

Paliwa gazowe niekonwencjonalne

Non-conventional gas fuels

Grzegorz Rosłonek^{*)}

Słowa kluczowe: paliwa niekonwencjonalne, biogaz, biometan, wodór, SNG, reforming parowy, piroliza, elektroliza

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono przegląd istotnych współcześnie niekonwencjonalnych paliw gazowych innych niż gaz ziemny, takich jak: biogaz, biometan, wodór, syntetyczny gaz ziemny (SNG), które obecnie można uznać jako dodatkowe substytuty gazu ziemnego a w przyszłości mogą także zastępować gaz ziemny. W artykule przedstawiono również ogólne metody otrzymywania tych paliw, ich znaczenie dla przyszłej energetyki i ich potencjalne korzyści na przyszłość, w tym także ekologiczne. Zwrócono też uwagę na wybrane aspekty techniczne w skali globalnej wymagające dopracowania w najbliższej przyszłości.

Keywords: non-conventional fuels, biogas, biomethane, hydrogen, SNG, steam reforming, pyrolysis, electrolysis

Abstract

This article presents an overview of important contemporary non-conventional gaseous fuels other than natural gas, such as: biogas, biomethane, hydrogen, synthetic natural gas (SNG) which can now be considered as additional substitutes of natural gas and may also replaced natural gas in the future. The article presents also general methods of obtaining these fuels, their importance for the future energy industry and their potential benefits for the future including ecological aspect. The attention was also paid to selected technical aspects on a global scale that require refinement in the near future.

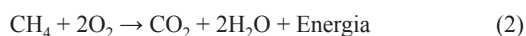
Wstęp

Patrząc z historycznego punktu widzenia, od początku istnienia świata, ludzkość pozyskiwała energię w wyniku spalania paliw węglowych. Początkowo paliwami tymi były stałe paliwa pochodzenia roślinnego, ale stopniowo, choć na przestrzeni tysiącleci, przechodzono na paliwa typowo kopalne. Już w okresie rewolucji przemysłowej, zapoczątkowanej w Anglii w XVIII w., dominującym paliwem stał się wydobywany węgiel kamienny. Zasoby drewna okazywały się za małe na potrzeby energetyczne dla przemysłu i praktycznie drewno od tamtych czasów do dziś stanowi paliwo o bardzo marginalnym wykorzystaniu. W połowie XIX w. doceniono ropę naftową jako paliwo i surowiec, a gaz ziemny praktycznie dopiero na początku XX wieku.

Idea wykorzystania paliw węglowych jako nośników energii polega na reakcji spalania węgla, wg poniższego równania:



W odniesieniu do gazu ziemnego, w przypadku którego dominującym składnikiem węglowodorowym jest metan, reakcję spalania można zapisać w uproszczeniu jako reakcję spalania metanu:



Wartości kaloryczne dla reakcji (2) w odniesieniu do ciepła spalania i wartości opałowej wynoszą odpowiednio [11]: 39,83 MJ/m³ i 35,89 MJ/m³ w warunkach normalnych (tzn.: 0°C dla procesów pomiarów objętości i 25°C dla procesów spalania, oraz przy ciśnieniu 101,325 kPa).

Typowymi produktami reakcji spalania substancji organicznych są para wodna i dwutlenek węgla. Paliwa kopalne, jako paliwa

pochodzenia organicznego, w wyniku spalania prowadzą do emisji CO₂, co dziś próbuje się ograniczać. W rzeczywistości natura co najmniej do połowy XX w. radziła sobie z emisją dwutlenku węgla do atmosfery ze spalania paliw kopalnych poprzez zjawisko fotosyntezy [9]. Proces ten polega na wytwarzaniu związków organicznych (cukry) z materii nieorganicznej, jaką stanowią CO₂ i woda obecne w atmosferze. Fotosynteza zachodzi w komórkach roślinnych zawierających zielony barwnik – chlorofil – przy udziale światła słonecznego. Fotosynteza jest jedną z najważniejszych przemian biochemicznych na Ziemi i może powodować „zagospodarowywanie” nadmiarowego dwutlenku węgla w atmosferze ziemskiej, prowadząc ponownie do wytworzenia cennej substancji organicznej. W sposób uproszczony proces fotosyntezy można opisać równaniem (3):



gdzie wytworzoną materią organiczną jest węglowodan, np. glukoza. Warto zwrócić uwagę, że w wyniku fotosyntezy następuje nie tylko zagospodarowanie nadmiarowego dwutlenku węgla, ale także chemiczny zwrot do atmosfery tlenu, który wcześniej był z niej pobrany do procesów spalania. Niestety ilości tlenu pobieranego do procesów spalania i ilości tlenu zwracanego w wyniku fotosyntezy nie są ilościami równomolowymi [18].

