57/2003

Raport Badawczy

Research Report

RB/39/2003

Zagadnienia konwersji biomasy i węgla do metanolu

W. Ciechanowicz, P. Bartoszczuk

Instytut Badań Systemowych
Polska Akademia Nauk

Systems Research Institute
Polish Academy of Sciences

POLSKA AKADEMIA NAUK

Instytut Badań Systemowych

ul. Newelska 6

01-447 Warszawa

tel.: (+48) (22) 8373578

fax: (+48) (22) 8372772

Kierownik Pracowni zgłaszający pracę:
Prof. dr hab. inż. Zbigniew Nahorski

Warszawa 2003

Zagadnienia Konwersji Biomasy i Węgla do Metanolu

Wiesław Ciechanowicz, Paweł Bartoszczuk

Instytut Badań Systemowych PAN

Uwagi wstępne

Obecnie jesteśmy świadkami przełomu technologicznego w skali globalnej, polegającego na zastępowaniu konwencjonalnych źródeł energii ogniwami paliwowymi. Powstaje więc zapotrzebowanie na światowy produkt globalny, w sensie strategicznego paliwa, jakim ma być metanol, i technologii źródeł energii. Przewiduje się zapotrzebowanie na metanol w skali świata po 2015 roku na około 1 miliard ton rocznie. Potencjalny udział Polski w tym rynku mógłby wynosić 100 mln ton. Korzyści tylko dla budżetu Państwa, w postaci 20 procentowego podatku od sprzedaży przy cenie 1000 USD/tonę metanolu, wynosiłby około 20 mln USD/rok. Jednakże uwarunkowaniem dla osiągnięcia wyżej wymienionych korzyści jest posiadanie technologii przetwarzania biomasy do metanolu.

Możliwymi technologiami produkcji metanolu są:

- technologie przetwarzania chemicznego biomasy dużej i małej skali produkcji,
- technologie chemicznego przetwarzania metanu lub węgla do metanolu,
- technologie mikrobiologicznego przetwarzania lignocelulozy do metanolu.

Problemy przetwarzania chemicznego biomasy do metanolu

Podstawowymi etapami przetwarzania chemicznego biomasy do metanolu to:

- rozdrabnianie biomasy,
- suszenie,
- gazyfikacja,

- reakcja zwrotna dla uzyskiwania w gazie syntezowym idealnej relacji ilościowej wodoru do tlenku węgla jak 2 : 1,
- usuwanie niepożądanych składników takich jak CO_2 , H_2S poprzez absorpcję,
- syntcza mctanolu,
- destylacja.

Suszenie - Suszenie biomasy ma na celu zwiększanie efektywności procesu zgazowywania. Proces zgazowywania wilgotnej biomasy zachodzi według reakcji

$$CH_{1.4}\,O_{0.6} + 0.4\,O_2 \rightarrow 0.7\,CO + 0.3\,CO_2 + 0.6\,H_2 + 0.1\,H_2O$$

W przypadku suchej biomasy reakcja zgazowywania biomasy ma postać

$$CH_{1.4}\,O_{0.6} + 0.2\,O_2 \rightarrow CO + 0.7\,H_2$$

Oznacza to, że zmniejszając wilgotność biomasy zmniejsza się zapotrzebowanie na tlen, gdyż nie produkuje się dodatkowo dwutlenku węgla i wody, więcej produkuje się wodoru i tlenku węgla.

Gazyfikacja – Celem gazyfikacji biomasy jest produkcja gazu syntezowego, zawierającego wodór i tlenek węgla w relacji 2 : 1. Gaz syntezowy musi być pozbawiony wszelkich nieczystości i winien spełniać następujące wymagania:

	mg/Nm^3
popiół	> 0.02
smoła	> 0.1
NH_3	> 0.1
CO_2 (% objętości)	> I2
S	> 1
Cl	> 0.1

Dla uzyskania takiej czystości gazu wymagane są odpowiednie filtry.

