



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

# VYUŽITÍ OXIDU UHLIČITÉHO K PRODUKCI ENERGIE

UTILIZATION OF CARBON DIOXIDE IN POWER ENGINEERING

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kryštof Svoboda

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Špiláček, Ph.D.

BRNO 2019



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav  
Student: **Kryštof Svoboda**  
Studijní program: Strojírenství  
Studijní obor: Základy strojního inženýrství  
Vedoucí práce: **Ing. Michal Špiláček, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## Využití oxidu uhličitého k produkci energie

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Rešerše využití oxidu uhličitého pro energetické využití – akumulaci energie nebo výrobu paliv. Oxid uhličitý se vyskytuje v atmosféře, nebo ve vyšších koncentracích ve spalinách a je považován za důležitý skleníkový plyn, se kterým je nutno nakládat a manipulovat. Jeho využití pro cirkulární ekonomiku by zajistilo další smysluplné využití.

### Cíle bakalářské práce:

Rešerše dostupných technologií pro využití oxidu uhličitého pro energetické využití. Kromě možností akumulace a výroby paliv je také potřeba identifikovat vhodné zdroje oxidu uhličitého.

### Seznam doporučené literatury:

JIANG, Z., T. XIAO, V. L. KUZNETSOV a P. P. EDWARDS. Turning carbon dioxide into fuel. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2010, 368(1923), 3343-3364. DOI: 10.1098/rsta.2010.0119. ISSN 1364-503X.

ZHENG, Ligang. Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2011. Woodhead publishing series in energy, no. 17. ISBN 978-1-84569-671-9.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.  
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá využitím oxidu uhličitého jako zdroje energie ve formě uhlíkatých paliv. V první části jsou popsány možnosti zachycení oxidu uhličitého a jeho následného uložení. Druhá část práce je věnována přeměně oxidu uhličitého na uhlíkatá paliva. Ve třetí a závěrečné části práce jsou tato paliva zhodnocena z hlediska možností využití a srovnána s běžně užívanými palivy.

### **Klíčová slova**

Zachycení a uložení oxidu uhličitého, oxid uhelnatý, Sabatierova reakce, metan, methanol, uhlovodíky, syngas, Fischer–Tropschova syntéza, tri–reforming, palivo, palivový článek

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the use of carbon dioxide as a source of energy in the form of carbonaceous fuels. The first part describes the possibilities of carbon dioxide capture and its subsequent storage. The second part is dedicated to the conversion of carbon dioxide to carbonaceous fuels. In the third and final part of the thesis, these fuels are then evaluated for their utilization and compared with commonly used fuels.

### **Key words**

Carbon capture and storage, carbon monoxide, Sabatier reaction, methan, methanol, hydrocarbons, syngas, Fischer–Tropsch synthesis, tri–reforming, fuel, fuel cell

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

SVOBODA, Kryštof. *Využití oxidu uhličitého k produkci energie*. Brno, 2019, 50 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116783>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Michal Špiláček.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem *bakalářskou* práci na téma **Využití oxidu uhličitého k produkci energie** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....  
Datum

\_\_\_\_\_  
*Jméno a příjmení*

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji tímto Ing. Michalu Špiláčkovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce.

## OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Carbon capture and storage .....	12
1.1 Zdroje oxidu uhličitého.....	12
1.2 Absorpce (post-combustion capture) .....	13
1.3 Zplyňování (pre-combustion capture).....	14
1.4 Spalování čistým kyslíkem (oxy-fuel combustion).....	16
1.5 Ukládání oxidu uhličitého.....	17
1.5.1 Ukládání pod zemský povrch.....	17
1.5.2 Ukládání do oceánu.....	18
2 Využití oxidu uhličitého jako paliva .....	19
2.1 Náhrada fosilních paliv syntetickými obnovitelnými palivy.....	19
2.2 Termodynamika přeměny oxidu uhličitého na paliva .....	20
2.3 Možnosti přeměny oxidu uhličitého na paliva.....	22
2.3.1 Produkce oxidu uhelnatého pomocí redukce oxidu uhličitého .....	22
2.3.2 Produkce oxidu uhelnatého pomocí elektrokatalýzy .....	23
2.3.3 Produkce oxidu uhelnatého pomocí plazmy .....	24
2.3.4 Obnovitelný methanol.....	24
2.3.5 Sabatierova reakce.....	26
2.3.6 Tri-reforming.....	26
3 Zhodnocení a možnosti využití produkovaných paliv.....	30
3.1 Metan .....	30
3.2 Syngas .....	31
3.3 Methanol .....	35
3.3.1 Plnění čistým methanolem .....	36
3.3.2 Plnění směsí benzínu a methanolu .....	36
3.3.3 Zhodnocení motorových methanolových paliv.....	37
3.3.4 Direct methanol fuel cell.....	38
3.4 Vyšší uhlovodíky .....	40
DISKUSE .....	44
ZÁVĚR.....	45
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	46
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	48
SEZNAM OBRÁZKŮ .....	49
SEZNAM TABULEK .....	50



## **ÚVOD**

Oxid uhličitý, bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, je velmi významným skleníkovým plynem. Koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře v posledních desítkách let výrazně stoupla a právě to je považováno za jednu z hnacích sil globálního oteplování. Hlavním důvodem nárůstu koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře je spalování fosilních paliv. Do atmosféry se oxid uhličitý dostává hlavně z dopravního sektoru jako složka výfukových plynů a jako složka spalin vznikajících při spalování fosilních paliv v tepelných elektrárnách.

Mnoho vědeckých pracovníků se pak snaží nalézt možnosti, kterými by mohli snížit koncentraci oxidu uhličitého v atmosféře, nebo alespoň udržet na stejné úrovni. Jednou z takových možností je zachycení oxidu uhličitého uvolňovaného do atmosféry a jeho následné použití k výrobě alternativních syntetických uhlíkových paliv, která by nahradila paliva stávající. Takovými náhradními umělými palivy mohou být metan, methanol, syngas a různé vyšší uhlovodíky.

Tato práce pak mapuje metody zachycení oxidu uhličitého a následné možnosti jeho přeměny na syntetická uhlíková paliva. Tato paliva se od dnes běžně používaných paliv (benzín, nafta) liší, proto je součástí práce i jejich zhodnocení z hlediska energetiky a možností využití.

## 1 Carbon capture and storage

Carbon Capture and Storage (CCS) je souhrn technologií určených k zachycení oxidu uhličitého ( $CO_2$ ) a jeho následnému uložení. Hlavním důvodem pro vznik CCS technologií je snaha snížit emise  $CO_2$  při spalování fosilních paliv. Princip spočívá v zachycení  $CO_2$  ze spalin, následném zkoncentrování  $CO_2$  do co nejjistší formy a poté jeho uložení takovým způsobem, aby nedocházelo k unikání do atmosféry. Existují tři základní technologie zachycení  $CO_2$  a dva základní způsoby jeho uložení. [1]

Nejnámější technologií CCS je tzv. post-combustion capture, tedy zachycování  $CO_2$  po procesu spalování pomocí absorpce. Konkrétně se  $CO_2$  získává ze spalin skládajících se převážně z dusíku ( $N_2$ ) a  $CO_2$  pomocí chemických rozpouštědel.

Druhou z technologií CCS je tzv. pre-combustion capture. Zde se  $CO_2$  zachytí už před spalováním. To se provede pomocí tzv. zplyňování, kdy je palivo (nejčastěji uhlí) přeměněno na syngas, což je směs hořlavých ( $H_2$ ,  $CO$ ) a nehořlavých ( $CO_2$ ,  $N_2$ ) plynů. Zplyňování produkuje plyn o vysoké koncentraci  $CO_2$ , ze kterého se následně pomocí fyzikálních rozpouštědel  $CO_2$  zachytí.

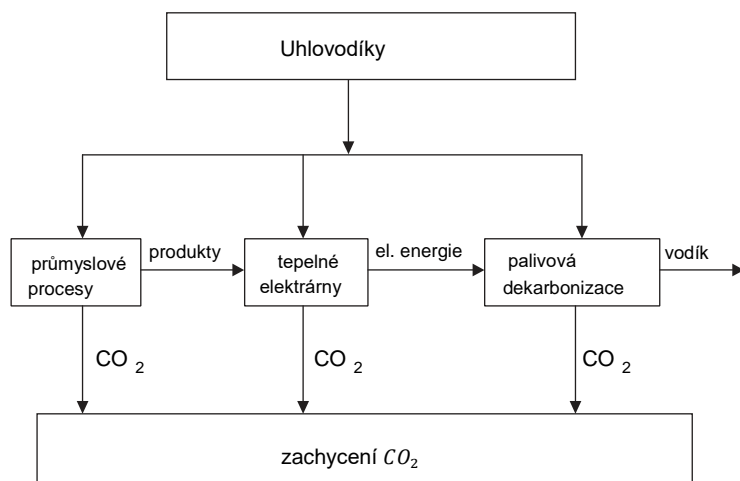
Poslední ze základních technologií CCS je tzv. oxy-fuel combustion, kdy je palivo spalováno v prostředí s čistým kyslíkem ( $O_2$ ) místo vzduchu. Hlavním cílem této metody je vyhnout se nákladné separaci  $CO_2$  od zbytku spalin (převážně  $N_2$ ). Ve spalinách se pak vyskytuje hlavně  $CO_2$  a vodní pára, jejichž oddělení je relativně lehké.

Jakmile je  $CO_2$  zachycen, je stlačen asi 100 bary, čímž dojde k jeho přeměně na kapalinu. Poté je možné ho transportovat potrubím nebo lodí na místo uložení. Ukládání lze provádět do podzemních přírodních útvarů nebo do oceánu. Další možností je pak zachycený  $CO_2$  znovu použít v průmyslových procesech.

### 1.1 Zdroje oxidu uhličitého

Oxid uhličitý pro CCS technologie je možné získat primárně ze tří potenciálních zdrojů. U mnoha průmyslových procesů dochází k produkci plynů o vysokých koncentracích  $CO_2$  jako vedlejších, nežádoucích produktů. Ty mohou činit důležitý objekt pro zachycení pomocí CCS technologií, protože  $CO_2$  je často těmito průmyslovými produkčními procesy využíván. To by vedlo k celkovým relativně nízkým nákladům na jeho zachycení. Například čerstvě vytěžený zemní plyn vždy obsahuje značné množství  $CO_2$ , který může být zachycen a uložen. Další průmyslové procesy, které mohou využívat CCS technologie, jsou například výroba amoniaku, fermentační procesy nebo výroba vodíku.

Zdaleka největším potenciálním zdrojem  $CO_2$  pro CCS jsou tepelné elektrárny spalující fosilní paliva. Tyto elektrárny produkují více než jednu třetinu emisí  $CO_2$  na celém světě a každá z nich dodává zhruba 500–1000 MW elektrické energie. Uhelné elektrárny dodávající 1000 MW elektrické energie emitují 6–8 Mt oxidu uhličitého za rok, jednocyklové elektrárny používající jako palivo ropu potom zhruba 2/3 této hodnoty a elektrárny spalující zemní plyn využitím kombinovaného cyklu zhruba 1/2 zmíněné hodnoty. [2]

Obrázek 1 Zdroje  $CO_2$  pro CCS [2]

Budoucí možnosti zachycení  $CO_2$  mohou spočívat v procesu dekarbonizace, tedy při výrobě vodíkových paliv ze surovin bohatých na uhlík, jako například ze zemního plynu, uhlí a biomasy. Při tomto procesu by vznikl vedlejší produkt obsahující vysokou koncentraci  $CO_2$  a inkrementální náklady na zachycení tohoto  $CO_2$  by byly relativně nízké. Vyprodukovaný vodík by potom mohl být potom využit v podobě palivových článků nebo přímo paliva. Problémem však zůstává, že vývoj infrastruktury a přechod celosvětové „uhlíkové“ ekonomiky na „vodíkovou“ by vyžadoval obrovské náklady. [2]

## 1.2 Absorpce (post-combustion capture)

Hlavním principem všech separačních procesů využívajících absorpci je rozpuštění jedné nebo více substancí plynné fáze v kapalině, tzv. absorbentu. Absorbovaná substance je v absorbentu fyzikálně rozpuštěna, poté případně následuje chemická reakce. Absorpční procesy lze tedy rozdělit na čistě fyzikální a chemické, u kterých po fyzikálním procesu absorpce proběhne chemická reakce.

Pro chemickou absorpci  $CO_2$  se jako absorbent používá rozpouštědlo, kterým je třicetiprocentní roztok monoethanolaminu (MEA). Chemická reakce při kontaktu rozpouštědla s  $CO_2$  probíhá dle rovnice (1) a dochází při ní k vytvoření karbamátové molekuly:

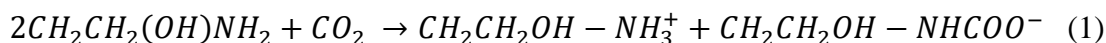
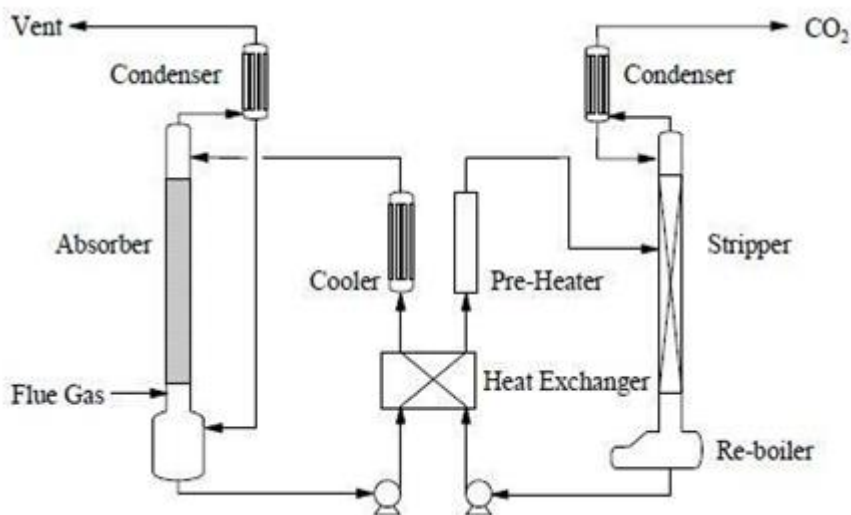


Schéma typického chemického absorpčního systému je zobrazeno na Obrázek 2. Spaliny vstupující do procesu při tlaku blízkém atmosférickému jsou ochlazeny na pracovní teplotu kolem 40–60 °C. Rozpouštědlo s nízkým obsahem  $CO_2$  je nahnáno do absorpční věže, kde se dostává do kontaktu s ochlazenými spalinami.  $CO_2$  je absorbován rozpouštědlem, dochází k vytvoření karbamátů a dalších molekul dle rovnice (1). Poté jsou spaliny zbavené  $CO_2$  odvedeny horní částí absorpční věže ven do atmosféry.

Rozpouštědlo, nyní s vysokým obsahem  $CO_2$ , opouští absorpční věž spodem a je vedeno přes výměník tepla do horní části stripovací, provzdušňovací, věže. Stripovací věž pracuje za

teplot 100–150 °C a při vyšších tlacích než absorpční věž. Dochází zde k opačné reakci než v rovnici (1).  $CO_2$  je poté z věže vypuštěn a nachystán k uložení. Rozpouštědlo zbavené  $CO_2$  je ochlazeno výměníkem tepla a odvedeno zpět do absorpční věže, jde o tzv. regeneraci rozpouštědla. Metodou absorpce je obvykle zachyceno 75–90 %  $CO_2$  a vyprodukován skoro čistý  $CO_2$ .



