

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

# METODY SNIŽOVÁNÍ EMISÍ OXIDU UHLIČITÉHO

METHODS OF CARBON DIOXIDE EMISSION REDUCTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. JAN MALIŠ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. LADISLAV BÉBAR, CSc.

BRNO 2007







## Abstrakt

Diplomová práce je zaměřená na problematiku tvorby emisí CO<sub>2</sub> v důsledku spalování fosilních paliv a posouzení způsobů, jimiž lze tvorbu CO<sub>2</sub> při spalovacích procesech snížit, resp. CO<sub>2</sub> z produktů spalování odstranit.

Na základě řady literárních zdrojů byla provedena rekapitulace spotřeby primárních energetických zdrojů ve světě za období 1971 až 2006.

Jelikož spalování fosilních paliv je spojeno ve všech případech s produkcí oxidu uhličitého, byl demonstrován výpočet měrné tvorby CO<sub>2</sub> při spalování jednotlivých fosilních paliv (zemního plynu, ropných produktů a uhlí).

V práci byly komentovány postupy pro separaci CO<sub>2</sub> ze spalin, eventuálně ze syntézního plynu a jeho následné ukládání do geologických formací, které mohou v budoucnu zmírnit tendenci zvyšování obsahu oxidu uhličitého v atmosféře.

Byla provedena případová studie pro energetické posouzení cyklu zahrnujícího spalování zemního plynu v plynové turbíně a zpětné syntézy metanu z CO<sub>2</sub> a vodíku vyrobeného rozkladem vody v programu CHEMCAD.

## Abstract

Master's Thesis is focused on production of CO<sub>2</sub> from fossil fuels combustion and the methods of CO<sub>2</sub> emission from fossil fuels combustion reduction, resp. pre-combustion and post-combustion separation of CO<sub>2</sub>.

Recapitulation of world consumption of primary energetic resources and carbon dioxide production as a result of theirs combustion in years 1971 - 2006 was made using a number of information sources.

Whilst combustion of fossil fuel is related with production of CO<sub>2</sub>, calculation of emission rate of CO<sub>2</sub> from fossil fuels (natural gas, crude oil and coal) was demonstrated.

The Case Study of energy and material balances of gas turbine cycle with synthesis of methane from CO<sub>2</sub> and from hydrogen which is produced in water splitting was made, using CHEMCAD software.

## **Klíčová slova**

Oxid uhličitý

Snižování emisí CO<sub>2</sub>

Světová spotřeba energie

Syntéza uhlovodíků

Metody separace CO<sub>2</sub>

## **Key words**

Carbon dioxide

CO<sub>2</sub> emission reduction

World energy consumption

Hydrocarbon synthesis

Methods of CO<sub>2</sub> separation

## **Bibliografická citace**

MALIŠ, J. *Metody snižování emisí oxidu uhličitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 73 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc.

## **Prohlášení autora o původnosti práce**

Prohlašuji tímto, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně na základě uvedené literatury pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně dne 17.5.2009

.....

## **Poděkování**

Děkuji tímto vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Ladislavu Bébarovi, CSc., a dále Ing. Radkovi Dvořákovi, Ph.D. a Ing. Martinovi Pavlasovi, Ph.D. za poskytnuté informace a doporučení, a také za ochotu a čas věnovaný této práci.

**Obsah**

Abstrakt.....	5
1. Úvod .....	15
1.1 Souvislosti mezi rozvojem energetiky, tvorbou skleníkových plynů a dopady na životní prostředí .....	16
1.2 Kjótský protokol .....	16
1.3 Stěžejní body zprávy IPCC.....	18
2. Konkretizace množství CO <sub>2</sub> produkovaného antropogenní činností.....	21
2.1 Měrná tvorba CO <sub>2</sub> při spalování různých druhů fosilních paliv .....	21
2.2 Výpočet emisí CO <sub>2</sub> při spalování jednotlivých fosilních paliv .....	22
2.3 Celková světová spotřeba PEZ .....	24
2.4 Světová produkce CO <sub>2</sub> vlivem spalování fosilních paliv .....	26
2.5 Bilance obsahu CO <sub>2</sub> v ovzduší Země .....	27
3. Potenciální cesty vedoucí ke snižování emisí CO <sub>2</sub> do atmosféry .....	28
3.1 CCS – Separace a ukládání CO <sub>2</sub> .....	30
3.1.1 Absorpční techniky separace CO <sub>2</sub> .....	36
3.1.2 Adsorpční techniky separace CO <sub>2</sub> .....	39
3.1.3 Kryogenní techniky separace CO <sub>2</sub> .....	41
3.1.4 Membránové techniky separace CO <sub>2</sub> .....	42
3.1.5 Porovnání různých možností separace CO <sub>2</sub> .....	44
3.1.6 Náklady na separaci, transport a ukládání CO <sub>2</sub> .....	45
3.2 Zvyšování účinnosti stávajících elektráren.....	47
3.2.1 Technologie Oxy-Fuel .....	48
3.2.2 Elektrárny typu NGCC .....	51
3.2.3 Elektrárny typu IGCC .....	52
3.2.4 Srovnání technologií na výrobu energie .....	54
3.3 Chemické využití CO <sub>2</sub> k syntéze uhlovodíků .....	56
3.3.1 Carnolova technika k odstraňování CO <sub>2</sub> a produkce metanolu .....	56
3.3.2 Recyklace CO <sub>2</sub> (RCO <sub>2</sub> ) - případová studie.....	59
4. Závěr .....	68
5. Seznam použité literatury .....	70
Seznam příloh .....	73

## Seznam použitých symbolů

Symbol	Význam	Jednotka
$C^{\text{daf}}$	Obsah uhlíku v hořlavině	% hmot.
$C^{\text{r}}$	Obsah uhlíku ve vzorku paliva	% hmot.
$C_{\text{mb}}$	Obsah hořlaviny v palivu	% hmot.
$D$	Difúzní koeficient	$\text{m}^2/\text{s}$
$\eta_{\text{C}}$	Účinnost transformace chemicky vázané energie paliva	%
$\Delta H_{298}^0$	Změna reakční entalpie při standartním stavu	$\text{kJ/mol}$
$E_{\text{C}}$	Emisní faktor $\text{CO}_2$ při spalování určitého paliva	$\text{kg CO}_2/\text{MJ}$
$e_{\text{CO}_2}$	Měrná emise $\text{CO}_2$	$\text{t CO}_2/\text{MWh}$
(g)	Označení plynné fáze (gas)	-
$H^{\text{daf}}$	Obsah vodíku v hořlavině	% hmot.
$J$	Difúzní tok $\text{CO}_2$ membránou	$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
$k$	Koeficient rozpustnosti $\text{CO}_2$ v membráně	$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{Pa}$
$l$	Tloušťka membrány	$\text{m}$
(l)	Označení tekuté fáze (liquid)	-
LHV	Výhřevnost paliva (jednotka platí, pokud není uvedena jiná)	$\text{MJ/kg}$
$m$	Hmotnost dané látky	$\text{kg}$
MW	Molární hmotnost látky	$\text{g/mol}$
$n$	Látkové množství dané látky	$\text{kmol}$
$N^{\text{daf}}$	Obsah dusíku v hořlavině	% hmot.
$O^{\text{daf}}$	Obsah kyslíku v hořlavině	% hmot.
$P$	Permeabilita	$\text{mol}/\text{m} \cdot \text{Pa}$
$\Delta p$	Rozdíl parciálních tlaků $\text{CO}_2$ před a za membránou	$\text{Pa}$
$Q$	Výkon	$\text{MW}_e$
$S$	Celková světová spotřeba určitého paliva	$\text{Mt}_{\text{OE}}$
(s)	Označení tuhé fáze (solid)	-
$V$	Objem dané látky	$\text{m}_N^3$
$V_n$	Objem 1 kilomolu plynu za normálních podmínek	$\text{m}_N^3$
$V_{\text{O}_2, \text{STECH}}$	Stechiometrická spotřeba kyslíku	$\text{m}_N^3$
$V_{\text{SP}}$	Objem směsi kyslíku a dusíku	$\text{m}_N^3$
$W_t^{\text{r}}$	Průměrný obsah vody v palivu	% hmot.
$x_{\text{C}}$	Hmotnostní zlomek uhlíku v hořlavině	$\text{kg/kg}$
$x_{\text{H}}$	Hmotnostní zlomek vodíku v hořlavině	$\text{kg/kg}$
$x_{\text{N}}$	Hmotnostní zlomek dusíku v hořlavině	$\text{kg/kg}$
$x_{\text{O}}$	Hmotnostní zlomek kyslíku v hořlavině	$\text{kg/kg}$
$x_{\text{S}}$	Hmotnostní zlomek síry v hořlavině	$\text{kg/kg}$
$Y_{\text{SP}, \text{CO}_2}$	Hmotnostní zlomek oxidu uhličitého ve směsi kyslíku a dusíku	$\text{kg/kg}$
$Y_{\text{SP}, \text{N}_2}$	Hmotnostní zlomek dusíku ve směsi kyslíku a dusíku	$\text{kg/kg}$
$Y_{\text{SP}, \text{O}_2}$	Hmotnostní zlomek kyslíku ve směsi kyslíku a dusíku	$\text{kg/kg}$

## Seznam použitých zkratk

- CCGT - (Combined cycle Gas Turbine) Kombinovaný cyklus plynové a parní turbíny
- CCS - (Carbon Capture and Storage) Separace a ukládání CO<sub>2</sub>
- CHP - (Combined Heat and Power) Kombinovaná výroba energie a zároveň tepla
- DEA - di-ethanol-amin
- ECBM - (Enhanced Coal Bed Methane) Ukládání CO<sub>2</sub> v propustných uhelných slojích
- EGR - (Enhanced Gas Recovery) Zvyšování účinnosti těžby zemního plynu injektáží CO<sub>2</sub>
- EIA - Energy Information Administration
- EOR - (Enhanced Oil Recovery) Zvyšování účinnosti těžby ropy injektáží CO<sub>2</sub>
- HRSG - (Heat Recovery Steam Generator) Kotel na odpadní teplo
- IEA - International Energy Annual
- IGCC - (Integrated Gasification Combined Cycle) Kombinovaný cyklus plynové a parní turbíny s integrovaným zplyňováním
- IPCC - (International Panel for Climate Change) Mezivládní panel ke klimatickým změnám
- LHV - (Lower Heating Value) Výhřevnost
- LTO - lehký topný olej
- MEA - mono-ethanol-amin
- Mt<sub>OE</sub> - megatuna olejovového ekvivalentu ( $42 \cdot 10^{15}$  J)
- NGCC - (Natural Gas Combined Cycle) Kombinovaný cyklus plynové a parní turbíny, jako palivo je použit zemní plyn
- OECD - (Organisation for Economic Co-operation and Development) - Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
- PC - (Pulverised Coal) Práškové uhlí
- PEZ - Primární energetické zdroje
- PFCs - polyfluorovodíky
- PSA - (Pressure Swing Adsorption) Regenerace výkyvem tlaku
- TEA - Tri-ethanol-amin
- TSA - (Temperature Swing Adsorption) Regenerace výkyvem teploty

## Seznam tabulek

*Tab. 1: Podíl jednotlivých skleníkových plynů na tvorbě skleníkového efektu.*

*Tab. 2: Porovnání skleníkových plynů podle jejich skleníkového účinku.*

*Tab. 3: Hodnoty emisní redukci skleníkových plynů, ke kterým se jednotlivé státy zavázaly.*

*Tab. 4: Emise skleníkových plynů vybraných států za rok 2006 vzhledem k závazku vyplývajícího z Kjótského protokolu.*

*Tab. 5: Měrné emise CO<sub>2</sub> při spalování jednotlivých paliv.*

*Tab. 6: Základní charakteristiky uhlí.*

*Tab. 7: Složení zemního plynu.*

*Tab. 8: Nejvýznamnější absorpční procesy.*

*Tab. 9: Porovnání technik separace CO<sub>2</sub> aplikovaných na různé typy elektráren.*

*Tab. 10: Stupeň rozvinutosti jednotlivých složek CCS.*

*Tab. 11: Náklady na CCS u velkokapacitních zařízení.*

*Tab. 12: Složení jihomoravského lignitu.*

*Tab. 13: Výpočet stechiometrické spotřeby kyslíku při spálení jednotkového množství hořlaviny.*

*Tab. 14: Koncentrace jednotlivých složek ve spalínách při procesu Oxy-Fuel.*

*Tab. 15: Náklady na separaci CO<sub>2</sub> podle typu elektrárny.*

*Tab. 16: Srovnání technologií - účinnost, měrné emise CO<sub>2</sub>*

## Seznam obrázků

*Obr. 1: Srovnání měrné tvorby CO<sub>2</sub> v důsledku spalování jednotlivých fosilních paliv.*

*Obr. 2: Podíl jednotlivých regionů na spotřebě energetických zdrojů v roce 1973 a v roce 2006.*

*Obr. 3: Podíl energetických zdrojů na krytí celkové spotřeby energie v roce 1973 a v roce 2006.*

*Obr. 4: Podíl jednotlivých regionů na celkových emisích CO<sub>2</sub> v důsledku spalování fosilních paliv v roce 1973 a v roce 2006.*

*Obr. 5: Podíl jednotlivých fosilních paliv na celkové produkci CO<sub>2</sub> v roce 1973 a v roce 2006.*

*Obr. 6: Přehled systémů na separaci emisí CO<sub>2</sub> A) po spalování, B) před spalováním, C) Oxy-Fuel, D) odstraňování CO<sub>2</sub> z průmyslových procesů.*