Problem współczesnego świata polega jednak na tym, że produkcja energii z paliw kopalnych jest tak duża, że natura nie jest dziś w stanie nadmiarowego dwutlenku węgla zagospodarować równowagowo, poprzez proces fotosyntezy. Poza tym emisja dwutlenku węgla do atmosfery wynika nie tylko z wykorzystywania paliw kopalnych do procesów ściśle energetycznych, ale także do procesów surowcowych, do dalszych syntez przemysłowych.

^{*)} Grzegorz Rosłonek – PGNiG SA, 01-224 Warszawa, ul. M. Kasprzaka 25, e-mail: grzegorz.roslonek@pgnig.pl

Współczesne trendy polegające na hamowaniu nadmierowej emisji CO₂ do atmosfery, zainicjowały trendy rozwojowe dla gospodarki niskoemisyjnej, czy docelowo – zeroemisyjnej. Gaz ziemny, w okresie transformacji, postrzegany jest jako odpowiednie paliwo przejściowe, które jest znacznie mniej emisyjne niż węgiel. Ograniczanie emisji dwutlenku węgla skłania przemysł gazowniczy do rozważenia możliwości wykorzystywania już teraz takich paliw jak:

- wodór, który w procesie spalania nie emituje CO₂,
- biogaz/biometan, w przypadku którego podczas spalania dochodzi do faktycznej emisji CO₂, ale jako paliwo OZE (Odnawialne Źródło Energii), to dwutlenek węgla za spalania biogazu/biometanu podlega cyklowi życia w obiegu zamkniętym, w procesie wytwarzania paliwa z pochłanianiem CO₂ z atmosfery, oraz spalanie paliwa z równomolową emisją CO₂ do atmosfery,
- SNG (ang.: Substitute Natural Gas) jako „zamiennik” gazu ziemnego wytworzony metodami syntetycznymi w wyniku uwodornienia nadmiarowego dwutlenku węgla.

Paliwa wodorowe

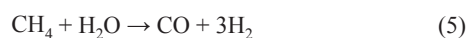
Podczas ostatniej dekady wodór pojawił się jako bardzo obiecujące paliwo przyszłości, głównie z powodu zupełnego braku emisji dwutlenku węgla podczas jego spalania:



Jedynym produktem spalania wodoru jest para wodna.

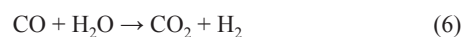
Zainteresowania globalne wodorem, jako potencjalnym paliwem, są znacznie starsze niż ostatnie dziesięciolecie. Jako przemysłowego prekursora wykorzystania wodoru na cele paliwowe należałoby uznać amerykańską firmę General Motors. Firma ta już na początku lat 70. ubiegłego wieku zwróciła wyraźną uwagę na wodór, starając się zainspirować tym pomysłem świat nauki. W wyniku tej inspiracji na Uniwersytecie Michigan powstał pierwszy techniczny raport: *Toward a Liquid Hydrogen Fuel Economy*, wskazujący na możliwości wykorzystania wodoru jako paliwa niedalekiej ówczesnej przyszłości [20]. W raporcie tym po raz pierwszy użyto sformułowania *Hydrogen Fuel Economy*, które dziś na język polski tłumaczymy jako „ekonomika paliwa wodorowego”.

Obecny poziom produkcji wodoru na świecie wynosi ponad 74 mln ton/rok, z czego prawie 40 mln ton/rok przeznaczają się na potrzeby przemysłu rafineryjnego, nieco ponad 30 mln ton/rok na potrzeby produkcji amoniaku, a około 4 mln ton/rok na inne potrzeby przemysłowe [5]. Produkcja wodoru w Unii Europejskiej (UE) przekroczyła już 11 mln ton/rok, z czego Polska wytwarza ponad 10% produkcji UE. Jest to ilość znacząca. Z uwagi na fakt, że masa molowa wodoru jest bardzo mała i wynosi tylko 2,02 g, porównywanie wielkości produkcji wodoru z innymi produktami czy kopalinami musi być dokonywane bardzo rozważnie. Bezpośrednie porównanie mas produktów nie musi odzwierciedlać faktycznej wielkości produkcji (np. stosunek mas molowych wodoru do metanu wynosi aż 1:8). Obecnie na świecie wodór wytwarzany jest głównie w procesie reformingu parowego metanu pochodzącego z gazu ziemnego:

