Chem. Listy *102*, 500–505 (2008) Referát

ZACHYCOVÁNÍ EMISÍ CO_2 Z PRŮMYSLOVÝCH ZDROJŮ

JANA WICHTERLOVÁ, VÁCLAV ROUBÍČEK a PETR PÁNEK

VŠB-Technická Univerzita Ostrava, Tř. 17.listopadu, 708 00 Ostrava-Poruba
jana.wichterlova@vsb.cz

Došlo 22.6.07, přijato 25.10.07.

Klíčová slova: emise CO_2, separace CO_2

Obsah

1. Úvod
2. Metody zachycení CO_2 u největších průmyslových znečišťovatelů
   2.1. Elektrárny na fosilní paliva, teplárny, topeniště
   2.2. Ostatní průmysl
      2.2.1. Výroba amoniaku
      2.2.2. Výroba železa a oceli
      2.2.3. Výroba vápna a cementu
      2.2.4. Rafinerie a petrochemie
      2.2.5. Těžba zemního plynu
3. Cena
4. Závěr

1. Úvod

V několika stoletích se lidskou činností vrací do atmosféry organický uhlík shromažďovaný pod zemí ve formě fosilních paliv stovky milionů let. Vracíme ho jako významný skleníkový plyn – CO_2. Růst spotřeby fosilních paliv ve stabilizovaných ekonomikách je asi 2 % ročně, růst v Číně, Indii a rozvojových zemích, doprovázející růst počtu obyvatel a zvyšování životní úrovně, je mnohem dynamičtější. Neovládneme-li např. fúzi, lze proto v nejbližších desetiletích očekávat prudce rostoucí spotřebu fosilních paliv a stejně tak rostoucí emise CO_2. Zajisté se jedná o grandiózní geofyzikální experiment. A právě proto, že jeho dopad neumíme jednoznačně předpovědět, je naší povinností se problémem rostoucích emisí CO_2 zabývat. Řešení tohoto problému bude nepochybně drahé, ale proti takto vynaloženým prostředkům stojí riskantní experiment s naší planetou. A nic na tomto závěru nemění skutečnost, že lidskou činností způsobené emise uhlíku tvoří asi jen 3 % (cit.[1,2]) celkového, ovšem po věky přírodou vyvažovaného toku uhlíku mezi atmosférou a pozemským ekosystémem a mezi atmosférou a oceány.

Asi 3/4 celosvětových antropogenních emisí CO_2 jsou způsobeny hořením fosilních paliv, zbytek souvisí se změnami v používání půdy. Pro rok 2001 byl odhad celosvětových antropogenních emisí CO_2 ze spalování fosilních paliv 23,7 Gt (cit.[3]). Z nich asi 24 % odpovídá emisím CO_2 v dopravě a 60 % se připisuje tzv. velkým[4] (více než 0,1 Mt CO_2/rok) zdrojům emisí. Velké zdroje emisí CO_2 tvoří přibližně z 80 % elektrárny na fosilní paliva, ze 7 % výroba cementu, ze 6 % výroba železa a oceli a z 5 % rafinerie[5]. V ČR je celkové množství antropogenních emisí CO_2 asi 130 Mt/rok. Z toho asi polovina připadá na deset největších uhelných elektráren[6]. A protože např. 500 MW uhelná elektrárna při 40 % účinnosti vypouští asi 3 Mt CO_2/rok s koncentrací CO_2 v kouřových plynech do 15 %, musí metody zabývající se snížením emisí CO_2 počítat s obrovským množstvím CO_2, s oddělováním CO_2 od ostatních plynů a s rozhodnutím, jak se získaným CO_2 naložit včetně dopravy CO_2 na příslušné místo. Tyto kroky jsou spjaty s vynaložením prostředků, se spotřebou energie, a tedy s emisí dalšího CO_2.

Je zřejmé, že hledané technologie by měly být co nejefektivnější a nejlacinější. Ekonomicky je nejvýhodnější začít snižovat emise CO_2 u největších znečišťovatelů. A především těmi se dále zabýváme. Ale žádná z dále uvedených technologií nebyla dosud testována u velkých zdrojů emisí CO_2. I proto doposud nelze označit jednu z nich za nejlepší.

Ke snížení emisí CO_2 dochází také zvýšením účinnosti získávání energie, snížením spotřeby energie, využíváním recentních surovin i paliv – biomasa je palivo s nulovou emisí CO_2, kolik CO_2 spálením vznikne, tolik CO_2 se spotřebovalo při růstu biomasy. Proto jsou dále zmiňovány i méně obvyklé postupy vedoucí ke snížení energetické náročnosti procesu.

