

Veronika Haramija

ISSN 0350-350X

GOMABN 51, 4, 306-328

Pregledni rad / Review

## TEHNOLOGIJE HVATANJA I ZBRINJAVANJA UGLJIKOVOG DIOKSIDA

### Sažetak

Posljedica povećanja upotrebe fosilnih goriva i industrijske proizvodnje u prošlom stoljeću bila je povećanje koncentracije ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) u atmosferi zbog čega je došlo do učinka staklenika i globalnog zatopljenja. Dugoročna rješenja za smanjenje koncentracije  $\text{CO}_2$  u atmosferi su povećanje udjela alternativnih izvora u proizvodnji električne energije, povećanje učinkovitosti proizvodnje i pretvorbe energije, upotreba alternativnih goriva u energetskim postrojenjima, povećanje učinkovitosti uređaja i drugi načini smanjenja zahtjeva za energijom, kao i upotreba otpadnog  $\text{CO}_2$  za povrat energije, kao reagensa ili sirovine. Budući da su koncentracije  $\text{CO}_2$  u atmosferi na alarmantno visokoj razini, osim raznih mjera smanjenja emisija  $\text{CO}_2$ , potrebne su i mjere za njegovo uklanjanje iz atmosfere. Zajednički naziv za sve postupke vezane uz izdvajanje  $\text{CO}_2$  iz dimnog plina, transport i trajno skladištenje duboko u podzemlju jest Hvatanje i skladištenje ugljika (HSU, eng. Carbon Capture and Storage, CSS). Tri su glavne komponente CCS procesa: hvatanje, transport i skladištenje (zbrinjavanje). One uključuju izdvajanje  $\text{CO}_2$  od ostalih plinovitih produkata te transportiranje na mjesto pogodno za zbrinjavanje, koje može biti udaljeno od izvora  $\text{CO}_2$ . Sve tri komponente postoje u industrijskoj upotrebi, iako većinom ne u svrhu zbrinjavanja  $\text{CO}_2$ . Potencijalne metode zbrinjavanja uključuju injektiranje u podzemne geološke formacije, injektiranje u dubine oceana ili industrijsko vezivanje u anorganske karbonate. Do sredine 2005. postojala su samo tri komercijalna projekta koja povezuju hvatanje  $\text{CO}_2$  i geološko zbrinjavanje, a svaki proces izdvoji i uskladišti 1 do 2 Mt  $\text{CO}_2$  u godini. Treba naglasiti da CCS još nije primijenjen na velike elektrane (npr. 500 MW) na fosilna goriva.

S obzirom da je gotovo 80 % svjetske potrošnje energije vezano za fosilna goriva, jasno je zašto postoji veliki interes za CSS sustave i njihov potencijal da smanje  $\text{CO}_2$  emisije u sljedećih 100 godina, bilo kao mjere redukcija emisija ili kao mjere uklanjanja iz atmosfere. Svi modeli ukazuju na to da će CCS sustavi teško biti primjenjivi u industriji dok god nema eksplicitne politike koja sustavno ograničava emisije stakleničkih plinova u atmosferu. Zato bi svako novo postrojenje na fosilna goriva trebalo biti projektirano tako da se može implementirati tehnologija za hvatanje i skladištenje  $\text{CO}_2$ .

*U ovom radu dan je pregled CCS procesa u komercijalnoj primjeni, procesa u unapređenoj fazi istraživanja ili fazi pilot postrojenja, te procesa u fazi laboratorijskog ili teorijskog istraživanja.*

**Ključne riječi:** CO<sub>2</sub>, hvatanje, skladištenje, tehnologije

## CARBON CAPTURE AND STORAGE TECHNOLOGIES

### Abstract

*Increased use of fossil fuels and industrial production during the last century resulted in an increase of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) concentration in the atmosphere and caused the greenhouse effect and global warming. Long-term solutions for reducing CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere are: increased use of the alternative energy sources regarding electricity production, increase of energy production and conversion efficiency, the use of alternative fuels in power plants, increase of efficiency of devices and other means to reduce energy requirements as well as the use of waste CO<sub>2</sub> for energy recovery, as raw material or reagent. Since the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere is alarmingly high, apart from various measures to reduce CO<sub>2</sub> emissions, measures for its removal from the atmosphere are necessary as well. The common name for all procedures related to the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas, transportation and permanent deep underground storage is Carbon Capture and Storage (CCS). There are three main components of CCS processes: capture, transport and storage (disposal). These include separation of CO<sub>2</sub> from other flue gases, and the transportation to the place suitable for storage, which may be remote from the CO<sub>2</sub> source. All three procedures are present in industrial practice, although usually not for CCS purpose. Potential disposal methods include injection into underground geological formations, injection into the depths of the ocean or storage via bonding in inorganic carbonates. Until 2005 there were three commercial projects related to CO<sub>2</sub> capture and geological disposal, and each process extract and store 1-2 Mt CO<sub>2</sub> per year. It should be noted that CCS has not yet been applied to large power plants (i.e. 500 MW) powered by fossil fuels. Given that nearly 80% of world energy consumption is related to fossil fuels, it is clear why there is a great interest in the CSS systems and their potential to reduce CO<sub>2</sub> emissions in the next 100 years, either as a measure of emissions reduction or removal from the atmosphere. All models indicate that application of CCS systems in the industry will be difficult as long as there is no explicit policy that systematically limits the emissions of greenhouse gases into the atmosphere. The upcoming legislation regulates that each new power plant should be designed so that the technology for capturing and storing CO<sub>2</sub> can be implemented. This paper gives an overview of CCS processes in the commercial application, processes in an advanced stage of research or pilot plant stage, and the processes at the stage of laboratory or theoretical research.*

**Key words:** CO<sub>2</sub>, capture, storage, technologies

## 1. Uvod

U proteklom je stoljeću jako porasla upotreba fosilnih goriva i uzrokovala povećanje koncentracije stakleničkih plinova u zraku. Pritom ugljikov dioksid, CO<sub>2</sub>, zbog velikog udjela ima najštetniji utjecaj i smatra se da uzrokuje približno 55 % promatranog globalnog zatopljenja [1]. Da bi se smanjile emisije CO<sub>2</sub> iz energetske sustava na fosilna goriva, potrebno je razviti učinkovite procese upotrebe dimnih plinova, posebice upotrebe CO<sub>2</sub> iz industrijskih postrojenja, zatim razviti učinkovitije procese selektivnog odvajanja CO<sub>2</sub> iz plinskih smjesa za njegovu daljnju primjenu, u postojećim procesima zamijeniti štetne ili manje učinkovite tvari s CO<sub>2</sub> kao alternativnim medijem, proizvoditi korisne kemikalije i materijale koristeći CO<sub>2</sub> kao reagens ili sirovinu, koristiti CO<sub>2</sub> za povrat energije uz smanjenje njegovih emisija u atmosferu, te reciklirati CO<sub>2</sub> kao izvor ugljika za kemikalije i goriva koristeći obnovljive izvore energije. Mjere smanjenja emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu uključuju i primjenu alternativnih goriva (povećanje upotrebe nuklearne energije i/ili energije iz obnovljivih izvora), očuvanje energije (povećanje učinkovitosti pretvorbe energije i iskorištenja uređaja), poboljšanje učinkovitosti proizvodnje energije (dekarbonizacija energetske zaliha ili prelazak energetske sustava na goriva s manje ugljika, npr. zamjena ugljena prirodnim plinom). Budući da je koncentracija CO<sub>2</sub> u atmosferi na alarmantnoj razini, osim raznih mjera smanjenja emisija CO<sub>2</sub> potrebne su i mjere njegova uklanjanja iz atmosfere. Zajednički naziv za sve postupke vezane uz izdvajanje CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova, njegov transport i trajno uskladištenje duboko u podzemlju jest Hvatanje i skladištenje ugljika (HSU, engl. Carbon Capture and Storage, CCS). [2]

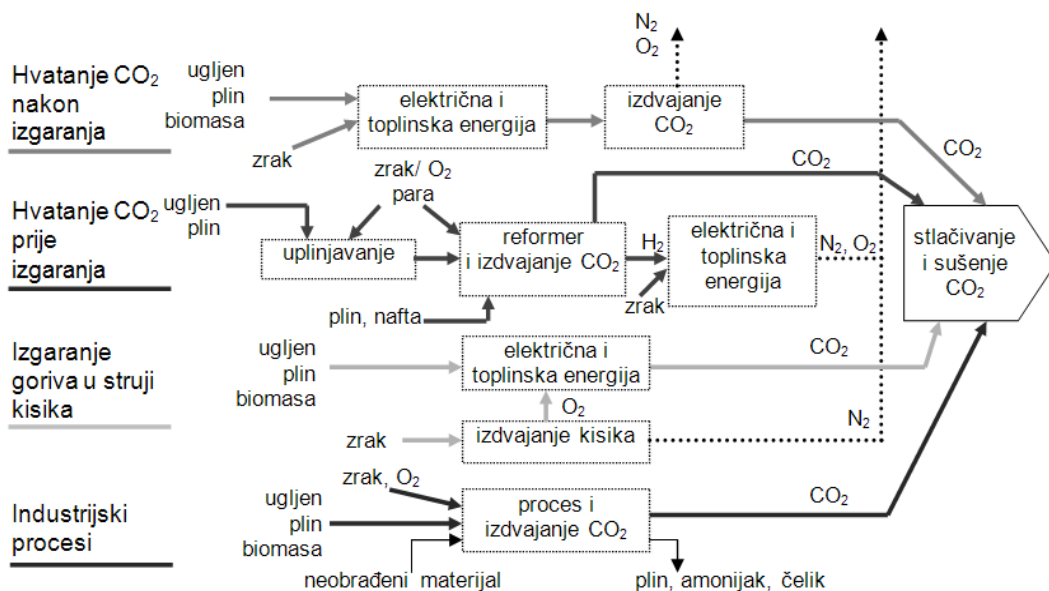
## 2. Pregled procesa i sustava

Procesi uklanjanja CO<sub>2</sub> uključuju izdvajanje, komprimiranje, transportiranje i zatim zbrinjavanje. Za većinu procesa može se koristiti postojeća oprema i infrastruktura koja se koristi u naftnoj i plinskoj industriji. Postoje tri glavna sustava za hvatanje CO<sub>2</sub> koji se generira uglavnom iz primarnih fosilnih goriva (ugljen, prirodni plin ili nafta), biomase ili kombinacije tih goriva:

- 1) Sustavi za hvatanje poslije izgaranja (engl. post-combustion systems) odvajaju CO<sub>2</sub> od dimnih plinova proizvedenih izgaranjem primarnog goriva u zraku. Ovi sustavi obično koriste otapalo da zarobe male količine CO<sub>2</sub> (3-15 % vol.) prisutnog u struji dimnog plina.
- 2) Sustavi za hvatanje prije izgaranja (engl. pre-combustion systems) obrađuju primarno gorivo parom i zrakom ili kisikom u prikladnom reaktoru da proizvedu mješavinu sastavljenu uglavnom od ugljikova monoksida, CO, i vodika, H<sub>2</sub>, (tzv. sintetski plin). Dodatni H<sub>2</sub>, skupa s CO<sub>2</sub>, proizvodi se reakcijom CO s parom u drugom reaktoru. Nastala se smjesa tada može razdvojiti u dvije struje (CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>). Ako se CO<sub>2</sub> uskladišti, H<sub>2</sub> se može spaliti da se dobije energija i/ili toplina.
- 3) Sustavi za izgaranje goriva u struji kisika (engl. oxyfuel systems) za spaljivanje primarnog goriva koriste kisik umjesto zraka i tako proizvode dimne plinove koji

se uglavnom sastoje od vodene pare i  $\text{CO}_2$ . U takvim je dimnim plinovima koncentracija  $\text{CO}_2$  visoka, uglavnom veća od 80 % vol. Vodena para se tada uklanja hlađenjem i komprimiranjem plinske struje. Ova tehnologija zahtijeva prethodno izdvajanje kisika iz zraka, do čistoće 95–99 %.

