

ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА ВЪГЛЕРОДНИТЕ ЕМИСИИ ОТ КОНВЕНЦИОНАЛНИ ЕЛЕКТРИЧЕСКИ ЦЕНТРАЛИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА СИНТЕТИЧНИ ГОРИВА: ОБЗОР

Деница Згурева, Силвия Бойчева

UTILIZATION OF CARBON DIOXIDE GENERATED IN THERMAL POWER PLANTS FOR PRODUCTION OF SYNTHETIC FUELS: AN OVERVIEW

Denitza Zgureva, Silviya Boycheva

The deepening environmental problems caused by carbon emissions into the atmosphere obeys the main challenge to the modern industry related to the transformation of the production processes into zero emission technologies. One of the main CO₂ emitters is the electrical power production in conventional Thermal Power Plants (TPPs) where fossil fuels are used as a primary energy source. The promising technologies for decrease the levels of CO₂ which could be implemented to the existing TPPs is the so called Carbon Capture and Utilization (CCU). These technologies could be applied as direct and indirect approaches to produce derivatives requiring CO₂ as a raw material. This article discusses a specific CCU approach for indirect CO₂ utilization in installations for synthetic fuels syntheses.

Въведение

Един от най-актуалните екологични проблеми с трансграничен характер е непрестанно увеличаващата се концентрация на въглероден диоксид в атмосферата, като той е считан за парниковия газ с най-голям принос към т.нар. глобално затопляне. По своята същност, въглеродният диоксид (CO₂) не е отпадъчен продукт, тъй като представлява основен компонент на жизнения цикъл на растенията, участвайки в процесите на фотосинтеза. Концентрацията на CO₂ в атмосферата се определя от масовия баланс в системата човек-растение, който обаче по време на индустриалната революция е нарушен чрез интегрирането на технологични процеси, генериращи CO₂ в промишлени количества. Развитието на технологиите към днешна дата позволява насочване на изследователската и внедрителска дейности към създаването на възможности за имитиране на естествените биологични процеси в индустриален мащаб. За да се реализира такъв проект е необходимо стабилната и нискоенер-

гийн молекула на CO_2 да бъде преобразувана в продукт с добра пазарна реализация. Възможностите за оползотворяване на CO_2 се основават на разработването на нови химични процеси, като основното предизвикателство пред тях е свързано с реализирането на енергийно ефективни системи, работещи в индустриален мащаб [1].

В последните години интензивно се работи върху различни възможности за оползотворяване на CO_2 , генериран в промишлени обекти, като на Фигура 1 е представена обобщена схема на технологиите, които към настоящия момент се намират в научно-изследователски етап на развитие.

Терминът Carbon Capture and Utilization (CCU) или „Улавяне и оползотворяване на въглерод“ се отнася до технологии и процеси, които след улавянето на CO_2 го използват в материали или носители на енергия директно или след химичното му превръщане във въглеродно съединение. Друг подход (Carbon Capture and Storage – CCS), разглеждан като потенциален за управление на въглеродните емисии, представлява транспортирането и съхранението на втечен въглероден диоксид в дълбоки геоложки формации.

Въпреки, че и двете технологии се стремят да намалят промишлените емисии CO_2 , CCU е фундаментално различна от противоречивите методи за съхранение на въглерод след неговото улавяне и (CCS). Докато CCS се стреми да осигури дълговременно подземно съхраняване на CO_2 ,

УЛОВЕН CO_2				
Хранително-вкусова промишленост Газирани напитки	Биологична конверсия • Алгае • Парникови газове	Производство на пластмаси • Поликарбонати • Полимери	Производство на минерали Карбонати	Противопожарна техника Пожарогасители
Възстановяване на горивни находища • Нефт • Природен газ	Средство за екстракция • Овкусители • Ароматизатори • Декафеинатори	Охладител • Хладилни агенти • Сух лед	Химическа индустрия • Метанол • Уреа • CO • Метан	Течни горива Торове Вторични химикали
Инертен агент • Инертен газ в текстилната промишленост • Защита на въглеродни покрития • Заваряване в защитна атмосфера		Други приложения • Инжектиране в метални отливки • Добавяне към медицински O_2 като респираторен стимулатор • Запълване на флакони под налягане • Пелети от сух лед като шлифовъчен материал		

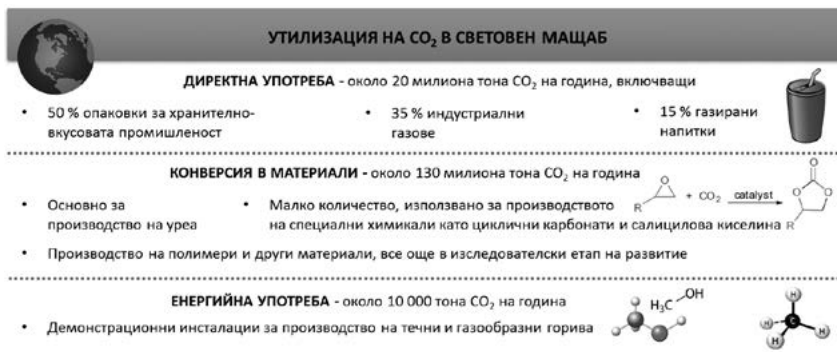
Фигура 1. Обобщена схема на технологиите за оползотворяване на CO_2 , генериран от промишлени обекти

то CCU се опитва да използва CO₂ емисиите като алтернативен източник на въглерод, при което се реализира затваряне на индустриалния въглероден цикъл.

В глобален мащаб много страни са създали изследователски програми за проучване на използването на CO₂, като пример за това е Германия, която понастоящем финансира 33 съвместни проекта с общ бюджет над 100 милиона евро [2]. Голяма част от разработваните лабораторни технологии вече се изследват на следващо ниво в пилотни и демонстрационни инсталации. Например, в Dormagen се произвеждат полиоли, като основа за получаването на строителни пени, а в Werlte, Stuttgart and Dresden се произвеждат синтетични горива. Директното използване на CO₂ е утвърдена практика в някои сектори, като например за производството на газирани напитки, пожарогасители, сух лед и др., но генерираните от индустриалните източници количества CO₂ надхвърлят значително необходимите за захранването на тези производствени сектори.

По данни от Международната агенция по енергетика (IAE), генерираното количество CO₂ от енергопроизводствени предприятия възлиза на 32.5 Gt за 2017 г., като е отчетен ръст от 1.4 % спрямо предходната година. Към настоящия момент, в световен мащаб се утилизират едва 0.15 Gt (Фигура 2) [3].