Reakcja zwrotna - Gaz zasilający syntezę metanolu musi idealnie spełniać relację ilościową H_2 : CO jak 2 : 1. Dla gazu uzyskiwanego poprzez gazyfikację biomasy relacja H_2 : CO jest znacznie niższa i wynosi około 1 : 1. Można ją zwiększyć poprzez stosowanie niklowego katalizatora względnie może być korygowana poprzez następującą reakcję zwrotną w reaktorze zwrotnym

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$

Synteza metanolu - Synteza metanolu zachodzi przy temperaturze 260 ^{0}C i ciśnieniu 30 atm wobec miedziowego katalizatora według silnie egzotermicznych reakcji

	ciepło reakcji egzotermicznej
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	- 90.77 kJ/mol
$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	- 49.52 kJ/mol

Destylacja - Dokonuje się kondensacji i destylacji mieszaniny metanolu i wody w celu uzyskania czystego metanolu. Gazy nie uczestniczące w reakcji syntezy metanolu powraca się do reaktora zwrotnego.

Technologie przetwarzania chemicznego biomasy do metanolu dużej skali

Skalę przedsiębiorstwa produkującego metanol z wierzby warunkuje wielkość obszaru uprawy, a to ze względu na koszty transportu wierzby do zakładu produkcji metanolu. Ograniczeniem jest odległość plantacji od zakładu produkcji nie większa aniżeli 30-40 km, a więc plantacja o sumarycznej powierzchni rzędu 10 000 ha.

Według osiągalnych informacji stan rozwoju zakładów przetwarzających biomasę do metanolu w skali 10000 ha osiągnął etap pilotażowy względnie demonstracyjny. Najbardziej zaawansowaną technologią jest technologia HYNOL rozwijana na Uniwersytecie Kalifornijskim oraz w Brookhaven

National Laboratory. Obejmuje ona trzy procesy przedstawione poniżej, a mianowicie:

1. proces zgazowywania biomasy w obecności wodoru w złożu fluidalnym, pozwalający uzyskać gaz stanowiący mieszaninę CO, H_2, CH_4, według reakcji zachodzącej przy ciśnieniu 30 atm i temperaturze 800 °C, a mianowicie reakcji:

- zgazowywania węgla w atmosferze wodoru, jako reakcji silnie egzotermicznej,

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

- reakcji wodnej - silnie endotermicznej,

$$C + H_2O \rightarrow CH_4$$

- reakcji zwrotnej - silnie endotermicznej

$$CO_2 + 2H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

2. parowy reforming gazu uzyskiwanego w pierwszym etapie, obejmujący reakcje zachodzące przy ciśnieniu 30 atm i temperaturze 900-950 °C,

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2O$$

$$CO_2 + 2H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

w wyniku czego otrzymuje się gaz syntezowy.

Następnie gaz syntezowy schładza się do temperatury 260 °C, który uczestniczy w

3. syntezie metanolu, zachodzącej przy ciśnieniu 30 atm według silnie egzo termicznych reakcji

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH$$

W procesie zgazowywania tylko 87 % węgla zawartego w biomasie zostaje zgazowane, pozostałe 13 % jest wykorzystywane do podgrzania gazu uzyskiwanego z gazyfikatora przed wejściem do parowego reformingu.

Gaz syntezowy, przed wejściem do reaktora syntezy metanolu, jest schładzany z temperatury 900-950 °C do 260 °C. Ciepło to jest wykorzystywane do podgrzewania gazu bogatego w wodór na wyjściu z gazyfikatora. W tym procesie wytwarza się także parę, która jest zawracana do parowego reformingu, czyniąc system samowystarczalny pod względem produkcji i zapotrzebowania pary.

Tylko 90 % CO uczestniczy w procesie syntezy metanolu. Pozostałą część, poprzednio ogrzaną, stanowiącą gaz bogaty w wodór, zawraca się do gazyfikatora, gdzie uczestnicząc w procesie zgazowywania biomasy w atmosferze wodoru, jako reakcja egzotermiczna, dostarcza ciepła w procesie zgazowywania.