Na slici 1 prikazan je dijagram osnovnih procesa i sistema hvatanja  $\text{CO}_2$ . Svi zahtijevaju korak koji uključuje izdvajanje  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  ili  $\text{O}_2$  iz ukupne struje plina (dimni plinovi, sintetski plin, zrak ili neobrađeni prirodni plin).



Slika 1: Pregled procesa i sustava za hvatanje  $\text{CO}_2$

Izdvajanje pojedinih plinskih komponenti može se postići fizikalnim ili kemijskim otapanjem, membranskim procesima, sorpcijom na čvrstim sorbensima ili destilacijom pri niskim temperaturama. Izbor specifične tehnologije izdvajanja ovisi o uvjetima pod kojima se proces mora odvijati. Sustavi izdvajanja  $\text{CO}_2$  prije i poslije izgaranja za elektrane trebali bi izdvojiti 85-95 % proizvedenog  $\text{CO}_2$ . Moguća je i veća učinkovitost, ali tada bi uređaji za separaciju bili puno veći, skuplji i trošili bi više energije. Elektrane s izdvajanjem i komprimiranjem  $\text{CO}_2$  trebaju približno oko 10-40 % više energije nego elektrane bez izdvajanja, ovisno o primijenjenom sustavu.

Prema stupnju razvoja procesi se mogu podijeliti na one koji su već u komercijalnoj primjeni, procese koji su u uznapredovaloj fazi istraživanja ili već postoje pilot-postrojenja te procese koji su još u fazi laboratorijskog ili teorijskog istraživanja.

Procesi u širokoj primjeni su industrijska separacija plinova (pri npr. proizvodnji amonijaka i prirodnog plina), transport cjevovodima, geološko zbrinjavanje (npr. pri povećanju iscrpka nafte utiskivanjem plina u naftonosne slojeve, engl. enhanced oil recovery) te industrijska upotreba CO<sub>2</sub>. Procesi koji se koriste u određenom broju komercijalnih primjena, s manje od pet tehnoloških replika su: sustavi za hvatanje prije, odnosno nakon izgaranja, brodski prijevoz CO<sub>2</sub> te geološko zbrinjavanje CO<sub>2</sub> u plinskim i naftnim poljima, odnosno podmorju. Procesi u demonstracijskoj fazi su: izgaranje goriva u struji kisika, geološko zbrinjavanje CO<sub>2</sub> pri povećanju iscrpka metana iz ležišta ugljena (engl. enhanced coal bed methane recovery) te vezanje CO<sub>2</sub> u karbonate (primjenom industrijskog mineralnog otpada). Ove su tehnologije razvijene na razini pilot-postrojenja, ali je potreban daljnji razvoj za njihovu komercijalnu primjenu.

Procesi u fazi istraživanja su: skladištenje u oceanu (izravno injektiranje), kemijsko vezanje CO<sub>2</sub> u karbonate (primjenom prirodnih silikatnih minerala), pretvorba u ugljikovodična goriva, itd. Procesi su znanstveno razrađeni, ali su još uvijek u postupku testiranja u laboratoriju. [3]

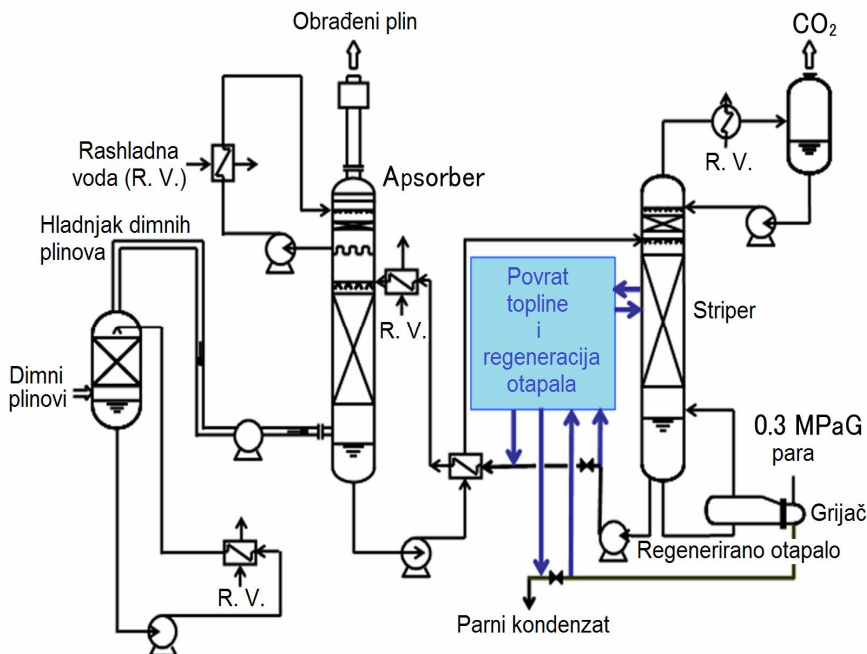
### 3. Primjer procesa u komercijalnoj primjeni:

#### MHI (Mitsubishi Heavy Industries) KM CDR Proces<sup>®</sup>

KM CDR Process<sup>®</sup> za povrat CO<sub>2</sub> razvijao se od 1990. suradnjom između tvrtki Mitsubishi Heavy Industries (MHI) i Kansai Electric Power Co. Dimni plinovi koji sadrže CO<sub>2</sub> brzo se hlade u plinskom hladnjaku (engl. quencher) do najmanje 45 °C. Niža temperatura dimnih plinova povećava učinkovitost egzotermne reakcije apsorpcije CO<sub>2</sub> i smanjuje gubitak otapala. Nakon hlađenja dimni plinovi uvode se u donju sekciju apsorbera. Apsorber CO<sub>2</sub> ima dvije osnovne cjeline: dio za apsorpciju CO<sub>2</sub> (srednji dio) i dio za ispiranje obrađenih dimnih plinova (gornji dio). Kondicionirani dimni plinovi iz hladnjaka struje prema vrhu kroz strukturirano punilo od nehrđajućeg čelika dok se otapalo KS-1<sup>TM</sup> (otapalo sa sterički zasjenjenom aminskom skupinom) ravnomjerno razdjeljuje s vrha apsorpcijske jedinice po cijelom sloju punila. Dimni plinovi dolaze u izravan kontakt s otapalom pri čemu se apsorbira CO<sub>2</sub>. Otapalo, koje sada sadrži velike količine otopljenog CO<sub>2</sub>, uvodi se u regeneracijsku posudu za parno stripiranje. Čisti dimni plinovi, bez CO<sub>2</sub>, kreću se prema vrhu u dio apsorbera za pranje obrađenog dimnog plina. U tom se dijelu dimni plinovi ponovo hlade i izlaze iz gornjeg dijela apsorbera CO<sub>2</sub>. Zasićeno se otapalo predgrijava u izmjenjivaču pomoću topline regeneriranog otapala koje dolazi s dna stripera CO<sub>2</sub>. Zagrijano se zasićeno otapalo zatim uvodi na vrh stripera CO<sub>2</sub> (regeneratora), gdje dolazi u kontakt s niskotlačnom parom iz stripera. CO<sub>2</sub> visoke čistoće (>99,9 %), izlazi na vrhu posude za stripiranje i zatim se prije transporta komprimira i suši. Nakon stripiranja, regenerirano se otapalo hladi i ponovno uvodi na vrh apsorpcijskog dijela CO<sub>2</sub> apsorbera.

MHI je već komercijalizirao tehnologiju za povrat CO<sub>2</sub> s naglaskom na dimne plinove iz energetskih postrojenja na prirodni plin i plinske turbine. Do početka 2011. u pogon je stavljeno osam postrojenja (uz još dva u izgradnji).

Prvo postrojenje, isporučeno u Maleziji 1999., ima maksimalni kapacitet povrata CO<sub>2</sub> od 200 t/dan. Već više od 10 godina taj se CO<sub>2</sub> učinkovito koristi u proizvodnji uree. Nakon toga, postrojenja su isporučena u nekoliko zemalja diljem svijeta, a razvijen je i proces s novim sustavom očuvanja energije. Cijena vodene pare za regeneraciju otapala čini najveći udio u troškovima postrojenja za povrat CO<sub>2</sub>. Zato su razvijeni postupci za očuvanje energije. Razvijen je proces koji višekратно koristi toplinu zasićene otopine i parnog kondenzata za regeneraciju apsorpcijskog otapala. Procesni dijagram poboljšanog procesa prikazan je na slici 2.