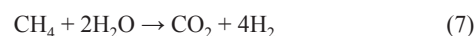


Proces reformingu parowego metanu wymaga wysokich temperatur rzędu 700–1100°C oraz obecności drogich katalizatorów metalicznych, ale pomimo to koszt wytwarzania wodoru jest względnie niski. W wyniku tego procesu otrzymuje się mieszaninę tlenku węgla i wodoru w stosunku molowym 1:3, czyli tzw. gaz syntezowy wykorzystywany do dalszych syntez organicznych. W takim przypadku nie uzyskuje się nadmiaru wodoru, który mógłby być

zastosowany do celów typowo paliwowych. Jeżeli mieszanina gazu syntezowego nie będzie kierowana od razu do dalszych syntez, to będzie zachodzić reakcja wtórna tlenku węgla z nadmiarem pary wodnej:

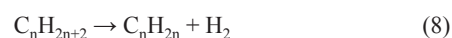


Złożenie reakcji (5) i (6) daje wypadkowe równanie:



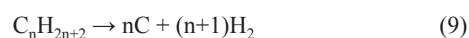
Istotne jest, że sumaryczny stosunek molowy metanu po stronie substratów do wodoru po stronie produktów wynosi 1:4. Przy prawie czterokrotnie większych wartościach kalorycznych metanu w porównaniu z wodorem [11] czterokrotny nadmiar molowy wodoru względem wsadowego metanu daje przybliżoną równowagę energetyczną procesu według równania (7) zgodnie z prawem zachowania energii. Ponieważ wydajności procesu spalania wodoru są na ogół znacznie wyższe niż dla procesu spalania metanu, dlatego skupienie się nad możliwością zastosowania wodoru jako paliwa gazowego ma termodynamiczny sens [18,3]. Istotną wadą wytwarzania wodoru, według procesu reformingu parowego metanu (z gazu ziemnego), jest fakt, że produktem ubocznym jest również dwutlenek węgla w ilości równomolowej, jak w reakcji bezpośredniego spalania metanu w tlenie. Aby wodór wytworzony w ten sposób nie wpływał negatywnie na środowisko, należy się liczyć z koniecznością sekwestracji dwutlenku węgla, na co zwraca się uwagę w dzisiejszych planach na przyszłość dla szeroko pojętej gospodarki wodorowej w Polsce [12].

Proces reformingu parowego jest niewątpliwie najtańszym sposobem wytwarzania wodoru, nawet jeżeli włączymy w łańcuch procesowy element sekwestracji ubocznego dwutlenku węgla (tab. 1). Wytworzenie wodoru można przeprowadzić jeszcze kilkoma innymi sposobami, które z praktycznego punktu widzenia nie są procesami dominującymi, w porównaniu do reformingu parowego. Jednym z takich sposobów jest katalityczna dehydrogenacja (odwodornienie) węglowodorów nasyconych, zachodząca według schematu reakcyjnego:



W reakcji tej, polegającej na wytwarzaniu węglowodorów nienasyconych przeznaczonych głównie jako komponenty do produkcji polimerów (np. polipropylen [13]), wodór jest w rzeczywistości produktem odpadowym. Substrat wejściowy – węglowódor nasycony – będzie pochodził oczywiście ze źródeł kopalnych, ale produkcja polimerów we współczesnym świecie jest na ten moment nieodzowna. Przy tej okazji wytwarzane są duże ilości odpadowego wodoru, który może być tradycyjnie wykorzystany.

Innym procesem, w którym możliwe jest wytwarzanie wodoru, bez emisji niepożądanego dwutlenku węgla, jest proces pirolizy węglowodorów. Piroliza polega na rozkładzie składników organicznych w wysokich temperaturach (zwykle >600°C), bez obecności tlenu i substancji utleniających. Schemat procesu pirolizy węglowodorów pokazuje poniższe równanie (9):



W przypadku metanu:



Istotna różnica pomiędzy pirolizą metanu a reformingiem parowym metanu polega na tym, że piroliza prowadzona w warunkach beztlenowych i bez obecności związków tlenowych