V literatuře se metody zabývající se zachycením CO_2, jeho dopravou k místu uložení a dlouhodobým uložením CO_2 označují zkratkou CCS (carbon dioxide capture and storage).

Vzhledem k tomu, že téma je široké, je článek rozdělen na dvě části. V první se budeme zabývat zachycením CO_2 u největších znečišťovatelů, ve druhé pak dlouhodobým uložením CO_2.

2. Metody zachycení CO_2 u největších průmyslových znečišťovatelů

Oxid uhličitý je téměř vždy nutno oddělit od ostatních složek ze směsi plynů. Jeho oddělení je snazší při vyšší koncentraci CO_2. Uvažuje se hlavně o třech možnostech separace[7,8].

Chemická absorpce CO_2 do aminů (např. do monoethanolaminu – MEA) využívá vratnou povahu reakce mezi aminem a oxidem uhličitým. K absorpci CO_2 dochází

při asi 50 °C, k desorpci CO_2 dochází ohřevem na 100 až 140 °C. Absorpce aminy má vysokou účinnost zachycení a velkou selektivitu. Je vhodná pro zředěné plyny o nízkém tlaku. Tato metoda je dnes používána např. k oddělení CO_2 od methanu při těžbě zemního plynu a pro oddělení CO_2 z kouřových plynů u menších energetických jednotek.

Oxid uhličitý lze absorbovat i do roztoku uhličitanu draselného:

$$CO_2 + K_2CO_3 + H_2O = 2\ KHCO_3$$

K regeneraci uhličitanu pak dojde zahřátím roztoku:

$$2\ KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Tento postup se používá např. k oddělení CO_2 ze směsi plynů při výrobě amoniaku[9].

Fyzikální absorpce CO_2 do rozpouštědel (např. do Selexolu – dimethyletheru polyethylenglykolu, příp. Rectisolu – methanolu) byla testována např. v jednotkách se zplyňováním uhlí v Severní Dakotě. K absorpci dochází za zvýšeného tlaku plynu a snížené teplotě, k desorpci za sníženého tlaku.

Při fyzikální adsorpci na molekulových sítech, aktivním uhlí či zeolitech je za zvýšeného tlaku plyn adsorbován a za sníženého tlaku desorbován (PSA – pressure swing adsorption). Metoda obvykle není selektivní pro CO_2. Komerčně se používá např. k dělení H_2 a CO_2 při výrobě vodíku reakcí zemního plynu s vodní parou.

Adsorpce, podobně jako absorpce do rozpouštědel, je méně energeticky náročná než absorpce do aminů a je vhodná pro plyny s více než 15 % CO_2 a větším tlakem.

Membrány jsou komerčně používány např. pro odstranění CO_2 ze zemního plynu; jsou vhodné pro směsi plynů o velkém tlaku. Jsou voleny tak, že jeden plyn selektivně oddělují. Mohou být keramické, kovové či polymerní. Potřebujeme-li CO_2 o velké čistotě, je nutno použít více stupňů a tím roste i cena separace. Při použití absorpčních membrán je selektivita primárně daná absorbentem a membrána poskytuje velkou mezifázovou plochu pro přestup hmoty z plynu do rozpouštědla.

Uvedené separační postupy potřebují velký prostor a jsou náročné na čištění zpracovávaného plynu. Tvoří hlavní část ceny za zachycení, dopravu a uložení CO_2.

Proto je dnes vývoji nových ab/adsorbentů, nových membrán a hlavně nových absorpčních membrán věnováno značné úsilí.

2.1. Elektrárny na fosilní paliva, teplárny, topeniště

Literatura se zabývá téměř jen těmito zdroji emisí CO_2. Metody vhodné pro zachycení CO_2 u těchto zdrojů lze rozdělit, opět v souladu s literaturou[7,8], na tři skupiny.

A) K oddělení CO_2 z kouřových plynů dochází po spálení paliva (post-combustion capture) – separační technologie je tedy napojena na výstupní kouřové plyny.

Palivo se v běžných elektrárnách a teplárnách spaluje v prostředí vzduchu. Kouřové plyny z uhelných elektráren obsahují až 15 obj.% CO_2; z elektráren na zemní plyn asi 3 obj.% CO_2. Objem kouřových plynů je tedy obrovský, koncentrace CO_2 je v nich nízká a tlak plynů je atmosferický.