Obrázek 2 Proces chemické absorpce a desorpce [4]

MEA je dobrým rozpouštědlem pro absorpci  $CO_2$  z několika důvodů, především pro vysoké pH, absorpční kapacitu  $CO_2$  a dostupnost. Nicméně, MEA jako rozpouštědlo také představuje v širším měřítku i spoustu problémů. Jde především o vysoké ztráty rozpouštědla vypařováním, degradaci vlivem polymerace karbamátů za vyšších teplot ve stripovací věži, oxidační degradaci ve spodní části absorpční věže a tepelnou degradaci za teplot vyšších než 205 °C, ke které při tomto procesu dochází jen výjimečně [3]. MEA navíc sice zachycuje až 90 %  $CO_2$  z uhelných elektráren, ale vyžaduje k tomu velkou investici energie. Nejvíce jí spotřebuje regenerace rozpouštědla, kdy na ohřátí a ochlazení rozpouštědla jsou potřeba 4,2 GJ/t zachyceného  $CO_2$ . Proto se věda stále snaží nalézt lepší řešení při chemické absorpci  $CO_2$  než použití MEA. [4]

### 1.3 Zplyňování (pre-combustion capture)

Technologie zplyňování uhlí existuje už od 19. století. Tehdy se uhlí spalovalo za účelem vytvoření svítiplynu, což je směs oxidu uhelnatého ( $CO$ ), vodíku ( $H_2$ ), metanu ( $CH_4$ ) a dalších plynů ( $CO_2$ ,  $N_2$ ). Svítiplyn se i přes to, že obsahuje  $CO$  a je tedy pro lidský organismus velice nebezpečný, využíval hlavně k vytápění budov, a to až do doby, než byl nahrazen zemním plynem.

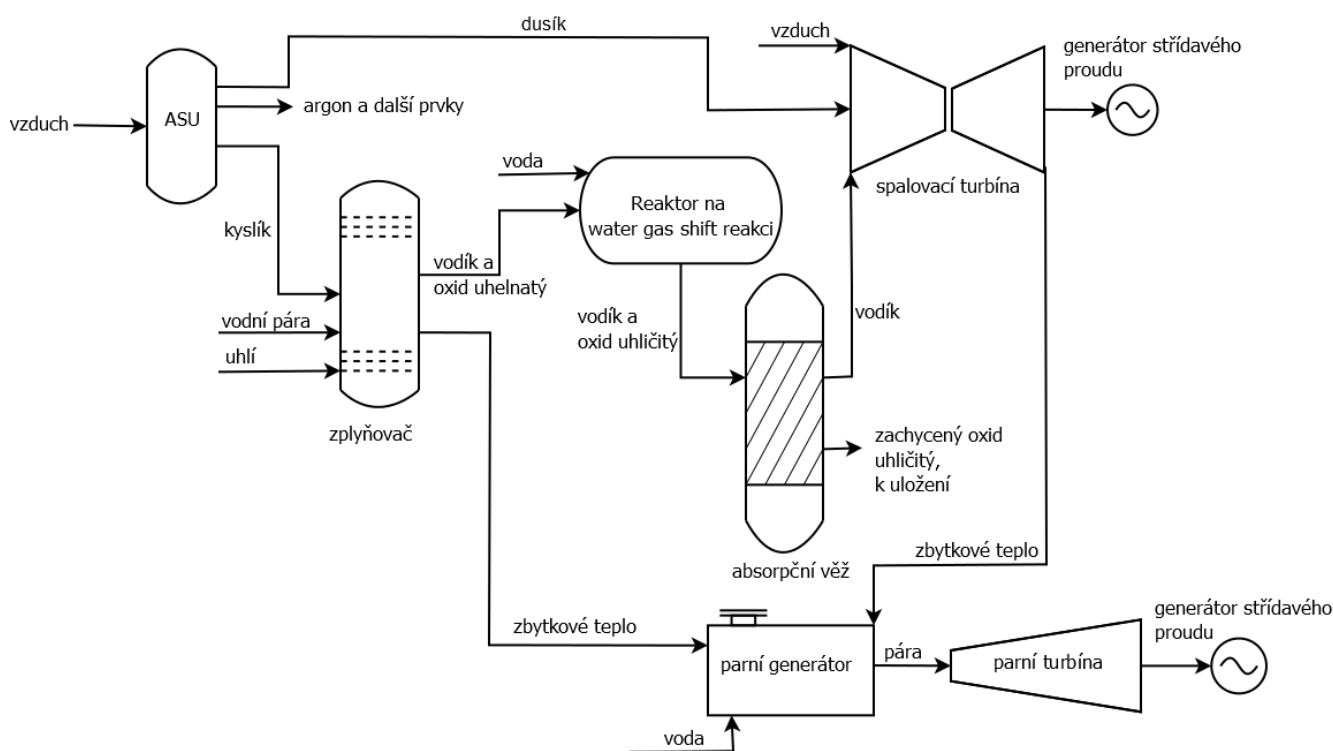
Dnes už existují návrhy na využití zplyňování k vytvoření zařízení pro zachycení  $CO_2$ . V současné době samozřejmě existují zplyňovací zařízení, nevyrábí však elektrickou energii, ale produkují syngas a další vedlejší produkty zplyňování uhlí. V těchto zařízeních je po zplyňovací fázi  $CO_2$  oddělen od ostatních plynů, jako jsou metan,  $H$  a směs  $CO$  a  $H$ . Syngas a vodík jsou pak použity jako palivo například pro výrobu kapalného paliva nebo syntézu

amoniaku.  $CO_2$  lze použít na výrobu suchého ledu, do sycených nápojů nebo pro zlepšenou těžbu ropy, tzv. enhanced oil recovery. [2]

Uhelné zplyňování probíhá, když se uhlí zahřeje na vysoké teploty, stlačí se a vžene se k němu kyslík a vodní pára. Uhlí se oxiduje kyslíkem a vodou ( $H_2O$ ) a vytvoří tzv. syngas podle reakce:



Obvykle je také část uhlí spálena, čímž dochází k vytvoření  $CO_2$ . Aby pak došlo k úplnému zachycení  $CO_2$ , je provedena ještě reakce  $CO$  z rovnice (2) s vodou pomocí tzv. water gas shift reakce, díky níž dochází k vytvoření koncových produktů  $CO_2$  a  $H_2$ .



Obrázek 3 IGCC s využitím CCS [16]

Zplyňování produkuje plyn o vyšší koncentraci  $CO_2$  než klasické spalování uhlí. Vodík lze potom využít jako zdroj energie a  $CO_2$  může být vcelku lehce absorbován s využitím fyzikálních rozpouštědel, jako je například Selexol. Selexol efektivně absorbuje  $CO_2$  pouze za vysokých tlaků (přibližně 20 barů), takže je u metody zplyňování mnohem efektivnější než MEA či další rozpouštědla, a to právě kvůli vysokým tlakům, které po zplyňování existují.

Pre-combustion capture se obvykle používá u uhelných elektráren používajících zplyňování. Ty jsou obecně nazývány Integrated Gasification and Combined Cycle (IGCC). Kombinovaným cyklem je zde myšlen cyklus parní turbíny, který využívá nepotřebné teplo

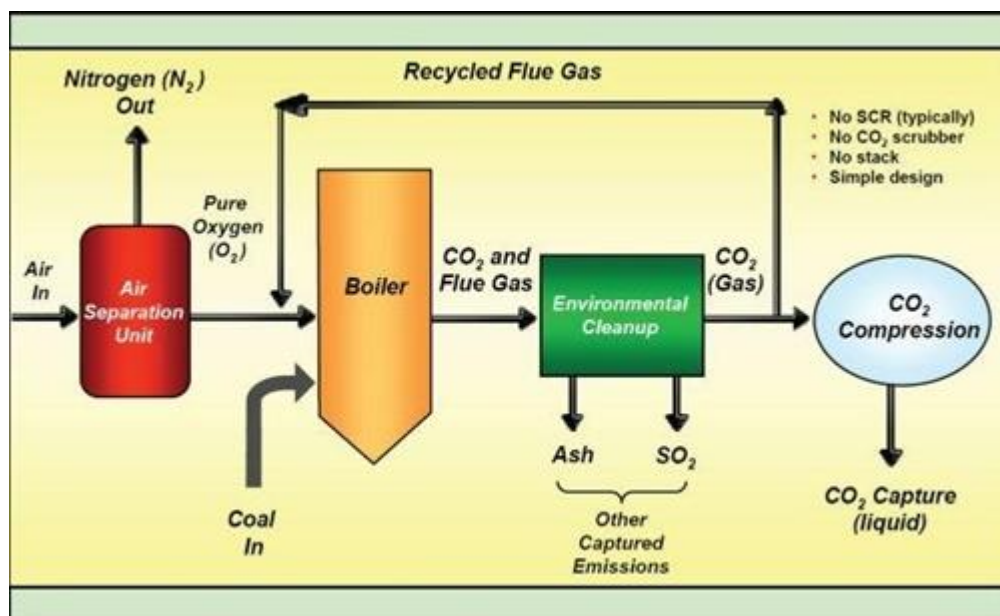
vzniklé zplyňováním za účelem zvýšení energetické účinnosti. Energie je tedy vytvářena dvěma procesy: spalováním vodíku a pomocí tepla vzniklého zplyňováním.

Obrázek 3 nastiňuje, jak by IGCC využívající CCS fungoval. Vstupujícími produkty jsou uhlí a vzduch. Vzduch je veden přes jednotku ASU, kde dochází k oddělení  $N_2$  a dalších prvků od  $O_2$ , který je potřebný na zplyňování uhlí.  $O_2$  poté pokračuje do zplyňovače. Zde dochází ke zplyňování uhlí, jehož výsledným produktem je syngas, který je veden do reaktoru, ve kterém probíhá water gas shift reakce. Zde vnikají  $CO_2$  a  $H_2$ . V absorpční věži pak dojde k zachycení  $CO_2$  a  $H_2$  je následně využito jako palivo pro spalovací turbínu. Zbytkové teplo vzniklé zplyňováním a spalováním  $H_2$  je odvedeno do parního generátoru. Zde je produkována pára využívaná druhou, parní turbínou. Produkci energie tedy obstarávají dvě turbíny, spalovací a parní.

Aby se potom jednalo o kompletně proveditelnou formu energetické produkce, je potřeba vylepšit turbíny poháněné vodíkem. Kvůli vysoké teplotě spalování  $H_2$  mohou být totiž v dnešní době používané turbíny poháněny pouze plynem o obsahu 45 %  $H_2$ .

#### 1.4 Spalování čistým kyslíkem (oxy-fuel combustion)

V konvenčních uhelných elektrárnách je do pecí s uhlím nahnán vzduch a následně spalování uhlí a kyslíku obsaženého ve vzduchu produkuje teplo.  $N_2$  obsažený ve vzduchu pak zmírňuje teplotu v peci a usnadňuje přenos tepla k produkci páry pohánějící turbíny, které produkují energii. Protože je vzduch složen ze 78 % z inertního  $N_2$ , tak spaliny vzniklé spalováním uhlí obsahují pouze 14 %  $CO_2$ , který je potom získáván pomocí absorpce, jak je vysvětleno výše.



Obrázek 4 Oxy-fuel combustion proces [4]

Spalování uhlí čistým kyslíkem produkuje spaliny o vysokých koncentracích  $CO_2$  a  $H_2O$ . Teoreticky může koncentrace  $CO_2$  dosáhnout až 80 % podle složení použitého uhlí. Protože teplota při spalování čistým kyslíkem je ale velmi vysoká, tak část spalin musí být recirkulována

a použita na zmírnění teploty, podobně jako  $N_2$  při konvenčním spalování. Spaliny, které nejsou použity na regulaci tepla v peci, jsou potom nahnány do destilační věže. V destilační věži jsou ochlazeny na zhruba  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , čímž dojde ke kondenzaci a následnému odebrání přebytku  $O_2$  a  $H_2O$ . Tím vzniká produkt o extrémně vysoké koncentraci  $CO_2$ , který lze zachytit a uložit. Průběh procesu, včetně vstupních látek a výstupních produktů, lze vidět na Obrázek 4.

Jednou z nejdůležitějších komponent z tohoto schématu je jednotka oddělující  $O_2$  a  $N_2$  (ASU). ASU je využívána také u IGCC elektráren k získání čistého kyslíku pro zplyňování uhlí. Pro zplyňování je vyžadováno méně kyslíku než pro spalování, takže ASU pro spalování čistým kyslíkem musí být větší. ASU jsou v této době schopné vyprodukovat 4 200 tun  $O_2$  za den. To vystačí na potřeby IGCC elektrárny o výkonu 500 MW, ale pro potřeby elektrárny spalující čistým kyslíkem se stejným výkonem je zapotřebí 10 300 tun  $O_2$  za den. [4]

## 1.5 Ukládání oxidu uhličitého

Jak je zmíněno výše, pokud není zachycený  $CO_2$  použit v průmyslových procesech, je potřeba ho uložit a to takovým způsobem, aby se nevracel do atmosféry, případně se vracel jen v minimálním množství. Uložení se provádí buď pod zemský povrch, nebo do oceánu.

### 1.5.1 Ukládání pod zemský povrch

Koncentrovaný  $CO_2$  může být napumpován do podzemních přírodních útvarů, jako jsou například vytěžené ropné a plynné kapsy, nevytěžitelná uhelná ložiska nebo hlubinné solné útvary. Všechny tyto útvary se vyskytují v místech s velkým množstvím sedimentárních hornin. Tyto horniny se mohou hromadit v pásech vysokých i několik tisíc metrů. Nejčastěji se skládají ze střídajících se vrstev písku, jílu, kalu, různých uhličitánů a evaporitů, které se před dlouhou dobou dostaly do oceánů, jezer a řek.

Vrstvy těchto hornin poskytují těsnění, díky kterému je možné udržet  $CO_2$  po tisíce let. Protože  $CO_2$  má nižší hustotu než voda, je přítomnost tlusté vrstvy horniny s plynule se střídajícími vrstvami kalů, písku, jílu či evaporitů jedním z nejdůležitějších důvodů, proč jsou tyto podzemní útvary vhodné pro uložení  $CO_2$ . Tyto horniny brání úniku  $CO_2$  kombinací svých viskózních a kapilárních vlastností.

Ukládání  $CO_2$  do vytěžených ropných a plyných ložisek je praktikováno už mnoho let, a to zejména za účelem zbavení se kyselého plynu obsahujícího převážně  $CO_2$  a  $H_2S$ , který vzniká při těžbě a rafinaci ropy a zemního plynu. V podstatě to funguje tak, že  $CO_2$  a  $H_2S$  jsou odstraněny z vyprodukované ropy či zemního plynu, stlačeny, transportovány potrubím do injekčního zařízení a pomocí něj vstříknuty do jiného, již vytěženého, ropného a plyného ložiska. Ve většině případů pak  $CO_2$  představuje největší složku tohoto kyselého plynu, obvykle až 90 % celkového objemu vstříkovaného plynu. Historie ukázala, že vytěžená ložiska ropy a zemního plynu jsou velmi spolehlivé zásobníky vhodné pro uložení uhlovodíků i kyselých plynů.

Opuštěná nevytěžitelná uhelná ložiska jsou dalším potenciálním místem pro ukládání  $CO_2$ . Oxid uhličitý difunduje skrze pórovatou strukturu uhlí a je uhlím fyzikálně adsorbován.

Tento proces je podobný způsobu, jakým aktivované uhlí odstraňuje nečistoty ze vzduchu nebo vody. Obnažený povrch uhlí má vyšší afinitu k  $CO_2$  než k metanu, a to v poměru 2:1. Proto může být  $CO_2$  využito k lepšímu získání tzv. coal-bed metanu (CBM), což je forma zemního plynu extrahovaného z uhelných ložisek. V některých případech by to mohlo být finančně velmi výhodné, případně i prakticky beznákladové, protože dodatečné odstraňování metanu, a tedy získávání CBM při ukládání  $CO_2$ , může vykompenzovat náklady na ukládání  $CO_2$ . Produkce CBM se v posledních letech stává stále významnější složkou zásob zemního plynu v USA. Již v roce 2000 zde bylo vyprodukováno přibližně 40 miliard kubických metrů CBM, což činilo 7 % z celkové produkce zemního plynu v zemi. [2]

Hluboké solné útvary, jak podzemní, tak podmořské, mají možná největší potenciál pro ukládání  $CO_2$ . Tyto nádrže, které jsou nejrozšířenější a objemově největší, jsou velmi odlišné od mnohem známějších podzemních nádrží se sladkou vodou. V současné době probíhá výzkum, jehož cílem je zjistit, jaké procento těchto solných útvarů je vhodné pro ukládání  $CO_2$ .