Енергопроизводствените предприятия като ТЕЦ, ТФЕЦ и КЕЦ, изгарящи органични горива, се явяват голям точков източник на CO₂, което е предпоставка за внедряването на локални CCU технологии на територията на съответната централа, съобразени със специфичните условия на работа на съоръженията. Директното улавяне на CO₂ от потока димен



Фигура 2. Промислено оползотворяване на CO₂ в световен мащаб, разпределено по сектори

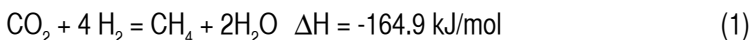
газ и последващото му използване в динамичен цикъл на работа от инсталация за оползотворяване на газа в пазарен продукт, би довело до значителни икономически ползи, поради елиминирането на разходите за транспорт и съхранение на големи обеми CO_2 . От технологиите, които се намират в научно-изследователски етап на развитие, най-перспективни, по отношение на приложимост към големи енергийни обекти, са химичната трансформация на CO_2 в реагенти (урея), горива (течни, газообразни) или използването му за полимеризация и производството на различни видове полимери и поликарбонати.

В настоящото изследване е извършен обзор на технологичните възможности за оползотворяване на въглеродните емисии, генерирани в конвенционални електрически централи чрез производство на синтетични органични горива.

Производство на синтетичен метан от CO_2

Основи на конверсията на CO_2 в метан

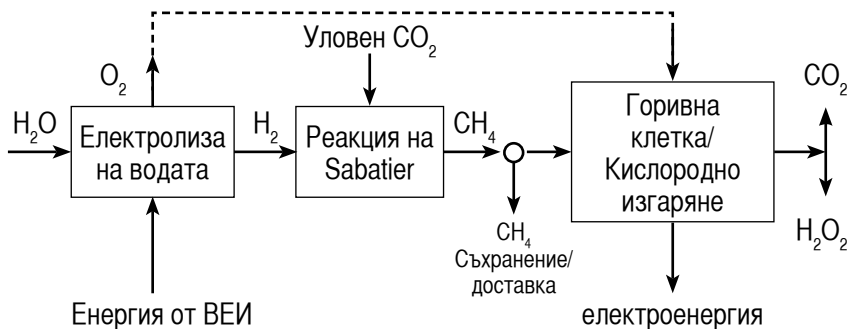
Реакцията на метанизация на CO_2 е открита още през 1902 г. от Paul Sabatier и Jean-Baptiste Senderens, като обещаващо решение за намаляване на емисиите от CO_2 в атмосферата. В съответствие с реакцията на Sabatier, 1 mol метан се получава чрез редуцията на 1 mol CO_2 с 4 mol водород, съобразно химичното уравнение [4]:



Въз основа на това химично взаимодействие се разработва концепцията за технологиите от „енергия към газ“ (power-to-gas technology), които се основават на интеграцията на процеса на електрохимично получаване на водород чрез електролиза на вода, използвайки енергия от възобновяеми енергоизточници и прилагането му за хидрогенирането на CO_2 , уловен от димни газове или газове от промишлени инсталации, до получаването на метан, т.нар. синтетичен природен газ (SNG) [5]. Синтетичният метан (CH_4) може да бъде съхраняван дългосрочно или да бъде прилаган като заместващо природния газ гориво с нулеви емисии от CO_2 .

Чрез тази концепция се решават следните ключови за съвременната енергетика проблеми:

- съхранението на възобновяема енергия;
- интегрирането на възобновяемата енергия в общата енергийна система;
- намаляването на емисиите парникови газове;



Фигура 3. Технологични етапи на конверсията на CO₂ до метан

- получаването на алтернативни горива.

Технологичната схема на процеса включва следните етапи (Фигура 3):

5. получаване на водород (един от най-удачните подходи е чрез електролиза на вода с възобновяема енергия). Електролизните клетки достигат ефективност повече от 70 %, като ефективността им е подобрена при повишени температури и налягания. Като страничен продукт се получава кислород;

6. редукция на CO₂ с H₂ до получаването на CH₄;

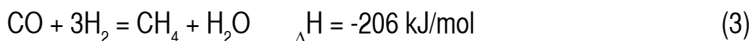
7. съхранение или изгаряне на метана.

Конверсионният фактор на CO₂ до CH₄ зависи от температурата и от моларното съотношение H₂/CO₂, като е постижима пълна конверсия на CO₂ до CH₄. Реакцията на метанизация е екзотермична. Метанизацията на CO₂ протича в температурния диапазон 200-550 °C и налягания от атмосферно до 80 bar, в зависимост от вида на използвания реактор и катализатора. Висока степен на конверсия (~90 %) е измерена при ~300 °C при каталитична редукция върху никелов катализатор при налягане на газовата смес 1 atm и молни съотношения CO₂/H₂=1/4 и CO₂/H₂=1/5. При молни съотношения CO₂/H₂=1/3 на практика отсъства редукция при ниски температури [6].

Относно механизма на реакцията на Sabatier съществуват две основни концепции:

- директна конверсия на CO₂/H₂ в метан;
- преминаването на процеса през формиране на междинен CO, който се метанизира на следващ етап.

Двустепенният редукиционен механизъм се изразява посредством следните взаимодействия [4]:



Освен метан и вода, в крайния продукт могат да се формират и наситени въглеводороди. Най-стабилният съставен C_{2n+2} въглеводород е етанът и той се получава по реакцията:



При редукиционния процес е възможно формирането и на въглеродни отлагания по следния механизъм:



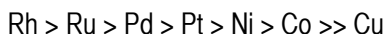
В съответствие с термодинамиката на процесите, образуването на метан от CO_2 и H_2 е благоприятно до максимална температура около 600 °С. Формирането на въглероден оксид от въглероден диоксид, от друга страна, е благоприятно при температури над 800 °С (реакцията е ендотермична). По този начин, процесът трябва да се провежда на няколко етапа, за да се поддържат температурата и концентрацията на CO в реакционния продукт достатъчно ниски. Тъй като образуването на етан не е благоприятно над 400 °С, то при повишени температури се очаква ниска концентрация на C_2H_6 в синтетичния газ.

Резултати от експериментални изследвания, проведени от Schaaf и колектив, показват, че степента на конверсия на CO_2 нараства с повишаване на налягането и понижаване на температура [4]. При атмосферно налягане от 1 bar и реакционна температура от 450 °С може да се постигне превръщане на 78 % CO_2 . Процесът на синтез на метан в пълномащабна инсталация, обаче, изисква по-високи степени на конверсия на CO_2 . С едноетапен процес, висока степен на конверсия може да се постигне само при по-ниски температури или повишено налягане. Чрез увеличаване на налягането до 20 bar и поддържане на температурата 450 °С, конверсията на CO_2 достига ~93 %. По-нататъшното повишаване на работното налягане не увеличава съществено добива на метан.

