych – typowe elektrolizery przemysłowe posiadają elektrody platynowe w postaci płyt lub plastrów miodu. W charakterze elektrolitu obok wodnych roztworów H_2SO_4 używane są roztwory mocnych zasad, głównie wodorotlenku sodu (NaOH) i potasu (KOH) – elektroliza czystej wody jest nieefektywna z ekonomicznego punktu widzenia ze względu na jej bardzo małe przewodnictwo elektryczne. Innowacje w zakresie technologii prowadzenia elektrolizy wody związane są m.in. z zastosowaniem:



- **Podwyższonego ciśnienia.** W elektrolizerze stosowane jest podwyższone ciśnienie wodoru 12-20 MPa, co pozwala zaoszczędzić ok. 3% energii na jego kompresję przez zewnętrzną sprężarkę w celach transportowych¹¹.
- **Membrany protono-wymiennej lub membrany polimerowej.** Z j. ang. *proton-exchange membrane* lub *polymer-electrolyte membrane* (PEM) – proces wykorzystujący membranę półprzepuszczalną, zwykle wykonaną z jonomerów, które przepuszczają protony (kationy wodoru – H⁺), jednak stanowią barierę dla produktów - tlenu i wodoru oraz większych od protonu jonów¹².
- **Elektrolitów stałych.** Z j. ang. *Polymer electrolyte membrane (PEM) electrolysis*. Zastosowanie stałego elektrolitu polimerowego, takiego jak Nafion (fluorowana żywica jonowymienna), wraz z zastosowaniem odpowiedniego katalizatora po każdej stronie membrany może pozwolić na prowadzenie elektrolizy przy zastosowaniu napięcia zaledwie 1,5 V. Kilka systemów ze stałym elektrolitem zostało przetestowanych, wdrożonych i udostępnionych na rynku¹³.
- **Elektrolizy w warunkach nadkrytycznych.** W procesie elektrolizy wody w stanie nadkrytycznym (z j. ang. *supercritical water electrolysis - SWE*) wykorzystywana jest woda w stanie nadkrytycznym, co pozwala obniżyć ilość energii wymaganą do zerwania wiązań atomów wodoru i tlenu, poprawiając w ten sposób wydajność elektryczną i zmniejszając koszty. Podwyższona temperatura, powyżej 375 °C zmniejsza bariery termodynamiczne i poprawia parametry kinetyczne procesu. Obok powyższych korzyścią jest wytwarzanie gazów (wodoru i tlenu) pod ciśnieniem przekraczającym 22 MPa, zdolność do pracy przy wysokich gęstościach prądu oraz możliwość obniżenia zapotrzebowania na metale szlachetne w elektrodach/katalizatorach. Technologia znajduje się w fazie komercjalizacji¹⁴.
- **Elektrod zbudowanych bez wykorzystania metali szlachetnych.** Jednym z istotnych ograniczeń stosowania elektrolizy wody metodą PEM w wielkoprzemysłowej skali jest potrzeba zastosowania metali szlachetnych do wytwarzania efektywnych elektrod. W tej dziedzinie dokonywany jest postęp, zaproponowano odpowiednie modyfikacje elektrod niklowych¹⁵ oraz niklowo-żelaznych¹⁶.

Na rynku dostępne są i sprawdzone dwie technologie, elektrolizery alkaliczne i elektrolizery PEM. Elektrolizery alkaliczne są tańsze pod względem inwestycyjnym (na ogół wykorzystują katalizatory niklowe), jednak charakteryzują się mniejszą wydajnością w porównaniu z elektrolizerami PEM. Elektrolizery PEM są droższe (na ogół wykorzystują katalizatory otrzymane z wykorzystaniem platynowców), ale są bardziej wydajne i mogą działać przy wyższych gęstościach prądu. Konwencjonalne elektrolizery alkaliczne posiadają wydajność około 70%¹⁷. Proces elektrolizy z wykorzystaniem PEM przebiega w wyższej temperaturze, w porównaniu z konwencjonalnym procesem prowadzonym z użyciem elektrolizerów alkalicznych. Pozwala to na wykorzystanie w niektórych warunkach ciepła tego procesu do ogrzewania wody. Uwzględniając to ciepło wydajność robocza elektrolizy PEM może osiągnąć obecnie 75%¹⁸ do 86%¹⁹. Oczekuje się,