### 1.5.2 Ukládání do oceánu

Stlačený  $CO_2$  lze transportovat potrubím nebo lodí a následně napumpovat do oceánu. To může být provedeno vstříknutím  $CO_2$  do oceánu v hloubce 1–3 km pomocí difuzoru. Druhou možností je uložení  $CO_2$  na dně oceánu v hloubce větší než 3 km, kde má  $CO_2$  vyšší hustotu než mořská voda. V takové hloubce tedy nehrozí, že by  $CO_2$  vystoupal na hladinu a dostal se zpět do atmosféry. Při využití této metody je však důležité brát v úvahu rozpustnost  $CO_2$  ve vodě. Ta roste s klesající teplotou. Hluboko v oceánu, za nízkých teplot, tedy může dojít k rozpuštění  $CO_2$ . Ten se následně pomocí mořských proudů může dostat k hladině, kde se vlivem vyšší teploty uvolní zpět do atmosféry.

Při ukládání do oceánu se počítá s tím, že se v řádech stovek až tisíců let dostane část uloženého  $CO_2$  zpět do atmosféry vlivem cirkulace vody v oceánu. Obavy ohledně biologického dopadu ukládání  $CO_2$  v oceánu tak vedou k dalšímu výzkumu v této oblasti. Jedním z nových přístupů ukládání je vstříknutí  $CO_2$  pod sedimenty na dně oceánu, což by mohlo zmenšit množství  $CO_2$  navracejícího se do atmosféry. [1]

## 2 Využití oxidu uhličitého jako paliva

Fosilní paliva představují podstatný předmět zájmu dnešní společnosti. Na jednu stranu nelze přehlížet důležitost a širokou škálu jejich použití, přece jen spalování uhlí, ropy a zemního plynu pokrývá skoro 90 % současné energetické spotřeby. Na druhou stranu ale jejich užívání produkuje plyny, které jsou považovány za jednu z hlavních příčin klimatických změn. [5]

Je mnoho důvodů, proč jsou fosilní paliva stále tolik využívána. Lze je sehnat v různých formách skoro ve všech koutech světa, navíc lidstvo se je s postupem času naučilo používat velmi efektivně za účelem produkce energie pro velkou škálu různých aplikací.

Současným celosvětovým cílem je ale snižovat obsah skleníkových plynů (hlavně  $CO_2$ ) v atmosféře za účelem zastavení globálního oteplování. Ke snížení emisí z dopravního sektoru je tedy potřeba změnit používaná paliva. Zatím existují 3 použitelné alternativy: elektrická energie, vodík a biopaliva. Čtvrtou, relativně novou možností je využití zachyceného, člověkem vytvářeného  $CO_2$  k produkci syntetických obnovitelných uhlíkových nebo vodíkových paliv. Jednalo by se o použití převážně obnovitelné energie (např. solární, větrné) ke konverzi  $CO_2$  v kombinaci s vodíkem (nebo metanem) na paliva kompatibilní se současnou dopravní infrastrukturou.

Oproti vodíku, biopalivům či elektrické energii mají uměle vyrobená uhlíková paliva obrovskou výhodu, která je hlavním důvodem, proč je vytvářet a proč výzkum zaměřovat na zdokonalování těchto paliv. Tímto důvodem je zbavení dopravy emisí  $CO_2$  bez zásahu do současné infrastruktury. Použití výše zmíněných alternativních paliv totiž vyžaduje například elektrifikování dopravy (v případě elektrické energie) nebo výrazné zásahy do infrastruktury v případě přechodu na „vodíkovou“ ekonomii.

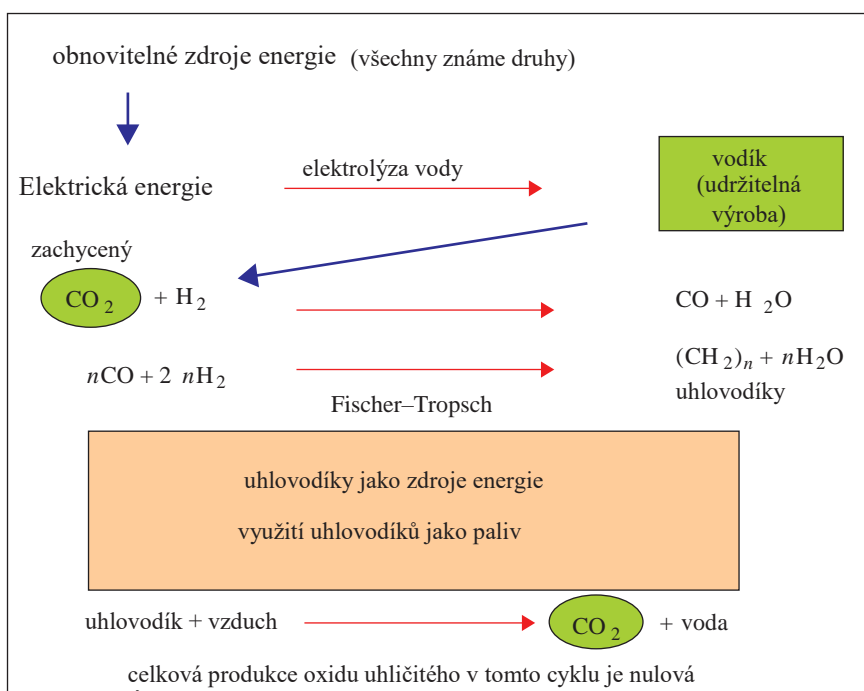
Přístup zahrnující přeměnu  $CO_2$  na jiné, použitelné látky se pak nazývá Carbon capture and conversion (CCC). Prakticky se jedná o technologii CCS s rozdílem, že  $CO_2$  je po zachycení dále zpracován a přeměněn na palivo. V budoucnu lze tedy očekávat, že elektrárny vybavené CCS technologií budou zachycený  $CO_2$  poskytovat k dalšímu zpracování.

### 2.1 Náhrada fosilních paliv syntetickými obnovitelnými palivy

Z dlouhodobého hlediska je k úspěšnému stabilizování koncentrace  $CO_2$  v atmosféře nutné nahradit fosilní paliva obnovitelnými zdroji energie. Energetický potenciál obnovitelných zdrojů je obrovský, mnohonásobně větší než současná celosvětová poptávka po energii. Bohužel v současné době není lidstvo schopné tohoto potenciálu využít, ať už se jedná např. o nedostatečně vybudovanou síť pro přenos energie (velká část obnovitelných zdrojů se nachází daleko od hlavních spotřebních oblastí) nebo o problémy s uložením této energie. Často tak musí být obnovitelná energie ukládána ve formě energetických nosičů, a to primárně vodíkových nebo kapalných uhlíkových nosičů. [5]

Jak je zmíněno výše, k využívání vodíku by bylo zapotřebí výrazně změnit současnou energetickou infrastrukturu. Oproti tomu syntetická uhlíková paliva lze využít bez větších zásahů. Hlavním plusem v současnosti využívaných uhlíkových paliv (např. ropa, nafta apod.)

je jejich vnitřní chemické složení a snadný způsob uložení a transportu. Tyto vlastnosti by měly i uměle vytvořená uhlíková paliva. K vytvoření takovýchto paliv pomocí redukce  $CO_2$  je pak samozřejmě možné využít vodík nebo elektrickou energii. To by nicméně nevedlo k výraznému snížení obsahu  $CO_2$  v atmosféře, protože současná výroba elektrické energie a vodíku z velké části spočívá ve spalování fosilních paliv, což produkuje velké množství  $CO_2$ . Jako energii k přeměně  $CO_2$  na paliva je tedy nutné využít obnovitelné zdroje energie. Poté by šlo o velmi dobrou cestu k vytvoření uhlíkových paliv při zachování současné hladiny koncentrace  $CO_2$ .



Obrázek 5 Cyklus využívající zachycený  $CO_2$  a „udržitelný“ vodík k výrobě uhlíkových paliv [5]

Na Obrázek 5 je zobrazen idealizovaný energetický cyklus využívající obnovitelné zdroje energie a  $CO_2$  k výrobě paliv. Využitím obnovitelné elektrické energie se zde elektrolýzou vody vyrábí vodík. Ten je přiveden k zachycenému  $CO_2$ . Pomocí tzv. Fischer-Tropschovy reakce pak dochází k produkci kapalných uhlovodíkových paliv. Takto vytvořená paliva neobsahují žádnou síru. Energetické nároky na výrobu těchto obnovitelných paliv potom závisí na použité technologii CCS a metodě, jakou byl vyprodukován vodík. Dokud tedy bude současná výroba energie spočívat na spalování fosilních paliv, bude existovat dostatek  $CO_2$  vhodného k využití v takovémto nebo podobném cyklu.

## 2.2 Termodynamika přeměny oxidu uhličitého na paliva

$CO_2$  je vysoce stabilní molekula. Je tedy zřejmé, že pro jakoukoliv chemickou přeměnu  $CO_2$  na palivo je nutné zařídit vhodné podmínky pro reakci, dodat dostatečné množství energie a správně vybrat katalyzátory. Je důležité si uvědomit, že při všech chemických reakcích, za určitých podmínek, dochází ke změně obsahu Gibbsovy volné energie mezi počátečním a koncovým stavem. Tento rozdíl znázorňuje hybnou sílu reakce:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Vazba mezi vodíkem a kyslíkem je relativně silná, na její rozštěpení je tedy zapotřebí značné množství energie. Entropie skoro nepřispívá k termodynamické hnací síle jakékoliv reakce zahrnující  $CO_2$ . Entalpii však lze brát jako důležité počáteční vodítko k posouzení termodynamické stability a proveditelnosti konverze  $CO_2$ . [5] Bylo ukázáno, že jakýkoliv pokrok ve využití  $CO_2$  jako reaktantu nastane jen při rozumném využití nové katalytické chemie. Je důležité poznamenat, že konverze  $CO_2$  by byla velice endotermní. [5]

V současnosti je samozřejmě velký počet chemických výrobních procesů provozován na základě silných endotermních reakcí. Klasický příkladem je třeba parní reformování uhlovodíků (5), jehož produkty jsou syngas a vodík:



Tato vysoce endotermní reakce je používána celosvětově pro velkoobjemovou produkci vodíku v plynárenství a potravinářském průmyslu.

Při výrobě paliva lze použít jako jeden z reaktantů i metan, který je sám o sobě dobrým palivem. Příkladem využití metanu při výrobě paliva je tzv. tri-reforming, viz kapitola 2.3.6. Reformování metanu ( $CH_4$ ) pomocí  $CO_2$ , tzv. suché reformování (6), ukazuje významnou reakci  $CO_2$  s uhlovodíkem, která je značně důležitá pro jakékoliv úvahy o konverzi  $CO_2$  obsaženého ve spalinách za účelem vytvoření paliva:



Suché reformování vyžaduje přibližně o 20 % více vstupní energie než parnímu reformování. Tyto dvě reakce vytváří syngas s rozdílným molárním poměrem  $H_2/CO$ . Obě jsou ale vhodné pro vytvoření koncového kapalného paliva.

Existuje několik důležitých procesů a látek zlepšujících přeměnu  $CO_2$  na palivo. Zaprvé se jedná vysoce účinné umělé enzymy snižující aktivační energii potřebnou pro fotoredukci  $CO_2$ . Zadruhé neorganické katalyzátory podporují konverzi na uhlovodíky při Fischer–Tropschově syntéze. Zatřetí je pro konverzi  $CO_2$  termodynamicky výrazně jednodušší, pokud je  $CO_2$  použit jako reaktant v kombinaci s jinou substancí o větší Gibbsově energii, např. s  $CH_4$  nebo  $H_2$ , které podporují přeměnu  $CO_2$ . Entalpie reakcí, jejichž výsledným produktem je  $CO$  získaný z  $CO_2$  jako jediného reaktantu, respektive  $CO_2$  jako reaktantu s jinou sloučeninou, jsou obzvláště důležité. Konkrétně lze srovnat tepelný rozklad  $CO_2$ :



a reakci  $CO_2$  s  $H_2$ :



Dalším příkladem užití reaktantu s jinou sloučeninou místo reaktantu samotného může být proces oxyformování, kdy se při záměrném zvyšování  $O_2$  v suchém reformování výrazně snižuje entalpie reakce:



Posledním, neméně důležitým bodem je, že  $CO_2$  reaguje s dalšími monomerními sloučeninami za účelem zformování polymerů. Tyto reakce probíhají za mírných podmínek s vysokým počtem opakování.

### 2.3 Možnosti přeměny oxidu uhličitého na paliva

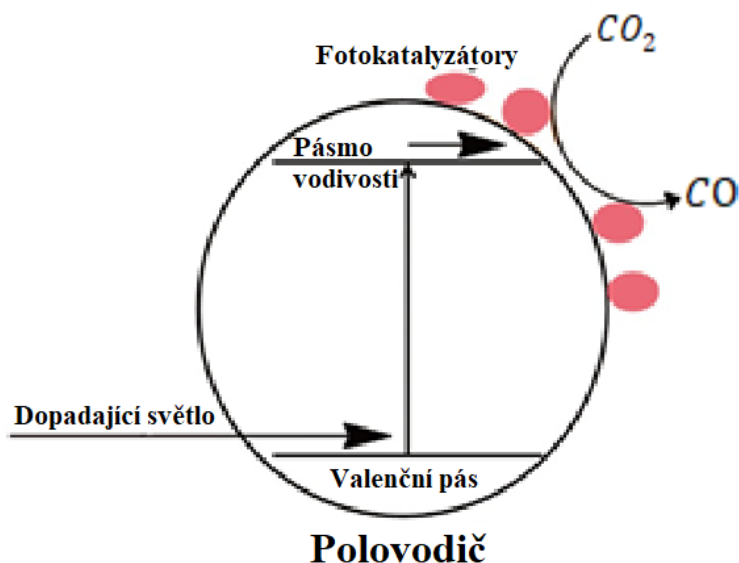
Nejjednodušší cestou k vytvoření paliv redukcí  $CO_2$  je pravděpodobně přeměna  $CO_2$  na  $CO$ .  $CO$  je důležitá surovina, případně meziproduct, pro vytvoření methanolu nebo uhlíkatých paliv pomocí Fischer–Tropschovy syntézy. Existuje několik možností, kterými lze přeměnu  $CO_2$  na  $CO$  provést, konkrétně fotoredukcí, elektrokatalýzou nebo pomocí plazmy. Ve všech těchto procesech je potřeba použít různé katalyzátory.

Kromě přeměny na  $CO$  lze také z  $CO_2$  přímo syntetizovat metan či methanol. Další možností je také výroba syngasu pomocí tzv. tri–reformingu (a následně paliva pomocí Fischer–Tropschovy syntézy).

#### 2.3.1 Produkce oxidu uhelnatého pomocí redukce oxidu uhličitého

Jak už bylo zmíněno, proces redukce  $CO_2$  je vysoce endotermický. Proto je využívání  $CO_2$  možné pouze tehdy, pokud je potřebná energie získávána pomocí obnovitelných zdrojů energie, jako například solární či větrné. Fotoredukce  $CO_2$  je vzhledem k snadnému přístupu ke slunečnímu záření jednou z nejlákavějších metod pro konverzi  $CO_2$ . Má potenciál jak pro recyklování  $CO_2$ , tak pro ukládání solární energie ve formě umělých uhlíkově neutrálních paliv vhodných pro využití v průmyslových i transportních sektorech. Nicméně účinná fotokatalytická redukce  $CO_2$  využívající solární záření je jedním z nejnáročnějších úkolů enviromentální katalýzy. Prakticky se jedná o napodobení přírodního procesu fotosyntézy.

Typická fotoredukční elektroda je složena z polovodiče a fotokatalyzátoru, kterým je obvykle sloučenina přechodného kovu. Polovodiče absorbují fotony tak, že excitované elektrony jsou přenášeny z valenčního pásu do pásma vodivosti. Ten je pak převeden do komplexu fotokatalyzátorů, kde probíhá redukce  $CO_2$  na  $CO$  a další užitečné organické sloučeniny (Obrázek 6).