Pro oddělení CO_2 ze spalin se u menších zařízení přednostně používá absorpce do aminů. Před absorpcí jsou spaliny ochlazeny a jsou z nich odstraněny nečistoty (saze, polétavý popílek, NO_x a SO_2). Napojení této technologie na stávající uhelnou elektrárnu, jejíž energetická účinnost je kolem 30 %, znamená další snížení účinnosti spotřebou části vyrobené energie na zachycení CO_2. Proto osazení starých elektráren touto technologií je považováno za příliš drahé.

Cena separace je nižší při vyšší koncentraci CO_2 ve výstupním plynu a při větším tlaku plynu. Vyšší koncentraci lze dosáhnout jen za cenu zásahu do samotného spalovacího procesu, a to je záměrem v obou následujících technologiích.

B) Uhlík je zachycen před spálením paliva (pre-combustion capture) – podstatou postupu je transformace původního paliva na ušlechtilejší se zvýšeným podílem H/C.

V prvním kroku se získá plynná směs oxidu uhelnatého s vodíkem (syntézní plyn), a to buď reakcí paliva s vodní parou (parní reforming):

$$C_xH_y + x\ H_2O + \text{teplo} = x\ CO + (x+y/2)\ H_2 \qquad (1)$$

nebo částečnou oxidací paliva kyslíkem:

$$C_xH_y + x/2\ O_2 = x\ CO + y/2\ H_2 + \text{teplo} \qquad (2)$$

Reakce (*1*) probíhá při asi 800 °C v přítomnosti Ni katalyzátoru, palivem bývají lehké uhlovodíky. Reakce (*2*) probíhá asi při 1300 °C; okruh paliv použitelných pro tuto reakci je širší. Teplo, potřebné pro reakci (*1*), lze dodat reakcí (*2*), proto se někdy tyto reakce provádí v jednom reaktoru.

Ve druhém kroku je syntézní plyn obohacen vodíkem reakcí CO s vodní parou (konverze - shift reakce):

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (3)$$

$$\Delta H = -41\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Reakce (*3*) probíhá v přítomnosti katalyzátoru FeO a Cr_2O_3 při asi 450 °C.

K oddělení CO_2 ze směsi plynů se dá použít např. absorpce do Selexolu. Vodík se pak může spálit ve vhodné turbině nebo by mohl být v budoucnosti veden do palivového článku. Dnešní turbiny snesou plyn s nejvýše 45 % H_2, proto se vývoj soustřeďuje na nové turbiny pro spalování čistého vodíku.

V uhelných elektrárnách IGCC (integrated gasification combined cycle) se zplyňováním a s kombinovaným paroplynovým oběhem probíhají reakce (*1*) a (*2*) v jednom reaktoru. Do reaktoru je kromě uhlí přiváděn jak kyslík, tak vodní pára, teplota je do 1350 °C, tlak je 0,1 až 7 MPa a vzniká syntézní plyn. Vyčištěný syntézní plyn se dnes spaluje a elektřina se vyrábí pomocí kombinace plynové a parní turbiny. Účinnost těchto jednotek se pohybuje kolem 45 %. Před běžná zařízení elektrárny je ovšem nutno předřadit rozsáhlou chemickou technologii (zplyňování paliva, výrobu kyslíku, čištění syntézního plynu). Současně i navazující část elektrárny musí být volena s ohledem na to, že se palivem stává vysoce výhřevný plyn. Protože

se jedná o poměrně náročné procesy, je zplyňování vhodné jen pro velká zařízení. Pro uhelné elektrárny je IGCC technologie považovaná za jednu z nejprogresivnějších též proto, že CO_2 se dá separovat jednoduchým přiřazením konverzního (shift) reaktoru a např. absorpce.

K podobným reakcím dochází i při zplyňování biomasy a průmyslových či biologických zbytků. Při spalování biomasy je problémem měřítko operací, typická elektrárna na biomasu má, s ohledem na svoz paliva, kapacitu 25 až 50 MW, zatímco uhelná 500 i 1000 MW. Proto i investiční cena na kW je pro elektrárnu na biomasu asi dvakrát větší, navíc je dnes ve většině světa biomasa dražší než uhlí. Ovšem z hlediska snižování emisí CO_2 i šetření fosilních paliv je současné zpracování biomasy s uhlím velmi vítané.

Ze syntézního plynu, v němž lze poměr H_2/CO nastavit pomocí reakce (*3*), můžeme také pomocí Fischerovy-Tropschovy reakce vyrobit uhlovodíky; vedlejším produktem je H_2O a CO_2. Takto jsou z uhlí vyráběna např. motorová paliva a chemikálie v jižní Africe, methan v Severní Dakotě a methanol v Číně.