*Obr. 7: Schéma systému CCS.*

*Obr. 8: Schéma chemické absorpce.*

*Obr. 9: Schéma adsorpčního procesu.*

*Obr. 10: Fázový diagram CO<sub>2</sub>.*

*Obr. 11: Princip separační a adsorpční membrány.*

*Obr. 12: Schéma procesu Oxy-Fuel.*

*Obr. 13: Schéma technologie NGCC.*

*Obr. 14: Schéma technologie IGCC.*

*Obr. 15: Schéma Carnolova procesu.*

*Obr. 16: Schéma RCO<sub>2</sub> v programu CHEMCAD.*

## 1. Úvod

Využívání fosilních paliv po začátku průmyslové revoluce bylo jedním z hlavních důvodů technického, ekonomického, a v důsledku toho i politického pokroku. Bohužel to mělo a má velmi významné důsledky spočívající ve zvyšování produkce oxidu uhličitého a z toho vyplývající rostoucí intenzitu skleníkového efektu a globálního oteplování planety. Lidstvo se jen těžko vyrovnává s nezbytností zásadně přehodnotit své názory na opatřování energie. Těžko se smiřuje s tím, že limitujícím faktorem při opatřování energie nebude vyčerpání světových zásob fosilních paliv, nýbrž ovlivňování atmosféry Země těžbou a spalováním těchto paliv [1]. Bohužel intenzivní těžba a spalování fosilních paliv pokračuje. Radikální obrat a zastavení dalšího zvyšování produkce oxidu uhličitého může přinést jen přijetí dalších opatření na snižování koncentrace CO<sub>2</sub> v ovzduší. Rychlé splnění tohoto nezbytného úkolu staví před lidskou společností problém, který dosud nebyl řešen. Jde o problém globální, a to s dlouhodobými důsledky, ale s nezbytností vynakládat ohromné úsilí již dnes ve prospěch budoucích generací. Jde rovněž o problém vědecký a technický, protože proces globálního oteplování Země musí být náležitě objasněn a musí být hledány a nalezeny cesty k jeho zvládnutí. Celý problém není možné vyřešit bez náležitého celosvětového konsensu, a proto je to i mimořádně obtížný problém politický, s mimořádně velkými nároky na politickou shodu. Proto má i dimenze etické a filozofické. Celý tento komplex problémů musí být lidstvem zvládnut, má-li být zajištěna udržitelnost života na Zemi. Trvale udržitelný rozvoj je schopnost zajistit potřeby současných generací a zároveň neohrozit zajištění potřeb generací budoucích. Jde o to, aby opatřování energie neohrožovalo stav Země, a proto musí být využívány energetické zdroje a energetické technologie přijatelné z hlediska budoucnosti Země v časových horizontech tisíců budoucích generací lidských, živočišných i rostlinných.

## 1.1 Souvislosti mezi rozvojem energetiky, tvorbou skleníkových plynů a dopady na životní prostředí

Současný stav v oblasti světové energetiky, ekonomiky a ekologie je ovlivňován těmito hlavními faktory:

- rychlým růstem počtu obyvatelstva na Zemi
- stále se zvyšující spotřebou primární energie a elektřiny k uspokojení potřeb rostoucího počtu obyvatel
- rychlým vyčerpáváním zásob fosilních paliv, která se dnes převážně podílejí na krytí poptávky po primární energii a elektřině
- zhoršováním kvality životního prostředí v důsledku emisí škodlivých látek produkovaných při výrobě elektřiny, při rozvoji průmyslu, dopravy, zemědělství atd.
- předpokládaným růstem cen energie a elektřiny po zahrnutí externích nákladů vynucených další ochranou před globálním oteplováním

## 1.2 Kjótský protokol

Kjótský protokol je protokol k Rámcové úmluvě OSN o klimatických změnách. Průmyslové země se v něm zavázaly snížit emise skleníkových plynů (viz tab. 1 a tab. 2) o 5,2 %. Tato redukce se vztahuje na koš šesti plynů, resp. jejich agregované průměrné emise (v jednotkách tzv. uhlíkového ekvivalentu) za pětileté období 2008 – 2012. Kromě oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>), metanu (CH<sub>4</sub>) a oxidu dusného (N<sub>2</sub>O), jejichž emise budou porovnávány k roku 1990, se závazek týká fluorovaných uhlovodíků (HFCs), polyfluorodíků (PFCs) a fluoridu sírového (SF<sub>6</sub>), jejichž emise mohou být porovnávány buď s rokem 1990, nebo 1995. Tab. 3 udává redukční cíle, které byly Kjótským protokolem stanoveny.

Tab. 1: Podíl jednotlivých skleníkových plynů na tvorbě skleníkového efektu [1].

Plyn	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	Ostatní
Podíl na celkovém skleníkovém efektu (%)	82	12	4	2

Tab. 2: Porovnání skleníkových plynů podle jejich skleníkového účinku [1].

Plyn	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	CFC
Relativní efekt globálního oteplování	1	30	160 až 300	15000 až 25000

Tab. 3: Hodnoty emisní redukce skleníkových plynů, ke kterým se jednotlivé státy zavázaly [2].

Hodnota emisní redukce (%)	Státy
8	Belgie, Bulharsko, Česká republika, Dánsko, Estonsko, Finsko, Francie, Irsko, Itálie, Lichtenštejnsko, Litva, Lotyšsko, Lucembursko, Monako, Nizozemí, Německo, Portugalsko, Rakousko, Rumunsko, Řecko, Slovensko, Slovinsko, Španělsko, Švédsko
7	USA
6	Japonsko, Kanada, Maďarsko, Polsko
5	Chorvatsko
0	Nový Zéland, Rusko, Ukrajina
-1	Norsko
-8	Austrálie
-10	Island

Už nyní je zřejmé, že některé státy pravděpodobně nesplní emisní limity, ke kterým se zavázaly. Tab. 4 ukazuje, o kolik procent překročily vybrané státy emisní limity stanovené Kjótským protokolem.

Tab. 4: Emise skleníkových plynů vybraných států za rok 2006 vzhledem k závazku vyplývajícího z Kjótského protokolu [3].

Emise vzhledem ke Kjótskému protokolu (%)	Stát
59,4	Španělsko
48	Portugalsko
26,8	Kanada
23,1	Rakousko
21,4	USA
20,8	Austrálie
11,3	Japonsko
10,2	Dánsko
5,8	EU
4,5	Francie
-0,7	Švédsko
-7,1	UK
-10,2	Německo

V současné době se diskutuje o nahrazení tohoto protokolu modernější verzí, neboť Kjótský protokol je založen na konceptu, že moderní státy, které začaly spalovat fosilní paliva ve velkém měřítku o století dříve, než rozvojové země mají „historickou odpovědnost“ zatímco rozvojové země žádnou historickou odpovědnost nemají, proto se na ně žádná omezení emisí vztahovat nemohou. Tím vzniká situace, kdy se na snižování emisí podílí jedna pětina obyvatelstva, zatímco ji zbytek populace nečinně pozoruje. Dnes je už jasné, že snížení rizik nežádoucích změn nemůže nastat bez spoluúčasti Číny, Indie nebo Brazílie [3].

### ***1.3 Stěžejní body zprávy IPCC***

IPCC – Mezivládní panel ke klimatické změně je nezávislý vědecko-technický orgán zaměřený na podporu poznání podstaty klimatické změny a hodnocení jejích environmentálních a sociálních důsledků. IPCC vydal v roce 2007 zprávu, hodnotící současné poznání pozorovaných dopadů změny klimatu na přirozené a lidské prostředí. Vydaná zpráva konstatuje tyto hlavní skutečnosti [4]:

- V období let 1906-2005 se teplota vzduchu na Zemi zvýšila o 0,74 °C (přípustná odchylka v rozmezí 0,56 až 0,92 °C). Za posledních 10 let teplota stoupla o 0,13 °C. Jedenáct z posledních dvanácti let (1995 - 2006) se zařadilo mezi 12 nejteplejších roků od počátku měření v roce 1850.
- V příštích 20 letech se očekává další zvýšení teploty vzduchu o 0,4 °C.
- Zvyšování průměrných teplot na Zemi od poloviny 20. století je velmi pravděpodobně způsobeno lidskou aktivitou (pravděpodobnost přesahuje 90 %).
- Oteplení by pravděpodobně bylo ještě výraznější, pokud by vliv skleníkových plynů netlumily emise dalších polutantů (např. aerosolů), které odrážejí část slunečního záření zpět do vesmíru.
- Do konce 21. století se teplota na Zemi zvýší o 1,1 až 6,4 °C. Za nejpravděpodobnější se považuje oteplení od 1,8 do 4,0 °C.
- Objemová koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře se od roku 1750 do roku 2005 zvýšila z přibližně 280 ppm na 379 ppm. (V letech 1960 až 2005 se koncentrace CO<sub>2</sub> zvyšovala v průměru o 1,4 ppm za rok. Mezi lety 1995 a 2005 se tempo růstu zvýšilo na 1,9 ppm za rok). Tato úroveň je nejvyšší za posledních 650 tisíc let (množství CO<sub>2</sub> v minulosti z přirozených příčin kolísalo od 180 do 300 ppm). Rostoucí koncentrace oxidu uhličitého je následkem spalování fosilních paliv, do určité míry je také podmíněna užíváním půdy.
- Po zvýšení koncentrace CO<sub>2</sub> na dvojnásobek hodnoty před průmyslovou revolucí, dojde k oteplení o cca 3 °C (2 až 4,5°C). Po zvýšení koncentrace na 650 ppm bude zřejmě následovat oteplení o 3,6 °C. Při úrovni koncentrace CO<sub>2</sub> 750 ppm o 4,3 °C, u

1000 ppm obj. CO<sub>2</sub> o 5,5 °C, u 1200 ppm obj. CO<sub>2</sub> o 6,3 °C.

- Je velmi těžké předpovědět růst koncentrace CO<sub>2</sub> v ovzduší, protože je odvozen z řady proměnných faktorů (ekonomický růst, zavádění nových technologií, politika, apod.).
- Objemová koncentrace metanu se od roku 1750 do roku 2005 zvýšila ze 715 ppb na 1774 ppb. Tento vzestup lze objasnit zemědělskou činností a používáním fosilních paliv. (V uplynulých 650 tisíciletích koncentrace CH<sub>4</sub> v atmosféře kolísala z přirozených důvodů v rozmezí od 320 do 790 ppb obj.).
- Stoupá rovněž koncentrace oxidu dusného a to z úrovně 270 ppb obj. v předindustriální éře na 319 ppb v roce 2005. Od roku 1980 je růst konstantní. Zdrojem N<sub>2</sub>O je v první řadě zemědělství.
- I kdyby se podařilo udržet emise skleníkových plynů na úrovni roku 2000, teplota poroste v globálu o cca 0,1°C za 10 let. Oteplování a s ním spojené vážné klimatické změny budou i přes omezení emisí pokračovat další stovky let.
- Globální oteplování vede k rozsáhlému tání ledu a sněhu na celém světě. Ustupují horské ledovce na všech kontinentech. Objem ledu v Severním ledovém oceánu se od roku 1978 snižoval rychlostí 2,7 % za dekádu (7,4 % za dekádu v letním období). Je velmi pravděpodobné, že Arktida v tomto století přijde o celoroční vrstvu mořského ledu. Může se tak stát už kolem roku 2030 nebo 2040. Začínají se narušovat i pevninské ledové příkrovy v Grónsku. Zatím není možné spolehlivě předvídat rychlost jejich tání. Naposledy byly polární regiony o 3 až 5 °C teplejší než v současné době před 125 tisíci lety (kvůli rozdílům v zemské oběžné dráze). Hladina moře byla tehdy o 4 až 6 metrů výše než dnes. Poznámka autora: Naopak satelitní snímky Antarktidy ukazují, že za posledních 30 let roste antarktický mořský led rychlostí přibližně 100 000 km<sup>2</sup> během každé dekády. Vědci to vysvětlují tím, že rozsáhlá ozónová díra nad jižním pólem ovlivnila vzdušné proudění studeného vzduchu nad Antarktidou. Zesílilo proudění studeného vzduchu do západní Antarktidy a akcelerovalo zde tvorbu mořského ledu. V jižním Tichomoří u antarktického pobřeží zesílily také sezonní bouře [5].
- Maximální rozsah zmrzlé půdy v období od zimy do jara se v druhé polovině 20. století na severní polokouli snížil o 7 %. Hranice dne, kdy na severní polokouli zamrzají řeky a jezera, se za posledních 150 let posunula přibližně o 5,8 dne za jedno století. Den tání za stejné časové období nastával o 6,5 dne dříve.
- Zvedá se úroveň mořské hladiny. (Ve 20. století hladina oceánů stoupla asi o 17 cm) V letech 1961 až 2003 se hladina zvyšovala v průměru o 1,8 mm za rok, mezi lety 1993 a 2003 se tempo zvýšilo na 3,1 mm za rok. Do konce století se moře zvedne o 28 až 58 cm. Nelze však ani vyloučit zvýšení o 1 m. Velkou neznámou zůstává další vývoj pevninských ledovců v Grónsku a Antarktidě. V případě jejich destabilizace by se úroveň mořské hladiny posouvala mnohem rychleji.