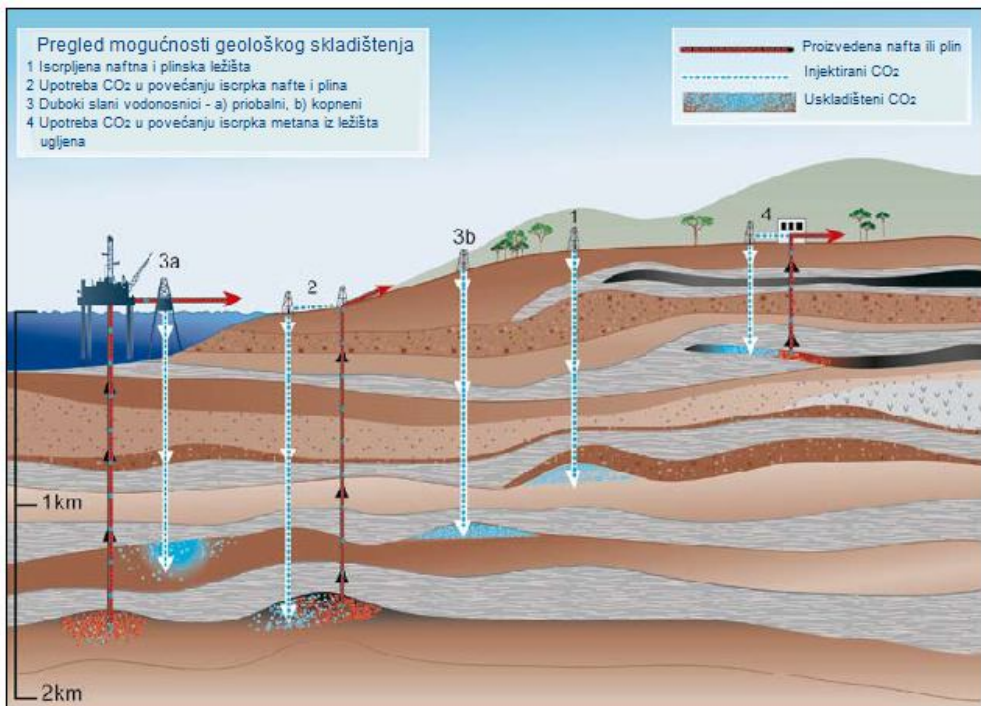
Slika 2: Procesni dijagram za poboljšani KM CDR Process®

Očekuju se i daljnje uštede zbog poboljšanja kao što su: povećanje prinosa CO<sub>2</sub> iz zasićenog otapala snižavanjem temperature jedinice za apsorpciju, smanjenje količine topline potrebne za regeneraciju otapala smanjenjem cirkulacijskog volumena otapala, regulacija gubitka topline iz ispuštanja pare snižavanjem temperature na vrhu regeneratora. Tijekom opsežne faze razvoja i istraživanja, MHI je testirao više od 200 različitih otapala, a najučinkovitiji su ispitani u završnoj fazi poluindustrijskog postrojenja. To je dovelo do razvoja i komercijalizacije vlastitog KS-1™ otapala. Usporedno s otapalom optimiziran je i sam proces regeneracije CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova izgaranja fosilnih goriva. KS-1™ otapalo je iznimno niske korozivnosti i ne zahtijeva inhibitor korozije pa se za većinu konstrukcija postrojenja za hvatanje CO<sub>2</sub> može koristiti ugljični čelik.

Proces se provodi pri atmosferskom tlaku, koristi vrlo malo egzotičnih materijala i jednostavne je konfiguracije. KS-1™ zajedno s patentiranim procesom povrata CO<sub>2</sub> omogućava smanjenje potrošnje pare za 30 % u odnosu na uobičajeni proces s monoetanol aminom. [4]

#### 4. Primjer procesa u uznapredovaloj fazi istraživanja: geološko zbrinjavanje

Injektiranje CO<sub>2</sub> u duboke geološke formacije koristi mnoge tehnologije poznate iz naftne i plinske industrije. Zbrinjavanje CO<sub>2</sub> u ugljikovodične spremnike (npr. ležišta nafte i prirodnog plina) ili duboke morske formacije odvija se na dubinama većim od 800 m, što zbog tlaka i temperature rezultira kapljevitim ili nadkritičnim faznim stanjem CO<sub>2</sub>. Pri tim uvjetima, gustoća CO<sub>2</sub> varira od 50-80 % gustoće vode, pa sile uzgona tjeraju CO<sub>2</sub> naviše. Zbog toga je važno da spremnik CO<sub>2</sub> bude hermetički zatvoren. Kada se CO<sub>2</sub> injektira u podzemlje, komprimira se i popunjava pore stijena istiskujući *in situ* fluide, a stupanj zadržavanja injektiranog CO<sub>2</sub> ovisi o kombinaciji fizikalnih i geokemijskih mehanizama zadržavanja. Fizikalno zadržavanje koje blokira uzlazno gibanje CO<sub>2</sub>, osigurava se slojem gline (tzv. pokrovna stijena).



Slika 3: Metode zbrinjavanja CO<sub>2</sub> u dubokim geološkim formacijama

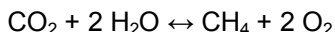
Mehanizam poznat kao geokemijsko zadržavanje nastupa kada CO<sub>2</sub> reagira s *in situ* fluidima i stijenama. CO<sub>2</sub> se otapa u *in situ* vodi (proces koji se odvija stotinama godina), voda zasićena s CO<sub>2</sub> postaje gušća i tone dublje u formaciju. Nakon toga dolazi do reakcija između otopljenog CO<sub>2</sub> i minerala u stijeni čime se stvaraju ionske vrste. Time se injektirani CO<sub>2</sub> tijekom milijuna godina konvertira u čvrste karbonatne minerale. Još jedan tip zadržavanja nastupa kada se CO<sub>2</sub> adsorbira na ugljen ili organski bogate gline zamjenjujući plinove poput metana. Tako CO<sub>2</sub> ostaje zarobljen sve dok to dopuštaju stabilni uvjeti temperature i tlaka.

Uz geološko zbrinjavanje CO<sub>2</sub> vežu se i određeni problemi. Zbog oštećenja bušotine ili propuštanja napuštene bušotine može doći do naglog otpuštanja velikih količina CO<sub>2</sub>. Ova se vrsta ispuštanja može brzo otkriti i zaustaviti. Opasnost se odnosi prvenstveno na radnike koji se nađu u blizini u trenutku ispuštanja te na radnike koji održavaju i popravljaju podzemno ležište. Koncentracija CO<sub>2</sub> u zraku veća od 7-10% uzrokuje trenutačnu opasnost po ljudski život i zdravlje. Osim toga, može doći do curenja kroz nedetektirane rasjede, pukotine ili polaganim ispuštanjem prema površini. U ovom slučaju havarija pogađa prvenstveno vodonosne površine i vodene ekosustave, gdje se CO<sub>2</sub> nakuplja ispod površine, a dolazi i do zakiseljavanja tla i istiskivanja kisika iz tla. Ljudi i životinje bili bi ugroženi ako bi curenje prošlo nezapaženo. Stoga je važno dobro projektirati sustave za zbrinjavanje CO<sub>2</sub> i opremiti ih sustavima za ranu detekciju curenja. [3]

## 5. Primjeri procesa u fazi laboratorijskog ili teorijskog istraživanja

### 5.1. Visokoučinska solarna fotokatalitička konverzija CO<sub>2</sub> i vodene pare u ugljikovodična goriva

Na Državnom sveučilištu u Pennsylvaniji razvijen je proces recikliranja CO<sub>2</sub> konverzijom u visokoenergetsko gorivo. Produkti konverzije pogodni su za upotrebu u postojećoj infrastrukturi za fosilna goriva, što proces pretvorbe čini jako isplativim. Proces je energetski zahtjevan i primjenjiv je samo ako se u tu svrhu koristi obnovljivi izvor energije. Doprinos za održivi razvoj je korištenje fotokatalizatora za konverziju CO<sub>2</sub> u ugljikovodike pomoću solarne energije. Proces u kojem sudjeluju samo voda i CO<sub>2</sub> je vrlo obećavajući jer oblikuje ciklus ugljika:

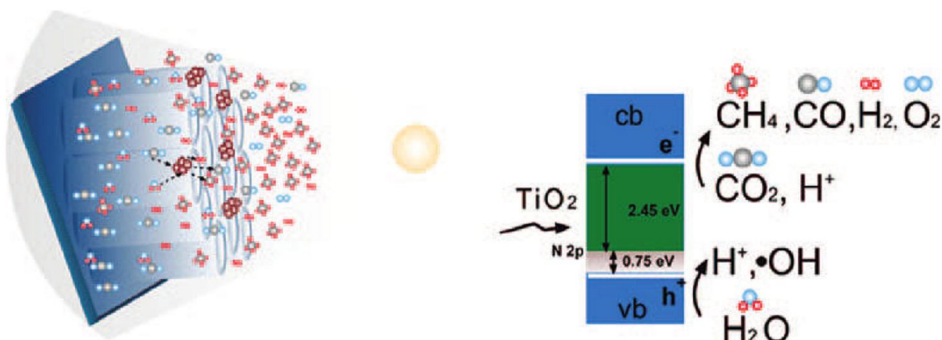


Kako je prikazano na slici 4, konverzija CO<sub>2</sub> pokušava se povećati na sljedeće načine:

- iskorištavanjem velike površine nanocjevčica TiO<sub>2</sub> s tako malom debljinom stijenke da se omogući dovoljan prijenos fotogeneriranih nosača naboja do površinskih vrsta,
- promjenom širine valentnih vrpca TiO<sub>2</sub> da se apsorbira i iskoristi vidljivi dio sunčeva spektra gdje se nalazi većina solarne energije, te
- raspodjelom katalizatora na površinu nanocjevčica tako da adsorbiraju reaktante i pomognu redoks proces.



Niz nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  oblikovanih anodnom oksidacijom titanija ima vrlo veliku specifičnu površinu u usporedbi s poroznim filmom nanočestica  $\text{TiO}_2$  i dokazana fotokatalitička svojstva. Za konverziju  $\text{CO}_2$  i vodene pare u ugljikovodike pod sunčevim svjetlom korišteni su nizovi nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  dopiranih dušikom, s Pt i/ili Cu nanočesticama dispergiranim na površini nanocjevčica. Na nanocjevčice se tijekom anodizacije in situ dopirao dušik naknadnim zagrijavanjem čime su nastale kristalaste nanocjevčice s (N 2p)-stanjima oblikovanim iznad valentne vrpce  $\text{TiO}_2$ . Time se granica apsorpcije  $\text{TiO}_2$  pomaknula s  $\sim 400$  nm na  $\sim 540$  nm.