I další potenciálně progresivní technologie se pokoušejí integrovat několik kroků do jednoho reaktoru. Jsou prozatím ve stádiu vývoje. Příkladem integrace některé z reakcí (*1*) až (*3*) se separací může být smísení katalyzátoru se selektivním adsorbentem (oddělení CO_2) nebo použití vysokoteplotní membrány v reaktoru pro parní reforming či v „shift“ reaktoru (oddělení H_2). Výsledkem je nejen oddělení plynu, ale také posun rovnováhy směrem k produktu. Adsorbent je ovšem nutno periodicky regenerovat změnou tlaku či teploty. K současnému zachycení CO_2 lze též použít CaO. Regenerace CaO pak probíhá v odděleném reaktoru kalcinací $CaCO_3$ při teplotě nad 850 °C.

Pro zvýšení účinnosti uhelných elektráren se zkoumá i využití superkritické a ultrasuperkritické páry. V zemích EU se očekává komerční využití uhelných elektráren s ultrasuperkritickým (720 °C a 35 MPa) parním cyklem a účinností větší než 50 % po roce 2020.

C) Spalování paliva s kyslíkem (oxy-fuel combustion capture). Cílem je vyloučit z procesu dusík, který ředí spalné plyny, zvětšuje jejich objem a ztěžuje separaci CO_2. Také se při vyšší spalovací teplotě dosahuje větší konverze tepla na elektrickou energii. Produktem spalování je hlavně CO_2 a H_2O, které se od sebe snadno oddělují. Tyto metody se dají rozdělit na dvě skupiny.

U metod první skupiny se do topeniště vhání místo vzduchu kyslík. Při spalování paliva v kyslíku se dosahuje teplot nad 2000 °C, což je příliš vysoká teplota pro typické materiály v elektrárnách (v běžné plynové turbíně je maximální dovolená teplota 1400 °C). Proto je dnes teplota spalování regulovaná recyklem spalin příp. vodní páry do spalovacího prostoru. Po ochlazení a kondenzaci vodní páry spaliny obsahují 80 až 98 % CO_2. Pokud je palivo s kyslíkem spalováno ve vařáku pro výrobu vodní páry, lze pracovat s libovolným palivem a poloprovozních experimentů bylo provedeno mnoho. Pokud spalování paliva s kyslíkem probíhá v plynové turbině, palivem bývá zemní či syntézní plyn a poloprovozních experimentů bylo provedeno jen několik.

Ke spalování je ovšem zapotřebí velké množství kyslíku; 500 MW uhelná elektrárna typu IGCC potřebuje 4000 t O_2/den. Kyslík se získává ze vzduchu. Pro dělení plynů se při menších spotřebách kyslíku (do 200 t O_2/den) používá adsorpce, při větších spotřebách destilace vzduchu za kryogenních teplot. Ta je ale dosti drahá. Za perspektivní jsou dnes považovány vysokoteplotní keramické transportní membrány na bázi podvojných oxidů, intenzivně se pracuje na jejich vývoji a počátečních poloprovozních zkouškách.

Ve druhé skupině metod, při tzv. spalování paliva v chemické smyčce (chemical loop combustion), kyslík palivu dodávají oxidy kovů. Využívá se vratné reakce mezi vhodným kovem a oxidem kovu. V palivovém reaktoru oxid kovu oxiduje palivo a redukuje se na kov, např.

$$CH_4 + 4\,NiO = CO_2 + 2\,H_2O + 4\,Ni$$

$$\Delta H_{1200} = 136\ \text{kJ mol}^{-1}$$

ve vzduchovém reaktoru se kyslíkem ze vzduchu oxid kovu regeneruje, např.

$$Ni + 1/2\,O_2 = NiO$$

$$\Delta H_{1200} = -\,234\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Kov/oxid kovu cirkuluje ve fluidním stavu mezi oběma reaktory. Nosičem kyslíku je tedy oxid kovu a není třeba zařízení pro dělení vzduchu. Vhodnými oxidy kovů jsou např. NiO, CuO, Fe_2O_3, Mn_3O_4. Částice kov/oxid kovu mívají průměr do 500 μm a musí být dlouhodobě mechanicky i chemicky stabilní, lože se nesmí ucpávat. Teplota v reaktorech bývá 800 až 1200 °C. Podobně lze uskutečňovat i parní reforming, do palivového reaktoru se pak přivádí i vodní pára a hlavním produktem je syntézní plyn. Pokud následuje plynová turbina, reakce v reaktorech probíhají za tlaku. Pokud následuje cyklus s parní turbinou, je tlak v reaktorech atmosférický. Jako palivo je obvykle používán zemní plyn. Tyto technologie jsou ve stádiu vývoje a prvních poloprovozních experimentů.