Jan Mališ

- Teplejší podnebí bude mít za následek stále radikálnější výkyvy teplot, změny ve vzdušném proudění, větší intenzitu extrémních povětrnostních jevů (včetně tropických bouří). Je třeba se připravit na vlny veder, ještě větší a trvalejší sucha (zejména v tropech a subtropích). Některé jiné oblasti se budou naopak potýkat s větším množstvím přívalových srážek a se záplavami. Tento trend je už nyní zřejmý. Významné zvýšení úhrnu srážek bylo zaznamenáno na východě Severní i Jižní Ameriky, v severní Evropě a v severní a střední Asii. Od 70. let minulého století se rovněž prodloužila a zintenzívnila suchá období, zejména v tropických a subtropických oblastech Afriky a Asie. Oblasti Sahelu, Středomoří, jižní Afriky a části jižní Asie se stávaly suššími už během 20. století.
- Golfský proud bude i nadále slábnout. Předpokládá se jeho oslabení o 25 %. Náhlý kolaps je ovšem nepravděpodobný.

## 2. Konkretizace množství CO<sub>2</sub> produkovaného antropogenní činností

V této kapitole jsou uvedeny základní informace o nejvýznamnějších vlastnostech fosilních paliv, jako je výhřevnost, měrné emise CO<sub>2</sub>, jejich cena, množství spotřebovaných fosilních paliv a s tím související produkci CO<sub>2</sub>.

V posledních letech je velmi módním termínem uhlíková stopa (často se používá i anglický termín carbon footprint). Etiketa s údajem o uhlíkové stopě se začala objevovat na některých potravinách a později i dalších produktech.

**Uhlíková stopa** je definována jako celkové množství skleníkových plynů produkovaných přímo nebo nepřímo určitou osobou, organizací nebo produktem [6]. Udává se v kg CO<sub>2</sub>. Jednotlivé skleníkové plyny a jejich skleníkový ekvivalent CO<sub>2</sub> je uveden v tab. 2.

Přímá stopa jsou skleníkové plyny, které se uvolňují bezprostředně z některé naší činnosti. Například ze spalování benzínu. Jsou to emise, které působíme, jedeme li autem či letíme letadlem. Dále z topení a vaření a patří sem rovněž spotřeba elektrické energie.

Nepřímá stopa je množství nepřímých emisí CO<sub>2</sub> z celého životního cyklu výrobku, který používáme, emise spojené s jejich zpracováním, to znamená ze spotřeby energie například na výrobu automobilu či jiného výrobku, na tepelné opracování jídla, které sníme například v restauraci nebo spotřeba energie na balící lince, kde se balí potraviny apod.

Kapitola 2.1 se zabývá měrnou tvorbou CO<sub>2</sub> při spalování jednotlivých fosilních paliv a v kapitole 2.2 je demonstrován výpočet měrných emisí CO<sub>2</sub> (tedy přímé uhlíkové stopy) při spalování uhlí, ropných paliv a zemního plynu

### 2.1 Měrná tvorba CO<sub>2</sub> při spalování různých druhů fosilních paliv

Spalování je součástí procesu transformace chemicky vázané energie paliva na jinou formu energie, převážně tepelnou a elektrickou. Aktivními prvky paliva, tj. nositeli energie, jsou uhlík, vodík a síra a kvalita spalovacího procesu se hodnotí především podle toho, zda se podaří tyto hořlavé prvky dokonale spálit.

Produkty dokonalého spalování jsou: oxid uhličitý, voda a oxid siřičitý. Z jednoho kilogramu uhlíku vznikne asi 3,7 kg oxidu uhličitého, ať jde o jakékoli uhlíkaté palivo [7]. Protože klíčovým parametrem paliv je výhřevnost (samozřejmě vedle ceny), je snaha hodnotit paliva podle množství vyprodukovaného oxidu uhličitého na jednotku energie. Tab. 5 uvádí výhřevnost a měrné emise CO<sub>2</sub> produkované při spalování jednotlivých fosilních paliv. Hodnoty měrných emisí CO<sub>2</sub>, uvedených v tab. 5 jsou zejména u uhlí spíše orientační, neboť jsou závislé na složení paliva a to bývá u uhlí značně rozdílné, více informací o složení uhlí a

měrných emisí CO<sub>2</sub> v důsledku jeho spalování uvádí tab. 6.

Tab. 5: Měrné emise CO<sub>2</sub> při spalování vybraných paliv [8],[9], doplněno autorem.

palivo	měrné emise CO <sub>2</sub>			výhřevnost
	t CO <sub>2</sub> / t paliva	kg CO <sub>2</sub> / GJ	kg CO <sub>2</sub> / kWh	MJ / kg
hnědé uhlí	1,14	100,60	0,36	15,10
černé uhlí	2,25	77,80	0,28	25,10
LTO, mot. Nafta	3,17	75,20	0,27	41,45
benzín	3,11	72,10	0,26	42,70
zemní plyn	1,98 *	59,40	0,21	34,05 **

\* t CO<sub>2</sub> / 1000 m<sup>3</sup>

\*\* MJ / m<sup>3</sup>

## 2.2 Výpočet emisí CO<sub>2</sub> při spalování jednotlivých fosilních paliv

Emise CO<sub>2</sub> vznikají spalováním uhlíku, obsaženého ve fosilních palivech. Množství vytvořeného CO<sub>2</sub> vlivem spalování fosilních paliv závisí pouze na množství spáleného uhlíku.

**Spalovací rovnice prvků vyskytujících se ve fosilních palivech:**



**Měrné emise CO<sub>2</sub> při spalování ropných paliv:**

Obsah uhlíku v surové ropě C<sup>r</sup> je 84 - 87 % hmot. [10] a výhřevnost surové ropy LHV = 40 až 45 MJ/kg [1]. Ve výpočtu měrných emisí budeme uvažovat LHV = 42 MJ/kg a C<sup>r</sup> = 85 % hmot.

$$E_{C(ROPA)} = \frac{C^r}{MW(C)} \cdot MW(CO_2) = \frac{0,85}{12,01} \cdot 44,01 = 3,115 \left[ \frac{\text{kg}(CO_2)}{\text{kg}(ROPY)} \right] = 3,115 \left[ \frac{\text{t} CO_2}{\text{t}_{OE}} \right] \quad (6)$$

**Měrné emise CO<sub>2</sub> při spalování uhlí:**

Tab. 6: Základní charakteristiky uhlí [10], [11].

	C <sub>mb</sub>	C <sup>r</sup>	C <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	W <sub>t</sub> <sup>r</sup>	LHV
lignit	42 - 57	28 - 47	< 65	19 - 33	< 6	< 1	> 30	14,7 - 17,0
hnědé uhlí	56 - 67	40 - 58	65 - 69	10 - 19	< 6	< 1	> 30	17,0 - 24,4
černé uhlí	76 - 95	66 - 87	69 - 92	10 - 2	< 5	< 1	> 5	24,4 - 32,6
antracit	87 - 95	80 - 90	86 - 98	< 2	< 3	< 1	> 2	> 32,6

Výpočet měrných emisí CO<sub>2</sub> produkovaných v důsledku spalování uhlí byl proveden na příkladu sokolovského uhlí s názvem Ořech 1. Toto uhlí má výhřevnost LHV = 14 MJ/kg a obsah uhlíku C<sup>r</sup> = 41,4 % hmot. [12]. V tab. 6 jsou uvedeny charakteristické vlastnosti uhlí.

$$E_{C(\text{uhlí})} = \frac{C^r}{MW(C)} \cdot MW(\text{CO}_2) = \frac{0,414}{12,01} \cdot 44,01 = 1,517 \left[ \frac{\text{kg}(\text{CO}_2)}{\text{kg}(\text{UHLÍ})} \right] = 4,551 \left[ \frac{\text{t CO}_2}{\text{t}_{OE}} \right] \quad (7)$$

**Měrné emise CO<sub>2</sub> při spalování zemního plynu:**

Tab. 7: Složení zemního plynu [13].

Složka	Obsah v Z.P. (% hmot.)
CH <sub>4</sub>	98
vyšší uhlovodíky	1,16
CO <sub>2</sub>	0,05
N <sub>2</sub>	0,79
S	0,2 mg/m <sup>3</sup>

Pro výpočet měrných emisí CO<sub>2</sub> v důsledku spalování zemního plynu je považován zemní plyn za 100 % metan.

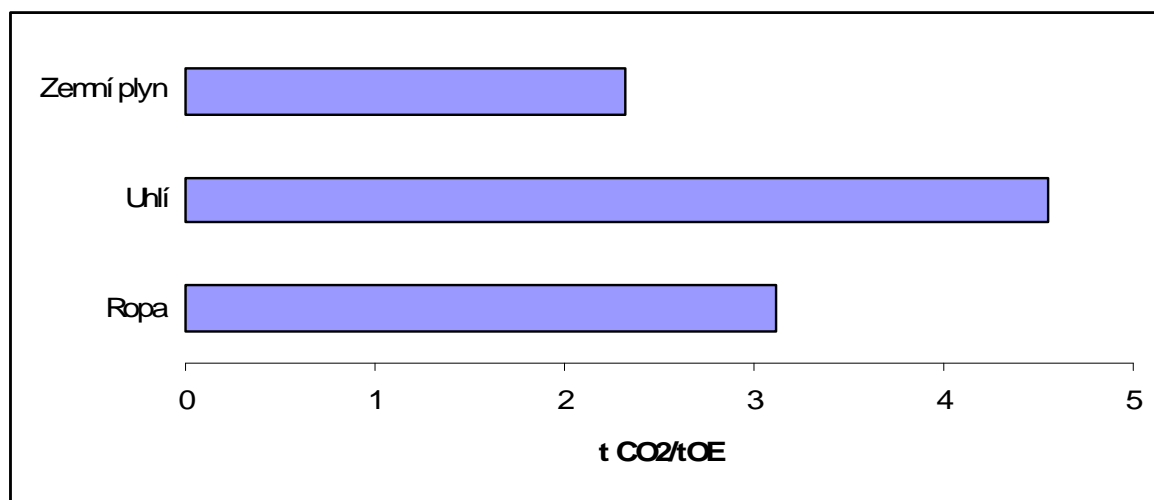
Rovnice spalování metanu:



C<sup>r</sup> v metanu je 74,8 % hmot. a LHV metanu je 35,5 MJ/m<sub>N</sub><sup>3</sup> [1].

$$E_{C(\text{CH}_4)} = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_n} \cdot MW(\text{CO}_2) = \frac{1}{22,414} \cdot 44,01 = 1,964 \frac{\text{kg}(\text{CO}_2)}{\text{m}_N^3(\text{CH}_4)} = 2,324 \frac{\text{kg}(\text{CO}_2)}{\text{t}_{OE}(\text{CH}_4)} \quad (9)$$

Ze srovnání měrné tvorby CO<sub>2</sub> při spalování jednotlivých fosilních paliv (obr. 1) vyplývá, že nejnižší emise CO<sub>2</sub> na jednotku uvolněné energie vznikají při spalování zemního plynu a nejvyšší měrné emise CO<sub>2</sub> vznikají v důsledku spalování uhlí.



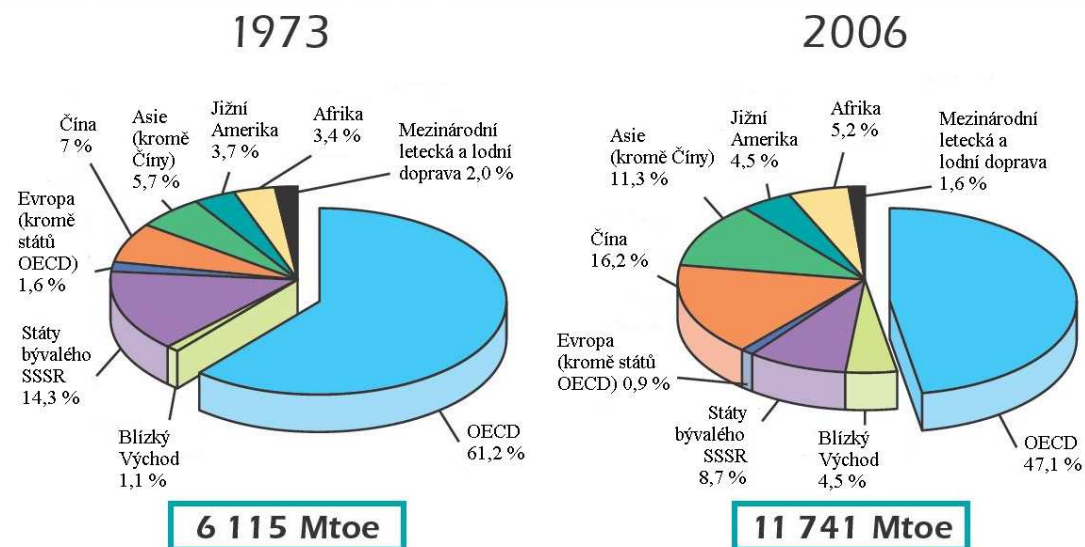
Obr. 1: Srovnání vypočítané měrné tvorby CO<sub>2</sub> v důsledku spalování jednotlivých fosilních paliv.