Катализатори на реакцията на метанизация на CO_2

Като катализатори на реакцията на метанизация на CO_2 са изследвани благородни метали (Rh, Ru, Pd, Pt) поради тяхната висока каталитична активност, но от гледна точка на индустриализацията на този процес, по-голям интерес представляват преходните метали (Ni, Co, Cu, Fe) поради достъпната им цена [7].

При изследването на каталитичната активност на различни катализатори върху хидрогенирането на C-O връзката е установен следния ред на активност [8]:



Каталитичният товар обикновено е 0.05-0.5 wt. % за благородните метали и 5-20 wt. % за останалите метали. Си и Ag катализират основно получаването на метанол CH_3OH . Никелът (Ni) и рутеният Ru са изключително селективни към получаването на метан, но поради високата си цена Ru не представлява индустриален интерес, въпреки най-високата му активност при реакцията на метанизация. Металите Pd, Pt, Rh, Mo, Re и Au катализират едновременно получаването на CH_4 , CH_3OH и CO.

В Таблица 1 са обобщени литературни данни за каталитичната активност на метали и метални системи с висока степен на конверсия и селективност при CO_2/H_2 метанизацията.

Таблица 1. Данни за активността на каталитични системи за метанизация на CO_2/H_2 [9]

Катализатор	T, °C	Подхран- ващ поток $\text{H}_2:\text{CO}_2$	Степен на конвер- сия, %	Селективност за получава- не на CH_4
Rh/Ni(30:70)/ Al_2O_3	400	4:1	90.1	70.8
69.1% $\text{Ni}_5\text{Al-R}$	400	4:1	92.4	99.0
LaNi_4Al	400	4:1	91.5	95.0
25% Ni/ Al_2O_3	235	9:1	99.0	99.7
9.8% Ni/ Al_2O_3	516	11:1	98.0	100
10% Ni/ La_2O_3	300	4:1	90.0	100
10% Ni/ La_2O_3	320	4:1	97.1	100
10% Ni/ La_2O_3	380	4:1	100	100
8% Ni/zeolite	600	10:1	100	80.0
PH(Ni/ SiO_2)	250	2:1	90.0	100
10% Ni/CeO	350	4:1	90.0	100
50Ni-50($\text{Zr}_{0.833}\text{Sm}_{0.167}$)	350	-	95.0	100
Ni-40Mm	300	4:1	91.0	100
Ni-40Zr	300	4:1	89.0	100

Ni-40Sm	300	4:1	86	100
Ru-Microlith	350	5.5:1	93.0	100
Rh-Microlith	395	4:1	95.0	100
Rh-Microlith	225	5.5:1	99.8	100
RuMnNi(5:35:60)/Al ₂ O ₃	400	4:1	99.8	72.4
RuMnCu(10:30:60)/Al ₂ O ₃	220	4:1	99.7	70.0
Rh/Ni(30:70)/Al ₂ O ₃	400	4:1	90.1	70.8
Pt/Co(10:90)/Al ₂ O ₃	400	4:1	70.1	67.8
LaNiO ₃ -500C	300	4:1	77.7	99.4
Ni-La/SiC	350	4:1	76.0	100

Предпочитаните катализатори за индустриални приложения трябва да се характеризират с висока селективност към образуването на метан спрямо други въглеводороди, висока активност, стабилност, време на живот, ниска цена. Най-близо до индустриална реализация са каталитичните системи базирани на никел (Ni) върху подложки от различни материали като Al₂O₃, MCM, SBA-15, ZrO₂, CeO₂, зеолити. От своя страна каталитичните носители (подложките) трябва да осигуряват максимална повърхност, висока дисперсия на каталитичните центрове, стабилност, механична здравина и термична устойчивост [10]. Каталитичните носители оказват влияние и върху селективността и активността на цялата система при процеса на метанизация. Потенциален кандидат за индустриални цели са каталитичните системи Ni/мезопорьозен SiO₂ и Al₂O₃. Високата селективност на системата Ni/Al₂O₃ се свързва с наличието на вътрешна и междучастичкова порьозност и висока основност на каталитичната система, определяща наличието на каталитични центрове на Bronsted-Lewis. Работни температури под 200 °C, обаче, не се допускат в присъствието на катализатор никел, поради потенциалното образуване на силно токсичен карбонил никел от въглеродния оксид [11]. Работната температура, от друга страна, никога не трябва да превишава 550 °C, за да се избегне деактивирането на катализатора чрез синтероване или образуване на въглерод. Поради тези причини, диапазонът на възможните температури в реакторите за метанизация е ясно определен. За да се избегне разграждането на катализатора с каталитични отрови, като сяра или

силоксан, е необходимо почистване на потока CO_2 преди реактора за метанизация.

Каталитични реактори за метанизационния процес

Поради екзотермичния характер на реакцията на метанизация, конструкцията на реактора е от решаващо значение за осъществяване на термичен контрол върху процеса. Изследвана е приложимостта на няколко конструкции реактори при процеса на метанизация: реактори с фиксиран слой, реактори със структуриран пълнеж, реактори с кипящ слой и колони с барботация на суспензията [12]. Независимо от избрания дизайн на реактора, генерираната топлина от реакцията на метанизация трябва непрекъснато да се извежда от реактора. При метанизацията на CO_2 , увеличението на газообразна фракция на метана в продуктивния газ с около 1 mol %, предизвиква повишаване на температурата с около 60 K [4]. Ефективен начин за понижаване на температурите в реактора е намаляването на концентрацията на входящия поток чрез контролираното му разреждане чрез рециркулация на част от изходящия газов поток и охлаждане на продуктивния газ. Охлаждането на продуктивния газ, обаче, води до нежелани загуби на енергия. Алтернативно решение е изотермичен режим на реактора, който се реализира в охлаждаеми реактори, при които топлината от реакционната зона се извежда в охлаждаща среда. Поради ограничения радиален и аксиален пренос на топлина в реакторите с неподвижен слой, е трудно да се осъществи изотермичен режим и възникват зони на локални прегрявания в каталитичния слой и на тръбната система. За по-добър контрол на температурата се реализира адиабатен режим за няколко последователно свързани реактора с фиксиран слой. Контролирането на температурата се осъществява чрез рециркулация на изходящите газови потоци от реакторите, чрез междинни етапи на охлаждане на газа или чрез поетапно добавяне на реакционна смес. Този режим на работа обаче предизвиква висок топлинен стрес върху катализатора и конструктивния материал на реакторите, тъй като температурите варират в диапазона 250- 700 °C [12].