2.2. Ostatní průmysl

Malé množství (méně než 200 Mt CO_2 na světě za rok) značně čistého oxidu uhličitého lze získat např. při výrobě amoniaku, vodíku, železa přímou redukcí a při výrobě ethylenoxidu[7,8]. Některé z těchto výrob jsou malé, ale protože odpadá technologie separace, je získaný CO_2 laciný.

V jiných výrobách, např. při výrobě železa ve vysoké peci, při výrobě oceli, vápna a cementu, při regeneraci katalyzátorů při krakování, odchází z technologie plyn obsahující různé koncentrace CO_2. V těchto případech se metody zachycení CO_2 neliší od metod uvedených v předchozí kapitole.

Jen asi 115 Mt CO_2 je na světě ročně používáno chemickým průmyslem, v potravinářství a pro dodatečnou těžbu ropy. Je zřejmé, že touto spotřebou nelze významně ovlivnit emise CO_2.

2.2.1. Výroba amoniaku

Amoniak se vyrábí syntézou z vodíku a dusíku. Vodík se ve většině případů získává ze zemního plynu parním reformingem:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2 \qquad (4)$$

$\Delta H = 208$ kJ mol^{-1}; katal. Ni, T = 800 °C

za nímž následuje konverzní reakce (*3*).

Dříve se z výsledné směsi plynů odděloval CO_2 absorpcí do vody, MEA, roztoku K_2CO_3, do Selexolu či Rectisolu, jak je též uvedeno v předchozí kapitole. Nyní se ze směsi plynů odděluje vodík, např. adsorpcí na zeolitech; zbývající plyny se vedou do spalovací části reaktoru pro parní reforming. Dusík se získává kryogenní separací ze vzduchu.

Snaha snížit emise CO_2 pravděpodobně povede k návratu k separaci oxidu uhličitého. Nabízí se i možnost vynechat kryogenní výrobu dusíku a ušetřit tak energii tím, že se mezi parní reforming a „shift“ reaktor zařadí sekundární reforming. Do reaktoru pro sekundární reforming se pak přivádí i zemní plyn a vzduch, v přítomnosti Ni katalyzátoru a při 950 °C probíhá i reakce (*2*). To znamená, že se z přivedeného vzduchu spotřebuje kyslík a zůstane dusík s vodíkem v poměru, který je dál zapotřebí pro syntézu amoniaku. V moderních zařízeních na výrobu amoniaku se sekundárním reformingem vzniká 1,27 t CO_2/t NH_3.

Protože u výroby amoniaku často bývá i výroba dusíkatých hnojiv, lze zachycený oxid uhličitý použít na výrobu močoviny. Reakce probíhají v přebytku amoniaku při tlaku 3,5 MPa. Postupně vzniká kyselina karbamová a karbaminan amonný:

$$NH_3 + CO_2 \leftrightarrow H_2NCOOH$$

$$H_2NCOOH + NH_3 \leftrightarrow H_2NCOONH_4$$

z něhož se při 150 °C odštěpí voda za vzniku močoviny

$$H_2NCOONH_4 \leftrightarrow H_2NCONH_2 + H_2O$$

Ale z hmotnostní bilance plyne, že při výrobě močoviny se přibližně tolik CO_2 spotřebuje, kolik CO_2 vznikne při výrobě potřebného NH_3 pomocí zemního plynu.

V roce 2000 bylo na světě vyrobeno asi 110 Mt amoniaku a 46 Mt močoviny.

2.2.2. Výroba železa a oceli

Při výrobě železa přímou redukcí je železná ruda redukována směsí oxidu uhelnatého a vodíku při teplotách menších než je teplota tání železa. Směs CO a H_2 se získává hlavně ze zemního plynu, příp. z uhlí či z ropných zbytků. Součástí technologie by relativně snadno mohlo být i zachycení CO_2. Železo se přímou redukcí vyrábí hlavně v zemích Středního Východu, kde je laciný zemní plyn. V roce 2005 se tak vyrobilo 56 Mt železa, což odpovídá 30 až 45 Mt emisí CO_2.