Slika 4: Grafički prikaz fotokatalitičke konverzije  $\text{CO}_2$  u ugljikovodična goriva pomoću titanijevih nanocjevčica s Cu i/ili Pt-katalizatorom

Donji rub nanocjevčica je zatvoren tako da niz ima izgled gustog filma koji je hrapav u nanometarskom mjerilu. Anodizacijom titanijeve folije nizovi nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  nastaju s obje strane folije. Da bi se spriječio bilo kakav utjecaj strane koja nije izložena svjetlu, ta se strana blokira. Pri pokusima, uzorci veličine približno  $4 \text{ cm}^2$  unijeti su u komoru od nehrđajućeg čelika s ventilima za vakuumiranje, bočnim otvorom sa septumom za uzorkovanje plina i kvarcnim prozorom na vrhu za propuštanje sunčeva zračenja. Koristile su se dvije komore identične konstrukcije i ukupnih volumena  $7,5 \text{ cm}^3$  i  $8,6 \text{ cm}^3$  za istovremeno izlaganje dvaju uzoraka. Nakon smještanja uzoraka, komora se mehaničkom pumpom vakuumirala na  $\sim 1,3 \text{ Pa}$  i zatim zabrtvila. Prije ulaska u reakcijsku komoru čisti se  $\text{CO}_2$  (99,99 %) propuhivao kroz deioniziranu vodu. Komora se ispirala 10 minuta s  $\text{CO}_2$  nakon čega su zatvoreni ventili i održavao se nazivni pretlak manji od  $6900 \text{ Pa}$ . Svi pokusi fotokatalitičke konverzije  $\text{CO}_2$  provedeni su pod vanjskim sunčevim svjetlom (pod vedrim nebom ili s malo oblaka). Na slici 5. prikazane su obje reakcijske komore.

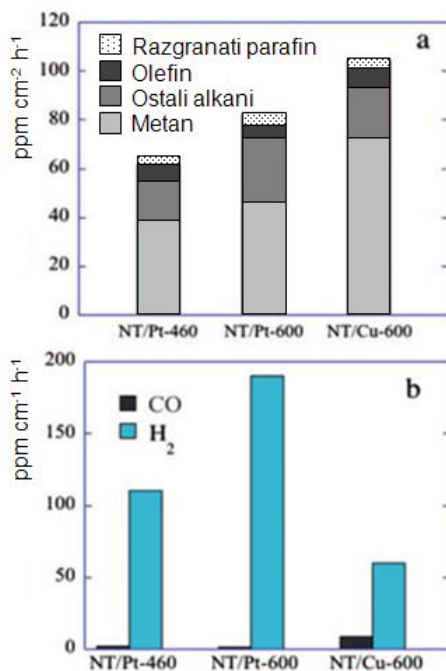
Gustoća solarne energije mjerila se u stalnim intervalima (1–30 minuta). Izlaganja su trajala oko 2,5 do maksimalno 3,5 sata. Ravnotežna temperatura uzoraka iznosila je  $\sim 44 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Produkti reakcije analizirani su pomoću plinskog kromatografa s plameno ionizacijskim (engl. Flame ionization detector, FID) i detektorom toplinske vodljivosti (engl. Thermal conductivity detector, TCD). FID omogućuje detekciju većine ugljikovodika, a TCD je korišten za ostale produkte.

Analiza uzoraka plina pokazala je da konverzijom nastaje pretežito metan, dok su u malim koncentracijama nađeni etan, propan, butan, pentan kao i olefini i razgranati parafini.



Slika 5: Reakcijske komore za fotokatalitičku konverziju  $\text{CO}_2$

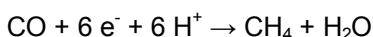
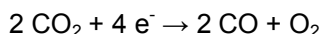
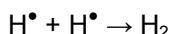
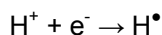
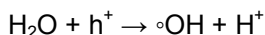
Osim metana i  $\text{CO}_2$ , TCD je pokazao prisutnost vodika i CO. U usporedbi s eksperimentima provedenim pod UV osvjetljenjem, dobivene su barem 20 puta veće brzine nastajanja produkata. Na slici 6 grafički su prikazani prinosi ugljikovodika, vodika i CO.



Slika 6: Prikaz prinosa ugljikovodika, vodika i CO na nizovima nanocjevčica s različitim katalizatorima i pri različitim temperaturama

Potencijal valentne vrpce  $\text{TiO}_2$  je puno pozitivniji (prema standardnoj vodikovoj elektrodi) od oksidacijskog potencijala vode, dok je potencijal vodljive vrpce blizu redukcijskog potencijala vode. Prema tome,  $\text{TiO}_2$  lako oksidira  $\text{H}_2\text{O}$  pri čemu nastaju  $\text{H}^\bullet$  i hidroksilni radikal. Potencijali ravnih vrpca niza nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  duljine 0,5–1,0  $\mu\text{m}$  su -0,49 i -0,32 V (pri  $\text{pH} = 5,8$ ) što je blizu redukcijskom potencijalu vode pri tom  $\text{pH}$  (-0,34 V). Redukcijski potencijal  $\text{CO}_2$  je oko 0,11 V negativniji od redukcijskog potencijala vode. Dakle,  $\text{TiO}_2$  ne može djelotvorno reducirati vodu ili  $\text{CO}_2$  ako ne postoji degeneracija elektrona. To objašnjava niski prinos ugljikovodika u slučaju niza nanocjevčica bez katalizatora. Ispitivanja su pokazala da Cu i Pt kao katalizatori na površini niza nanocjevčica pomažu pri redukciji vode i  $\text{CO}_2$ . Koncentracija CO veća je kod uzoraka s površinski nanosenim bakrom, a koncentracija  $\text{H}_2$  kod uzoraka s nanosenom platinom što pokazuje da je bakar djelotvorniji u redukciji  $\text{CO}_2$  dok je platina aktivnija u redukciji vode. Može se zaključiti da dispergiranje Cu-Pt katalizatora na površini niza nanocjevčica povećava brzine odvijanja obje reakcije.

Najvjerojatniji proces fotokatalitičke redukcije  $\text{CO}_2$  pomoću uzoraka s površinski nanosenim bakrom i platinom je redukcija preko reakcije:  $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . Tako nastali CO reagira s atomskim vodikom i tvori ugljikovodike. Vjerojatne reakcije koje sudjeluju u fotokatalitičkoj sintezi metana su:



Dakle, dokazano je da se visoki stupanj fotokatalitičke konverzije  $\text{CO}_2$  može postići pomoću sunčeve svjetlosti i velike površine niza nanocjevčica  $\text{TiO}_2$ , u kombinaciji s nanočesticama katalizatora na površini. [5]

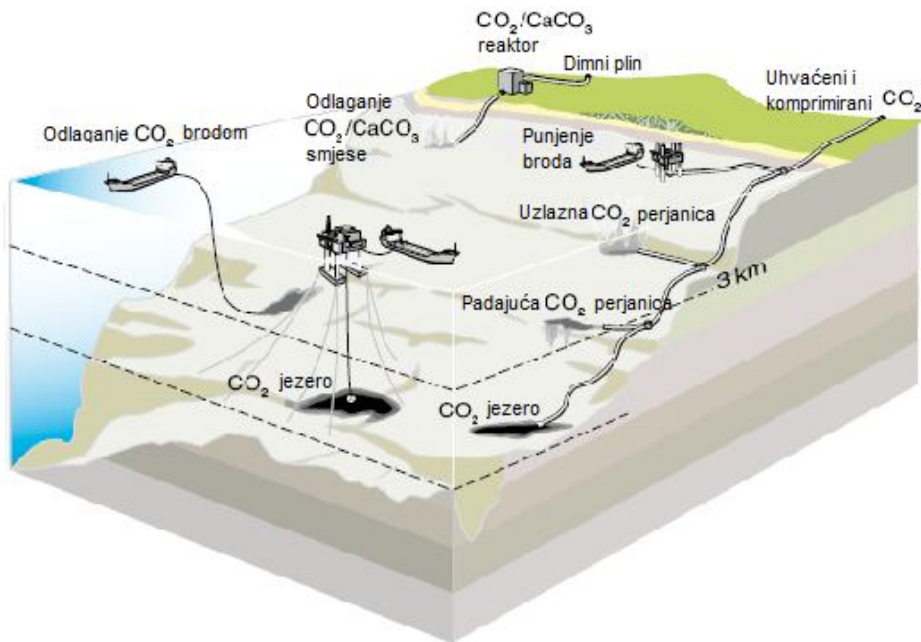
## 5.2. Zbrinjavanje u oceanu

Oceani prekrivaju preko 70 % Zemljine površine i prosječne su dubine 3800 m. Budući da je  $\text{CO}_2$  topljiv u vodi, postoji prirodna izmjena  $\text{CO}_2$  između atmosfere i površine oceana dok se ne postigne ravnoteža. Ako se koncentracija  $\text{CO}_2$  u atmosferi povećava, postupno će se povećavati i količina  $\text{CO}_2$  otopljen u oceanu. Tako su u prošlih 200 godina oceani preuzeli 500 Gt  $\text{CO}_2$  od ukupno 1300 Gt  $\text{CO}_2$  antropogenih emisija ispuštenih u atmosferu.

Većina  $\text{CO}_2$  se zadržava u gornjim slojevima oceana i do sada je to rezultiralo povećanjem  $\text{pH}$  od oko 0,1 na površini oceana. U dubokom oceanu nije bilo promjene  $\text{pH}$ . Modeli predviđaju da će u budućnosti oceani preuzeti većinu  $\text{CO}_2$  ispuštenog u atmosferu budući da se  $\text{CO}_2$  otopljen na površini postupno miješa s vodom iz dubine.

Nema fizikalnih ograničenja koliko bi se antropogenog  $\text{CO}_2$  moglo otopiti u oceanima. Ta će količina ovisiti o ravnoteži  $\text{CO}_2$  iz oceana i atmosfere. Stabiliziranjem  $\text{CO}_2$  iz atmosfere na koncentraciji između 350 i 1000 ppmv, u oceanu bi se zadržalo između 2000 i 12000 Gt  $\text{CO}_2$  (ako nema namjernog injektiranja  $\text{CO}_2$ ). Prema tome, taj raspon predstavlja gornju granicu koju ocean može zadržati putem aktivnog injektiranja. Kapacitet bi trebao biti određen ekološkim faktorima, kao što je maksimalna dopuštena promjena pH. Injektiranje nekoliko Gt  $\text{CO}_2$  proizvodi mjerljivu promjenu u kemiji oceana u području injektiranja, dok bi injektiranje nekoliko stotina Gt  $\text{CO}_2$  proizvelo veće promjene u cijelom volumenu oceana.