Obrázek 6 Základní princip fotoredukce  $CO_2$  [6]

Společnost Kaneco vyvinula modifikovanou p-InP fotoelektrodu pro fotoredukci  $CO_2$  v elektrolytu na bázi LiOH/metanu. Fotoelektrody p-InP potažené Ag, Au, Pd, a Cu vykazují vyšší selektivitu vůči CO než  $H_2$ . Nejvyšší selektivitu vůči CO ze všech zmíněných pak mají fotoelektrody p-InP potažené Pd, konkrétně 100 %.

V současnosti brání užití fotoredukce v širokém měřítku hlavně relativně špatná účinnost katalyzátorů vzhledem k jejich ceně. Pokud by došlo ke snížení nákladů na fotokatalyzátory a fotoelektrokatalyzátory a k současnému zlepšení jejich účinnosti a životnosti, potom by fotoelektrochemická redukce mohla být užita v praktických aplikacích po celém světě. [6]

### 2.3.2 Produkce oxidu uhelnatého pomocí elektrokatalýzy

Elektrokatalýza  $CO_2$  za účelem produkce CO je prováděna buď v kapalných elektrolytech, nebo v pevných oxidových elektrolytech. Jednou z hlavních výhod použití kapalných elektrolytů je nízká provozní teplota procesu, na druhou stranu však nízká provozní teplota vede k nízké selektivitě a nízkým reakčním rychlostem. Ve vodném roztoku je selektivita vůči  $CO_2$  a CO nízká v důsledku konkurence „hydrogen evolution“ reakce s redukcí  $CO_2$ . Vysoce kyselé elektrolyty pak vykazují podobné chování. [6]

Elektrokatalytické články založené na pevných elektrolytech (oxid hlinitý, oxid zirkoničitý stabilizovaný ytrem) pak mají vyšší reakční rychlosti a selektivitu k CO, ale vyžadují vysokou provozní teplotu (kolem 800–1000 °C) k dosažení vysoké vodivosti iontů kyslíku v elektrolytu. Je také nutné vzít v úvahu stabilitu elektrod vlivem tepelné expanze, protože při takto vysokých provozních teplotách mohou elektrody prasknout nebo delaminovat ze struktury elektrolytu.

Jako katalyzátory pro elektrochemickou redukcí  $CO_2$  byly důsledně studovány převážně koordinační komplexy tetraazamakrocyklů, porfyrinů a ftalocyaninů. [6] Klíčovým krokem pro elektrodukcí  $CO_2$  je koordinace molekuly  $CO_2$  s vnějším dusíkem ftalocyaninového nebo naftalocyaninového kruhu. Oxid uhelnatý byl v rámci studie těchto katalyzátorů produkován s účinností až 75 % při použití redoxně-neaktivních lithiových kovů. Při užití redoxních kovů,

Fe a Co, pak bylo dosaženo účinnosti 97,4 %, respektive 84,6 %. Elektrokatalytická aktivita těchto katalyzátorů pro redukci  $CO_2$  byla zvýšena použitím  $CO_2$  o vysokých tlacích (cca 2000 kPa) a užitím plynových difúzních elektrod.

### 2.3.3 Produkce oxidu uhelnatého pomocí plazmy

Přeměna  $CO_2$  na  $CO$  a  $O_2$  pomocí plazmy je čistou a rychlou metodou. Využití plazmy k redukci  $CO_2$  na  $CO$  je předmětem zájmu mnoha vědeckých prací. Už v 90. letech se tímto tématem v rámci mezinárodní spolupráce zabývaly univerzity v Connecticutu a Nagasaki a společnost Fujitsu Laboratories Limited. [6] Byl zkoumán rozklad  $CO_2$  v plazmových reaktorech využívajících AC ventilátor a v plazmových reaktorech s dielektrickou bariérou. Rozklad  $CO_2$  byl podporován synergickým účinkem mezi excitací plazmy v plynné fázi a katalytickými reakcemi na povrchu elektrody potažené kovem (Au, Cu, Pt, Pd a Rh). Hlavním uhlíkatým produktem byl  $CO$  s průměrnou 30,5% konverzí při selektivitách vyšších než 80 %. Energetická účinnost se však pohybovala mezi 3–6 % a je potřeba ji zlepšit. Byly testovány i další kovové elektrody pro aktivaci  $CH_4/CO_2$  a nejvyšší aktivitu vykazoval titan zatím z neznámých důvodů, které jsou ještě předmětem šetření. [6]

O využití a významu plazmového reformování  $CO_2$  s metanem se vedou debaty. Zatím se totiž z hlediska energetického a životního cyklu jeví jako velice sporný přístup k omezení emisí  $CO_2$ . [6]

### 2.3.4 Obnovitelný methanol

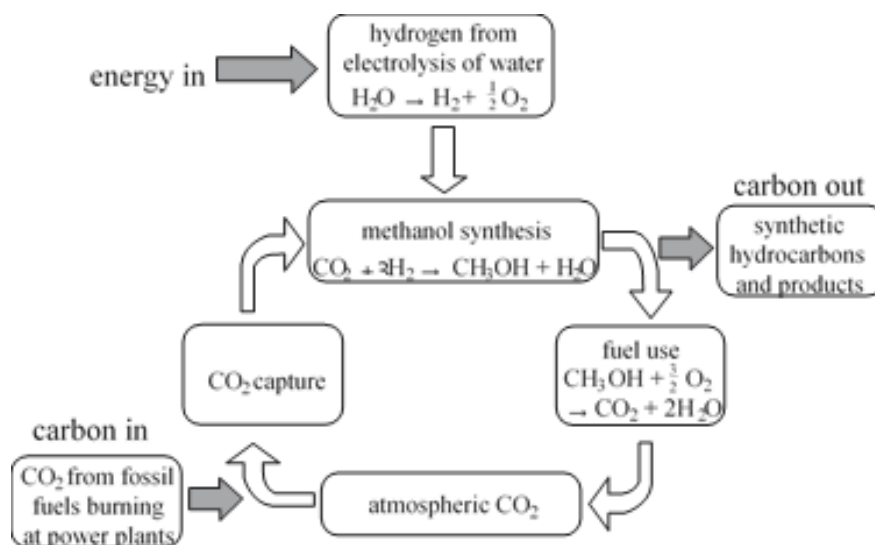
Komerčně se methanol vyrábí ze syngasu, vyrobeného ze zemního plynu nebo uhlí, obsahujícího zejména  $CO$  a  $H_2$  a malé množství  $CO_2$ . V chemické reakci se obvykle používají katalyzátory založené na mědi ( $Cu$ ) nebo oxidu zinečnatém ( $ZnO$ ), které mají vysokou reaktivitu a selektivitu. Současná celosvětová roční produkce methanolu přesahuje 40 Mt. [5]

Methanol lze ovšem syntetizovat přímo z  $CO_2$  hydrogenací a foto–elektrochemickou redukcí. Příslušné reakce pro získání methanolu hydrogenací  $CO_2$  jsou:



Hlavním určujícím krokem z těchto reakcí je aktivace  $CO_2$  v obrácené water gas shift reakci (12). Katalyzátory vhodné pro hydrogenaci  $CO_2$  jsou nejčastěji založené na bázi Cu, Zn a  $Al_2O_3$ .

Lze tedy uvažovat o udržitelném cyklu, kdy je uhlík v methanolu recyklován extrakcí a následným využitím  $CO_2$  z atmosféry (Obrázek 7). Celkově by takový proces mohl být neutrální z hlediska uhlíku za předpokladu, že energie potřebná pro elektrolýzu vody za účelem produkce vodíku a energie potřebná pro zachycení  $CO_2$  bude uhlíkově neutrální, tedy uhlík spotřebovaný by vyvažoval uhlík, který by se během procesu uvolňoval zpět do atmosféry.



Obrázek 7 Cyklus obnovitelné produkce methanolu [5]

Myšlenky na takové využití  $CO_2$  se poprvé objevily už před více než třiceti lety. [5] Hlavním lákadlem pak je, že uhlík obsažený ve spalinách a kouřových plynech je pomocí CCS technologií získáván za účelem produkce syntetických paliv, což umožňuje nadále využívat současné technologie pracující s fosilními palivy, aniž by se v atmosféře akumuloval  $CO_2$ .

Tento koncept „methanolové“ ekonomiky je nadále vyvíjen s důrazem na výrobu  $CH_3OH$  (nebo dimethyletheru) pomocí recyklace  $CO_2$ . Výhodou je možnost katalytické hydrogenace  $CO_2$  soustředěné v malých delokalizovaných výrobnách jako alternativa k současné rozsáhlé produkci methanolu ve velkých výrobních závodech pomocí parního reformování  $CH_4$ .

Hlavním problémem, který je nutno vyřešit, tak zůstává fakt, že  $CO_2$  a  $H_2$  reagují pouze při vysokých teplotách za použití vícesložkových heterogenních katalyzátorů. Kromě toho lze za další kritické problémy pro methanolový cyklus (Obrázek 7) považovat: [5]

- Oddělení  $CO_2$  při vysokých koncentracích, například ve velkých průmyslových závodech.
- Koncentrování  $CO_2$  přímo z atmosféry, tedy potřeba nízkonákladových, energeticky účinných a vysoce výkonných technologií k zachycení  $CO_2$  z atmosféry.
- Vývoj vysoce výkonných nenákladných katalyzátorů ideálně pracujících při nízkých teplotách.
- Dostupnost a cena vodíku, zejména pokud je vyžadováno využít na produkci vodíku obnovitelné zdroje.

Nedávná podrobná analýza energetiky syntézy methanolu z atmosférického  $CO_2$  ukazuje, že zdaleka nejvíce energie vyžaduje výroba vodíku. Tento aspekt vyzdvihuje úzkou návaznost mezi současnými hlavními výzkumnými cíli jakékoliv „vodíkové“ ekonomie (v tomto případě levné a obnovitelné výroby vodíku) a jakékoliv ekonomie vystavěné na využívání obnovitelných uhlíkatých paliv. [5]

### 2.3.5 Sabatierova reakce

V případě Sabatierovy reakce (15) lze mluvit o metanaci  $CO_2$ . Tato reakce byla poprvé studována Sabatierem a Senderensem počátkem minulého století. Původním užitím bylo odstranění stop uhlíkových oxidů z plynu přiváděného pro výrobu amoniaku. V současnosti je metanace  $CO_2$  zkoumána za účelem aplikace v tzv. power-to-gas technologii. Tato technologie se zaměřuje na reakci  $CO_2$  vzniklého spalováním fosilních paliv s vodíkem, který byl vyprodukován pomocí obnovitelných zdrojů. Vzniká metan, který může být uložen a transportován pomocí již dobře rozvinuté infrastruktury zemního plynu. [7]

Výroba metanu je výhodná i z energetického hlediska, zvláště při porovnání vodíku a metanu. Hustota energie metanu/zemního plynu je totiž vzhledem k objemu vyšší. Pro metan je to  $40 \text{ MJ}/m_n^3$ , pro vodík pak pouze  $12,7 \text{ MJ}/m_n^3$ . [8]

Nejrozšířenějším mechanismem metanační reakce je kombinace endotermní obrácené water gas shift reakce a exotermické metanace  $CO$ , viz rovnice (13), respektive (14). Stechiometrický vzorec celkové Sabatierovy reakce je potom vidět v rovnici (15).



Katalyzátory na bázi Ni a Ru produkují téměř výhradně metan, zatímco méně reaktivní kovové katalyzátory na bázi Pd, Pt, Rh, Mo, Re a Au současně při metanaci  $CO_2$  produkují jak metan, tak i methanol a  $CO$  (pomocí obrácené water gas shift reakce). Nejslibnějšími katalyzátory pro metanaci  $CO$  a  $CO_2$  jsou pak katalyzátory na bázi Ni vzhledem k jejich dobré katalytické účinnosti a nízké ceně. V poslední době se pak výzkum soustředí na vylepšení nosiče a promotoru pro tyto Ni katalyzátory. Zlepšení konverze  $CO_2$  a selektivity vůči  $CH_4$  u těchto katalyzátorů pak bylo pozorováno u všech využívajících jako nosiče  $ZrO_2$ , kde způsob přípravy tohoto kompozitního nosiče měl velký vliv na výkon katalyzátoru. [7]

Podobně jako u výroby obnovitelného methanolu se i při Sabatierově reakci vyskytují podobné problémy. Tyto jsou tedy vysvětleny podrobněji v předposledním odstavci kapitoly 2.3.4.

### 2.3.6 Tri-reforming

V současnosti pochází zhruba jedna třetina všech vyprodukovaných emisí  $CO_2$  z tepelných elektráren využívajících fosilní paliva. Přidání technologie CCS (obvykle post-combustion) vede k celkovému snížení účinnosti o cca 8–10 % a zvýšení energetických nákladů o přibližně 30–60 %. Proto by bylo velmi žádoucí, aby směsi spalin obsahující typicky 8–10 %  $CO_2$ , 18–20 %  $H_2O$ , 2–3 %  $O_2$  a 60–70 %  $N_2$  mohly být využity přímo pro konverzi  $CO_2$  bez nákladného předcházejícího oddělení  $CO_2$ . [5]

Existuje proces, který se zaměřuje právě na přímé využití spalin k produkci syngasu namísto vyseparování  $CO_2$  ze spalin a jeho následné využití k produkci syngasu reformováním  $CH_4$  pomocí  $CO_2$ . Tento proces, nazvaný tri-reforming, kombinuje 3 obecně známé procesy, konkrétně reformování  $CH_4$  pomocí  $CO_2$  (suché reformování), parní reformování  $CH_4$  a částečnou a kompletní oxidaci  $CH_4$ . Tyto reakce, s odpovídajícími entalpiemi, jsou zobrazeny v Tabulka 1.

Tabulka 1 Reakce pro výrobu syngasu pomocí tri-reforming procesu [5]

REAKCE	VZOREC	ENTALPIE [ $kJmol^{-1}$ ]
suché reformování metanu	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	$\Delta H = +247,3$ (endotermická reakce)
parní reformování metanu	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H = +206,3$ (endotermická reakce)
částečná oxidace metanu (oxy-reforming)	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	$\Delta H = -35,6$ (exotermická reakce)
kompletní oxidace metanu (katalytické spalování)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\Delta H = -880$ (exotermická reakce)

Kromě toho může také během procesu tri-reformingu docházet k tvorbě a zániku uhlíku, jak je uvedeno v Tabulka 2.

Tabulka 2 Reakce tvorby a zániku uhlíku při tri-reformingu [9]

REAKCE	VZOREC	ENTALPIE [ $kJmol^{-1}$ ]
praskání metanu	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	$\Delta H = +74,9$ (endotermická reakce)
Boudouardova reakce	$2CO \rightarrow C + CO_2$	$\Delta H = -172,2$ (exotermická reakce)
water gas shift reakce	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H = +131,4$ (endotermická reakce)
kompletní oxidace uhlíku	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H = -393,7$ (exotermická reakce)

Spojení  $CO_2$  a  $H_2O$  může poskytnout syngas s požadovaným poměrem  $H_2/CO$  pro syntézu methanolu a dimethyletheru a Fischer–Tropschovu syntézu paliv s vyšším obsahem uhlíku. Také pomáhá zabránit tvorbě pevných uhlíkových částic vznikajících při reakcích, jako jsou:



Experimentálně je dokázáno, že proces tri-reformingu může také navýšit trvanlivost a životnost katalyzátorů na bázi kovových nanočástic, a to díky přidavku kyslíku (a následné oxidaci uhlíkových usazenin) v tomto procesu. [5]

Pomocí tri-reformingu je možné dosáhnout až 95% přeměny metanu při rovnovážných teplotách 1073–1123 K. Pro efektivní konverzi jsou spaliny kombinovány se zemním plynem a využity jako chemické suroviny pro výrobu syngasu s požadovaným poměrem  $H_2/CO$ . Dusík zůstává v syngasu v rozdílném poměru vzhledem k  $H_2$  a  $CO$  dle toho, v jakém poměru  $H_2/CO$  je syngas vyroben. Následně je syngas použit ve výrobě a dochází k separaci dusíku (případně i k přímému užití dusíku v případě výroby amoniaku). Kromě toho dochází ještě k využití odpadního tepla v elektrárně a tepla generovaného částečnou oxidací metanu kyslíkem obsaženým ve spalinách. V podstatě jsou tedy endotermické reakce procesu (Tabulka 1) tepelně udržovány pomocí odpadního tepla spalin a částečným spalováním metanového paliva.