Като алтернатива на реакторите с фиксиран слой, се разглеждат устройствата с кипящ слой. При тях реакцията на метанизация протича във флуидизиран слой от каталитични частици. Благодарение на много доброто смесване на газовите молекули и твърдите частици на катализатора във флуидизирания слой, се постигат високи скорости на масо- и топлопренасянето и се реализират почти изотермични условия. Друго

предимство на реакторите с кипящ слой е много доброто управление на процеса. Трудности при този тип реактори предизвикват абразията и увеличането на катализаторните частици в газовия поток.

При структурираните реактори се прилагат метални конструкции като каталитични носители, които същевременно интензифицират топлопренасянето между катализатора и охлаждащата среда, като по този начин се избягват възникването на зони с локални прегрявания. Основния недостатък на тези съоръжения е технологичните трудности при имобилизирането на катализатора върху металните повърхности [12].

Реакторите с барботажия на суспензия, включват течна фаза с висок топлинен капацитет и висока топлопроводност, която контактува директно с каталитичната повърхност и отнема топлината от екзотермичната реакция. Конструкцията на тези реактори позволява работа в интензивен динамичен режим, при добро управление на топлинните потоци и ограничаване на риска от прегряване или преохлаждане в системата. Въпреки това, производителността на колоните с барботажия е ниска по отношение на добива на метан, поради допълнителната бариера на масопренос между газовата и течната фаза.

Инвестиционни и операционни разходи на инсталация Power-to-Gas

Пресмятането на масовия баланс на Power-to-Gas процес може да се извърши въз основа на стехиометрията по реакцията на Sabatier с отчитане на надстехиометричната необходимост от H_2 . Например, масовите потоци за метанизацията на 2.5 млн.t. CO_2 годишно са обобщени в Таблица 2.

Таблица 2. Масови потоци при метанизацията на CO_2 за инсталация с капацитет 2.5 млн.t. CO_2 годишно [13]

	Входящи потоци		Изходящи потоци		Странични продукти
	CO_2	H_2	H_2O	CH_4	O_2
Стехиометрия	1	4	2	1	2
Моларни маси, g/mol	44.01	2.02	18.02	16.05	15.99
Масови потоци, млн.t/годишно	2.5	0.46	2.04	0.9	3.6
Обемни потоци, млн. $10^3 m^3$ /годишно	-	5.08	-	1.26	-

Специфичната консумация на електролизаторите за получаване на водород чрез алкална електролиза е 4.2 kWh/m³ H₂ и 4.7 kWh/m³ H₂. Приблизителната оценка на капиталовите и операционните разходи на Power-to-Gas инсталация с капацитет 2.5 млн.t. CO₂ годишно (към 2018 г.) показват разчетите, представени в Таблица 3.

Таблица 3. Оценка на капиталовите и операционните разходи на Power-to-Gas инсталация с капацитет 2.5 млн.t. CO₂ годишно (към 2018 г.) [13]

		Фотовол- таична инсталация	Алкална електролиза	Метани- зация	Общо за PtG
Инвести- ционни разходи	млн. EUR	23.633	15.377	5.028	44.038
	EUR/kW	1027	726	237	1990
Опера- ционни разходи	млн. EUR/г.	2.262	1.595	521.67	4.379
	EUR/kW	0.10	0.126	0.046	0.274

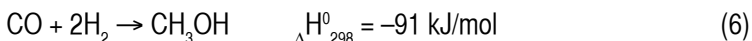
Производство на метанол от CO₂

Друг подход за индиректно енергийно оползотворяване на генерирания CO₂ от енергопроизводствени и индустриални предприятия е използването му като суровина за производство на метанол [14]. Метанолът CH₃OH е органично съединение от групата на алкохолите, което е намерило многобройни и разнообразни приложения в медицината, фармацевцията, производството на пластмасови и гумени изделия, производството на бои и оцветители. С развитието на екологосъобразните и безотпадни енергийни технологии, метанолът е намерил приложение като органично гориво в автомобилните двигатели, енергийните парогенератори и газовите турбини [15]. Към настоящия момент основната част от промишленото производство на метанол се осъществява в централи за преработка на природен и синтетичен газ. Възможността за получаването на метанол от CO₂ би довела до енергийното му оползотворяване като т.нар. биогориво с нулев въглероден отпечатък. Изгарянето на метанол също така е съпроводено с отделянето на по-ниски концентрации NO_x в потока димен газ в сравнение с изгарянето на природен газ. В свое изследване от 2000 г. Steinberg извършва задълбочен технико-икономически анализ на възможностите за замяна на конвенционалните органични горива с

метанол, с който показва наличието на редица явни и неявни ползи за икономиката и околната среда [16].

Основоположници на идеята за получаване на метанол от CO_2 и вода са Steinberg и Dang, които през 1977 г. публикуват изследване върху получаването на метанол от атмосферен въздух и вода чрез с помощта на термоядрен реактор [17], като след това идеята е развита и са предложени редица алтернативни концепции за получаването на CO_2 и H_2 , необходими за реакцията, като са изследвани и различни катализатори [18-20]. Носителят на Нобелова награда за химия, George Olah развива идеята за насърчаване на метаноловата индустрия, като част от концепцията за „антропогенен химичен въглероден цикъл“ за постигане на затворен въглероден цикъл в околната среда [20].

Наличните техники за индустриално производство на метанол чрез преобразуване на синтетичен газ, добит от изкопаеми горива (с основен състав CO и H_2), се основават на протичането на реакцията, описана с у-ние 6, върху метални катализатори (напр. система Cu-Zn) при налягане в диапазона 5-10 МПа и температура 200-300 °С.

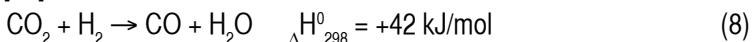


В концепцията на CCU се изследва използването на CO_2 вместо CO при синтеза на метанол - уравнение (7):



Реализирането на този процес, обаче е свързано с преодоляването на две основни предизвикателства: активирането на CO_2 и доставянето на значителна енергия за осъществяване на процеса.

Хидрогенирането на CO_2 до метанол, може да бъде съпътствано от реакция водеща до получаването на CO (reverse water gas shift, RWGS) [21]:



Химичните взаимодействия, изразени чрез уравнения (7) и (8) показват, че добивът на метанол ще намалява за сметка на формирането на CO с увеличаване на реакционната температура, тъй като образуването му е екзотермично, а RWGS реакцията - ендотермична. Поради химичната инертност и ниската реактивност на CO_2 обаче за производството на метанол е необходима повишена реакционна температура (над 240 °С), за да е възможно той да се активира. Повишаването на реакционната температура благоприятства образуването и на други странични продукти, като алкохоли или въглеводороди, като се намалява селективността на процеса за производство на метанол.