Pretpostavlja se da će injektirani  $\text{CO}_2$  ostati izoliran od atmosfere nekoliko stotina godina. Tijekom stoljeća, miješanje oceana će rezultirati smanjenjem izoliranosti injektiranog  $\text{CO}_2$ . Kako  $\text{CO}_2$  bude dolazio do površine, dolazit će do njegova postupnog otpuštanja u atmosferu s velikih područja oceana. Nema poznatog mehanizma za iznenadno ispuštanje injektiranog  $\text{CO}_2$  iz oceana u atmosferu koje bi uzrokovalo katastrofu. Eksperimenti pokazuju da dodavanje  $\text{CO}_2$  može štetiti morskim organizmima, a trenutna se smrtnost može očekivati u blizini njegova injektiranja. Zbrinjavanje  $\text{CO}_2$  u oceanu još je u fazi istraživanja, a na slici 7 prikazane su osnovne metode. [3]

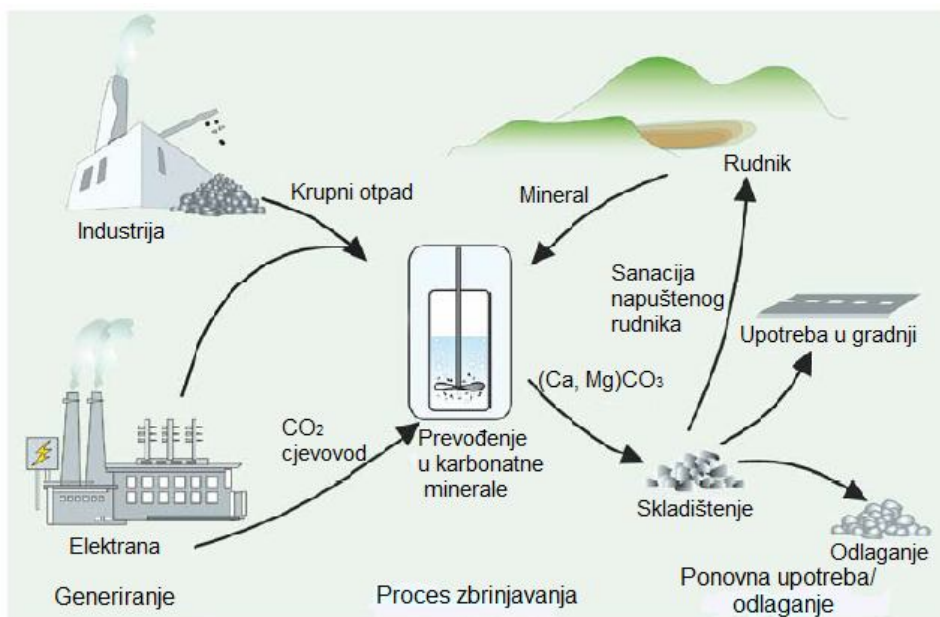


Slika 7: Metode zbrinjavanja  $\text{CO}_2$  u oceanu

### 5.3. Prevođenje u karbonatne minerale

Prevođenje u karbonatne minerale je proces kemijskog vezanja  $\text{CO}_2$  pomoću magnezijeva oksida ( $\text{MgO}$ ) i kalcijeva oksida ( $\text{CaO}$ ) koji se javljaju u stijenama kao što su serpentin i olivin. Kemijske reakcije između tih tvari i  $\text{CO}_2$  proizvode spojeve kao što su magnezijev karbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) i kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ , poznat kao vapnenac). Količina metalnih oksida u silikatnim stijenama koje se mogu naći u Zemljinoj kori premašuje količinu potrebnu da veže sav  $\text{CO}_2$  koji bi se proizveo izgaranjem svih dostupnih rezervi fosilnih goriva.

Prevođenjem  $\text{CO}_2$  u karbonatne minerale nastaju kvarc i karbonati koji su postojani u duljem razdoblju i zbog toga mogu biti odloženi u područjima kao što su rudnici silikatnih minerala, a mogu se iskoristiti i u konstrukcijske svrhe. Nakon prevođenja u karbonate,  $\text{CO}_2$  se ne bi više otpuštao u atmosferu. Prema tome, ne bi bilo potrebe za stalnim nadziranjem, a rizik vezan uz zbrinjavanje bio bi vrlo mali. Proces prevođenja u karbonatne minerale javlja se prirodno, raspadanjem zbog atmosferskih djelovanja. U prirodi, taj se proces odvija vrlo sporo i potrebno ga je znatno ubrzati da bi bio održiva metoda zbrinjavanja  $\text{CO}_2$  iz antropogenih izvora. CCS sustav prevođenja u karbonatne minerale zahtijevao bi 60-180 % veći utrošak energije po proizvedenom kWh nego kod slične elektrane bez hvatanja  $\text{CO}_2$  ili njegova prevođenja u karbonate. To znatno povećava cijenu energije.



Slika 8: Protoci materijala i procesni koraci povezani s prevođenjem silikatnih stijena i industrijskih ostataka u karbonatne minerale

Primjer prevođenja u karbonatne minerale je proces koji bi zahtijevao da se iskopa 1,6-3,7 tona silikata po toni CO<sub>2</sub> i proizvodio bi 2,6 do 4,7 tona materijala za odlaganje po toni zbrinutoga CO<sub>2</sub>. Međutim, stijene iz skupine serpentina često sadrže krizotil, prirodni oblik azbesta i njegova prisutnost zahtijeva praćenje i mjerenje. Ne može se odrediti do koje mjere se može koristiti prevođenje u karbonatne minerale jer to ovisi o nepoznatoj količini silikatnih rezervi koje se mogu praktično eksploatirati. Na slici 8 prikazan je proces zbrinjavanja prevođenjem u karbonatne minerale.[3]

#### 5.4. Hvatanje CO<sub>2</sub> pomoću stijena

Istraživanja su pokazala da formacija stijena koja se zove peridotit (sastavljen od olivina i peroksena), koja se može naći u Omanu i još nekim mjestima u svijetu (Kalifornija, Nova Gvineja), proizvodi stijene od kalcijevog i magnezijevog karbonata kada dođe u kontakt s CO<sub>2</sub>. Znanstvenici su otkrili da takve stijene u Omanu prirodno zbrinjavaju stotine tisuća tona CO<sub>2</sub> u godini. Izračunato je da bi se brzina zbrinjavanja CO<sub>2</sub> u stijenama u Omanu mogla povećati na nekoliko milijardi tona po godini – više od emisija CO<sub>2</sub> iz termoelektrana u SAD (1,5 milijardi tona po godini).

Peridotit sadrži velike količine olivina, minerala sastavljenog od magnezija, silicija i kisika. Reakcijom podzemnih voda zasićenih s CO<sub>2</sub> s olivinom, voda se obogaćuje otopljenim magnezijem i hidrogenkarbonatom, a koncentracija otopljenog ugljika postupno se povećava i do približno 10 puta. Kako voda prolazi dublje u stijenu i prestaje reagirati sa zrakom, magnezij, ugljik i kisik se talože iz otopine i tvore magnezijev karbonat, magnezit. Također se tvori dolomit koji sadrži kalcij, magnezij, ugljik i kisik. Stvaranjem magnezita i dolomita povećava se volumen stijena za približno 44 %, pa dolazi do njihova pucanja i stvaranja mreže mikropukotina (~50 μm) kroz stijene. To omogućuje vodi da prodire još dublje. Istraživači su izračunali da se prirodni proces može drastično ubrzati pomoću tehnologija koje se uobičajeno koriste u naftnoj i plinskoj industriji. Razbijanjem stijena moguće je povećati površinu na kojoj dolazi do reakcije. CO<sub>2</sub> iz termoelektrana se može utisnuti u stijenu i pokrenuti reakcije oblikovanja karbonata. Zagrijavanje stijene povećalo bi početnu brzinu reakcija; budući da su reakcije egzotermne, nakon postizanja određene brzine mogu biti samoodržive. Da bi se postigla samoodrživa reakcija, stijenu je potrebno zagrijati na 185 °C. Izračunato je da u takvom sustavu 1 km<sup>3</sup> stijene može zadržati i skladištiti milijardu tona CO<sub>2</sub> godišnje.

Istraživači predlažu strategiju zbrinjavanja koja bi eliminirala potrebu transporta CO<sub>2</sub>, kao i potrebu zagrijavanja stijena. U tom scenariju, do stijena u plitkim vodama oceana uz obalu Omana (ili drugdje) došlo bi se bušenjem i lomljenjem pomoću postojećih tehnologija iz naftne industrije. Radile bi se dvije bušotine. U jednu bi se utiskivala hladna morska voda. Temperatura stijena se povisuje s dubinom i voda bi se zagrijala do potrebnih približno 185 °C. CO<sub>2</sub> prirodno otopljen u vodi taložio bi se iz otopine. Vruća voda bi nakon nekog vremena našla put kroz popucalu stijenu do druge bušotine gdje će bi se konvekcijom dizala na površinu. Morska voda bi brzo apsorbirala još više CO<sub>2</sub> jer se plitke vode i valovi dobro miješaju s atmosferom.

Ova bi se metoda mogla koristiti za smanjenje svjetskih razina CO<sub>2</sub>. Jedino ograničenje procesa je koncentracija CO<sub>2</sub> u morskoj vodi, tako da bi 1 km<sup>3</sup> stijene mogao zadržati približno milijun tona CO<sub>2</sub> godišnje. Pošto ne bi trebalo plaćati transport CO<sub>2</sub> i zagrijavanje stijene, bilo bi moguće raditi s puno većom količinom stijena te tako dostići stopu od nekoliko milijardi tona vezanoga CO<sub>2</sub> godišnje. [6]

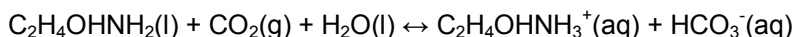
## 6. Industrijska upotreba CO<sub>2</sub>

Industrijska upotreba CO<sub>2</sub> uključuje kemijske i biokemijske procese gdje je CO<sub>2</sub> reaktant, u proizvodnji uree i metanola, kao i razne tehnološke aplikacije koje izravno koriste CO<sub>2</sub>, npr. hortikultura industrija, rashladna tehnika, pakiranje hrane, zavarivanje, pića, gašenje požara. Trenutno se koristi oko 120 Mt CO<sub>2</sub> godišnje. Većina (oko 2/3) se koristi za proizvodnju uree koja se zatim koristi za proizvodnju gnojiva i drugih proizvoda. Nešto CO<sub>2</sub> se ekstrahira iz prirodnih dobara, a nešto potječe iz industrijskih izvora – to su većinom izvori visoke koncentracije kao što su pogoni proizvodnje amonijaka ili vodika, koji hvataju CO<sub>2</sub> kao dio konvencionalnog proizvodnog procesa.