(np. para wodna) nie prowadzi do powstawania ubocznego produktu, jakim jest dwutlenek węgla. Tworzy się w takiej sytuacji węgiel rodzimy, który nie stanowi takiego zagrożenia środowiskowego jak CO₂ i jest łatwiejszy również do wtórnego zagospodarowania. Procesy pirolityczne w zastosowaniach przemysłowych są faktycznie znane i stosowane od ponad stu lat, np.: produkcja koksu z węgla kamiennego, produkcja węgla drzewnego, procesy kringowe, wytwarzanie materiałów ceramicznych, czy piroliza biomasy i odpadów komunalnych. Ponieważ piroliza wymaga bardzo wysokich temperatur, dlatego jest procesem energochłonnym i przez to kosztownym. Do wytwarzania wodoru piroliza, jak dotychczas, zdecydowanie „przegrywa” z procesem reformingu parowego, ale brak niepożądanego produktu ubocznego w postaci CO₂ jest bardzo dużym jej atutem na przyszłość. Niewątpliwie rozwój procesów pirolitycznych, w odniesieniu do wytwarzania wodoru, będzie w najbliższej przyszłości skupiał się na obniżeniu temperatur procesowych, np. poprzez poszukiwanie odpowiednich katalizatorów lub poprzez możliwości uzyskiwania wysokich temperatur w środowisku reakcyjnym z niższym i tańszym nakładem energetycznym, np. w reaktorach plazmowych [21].

Procesy fotokatalityczne i biokatalityczne stanowią teoretycznie kolejną nadzieję na innowacyjne i bezemisyjne metody uzyskiwania wodoru, ale jak dotychczas zainteresowanie tymi procesami nie wyszło jeszcze poza obszar badań i rozwoju. W okresie zdecydowanego trendu w dążeniu do eliminowania emisyjnych źródeł pozyskiwania paliw gazowych, oraz w okresie bardzo szerokiej promocji OZE, naturalnym zainteresowaniem cieszy się elektroliza, jako metoda wytwarzania wodoru. Metody elektrolityczne na pewno nie należą już dziś do metod nowych, tym bardziej, że na rynku dostępne są już elektrolizery do zastosowań przemysłowych o mocach od kilku kW do nawet kilkudziesięciu MW (np. [5]). W dodatku wytwarzanie wodoru metodami elektrolitycznymi jest w dalszym ciągu drogie. Istota elektrolizy polega jednak na wykorzystywaniu nadmiarowej energii ze źródeł OZE do zasilania elektrolizerów do produkcji wodoru, który byłby następnie wykorzystany na dwa sposoby:

- 1) jako bezemisyjny gaz paliwowy, według reakcji (4) lub w ogniwach paliwowych [3,18],
- 2) jako „magazyn” energii z jednoczesnym przechowywaniem tak wytworzonego wodoru w podziemnych kawernowych magazynach gazu [19] lub z bezpośrednim „domieszaniem” wodoru do sieci gazu ziemnego [1] oraz wprowadzaniem w przyszłości wodoru bezpośrednio do dedykowanych gazociągów wodorowych.

Sumaryczna reakcja zachodząca w elektrolizerze jest po prostu reakcją rozkładu wody:

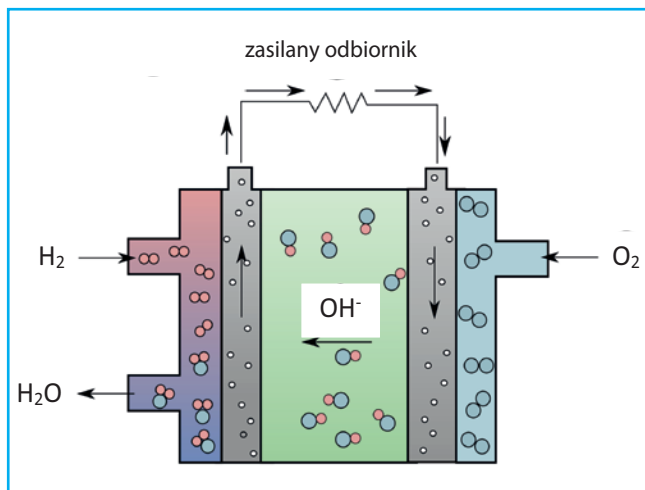


Na powyższą reakcję składają się oczywiście dwie reakcje półokwowe zachodzące na poszczególnych elektrodach elektrolizera:



gdzie „e⁻” oznacza „elektron”. Reakcje (12) i (13) zostały zapisane z zachowaniem współczynników stechiometrycznych. Reakcje te należy jednak traktować jako uproszczony schemat właściwego procesu, ponieważ nie uwzględniają roli elektrolitu w procesie elektrolizy – czysta woda nie jest przewodnikiem – oraz właściwości kwasowo-zasadowych tego elektrolitu.