że wzrośnie ona do 82–86% przed 2030 r.²⁰ Przewiduje się, że teoretyczna wydajność elektrolizerów PEM z wykorzystaniem ciepła odpadowego może wynosić 94%²¹. Takie wydajności są satysfakcjonujące w przypadku połączenia procesu elektrolizy z odnawialnymi źródłami energii, które również charakteryzują się wysoką wydajnością, jednak w przypadku wykorzystania energii słonecznej z wykorzystaniem paneli fotowoltaicznych (PV), efektywna wydajność całego procesu jest bardzo ograniczona, gdyż nie są obecnie znane technologie pozwalające w uzasadniony z ekonomicznego widzenia sposób na konwersję energii słonecznej w elektryczną z wydajnością przekraczającą 22,8%²². Z tego względu wynika zainteresowanie bezpośrednim wykorzystaniem energii słonecznej do wytwarzania wodoru w procesie fotolizy wody.

FOTOLIZA WODY

Konwencjonalna metoda wykorzystania energii słonecznej do produkcji wodoru poprzez zastosowanie paneli PV do wytworzenia energii elektrycznej, która w kolejnym etapie zostanie wykorzystana w procesie elektrolizy wody napotyka na istotne ograniczenie. W takiej konfiguracji efektywność produkcji wodoru jest jednak niska (maksymalna sprawność paneli fotowoltaicznych opartych o technologię monokrystaliczną na poziomie 22,8%²² pomnożona przez sprawność elektroliza na poziomie ok. 70-80% daje wynik poniżej 20%). Produkcja zielonego wodoru przez elektrolizę wymaga również wysokich nakładów inwestycyjnych rzędu 570-1260 euro za kilowat mocy elektrolizera²² oraz 1800 dolarów za kilowat mocy paneli fotowoltaicznych²³.

Alternatywną metodą pozyskiwania zielonego wodoru jest fotoliza, czyli proces rozkładu cząsteczek wody, wykorzystujący światło słoneczne w sposób bardziej bezpośredni – bez wykorzystywania paneli fotowoltaicznych jako odrębnych modułów. Układ składa się z tzw. fotoanody (anody zbudowanej z materiału półprzewodnikowego o odpowiednio dobranej charakterystyce) oraz katody, które pracują w roztworze elektrolitu. Do niedawna metoda ta była znana z wysokiej sprawności, ale charakteryzowała się bardzo niską trwałością fotoanody.

25 czerwca 2021 r. naukowcy z University of Texas opublikowali w „Nature Communications” artykuł zawierający pomysł na rozwiązanie technicznej sprzeczności, która od dekad nie pozwalała na sprawną fotolizę wody w warunkach przemysłowych. Materiały, które mają dobrą charakterystykę w zakresie wytwarzania elektronów pod wpływem światła, ulegają roztworzeniu w elektrolicie, stosowanym w procesie. Rozwiązaniem jest fotoanoda MIS (półprzewodnik z krzemu, pokryty izolatorem z tlenku krzemu „podziurawionego” odpowiednio dobraną metodą, a następnie wytworzone pęknięcia zostają uzupełnione warstwą przewodnika, którym może być np. nikel). Ta fotoanoda ma bardzo wysoką sprawność 85%⁸. Problemem omawianej fotonadody jest jej trwałość, którą oszacowaliśmy na ok. 2 tygodnie (w artykule w Nature opisano jedynie wyniki tygodniowego testu).