Industrijska upotreba CO<sub>2</sub> može doprinijeti uklanjanju CO<sub>2</sub> iz atmosfere. Ipak, kao mjera smanjenja klimatskih promjena, ova opcija ima značenje samo ako su količina i trajanje skladištenja CO<sub>2</sub> znatni i ako postoji stvarno smanjenje emisija CO<sub>2</sub>. Većina CO<sub>2</sub> trenutačno korištenog u industrijskim procesima ima vrijeme skladištenja od samo nekoliko dana do mjeseci. Uskladišteni ugljik se degradira u CO<sub>2</sub> i zatim opet ispušta u atmosferu, što ne doprinosi smanjenju klimatskih promjena. Osim toga, upotreba CO<sub>2</sub> u industrijskim procesima je beznačajno mala u usporedbi s njegovim emisijama iz glavnih antropogenih izvora. U mnogim slučajevima industrijska upotreba CO<sub>2</sub> može voditi do povećanja ukupnih emisija. Može se zaključiti da je dosadašnji doprinos industrijske upotrebe CO<sub>2</sub> na smanjenje klimatskih promjena mali, te je potrebno razviti učinkovitije procese.

### 6.1. Upotreba otopina amonijaka i monoetanol-amina u smanjenju emisija CO<sub>2</sub>

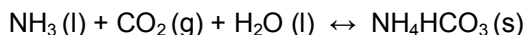
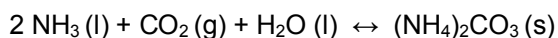
Najprihvatljivija metoda kemijske apsorpcije otapalom koje reagira s CO<sub>2</sub> je ispiranje plinova otopinom monoetanol-amina (MEA) u skruberu/ispiraču. Kemijsku reakciju opisali su Kohl i Riesenfeld te Hendriks i suradnici [7,8]:



Upotreba otopine MEA za ispiranje raširena je u kemijskom inženjerstvu u procesima pročišćavanja plinova. Ipak, trenutačna primjena MEA otapala za uklanjanje CO<sub>2</sub> iz dimnog plina ima svoja ograničenja: otopina MEA ima nizak kapacitet apsorpcije CO<sub>2</sub>, a kapacitet apsorpcije CO<sub>2</sub> lako se degradira zbog prisutnosti SO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> u dimnim plinovima. Kisik oksidira otopinu, a SO<sub>2</sub> može reagirati s MEA i ireverzibilno tvoriti nusprodukte čime se smanjuju brzina apsorpcijske reakcije te apsorpcijski kapacitet za CO<sub>2</sub>. Osim toga, SO<sub>2</sub> otežava regeneraciju otapala. Autori su ukazali na problem vezan uz otapalo MEA i predložili da se buduća istraživanja usmjere prema razvoju boljih otapala za uklanjanje CO<sub>2</sub>.

Idealno otapalo trebalo bi imati barem dvije poželjne karakteristike: idealni kapacitet od 1 jedinice mase CO<sub>2</sub> apsorbirane po jedinici mase otapala te regeneraciju pri relativno niskoj temperaturi da se smanji utrošak energije. Glavni problem u vezi MEA i drugih aaminskih otapala je visok stupanj korozivnosti i degradacije u prisutnosti kisika i drugih nečistoća, prekomjerna brzina degradacije otapala zbog reakcija sa SO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> i velik utrošak energije potrebne za regeneraciju. To uzrokuje upotrebu opreme velikih dimenzija, veliku potrošnju otapala i velike gubitke energije, što vodi do povećanih troškova rada.

Amonijak se nameće kao alternativno otapalo za uklanjanje CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova, djelomično zbog toga što je amonijak reagens koji se već koristi u procesu uklanjanja štetnih dušikovih oksida (De-NO<sub>x</sub> proces, kao selektivna katalitička i nekatalitička redukcija) u sustavima dimnih plinova. Amonijak u plinovitom ili kapljevitom stanju je izvrstan reagens za uklanjanje SO<sub>2</sub> i HCl iz otpadnih plinskih struja. Prema tome, upotrebom amonijaka kao reagensa moguće je isprati sva kisela zagađivala uključujući CO<sub>2</sub>. Uklanjanje CO<sub>2</sub> pomoću amonijaka nova je metoda i stoga su informacije o njoj ograničene. Moguće reakcije između CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>-otapala u skruberima CO<sub>2</sub> su:



Kristalični produkti koji nastaju u skruberu CO<sub>2</sub> većinom su sastavljeni od bijelih kristala NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>.

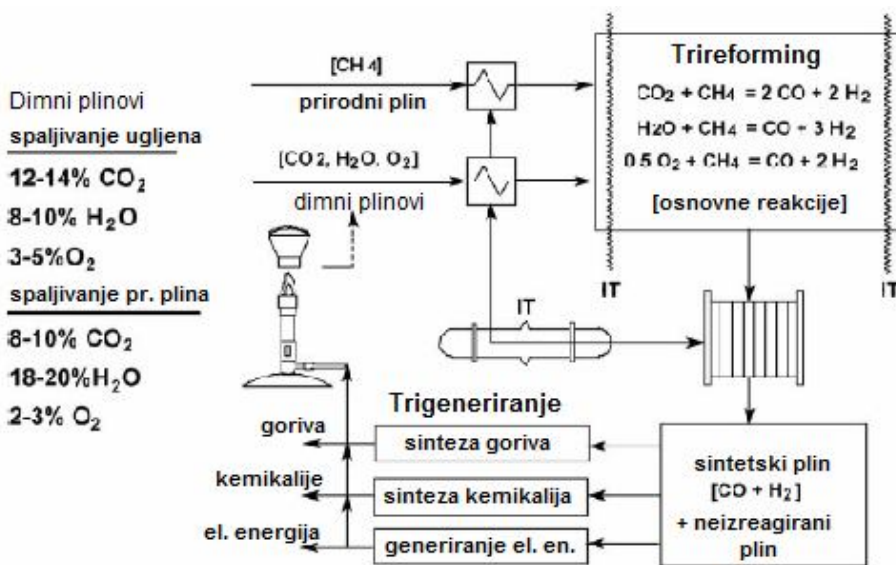
Testovi su pokazali bolji apsorpcijski kapacitet NH<sub>3</sub> u odnosu na MEA pri uklanjanju CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova. Učinkovitost uklanjanja CO<sub>2</sub> u NH<sub>3</sub>-otapalu je približno 99 % pri prikladnim radnim uvjetima. Na 1 kg NH<sub>3</sub> absorbira se više od 1 kg CO<sub>2</sub>. S druge strane, maksimalna učinkovitost uklanjanja CO<sub>2</sub> i kapacitet apsorpcije pomoću MEA-otapala su 94 % i 0,40 kg CO<sub>2</sub> / kg MEA. Osim toga, porast temperature u skruberu s NH<sub>3</sub> je manji nego u skruberu s MEA, što upućuje na to da bi se za regeneraciju skrubera s NH<sub>3</sub> utrošilo manje energije. Iako su testiranja pokazala da uklanjanje CO<sub>2</sub> pomoću skrubera s NH<sub>3</sub> obećava, uz taj su proces vezani i potencijalni problemi. Amonijak i bijeli kristalični NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> mogu ispariti i izaći iz skrubera u atmosferu. Ali budući da su NH<sub>3</sub> i NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> vrlo topivi u vodi, isparena količina može se smanjiti instalacijom vode za ispiranje na vrhu skrubera. Proces ispiranja s NH<sub>3</sub> je najučinkovitiji blizu sobne temperature. Prema tome, dimni plinovi moraju se ohladiti prije ulaska u skruber, a temperatura izlaznih plinova je preniska da stvori potisak. Kao rezultat, poslije skrubera treba instalirati grijač, koji može funkcionirati kao izmjenjivač topline da se smanje troškovi energije. [1]

## 6.2. Upotreba CO<sub>2</sub> bez prethodne separacije za proizvodnju sintetskog plina

Proizvodnja sintetskog plina (CO i H<sub>2</sub>) je potencijalno područje za veliku potrošnju CO<sub>2</sub>. „Tri-reforming“ je novopredloženi koncept procesa koji se predlaže kao alternativa reformiranju CO<sub>2</sub> za proizvodnju sintetskog plina.



Reformiranje  $\text{CO}_2$  istraživano je na  $\text{Ni}/\text{NaY}$  i  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatorima pri visokom tlaku (27 atm) i pri atmosferskom tlaku. Dobiveni su rezultati koji pokazuju znatne razlike između reakcija pri različitim uvjetima. Oba katalizatora daju visoku konverziju (konverzije  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4 > 89\%$ ) i velike prinose  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  pri atmosferskom tlaku. Konverzija se znatno smanjuje pri visokom tlaku (27 atm). Smanjenje konverzije  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  kao i smanjeni prinosi  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  primijećeni su i kod komercijalnog i kod laboratorijski razvijenog katalizatora. Povišenje temperature reakcije povećalo je aktivnost katalizatora nanesenog na  $\text{NaY}$ , dok je kod katalizatora  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  primijećeno oblikovanje znatnih naslaga ugljika (koksa). Pri pokušaju smanjenja ugljikovih naslaga korišteni su rodij (Rh) i nikal (Ni) kao katalizator. U laboratoriju su pripremljeni  $\text{Rh}/\text{Na-Y}$  i  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatori i ispitano je reformiranje  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  pri atmosferskom tlaku (1 atm) te pri povišenom tlaku (27 atm). Rh-katalizatori pokazuju postojanost pri atmosferskom tlaku, ali se počinju deaktivirati već nakon nekoliko sati pri visokom tlaku od 27 atm, čime se znatno smanjuje konverzija  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$ . Deaktivacija je povezana s taloženjem ugljika, a vrsta podloge utječe i na količinu i na strukturu naslaga. Deaktivacija je brža kod  $\text{Rh}/\text{NaY}$ -katalizatora tijekom reformiranja pri visokom tlaku. Međutim, Rh nanesen na  $\text{NaY}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazuje manju količinu naslaga nego Ni-katalizator nakon temperaturno programirane oksidacije (povećanja temperature).