Wytwarzany katodowo wodór w procesie elektrolizy wody jest głównym produktem i jest zagospodarowywany. Tlen tworzący się



Rys. 1. Schemat budowy i działania ogniw paliwowych wodorowo-tlenowych (źródło rysunku: Wikipedia)

Fig. 1. Scheme of the construction of hydrogen-oxygen fuel cell (source: Wikipedia)

przy anodzie, jeżeli nie może być zagospodarowany, to można go bezproblemowo wyprowadzić wprost do atmosfery. Nie wpłynie to negatywnie na środowisko, a pozwoli zachować równowagę wykorzystania tlenu w cyklu zamkniętym, który i tak z tej atmosfery będzie musiał być pobrany przy późniejszym spalaniu wodoru [18]. Należy zauważyć, że reakcje (11)-(13) stanowią dokładną odwrotność reakcji zachodzących w popularnych ogniwach paliwowych wodorowo-tlenowych. Schemat budowy i funkcjonowania takiego ogniwka pokazano na rys. 1.

Za wszystkich znanych obecnie przemysłowych metod wytwarzania wodoru największe nadzieje na przyszłość budzi faktycznie metoda elektrolizy. Wynika to z faktu, że może to być proces całkowicie bezemisyjny, jeżeli nadwyżki energii do elektrolizy będą pochodziły ze źródeł OZE, oraz z możliwości operowania tlenem w cyklu zamkniętym. Na dzień dzisiejszy jest to metoda kosztowna, ale w miarę rozwijania źródeł OZE stanie się na pewno kosztowo atrakcyjniejsza. Potwierdzają to współczesne prognozy cenowe – tab. 1.

Wytwarzanie wodoru metodą elektrolizy wody to typowy element technologii *Power-to-Gas* (P2G), czyli technologii w której wykorzystuje się energię odnawialną ze źródeł OZE do wytwarzania paliw gazowych [2]. Te technologie zaczynają się dobrze rozwijać także w Polsce.

Tabela 1. Zestawienie kosztów wytwarzania wodoru – stan obecny i prognoza na 2040 na podstawie raportów [4] i [8] (dane w niniejszej Tabeli mają charakter wyłącznie szacunkowy)

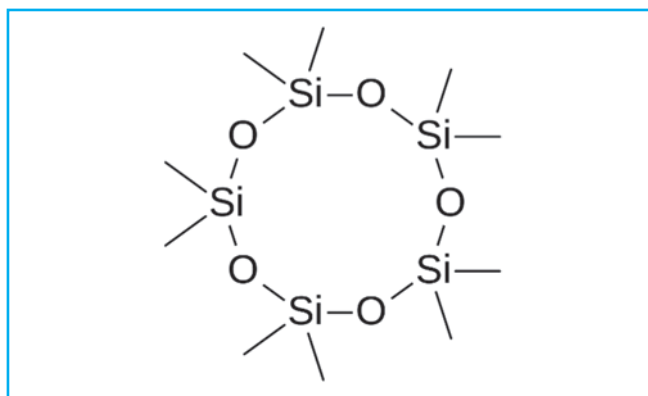
Table 1. Hydrogen production costs statement – current state and forecast for 2040. Based on reports [4] and [8] (data in the below Table are indicative only)

Proces wytworzenia	Koszt obecny [Euro/kg H ₂]	Koszt przewidywany – 2040 [Euro/kg H ₂]
wytwarzanie z gazu ziemnego ('brown' H ₂)	0,9 – 2,0	–
wytwarzanie z gazu ziemnego z sekwestracją ubocznego CO ₂ ('blue' H ₂)	1,5 – 2,8	1,2 – 1,5
wytwarzanie w wyniku zgazowania węgla ('black' H ₂)	1,2 – 2,2	–
wytwarzanie z wykorzystaniem źródeł OZE ('green' H ₂)	3,7 – 7,5	1,4 – 1,7

Biogaz-biometan

Biogaz to paliwo gazowe, stanowiące mieszaninę gazów palnych i gazów inertnych, powstające w wyniku beztlenowego rozkładu substancji organicznej. Procesy takie zachodzą także samoistnie w przyrodzie, dlatego biogaz jest najstarszym znanym paliwem gazowym. Biogaz wytwarzany przez mikroorganizmy anaerobowe, w procesie tzw. fermentacji metanowej, stanowi głównie mieszaninę metanu i dwutlenku węgla oraz niewielkiej ilości siarkowodoru, tlenku węgla, wodoru czy pary wodnej. Może zawierać też śladowe ilości siloksanów, które są składnikami niepożądanymi w biogazie. Siloksany są to lotne związki krzemu tetraedrycznego (rys. 2), które w wyniku spalania wytwarzają tlenek krzemu SiO_2 , który z kolei może osadzać się na palnikach odbiorników gazowych, zaburzając procesy spalania takiego paliwa. Siloksany w biogazie powstają głównie przy poddawaniu fermentacji nieprzelekcjonowanych odpadów komunalnych, natomiast praktycznie nie powstają w ogóle przy przetwarzaniu odpadów pochodzenia rolniczego odzwierzęcego czy odpadów rolno-spożywczych. Biogaz oczyszczony, głównie od nadmiaru dwutlenku węgla, tlenu, siarkowodoru i pary wodnej, może spełniać wymagania jakościowe dla gazu ziemnego, stanowiąc jego substytut. Biometan może być wprowadzony do sieci gazowej.