Szacujemy, że potrzebna jest trwałość rzędu roku, aby fotolizer wykorzystujący tę fotoanodę mógł stać się urządzeniem możliwym do wykorzystania przemysłowego. Jedną z dróg mogłoby osiągnięcia tego mogłoby być opracowanie grubszej warstwy ochronnej z dwutlenku krzemu w grubości kilkunastu



mikrometrów (zamiast 200 nanometrów jak w artykule Nature) oraz wytworzenie w niej gęstej sieci szczelin wypełnionych przewodnikiem. Sukces tak zdefiniowanego projektu B+R będzie miał duże znaczenie gospodarcze. Po rozwiązaniu problemu trwałości fotoanody możliwe byłoby opracowanie fotolizerów wytwarzających za pomocą światła wodór ze sprawnością Faradaya sięgającą 60%, trzykrotnie wyższej niż w układzie panel fotowoltaiczny+elektrolizer.

TECHNOLOGIE PRODUKCJI WODORU „SZAREGO” I „CZARNEGO”

Technologie wytwarzania wodoru „szarego” oraz „czarnego” obecnie dominują w przemyśle i stanowią duże obciążenia dla środowiska naturalnego ze względu na dużą emisję CO₂, który wpływa na niekorzystne zmiany klimatyczne. Są to technologie dobrze opanowane i wdrożone w skali wielkoprzemysłowej, zostaną jednak w skrócie omówione ze względu na to, że mogą stanowić podstawę do wytwarzania wodoru „niebieskiego”.

REFORMING PAROWY

Reforming parowy stosowany jest do otrzymywania wodoru z gazu ziemnego (49% światowej produkcji wodoru w 2015 roku)²⁴. Podstawowa reakcja prowadzi do powstania tlenku węgla (CO) oraz wodoru (3 mole H₂ na mol CO) – powstała mieszanina gazów nazywana jest gazem syntezowym. W celu zwiększenia wydajności wodoru może być wykonany jest kolejny etap, w którym powstały tlenek węgla ulega dalszej reakcji, w której powstaje dodatkowy mol wodoru na mol CO, z którego powstaje CO₂. Sumarycznie proces jest endotermiczny – wymaga dostarczenia 165 kJ energii na jeden mol metanu, przy czym pierwszy etap wymaga 206 kJ na mol metanu, podczas gdy drugi etap jest egzotermiczny i wytwarza 41 kJ na mol tlenku węgla. Ze względu na konieczność dostarczania energii niekiedy stosowane są procesy autotermiczne, w których do procesu obok gazu ziemnego i wody wprowadzany jest tlen (zazwyczaj w postaci powietrza) w takiej ilości, aby zachodzące jednocześnie egzotermiczne reakcje półspalania metanu dostarczyły wystarczającej ilości energii do zrównoważenia bilansu energetycznego endotermicznego procesu konwersji gazu ziemnego z parą wodną. Zabieg ten zwiększa jednak emisję dwutlenku węgla powstałego w procesie.

KATALITYCZNY REFORMING

Reforming katalityczny stosowany jest w procesach przetwarzania ropy naftowej, których podstawowym celem jest zwiększenie liczby oktanowej pewnych jej frakcji, nie mniej jednak tą metodą otrzymywane jest 29% światowej produkcji wodoru (2015)²⁴. Podczas reformingu katalitycznego praktycznie nie powstaje dwutlenek węgla, jednak proces nie jest uważany za „zielony”, gdyż otrzymane paliwa są w kolejnych etapach spalane, głównie w sektorach transportowych i energetycznych gospodarki.



ZGAZOWANIE WĘGLA

Zgazowanie węgla polega na jego reakcji w odpowiednich warunkach z parą wodną oraz powietrzem i/lub tlenem. W procesie powstaje gaz syntezowy zawierający CO, H₂, CO₂, metan, nieprzereagowaną wodę oraz gazy obojętne (głównie azot z powietrza). W przypadku dążenia do uzyskania wodoru taki proces generuje większy ślad węglowy w przeliczeniu na jednostkę wodoru i dlatego wódór otrzymany w tym procesie nazywany jest wodorem „czarnym”. W 2015 roku 17% światowej produkcji wodoru otrzymywane było tą metodą²⁴. W wyniku realizacji tego procesu stosunek molowy CO : H₂ wynosi 1:1 (większe ilości wodoru można uzyskać w przypadku przesunięcia równowagi w kierunku CO₂).