В този случай, правилният избор на високоефективен катализатор може да увеличи значително производството на метанол и същевременно да елиминира образуването на нежелани странични продукти. Катализаторите, прилагани в хидрогенирането на CO_2 , най-често са модификации на катализаторите, използвани при хидрогенирането на CO .

Активността на катализаторите, както в общия случай, така и при превръщането на CO_2 в метанол, зависи от редица фактори [22,23]: (1) количество и разпределение на активните центрове на катализатора; (2) равномерността в размера на каталитичните частици; (3) равномерното разпределение на катализатора върху носителя; (4) вид на каталитичната система; (5) специфичната повърхност на каталитичните носители; (6) време на живот на катализаторите и деактивацията им. Една от най-изследваните каталитични системи за хидрогениране на CO_2 в метанол е $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$, поради високата активност на Cu , обусловена от окислително-редукционния потенциал на двойката Cu^0/Cu^+ в съчетание с по-ниската цена в сравнение с благородните метали. Al_2O_3 изпълнява функцията на каталитичен носител, поради механичната си здравина и осигурява необходимата за каталитични процес повърхност чрез порьозната си структура [22], а ZnO осигурява стабилността на каталитичната система Cu/ZnO [24]. Отделянето на вода влошава каталитичния процес, поради хидрофилната природа на носителя Al_2O_3 и поради действието ѝ като инхибитор на активните центрове на катализатора [25]. Компанията Lurgi, която е лидер в технологията за синтез на метанол, в сътрудничество със Süd-Chemie, използват за преобразуване на CO_2 и H_2 в метанол катализатор с висока активност, базиран на Cu/ZnO , с търговска марка C79-05-GL [26]. Високо стабилни катализатори за производство на метанол са разработени и от други водещи компании Mitsubishi Gas Chemical, Sinetix и Haldor Toplsøe [26]. Като каталитична система с подобрена функционалност е предложена структурата Cu-ZnO/ZrO_2 .

Изследванията показват, че директната конверсия на CO_2 до метанол е технологично по-благоприятен процес и се характеризира с повече предимства пред производството на CH_3OH от синтетичен газ. Процесът е по-малко екзотермичен, което опростява оборудването, по-селективен, CO_2 и H_2 могат да се въвеждат като отделни чисти потоци в регулирани стехиометрични съотношения според вида на катализатора, без да е необходимо оборудване за реформинг [27]. Ценовият анализ показва около 475 EUR за тон метанол, получен в инсталация с два реактора от мембранен тип и последваща дестилационна колона, с

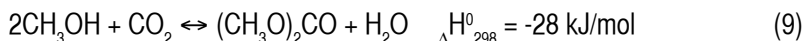
включени всички инвестиционни (за срок на откупуване 10 г.) и експлоатационни разходи [28].

Диметил карбонат (DMC)

DMC се счита за екологично чист химикал с редица предимства като биоразградимост, ниска биоаккумуляция и ниски токсичност и корозивност [14]. DMC е ценен реагент за производството на органични съединения, поради голямата си активност към нуклеофилни молекули (първични амини и феноли) [29]. DMC е класифициран в най-зелената „препоръчителна“ категория според класификацията за неполярни разтворители и е потенциален заместител на редица кетони и етери в бои и лепила [30]. DMC се прилага като карбонилационен агент за заместване на опасния газ фосген при синтеза на поликарбонати или изоцианати, или като метилиращ агент вместо диметилсулфат и метилхалиди [31]. Диметил карбонатът (DMC) е междинен продукт при синтеза на полиуретан, лекарства и селскостопански химикали. DMC се прилага като електролит в акумулаторни литиево-йонни батерии, като подобрява ефективността на електрохимичния цикъл. Инсталации за синтез на DMC са въведени в индустриални мащаби от 1980 г. в Германия, Франция, Италия, САЩ, Канада и др.

DMC е едно от оксигенираните горива с нарастващ интерес като алтернатива на дизеловото гориво или като добавка в конвенционалните въглеродородни горива, тъй като увеличава октановото им число, поради високото си съдържание на кислород (съдържание на кислород 53.28 wt %) [32].

DMC се синтезира чрез фосгениране, като недостатъците на този процес са използването на силно токсичен и корозивен газ фосген и формирането на големи количества неорганични соли [33]. Понастоящем най-разпространената технология за получаване на DMC е чрез окислително карбонилиране на метанол с O₂, но също се прилагат процеси, включващи междинни продукти като урея, пропилен карбонат и етилен карбонат [30,32]. В контекста на CCU, директният синтез на DMC от CO₂ е обещаващ, поради ползите за околната среда от използването на CO₂ и превръщането му в ценни за практиката продукти. Реакцията между метанол и CO₂ за директно получаване на DMC е изследвана още през 80-те години на миналия век (Hoffman, 1982).



В Таблица 4 са представени характеристики на метанолови горива, получени от CO₂ в съпоставка с конвенционални горива.

Таблица 4. Характеристики на метанолови горива, получени от CO₂ [14,32]

Характеристика	Горива на базата на рециклиран CO ₂		
	Метанол	DMC	DME
C/H/O (wt. %)	38/12/50	40/7/53	52/13/35
Точка на кипене (°C)	65	90	-25
Плътност (kg/l)	0.79	1.07	0.67
Възпламенима концентрация във въздуха (vol. %)	5.5-36	4.2-13	3.4-17
Октаново число	100	127	35
Цетаново число	5	-	55-60
Горна топлина на изгаряне (GJ/ton)	22.9	19.6	31.7
Долна топлина на изгаряне (GJ/ton)	20.1	13.5	28.9

Диметиллов етер (DME)

DME е едно от производните на метанола, които първоначално са получени чрез дестилация на странични продукти от синтеза на метанол под високо налягане [14]. В световен мащаб потреблението на DME е около 6.3 милиона тона годишно. DME е нетоксична и биоразградима екологична смес, с високо цетаново число и физикохимични свойства, подобни на втечнения пропан-бутан (LPG). Диметилвият етер (DME) се счита за едно от обещаващите възобновяеми алтернативни горива, а производството му - като технологичен подход за съхранение на водород [34]. Диметилвият етер се характеризира с много добро изгаряне и се счита за чисто гориво, тъй като генерира ниски нива на емисии от CO₂ и NO_x в сравнение с LPG и конвенционалното дизелово гориво, както и не отделя прахови частици и SO_x. Поради това, DME се счита за алтернатива на LPG и дизеловото гориво в газовите турбини и горивните клетки [14].