### 2.3 Celková světová spotřeba PEZ

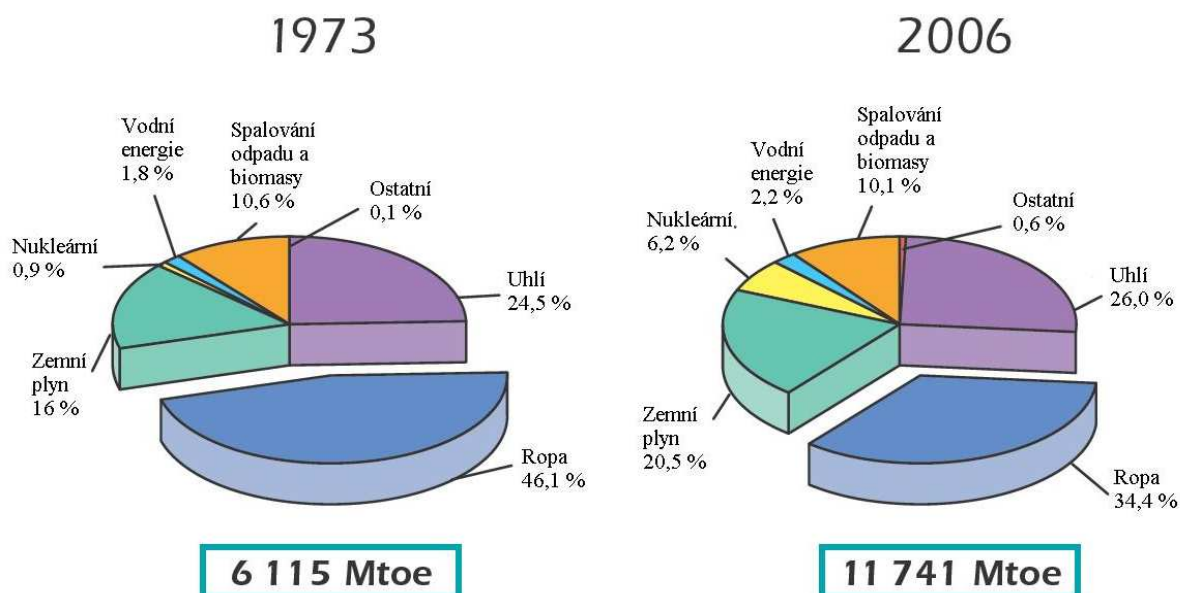
Současná světová spotřeba primárních energetických zdrojů je zhruba 12000 Mt<sub>OE</sub>/rok a předpokládá se [14], že do roku 2030 poroste tempem 1,6 % za rok, což bude v roce 2030 činit 17 000 Mt<sub>OE</sub>. Světová spotřeba energie je příliš vysoká, a 81 % této spotřeby je kryto spalováním fosilních paliv [14].

Z obr. 2 je patrné, že spotřeba energie v různých regionech není rovnoměrná. OECD má 1,160 mld. obyvatel což činí 18,2 % z celkového počtu 6,39 mld. lidí na světě [15], a přitom jeho obyvatelé spotřebují 47,1 % světové energie. Z toho vyplývá, že v OECD je průměrná spotřeba energie na osobu 4,01 krát větší než ve zbytku světa. Porovnáme-li na obr. 2 spotřebu PEZ v letech 1973 a 2006, je zřejmé, že spotřeba energie roste rychleji v rozvojových zemích.

Z obr. 3 je patrné, že klesá podíl ropy na krytí celkové spotřeby a mírně roste podíl uhlí, zemního plynu a největší nárůst (690 %) od roku 1973 je u jaderné energie.



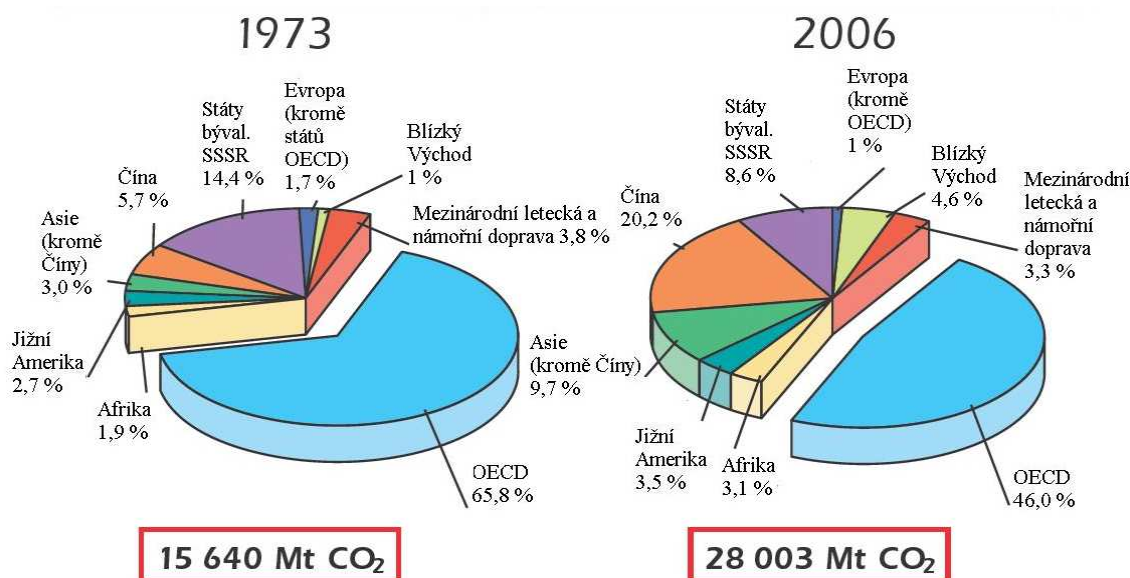
Obr. 2: Podíl jednotlivých regionů na celkové spotřebě energetických zdrojů v roce 1973 a v roce 2006 [14].



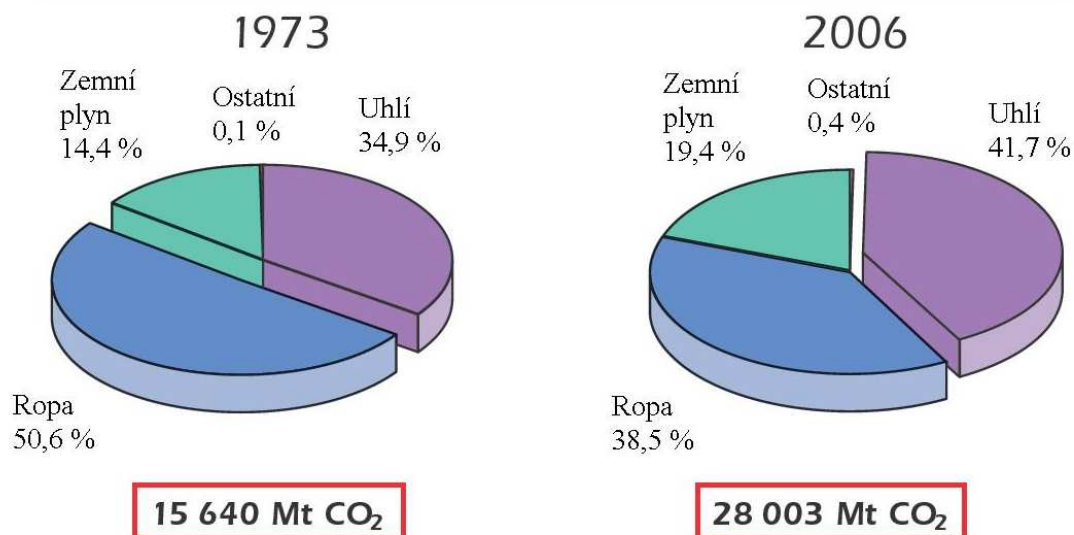
Obr. 3: Podíl energetických zdrojů na krytí spotřeby energie v roce 1973 a v roce 2006 [14].

## 2.4 Světová produkce CO<sub>2</sub> vlivem spalování fosilních paliv

Stejně jako roste spotřeba fosilních paliv, roste i produkce oxidu uhličitého. Obr. 4 vyjadřuje podíl jednotlivých regionů na celkové produkci CO<sub>2</sub> a obr. 5 vyjadřuje podíl jednotlivých fosilních paliv na celkové produkci CO<sub>2</sub> v důsledku spalování fosilních paliv.



Obr. 4: Podíl jednotlivých regionů na celkových emisích CO<sub>2</sub> v důsledku spalování fosilních paliv v roce 1973 a v roce 2006 [14].



Obr. 5: Podíl jednotlivých fosilních paliv na celkové produkci CO<sub>2</sub> v důsledku spalování fosilních paliv v roce 1973 a v roce 2006 [14].

## ***2.5 Bilance obsahu CO<sub>2</sub> v ovzduší Země***

Podle IPCC se mezi lety 1995 a 2005 tempo růstu koncentrace CO<sub>2</sub> v atmosféře zvýšilo na 1,9 ppm objemových za rok. Podle [1] je celková hmotnost ovzduší odhadována na  $5,345 \cdot 10^{15}$  t. Celková produkce oxidu uhličitého vlivem spalování fosilních paliv v období od 1995 do 2005 byla podle EIA 268 Gt, což představuje průměrně 26,8 Gt CO<sub>2</sub> za rok. To by mělo mít za následek zvýšení koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře o 5,01 ppm hmot. Za rok, což odpovídá 3,31 ppm obj. ročně.

Porovnáním vypočtené a naměřené hodnoty přírůstku koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře bylo zjištěno, že z celkového přírůstku koncentrace CO<sub>2</sub> v atmosféře, vzniklého vlivem spalování fosilních paliv je ročně absorbováno oceány a fotosyntézou množství CO<sub>2</sub> odpovídající 1,41 ppm obj. v atmosféře. Bohužel je zřejmé, že ani oceán a rostliny nedokážou absorbovat veškerý oxid uhličitý vznikající nad rámec přirozeného koloběhu uhlíku na Zemi.

### 3. Potenciální cesty vedoucí ke snižování emisí CO<sub>2</sub> do atmosféry

Při posuzování možností snižování produkce oxidu uhličitého z energetických zdrojů je nutné vzít na vědomí, že v současné době zabezpečují fosilní paliva asi 81 % světové spotřeby energie [14] a někdy se o době, v níž žijeme, mluví jako o období karbonské (uhlíkové) ekonomiky.

Jakákoliv přijatá opatření nemohou situaci zásadně změnit, neboť neexistuje rovnocenná náhrada současného dominantního zdroje energie. Naděje vkládané do obnovitelných zdrojů se s postupem času redukuje, potenciálně významnější nabídku představují jaderné zdroje a zdá se, že po období naprostého odmítání přichází čas jejich renesance.

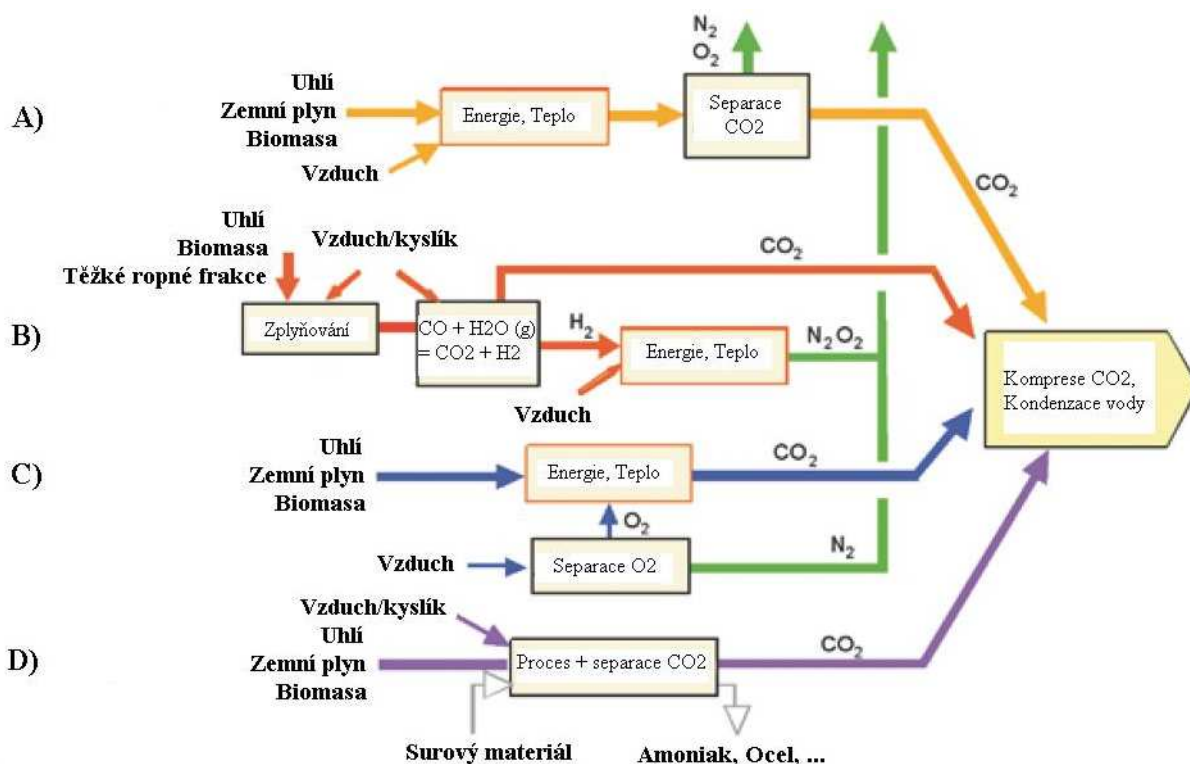
Obnovitelné a jaderné zdroje jako jediné neprodukují oxid uhličitý. Jejich rozvoj je proto žádoucí a je všeobecně uznáváno, že by měly být využívány všechny dostupné zdroje energie.