W tab. 2 przedstawiono przykładowy skład jakościowo-ilościowy biogazu i oczyszczonego biometanu. Szczegółowe wymagania dla biometanu, wprowadzanego do sieci gazu ziemnego, określono w opracowanym niedawno standardzie Izby Gospodarczej Gazownictwa nr ST-IGG-3501 [16].



Rys. 2. Przykład cyklicznego fragmentu cząsteczki siloksanu
Fig. 2. Example of cyclic frame of siloxane molecule

Tabela 2. Przykładowy skład jakościowo-ilościowy biogazu i biometanu
Table 2. Example of qualitative and quantitative composition of biogas and biomethane

Składnik	Biogaz [% mol.]	Biometan [% mol.]
metan	50 – 75	< 98
CO_2	25 – 50	< 2
azot	0 – 10	< 1
wodór	0 – 1	śląd
siarkowodór	0 – 3	śląd
tlen	0 – 1	< 0,5
para wodna	punkty rosy do 10-20°C (przy 101,325 kPa)	od -35°C do -45°C (przy 101,325 kPa [16], w zależności od pory roku)

Biogaz jest paliwem odnawialnym. Z tego powodu dwutlenek węgla obecny w biogazie czy powstający w wyniku jego spalania czy oczyszczenia do biometanu, nawet jeżeli jest ulotniony do at-

mosfery, to nie może być uwzględniany jako składnik emisyjny. Ponieważ substraty fermentacyjne, z których powstaje biogaz (lub biometan) są pochodzenia organicznego, dlatego dwutlenek węgla w wyniku procesu fotosyntezy (równanie (3)) jest najpierw pochłonięty z atmosfery, a następnie w ilości równomolowej oddany ponownie do atmosfery przy spalaniu biogazu lub biometanu. W tym przypadku mamy również do czynienia z cyklem zamkniętym względem dwutlenku węgla. Wobec tego nawet wytwarzanie wodoru z biometanu, w procesie reformingu parowego, musi być uznane za proces bezemisyjny, a wprowadzanie biometanu do sieci gazowej jest typowym procesem „zazieleniania” gazu ziemnego. Potencjał wytwarzania biometanu w Polsce jest duży i dlatego obserwuje się również duże zainteresowanie biogazem/biometanem, zarówno w środowiskach naukowych jak i przemysłowych.

SNG – Substitute Natural Gas (Substytut Gazu Ziemnego)

Przy spalaniu paliw węglowych zawsze dochodzi do emisji do atmosfery jednego z produktów spalania, czyli dwutlenku węgla. Przeciwdziałanie tej emisji polega na próbie zastąpienia paliw kopalnych paliwami nisko- lub bezemisyjnymi, ale także eliminacją już wyemitowanego CO_2 do atmosfery, np. poprzez jego sekwestrację. Innym sposobem eliminacji dwutlenku węgla z atmosfery może być jego przerobienie chemiczne z powrotem na związki organiczne paliwowe. Najprostsza tego typu reakcja została przedstawiona poprzez poniższe równanie (14). Jest to reakcja uwodornienia dwutlenku węgla do metanu:



Na tę reakcję zwrócił jako pierwszy uwagę *Paul Sabatier* (1854–1941), francuski chemik, profesor Uniwersytetu w Tuluzie, który za swoje liczne prace związane z uwodornieniem został laureatem Nagrody Nobla w 1912 roku. Reakcja przedstawiona równaniem (14) jest powszechnie nazywana reakcją Sabatiera, w wyniku której można uzyskać syntetyczny metan, który może być syntetycznym substytutem gazu ziemnego (SNG). Podobnie, jak w przypadku biometanu SNG, można również po oczyszczeniu, głównie osuszeniu, wprowadzać do sieci gazowych.