Kromě toho, že proces tri-reformingu nabízí určité výhody, oproti jiným reformačním technologiím má i jisté nevýhody. Tyto výhody i nevýhody jsou shrnuty v Tabulka 3.

Tabulka 3 Výhody a nevýhody tri-reformingu [9]

Výhody	Nevýhody
<ul style="list-style-type: none"> <li>– přímé využití spalin, není potřeba oddělit <math>CO_2</math></li> <li>– lze dosáhnout vysoké míry konverze metanu</li> <li>– získání požadovaného poměru <math>H_2/CO</math></li> <li>– minimalizace tvorby koksu</li> <li>– využití odpadního <math>O_2/CO</math></li> <li>– zjednodušený systém zpracování</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– obvykle vyžaduje generátor kyslíku (pro oxy-reforming), jedná se pak o oxy-fuel technologii</li> <li>– neexistují žádné vhodné komerční katalyzátory</li> <li>– neexistují žádné vhodné průmyslové procesy</li> <li>– je vyžadována vysoká hodinová prostorová rychlost plynu</li> <li>– náročná tepelná správa</li> <li>– náročná hmotnostní správa</li> <li>– zacházení s inertním plynem</li> </ul>

Rostoucí celosvětový zájem o proces tri-reformingu je spojen s atraktivní možností potenciální integrace této technologie do energetických cyklů založených na plynových turbínách a majících celkově velmi nízké emise  $CO_2$ . [5] Dalším velkým lákadlem je, že  $CO_2$  obsažený ve spalinách by mohl být použit přímo v katalytických procesech za účelem produkce syngasu vhodného pro výrobu paliv (a dalších chemických produktů).

Co se týká katalytických materiálů, většina studií se soustředí na důležitou  $CH_4-CO_2$  reformační komponentu tri-reformingu. [5] Nano-částicový nikl (Ni) a kobalt (Co) se často používají jako aktivní kovové komponenty vzhledem k jejich vnitřní katalytické aktivitě, široké dostupnosti a relativně nízkým nákladům. Kritickým problémem těchto katalytických materiálů je ale ukládání uhlíku při průmyslovém reformování metanu oxidem uhličitým. To vede k prudké deaktivaci katalyzátoru a inhibici reakce, protože nosné struktury jsou blokovány usazeninami uhlíkových částic. Detailní průzkum této problematiky však odhalil, že tvorba těchto uhlíkových usazenin je silně ovlivněna provozním režimem procesu chemické přeměny. [5] Jedním z důležitých poznatků pak je, že reformování v reaktoru s fluidním ložem katalyzátoru vede k významnému zlepšení procesu přeměny  $CH_4$  a k značnému snížení ukládání uhlíku v porovnání s reformováním v reaktoru s pevným ložem katalyzátoru. Další

optimalizace konfigurace s fluidním ložem katalyzátoru využívá navíc i externí axiální magnetické pole.

Katalyzátory na bázi niklu mohou být optimalizovány pro tri-reforming přidáním vhodných promotorů, zlepšením tolerance katalyzátorů vůči kyslíku, zlepšením odolnosti vůči tvorbě koksu a odolnosti vůči slinování aktivních míst kovů při vysoké teplotě. Očekává se, že vývoj stabilních a aktivních katalyzátorů na bázi niklu pro tri-reforming v budoucnu poskytne další zlepšení a učiní proces ekonomičtější. [9]

Jedna z mnoha studií [5] zabývajících se reformováním metanu oxidem uhličitým pomocí nano-částicových katalyzátorů  $Co/Al_2O_3$  v magnetickém fluidním loži představuje  $Co$  jako hlavní aktivní složku katalyzátoru pro reformní proces. Využívá se zde vysoké Curieovy teploty kobaltu, cca 1 120 °C, což ho činí ideálním pro vysoké provozní teploty (700–1 000 °C) potřebné pro reformní procesy. Dále byl podrobně zkoumán vliv vnějšího magnetického pole na katalytickou aktivitu a stabilitu pro tyto katalytické systémy a srovnán s konvenčními procesy využívajícími fluidní a pevné lože katalyzátoru. Tyto výzkumy ukázaly, že ukládání uhlíku je značně sníženo při využití vnějšího magnetického pole. Je pak tedy celkem jasné, že zlepšení provozního procesu pomocí magnetického pole při využití feromagnetických katalyzátorů může být v následujících letech nejdůležitějším objektem výzkumu.

Shrnutě, proces tri-reformingu spojuje všechny tři reformovací procesy v jedné reformovací jednotce za účelem využití spalin na výrobu syngasu. Při optimalizaci složení spalin jednotkou předběžného zpracování lze tri-reformingem získat syngas s požadovaným poměrem  $H_2/CO$ . Katalyzátory vykazující největší aktivitu a nejdelší životnost při suchém reformování mohou být považovány za nejvíce žádoucí, protože pára a  $CO_2$  při tri-reformingu vyžaduje aktivní a stabilní katalyzátory. Vysoká výstupní teplota spalin z uhelných elektráren pak snižuje energetické nároky na předehřívání před tímto procesem. Tri-reforming je tedy velice vhodnou možností využití spalin k produkci syngasu zejména tam, kde drtivou většinu energie obstarávají uhelné elektrárny. Příkladem může být Austrálie, kde je až 90 % elektrické energie generováno uhelnými elektrárnami. [9]

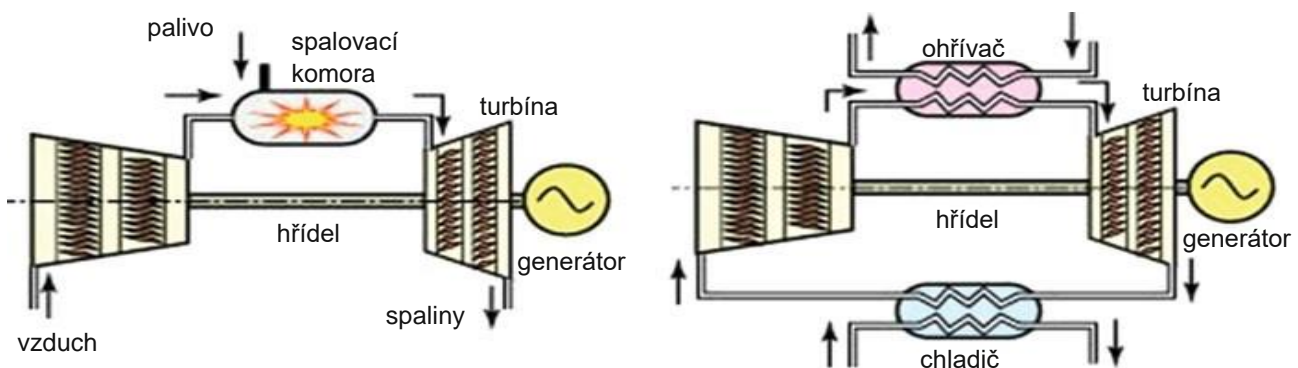
### 3 Zhodnocení a možnosti využití produkovaných paliv

Paliva vyprodukovaná pomocí metod z kapitoly 2 se liší vlastnostmi i možnostmi využití, a to jak v porovnání mezi sebou, tak i v porovnání s konvenčními, dnes běžně používanými, palivy.

#### 3.1 Metan

V dnešní době existuje mnoho způsobů využití metanu jako paliva. V podstatě lze totiž uměle vytvořeným metanovým palivem nahradit zemní plyn (složený převážně z metanu), který je v současnosti populárním palivem a od čistého metanu se liší jen velmi málo [10]. Metan je možné využít jako palivo v plynových turbínách, které mají uplatnění jak v elektrárnách k produkci elektrické energie, tak i třeba k pohánění letadel. Čistý metan je také možné využít jako alternativní palivo v dopravním sektoru, konkrétně by se takové palivo nijak výrazně nelišilo od v dnešní době běžně používaného CNG (který obsahuje 96–98 % metanu).

Plynové turbíny fungují na principu Braytonova cyklu. Obecně se plynová turbína skládá ze tří hlavních částí: kompresoru, spalovací komory a turbíny. Kompresor nasává atmosférický vzduch a stlačuje jej na vysoký tlak. Tento stlačený vzduch pak vstupuje do spalovací komory, kde je smíchán s palivem. Poté je tato směs zapálena a jejím hořením vzniká vysokoteplotní a vysokotlaký plyn. Tento plyn vstupuje do turbíny. Turbína má speciálně konstruované lopatky připojené k centrální hřídeli a jak turbínou proudí plyn, hřídel se otáčí. Hřídel je pak připojena k elektrickému generátoru, který vytváří elektrickou energii. Část z vyprodukované energie se používá na provoz kompresoru. Spaliny jsou na konci tohoto cyklu vypuštěny do atmosféry, nedochází k jejich recirkulaci. [11]



Obrázek 8 Otevřený a uzavřený cyklus plynové turbíny [11]

V předchozím odstavci jsme se zabývali tzv. otevřeným cyklem plynové turbíny. Existuje také uzavřený cyklus plynové turbíny. Zde se však nepoužívá k ohřátí stlačeného vzduchu spalovací komora (a tedy spalování paliva), ale výměník tepla. Také se v tomto cyklu plyn procházející turbínou nevypouští do atmosféry, ale je veden přes další výměník tepla zpět do kompresoru [11]. Na Obrázek 8 jsou pak oba cykly plynových turbín.

Jak je zmíněno výše, kromě plynových turbín se dá metan využít i jako palivo pro vozidla ve formě dnes běžně používaného CNG. Takové palivo charakterizuje vyšší hodnota spalného

tepla na kilogram než ostatní uhlíkatá paliva. Nízký poměr  $C/H_2$  v molekule paliva potom způsobuje, že nedochází k tak velikým emisím  $CO_2$  v porovnání s jinými palivy. Na druhou stranu vyžaduje přeprava nádoby určené ke skladování paliva za vysokého tlaku. A ačkoliv má metan (zemní plyn) vysokou hmotnostní hustotu energie, tak energetická hustota na objemové bázi je nižší než hustota benzínu a nafty. To vede k tomu, že dojezdová vzdálenost vozidla poháněného CNG je kratší než u konvenčních vozidel. Často se tak CNG využívá v městských a příměstských oblastech (například MHD), kde jsou cestovní vzdálenosti relativně krátké a je k dispozici dobrá zásobovací infrastruktura. [10]

Tabulka 4 Porovnání motorových paliv [10]

	Benzín	Nafta	Metan (CNG)	Vodík	LPG		Methanol
					Propan	Butan	
<b>Vzorec</b>	$C_nH_{1.87n}(l)$	$C_nH_{1.8n}(l)$	$CH_4(g)$	$H_2(g)$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$CH_3OH$
<b>Hustota [kg/m<sup>3</sup>]</b>	0.72-0.78	0.84-0.88	0.72	0.09	0.51	0.58	0.792
<b>Výhřevnost [MJ/kg]</b>	44	42.5	50	120	46.1	45.5	19.9
<b>Oktanové číslo</b>	92-98	-	120	$\geq 120$	111	103	109
<b>Cetanové číslo</b>	-	52	-	-	-	-	-
<b>Stechiometrický součinitel přebytku vzduchu</b>	14.6	14.5	17.23	34.3	15.6	15.4	6.5
<b>Skupenské teplo varu [kJ/kg]</b>	305	270	509	-	426	385	1168
<b>Bod varu [°C]</b>	27-225	-	-161.5	-	-42	-0.5	64.7
<b>Rychlost plamene [m/s]</b>	0.37-.043	-	0.38	1.85	0.38	0.37	-

pozn. uvedená hustota při 0 °C a tlaku 1 atm

V Tabulka 4 je porovnání alternativních motorových paliv s konvenčními palivy. Metan má vyšší oktanové číslo než benzín. Palivo s vyšším oktanovým číslem umožňuje použití vyšších kompresních poměrů v motorech pro zvýšení účinnosti. Motory využívající CNG obecně produkují méně emisí  $CO$  a nemetanových uhlovodíků v porovnání s konvenčními motory. Spalování CNG ale není dokonalé a do atmosféry se uvolňuje nespálený metan. Ten je z hlediska globálního oteplování až dvacetkrát horší než  $CO_2$ . Je tak potřeba se zabývat emisemi metanu ve výfuku motoru, protože přínosy snížení emisí  $CO_2$  mohou být vcelku lehce stornovány v důsledku podstatného zvýšení emisí metanu. [10]

### 3.2 Syngas

Syngas produkovaný zplyňováním se skládá převážně z vodíku a oxidu uhelnatého a také z inertních plynů, jako jsou dusík, vodní pára a oxid uhličitý. Má také nižší hustotu energie než zemní plyn (metan). Hlavními charakteristikami syngasu jako paliva jsou: nižší výhřevnost, poměr  $H_2/CO$  a obsah, až 50 %, nespalitelných plynů (vodní pára, dusík). Při jeho spalování je

velmi důležitý obsah vodíku. Syngas pak nachází nejlepší využití k produkci energie jako palivo pro plynové turbíny. Tyto turbíny primárně využívají jako palivo zemní plyn, který se skládá především z metanu, takže nahrazení zemního plynu syngasem vytváří určité problémy, které musí být řešeny. [12]

Obsah vodíku obsaženého v syngasu výrazně ovlivňuje životnost horkých oblastí turbíny při spalování v důsledku vysokého obsahu vlhkosti ve spalinách a vyšší teploty plamene paliv bohatších na vodík ve srovnání s metanem. Pokud tak nedojde k úpravám provozu plynové turbíny, dojde k výraznému nárůstu teploty horkých oblastí turbíny. Stanovení tepelného a environmentálního degradačního chování horkých částí turbín vyžaduje zvážení širokého spektra faktorů včetně podrobné analýzy provozu, počtu startů a plných zatěžovacích stavů, napětí materiálu a deformačních vlastností, mechanických požadavků a životnostních kritérií. [12]

V zásadě lze problém přehřívání turbíny řešit primárně dvěma metodami. První metodou je snížení teploty hoření, což je vcelku snadné. Naneštěstí snížení teploty výrazně snižuje výkon turbíny. Druhou možností je potom zlepšení chladiče turbíny. I toto o něco sníží výkon zařízení, ale ne tak drasticky jako snížení teploty hoření. [12]

Tabulka 5 Složení paliv založených na syngasu [12]

	Syngas 1 Schwarze pumpe	Syngas 2 Exxon singapore	Syngas 3 Tampa	Syngas 4 PSI	Syngas 5 Sarlux	Metan (CH <sub>4</sub> )
H <sub>2</sub>	61.9	44.5	37.2	24.8	22.7	0
CO	26.2	35.4	46.6	39.5	30.6	0
CH <sub>4</sub>	6.9	0.5	0.1	1.5	0.2	100
CO <sub>2</sub>	2.8	17.9	13.3	9.3	5.6	0
N <sub>2</sub>	1.8	1.4	2.5	2.3	1.1	0
H <sub>2</sub> O	0.4	0.3	0.3	22.6	39.8	0
Výhřevnost [kJ/m <sup>3</sup> ]	12492	9477	9962	8224	—	33570
Výhřevnost [MJ/Kg]	27.8	12.8	12.7	10.4	—	50.1
H <sub>2</sub> /CO	2.36	1.26	0.8	0.63	0.74	—

Studie [12] zabývající se náhradou metanu syngasem v plynových turbínách nám ukazuje 5 syngasových paliv, z nichž každé je vyrobené jinou zplyňovací metodou. Tato studie se pak zaměřuje hlavně na změny týkající se procesů v turbíně, emisí oxidu uhličitého a výsledné generované energie při náhradě metanu syngasem. Tabulka 5 nám potom představuje složení a výhřevnosti těchto pěti paliv na bázi syngasu. Lze vidět, že poměr H<sub>2</sub>/CO těchto syngasů se pohybuje mezi 0,63 a 2,36. Kromě toho si lze všimnout, že u všech syngasů jsou hodnoty výhřevnosti nižší než u metanu. Co se týče složení, tak ve srovnání s ostatními má syngas 1 nejvyšší objemový podíl vodíku, syngas 2 oxidu uhličitého, syngas 3 oxidu uhelnatého a syngas 5 vodní páry. Teplota hoření u těchto syngasových paliv dosahovala nejvýše 2127 K. Metan oproti tomu hořel s maximální teplotou 2200 K.