Je přirozeným a racionálním řešením problému zvyšovat účinnost nejen transformace energie, ale celého energetického systému. Snaha o dokonalejší využití energie paliv charakterizuje celý historický vývoj energetiky a vede k uplatňování výsledků výzkumu a vývoje technologií odpovídajících aktuálnímu stavu technického vývoje a lidského poznání.

Vyšší účinnost přináší nižší spotřebu paliv, obecně snižuje produkci škodlivin, vznikajících při jejich spalování a prodlužuje životnost zásob. Uplatňování moderních technologií s vysokou účinností transformace energie je výrazně omezováno ekonomicky. Vyšší investiční náročnost vyžaduje prodloužení životnosti zařízení, a tak se bude prodlužovat interval obnovy a zpomalovat nástup technologií s nižší produkcí oxidu uhličitého.

Délka intervalu obnovy energetických bloků (životnost jaderné elektrárny bývá 30 - 40 let, uhelné elektrárny vybudované v 70. letech s předpokládanou životností 25 let dnes již přesluhují a jejich životnost je standardně prodlužována až na 40 let [16]) naznačuje reálnou rychlost jejich modernizace, uplatňující moderní technologie s vyšší účinností a nižší produkcí škodlivin a oxidu uhličitého [7].

Pokud se ukáže, že je životně nezbytné omezit produkci oxidu uhličitého ze spalování fosilních paliv (což se zdaleka netýká pouze energetických zdrojů), bude zapotřebí vyvinout a uplatnit nové technologie, které umožňují odstraňování a dlouhodobě spolehlivé ukládání oxidu uhličitého. (Dosud není jasné, jak se nezbytnost takového rozhodnutí prokáže, naopak pochybnosti o jeho efektivnosti jsou značné.) Možné systémy umožňující separaci oxidu uhličitého jsou představeny na obr. 6.



Obr. 6: Přehled systémů na separaci emisí CO<sub>2</sub>. A) po spalování, B) před spalováním, C) Oxy-Fuel, D) odstraňování CO<sub>2</sub> z průmyslových procesů [17].

Separace CO<sub>2</sub> po spalování fosilních paliv (ze spalin) je popsáno v kapitole 3.1.6 až 3.1.9, separace CO<sub>2</sub> před procesem spalování se uplatňuje v elektrárnách typu IGCC viz kapitola 3.1.4. Technologie oxického spalování je popsána v kapitole 3.1.2. Odstraňování CO<sub>2</sub> z průmyslových procesů může být kombinací procesů A), B), C).

### 3.1 CCS – *Separace a ukládání CO<sub>2</sub>*

CCS (Carbon Capture and Storage) je technologie pro dosažení plánovaných výrazných redukcí emisí CO<sub>2</sub>. Celý energetický cyklus s technologií CCS se skládá ze separace CO<sub>2</sub> ze spalin či plynu vzniklého zplyňováním (gasifikací) paliva, dále transportu z místa separace CO<sub>2</sub> do oblasti ukládání a posledního kroku, kterým je vlastní uložení CO<sub>2</sub> do vhodné hluboké geologické formace.

CCS lze aplikovat především tam, kde vzniká velké množství CO<sub>2</sub> na jednom místě (cementárny, rafinérie atd.), ale primární uplatnění by mělo být v energetice.

CCS má umožnit vyrábět energii z fosilních zdrojů a zároveň pomoci výrazně snížit emise CO<sub>2</sub> do atmosféry. Tato kategorie výrobních zdrojů je pak označována jako nízkoemisní či dokonce bezemisní zdroje.

Technologie CCS však nejsou vyvinuty a ověřeny v měřítku potřebném pro energetiku, proto jedním z cílů Akčního plánu pro energetiku Evropské rady (přijátého v březnu 2007) je podpora zřízení 10 až 12 plnokapacitních demonstračních jednotek technologií CCS, které by měly být uvedeny do provozu do roku 2015.

Cílem realizace demonstračních jednotek je prokázání funkčnosti celého řetězce technologie CCS a optimalizace nákladů na jejich pořízení a převoz tak, aby zvýšení ceny produkované energie bylo únosné.

Evropská komise zároveň připravuje návrhy legislativních změn umožňujících ukládání CO<sub>2</sub> do geologického prostředí (dojde k doplnění směrnic o vodě, o odpadech, o integrované prevenci a dalších).

Jedním z nejpropracovanějších projektů technologie CCS na světě v současné době disponuje energetický koncern Vattenfall. V dubnu 2007 byla uvedena do provozu testovací jednotka o výkonu 0,5 MW<sub>t</sub> a v září 2008 byla uvedena do provozu jako první na světě pilotní elektrárna Schwarze Pumpe (Lausitz) o výkonu 30 MW<sub>t</sub>.

V roce 2012 - 2015 má být uvedena do provozu první demonstrační elektrárna průmyslové velikosti o výkonu 300 až 500 MW<sub>e</sub> [24].

V České republice Skupina ČEZ rozvíjí dvě možnosti zřízení demonstračních jednotek CCS na místě svých elektráren, a to v lokalitách Hodonín a na místě nové elektrárny v severních Čechách. Hodonínský případ má potenciál z hlediska dostupnosti úložných kapacit pro CO<sub>2</sub>, zatímco severočeská alternativa je výhodnější z hlediska vyšší účinnosti elektrárny (přes 42 %). Příprava technologie CCS v ČR bude znamenat významný impulz pro výzkumně-vývojovou sféru a případná realizace jedné demonstrační jednotky v ČR by znamenala i výrazné zapojení domácích dodavatelů technologií.

Separovaný CO<sub>2</sub> je transportován do zpracovací jednotky. Tam je buď zkapalněn a přečerpán do transportních vozidel, nebo stlačen na požadovaný transportní tlak a potrubím dopraven na místo konečného úložiště.

Zpracovaný CO<sub>2</sub> je možné ukládat ve vhodných geologických formacích pod povrhem nebo v hlubinách oceánu. Pro ukládání CO<sub>2</sub> jsou mimo jiné vhodné následující geologické formace:

- tzv. „červená jalovina“ v hloubce cca 3500 m pod zemským povrchem
- podzemní vodní jezera (tzv. aquifery) v hloubce větší než 3000 m pod hladinou
- vytěžená ložiska ropy a zemního plynu
- produkční ložiska ropy a zemního plynu (injekce tlakového CO<sub>2</sub> má zároveň umožnit lepší dotěžení ropy a zemního plynu) [18]

Intenzivní výzkum a vývoj probíhá především v oblasti separace CO<sub>2</sub>, kde se očekávají významné inovace, které umožní její efektivní aplikaci bez zásadních vlivů na účinnost elektrárny a ceny produkované energie.

Z chemie je známo poměrně velké množství metod separace CO<sub>2</sub> z plynné směsi, avšak jen málo těchto metod přestoupilo hranici laboratorního měřítka. Pro účely energetiky (modelově např. elektrárna s kotlem na práškové uhlí o instalovaném výkonu 500 MW<sub>e</sub>) je však nutné počítat se zpracováním několika milionů m<sup>3</sup> spalin za hodinu při nízké koncentraci CO<sub>2</sub> ve spalinách (kolem 13 % obj.).

Přibližné množství spalin z PC (Pulverized Coal) elektrárny o výkonu 500 MW<sub>e</sub> bylo vypočteno podle vztahu:

$$V(\text{CO}_2) = \frac{e_{\text{CO}_2} \cdot Q \cdot V_n}{1000 \cdot \text{MW}(\text{CO}_2)} \quad (10)$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{0,720 \cdot 500 \cdot 22,414}{1000 \cdot 44,009} = 183350 \frac{\text{m}_N^3 \text{CO}_2}{\text{h}}$$

Měrné emise CO<sub>2</sub> z některých typů elektráren, u kterých se uvažuje o aplikaci systému CCS jsou uvedeny v kapitole 3.2.4 v tab. 16. Pro PC elektrárnu jsou měrné emise 720 g/kWh a spaliny z PC elektrárny obsahují přibližně 13 % CO<sub>2</sub>. Objem spalin z 500 MW<sub>e</sub> PC elektrárny, ze kterých bude muset být separován CO<sub>2</sub> je přibližně 34 mil. m<sub>N</sub><sup>3</sup> denně.

Pro využití v energetice se zvažují dva základní přístupy - separace CO<sub>2</sub> po procesu spalování s variantou Oxy-Fuel (více o technice Oxy-Fuel v kapitole 3.2.1 a separace CO<sub>2</sub> ze spalin je předmětem kapitoly 3.1.1 až 3.1.4) a separace CO<sub>2</sub> před procesem spalování (součást kapitoly 3.2.3 o elektrárnách typu IGCC).

Separční jednotka se musí nacházet v blízkosti energetické výroby (pro minimalizaci přepravy spalin) a separovaný  $\text{CO}_2$  se musí převést na kapalný či nadkritický stav (nadkritický stav  $\text{CO}_2$  nastává, když  $t > 31,1^\circ\text{C}$ ;  $P > 7,376 \text{ MPa}$  viz fázový diagram  $\text{CO}_2$  na obr. 10) pro minimalizaci objemu  $\text{CO}_2$  pro jeho následný transport k uložení. Důležité je rovněž odstranění vody z  $\text{CO}_2$  pro minimalizaci koroze zařízení při následném transportu a ukládání  $\text{CO}_2$ .

Technologie separace  $\text{CO}_2$  ze spalin jsou principiálně založeny na postupech:

- absorpčních (kapitola 3.1.1)
- adsorpčních (kapitola 3.1.2)
- kryogenních (kapitola 3.1.3)
- membránových (kapitola 3.1.4)

Avšak pro praktické využití v příštích letech budou k dispozici pravděpodobně pouze metody chemické absorpce. Spalování uhlíkového paliva s plynem bohatým na kyslík (95 % obj.) je potenciálně velmi atraktivní možností, jelikož vznikající spaliny obsahují vysoké procento  $\text{CO}_2$ , jenž by bylo možné oddělit s menšími náklady než aplikací chemické absorpce (např. aplikací kryogenního dočištění  $\text{CO}_2$ ).

Technologie Oxy-Fuel je však v počátečním stádiu vývoje, připravují se pouze první pilotní jednotky o instalovaném výkonu desítek MW (například společnostmi Vattenfall nebo Total) [18]. Koncepce Oxy-Fuel musí vyřešit množství zatím otevřených otázek, např. redukcí vysokých teplot spalování (řešením může být recirkulace části spalin), materiálové problémy, limity kvality paliva či možnosti retrofitů pro současnou generaci kotlů.

Odstranění  $\text{CO}_2$  před spalováním je principiálně využitelné pro pevná (uhlí, biomasa, odpady) i plynná paliva (zemní plyn). V případě pevných paliv je energetický cyklus založen na zplynění paliva, vyčištění vniklého syntézního plynu, separace  $\text{CO}_2$  a následného využití syntézního plynu v kombinovaném cyklu - IGCC.

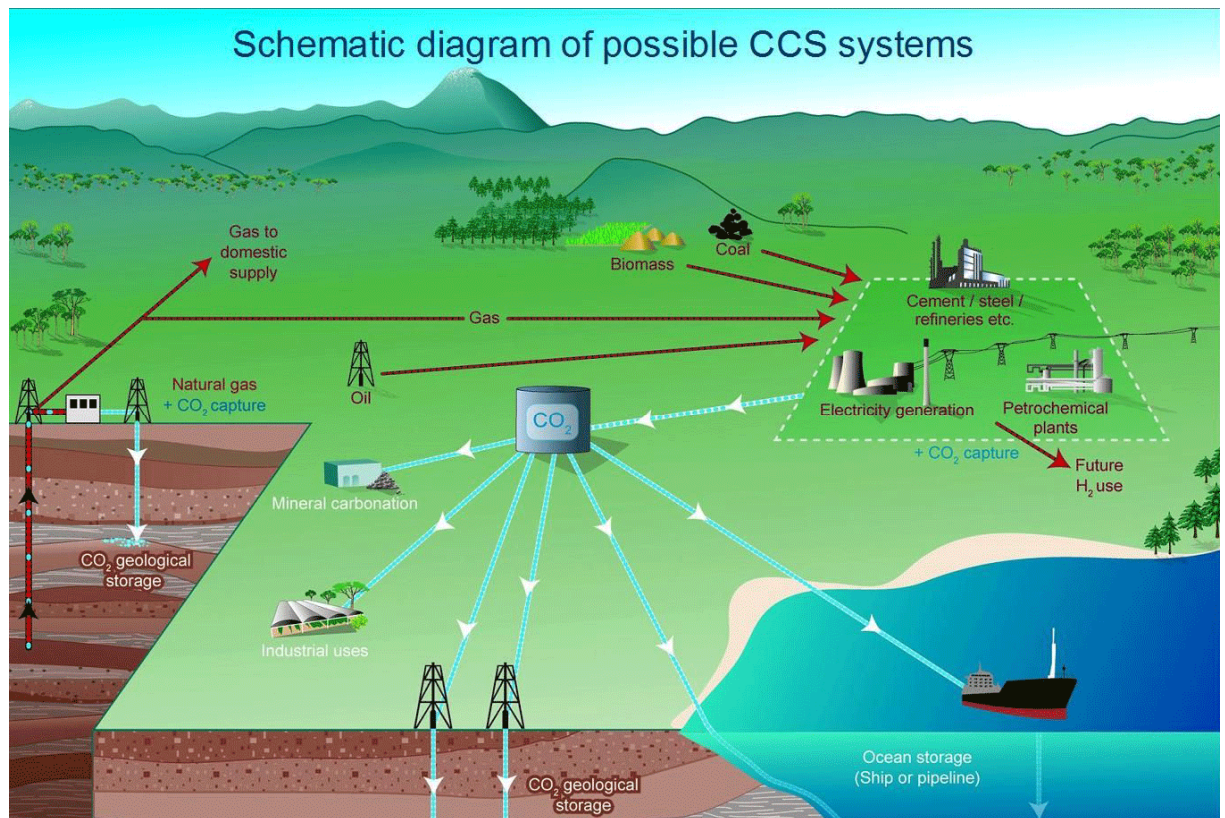
Vyvinuto bylo velké množství zplyňovacích postupů, které jsou využívány především pro výrobu meziproductů pro chemický průmysl, vodíku a kapalných paliv. V energetice je pouze několik příkladů využití zplyňovacích postupů založených na uhelném palivu (např. Tampa a Wabash v USA, Buggenum v Nizozemsku, Puertollano ve Španělsku a rovněž Tlaková plynárna Vřesová v ČR) [18], z nichž naprostá většina využívá hořákový typ zplyňování (entrained-flow gasification). Tato metoda zplyňování probíhá při vysoké teplotě ( $1300 - 1400^\circ\text{C}$ ) v kyslíkové atmosféře, přičemž palivo je dávkováno v suchém stavu či ve formě vodné suspenze.