TECHNOLOGIE PRODUKCJI WODORU „NIEBIESKIEGO”

Technologie wytwarzania wodoru „niebieskiego” w pierwszym etapie zazwyczaj opierają się o procesy stosowane do wytwarzania wodoru „szarego”, a niekiedy „czarnego”, dla których w kolejnym etapie stosowane są procesy CCU, CCS lub CCUS. Dość wyjątkowy status ma w tym wypadku technologia pirolizy metanu do acetylenu i wodoru, która zostanie przedstawiona na końcu niniejszego rozdziału.

WYCHWYTYWANIE I WYKORZYSTANIE CO/CO₂ - CCU

Technologie rozdziału gazu syntezowego, które służą wychwytywaniu CO i CO₂ z gazu syntezowego (ogólnie z mieszanin gazów zawierających wódór, CO i CO₂) są stosowane w wielkoskalowym przemyśle do produkcji amoniaku, natomiast oczyszczanie gazu syntezowego z CO₂ wymagane jest w przypadku zastosowania gazu syntezowego do niektórych procesach chemicznych, m.in. hydroformylowania (synteza oxo, proces Wackera). Wyróżnia się trzy podejścia do wychwyty dwutlenku węgla:

- **Wychwyt wtórny (ang. post combustion).** CO₂ jest wychwytywany ze spalin, po procesie spalania. Ten sposób jest uzasadniony z ekonomicznego punktu widzenia w wybranych przypadkach, np. gdy w jednym miejscu spalana jest duża ilość paliw kopalnych, zwłaszcza w elektrowniach zasilanych takimi paliwami.
- **Wychwyt pierwotny (ang. pre-combustion).** Paliwo jest poddawane procesowi gazyfikacji, w wyniku której powstaje gaz syntezowy (CO i H₂ z domieszką CO₂). Sposoby realizacji tego podejścia została przedstawiona w rozdziałach dotyczących reformingu parowego oraz zgazowania węgla. W tym podejściu zakłada się wydzielenie przynajmniej części wodoru, który zostanie następnie wykorzystany np. jako paliwo. Podejście to jest uzasadnione i stosowane w skali przemysłowej w przypadkach, w których istnieje zapotrzebowanie na mieszaninę tlenu węgla i wodoru do syntez chemicznych.
- **Spalanie paliw w tlenie (ang. oxycombustion).** Przy tym podejściu zakłada się spalanie paliw w czystym tlenie do dwutlenku węgla i wody, co pozwala na bardzo łatwe wydzielenie CO₂, poprzez wykroplenie wody. Na



ekonomię procesu wpływ ma jednak koszt wydzielenia tlenu z powietrza. Technologie takie znajdują się w fazie demonstracyjnej.

W przypadku zastosowania wychwytu pierwotnego z gazu syntezowego (w którym stosunek molowy CO do H₂ wynosi w przybliżeniu 1:3 w przypadku zastosowania do jego wytworzenia procesu parowego reformingu metanu), obok wspomnianej już syntezy amoniaku (która wykorzystuje jedynie wodór) oraz hydroformylowania (wymagany stosunek molowy CO : H₂ wynosi 1:1, co pozwala na wykorzystanie 2 moli wodoru na mol CO do innych celów; w przypadku, gdy końcowym produktem są alkohole oxo wymagany stosunek CO:H₂ wynosi 1:2), szeroko stosowana w przemyśle jest technologia wytwarzania metanolu, która wymaga stosunku molowego CO : H₂ 1:2 (jeden mol wodoru na mol CO może zostać wykorzystany do innych celów). Otrzymywanie benzyny syntetycznej w wyniku syntezy Fischera-Tropscha zostało opracowane w trakcie II wojny światowej, jednak obecnie proces ten jest stosowany w nielicznych krajach i nie jest przewidywane znaczące zwiększenie udziału tej technologii ze względu na to, że benzyna taka uwalnia cały węgiel w postaci CO₂ do atmosfery podczas wykorzystania jej w charakterze paliwa. Gaz syntezowy jest również do redukcji rud żelaza w celu uzyskania tzw. żelaza gąbczastego²⁵. Gaz syntezowy może być również stosowany w charakterze magazynu energii²⁶.