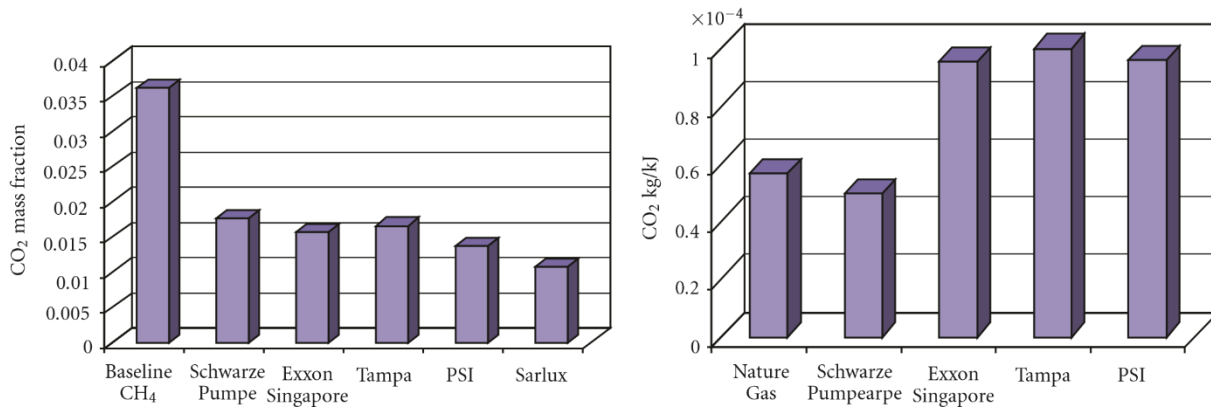
Tabulka 6 Porovnání syngasových paliv s metanem (stejný průtok) [12]

	Syngas 1 Schwarze Pumpe	Syngas 2 Exxon Singapore	Syngas 3 Tampa	Syngas 4 PSI	Syngas 5 Sarlux	Metan (CH <sub>4</sub> )
Hmotnostní průtok paliva [kg/s]	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Rychlost primárního vzduchu [m/s]	10	10	10	10	10	10
Rychlost sekundárního vzduchu [m/s]	6	6	6	6	6	6
Celkový hmotnostní průtok na výstupu [kg/s]	0.0783	0.0783	0.0783	0.0783	0.0783	0.0783
Výhřevnost [MJ/Kg]	27.8	12.8	12.7	10.4	—	50.1
Generovaná energie [kW]	<b>27.8</b>	<b>12.8</b>	<b>12.7</b>	<b>10.4</b>	—	<b>50.1</b>

V Tabulka 6 je srovnání syngasových paliv a metanu z hlediska výhřevnosti a generované energie při spalování při konstantním hmotnostním průtoku paliva. Z těchto hodnot lze vidět, že spalování metanu je velice efektivní v porovnání s palivy ze syngasu. Stejně velké hodnoty generované energie pak lze dosáhnout upravením rychlostí vzduchu a hmotnostního průtoku u syngasových paliv (Tabulka 7). [12]

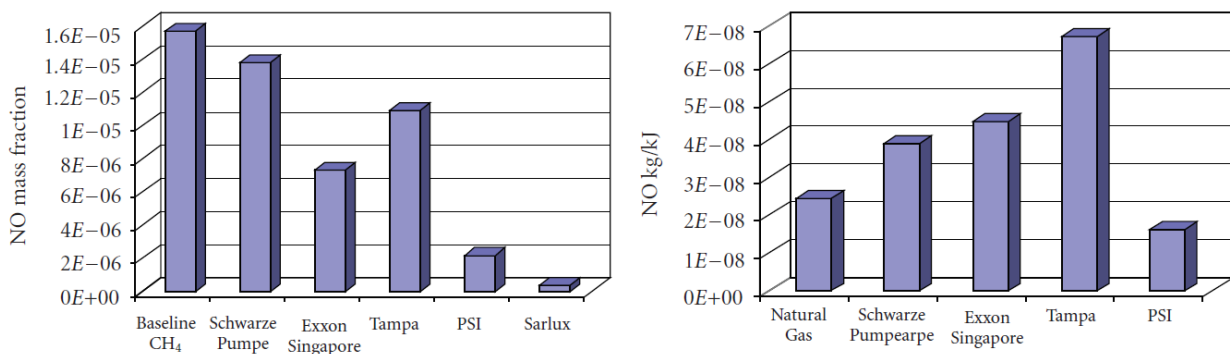
Tabulka 7 Porovnání syngasových paliv s metanem (stejná energie) [12]

	Syngas 1a Schwarze pumpe	Syngas 1b Schwarze pumpe	Syngas 3a Tampa	Syngas 3b Tampa	Metan
Hmotnostní průtok paliva [kg/s]	0.0018	0.0018	0.0039	0.0039	0.001
Primární rychlost vzduchu [m/s]	10	18	10	39	10
Sekundární rychlost vzduchu [m/s]	6	10.8	6	23.4	6
Celkový hmotnostní průtok na výstupu [kg/s]	0.079	0.141	0.081	0.305	0.078
Výhřevnost [MJ/kg]	27.8	27.8	12.7	12.7	50.1
Generovaná energie [kW]	<b>50.1</b>	<b>50.1</b>	<b>50.1</b>	<b>50.1</b>	<b>50.1</b>



Obrázek 9 Hmotnostní podíl CO<sub>2</sub> a hmotnost CO<sub>2</sub> na jednotku energie na výstupu spalovací komory [12]

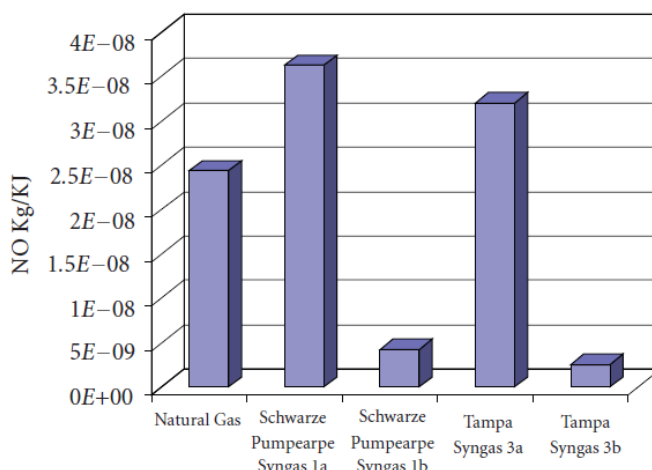
Emise oxidu uhličitého nám přibližuje Obrázek 9. V porovnání s metanem paliva na bázi syngasu při stejném hmotnostním průtoku sice produkují méně energie (o 20–55 %), jenže také produkují mnohem méně oxidu uhličitého (o 30–49 %). Snížení koncentrace oxidu uhličitého pak závisí na obsahu oxidu uhelnatého a metanu v syngasu. Při porovnání paliv při stejné hodnotě generované energie lze ale vidět, že hmotnost emitovaného oxidu uhličitého je vyšší než u metanu pro syngasy Exxon Singapore, Tampa a PSI. Pouze syngas Schwarze Pumpe vykazuje snížení přibližně o 12 % hmotnosti emitovaného oxidu uhličitého na jednotku energie. [12]



Obrázek 10 Hmotnostní podíl NO a hmotnost NO na jednotku energie na výstupu spalovací komory [12]

Co se týče dusíku, na Obrázek 10 vidíme, že při stejném hmotnostním průtoku paliva, ale menší generované energii, dochází k redukci hmotnostního podílu NO (11,5 % až 97,6 %) u syngasových paliv v porovnání s metanem. Při stejně velké generované energii zde ale opět syngas za metanem zaostává a až na palivo PSI produkuje na jednotku energie více NO. Snížení vyprodukovaného NO při zachování stejného výkonu lze dosáhnout zvýšením průtoků primárního a sekundárního vzduchu při zvýšení hmotnostního průtoku paliva (Obrázek 11 a Tabulka 7). [12]

Syngas jako palivo tak zatím nemůže konkurovat zemnímu plynu (metanu). Kromě toho, že při jeho spalování dochází k vyšší produkci nežádoucích plynů, je pak hlavním problémem úprava procesu spalování v plynových turbínách vzhledem k životnosti turbíny a k dostatečné produkci energie spalováním syngasu. Často je proto syngas jen meziproduktem při výrobě methanolu a vyšších uhlovodíků pomocí Fischer–Tropschovy syntézy.



Obrázek 11 Hmotnost NO na jednotku energie na výstupu spalovací komory [12]

### 3.3 Methanol

Methanol může najít uplatnění jako slibné alternativní palivo pro konvenční zážehové motory ve formě palivových aditiv, směsí paliv a biopaliv. Jeho velkou výhodou je, že je jako kapalina kompatibilní s existujícími distribučními a palivovými systémy. V Tabulka 4 v kapitole 3.1 je ve srovnání motorových paliv i methanol. Charakteristické vlastnosti methanolového paliva jsou silně ovlivněny přítomností hydroxylové skupiny v uhlíkovém řetězci. Tato hydroxylová skupina činí methanol hydrofilní. Výhřevnost methanolu je výrazně nižší než výhřevnost benzínu. Oproti tomu však methanolové palivo disponuje vyšším oktanovým číslem, což je výhodné pro dosažení vyšší tepelné účinnosti. [10]

Tabulka 8 Výhody a nevýhody methanolu [13]

Výhody	Nevýhody
Vysoká odolnost proti „klepání motoru“, díky čemuž mohou být aplikovány vyšší kompresní poměry, což má za následek vyšší účinnost	Špatná mísitelnost s minerálními palivy (zejména s motorovou naftou) za přítomnosti vody
Čistější spalování (bez sazí)	Špatné vlastnosti samovznícení (dlouhá prodleva zapalování)
Nižší teplota vzplanutí vedoucí k možnosti aplikací chudých směsí, což by zlepšilo hospodárnost a snížilo emise $NO_x$ , $HC$ a $CO$	Těžké startování studeného motoru
Vyšší výparné teplo, což má za následek větší pokles teploty ve Venturiho trysce karburátoru a tím zvýšení objemové účinnosti	Špatné vlastnosti mazání vyplývající z nízké viskozity, degradace vlastností mazacího oleje
Nižší teplota spalování vedoucí k snížení emisí $NO_x$	Odpařování v palivových vedeních
Vyšší těkavost	Koroze a chemická degradace

V Tabulka 8 jsou výhody a nevýhody methanolu při jeho využití ve spalovacích motorech. Při analýze těchto jeho vlastností lze předpokládat, že by methanol mohl být relativně dobrým palivem. Jeho aplikace ve spalovacích motorech však představuje jisté problémy.

Hlavně by tedy spalovací systém konvenčních motorů musel být upraven a při použití čistého methanolu by byla potřeba palivová aditiva. [13]

### 3.3.1 Plnění čistým methanolem

Z technického hlediska může být methanol velmi dobrým palivem pro zážehové motory, zejména v oblastech s teplým klimatem. Palivový systém motoru však musí být upraven v důsledku nižší výhřevnosti a menšího stechiometrického poměru vzduchu a paliva methanolu ve srovnání s benzínem. Lze ale očekávat lepší účinnost motoru a to zejména kvůli aplikaci vyšších kompresních poměrů a možnosti využití chudých směsí. Účinnost optimalizovaného methanolového motoru může dosáhnout 40 %. Koncepty přívodu paliva do zážehového motoru jsou v Tabulka 9. [13]

Tabulka 9 Systémy přívodu paliva (čistý methanol) [13]

Přívod paliva	Potřebné modifikace
Karburátor	Větší plocha průřezu palivové trysky
Vstřikovací systém	Větší plocha průřezu vstřikovací trysky
Plynový karburátor	Pro odpařování methanolového paliva je nutné dodat topný systém a speciální systém přívodu paliva (s reduktorem)

V chladném klimatu je nutné zlepšit nastartování studeného motoru. Toho lze dosáhnout použitím topného přívodního kanálu a/nebo zlepšovače vznícení, který by se dodal do kapalného methanolu. Výhody použití methanolu jako paliva v zážehových motorech jsou lepší účinnost a snížení emisí  $NO_x$ , HC a CO, emise aldehydů jsou však vyšší. Mohou být ale zneutralizovány katalytickým procesem. [13]

### 3.3.2 Plnění směsí benzínu a methanolu

Methanol lze také využít v kombinaci společně s benzínem. To umožňuje využití příznivých vlastností methanolu při vynechání nedostatků jeho použití jako přímého paliva. Problémy týkající se plnění motorů směsí benzínu a methanolu jsou v Tabulka 10. Nejdůležitější z těchto problémů je separace fází, která může být vyřešena přidáním látek zlepšujících rozpustnost do methanolového paliva.

Na základě mnoha experimentů se zjistilo, že u směsí s obsahem 2 až 3 % methanolu (M2) nejsou vyžadovány žádné modifikace palivového systému a použití aditiv. Je-li obsah methanolu větší než 5 %, je nutné změnit materiály některých částí palivového systému. Plnění směsí o obsahu až 15 % methanolu (M15) vyžaduje pouze malé úpravy palivového systému (zejména zvětšení palivových trysek). [13]

Další experimenty použití směsí benzínu a methanolu (hlavně M15) ve spalovacích motorech ukázaly, že je nutné provést určité úpravy motoru. Palivové trysky karburátoru byly zvětšeny, aby se poměr vzduch/palivo nastavil na stechiometrickou hodnotu skutečné směsi. Směs byla před vstupem do motoru zahřívána. Karburátor a palivové potrubí byly upraveny tak, aby se předešlo vzniku parních zámků a poškození některých částí (zejména plastů a pryže) v důsledku koroze a degradace materiálu. Zlepšovače vznícení byly nezbytné ve všech případech jako

pomůcky pro studený start. Aby se zabránilo fázové separaci směsi methanolu a benzínu, využilo se aditiv. [13]

Problém separace fází se neobjevuje v případě, kdy se benzín a methanol přidávají odděleně. Pak jsou ale vyžadovány dva samostatné palivové systémy. V tomto případě ale může být zvýšen kompresní poměr, což má za následek vyšší výkon motoru. [13]

Tabulka 10 Problémy využití směsi methanolu a benzínu [13]

Problémy	Možná řešení
Stabilita směsi (separace fází)	Přidání aditiv zabraňující fázové separaci (zlepšení rozpustnosti)
Nedostatečná odolnost konstrukčních materiálů vůči methanolové korozi	Přidání protikorozních aditiv
Vyšší těkavost na začátku odpařování	Adaptace složek benzínu
Vyšší intenzita toku paliva	Adaptace průřezů trysek palivového systému

### 3.3.3 Zhodnocení motorových methanolových paliv

Na základě analýzy [13] mohou být, co se týče methanolu jako motorového paliva, vyvozeny tyto závěry:

- Ve srovnání s klasickým benzínovým motorem mají motory plněné methanolem vyšší účinnost a produkují méně nežádoucích emisí (vyjma aldehydů). Akcelerace vozidla a obecně říditelnost s methanolovým motorem jsou stejné, nebo lepší (za podmínky, že energie dodávaná do motoru je stejná). Obecně platí, že čím vyšší je obsah methanolu ve směsi s benzínem, tím vyšší je účinnost (za podmínky, že hodnota součinitele přebytku vzduchu je pro oba případy stejná).
- Čím vyšší je obsah methanolu v palivu, tím vyšší je účinnost a nižší emise  $HC$ ,  $CO$  a zejména  $NO_x$ . Emise aldehydu však rostou s podílem methanolu.
- V případě palivového systému využívajícího směsi methanolu a benzínu o obsahu až 15 % methanolu se nevyžadují žádné úpravy motoru (s výjimkou drobných náhrad materiálu, zvětšení palivových trysek). V případě plnění čistým methanolem je pak nutná úprava celého palivového systému.
- K zavedení methanolového paliva do praxe je zapotřebí provést další výzkumy v této oblasti.