Jak zaznaczono powyżej, reakcje syntezy metanolu są silnie egzotermiczne. Ciepło uzyskiwane w wyniku schłodzenia metanolu jest wykorzystywane do suszenia biomasy.

Podstawową przeszkodą w opanowania przemysłowym technologii HYNOL są względy technologiczne. W procesie zgazowywania mokrej biomasy w atmosferze wodoru, zachodzącym w temperaturze 800 °C, występuje para wodna.

Nieco powyżej 600 °C para zaczyna ulegać częściowemu rozkładowi na wodór i tlen. Wodór dyfunduje przez gorące ścianki metalu, powoduje jego erozję, a tlen powoduje szybko postępującą korozję. Powstaje więc problem poszukiwania odpowiednich materiałów, co umożliwiłoby producentowi tych technologii gwarantować eksploatacje technologii przynajmniej przez 20 lat.

Jak wspomniano poprzednio, skalę produkcji metanolu z wierzby warunkuje, **ze względu na koszty transportu** wierzby **do przedsiębiorstwa,** obszar uprawy wierzby obejmujący około 10 000 ha. Nie jest realne w warunkach małoobszarowego rolnictwa w Polsce integrowanie w jedno przedsiębiorstwo około 2 tysięcy hipotetycznych rolników jako udziałowców. **Oznacza to, że w warunkach polskich koniecznym byłoby stosowanie zakładów o małej skali produkcji.**

Technologie przetwarzania chemicznego biomasy do metanolu małej skali grunty 3 i 4 klasy

Panuje opinia, że proces gazyfikacji biomasy w małej skali, przetwarzający 5 – 10 ton suchej masy wierzby na dobę, byłby nieekonomiczny ze względu na:

- dużą zawartość wody w biomasie do około 50 %,

- problem pozostałości dużej ilości żużla.

Ponadto uważa się, że technologie zgazowywania biomasy, zapewniające uzyskiwanie gazu syntezowego byłyby bliskie opłacalności ekonomicznej tylko dla dużej skali produkcji metanolu.

Jest to opinia z lat 80-tych, gdy powstał szok cenowy ropy we wczesnych latach 70-tych. Obecnie w takich krajach jak Dania, Finlandia, Indie i Chiny uzyskano pewne osiągnięcia w zastosowaniu małej skali gazyfikatorów biomasy.

Uwarunkowaniami uzyskiwania opłacalności ekonomicznej gazyfikatorów biomasy małej skali są:

1. zmniejszenie zawartości wody w biomasie poniżej 20 % poprzez suszenie,

2. znaczne zwiększanie wydajności jednostkowej biomasy z hektara,

3. stosowania procesów zachodzących poniżej temperatury, przy której para wodna nie ulegałaby rozkładowi na wodór i tlen,

4. stosowania sterowania automatycznego zawartości tlenu w procesie zgazowy wania dla uzyskania w gazie relacji 2 : 1 wodoru do tlenku węgla.

Pierwszy warunek jest już bliski do osiągnięcia w warunkach polskich przez zespół Profesora Stefana Szczukowskiego z Uniwersytetu Warmińsko Mazurskiego, który opracował stosunkowo tanią technologie naturalnego suszenia.

Drugi warunek, zgodnie z pracami prowadzonymi w Uniwersytecie Warmińsko Mazurskim, będzie mógł być spełniony dla uprawy wierzby za kilka lat na gruntach 3 i 4 klasy.

Trzeci warunek może być zrealizowany stosując dwuetapowy proces gazyfikacji. Pierwszy etap obejmuje niskotemperaturowy proces pirolizy, zachodzący przy temperaturze 300 ^{O}C, przy której następuje rozpad biomasy na gazowe i stałe produkty pirolizy w postaci węgla drzewnego.

W drugim etapie procesu zgazowywania gazowe produkty są spalane w atmosferze powietrza w

oddzielnym palenisku. Ciepło procesu spalania jest doprowadzane do gazyfikatora węgla drzewnego, do którego także doprowadza się parę. Pośrednie doprowadzania ciepła do procesu gazyfikacji pozwala uzyskiwać gaz o bardzo małej zawartości smół i popiołu.