Rozwoju wymagają natomiast technologie wykorzystania wychwyconego dwutlenku węgla. Opracowywane lub stosowane technologie obejmują m.in.:

- **Produkcję metanolu.** Wytwarzanie metanolu w reakcji CO₂ z wodorem jest procesem budzącym szerokie zainteresowanie ze względu na szereg czynników. W przypadku CO₂ uzyskanego w wyniku wychwytu wtórnego CO₂ oraz bezpośredniego spalania paliw kopalnych w tlenie jest to metoda zapewniająca zerowy ślad węglowy procesom w których zastosowano te metody wychwytywania. Należy jednak pamiętać, że w tym wypadku „ślad węglowy” dotyczy tylko danej części procesu, a nie całego łańcucha technologicznego – finalny efekt zależy od tego, do czego metanol zostanie wykorzystany. W przypadku wykorzystania go w charakterze paliwa lub surowca do wytwarzania paliw emisja CO₂ zostanie jedynie przesunięta w czasie.
- **Elektrolizę CO₂.** Trwają prace nad elektrochemiczną redukcją CO₂ do różnych produktów o wartości dodanej jest rozwijana i obejmuje przede wszystkim otrzymywanie estrów kwasu mrówkowego i szczawiowego oraz metanolu²⁷. W tym ostatnim przypadku zapewnienie zerowego śladu węglowego związane jest z takim samym ograniczeniem, jak w poprzednim przypadku, czyli niestosowaniem go do produkcji paliw, a tylko takie zastosowanie mogłoby wywołać popyt wystarczający dla realnego ograniczenia wpływu gospodarki na postępujące zmiany klimatu.
- **Syntezę chemiczną (organiczną).** Obok wcześniej opisanego wytwarzania metanolu możliwe jest wykorzystanie CO₂ do produkcji poliwęglanów lub innych produktów organicznych, takich jak kwas octowy²⁸ i poli(chloroku winylu)²⁹. Obok proponowanych powyżej metod zastosowania CO₂ pewne technologie są już stosowane. W 2017 roku 112 mln ton CO₂ zużyto do produkcji mocznika, 2 mln ton do produkcji metanolu,



30 tys. ton do produkcji kwasu salicylowego oraz 40 tys. ton do produkcji węglanów cyklicznych³⁰. Wytwarzanie węglanów cyklicznych (głównie węglanu etylenu) ma potencjał wzrostowy ze względu na tendencję zastępowania procesów otrzymywania poliwęglanów metodą fosgenową poprzez technologie wykorzystujące metodę transestryfikacji stopowej. W tym kontekście możliwe jest również opracowanie wytwarzania węglanu difenylu – surowca do produkcji poliwęglanów metodą bezfosgenową – z wykorzystaniem tzw. pętli amoniakalnej. Pętla amoniakalna, to proces wykorzystujący pośrednią aktywizację dwutlenku węgla poprzez jego reakcję z amoniakiem w celu wytworzenia mocznika. W kolejnym etapie mocznik poddawany jest reakcji np. z fenolem, w wyniku czego otrzymywany jest węglan difenylu oraz amoniak, zawracany z powrotem do procesu. Węglan difenylu wykorzystywany jest do produkcji poliwęglanów metodą, w której nie jest wykorzystywany fosgen. W niektórych przypadkach zastosowanie organicznej syntezy chemicznej, jako metody zastosowania CO₂ stwarza kontrowersje. Wynikają one z faktu, że związki alifatyczne mogą ulegać degradacji i uwalniać CO₂ z powrotem do atmosfery już po 6 miesiącach²⁹. Zdaniem autorów artykułu jest to zarzut bezpodstawny, gdyż związki alifatyczne stanowią niewielki odsetek produktów proponowanych metod chemicznej utylizacji CO₂, a jeżeli już powstają w toku tych procesów, to stanowią składnik paliw (co ma uzasadnienie tylko w przypadku CO₂ otrzymanego z biomasy, wobec czego zerowy ślad węglowy i tak jest zapewniony).