Problémy vyžadující další výzkum a vývoj jsou následující:

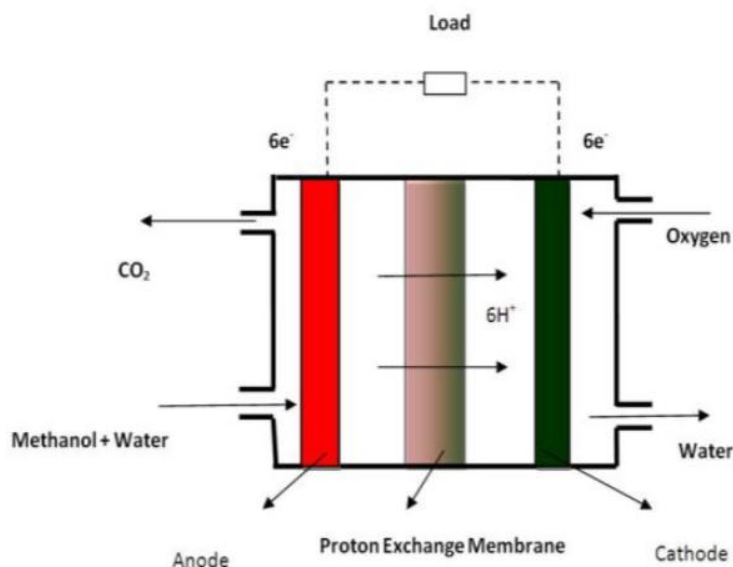
- Aplikace chudých směsí.
- Zkoumání abnormálního spalování, zejména při použití chudých směsí.
- Aplikace vysokoenergetických zapalovacích svíček (plazmových zátek), zejména u motorů využívajících chudé směsi.
- Plnění plyným methanolem, reformovaným methanolem a methanolem obohaceným vodíkem.
- Zlepšení aditiv pro směsi benzínu a methanolu, aby se zabránilo separaci fází v přítomnosti vody.

- f) Optimalizace katalyzátorů, zejména kvůli neutralizaci aldehydů. Stanovení limitu koncentrace  $NO_x$ , která může být převedena na formaldehyd.

### 3.3.4 Direct methanol fuel cell

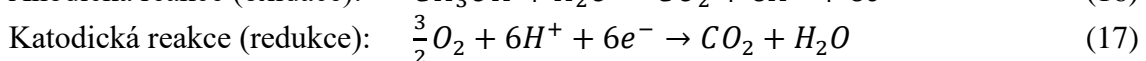
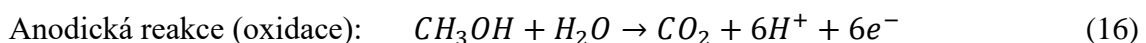
Methanol lze kromě motorového paliva využít ještě ve formě palivového článku, tzv. direct methanol fuel cell (DMFC). Jedná se o elektrochemické zařízení, které přímo přeměňuje chemickou energii kapalného methanolu na elektrickou energii. Jde o velmi atraktivní zdroj energie pro různé pohyblivé i nehybné aplikace, stejně jako o alternativu ke spalovacím motorům.

DMFC se skládá z protonově vodivé membrány, elektrod a porézních transportních vrstev. Protonově vodivá membrána se nachází uprostřed pevného polymerního elektrolytu, který se používá k zajištění iontové vodivosti a zabraňuje toku elektronů, tudíž působí jako bariéra mezi reaktanty pro udržení mechanické a chemické stability. Elektrody jsou obecně z drahých katalyzátorů z ušlechtilých kovů používaných k dosažení dostatečné rychlosti reakce za nízkých teplot. Platina je obvykle materiálem pro katodu a slitina platiny a ruthenia pro anody. Membrány a elektrody spolu tvoří sestavu, která se nazývá sestava membránové elektrody. Tato sestava je vložena mezi porézní transportní vrstvy. Účelem těchto vrstev je vytvořit tepelný a elektronický kontakt mezi elektrodami a průtokovými poli, které jsou použity jako transportní cesty pro reaktanty. Porézní transportní vrstvy mají vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, dobré chemické a mechanické vlastnosti s vysokou pórovitostí. Obecně jsou tyto vrstvy z materiálu na bázi uhlíku, který má makroporézní podkladovou vrstvu a mikro difúzní vrstvu na jedné, nebo obou stranách podkladových vrstev. [14]

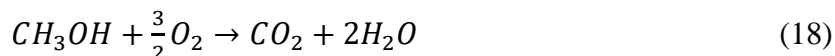


Obrázek 12 DMFC [17]

Elektrochemické reakce probíhající v DMFC jsou:



To lze také vyjádřit celkovou reakcí:



Obrázek 12 ukazuje základní provoz DMFC. Methanol a voda jsou dodávány a přeměňovány na oxid uhličitý, protony a elektrony na anodě. Methanol může být přiváděn jako vodný roztok nebo ve formě plynu. Vzniklé elektrony z anodové reakce (16) jsou následně přenášeny vnějším obvodem, protony a elektrony redukují kyslík (ze vzduchu) na vodu na katodě (17). [14]

Methanol uvolňuje během oxidace šest protonů a elektronů na molekulu. Jeho vysoká hustota energie ho také činí vhodným palivem pro palivové články. Palivové články jsou považovány za šetrné k životnímu prostředí, protože neprodukují toxické vedlejší produkty. Při jejich používání ale vznikají emise oxidu uhličitého.

Palivové články mohou být efektivně využity pro stacionární aplikace nahrazením spalovacích systémů, ve kterých dochází k velikým ztrátám v motoru i generátoru. Taktéž mohou nahradit tradiční baterie pro napájení ve vozidlech. Konstrukce palivových článků DMFC je pak poměrně kompaktní (články jsou relativně malé i lehké). Mohou tedy být snadno přeneseny z jednoho místa na druhé.

Co se týče nevýhod DMFC palivových článků, tak během methanolového elektrooxidačního procesu dochází ke vzniku různých povrchových meziproductů. Methanol se převážně rozkládá na  $CO$ , který se dále oxiduje na  $CO_2$ . Kromě toho vznikají i jiné uhlíkové sloučeniny, konkrétně různé alkoholy, aldehydy a karboxyly. Podstatnými vedlejšími produkty jsou formaldehyd a kyselina mravenčí. Některé z těchto meziproductů nejsou snadno oxidovány a zůstávají silně adsorbované na povrchu katalyzátoru. V důsledku toho zabraňují adsorpci čerstvých molekul methanolu a zabraňují tedy jejich dalším reakcím.

Elektrooxidace meziproductů je tedy krokem omezujícím rychlost procesu. Tato degradace povrchu katalyzátoru totiž závažně zpomaluje oxidační reakci. Kromě toho malé procento meziproductů desorbují před oxidací na  $CO_2$  a snižuje tudíž účinnost paliva. Velmi důležitým problémem k řešení je tedy vývoj nových elektrolytických katalyzátorů, které inhibují degradaci povrchu elektrody a zvýší rychlost reakce. Zároveň by měly mít lepší aktivitu vůči tvorbě oxidu uhličitého.

Dalším problémem, který může nastat, je vnitřní zkrat v DMFC. V DMFC totiž může docházet k difúzi paliva skrze protonově vodivou membránu. Vzhledem k hydroxylové skupině a jejím hydrofilním vlastnostem methanol interaguje s místy pro výměnu iontů a kromě difúze je v důsledku koncentračního gradientu mezi anodou a katodou tažen vodíkovými ionty. Methanol, který se dostane skrze membránu, pak reaguje přímo s kyslíkem na katodě. Elektrody se přivádějí přímo z anody na katodu spolu s methanolem, což vede k vnitřnímu zkratu a

následně ztrátě proudu. Kromě toho je katodový katalyzátor, kterým je čistá platina, znečištěn meziprodukty vzniklými oxidací methanolu, podobně jako anoda.

V současnosti se DMFC komerčně prakticky nevyužívá. Přesto je velmi dobrou alternativou k běžným palivům a ostatním palivovým článkům a při vyřešení výše uvedených problémů se začne využívat ve větší míře.

### 3.4 Vyšší uhlovodíky

Kromě metanu, syngasu a methanolu je možné využít jako palivo vyšší uhlovodíky získávané pomocí Fischer–Tropschovy syntézy, kterou lze získat mnoho různých uhlovodíků, které mají v ideálním případě vzorec  $C_nH_{2n+2}$ . Koeficient  $n$  je typicky 10–20. Nejvyužívanějšími z těchto uhlovodíků jsou  $n$ -dekan a  $n$ -dodekan, a to jako složky v nových náhradních uhlovodíkových palivech. Náhradní paliva jsou směsi o malém počtu složek vybraných ve specifických poměrech tak, aby napodobovaly složení, fyzikální vlastnosti a reaktivní chování nahrazovaného paliva.

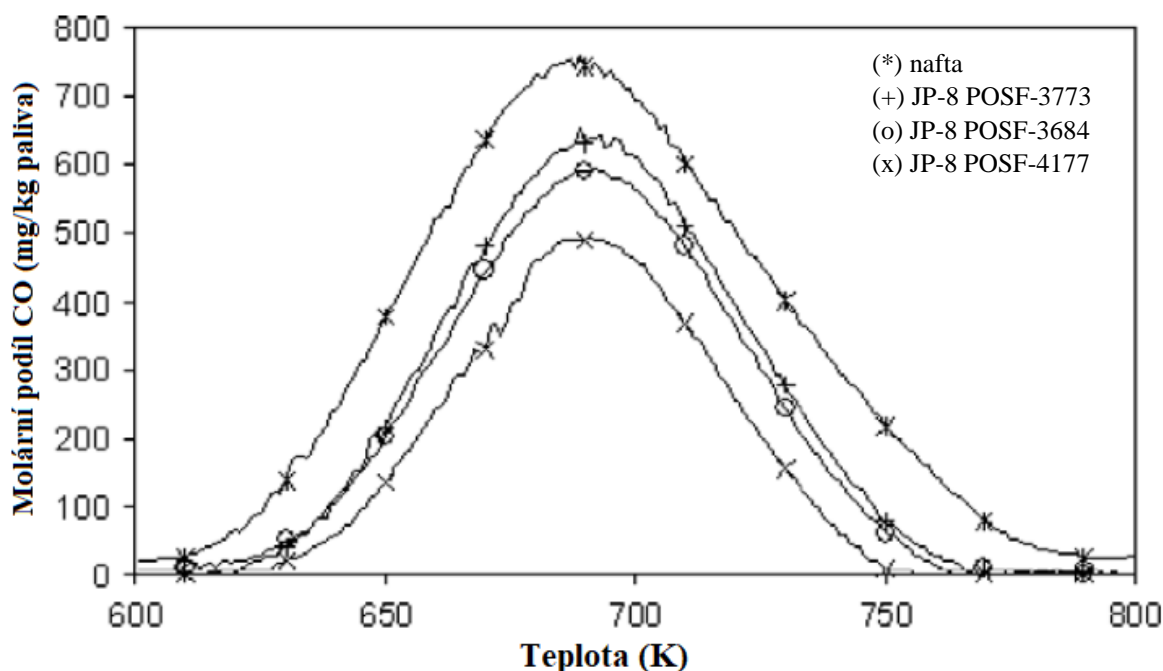
Tato náhradní paliva mohou nahradit běžná letecká paliva a naftu. V minulosti se už objevily snahy nahradit letecká paliva, vždy se však jednalo o směsi o 4–14 komponentech. Co se týče náhrady motorové nafty pro odpovídající chování při spalování, byla vyvinuta a testována směs  $n$ -dekanu (70 %) a 1-methylnaftalenu (30 %). Současný výzkum je ale zaměřen hlavně na náhradní paliva o třech komponentách, které by pokryly všechny tři třídy uhlovodíků: parafínovou, naftenovou a arenovou. Největšími kandidáty na tyto tři komponenty jsou  $n$ -dekan ( $C_{10}H_{22}$ ),  $n$ -butylcyklohexan ( $C_{10}H_{20}$ ) a  $n$ -butylbenzen ( $C_{10}H_{14}$ ). Tyto jsou porovnatelné se strukturální složitostí molekul leteckých paliv a nafty. Palivo o těchto třech složkách má úměrné složení a vlastnostmi se může rovnat klíčovým vlastnostem reálných paliv. Reaktivita tohoto náhradního paliva byla porovnána s reaktivitou „průměrného“ vzorku tryskového paliva a komerční motorové nafty v USA. Tyto experimenty byly prováděny v reaktoru s tlakovým průtokem, tzv. pressurized flow reactor (PFR). [15]

U leteckého paliva JP-8 je možné provádět významné změny ve složení a vlastnostech. Proto byly odebrány tři vzorky JP-8, které byly oxidovány v PFR za účelem porovnání reaktivity různých vzorků používaného leteckého paliva. Složení a vlastnosti těchto vzorků JP-8 jsou uvedeny v Tabulka 11. Protože skutečné empirické vzorce nebyly známy a nebyly měřeny, byl pro stanovení rychlosti průtoku paliva použit průměrný vzorec  $C_{11}H_{21}$  ( $\frac{H}{C} = 1,91$ ). Rychlost průtoku paliva byla stanovena na 1050 ml/min pro udržení stejného ekvivalentního poměru a ředění paliva dusíkem pro všechny experimenty. [15]

Tabulka 11 Vzorky JP-8 [15]

Palivo	JP-8	JP-8	JP-8 <sup>a</sup>
	POSF-4177	POSF-3684	POSF-3773
Areny (obj. %)	16.3	18.1	15.9
Olefin (obj. %)	0.9	1.3	0.7
Naftaleny (obj. %)	1.0	N/A	N/A
Obsah vodíku (hm. %)	13.7	13.8	13.9
Obsah síry (hm. %)	0.14	0.04	0.07
Spalné teplo (MJ/kg)	43.1	43.2	43.3

Při mapování emisí  $CO$  v závislosti na teplotě lze na Obrázek 13 vidět, že zatímco každý vzorek produkoval podobné množství  $CO$  při relativně stejných teplotách, tak při teplotě 690 K se množství produkovaného  $CO$  výrazně liší rozsahem mezi 490–650 mg/kg paliva. To poukazuje na rozdíly v reaktivitě vzorků JP-8 a potřebu použití „průměrného“ vzorku skutečného paliva při vývoji paliva náhradního. Pro zbytek studie byl tak jako vzorek „průměrného“ složení vybrán JP-8 POSF-3773. [15]

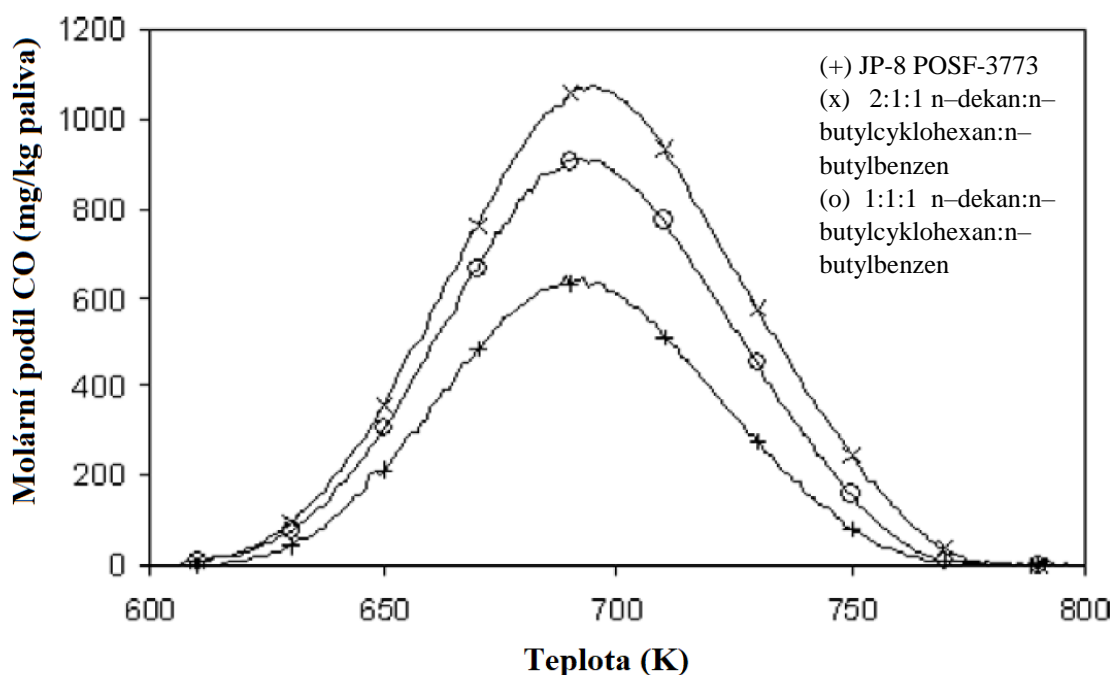
Obrázek 13 Podíl  $CO$  v závislosti na teplotě (JP-8) [15]

Dále byl v PFR testován vzorek komerční motorové nafty s velmi nízkým obsahem síry. Ačkoli motorová nafta má odlišné empirické vzorce než JP-8, experiment probíhal za stejného průtoku paliva. Hlavním účelem nebylo vytvořit „průměrný“ vzorek motorové nafty, ale potvrdit, že motorová nafta vykazuje podobné chování při produkci emisí jako JP-8. Experimentem se potvrdilo, že toto chování nafta vykazuje, ačkoli s vyšší reaktivitou než JP-8. Maximální produkce  $CO$  při 690 K byla 760 mg/kg paliva.