Pomimo że reakcja Sabatiera jest reakcją silnie egzotermiczną, to jej inicjacja wymaga jednak pokonania dużej energii aktywacji. Z tego powodu reakcja ta jest kosztowna, wymaga drogich katalizatorów i ścisłego kontrolowania warunków reakcyjnych – temperatury i ciśnienia. Z drugiej strony, zapanowanie nad tą reakcją daje bardzo duże możliwości swobodnego ograniczania wszelkich emisji CO_2 do atmosfery, poprzez wychwyt dwutlenku węgla z atmosfery wcześniej uwolnionego i ponownego wytwarzania paliw węglowych. Paliwa takie nie powinny być wtedy traktowane jako paliwa kopalne. Pojawia się dlatego naturalne pytanie, czy w związku z tym metan może być uznany za paliwo odnawialne [17]? Przy spełnieniu kilku warunków wydaje się, że tak. Warunkami tymi są:

a) dwutlenek węgla musi pochodzić z emisji atmosferycznej lub bezpośrednio z oczyszczania biometanu,
b) wodór musi pochodzić z procesów P2G lub bezpośrednio z procesu elektrolizy,
c) energia potrzebna do procesu musi pochodzić ze źródeł OZE.

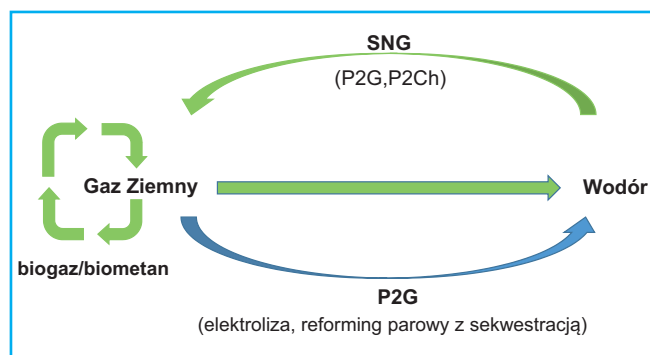
Warto nadmienić, że intensywne badania przemysłowe nad reakcjami uwodornienia CO_2 prowadzone są także w Polsce, np. [10,15,14,6].

Reakcja Sabatiera może być postrzegana również jako potencjalne rozwiązanie problemów związanych z magazynowaniem energii pochodzącej z OZE – jako P2G czy np. wytwarzanie surowców z wykorzystaniem źródeł OZE – P2Ch (*Power-to-Chemicals*).

Metan uzyskiwany w omawianej reakcji, jest powszechnie spotkanym paliwem i surowcem, dlatego można go łatwo zagospodarować do zasilenia istniejących sieci gazowniczych jako SNG paliwowy lub surowcowy. Schemat blokowy wytwarzania SNG przedstawiono na rys. 3.

Podsumowanie

Dążenie do istotnego obniżenia emisji CO₂ z przetwarzania paliw kopalnych, a docelowo do całkowitego wyeliminowania tych emisji, stało się faktem. Pozytywnie rozumiany wyścig w „zazielenianiu” paliw węglowych pochodzenia kopalnianego już się rozpoczął. W przemyśle gazu ziemnego globalnie dominującym sposobem jest zastępowanie metanu wodorem (rys. 4), któremu towarzyszą także inne procesy typu P2G, P2Ch, produkcja SNG czy biometanu, dla których sieć gazowa, włącznie z magazynami gazu, jest zarówno magazynem energii jak i „drogą” do przekazania produktów w miejsca docelowe. Finalny obraz przekształceń pokazanych na rys. 4 będzie zależał od, co najmniej, kilku czynników, z których trzy najważniejsze to: 1) rozwój OZE, 2) koszty procesów P2G, 3) oraz szybkość dostosowywania się przemysłu chemicznego, jako największego odbiorcy paliw gazowych, do przemian w zazielenianiu źródeł energii.



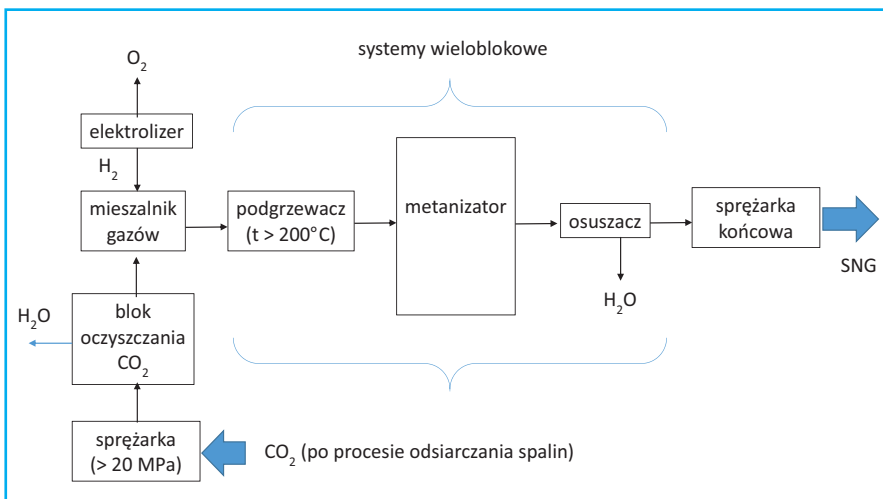
Rys. 4. Schemat procesów przemian w sektorze paliw gazowych