- **Zastosowanie CO₂ w technologiach mineralizacji.** Dwutlenek węgla ulega reakcji ze związkami nieorganicznymi, takimi jak tlenek magnezu i tlenek wapnia, w wyniku czego powstają trwałe węglany w stanie stałym. Do reakcji z CO₂ można wykorzystać minerały, które zawierają te związki, można wydobywać lub można wykorzystać odpadowe minerały przemysłowe (w tym żużel). Wytworzone produkty mogą być wykorzystywane m.in. w budownictwie. Do wytworzenia 3,7 tony węglanu mineralnego jest zużywana około 1 tona CO₂³¹.

WYCHWYTYWANIE I SKŁADOWANIE CO₂ - CCS

Metody wychwytywania CO₂ zostały scharakteryzowane w poprzednim rozdziale, gdyż stanowią nieodłączny element zarówno koncepcji CCU, jak i CCS. Wprawdzie w przypadku CCS kładziony jest większy nacisk na badania związane z poprawą ekonomii procesów wychwytywania CO₂, ze względu na to, że stanowią one istotny odsetek całości kosztów tych procesów, jednak podstawowym wyzwaniem technologicznym są metody składowania CO₂.

Sekwestracja (składowanie) CO₂ może być realizowana z wykorzystaniem następujących technologii:

- **Składowanie z wykorzystaniem tworów geologicznych.** Geosekwestracja polega na wtłaczaniu CO₂, zwykle w stanie nadkrytycznym, do podziemnych formacji geologicznych. W tym aspekcie proponowane są zabezpieczenia fizyczne (np. wysoce nieprzepuszczalny



kapok) i geochemiczne mechanizmy, zapobiegające uwolnieniu się CO₂ na powierzchnię³². W tym zakresie wyróżnia się składowanie w skałach porowatych oraz w kawernach solankowych³³, które w cytowanym artykule dotyczy wodoru, jednakże zastosowanie opisanych tam metod w stosunku do CO₂ jest prostrze.

- **Magazynowanie za pomocą minerałów zawartych w skorupie ziemskiej.** Dwutlenek węgla reaguje z większością tlenków metali zawartych w skorupie ziemskiej w reakcjach wydzielających ciepło z wytworzeniem stabilnych węglanów (np. kalcyt, magnezyt). Proces taki zachodzi naturalnie i jest czynnikiem biorącym udział w sekwencji zjawisk stabilizujących poziom CO₂ w ziemskiej atmosferze. Szybkość takich reakcji można przyspieszyć za pomocą katalizatora³⁴ lub przez podwyższenie temperatury i/lub ciśnienia, albo przez wstępną obróbkę minerałów (ta metoda wymaga dodatkowej energii). IPCC szacuje, że elektrownia wyposażona w CCS, wykorzystująca magazynowanie w postaci minerałów potrzebowałaby 60-180% więcej energii niż elektrownia bez niej³⁵. Szacunek ten nie jest wiarygodny ze względu na egzotermiczność procesów łączenia CO₂ z większością tlenków metali. Teoretycznie do 22% masy mineralnej skorupy ziemskiej może tworzyć węglany.
- **Piroliza metanu do acetylenu i wodoru.** Proces pirolizy metanu do acetylenu i wodoru nie jest klasycznie rozpatrywany jako CCU (brak źródeł). Jednak zdaniem autorów artykułu, spełnia założenia definicji, gdyż w procesie otrzymywany jest wodór oraz półprodukt zawierający prawie cały węgiel uczestniczący w bilansie pierwiastkowym procesu (acetylen), który w kolejnym etapie wykorzystywany może być do produkcji cennych surowców gospodarczych, m.in. poli(octanu winylu). Autorzy niniejszego artykułu zwracają uwagę na tę technologię ze względu na to, że została opracowana, wdrożona i stosowana w dużej skali w Zakładach Chemicznych Oświęcim „Dwory” (obecnie Synthos S.A.), a w jej tworzeniu uczestniczyły liczne polskie jednostki badawcze.