Производството на DME е наличен, добре известен и сравнително

	H2	Конвенционални горива		
		Пропан	Бензин	Дизел
		82/18	88/12	86/14
	-253	-42	30-190	180-630
	$8.9 \cdot 10^{-5}$	0.50	0.75	0.84
	4-74	0.4-2.1	1.4-7.6	0.6-7.5
	>130	112	90-100	15-25
	-	5	-	40-55
	142.2	50.2	47.0	45.8
	120.2	46.3	44.0	42.8

прост процес, който се състои от две основни реакции: получаване на метанол (уравнения (6), (7)), и дехидриране на метанола (уравнение (10)).



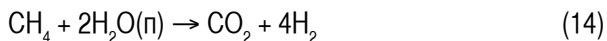
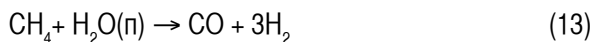
Двата етапа (синтез на метанол и метанолна дехидратация) могат да бъдат комбинирани в един процес, който се нарича директен синтез на DME. Директния синтез на DME се изразява чрез следните реакции:



Получаване на водород за метанизацията на CO₂ и производството на метанол

За да се осигури утилизацията на CO₂ чрез производството на синтетичен газ или метанол е необходимо да се осигури и H₂ за протичане

на химичните реакции. Разработването на технологично решение за осигуряване на промишлени количества водород е едно от основните предизвикателства пред изграждането на комерсиална CCU система. Към настоящия момент най-широко приложение за добиване на синтетичен H_2 са намерили технологиите, основаващи се на реформинга на природен газ с пара, които осигуряват 96 % от световното му производство [14]. За понижаване на параметрите на парата, необходима за протичане на реакцията, се използват катализатори, най-често изработени от Ni. Работните параметри на инсталациите за газов реформинг са в температурен обхват от 500-900 °C и налягане от 0.3-2.5 МПа. Взаимодействието между метана и водната пара протича по две реакции, като в крайния продукт освен синтетичен H_2 има CO или CO_2 , като делът на CO_2 намалява при повишаване на съотношението H/C. Ефективността на газовия реформинг е 70-85 %, а реакциите на получаване се описват от уравнения (13) и (14):



Други процеси за получаване на синтетичен водород от въглеродородни горива, намерили приложения, са частичното им окисление и автотермичния реформинг, които се съпровождат с получаването на значителен дял на CO. Частичното окисление, по своята същност, представлява непълно изгаряне на въглеродородното гориво, при което се получават CO и H_2 при протичане на екзотермична реакция (у-ние 15):

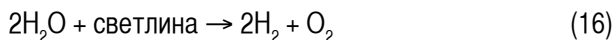


Основно предимство на частичното окисление е получаването на топлинен поток, който може да намери енергийно приложение в производствения цикъл. Тази особеност на технологията, заедно с липсата на необходимост от воден или парен поток, обуславят по-ниските експлоатационни разходи спрямо тези при газовия реформинг. Недостатък е необходимостта от вторичен технологичен цикъл за сепарирането на чист H_2 поток.

Друг подход за получаване на синтетичен водород, разработен още през 70-те години на миналия век, е термохимичното разделяне на водата и производство на водород [35]. Термохимичното разделяне на водната молекула се характеризира с по-ниска ефективност спрямо газовия реформинг, която достига до 50 %. Теоретичната температура, при която протича дисоциацията на водата е над 2500 °C, поради което в тези термохимични цикли се използват химични реагенти за понижаване на

реакционната температура. Освен по-ниската ефективност на процеса на получаване на H_2 , термолизата притежава редица недостатъци, които я определят като неконкурентна технология за промишлени приложения, включващи: ниски скорости на конверсия, трудно разделяне на газовете, корозия на конструкционните материали, високи енергийни загуби от топлообмен и т.н.

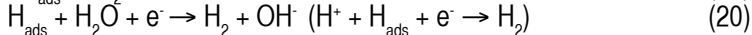
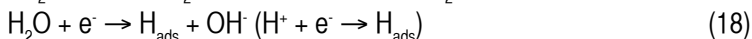
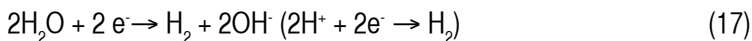
Един от предлаганите подходи за подобряване на процесите на термолиза на водата е осигуряването на необходимата температура за дисоциация на H_2O молекулата чрез оползотворяване на слънчева енергия. Този подход е обещаващ за промишлено приложение, тъй като осигурява едновременно повишаване на технико-икономическите показатели на процеса и понижаване на вторичното негативно влияние върху околната среда. Получаването на H_2 чрез директна фотоконверсия се описва от у-ние 16:



Получаването на синтетичен H_2 за целите на енергийното оползотворяване на CO_2 може да се осигури и чрез комерсиализираната още от 1890 г. електролиза на водата, която се основава най-общо на пропускането на постоянен ток през два електрода, потопени във воден разтвор, което води до разкъсване на химическите връзки във водната молекула и разделянето ѝ на водород и кислород. Към настоящия момент 4 % от световното производство на синтетичен H_2 е осигурено от инсталации за електролиза на вода.

Електролизното получаване на H_2 се изразява чрез следната последователност от процеси [36]:

Катодни реакции:



H_{ads} е водороден атом, образуван от протонното разтоварване на H^+ и се адсорбира върху повърхността на катода.

Анодна реакция:



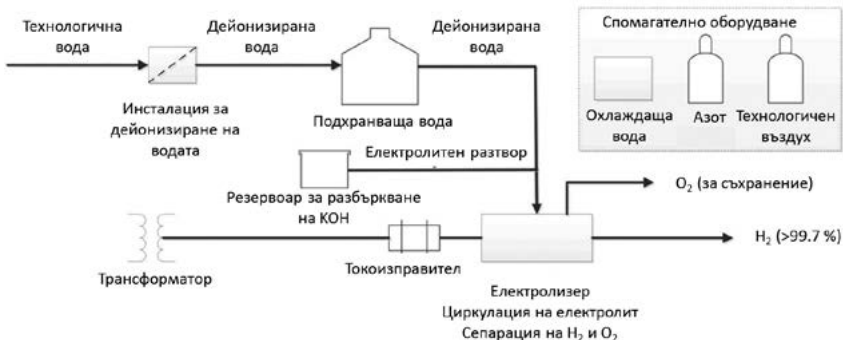
Сумарна реакция:



Таблица 5. Производство на водород чрез термоллиза на водата [14]