Moderní vysoké pece se standardní technologií pracují blízko teoretického minima spotřeby koksu. To také znamená, že pro další redukci emisí CO_2 je nutná radikální změna technologie. Proto vznikl velký projekt ULCOS sdružující 48 evropských průmyslových a akademických pracovišť s ambiciózním cílem snížit při redukci rud železa až o 50 % emise oxidu uhličitého navržením jedné až dvou nových technologií. První fáze projektu začala v září 2004 a potrvá 5 let. Zaměřuje se na technologie používající jako redukční činidlo místo koksu uhlí, zemní plyn (dosud jen jedno takové zařízení pracuje v Evropě) a vodík; na elektrolýzu železné rudy – to je zřejmě nejradikálnější zkoumaná technologie; na použití biomasy, včetně pěstování specifických rostlin, výrobu dřevěného uhlí či bionafty; na současné použití uhlíku a elektrické energie jako energetických zdrojů včetně plasmového ohřevu. Pozornost je též věnována metodám zachycení CO_2 a jeho uložení (např. absorpce, adsorpce, membrány, karbonatace přírodních silikátů a strusek a zachycení CO_2 do hydrátů).

Celková světová produkce železa je asi 550 Mt. Odhad světových ročních emisí CO_2 z výroby železa a oceli činí asi 1,5 Gt.

Několik, převážně japonských výzkumných pracovišť [10–12], se věnuje myšlence využít odpadní teplo výstupních plynů a příp. strusek z vysokých pecí, konvertorů pro výrobu oceli, koksáren a cementárenských pecí. K převodu tepla z roztavené strusky lze použít např. probublávání plynů struskou či atomizaci strusky pomocí plynné trysky.

Nejjednodušší postup spočívá v ohřátí vzduchu zbytkovým teplem a v použití horkého vzduchu k výrobě vodní páry. Není to nejvýhodnější postup, protože se přenos tepla realizuje při teplotním gradientu. Lepší alternativou je dodat teplo endotermnímu procesu při asi téže teplotě; možným endotermním procesem je např. parní reforming, zplyňování paliv a rozklad vápence. Odpadní teplo lze též převést na chemickou energii, tu transportovat a na vzdáleném místě konvertovat na teplo[10]. K tomuto postupu lze použít reakci parního reformingu methanu, syntézní plyn pak transportovat na vzdálené místo a tam realizovat vratnou exotermní reakci – methanaci, tak získat energii a návratem methanu tuto smyčku transportu energie uzavřít.

Elegantní postup využívá pro přenos tepla fázovou změnu vhodně voleného materiálu; výhodou je, že latentní teplo fázové přeměny je řádově větší než specifické teplo, a že tepelná energie je dodávána při konstantní teplotě. Pro přenos energie v rozmezí od 1400 do 1700 K jsou autory[11] doporučeny kuličky mědi (T_t = 1356 K) elektrolýzou potažené tenkou vrstvou niklu (T_t = 1723 K), příp. Ni a Ru. V tomto teplotním rozmezí Cu opakovaně taje a tuhne, zatímco Ni je stále v pevném skupenství. Jsou-li kuličky použity pro dodání energie endotermní reakci methanu s vodní párou, nikl je současně katalyzátorem reakce a vznikající syntézní plyn lze dál použít k redukci železné rudy nebo přímo k výrobě methanolu. Laboratorní experimenty ukázaly, že lze takto převést i teplo přerušovaně emitovaného plynu z ocelárenského konvertoru na kontinuální zdroj tepla o konstantní teplotě, a že jsou Ni-Cu kuličky dostatečně mechanicky odolné.

2.2.3. Výroba vápna a cementu

Ve výstupním plynu z cementárenských pecí je asi dvakrát větší koncentrace CO_2 než v kouřových plynech z uhelných elektráren, protože asi polovina CO_2 vzni-

ká reakcí:

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

Pro zachycení CO_2 u cementárenských pecí by se asi použila, podobně jako u elektráren IGCC, fyzikální absorpce CO_2 např. do Selexolu. Místo vzduchu by též bylo možné použít kyslík, ale pec by musela být kvůli většímu opotřebení rekonstruována. Velikost celosvětových emisí z těchto pecí je asi 1,5 Gt CO_2/rok.

2.2.4. Rafinerie a petrochemie

V rafinerii se ropa rozdělí rektifikací na několik frakcí. Konverze získaných těžších organických látek do žádaných, obvykle benzinových složek, se děje hlavně krakováním a hydrogenací.