Slika 9: Shematski prikaz procesa tri-reformiranja prirodnog plina pomoću dimnih plinova iz elektrana na ugljen ili prirodni plin i dimnih plinova iz drugih industrijskih procesa

Proces „tri-reforminga“ (tri-reformiranja) je sinergijska kombinacija reformiranja CO<sub>2</sub>, parnog reformiranja i parcijalne oksidacije CH<sub>4</sub> u jedinstvenom reaktoru za djelotvornu proizvodnju sintetskog plina koji se može upotrebljavati u industriji. Dokazano je da tri-reforming ne samo da može proizvoditi sintetski plin sa željenim H<sub>2</sub>/CO omjerima (1,5-2,0) nego eliminira i ugljikove naslage koje su ozbiljan problem pri reformiranju metana uz dodatak CO<sub>2</sub>. Obje su prednosti dokazane tri-reformingom metana u protočnom reaktoru pri 850 °C s nanesenim Ni-katalizatorom. Pomoću Ni-katalizatora na oksidnom supstratu mogu se postići konverzije od preko 95 % CH<sub>4</sub> i oko 80 % CO<sub>2</sub>. Tip i svojstva katalizatora imaju znatan utjecaj na konverziju CO<sub>2</sub> u prisutnosti vode i kisika u području temperatura 700 - 850 °C. Među ispitanim katalizatorima, poboljšanje konverzije opaža se u slijedu: Ni/MgO > Ni/MgO/CeZrO > Ni/CeO<sub>2</sub> ≈ Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/CeZrO. Veća konverzija CO<sub>2</sub> preko Ni/MgO i Ni/MgO/CeZrO u tri-reformingu može se povezati s interakcijom CO<sub>2</sub> s MgO. Proces tri-reforminga može se primijeniti za proizvodnju industrijski primjenjivog sintetskog plina (za sintezu metanola i dimetil etera, za Fischer-Tropschovu sintezu i za visokotemperaturne gorivne članke). Pritom se prirodni plin (glavna komponenta, CH<sub>4</sub>) reformira uz dodatak različitih plinskih mješavina (koje sadrže CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i O<sub>2</sub>). Namješavati se pritom mogu dimni plinovi iz termoelektrana na prirodni plin, termoelektrana na ugljen, ili dimni plinovi iz jedinica parcijalne oksidacije u postrojenjima kemijske industrije i slično.

Tri-reforming predlaže više skupina autora, dokazan je nezavisnim studijama u industrijskim i sveučilišnim laboratorijima, a nedavno je u Koreji izgrađeno i postrojenje u poluindustrijskom mjerilu. [9] Tri-reforming je shematski prikazan na slici 9.

### 6.3. Upotreba CO<sub>2</sub> kao zamjene za fozgen pri sintezi dimetil-karbonata

Tradicionalni način proizvodnje dimetil-karbonata (DMC) koristi fozgen. Proces u kojem se koristi CO<sub>2</sub> je što se tiče zaštite okoliša bolji od postojećih procesa koji koriste ili fozgen ili CO. Osnovne reakcije industrijske sinteze DMC su:

Uobičajeni proces (SNPE, oko 1970.):



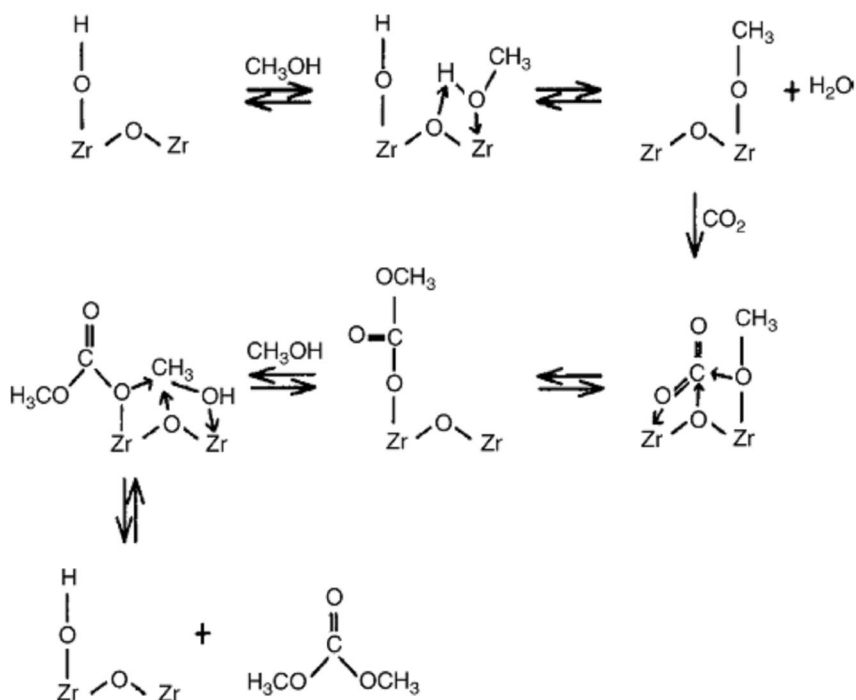
Novi Ube kemijski proces:  $\text{CO} + 2 \text{RONO} \leftrightarrow \text{ROC(O)OR} + 2 \text{NO}$

Novi proces EniChem:  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Novi proces zasnovan na CO<sub>2</sub>:  $\text{CO}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

DMC se može sintetizirati iz CO<sub>2</sub> i metanola, primjenom heterogenih katalizatora, kao npr. ZrO<sub>2</sub>. Na slici 10 prikazan je mehanizam za sintezu DMC iz CO<sub>2</sub> i metanola na monoklinskom cirkonijevu oksidu. Metanol se veže na Zr<sup>4+</sup> i otpušta H<sup>+</sup> atom koji zatim brzo reagira s površinskom OH<sup>-</sup> grupom pri čemu nastaje voda. CO<sub>2</sub> se zatim umeće u Zr-O vezu u CH<sub>3</sub>O-Zr i tvori m-CH<sub>3</sub>COO-Zr. Vezanje nove molekule metanola na susjedni Zr<sup>4+</sup> omogućuje pregradnju pri čemu se oslobađa DMC i regenerira katalizator.

Pokazalo se da je čvrsta otopina katalizatora  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  puno učinkovitija i pokazuje veću aktivnost od  $\text{ZrO}_2$ -katalizatora pri selektivnoj sintezi DMC iz metanola i  $\text{CO}_2$ , ali aktivnost ovisi o temperaturi kalciniranja i sastavu  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  [željeni omjer  $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Zr}) = 0,2\text{-}0,33$ ]. Specifična površina  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (određena BET metodom) može biti dvaput veća od površine  $\text{ZrO}_2$ . Što je temperatura kalcinacije viša, to je veća aktivnost katalizatora za nastajanje DMC, iako se specifična površina katalizatora smanjuje kalciniranjem pri višoj temperaturi.



Slika 10: Predloženi mehanizam za nastajanje dimetilkarbonata iz  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_3\text{OH}$  na monoklinskom  $\text{ZrO}_2$

Upotreba  $\text{CO}_2$  za sintezu DMC, osim uklanjanja  $\text{CO}_2$ , ima i druge pozitivne učinke po okoliš. DMC je jedinstvena molekula koja može biti upotrijebljena u velikom broju procesa u kojima može zamijeniti reagense štetne za okoliš. Npr., transesterifikacija DMC s fenolom daje metil-fenil-karbonat, koji se dalje disproporcioniranjem prevodi u difenil-karbonat (DPC). DPC je osnovni monomer za dobivanje polikarbonata u procesu bez fosgena. [9]

## 7. Tehnologije separacije CO<sub>2</sub>

Istraživane su različite tehnologije hvatanja CO<sub>2</sub>, uključujući apsorpciju, adsorpciju, membranske procese, itd. Među njima, najzrelijom dosad pokazala se tehnologija apsorpcije i regeneracije s procesima zasnovanim na aminima i amonijaku. Ipak, pošto je potrošnja energije za proces apsorpcije i dalje previsoka, traže se druge tehnologije i novi materijali koji će efikasno apsorbirati CO<sub>2</sub>. Mogući apsorbeni uključuju aktivni ugljen, zeolite, silicijev dioksid, i ugljikove nanocijevi.

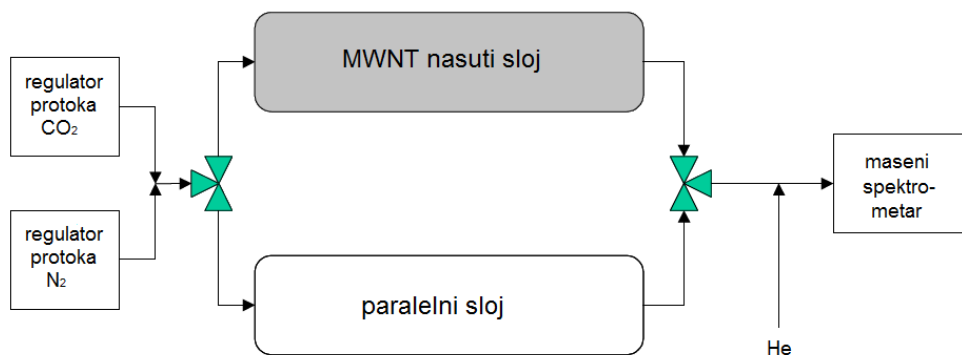
### 7.1. Izdvajanje CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova pomoću višestjenih ugljikovih nanocijevi

Ugljikove nanocijevi (engl. carbon nanotubes, CNT) su jednodimenzionalne toplinski i kemijski postojane makromolekule. Dokazano je da su CNT potencijalno snažni adsorbensi za uklanjanje više vrsta organskih i anorganskih onečišćivala u zračnim strujama ili vodenim okolišima. Veliki adsorpcijski kapacitet prema onečišćivalima potječe od njihove porozne strukture i mogućeg velikog broja površinskih funkcionalnih skupina. Kemijskom modifikacijom ili termičkom obradom postiže se optimalna učinkovitost za željenu primjenu. CNT se proizvode katalitičkim kemijskim taloženjem iz parne faze i zatim modificiraju, na primjer, za adsorpcijske primjene, sa 3-aminopropil-trietoksilanom (C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>4</sub> – skraćeno APTS). [10]

Membrane s ugljikovim nanocijevcama mogle bi smanjiti količinu energije potrebnu za zadržavanje emisija CO<sub>2</sub> iz dimnjaka i samim time smanjiti troškove zbrinjavanja CO<sub>2</sub>. Projekt je još u ranoj fazi, a stručnjaci tvrde da će godišnje moći zadržati 1–3 milijarde tona CO<sub>2</sub>, odnosno uštedjeti 10 milijardi dolara u usporedbi s postojećim tehnologijama zadržavanja CO<sub>2</sub>. Membrane moraju biti selektivne, tj. moraju dopuštati slobodan prolazak CO<sub>2</sub>, ali ne i drugih plinova. Time nastaje koncentrirana struja CO<sub>2</sub> koja se može stlačiti i pohraniti. Također, trebaju biti visokopropusne, čime se minimalizira energija potrebna za transport CO<sub>2</sub>. Kroz unutrašnjost nanocijevčica plinovi se mogu kretati jako brzo, i do 100 puta brže nego kroz uobičajene membranske materijale. Višestjene nanocijevčice (engl. Multiwalled nanotubes, MWNT) su na jednom svome kraju otvorene. Sinteza MWNT provodi se prevođenjem ugljikovodičnih para preko željeznog katalizatora koji je dispergirana *in-situ* u kvarcnom cijevnom reaktoru s višezonskom peći. Zbog toga nastale cjevčice sadrže malu količinu željeznog katalizatora koji blokira prilaz njihovoj jezgri. Jednostavno zagrijavanje na 1800 °C u inertnoj atmosferi uklanjanje onečišćenje i jako povećava adsorpciju unutar jezgre. Sirovina, smjesa ksilena i ferocena kontinuirano se injektira u sekciju peći prethodno zagrijanu na ~250 °C, a nastale pare renose se u reakcijsku zonu peći pomoću plina nosača (Ar s 10 % H<sub>2</sub>) koji unutar reaktora održava parcijalni tlak ugljika od 32 mbar. U reakcijskoj se zoni održava temperatura od 725 °C s protokom plina nosača od 6 L/min. Kvarcna cijev i podloge ugrađuju se u peć i pročišćavaju strujom argona; predgrijači i grijači ugođeni su tako da postignu i održavaju stabilnu željenu temperaturu. MWNT rastu i na stjenci kvarcne cijevi i na ravnom kvarcnom disku koji se umeće u peć za povećanje površine za taloženje. Na taj način nastaje debeli sloj pravilno oblikovanih nanocijevčica.