WYCHWYTYWANIE I WYKORZYSTANIE ORAZ SKŁADOWANIE CO/CO₂ - CCUS

Koncepcja tego podejścia opiera się na założeniu, że nie zawsze jedynie wykorzystanie tlenu lub dwutlenku węgla jest najbardziej opłacalne. W wielu przypadkach korzystne jest wykorzystanie np. gazu syntezowego pozbawionego CO₂, wówczas dwutlenek węgla może zostać wychwycony w procesach opisanych w poprzednich rozdziałach, natomiast CO w postaci oczyszczonego gazu syntezowego wykorzystany w procesach syntezy chemicznej. Dodatkowe wykorzystanie może być związane z lokalnymi lub technologicznymi ograniczeniami wynikającymi ze stechiometrii procesów.

WYKAZ SKROTOW

CCS – Carbon Capture Storage

CCU – Carbon Capture Utilisation

CCUS – Carbon Capture Utilisation & Storage

Strona 11 z 14

Łukasiewicz – Instytut Organizacji i Zarządzania w Przemysle „ORGMAZ”



OZE – Odnawialne źródła energii

PEM – Polymer electrolyte membrane (PEM) electrolysis

PV – Fotowoltaika

SWE – Supercritical water electrolysis

BIBLIOGRAFIA

- ¹ J.B.S. Haldane: "Daedalus or Science and the Future, A paper read to the Heretics", Cambridge, 1923; Cosma Rohilla Shalizi: Transcript, Berkley, 1993
- ² United States Department of Energy: "The History of Hydrogen", National Hydrogen Association, 2010
- ³ Lawrence W. Jones: "Toward a liquid hydrogen fuel economy", University of Michigan Environmental Action for Survival Teach In. Ann Arbor, University of Michigan, 1970
- ⁴ European Commission: Directorate-General for Research and Innovation, "ERA common industrial technology roadmap on low-carbon technologies for energy-intensive industries", Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2022
- ⁵ Ministerstwo Klimatu i Środowiska, „Porozumienie sektorowe na rzecz rozwoju gospodarki wodorowej w Polsce”, Serwis Rzeczypospolitej Polskiej, 2021, [Porozumienie sektorowe na rzecz rozwoju gospodarki wodorowej w Polsce - Ministerstwo Klimatu i Środowiska - Portal Gov.pl \(www.gov.pl\)](#)
- ⁶ [Hydrogen colours codes - H2 Bulletin](#), *H2 Bulletin*, dostęp 2021-11-20
- ⁷ EWE: "[The colours of hydrogen](#)", EWE Aktiengesellschaft, dostęp 2021-11-21
- ⁸ Soonil Lee, Li Ji, Alex C. De Palma & Edward T. Yu: "Scalable, highly stable Si-based metal-insulator-semiconductor photoanodes for water oxidation fabricated using thin-film reactions and electrodeposition", *Nature Communications*, 12 (2021) 3982
- ⁹ ARP: „[Zielony, niebieski, a może turkusowy? Jak zorientować się w wodorowej „kolorystyce” i czy ma ona sens?](#)”, Agencja Rozwoju Przemysłu S.A., 2021, dostęp 2021-11-23
- ¹⁰ A. W. Hofmann: "Introduction to Modern Chemistry: Experimental and Theoretic; Embodying Twelve Lectures Delivered in the Royal College of Chemistry, London". Londyn, Walton and Maberly, 1866
- ¹¹ P. C. Ghosh, B. Emonts, H. Janßen, J. Mergel, D. Stolten: "Ten years of operational experience with a hydrogen-based renewable energy supply system", *Solar Energy*, 75 (2003) 469–478
- ¹² NASA: "Alternative electrochemical systems for ozonation of water. NASA Tech Briefs (Technical report) ", MSC-23045. NASA, 2007
- ¹³ S. P. S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings: "Hydrogen production via solid electrolytic routes", *WIREs Energy and Environment*, 2 (2012) 473–487
- ¹⁴ Supercritical: "[Developing the world's first high pressure, ultra-efficient electrolyser and lowest cost of pressurised green hydrogen](#)", VentureRadar Ltd, 2020, dostęp 2021-12-06
- ¹⁵ Ming Gong, Wu Zhou, Mon-Che Tsai, Jigang Zhou, Mingyun Guan, Meng-Chang Lin, Bo Zhang, Yongfeng Hu, Di-Yan Wang, Jiang Yang, Stephen J. Pennycook, Bing-Joe Hwang, Hongjie Dai: "Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis". *Nature Communications*, 5 (2014) 4695
- ¹⁶ F.M. Mulder et al.: "Efficient electricity storage with the battolyser, an integrated Ni-Fe-battery and electrolyser", *Energy and Environmental Science* 10 (2017) 756–764