Separaci  $\text{CO}_2$  lze uskutečnit poměrně účinně, jelikož objem vzniklého syntézního plynu je značně menší než v případě spalin vzniklých spálením stejného množství paliva klasickými postupy a upravený syntézní plyn (tj. po převedení CO na  $\text{CO}_2$ ) je navíc relativně bohatý na  $\text{CO}_2$ .

Jak Oxy-Fuel, tak i zplyňování paliva potřebuje kyslík, jehož získávání je dnes poměrně energeticky náročné (přibližně 200 kWh/t O<sub>2</sub>). Dnes se pro jeho získání používá především kryogenní separace. Testuje se několik slibných přístupů separace kyslíku, založených především na membránových procesech, avšak jejich komerční nasazení se neočekává dříve než za 10 let.

Mimo dříve uvedené postupy separace CO<sub>2</sub> je v různé fázi vývoje velké množství dalších alternativ, z nichž lze především zmínit:

- Pevné regenerovatelné sorbenty
- Sorpce na pevných látkách impregnovaných aminy
- Biochemická fixace
- Membránové postupy [18]



Obr. 7: Schéma systému CCS [17].

Transport CO<sub>2</sub> ve velkém množství lze uskutečnit pouze potrubním systémem, zpravidla v nadkritickém stavu CO<sub>2</sub> (nad tímto tlakem se CO<sub>2</sub> chová jako hustá fáze v poměrně širokém rozsahu teplot viz obr. 10). V projektech experimentálního ukládání CO<sub>2</sub> se využívá rovněž přeprava cisternami.

Zkušenost s potrubní přepravou CO<sub>2</sub> je především v USA, kde existuje síť s celkovou délkou kolem 3000 km vybudovaná pro potřeby terciární těžby ropy (s přepravní kapacitou přes 35 mil. t CO<sub>2</sub>/rok). Tato síť je nejhustší v západním Texasu a známý je rovněž přeshraniční systém ze severní Dakoty do kanadského Weiburnu [18]. Nutné je však zdůraznit, že CO<sub>2</sub> pro terciární těžbu ropy pochází z přírodních zdrojů (přírodní výrony CO<sub>2</sub>), oddělením z přírodního plynu (od metanu) a v omezeném množství rovněž ze zplyňování uhlí (jednotka Great Plains v Severní Dakotě).

Evropská komise předpokládá do budoucna vznik celoevropské přepravní sítě CO<sub>2</sub> (obdobu plynovodů), což je však otázka minimálně 20-30 let. V první fázi aplikace CCS se spíše předpokládá vybudování málokapacitního přepravního systému s následným rozšířením pro několik zdrojů v regionu [18].

Ukládání CO<sub>2</sub> se realizuje vtlačáním do propustných sedimentárních formací, do vytěžených či dotěžovaných struktur uhlovodíků nebo do netěžitelných ložisek uhlí; vždy se jedná o ukládání do hloubky minimálně 800 m.

Logika průzkumu a odvození úložných kapacit v geologických formacích se odvíjí od měřítka pohledu na zkoumanou oblast, čemuž odpovídá i přesnost a věrohodnost předpokládaných úložných kapacit. Úvodní odhady jsou proto zpravidla až řádově větší než jsou později potvrzené kapacity na základě podrobného geologického průzkumu.

Sedimentární formace (zpravidla salinní) představují největší potenciál pro ukládání CO<sub>2</sub>, a to jak celosvětově, tak v Evropě a ČR.

V současnosti se realizuje množství projektů, jejichž cílem je identifikovat vhodné oblasti k ukládání v Evropě, upřesnit úložné kapacity a vytvořit nástroje pro predikci chování uloženého CO<sub>2</sub> v dlouhodobém časovém horizontu. Oxid uhličitý bude reagovat s okolním prostředím a podzemní vodou, bude docházet k mnoha geochemickým pochodům, jejichž charakter a rychlost musí být věrohodným způsobem známy.

V ČR mají potenciál pro uložení CO<sub>2</sub> především zanořené pánve středočeského permokarbonu a sedimentární formace na jihovýchodní Moravě. Sumární úložná kapacita sedimentárních formací v ČR je téměř 3 mld. t CO<sub>2</sub> [18].

Další alternativou pro ukládání CO<sub>2</sub> jsou struktury přírodních uhlovodíků, ať již vyčerpané (v tomto případě se jedná o prosté ukládání) či vyčerpávané (v tomto případě se CO<sub>2</sub> využívá - jedná se o technologie zvyšování výtěžnosti ropy nebo plynu - EOR - Enhanced Oil Recovery, EGR - Enhanced Gas Recovery).

Technologie EOR s přírodním CO<sub>2</sub> se využívá v řadě zemí, především v USA, Kanadě, Brazílii, Chorvatsku a Maďarsku. EOR lze však aplikovat jen pro určitý typ ropy v určitých geologických a geochemických podmínkách, přičemž přínosy (dodatečně vytěžená ropa) by měly převýšit náklady na nákup CO<sub>2</sub> (zavedení metod tedy stimuluje vyšší ceny ropy).

Uvádí se, že 1 t vtláčeného CO<sub>2</sub> zvýší výtěžnost o 2-3 barely ropy z ložiska (tedy asi o 0,32 až 0,48 m<sup>3</sup> ropy z ložiska). Vytěžitelnost ropných ložisek konvenčním způsobem je cca 25 % a aplikací EOR lze výtěžnost zvýšit o dalších 5-15 %. Naprostá většina produkce ropy z EOR pochází z USA (přes 90 %); celosvětově tvoří však pouze několik desetin procenta z celkové těžby za rok. Další alternativou ukládání CO<sub>2</sub> je v propustných uhelných slojích, kde CO<sub>2</sub> může nahrazovat metan (ECBM - enhanced coal bed methane). Potenciál využití CO<sub>2</sub> pro EOR, EGR a ECBM je v ČR pravděpodobně limitovaný. Ukládání CO<sub>2</sub> ve větším měřítku se realizuje v Norsku již od roku 1996 (ropná plošina Sleipner), kde se každým rokem likviduje přibližně 1 mil. t CO<sub>2</sub>. Motivací pro ukládání CO<sub>2</sub> je daň na emise CO<sub>2</sub> [18].

Aplikace CCS u energetické výroby má zásadní vliv na navýšení investičních (a to o desítky procent) a provozních nákladů, což se nezanedbatelným způsobem projeví v ceně produkované energie viz tab. 15. Aplikace separace CO<sub>2</sub> do výroby energie znamená podstatné zvýšení vlastní spotřeby energie výrobní jednotky – v případě aminové vypírky pro separaci CO<sub>2</sub> po spalování je to až o desítky procent viz tab. 9.

Předpokladem pro aplikaci CCS je maximální účinnost energetického provozu, a proto se s CCS počítá především pro novou generaci elektráren s účinností nad 40 % viz kapitola 3.2. Intenzivní výzkum, vývoj a demonstrace by měly přinést zásadní inovace současných technologií s redukcí především provozních nákladů - vyvíjejí se postupy s nižší energetickou náročností a s využitím levnějších sorpčních médií.

Ekonomická náročnost transportu a ukládání (včetně souvisejících monitorovacích aktivit) je silně závislá na lokálních podmínkách - důležité faktory jsou např. délka transportu, převýšení terénu a z toho vyplývající potřebnost dodatečných kompresních stanic, propustnost geologického prostředí a z toho vyplývající množství vtláčecích vrtů apod. Náklady na jednotlivé složky CCS jsou uvedeny v kapitole 3.1.6 v tab. 11.

Širšímu nasazení technologií CCS musí předcházet období přípravy a testování v reálném měřítku. Je otázkou, zda rozšíření těchto technologií po roce 2020, jak předpokládá Evropská komise, je reálné. Pro splnění tohoto náročného cíle bude především nutné:

- optimalizovat existující technologie separace CO<sub>2</sub> či vyvinout zcela nové technologie pro zásadní redukcí investičních a provozních nákladů tak, aby se toto navýšení nákladů promítlo únosným způsobem do ceny prodávané energie
- najít mechanismus finanční podpory demonstračních jednotek
- stanovit jednoznačná pravidla pro jednotlivé účastníky v řetězci CCS
- stanovit pravidla, popř. upravit legislativu, pro ukládání CO<sub>2</sub> do podzemí a stanovit transfery zodpovědností k finálně uloženému CO<sub>2</sub>
- získat podporu zainteresovaných stran a veřejnosti tak, aby technologie CCS byla chápána jako jedna z nezbytných metod pro výrazné snížení emisí CO<sub>2</sub> z energetiky, která je bezpečná a nepředstavuje riziko pro okolí [18].

### 3.1.1 Absorpční techniky separace CO<sub>2</sub>

Absorpční metody využívají reagentů na bázi aminů či jiných látek (např. roztoku potaše - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Metoda aminové vypírky viz obr. 8 byla vyvinuta před více než 70 lety, dodnes je využívána v chemickém průmyslu a pro odstraňování kyselých komponent ze zemního plynu. Na počátku 80. let byla v USA aplikována pro separaci CO<sub>2</sub> z elektrárenských spalin pro účely terciární těžby ropy (tyto jednotky dnes již nejsou v provozu) a posléze rovněž u dvou elektráren s fluidními kotli pro produkci menšího množství CO<sub>2</sub> pro potravinářské účely.

Obyčejně jsou možné tři typy systémů absorpce: chemická, fyzikální a hybridní. Podstatou metody je absorpce CO<sub>2</sub> vhodným aminem či jeho směsí za teploty cca 40-50 °C a jeho zpětnou desorpcí párou při teplotě 110 °C až 120 °C [18]. Spaliny musí být ochlazeny, přičemž dojde ke kondenzaci vodní páry a poté jsou přivedeny do separační jednotky například absorpční kolony pracující s cirkulujícím roztokem etanolaminu. Následně je nasycený roztok veden do desorpční kolony, která pracuje při vyšší teplotě a je vyhřívána párou. Desorbovaný plyn obsahuje převážně CO<sub>2</sub> a určité množství páry. Desorbovaný plyn je nutné ochladit a oddělit většinu H<sub>2</sub>O. Finálně následuje komprese, při které se získá kapalný CO<sub>2</sub>.

Metoda aminové vypírky je energeticky značně náročná, především z důvodu spotřeby velkého množství nízkotlaké páry v desorpčním kroku (výrobci zařízení uvádějí, že je třeba 3 - 4 GJ nízkopotenciální páry na tunu separovaného CO<sub>2</sub> [18]) a spotřeby elektrické energie na kompresi CO<sub>2</sub>.

Účinnost aminové vypírky radikálně snižuje přítomnost SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a prachu. Lze předpokládat, že především zbytková koncentrace SO<sub>2</sub> bude problematickým faktorem, který si může vyžádat až začlenění dodatečného odsíření (snížení koncentrace SO<sub>2</sub> ze stovek mg/m<sup>3</sup> na desítky mg/m<sup>3</sup>).

Metoda chemické absorpce je v současnosti zdokonalována vývojem účinnějších, selektivnějších a stabilnějších separačních médií, novým řešením kolonového hospodářství (vnitřní výstelka kolon) a efektivnějším provázáním energetických toků (křížové výměníky tepla, dělení toku média, atd.). Nejvýznamnější absorpční procesy jsou uvedeny v tab. 8. Pro účely zdokonalování metody chemické absorpce byla zřízena např. pilotní jednotka na elektrárně Esbjerg v Dánsku. Množství dalších pilotních a demonstračních jednotek je ve výstavbě.

**Chemická absorpce** - Při chemické absorpci reaguje CO<sub>2</sub> s chemickými rozpouštědly na slabě vázané meziprodukty, které se rozkládají vlivem tepla za regenerace původního rozpouštědla a vytváří se proud CO<sub>2</sub>. Obvyklá rozpouštědla jsou na bázi aminů nebo uhličitánů jako je MEA, DEA, čpavek a horký uhličitán draselný (potaš - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Absorpce CO<sub>2</sub> uhličitánem draselným:



Uhličitán draselný musí být chladný (absorpce = exotermický děj), se stoupající teplotou klesá sorpční schopnost (při vyšších teplotách probíhá reakce zprava doleva).

Koncentrace potaše se udržuje cca 200 - 210 g/litr.