K destilaci je potřebné teplo a k hydrogenaci vodík, který se obvykle vyrábí z těžkých olejových zbytků reakcemi (*1*) a (*2*). Při katalytickém krakování se katalyzátor zanáší vznikajícím uhlíkem a musí být regenerován. Regenerace se provádí spalováním uhlíku ve vzduchu, příp. v kyslíku. Únik organických sloučenin ze zařízení je minimalizován a unikající sloučeniny jsou řízeně spalovány. Při všech těchto procesech tedy vzniká i CO_2. Odhad ročních světových emisí CO_2 z rafinerií je necelá 1 Gt.

Při výrobě ethylenoxidu oxidací ethylenu vzduchem:

$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 = CH_2OCH_2$

Ag katalyzátor, 280 °C

vzniká CO_2 a H_2O jako vedlejší produkt. Světová produkce ethylenoxidu je jen několik Mt za rok.

2.2.5. Těžba zemního plynu

Těžený zemní plyn obsahuje různé množství CO_2. Aby se při transportu předešlo korozi potrubí, musí být obsah CO_2 snížen na asi 2 %. K oddělení CO_2 se používá jak absorpce do aminů, tak adsorpce do Rectisolu či Selexolu, tak i membránová separace.

Pro další odhad použijme předpoklad, že asi polovina těženého zemního plynu obsahuje 4 % CO_2. V roce 2003 byla světová produkce zemního plynu asi $2{,}5 \cdot 10^{12}$ m^3. Pokud se v polovině tohoto plynu redukoval obsah CO_2 ze 4 na 2 %, separovalo se nejméně 50 Mt CO_2. V USA je ročně asi 6,5 Mt takto získaného CO_2 používáno k dodatečné těžbě ropy.

3. Cena

K zachycení, dopravě i uložení CO_2 (CCS – carbon dioxide capture and storage) je zapotřebí energie, proto vzniká další CO_2. Např. je-li velikost emisí 500 MW uhelné elektrárny 2,9 Mt CO_2/rok, pak srovnatelná elektrárna vyrábějící totéž množství elektřiny se zachycením 85 % CO_2 bude emitovat 0,6 Mt CO_2/rok a zachycovat 3,4 Mt CO_2/rok.

Dominantní část ceny za CCS tvoří cena za zachycení[13]. Tato cena se obvykle udává včetně ceny za kompresi CO_2, a to obvykle na 10 až 14 MPa. Např. cena za absorpci CO_2 z kouřových plynů do MEA je asi 60\$ t^{-1} zachyceného CO_2. Ceny za dopravu a uložení CO_2 budou diskutovány v samostatném článku.

Studie ukazují, že postavíme-li dodatečně u uhelné elektrárny s účinností 40 % separaci CO_2 absorpcí do aminů a snížíme-li tím emise CO_2 na kWh o 85 %, vzroste cena elektrické energie o 40 až 70 %. Pro novou uhelnou elektrárnu IGCC s „shift“ reaktorem a fyzikální absorpcí CO_2 vzroste cena elektrické energie jen o 20 až 55 %. Poněkud překvapuje, že doporučení nejprve snižovat emise CO_2 u elektráren s nízkou účinností, které vypouštějí nejvíce CO_2/kWh, je chybné. Ukazuje se[14], že nejefektivnějšího snížení emisí CO_2 lze dosáhnout u nových elektráren s největší účinností, tzn. u nových velkých elektráren vybavených nejlepšími technologiemi.

4. Závěr

Asi 60 % světových antropogenních emisí CO_2 způsobených spalováním fosilních paliv připadá na zdroje s emisemi většími než 0,1 Mt CO_2/rok. Nejprve je nutno začít snižovat emise CO_2 u těchto znečišťovatelů a jen těmito jsme se zde zabývali. Koncentrace CO_2 ve výstupních plynech bývá od 3 % výše, proto je nutno nejprve oxid uhličitý zachytit a pak dopravit a obvykle uložit (CCS – carbon dioxide capture and storage).

V tomto článku byly uvedeny jen metody vhodné pro zachycení CO_2. Je zřejmé, že tyto metody jsou známé, i když chybí zkušenost s jejich použitím u velkých zdrojů emisí CO_2. Také proto se dnes nedá označit jedna z nich za nejlepší.

Asi 80 % velkých zdrojů emisí CO_2 tvoří elektrárny na fosilní paliva. Ekonomicky nejvýhodnější je začít snižovat emise u nových elektráren s vysokou účinností, tzn. u nejprogresivnějších technologií. Dominantní část ceny za CCS tvoří cena za zachycení CO_2 a její velikost se dnes pohybuje kolem 50\$ t^{-1} zachyceného CO_2.

Cena za zachycení CO_2 v jiných průmyslových odvětvích bude záviset na tlaku a koncentraci CO_2 ve výstupním plynu. Čím bude větší koncentrace CO_2 a čím větší bude tlak, tím nižší cenu lze očekávat.