Тип	Реагенти	Етапи	maxТемп. °С	η, %
Сярно-йоден цикъл	$I_2; SO_2$	3	800	40–50
Сярно-амонячен цикъл	$SO_2; NH_3$	5	850	26-50
Карра Mark–10	$I_2; SO_2; NH_3; Na_2SO_4$	5	870	-
Са–Вr цикъл	$CaBr_2$	3	770	40-50
УТ-3 цикъл	$CaBr_2; Fe_3O_4$	4	730	40-50
Fe–Cl цикъл	$FeCl_2; Cl$	4	925	49
Сu–Cl цикъл	$CuCl_2; Cu$		525	27
Сu–SO4 цикъл	$CuO; SO_2$	4	825	25

Основните предимства на тази техника се заключават в простота на процесите и лесното разделяне на продуктите на реакцията. По време на електролизата не се генерират парникови газове и се произвеждат водород и кислород, които по-нататък могат да бъдат прилагани за индустриални цели. За производството на 1 t водород се консумират около 9 t вода и 50 MWh електроенергия, което е съпроводено и с получаването на 8 t кислород [37]. Енергийната ефективност, дефинирана като отношение на химичната енергия, добита от доставената електрическа енергия, към вложената за нуждите на процеса електроенергия, при практическа реализация достига 50-70 %. За пълномащабни инсталации, производството на водород се извършва чрез алкална електролиза (alkaline water electrolysis, AEL), като дебитът на инсталациите достига до 1000 m³/h (Фигура 4). Технологиите на електролиза



Фигура 4. Технологична схема на процеса на промишлена алкална електролиза

най-общо могат да се класифицират на два типа: нискотемпературна електролиза, която протича при температури от 70 °С до 100 °С и високотемпературна електролиза, протичаща при 500 - 950 °С.

Един от най-икономичните начини за генериране на газообразен водород за промишлени цели на площадката на дадено предприятие е т.нар. крекинг на амоняк [38]. Процесът се основава на дисоциацията на амонячната молекула, която протича по следния начин:

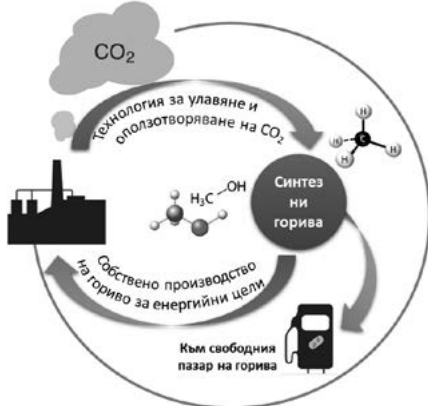


Крекинг процесът се извършва при температура около 850 °С, която се поддържа от външен енергиен източник. Процесът протича във високотемпературен реактор, запълнен с никелов катализатор, върху който се осъществява дисоциацията и амонякът се разделя елементарно на 75 % H_2 и 25 % N_2 при точка на оросяване от -30 °С. Тъй като N_2 е инертен газ, тази смес се третира като чист газообразен водород. За намаляване на остатъчното съдържание на амоняк и получаване на много сух газ, на изхода от крекинг реактора се поставя молекулно сито.

През последните години интензивно се работи върху подобряване на енергийните характеристики на системите за крекинг на амоняк, като са получени обещаващи резултати с потенциално промишлено приложение с помощта на нови окислителни каталитични системи. Концепцията се основава на първична адсорбция върху Al_2O_3 носител, която по своята природа е екзотермична реакция и генерира достатъчно количество топлина за вторичната реакция на окислително разлагане. Крайните продукти на реакцията са инертен N_2 , водни пари и чист H_2 .

Заключение

Въвеждането на технология за улавяне и оползотворяване на CO_2 , получен от изгаряне на органични горива в ТЕЦ, би осигурило възможност за едновременно удовлетворяване на изискванията за намаляване на парникови газове и за рециклиране на антропогенни и техногенни отпадъци (Фигура 5). Производството на синтетични горива ще доведе до осигуряване на независима собствена горивна



Фигура 5. Улавяне и оползотворяване на CO_2 , получен от изгаряне на органични горива

база (при производството на метан) или до изграждане на нов промишлен отрасъл на територията на ТЕЦ, който да генерира търговски продукт с висока стойност (при производство на метанол). Ключов момент при избор на система за енергийно оползотворяване на генерирания CO_2 от конвенционален горивен процес е оптималният подбор на спомагателна инсталация за производство на водород. При оценяване на технологиите за конкретното предприятие е необходимо да се отчетат следните фактори:

- сложност на внедряване на площадката;
- възможност за производство на H_2 с минимални емисии CO_2 ;
- достъпност на изходната суровина за производство на водород (цена, независим източник, гарантирани количества);
- енергийна ефективност на инсталацията;
- необходимост от осигуряване на съответните лицензи за съхранение и производство на химически агенти.

Литература:

- [1] Irlam L., Global cost of carbon capture and storage, Reports of Global CCS Institute, 2017.
- [2] Mennicken L., Janz A., Roth S., The German R&D Program for CO_2 Utilization—Innovations for a Green Economy, Environmental Science and Pollution Research, vol. 23, p. 11386–1392, 2016.
- [3] IEA Statistics, CO_2 emissions from fuel combustion: Overview, 2018.
- [4] Schaaf T., Grunig J., Schuster M.R., Rothenfluh T., Orth A., Methanation of CO_2 - storage of renewable energy in a gas distribution system, Sustainability and Society, DOI 10.1186/s13705-014-0029-1
- [5] Wulf C., Linssen J., Zapp P., Chapter 9 - Power-to-Gas—Concepts, Demonstration, and Prospects in Hydrogen Supply Chains: Design, Deployment and Operation, p. 309-345, 2018
- [6] Barbarossa V., Capriccioli A., Sardella B., Tosti S., Carbon dioxide utilization for methane production by renewable energy sources, In: Sustainable Fossil Fuels For Future Energy, Roma (2009).
- [7] Frontera P., Macario A., Ferraro M., Antonucci P.L. Supported Catalysts for CO_2 Methanation: A Review, Catalysts, 7, 59, 2017. Doi:10.3390/catal7020059.
- [8] Younas M., Kong L.L., Bashir M., Nadeem H., Shehzad A., Sethupathi S., Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO_2 , Energy Fuels 30 (11), p. 8815–8831, 2016.
- [9] Goodman D. J., Methanation of Carbon Dioxide, UCLA Electronic Theses