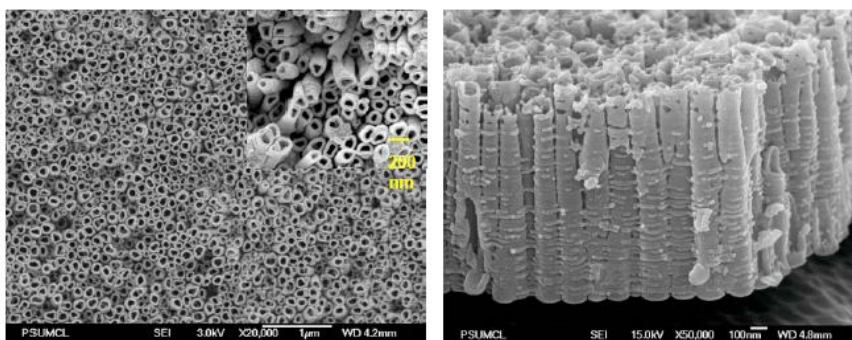
Grafitiranje MWNT provodi se uglavnom u vodoravnim cijevnim električnim pećima; nanocjevčice se postavljaju u središte peći. Nakon ispiranja sustava suhim dušikom pri tlaku nešto iznad atmosferskog, uzorci se zagrijevaju od sobne temperature do 1000 °C brzinom od 20 °C/min. Nakon toga peć se nastavlja zagrijevati brzinom od 12,5 °C/min do željene temperature od 2800 °C. Na maksimalnoj temperaturi uzorci se drže 45 minuta. Grafitiranje se provodi da bi se uklonio zaostali željezni katalizator koji može blokirati sorpciju plinova.

Statičke adsorpcijske izoterme izmjerene su za dušik i CO<sub>2</sub>. Prirast mase CO<sub>2</sub> i dušika na grafitiranim MWNT mjerio se inteligentnim gravimetrijskim analizatorom (IGA). Nanocjevčice su unesene u komoru za uzorak, komora je zatvorena i vakuumirana na 10 – 6 mbar. U komoru se uvodio CO<sub>2</sub> i dušik velike čistoće, a tlak se povisivao do 5 bar u koracima od 500 mbar. Pri svakom koraku povećanja tlaka IGA je nakon ustaljivanja mase bilježio njenu promjenu. Eksperimenti su provedeni za CO<sub>2</sub> i dušik pri 30 °C i 150 °C. MWNT su pokazale nisku adsorpciju dušika u području tlakova od 0,5 do 5 bar. Nasuprot tome, prirast mase zbog adsorpcije CO<sub>2</sub> na MWNT pri 30 °C bio je dva reda veličine veći i iznosio je do 3 %. Pri višoj temperaturi vezalo se još više CO<sub>2</sub> što upućuje na kemisorpciju. Znatni prirast mase adsorbiranog CO<sub>2</sub> na nanocjevčicama pri 5 bar i 150 °C ukazao je na to da su MWNT moguće učinkovito sredstvo za odvajanje CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>. Također su provedena i dinamička istraživanja razdvajanja protočne struje CO<sub>2</sub> i dušika na nasutom sloju nanocjevčica. Sastav plina bio je 50 % CO<sub>2</sub> i 50 % dušika s ukupnim volumnim protokom od 100 mL/min. Fiksni sloj sastojao se od 0,26 g grafitiranih MWNT nasutih u kolonu promjera 6 mm i duljine 80 mm. Paralelno je instalirana prazna kolona istih dimenzija, a na izlazu iz sustava priključen je maseni spektrometar sa strujom He kao plinom nosačem. Aparatura s fiksnim slojem MWNT shematski je prikazana na slici 11. Nakon određivanja spektra bazne linije pri prolasku smjese plinova kroz paralelnu praznu kolonu, protok plina prebacio se na fiksni sloj MWNT, pri čemu se maseni spektrometar koristio za detekciju CO<sub>2</sub> kao indicaciju proboja adsorpcijskoga sloja.



Slika 11: Shematski prikaz aparature s nasutim slojem višestjenih nanocjevčica MWNT

Difuzija čistih plinova i binarnih plinskih smjesa kroz sloj nanočestica istražena je i simulacijski, metodama molekulske dinamike. Za modeliranje molekulskih međudjelovanja primijenjeni su standardni Lennard-Jonesovi potencijali. Simulacijski su istraženi metan, etan, dušik, kisik, CO<sub>2</sub> te smjese metan/etan, metan/n-butan, metan/izobutan, dušik/kisik, dušik/CO<sub>2</sub> i kisik/CO<sub>2</sub>. Simulacije mogu predvidjeti koje će se smjese dobro odvojiti pri difuzijskom protjecanju, a koje ostaju pomiješane. Također ukazuju na to kako rezultati ovise o svojstvima nanocjevčica kao što su promjer i spiralna simetrija, te pružaju informacije o tome kako struktura i veličina molekula u smjesama utječu na rezultate. Npr., n-butan i izobutan bi se u smjesama s metanom trebali znatno drugačije ponašati pri separaciji. Ukupni rezultati ukazuju na to da MWNT mogu biti djelotvorne pri uklanjanju CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova pri povišenim temperaturama i tlakovima. Projektiranje sustava MWNT membrana moglo bi se zasnivati na kondenzaciji CO<sub>2</sub> unutar pora nanocjevčica. Budući da adsorpcija CO<sub>2</sub> na MWNT raste s temperaturom, taj se materijal čini idealnim za izravnu separaciju struja dimnih plinova. [11] Na slici 12 prikazane su snimke ugljikovih nanocjevčica dobivene pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).



Slika 12: Ugljikove nanocjevčice snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom

## 8. Zaključak

Tri su glavne komponente CCS sustava za CO<sub>2</sub>: hvatanje, transport i skladištenje (zbrinjavanje). Sve se tri industrijski primjenjuju, iako većinom ne u svrhu zbrinjavanja CO<sub>2</sub>. Komponenta hvatanja uključuje izdvajanje CO<sub>2</sub> iz plinovitih smjesa. Komponenta transporta može služiti da se izdvojeni (uhvaćeni) CO<sub>2</sub> odvede na mjesto pogodno za zbrinjavanje, koje je udaljeno od izvora CO<sub>2</sub>. Potencijalne metode zbrinjavanja uključuju injektiranje u podzemne geološke formacije i oceanske dubine, ili vezivanje u anorganske karbonate. Tehnička zrelost pojedinih komponenata sustava CCS jako varira, a treba primijetiti da se CCS još ne primjenjuje kod velikih elektrana na fosilna goriva, snage npr. 500 MW.

Primjena CSS u kombinaciji s ostalim mjerama mogla bi znatno smanjiti troškove stabiliziranja razine CO<sub>2</sub> u atmosferi, odnosno smanjivanja njegove koncentracije. S obzirom na to da se skoro 80 % svjetske potrošnje energije vezuje uz fosilna goriva,

jasno je zašto postoji veliki interes za sustave CSS i njihov potencijal u smanjivanju CO<sub>2</sub> emisija u sljedećih 100 godina. Još uvijek nije jasno hoće li se razni oblici hvatanja i zbrinjavanja CO<sub>2</sub> smatrati mjerama smanjenja emisija ili mjerama uklanjanja iz atmosfere.

Svi modeli ukazuju na to da će se sustavi CCS teško moći primijeniti u industriji dokle god nema eksplicitne politike koja sustavno ograničava emisije stakleničkih plinova u atmosferu. Zato su u EU u pripremi zakoni prema kojima bi svako novo postrojenje na fosilna goriva trebalo biti projektirano tako da se bez problema može implementirati tehnologija za hvatanje i skladištenje CO<sub>2</sub> (engl. capture ready) [12].

### **Literatura**

- [1] A. C. Yeh, H. Baiu, *The Science of the Total Environment*, 228, 121-133, 1999.
- [2] G. Georgiev, Englesko-hrvatski rječnik i leksikon pojmova vezanih za hvatanje i geološko skladištenje ugljikova dioksida, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- [3] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, New York, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
- [4] MHI's Energy Efficient Gas CO<sub>2</sub> Capture Technology and Large Scale CCS Demonstration Test at Coal-fired Power Plants in USA, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, Vol. 48, No. 1, March 2011.
- [5] O. K. Varghese et al., *Nano Letters*, 9 (2), 731-737, 2009.
- [6] Carbon-Capturing Rock, [www.technologyreview.com](http://www.technologyreview.com)
- [7] A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, *Gas Purification*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.
- [8] C. A. Hendriks, K. Blok, W. C. Turkenburg, *The recovery of Carbon Dioxide from Power Plants*, P. A. Okken, R. J. Swart, S. Zwerrer (urednici), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, str. 125-142, 1989.
- [9] C. Song, *Catalysis Today*, 115, 2-32, 2006.
- [10] F. Su et al., *Science of the Total Environment*, 407, 3017-3023, 2009.
- [11] Separation of CO<sub>2</sub> From Flue Gases by Carbon-Multiwall Carbon Nanotube Membranes, Semi-Annual Technical Progress Report for Period September 2000 thru February 2001, Prepared by Rodney Andrews, March 2001.
- [12] N. Markusson, S. Haszeldine, *Energy Policy*, 38, 6695-6702, 2010.

### **Autori**

Veronika Haramija, dipl. kem. ing. (veronika@koncar-institut.hr)  
KONČAR - Institut za elektrotehniku d.d., Fallerovo šetalište 22, 10000 Zagreb,  
Hrvatska

### **Primljeno**

12.1.2012.

### **Prihvaćeno**

29.11.2012.