Teprve později by měla být pozornost obrácena na zdroje emisí malé a rozptýlené (doprava, místní topeniště). Předpokládá se, že zdrojem energie bude elektřina a vodík. V místě použití tedy nebude vznikat CO_2 a vodík a elektrická energie se budou vyrábět v centralizovaných zařízeních, která mohou být vybavena odstraněním emisí CO_2.

Zachycování emisí CO_2 tedy ani není technicky jednoduchou záležitostí, ani není laciné. Navíc, jak uvidíme v navazujícím článku, vzniká problém, jak se zachyceným CO_2 dále naložit. Proto by se mělo vážně uvažovat o všech možnostech snižování emisí CO_2, k nimž patří snaha o co nejvyšší účinnost využití paliv a energie, šetření energie, využívání obnovitelných surovin a energetických zdrojů, podpora biologické absorpční kapacity lesů a půd apod.

Zkratky a termíny

CCS	carbon dioxide capture and storage – zachycení, doprava a uložení CO_2
IGCC	(integrated gasification combined cycle) power plants – elektrárny se zplyňováním paliva a s kombinovaným paroplynovým oběhem
post-combustion capture	zachycení CO_2 po spálení paliva
pre-combustion capture	zachycení uhlíku z paliva před spálením paliva
oxy-fuel combustion capture	zachycení CO_2 při spalování paliva v atmosféře kyslíku
chemical loop combustion	spalování paliva v chemické smyčce; kyslík palivu dodává oxid kovu v palivovém reaktoru, ve vzduchovém reaktoru se kyslíkem ze vzduchu oxid kovu regeneruje; kov a oxid kovu cirkuluje mezi oběma reaktory

Práce vznikla v rámci řešení projektu MSM 61989100.

LITERATURA

1. Prentice I. C., v knize: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC* (Houghton J. T., Ding Y., Griggs D. J., Noguer M., van der Linden P. J., D. Xiaosu D., ed.), str.188. Cambridge University Press, Cambridge 2001.
2. Alpern B., de Sousa M. J. L.: Int. J. Coal Geol. *50*, 3 (2002).
3. Freund P., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), str. 55. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
4. Gale J., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), str. 78. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
5. Gale J., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), str. 81. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
6. Ministerstvo životního prostředí: *Statistická ročenka životního prostředí ČR 2006.*
7. Abanades J. C., Soltanieh M., Thambimuthu K., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), kap. 3. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
8. Gielen D., Podkanski J.: *Prospects for CO_2 Capture and Storage*. OECD/IEA (2004). http://library.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/prospects.pdf, staženo 10.4.2007.
9. Hocking M. B.: *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, str. 321. Academic Press, San Diego 1998.
10. Kasai E., Kitajima T., Akiyama T., Yagi J., Saito F.: ISIJ Int. *37*, 1031 (1997).
11. Maruoka N., Sato K., Yagi J., Akiyama T.: ISIJ Int. *42*, 215 (2002).
12. Maruoka N., Akiyama T.: ISIJ Int. *42*, 1189 (2002).
13. Herzog H., Smekens K., v knize: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., ed.), kap. 8. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
14. Gielen D., Podkanski J.: *Prospects for CO_2 Capture and Storage*, str. 65. OECD/IEA (2004). http://library.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/prospects.pdf, staženo 10.4.2007.

J. Wichterlová, V. Roubíček, and P. Pánek *(Department of Chemistry, Technical University, Ostrava):* **Mitigation of CO_2 Emissions from Large Industrial Sources**

Carbon dioxide capture and storage (CCS) is considered as one of the options for reducing CO_2 emissions. CCS can be applied to large point sources of CO_2, such as power plants and in large industrial processes. The CO_2 capture is to produce a concentrated stream of high-pressure CO_2. The capture systems typically employ absorption of CO_2 from flue gases with CO_2 concentration up to 15 %. The oxygen-fuel systems use oxygen instead of air for fuel combustion to produce mainly water vapour and CO_2 (more than 80 %); the water vapour is easily removed by cooling. In precombustion capture, the fuel is converted to CO_2 (15–60 %) and H_2 at high pressure; then CO_2 is separated by adsorption or absorption. The emerging capture technologies require development of large-scale membrane separation processes, novel absorption solvents and sorbents, membrane-absorbent systems, high-temperature oxygen transport membranes for oxygen production, oxyfuelling via chemical looping, combined reaction/separation systems and new high-temperature materials.