Fig. 4. Scheme of transformation processes in gaseous fuel sector

Na dzień dzisiejszy źródła OZE na całym świecie nie są na tyle wydajne, aby już teraz całkowicie wpisać się w łańcuch pozyskania energii, zapewniający możliwości produkcyjne paliw gazowych – P2G, P2Ch, czyli ogólnie P2X. Wszystko na to wskazuje, że transformacja od OZE do paliw niekonwencjonalnych będzie następowała metodą „małych kroków”. W Polsce proces ten już ruszył w takim właśnie kierunku.

LITERATURA

- [1] Altfeld K., D. Pinchbeck. 2013. „Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems”, DIV Deutscher Industrieverlag, *Gas for Energy*, 03/2013.
- [2] Chaczykowski M., A. Osładacz. 2008. „Technologie Power-to-Gas” *Przegląd Gazowniczy* 1 (49): 40–44.



Rys. 3. Schemat blokowy wytwarzania SNG

Fig. 3. Block diagram of SNG production

- [3] Dzirba D., G. Rostonek. 2018. „Przyszłość to technologie wodorowe” *Przegląd Gazowniczy* 4 (60): 54–55.
- [4] Giers M., L. Jaworski, L. Antos, *Global Hydrogen Market*, July 2020, Report Esperis LTD.
- [5] <https://www.gramzielone.pl/magazynowanie-energii/102624/najwiekszy-na-swiecie-elektrolizer-do-produkcji-wodoru-z-oze-01> (2021).
- [6] <https://media.tauron.pl/pr/352842/tauron-rozwija-czyste-technologie-weglowe> (2021).
- [7] IEA (2019). *The Future of Hydrogen*.
- [8] IEA (2020). *Hydrogen production costs by production source, 2018*.
- [9] Mały Słownik Chemii Praktycznej, Wiedza Powszechna, Warszawa 1975.
- [10] *Nowe trendy w fizykochemicznych badaniach granic faz*, Praca zbiorowa pod redakcją T. Dracha, Lublin 2018, ISBN 978-83-60988-25-1, Rozdział: *Technologia chemiczna i kataliza*, Podrozdział: *Dwutlenek węgla surowiec czy odpad?* J. Ryczkowski, str. 181–196.
- [11] PN-EN ISO 6976:2016, *Gaz ziemny – Obliczanie wartości kalorycznych, gęstości, gęstości względnej i liczby Wobbe’go na podstawie składu*.
- [12] Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do 2040 r. (Projekt), Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2020.
- [13] Projekt „Polimery Police” Inwestycja w Przyszłość, Warszawa, 25 marca 2019 (<https://tarnow.grupaazoty.com/upload/2/files/Projekt%20Polimery%20Police.pdf>).
- [14] Skrzyńska E., J. Ogonowski. 2010. „Nowe drogi zagospodarowania ditlenku węgla. Część III – Synteza węglowodorów z ditlenku węgla i wodoru” *Nafta-Gaz*, nr 1/2010: 34–42.
- [15] Smoliński A., J. Świądrowski, N. Howaniec. 2009. „Niekonwencjonalne metody zagospodarowania dwutlenku węgla” *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko*, 3/2009: 85–99.
- [16] ST-IGG-3501:2019, *Wymagania jakościowe i techniczne dla biometanu wprowadzanego do sieci dystrybucyjnej*. Część 1 – Wymagania jakościowe.
- [17] Stańczak P. 2020, *Metan paliwo odnawialne*, referat otwierający Webinarium PZiTŚ, Warszawa, 09.12.2020.
- [18] Rostonek G. 2019. „Wodór – teraźniejszość i przyszłość” *Przegląd Gazowniczy* 4 (64): 25–27.
- [19] Tarkowski R. 2017. „Wybrane aspekty podziemnego magazynowania wodoru” *Przegląd Geologiczny* 4 (65).
- [20] *Toward a liquid hydrogen fuel economy*, University of Michigan Engineering Technical Report UMR2320, 13th March 1970.
- [21] Wielgosiński G. 2011. „Przegląd technologii termicznego przekształcania odpadów” *Nowa Energia*, 1/2011.