Cirkulace se obvykle vede tak, aby z absorpční kolony odcházel roztok s obsahem hydrouhličitánu cca 65 %, po vyvaření cca 35 - 40 % KHCO<sub>3</sub>.

Absorpce CO<sub>2</sub> v roztocích etanolaminů:

Monoetanolamin:	HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	MEA
Dietanolamin:	HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - NH- C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH	DEA
Trietanolamin:	(HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> N	TEA

Absorpce probíhá při teplotách cca 35 - 45 °C, koncentrace MEA cca 10-14 % hm.

Dochází k částečným ztrátám tím, že v čištěném plynu je přítomen obvykle O<sub>2</sub>, který způsobuje polymeraci MEA.

Regenerace absorpčního roztoku MEA probíhá při cca 105°C a při atmosférickém tlaku.

Tyto procesy se mohou použít při nízkých parciálních tlacích CO<sub>2</sub>, ale spaliny nesmí obsahovat SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, uhlovodíky a pevné částice kvůli provozním problémům v absorpční koloně.

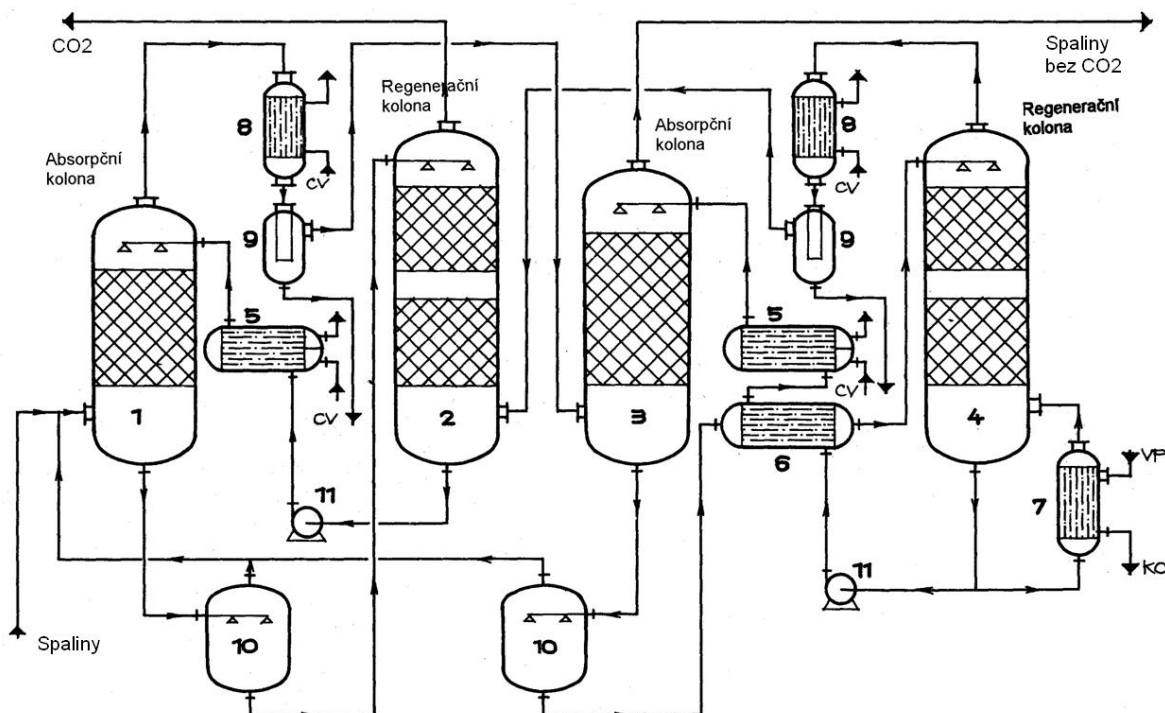
Spaliny produkované v elektrárně využívající kombinovaného cyklu plynových a parních turbín a elektráren spalujících prachové uhlí jsou charakteristické nízkou až střední koncentrací CO<sub>2</sub> (3 až 4 % respektive 13 až 14 %) [19].

Při nízkých koncentracích CO<sub>2</sub> (pod 10 %) se preferuje absorpce chemická, protože energie potřebná na proces zachycování není citlivá na (nízkou) koncentraci CO<sub>2</sub> a parciální tlak. Pokud je koncentrace CO<sub>2</sub> vyšší než 15 % je lepší řešení zvolit fyzikální absorpci.

Dá se říci, že odstraňování CO<sub>2</sub> je snazší a levnější, pokud je koncentrace CO<sub>2</sub> ve vstupním proudu vysoká. Z tohoto důvodu se někdy záměrně zvyšuje koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalinách. Jelikož je k desorpci CO<sub>2</sub> zapotřebí teplo, snižuje se energetická účinnost.

Energie potřebná k odstranění 90 % CO<sub>2</sub> ze spalin se snižuje při zvýšení koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalinách z 3 % na 14 % z 3,4 GJ/t CO<sub>2</sub> na 2,9 GJ/t CO<sub>2</sub> [19].

V současné době je vývoj této technologie soustředěn na nové sorbenty, snížení nároků na tepelnou energii potřebnou k regeneraci sorbentu a vývoj kompaktního zařízení a jeho integraci do elektrárny a úsilí o dosažení nákladů na zachycování CO<sub>2</sub> ve výši max. 20 - 30 EUR/t O<sub>2</sub> [19].



Obr. 8: Schéma chemické absorpce [20].

**Fyzikální absorpce** - CO<sub>2</sub> může být fyzikálně absorbován v rozpouštědle podle Henryho zákona. Absorpce CO<sub>2</sub> nastává za vysokého tlaku a snížením tlaku se plyn ze sorbentu uvolní. Energie, která je potřebná na požadované stlačení plynu je nepřímo úměrná koncentraci CO<sub>2</sub> ve vstupním proudu, to znamená, že pokud se zdvojnásobí koncentrace CO<sub>2</sub>, množství energie potřebné na jeho odstranění bude poloviční.

Při nízké koncentraci CO<sub>2</sub> jsou náklady na stlačení plynu tak vysoké, že je výhodnější použít jinou metodu. Pokud má proud vysokou koncentraci CO<sub>2</sub>, jako v případě IGCC může být fyzikální absorpce rozpouštědly jako Solexol (dimetyleter-polyetylen glykol) nebo Rectisol (tuhý methanol) méně nákladná než chemická absorpce [19].

**Hybridní absorpce** - Hybridní rozpouštědla spojují charakteristiky jak chemických, tak fyzikálních rozpouštědel a obvykle se skládají z řady rozpouštědel, které se vzájemně doplňují. Komplementární rozpouštědla, jejichž poměrné složení se mění tak, aby co nejlépe vyhovělo danému použití, jsou slibnou oblastí pro výzkum. Typickými rozpouštědly jsou: A-MDEA, Purisol, Sulfinol a UCARSOL [19].

Tab. 8: Nejvýznamnější absorpční procesy [21].

Název procesu	Chemický název rozpouštědla
<b>Systémy využívající fyzikální absorpce</b>	
Purisol	N-metyl-2-pyrrolidon (NMP)
Rectisol	Metanol
Fluorosolv	Propylen karbonát
Selexsol	Polyethylenglykol dimetylether
<b>Chemická činidla</b>	
MEA	voda/monoetanolamin (20 %)
Benfield	voda/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 - 30 %) + dietanolamin
Vetrocoke	voda/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + glycin
DGA	voda/diglykolamin (60%)
MDEA	voda/metyldietanolamin (40%)
<b>Hybridní systémy</b>	
Sulfinol	sulfolany/DIPE
TEA-MEA	trietanolamin/monoethanolamin/voda/sulfolany/MDEA

### 3.1.2 Adsorpční techniky separace CO<sub>2</sub>

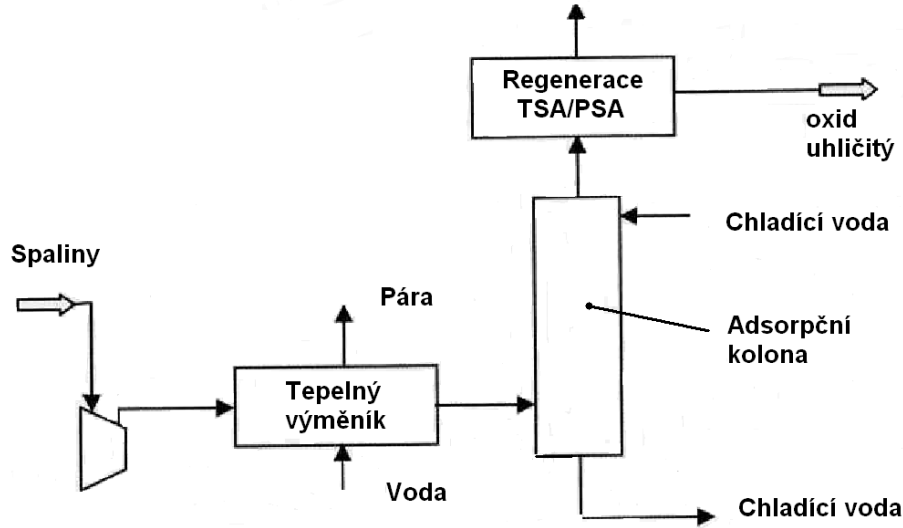
Metody adsorpce CO<sub>2</sub> na povrchu pevných látek využívají chemické nebo fyzikální přitažlivosti mezi plynem a aktivními body na pevné látce. Existuje několik adsorpčních metod, které se využívají v průmyslovém měřítku a lze jich využít k odstraňování CO<sub>2</sub> ze spalin elektrárny. Nejblíže k CCS má adsorpční technologie používaná k separaci CO<sub>2</sub> z plynné směsi CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> při výrobě vodíku [19]. Schéma adsorpce je na obr. 9.

Některé pórovité tuhé látky s velkým povrchem jsou schopny adsorpce velkého množství plynu na jednotku objemu. K oddělení CO<sub>2</sub> ze spalin elektrárny se využívá adsorpčních vrstev oxidu hlinitého, molekulových zeolitových sít nebo aktivního uhlí. Kompromis mezi schopností adsorbentu zachycovat plyn a energetickou náročností při regeneraci (odstranění zachyceného plynu) určuje ekonomickou výkonnost procesu. Jeden nebo více adsorberů pracuje v režimu adsorpce, zatímco adsorbéry v režimu desorpce jsou "odpojeny" od trasy dopravy plynu. Poté, co je vyčerpána adsorpční kapacita, může být adsorpční lože regenerováno. Komerčně jsou využívány převážně tyto metody regenerace adsorbentu:

**Regenerace snížením tlaku (PSA):** Adsorpce a desorpce je realizována střídavým zvýšením a snížením pracovního tlaku v adsorberu, při čemž se zachycené plyny z lože odloučí. Cykly regenerace a adsorpce jsou poměrně krátké a měří se obvykle v minutách. Je to nejčastěji využívaný způsob regenerace sorbentu, například v procesu parního reformingu zemního plynu pro výrobu vodíku.

**Regenerace zvýšením teploty (TSA):** využívá k desorpci  $\text{CO}_2$  z adsorpčního lóže zvýšené teploty. Nevýhodou je, že regenerační cykly jsou dosti dlouhé (měřeno na hodiny) a vyžadují větší množství sorbentu než systémy využívající změnu tlaku.

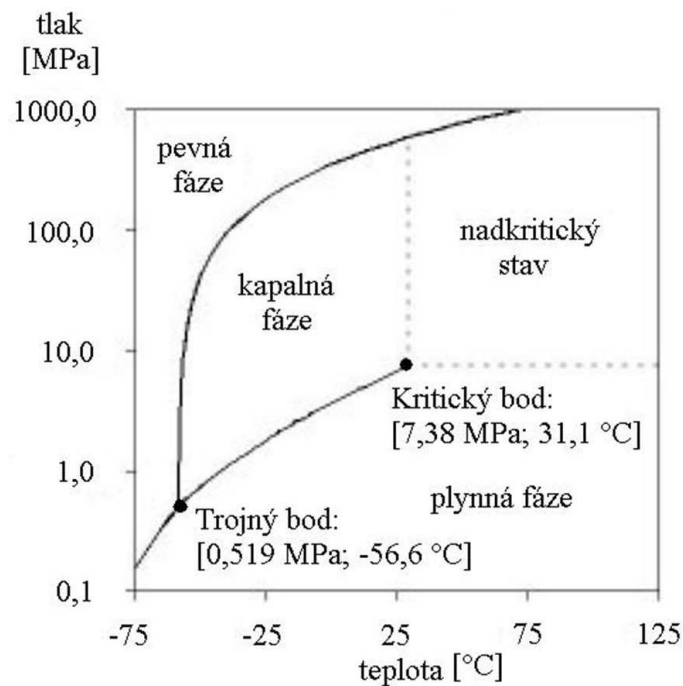
Adsorpce zatím není považována za ekonomicky atraktivní k zachycování  $\text{CO}_2$  ve velkém měřítku, neboť kapacita a selektivita  $\text{CO}_2$  dostupných sorbentů je nízká [19].



Obr. 9: Schéma adsorpčního procesu [18].