Jako možné náhradní palivo odpovídající složením a vlastnostmi leteckému palivu byla vybrána směs o objemovém poměru 2:1:1 n-dekan:n-butylcyklohexan:n-butylbenzen. Toto náhradní palivo má poměr  $H/C$  roven 1,92, což je blízké JP-8 s hodnotou 1,91. Toto náhradní palivo vykazuje podstatně vyšší reaktivitu, produkce  $CO$  při 690 K je 1070 mg/kg paliva.

Je zřejmé, že složení náhradního materiálu musí být upraveno tak, aby lépe reprezentovalo nízkoteplotní reaktivitu proudových paliv. Nicméně nejjednodušší způsoby, jakými lze snížit reaktivitu, by vedly k značné změně jeho kompozice, a tudíž by už se neblížil kompozici JP-8. Například větší podíl n-butylbenzenu může snížit reaktivitu paliva, jenže by došlo ke zvýšení koncentrace arenů náhradního paliva nad limitních objemových 25 %. Lze také použít lehčí n-parafín, což by snížilo uhlíkové číslo paliva a snížilo jeho reaktivitu, ale počet uhlíkových atomů by se pak neblížil počtu těchto atomů u JP-8.

Jednou z možností pro zlepšení účinnosti náhradního paliva může být zavedení isoparaffinových sloučenin s vyšší molekulovou hmotností, jako je třeba isooktan a isocetan. Taková paliva mají nízká cetanová čísla a lze u nich očekávat sníženou celkovou reaktivitu. Jenže isoparaffiny těžší než isooktan nejsou snadno dostupné a jsou velmi drahé. Ve směsích však tyto sloučeniny snižují reaktivitu při nízkých teplotách a zachovávají uhlíkové číslo. [15]



Obrázek 14 Podíl  $CO$  v závislosti na teplotě (náhradní paliva) [15]

Jako možná náhrada motorové nafty byla vybrána směs o objemovém poměru 1:1:1 n-dekan:n-butylcyklohexan:n-butylbenzen. Ačkoli má toto náhradní palivo uhlíkové číslo nízké ve srovnání s naftou (nafta obsahuje směs uhlovodíků  $C_{10}$  až  $C_{20}$ , včetně přibližně 65 % alifatických uhlovodíků a 35 % arenů), vyprodukovalo mnohem více  $CO$  než nafta či JP-8. Konkrétně při teplotě 690 K to bylo 920 mg/kg paliva, což je výrazně víc, než produkuje JT-8 (650 mg/kg paliva) nebo nafta s nízkým obsahem síry (760 mg/kg paliva). [15]

Opět tedy platí, že složení náhradního paliva musí být změněno, aby lépe reprezentovalo nízkoteplotní reaktivitu paliv. Možnou cestou ke zlepšení by mohlo být použití sloučeniny, která snižuje reaktivitu náhradního materiálu při nízké teplotě, zatímco palivo zůstane, co se týče složení, velmi podobné naftě. Příkladem takové sloučeniny je třeba isocetan. [15]

Při porovnání tedy vidíme, že reaktivita náhradních paliv byla podstatně vyšší než reaktivita motorové nafty a „průměrného“ leteckého paliva JP-8. Kromě toho by nejjednodušší způsoby, jakými lze přizpůsobit jejich chování, aby se podobalo nahrazovaným palivům, učinily tato náhradní paliva horší z hlediska složení. Aby bylo možné vyvinout odpovídající náhrady za reálná paliva, je tedy třeba vyřešit otázku optimalizace různých charakteristik náhradních paliv. Například isoparafíny s vysokou molekulovou hmotností mohou snížit reaktivitu při nízkých teplotách a přiblížit se počtu uhlíků v reálných palivech. Je tak nutné identifikovat ekonomicky proveditelné zdroje takových sloučenin. Kromě toho je potřeba přesně určit proporce složek směsi tak, aby se směs co nejvíce přibližovala nahrazovaným palivům. [15]

## DISKUSE

CCS technologie a konverze na uhlíková paliva zatím mají své limity. I přes své hlavní výhody, snížení emisí oxidu uhličitého a možnost náhrady současných paliv syntetickými při využití současné infrastruktury, existují zatím výrazné problémy, které brání využití těchto technologií ve větším měřítku.

Co se týče CCS, žádná ze tří technologií zmíněných v této práci zatím není používána ve velkém měřítku. Důvody, proč tomu tak je, se liší dle použité metody. V případě chemické absorpce se z ekonomických důvodů snaží věda najít vhodnější rozpouštědlo, než je MEA. U zplyňování je potřeba vylepšit tepelnou odolnost turbín kvůli vysoké teplotě spalování  $H_2$  a v případě spalování čistým kyslíkem je pak největším problémem jednotka ASU. Žádná ASU jednotka zatím totiž není schopna generovat dostatečné množství  $O_2$ , které spalování čistým kyslíkem vyžaduje.

Výrobu uhlíkových paliv také provází určité nedostatky, zejména u v budoucnu pravděpodobně nejvýznamnějších metod (syntéza methanolu, Sabatierova reakce, tri-reforming) jsou největším problémem katalyzátory. Ty v současnosti nedosahují požadovaných účinností a výrazně tak omezují všechny metody produkce těchto syntetických paliv.

Samotná paliva a jejich použití pak také představují výzvu. Syngas je sice perspektivním palivem pro plynové turbíny, ale vykazuje značné rozdíly v hoření oproti zemnímu plynu, což je nutné řešit. Methanol je možnou náhradou benzínu, omezují ho však například špatné vlastnosti vznícení a těžké startování studeného motoru, další problémy jsou pak více popsány v kapitole 3.3. Vyšší uhlovodíky, n-dekan a n-dodekan, lze využít ve směsích použitých jako náhradní letecká paliva. Zatím však tyto směsi nemají složení, které by se dostatečně blížilo současným leteckým palivům při zachování potřebných vlastností.

Jediným z těchto syntetických uhlovodíkových paliv, které by se dalo v současné době přímo využít, je potom metan. Lze jím totiž nahradit zemní plyn, a to ať už v dopravním odvětví nebo jako palivo plynových turbín.

## **ZÁVĚR**

Technologie pro zachycení oxidu uhličitého za účelem jeho konverze na uhlíková paliva není kvůli problémům, které jsou v této bakalářské práci popsány, v současnosti prakticky využívána. To však neznamená, že nemá budoucnost. Je potřeba, aby se věda těmito problémy zabývala a udělala tak celý proces ekonomičtější a efektivnější. Až se tak stane, tak bude jistě CCS i konverze oxidu uhličitého na paliva významnou částí světového průmyslu.

Produkovaná paliva zatím také nejsou bezproblémová a v současnosti nejsou v praxi použitelná (s výjimkou metanu). I zde je potřeba provést ještě rozsáhlé výzkumy a různá vylepšení týkající se zejména spalovacího procesu. Tato syntetická paliva v kombinaci s CCS technologiemi před sebou však mají velikou budoucnost i proto, že vlastnostmi se blíží fosilním palivům a je tedy možné je využívat s již vybudovanou infrastrukturou při současném snížení emisí oxidu uhličitého.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. BENSON, Sally M. a Franklin M. ORR. Carbon Dioxide Capture and Storage. *MRS Bulletin*. 2008, **33**(04), 303-305. DOI: 10.1557/mrs2008.63. ISSN 0883-7694. Dostupné také z: [http://www.journals.cambridge.org/abstract\\_S0883769400004759](http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0883769400004759)
2. HERZOG, Howard a Dan GOLOMB. Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use. *Encyclopedia of Energy*. Elsevier, 2004, 2004, , 277-287. DOI: 10.1016/B0-12-176480-X/00422-8. ISBN 9780121764807. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B012176480X004228>
3. CHI, Susan a Gary T. ROCHELLE. *Oxidative Degradation of Monoethanolamine*. 2002, **41**(17), 4178-4186. DOI: 10.1021/ie010697c. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie010697c>
4. BACTUS, Will. *Carbon Capture Technology: A Technoeconomic Evaluation of Absorption, Gasification, and Oxy-Coal Combustion for Coal Power Plants*. 2010.
5. JIANG, Z., T. XIAO, V. L. KUZNETSOV a P. P. EDWARDS. Turning carbon dioxide into fuel. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2010, **368**(1923), 3343-3364. DOI: 10.1098/rsta.2010.0119. ISSN 1364-503X. Dostupné také z: <http://www.royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2010.0119>
6. HU, Boxun, Curtis GUILD a Steven L. SUIB. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2013, **1**, 18-27. DOI: 10.1016/j.jcou.2013.03.004. ISSN 22129820. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212982013000073>
7. STANGELAND, Kristian, Dori KALAI, Hailong LI a Zhixin YU. CO<sub>2</sub> Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. *Energy Procedia*. 2017, **105**, 2022-2027. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.577. ISSN 18766102. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187661021730629X>
8. MÜLLER, K., M. FLEIGE, F. RACHOW a D. SCHMEIBER. Sabatier based CO<sub>2</sub>-methanation of Flue Gas Emitted by Conventional Power Plants. *Energy Procedia*. 2013, **40**, 240-248. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.08.028. ISSN 18766102. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610213016226>
9. AMIN, Mohamad, Jim PATEL, Valérie SAGE, et al. *Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism*. 2015/09/27.
10. BAE, Choongsik a Jaeheun KIM. Alternative fuels for internal combustion engines. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2017, **36**(3), 3389-3413. DOI: 10.1016/j.proci.2016.09.009. ISSN 15407489. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748916304850>
11. ZOHURI, Bahman. Gas Turbine Working Principles. *Combined Cycle Driven Efficiency for Next Generation Nuclear Power Plants*. Cham: Springer International Publishing, 2015, 2015-3-15, , 147-171. DOI: 10.1007/978-3-319-15560-9\_7. ISBN 978-3-319-15559-3. Dostupné také z: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-15560-9\\_7](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-15560-9_7)
12. GHENAI, Chaouki. Combustion of Syngas Fuel in Gas Turbine Can Combustor. *Advances in Mechanical Engineering*. 2015, **2**. DOI: 10.1155/2010/342357. ISSN 1687-8140. Dostupné také z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1155/2010/342357>
13. KOWALEWICZ, A. Methanol as a Fuel for Spark Ignition Engines: A Review and Analysis. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*. 2016, **207**(1), 43-52. DOI:

- 10.1243/PIME\_PROC\_1993\_207\_158\_02. ISSN 0954-4070. Dostupné také z:  
[http://journals.sagepub.com/doi/10.1243/PIME\\_PROC\\_1993\\_207\\_158\\_02](http://journals.sagepub.com/doi/10.1243/PIME_PROC_1993_207_158_02)
14. DMFC. *FuelCellToday* [online]. [cit. 2019-05-02]. Dostupné z:  
<http://www.fuelcelltoday.com/technologies/dmfc>
15. NATELSON, Robert H., Matthew S. KURMAN, Nicholas P. CERNANSKY a David L. MILLER. Experimental investigation of surrogates for jet and diesel fuels. *Fuel*. 2008, **87**(10-11), 2339-2342. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.11.009. ISSN 00162361. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236107004942>
16. Duke's Edwardsport IGCC still dealing with technical problems. *Institute for Energy Economics and Financial Analysis* [online]. 2013 [cit. 2019-03-08]. Dostupné z: <http://ieefa.org/dukes-edwardsport-igcc-still-dealing-with-technical-problems/>
17. SAJGURE, Monika, Bhalchandra KACHARE, Prashant GAWHALE, Suraj WAGHMARE a Ganesh JAGADALE. Direct Methanol Fuel Cell: A Review. *International Journal of Current Engineering and Technology*. 2016, , 8-11. ISSN 2277 –4106.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

### Veličiny

Symbol	Veličina	Jednotka
$G$	Gibbsova volná energie	J
$H$	entalpie	J
$S$	entropie	J/K
$T$	termodynamická teplota	K

### Prvky a sloučeniny

Vzorec	Název
$Ag$	stříbro
$Au$	zlato
$Cu$	měď
$Co$	kobalt
$Fe$	železo
$Mo$	molybden
$Ni$	nikl
$Pd$	palladium
$Pt$	platina
$Re$	rhenium
$Rh$	rhodium
$Ru$	ruthenium
$Zn$	zinek
$H_2$	vodík
$N_2$	dusík
$O_2$	kyslík
$CO$	oxid uhelnatý
$CO_2$	oxid uhličitý
$NO$	oxid dusnatý
$CH_4$	metan
$H_2O$	voda
$LiOH$	hydroxid lithný
$Al_2O_3$	oxid hlinitý
$ZrO_2$	oxid zirkoničitý
$CH_3OH$	methanol

### Zkratky

Zkratka	Význam
CCS	carbon capture and storage
MEA	monoethanolamin
IGCC	Integrated Gasification and Combined Cycle
ASU	jednotka oddělující $O_2$ a $N_2$
CBM	coal-bed metan
CNG	stlačený zemní plyn
DFMC	direct methanol fuel cell
PFR	pressurized flow reactor

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obrázek 1 Zdroje  $CO_2$  pro CCS [2]  
Obrázek 2 Proces chemické absorpce a desorpce [4]  
Obrázek 3 IGCC s využitím CCS [16]  
Obrázek 4 Oxy-fuel combustion proces [4]  
Obrázek 5 Cyklus využívající zachycený  $CO_2$  a „udržitelný“ vodík k výrobě uhlíkových paliv [5]  
Obrázek 6 Základní princip fotoredukce  $CO_2$  [6]  
Obrázek 7 Cyklus obnovitelné produkce methanolu [5]  
Obrázek 8 Otevřený a uzavřený cyklus plynové turbíny [11]  
Obrázek 9 Hmotnostní podíl  $CO_2$  a hmotnost  $CO_2$  na jednotku energie na výstupu spalovací komory [12]  
Obrázek 10 Hmotnostní podíl  $NO$  a hmotnost  $NO$  na jednotku energie na výstupu spalovací komory [12]  
Obrázek 11 Hmotnost  $NO$  na jednotku energie na výstupu spalovací komory [12]  
Obrázek 12 DMFC [17]  
Obrázek 13 Podíl CO v závislosti na teplotě (JP-8) [15]  
Obrázek 14 Podíl CO v závislosti na teplotě (náhradní paliva) [15]

## **SEZNAM TABULEK**

- Tabulka 1 Reakce pro výrobu syngasu pomocí tri-reforming procesu [5]
- Tabulka 2 Reakce tvorby a zániku uhlíku při tri-reformingu [9]
- Tabulka 3 Výhody a nevýhody tri-reformingu [9]
- Tabulka 4 Porovnání motorových paliv [10]
- Tabulka 5 Složení paliv založených na syngasu [12]
- Tabulka 6 Porovnání syngasových paliv s metanem (stejný průtok) [12]
- Tabulka 7 Porovnání syngasových paliv s metanem (stejná energie) [12]
- Tabulka 8 Výhody a nevýhody methanolu [13]
- Tabulka 9 Systémy přívodu paliva (čistý methanol) [13]
- Tabulka 10 Problémy využití směsi methanolu a benzínu [13]
- Tabulka 11 Vzorky JP-8 [15]