- and Dissertations, 2013 <https://escholarship.org/uc/item/3nd6n502>.
- [10] Guo X., Traitangwong A., Hu M., Zuo C., Meeyoo V., Peng Z., Li C., Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material, *Energy and Fuels* 32 (3), p. 3681-3689, 2018
- [11] Hucul D., Brenner A., High Methane Formation During the Temperature-Programmed Decomposition in Flowing Hydrogen of Supported Mononuclear and Polynuclear Carbonyl Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1), p. 217-219, 1981.
- [12] Held M., Schollenberger D., Saurshell S., Bajor S., Kolb T., Power-to-Gas: CO₂ Methatation Concepts for SNG Production at the Engler-Bunte-Institut, *Chem. Ing. Tech.* 92 (5) pp. 595-602, 2020. DOI: 10.1002/cite.201900181.
- [13] Baier J., Schneider G., Heel A., A Cost Estimation for CO₂ Reduction and Reuse by Methanation from Cement Industry Sources in Switzerland, *Front. Energy Res.* 6 (5), 2018, Doi: 10.3389/fenrg.2018.00005.
- [14] Huang C.-H., Tan C.-S. A Review: CO₂ Utilization, Aerosol and Air Quality Research, 14, pp. 480-499, 2014.
- [15] Day W., Methanol fuel in commercial operation on land and sea, *J. of Gas Turbine World* 21, 2016
- [16] Steinberg M., CO₂ Mitigation and Fuel Production, Symposium on CO₂ Conversion and Utilization in Refinery and Chemical Processing. ACS Meeting, San Francisco, CA: 74, 2000
- [17] Steinberg M., Dang V.D., Production of Synthetic Methanol from Air and Water Using Controlled Thermonuclear Reactor Power—I. Technology and Energy Requirement, *Energy Convers.* 17, p. 97-112, 1977
- [18] Steinberg M., The Carnol Process System for CO₂ Mitigation and Methanol Production. *Energy* 22, p. 143-149, 1997
- [19] Joo, O.S., Jung, K.D. and Jung, Y., CAMERE Process for Methanol Synthesis from CO₂, Hydrogenation. *Stud. Surf. Sci. Catal* 153, p. 67-72, 2004
- [20] Olah G.A., Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 2636-2639, 2005
- [21] Aresta M., Dibenedetto A., Utilisation of CO₂ as a Chemical Feedstock: Opportunities and Challenges, *Dalton Trans*, p. 2975-2992, 2007
- [22] Razali N.A.M., Lee K.T., Bhatia S., Mohamed A.R., Heterogeneous Catalysts for Production of Chemicals Using Carbon Dioxide as Raw Material: A Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 16: 4951-4964, 2012
- [23] Bonura G., Arena F., Mezzatesta G., Cannilla C., Spadaro L., Frusteri F, Role of the Ceria Promoter and Carrier on the Functionality of Cu-based Catalysts in the CO₂-to-methanol Hydrogenation Reaction, *Catal. Today*

- 171, p. 251–256, 2011.
- [24] Behrens M., Lolli G., Muratova N., Kasatkin I., Hävecker M., d'Alnoncourt R.N., Storcheva O., Köhler K., Muhler M., Schlögl R., The Effect of Aldoping on ZnO Nanoparticles Applied as Catalyst Support, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, p. 1374–1381, 2013.
- [25] Wang F., Liu Y., Gan Y., Ding W., Fang W., Yang, Y., Study on the modification of Cu-based Catalysts with Cupric Silicate for Methanol Synthesis from Synthesis Gas, *Fuel Process. Technol.* 110, p. 190–196, 2013.
- [26] Al-Saydeh S.A., Zaidi S.J., (August 16th). Carbon Dioxide Conversion to Methanol: Opportunities and Fundamental Challenges, *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*, Karamé I., Shaya J., Srour H. (Eds.), IntechOpen, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.74779.
- [27] Marlin D.S., Sarron E., Sigurbjörnsson Ó., Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol Synthesis, *Frontiers in Chemistry*, 2019. doi: 10.3389/fchem.2018.00446.
- [28] Borisut P., Nuchitprasittichai A., Methanol Production via CO₂ Hydrogenation: Sensitivity Analysis and Simulation—Based Optimization, *Frontiers in Energy Research*, 2019. doi: 10.3389/fenrg.2019.00081
- [29] Keller N., Rebmann G., Keller V., Catalysts, Mechanisms and Industrial Processes for the Dimethylcarbonate Synthesis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 317, p. 1–18, 2010
- [30] Pyo S.-H., Park Ji-H., Chang T.-S. Hatti-Kaul R. Dimethyl Carbonate as a Green Chemical, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 5, pp. 61-66, 2017
- [31] Cao Y., Cheng H., Ma L., Liu F., Liu, Z., Research Progress in the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol, *Catal. Surv. Asia* 16, p. 138–147, 2012
- [32] Abdalla A.O.G., Liu D. Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review, *Energies*, 11, 1552; 2018, Doi:10.3390/en11061552
- [33] Shi F., Deng Y., Sima T., Peng J., Gu Y., Qiao B., Synthesis of symmetric urea derivatives with carbon dioxide in ionic liquids, *Angew. Chem.*, 2003, 115, 3379-3382, doi:10.1002/ange.200351098.
- [34] I. Dincer, Y. Bicer, Enhanced dimensions of integrated energy systems for environment and sustainability (Chapter 7), In: *Integrated Energy Systems for Multigeneration*, pp. 403-440, 2020. Doi.org/10.1016/B978-0-12-809943-8.00007-8
- [35] Bičáková O., Straka P., Production of Hydrogen from Renewable Resources and Its Effectiveness. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, p. 11563–11578, 2012

- [36] Hashimoto K, Kumagai N., Izumiya K., Takano H., Kato Z., The production of renewable energy in the form of methane using electrolytic hydrogen generation Energy, Sustainability and Society 2014, 4:17 [25] Abbasi T., Abbasi S.A., 'Renewable' Hydrogen: Prospects and Challenges. Renewable Sustainable Energy Rev. 15, p. 3034–3040, 2011.
- [37] Armaroli N., Balzani V., The Hydrogen Issue, ChemSusChem 4, p. 21–36, 2011
- [38] Kordesch K., Hacker V., Fankhauser R., Faleschnin G., US Patent US6936363B2, 2001

Изследването е в рамките на научно-изследователски проект финансиран от Научно-изследователски сектор при Технически университет-София чрез договор № 201ПР0020-10.

Автори:

Гл. ас. д-р инж. Деница Маринова Згурева, Технически Университет – София, Колеж по енергетика и електроника, тел. 02/965 2297, dzgureva@tu-sofia.bg

Доц. д-р инж. Силвия Василева Бойчева, Технически Университет – София, катедра Топлоенергетика и ядрена енергетика, тел. 02/965 2537, sboycheva@tu-sofia.bg