-
- ¹⁷ Detlef Stolten: "Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology", John Wiley & Sons, s. 898, 2016
- ¹⁸ ["ITM – Hydrogen Refuelling Infrastructure"](#), ITM POWER Ensergy Storage | Clean Fuel, 2017, dostęp 2021-12-11
- ¹⁹ Jan Bernholz: ["RWE's former, current and possible future energy storage applications"](#), RWE, s. 10, 2018
- ²⁰ MEGASTACK: ["Cost reduction and performance increase of PEM electrolyzers"](#), Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, Programme Review Days, Bruksela 2016, dostęp 2021-12-11
- ²¹ Bjørnar Kruse, Sondre Grinna, Cato Buch: ["Hydrogen—Status and Possibilities"](#), The Bellona Foundation, s. 20, 2002, dostęp 2021-12-21
- ²² Hiroyuki Koshikawa, Hideaki Murase, Takao Hayashi, Kosuke Nakajima, Hisanori Mashiko, Seigo Shiraishi, Yoichiro Tsuji: "Single Nanometer-Sized NiFe-Layered Double Hydroxides as Anode Catalyst in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Cell with Energy Conversion Efficiency of 74.7% at 1.0 A cm⁻²", *ACS Catal.*, 10 (2020) 1886–1893
- ²³ EIA: ["Cost and Performance Characteristics of New Generating Technologies, Annual Energy Outlook 2021"](#), U.S. Energy Information Administration, 2021, dostęp 2021-09-08
- ²⁴ Ibrahim Dincer, Canan Acar: "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability". *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 34 (2015) 11096
- ²⁵ Amit Chatterjee: "Sponge iron production by direct reduction of iron oxide" PHI Learning, 2012
- ²⁶ Emmanuel O. Oluyede, Jeffrey N. Phillips: "Fundamental Impact of Firing Syngas in Gas Turbines", Proceedings of the ASME Turbo Expo 2007: Power for Land, Sea, and Air. Volume 3: Turbo Expo 2007. Montreal, Canada: ASME, s. 175–182, 2007
- ²⁷ Robert Francke, Benjamin Schille, Michael Roemelt: "Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide—Methods, Mechanisms, and Catalysts", *Chem. Rev.*, 118, 9 (2018) 4631–4701
- ²⁸ ["Carbon Management: Implications for R & D in the Chemical Sciences and Technology \(A Workshop Report to the Chemical Sciences Roundtable\)"](#), The National Academy of Sciences, Waszyngton, 2001, dostęp 2021-12-28
- ²⁹ ["Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide"](#), Global CCS Institute, 2011, dostęp 2021-10-22
- ³⁰ Erdogan Alper, Ozge Yuksel Orhan: "CO₂ utilization: Developments in conversion processes", *Petroleum*, 3 (2017) 109–126
- ³¹ ["Greenhouse Gas Removal"](#) (raport), The Royal Society & Royal Academy of Engineering, s. 54, 2018
- ³² ["Good plant design and operation for onshore carbon capture installations and onshore pipelines - Storage"](#). Global CCS Institute, 2012
- ³³ Radosław Tarkowski, Grzegorz Czapowski: "Salt domes in Poland e Potential sites for hydrogen storage in caverns", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 46 (2018) 21414-21427
- ³⁴ Olaf Schuiling: ["Olaf Schuiling proposes olivine rock grinding"](#), 2011, dostęp 2021-12-29
- ³⁵ B. Metz, O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L.A. Meyer (edytorzy), [Wayback Machine \(archive.org\)](#). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, s. 442, 2005, dostęp 2021-12-30