Czwarty warunek może być spełniony stosując automatyczne sterowanie reaktorem zwrotnym, wyposażonym w czujniki zawartości tlenu w reaktorze i czujnik zawartości gazów wylotowych.

Przedstawiona technologia jest znana pod nazwą Clean Air-blown Sustinable Syngas Technology jako najbardziej obiecująca technologia zgazowywania biomasy dla małej skali produkcji. Ma szansę osiągnąć warunek opłacalności ekonomicznej i znaleźć zastosowanie na gruntach 3 i 4 klasy. Trudno przewidzieć czy mogłaby być ekonomiczna dla upraw innych roślin energetycznych na 5 i 6 klasie.

Technologie przetwarzania chemicznego biomasy do metanolu małej skali - grunty 5 i 6 klasy

Powierzchnię gruntów 5 i 6 klasy w Polsce szacuje się na 5 do 6 milionów ha. Kandydatami do uprawy na tych gruntach są takie energetyczne rośliny wieloletnie jak trzcinnik olbrzymi (synonim miskant) i ślazowiec pensylwański. Stwarzając warunki dla wysokowydajnej uprawy tych roślin, nad czym pracuje Katedra Szczegółowej Uprawy Roślin w Akademii Rolniczej w Lublinie i Instytut Nauk Rolniczych w Zamościu, wartość sprzedaży wyprodukowanego metanolu mogłaby osiągnąć około 30 mld rocznie przy cenie 1000 USD/tonę.

Rozpoczęcie w Polsce znacznej produkcji metanolu z biomasy może nastąpić najwcześniej około 2008 - 2009 roku. W tym czasie zaczną wyczerpywać się pola naftowe nie objęte stowarzyszeniem OPEC. Przewiduje się, że będzie rósł deficyt ropy w skali świata do 1 miliarda 400 milionów ton w 2015 roku. Można oczekiwać, że cena paliwa samochodowego nie utrzyma się na obecnym poziomie i będzie rosła. Gdyby benzyna wzrosła dwukrotnie do ceny 2000 USD/tonę, wówczas równoważna cena metanolu, stosowana w samochodach o napędzie ogniwa paliwowe zasilane metanolem, wynosiłaby przynajmniej około 3000 USD/tonę. Gdy byłoby to nie tylko prawdopodobne ale także możliwe, byłoby to bardzo opłacalna uprawa roślin energetycznych także na gruntach 5 i 6 klasy i przetwarzanie chemiczne tych roślin do metanolu.

Dodatkowymi działaniami stwarzającymi możliwościami wykorzystywania gruntów 5 i 6 klasy mogą być:

- kontynuacja małej retencji wodnej, rozpoczętej w skali kraju w początkach lat 90- tych a następnie zaniechanej, pozwalająca znacznie zwiększać wydajność jednostkową roślin z hektara,
- mikrobiologiczne przetwarzania lignocelulozy bezpośrednio do metanolu.

Technologie chemicznego przetwarzania gazu ziemnego lub węgla do metanolu

Jeżeli Polska ma odgrywać znaczącą rolę na przyszłym rynku metanolu winna możliwie szybko zaistnieć na tym rynku. Przykładem takiego działania może być Norwegia i Nowa Zelandia. Norwegia, chociaż jest poważnym producentem ropy, wchodzi na rynek metanolu wykorzystując do jego produkcji gaz ziemny. Nowa Zelandia planuje rozwój produkcji metanolu wykorzystując jako surowiec biomasę oraz gaz ziemny i węgiel.

Dla Polski przetwarzanie węgla do metanolu może oznaczać nie tylko strategiczne działanie na rzecz zaistnienia na rynku metanolu, ale również osłabianie problemu bezrobocia na Śląsku. Dodatkowy wzrost bezrobocia będzie w niedalekiej przyszłości konsekwencją przechodzenia cywilizacji świata z Ekonomii Paliw Kopalnych do Ekonomii Wodoru. Zagadnienie produkcji metanolu z węgla lub gazu ziemnego jest szczególnie istotne z tego względu, że technologie przetwarzania gazu ziemnego i węgla są od szeregu lat dostępne handlowo.

Produkcja metanolu z gazu naturalnego obejmuje dwa procesy opanowane przemysłowo:

1. parowy reforming gazu naturalnego

$$2\,CH_4 + 3\,H_2 \rightarrow CO + CO_2 + 7\,H_2 \quad \text{i}$$

2. katalityczną syntezę metanolu, zachodzącą według reakcji

$$CO + CO_2 + 7\,H_2 \rightarrow 2\,CH_3 + 2\,H_2 + H_2O$$

Produkcja metanolu z węgla obejmuje proces katalitycznego zgazowywania węgla przy wykorzystywaniu reaktora Lurgi i proces syntezy metanolu Fischera-Tropscha.

Technologie mikrobiologicznego przetwarzania lignocelulozy do metanolu

Powstaje pytanie, jakie znaczenie może mieć mikrobiologiczne przetwarzanie lignocelulozy do metanolu:

- dla małoobszarowego rolnictwa w Polsce,
- dla dążenia cywilizacji Świata do zrównoważonej przyszłości ?

Dla małoobszarowego rolnictwa w Polsce:

- mikroorganizmy „uczynią" opłacalną uprawę roślin energetycznych i przetwarzanie ich do metanolu na wszelkich gruntach wiejskich, ponieważ nie będzie potrzeby między innymi suszyć biomasę, usuwać niepożądane zanieczyszczenia, dokonywać destylacji metanolu, ale będą powstawać inne problemy stawiane przed Nauką,
- mikroorganizmy „utworzą" naturalny mechanizm nie tylko gwarantujący, aby rolnicy nie byli wyłącznie producentami surowca, ale aby byli równocześnie finalnymi producentami na średnio obszarowych gospodarstwach, aby rozwój obszarów wiejskich następował w sposób zrównoważony.

Jednym z uwarunkowań dążenia cywilizacji Świata do zrównoważonej przyszłości, obok dążenia do zrównoważonego rozwoju, jest dążenie do zrównoważonej mobilności jednostki.

Zrównoważona mobilność jednostki to „automobilność", to autonomia człowieka w sensie, że może jechać gdzie chce, kiedy chce, z kimkolwiek chce i co chce wieźć ze sobą.

Aby to mogło zaistnieć system dystrybucji paliw musi być zdecentralizowany.

- To wymaganie jest stawiane wobec rozwoju obszarów wiejskich, aby nasze domy mogły zasilać samochód przyszłości w biometanol, samochód oferujący wykonywanie funkcji jakie nie mogłyby wykonywać dzisiejsze samochody.
- To wymaganie oznacza powrót do sytuacji, gdy człowiek sięgał jedynie po bogactwa przyrody zlokalizowane w biosferze, a więc w tej części ziemi, w której istnieje życie.
- Oznacza to powrót do sytuacji jaka miała miejsce w erze cywilizacji agrarnej z tą różnicą, że obecnie musimy korzystać z Nauki jaką utworzyła era cywilizacji informatycznej, obejmującej takie dziedziny, jak inżynieria genetyczna, mikrobiologia i biologia molekularna.

I właśnie mikroorganizmy mają pomóc to uczynić. Czy to jest możliwe? To nie jest niemożliwe wobec rozwoju takich narzędzi nauki, jakimi są biotechnologie.

Opracowanie tych biotechnologii podejmuje się w ramach Konsorcjum „Bioenergia na Rzecz Rozwoju Wsi" Akademia Rolnicza w Lublinie pod kierunkiem Rektora tej uczelni Profesora Zdzisława Targońskiego. Byłoby to wielkie osiągnięcie w skali Świata, a równocześnie wielkie wyzwanie nauki na rzecz rozwoju obszarów wiejskich.