### 3.1.3 Kryogenní techniky separace CO<sub>2</sub>

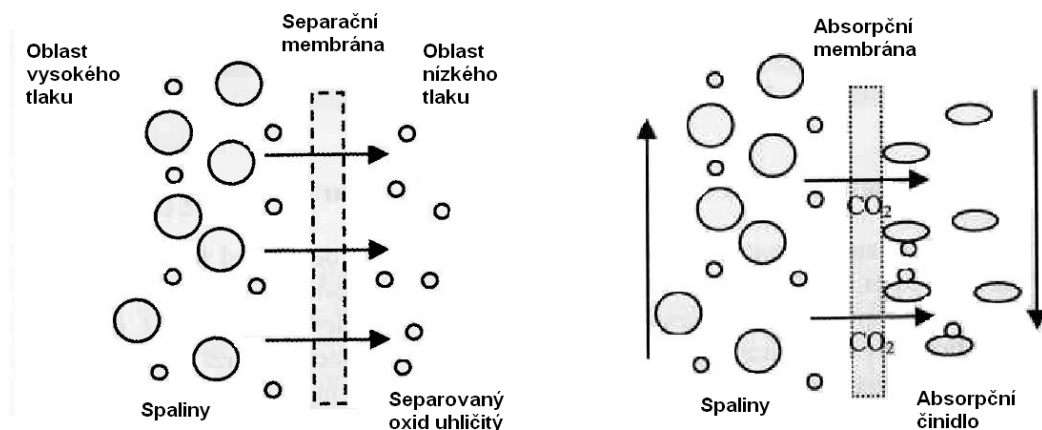
CO<sub>2</sub> může být fyzikálně oddělen od ostatních plynů tak, že je zkapalněn. Kryogenní separace vede k fázovým přeměnám CO<sub>2</sub> (viz obr. 10) a ostatních plynů vyvolaných stlačením a ochlazením vstupního proudu. Tento proces je nejefektivnější, když vstupní proud plynů obsahuje složky s výrazně rozdílnou teplotou varu. Kryogenní separace je již komerčně využívána k čištění proudů s vysokou koncentrací CO<sub>2</sub> (> 90%), ale obvykle se nepoužívá u proudů s nízkou koncentrací CO<sub>2</sub>. Bohužel je proces často komplikován nečistotami (SO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub>), které mohou kryogenní proces ztěžovat [19]. Také přítomnost vody způsobuje problémy, takže vstupní proud musí být před ochlazením vysušen. Kromě toho je komplikovaná také fázová přeměna CO<sub>2</sub> a může vést k vytváření pevných částic, které ucpávají zařízení a snižují přestup tepla. Nutnost stlačování a ochlazování plynu dělá kryogenní proces energeticky náročným a proto i drahým. Nicméně kryogenní separace může být efektivní pro vysoce koncentrovaný proud CO<sub>2</sub> například u technologie Oxy-Fuel [19].



Obr. 10: Fázový diagram CO<sub>2</sub>.

### 3.1.4 Membránové techniky separace CO<sub>2</sub>

Jsou možné dva membránové procesy zachycování CO<sub>2</sub>, a sice separační membránou a absorpce plynu na membráně. Princip obou membrán je znázorněn na obr. 11.



Obr. 11: Princip separační a absorpčních membrán [19].

#### *Separací membrány*

jsou založeny na rozdílu ve vzájemném fyzikálním a chemickém působení složek přítomných v plynné směsi při styku s materiálem membrány, což se projevuje tak, že jedna složka difunduje membránou rychleji než ostatní [22].

Proces separace je řízen propustností a selektivitou membrány. Propustnost daného plynu membránou je dána rychlostí jeho proudění přes membránu při daném tlakovém rozdílu. Selektivita membrány je schopnost jednoho z plynů prostupovat rychleji, než ostatní. Je udávána číslem, které vyjadřuje, kolikrát rychleji membránou prostupuje CO<sub>2</sub>, než ostatní plynné složky vstupního proudu. Membrány pro separaci CO<sub>2</sub> mají selektivitu 120 až 250 v závislosti na tlaku a teplotě [22].

Ideální pro separaci CO<sub>2</sub> je proud s vysokou koncentrací CO<sub>2</sub> prostupující přes membránu, která je vysoce selektivní pro CO<sub>2</sub>. Nicméně v praxi mívají spaliny nízký tlak, nízkou koncentraci CO<sub>2</sub> a mnoho plynných složek (např. NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> a vodní pára). Navíc je velmi komplikované vyrábět membrány s vysokou selektivitou, neboť zvýšením propustnosti pro jeden plyn se často zvyšuje také propustnost jiného plynu.

Nejrozvinutější separační membrány jsou polymerové membrány, které dosahují nejvyššího výtěžku CO<sub>2</sub>, ale nemohou se používat při vysokých teplotách, proto se musí spaliny nejprve ochladit. Keramické membrány se dají používat za vysokých teplot, ale mají nižší účinnost zachycování CO<sub>2</sub>.

### *Absorpční membrány*

jsou další možností, jak separovat CO<sub>2</sub>. Využívá se jich ke styku proudu směsi plynů (spaliny, syntézní plyn) a kapalného absorpčního činidla (např. MEA), zvyšuje se tak účinnost fyzikální nebo chemické absorpce. Zvýšením kontaktní plochy je možné zmenšit velikost vypírky a tak i investiční náklady. Separace je způsobena přítomností absorpčního činidla na jedné straně membrány, které selektivně odstraňuje CO<sub>2</sub> z proudu plynu z druhé strany membrány. Oproti membránám k separaci plynu není zásadou, aby membrána měla vůbec nějakou selektivitu. Úlohou membrány je, aby udržovala proudy plynu a kapaliny oddělené. Membránová technologie je komerčně využívána k separaci vodíku, ale stále se potřebuje významně rozvinout, než bude použita k zachycování CO<sub>2</sub> ve významnějším měřítku [19].

Membránová technologie je komerčně využívána k separaci vodíku, ale stále se potřebuje významně rozvinout, než bude použita k zachycování CO<sub>2</sub> ve významnějším měřítku.

Podle nových studií [22], zaměřených na separaci CO<sub>2</sub> ze směsí CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> membránovou technologií, lze dosáhnout membránovou technologií lepších výsledků (týká se energetické náročnosti) než aminovou absorpcí, překročí-li objemová koncentrace CO<sub>2</sub> ve vstupní směsi 20 %. Tyto podmínky jsou typické pro cementárny nebo při produkci oceli a při spalování fosilních paliv s kyslíkem, namísto vzduchu.

### 3.1.5 Porovnání různých možností separace CO<sub>2</sub>

Výběr technologie zachycování CO<sub>2</sub> se zpravidla odvíjí od vlastností spalin - teploty, tlaku a především koncentrace CO<sub>2</sub>. Koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalinách je závislá na druhu paliva a typu energetické výroby. U elektráren s kotli na fosilní paliva se pohybuje v rozmezí od 10 obj. % u kotlů spalujících plyn až do 18 obj. % u kotlů spalujících hnědá uhlí. U kombinovaných paroplynových cyklů se obvykle koncentrace CO<sub>2</sub> ve výstupních plynech nachází v závislosti na vstupním palivu v rozmezí 3-5 obj. %. Odstraňování CO<sub>2</sub> ze spalin je zpravidla založeno na separačních principech jako je chemická absorpce, adsorpce a technika membrán [23].

V tab. 9 jsou výsledky výzkumu, který prováděla agentura IEA. Studovala se čtyři následující schémata výroby energie:

- moderní elektrárna na práškové uhlí (PC), vybavená odsiřováním spalin a provozovaná v podkritickém parním cyklu, což předpokládalo 40 % účinnost
- elektrárna na zemní plyn s paroplynovým cyklem (NGCC), kde se předpokládala celková elektrická účinnost 52 %
- elektrárna vybavená integrovaným zplyňováním s paroplynovým cyklem (IGCC), při kterém se přivádí do zplyňovacího zařízení s generátorem hořákového typu (s unášeným ložem) proud uhelného kalu (zpravidla suspenze paliva s vodou) za dmýchání kyslíku, s předpokládanou účinností 42 %
- elektrárna spalující práškové uhlí s kyslíkem za použití recyklovaného CO<sub>2</sub> ke zmírnění teploty spalování (PC + oxyfuel), s předpokladem účinnosti 33 %. Je třeba poznamenat, že na tuto techniku je třeba pohlížet z hlediska vzdáleného horizontu uplatnění.

Jako výchozí základna se u každé zmíněné techniky předpokládala elektrárna o 500 MW<sub>e</sub> s dobou provozu 35 let. Kromě toho se u elektráren předpokládalo chlazení mořskou vodou a tudíž i jejich umístění na pobřeží západní Evropy. Okolní podmínky jsou 15 °C, 1,013 baru, poměrná vlhkost 60 % a teplota disponibilní chladicí vody 15 °C. Palivem u projektů je mezinárodně obchodovatelné australské bituminózní uhlí s obsahem 0,86 % síry z dolu Drayton. Emise ze závodu se řídí podle směrnic EU. Také se specifikovalo 90 % odsíření.

U případové studie NGCC se k dosažení čistého energetického výkonu 500 MW<sub>e</sub> využívá dvou plynových turbín a palivem je obvyklý zemní plyn z těžební oblasti Brent.

Je třeba poznamenat, že v těchto hodnotách nejsou započítány náklady na zneškodnění oxidu uhličitého, což bude nutným opatřením u většiny uváděných technik.

Tab. 9: Porovnání technik separace CO<sub>2</sub> aplikovaných na různé typy elektráren [21].

Provozní parametr	Technika odstranění CO <sub>2</sub>	PC	CCGT	IGCC	PC + oxyfuel
	směrná účinnost bez odstranění CO <sub>2</sub> (%)	40	52	42	33
Změny čisté účinnosti při uplatnění různých technik k odstranění CO <sub>2</sub> v souladu s daným referenčním případem (%)	absorpce	29	42	28	30
	adsorpce PSA	28	33	26	29
	adsorpce TSA	29	39	29	-
	kryogenní technika	-	-	36	27
	separace membránou	31	31	26	31
	absorpční membrána + MEA	30	47	32	30
Množství zachyceného CO <sub>2</sub> (%)	absorpce	90	85	90	99
	adsorpce PSA, TSA	95	95	95	95
	kryogenní technika	-	-	85	85
	separace membránou	80	80	80	80
	absorpční membrána + MEA	80	80	80	80
Náklady na tunu při zachyceného CO <sub>2</sub> (EUR/ t CO <sub>2</sub> )	absorpce	40	63	99	18
	adsorpce PSA	96	623	235	24
	adsorpce TSA	302	459	413	-
	kryogenní technika	-	-	26	29
	separace membránou	53	384	143	10
	absorpční membrána + MEA	51	35	48	18
Měrné investiční náklady (EUR/kW)	referenční případ s odstraněním CO <sub>2</sub> a bez něho	1213	805	1790	2344
	absorpce	2112	1567	3731	3557
	adsorpce PSA	1569	1376	2465	2510
	adsorpce TSA	2363	1779	3475	-
	kryogenní technika	-	-	2763	4125
	separace membránou	2411	3573	5567	2537
	absorpční membrána + MEA	1885	-	3137	-

### 3.1.6 Náklady na separaci, transport a ukládání CO<sub>2</sub>

Komplexní řešení problematiky vypouštění emisí CO<sub>2</sub> z elektráren znamená řešení celého řetězce od vlastního zachycení CO<sub>2</sub> přes transport zachyceného CO<sub>2</sub> až k jeho ukládání, případně průmyslovému využití. Z hlediska zvládnutí technologie celého řetězce ekonomicky akceptovatelným způsobem je nejslabším článkem řešení zachycování CO<sub>2</sub>.

Výzkum a vývoj technologie zachycování zatím nedosáhl stavu umožňujícího komerční využívání v podmínkách elektrárenských bloků běžných výkonů (viz tab. 10).

Problematice ukládání CO<sub>2</sub> se kromě energetického výzkumu věnuje i těžební průmysl a to hlavně v souvislosti s využitím CO<sub>2</sub> k zvýšení výtěžnosti ropných ložisek.

Technologie ukládání CO<sub>2</sub>, obdobně jako technologie zachycování CO<sub>2</sub>, budou muset projít před komerčním nasazením v energetice fází demonstračních zařízení a pilotních projektů, které prověří proveditelnost a funkčnost navržených řešení a poskytnou podklady pro reálnější zhodnocení ekonomických dopadů nasazení nových technologií. Problematiku transportu CO<sub>2</sub> lze považovat za technicky zvládnutou [17].

Tab. 10: Stupeň rozvinutosti jednotlivých složek CCS [17].

Složka CCS	Technologie CCS	Výzkum	Demonstrační fáze	Ekonomicky uskutečnitelné	Tržně rozvinuté
Separace CO <sub>2</sub>	Po spalování			X	
	Před spalováním			X	
	Oxy-Fuel		X		
Transport CO <sub>2</sub>	Potrubní				X
	Lodní			X	
Geologické ukládání	EOR				X
	Salinní formace			X	
	ECBM		X		
Ukládání do oceánu	Přímé vstřikování	X			

Tab. 11: Náklady na CCS u velkokapacitních zařízení [17].

Složka CCS	Náklady [USD/t CO <sub>2</sub> ]	Poznámky
Separace CO <sub>2</sub> z uhelné nebo plynové elektrárny	15 - 75	
Separace CO <sub>2</sub> z produkce vodíku a amoniaku	5 - 55	
Separace CO <sub>2</sub> z jiných průmyslových zdrojů	25 - 115	
Transport	1 - 8	250 km potrubím
Geologické ukládání	0,5 - 8	bez výnosů z EOR,
Monitorování a prověřování bezpečnosti geologického uložení	0,1 - 0,3	
Ukládání CO <sub>2</sub> do oceánu	5 - 30	včetně pobřežní dopravy 100 - 500 km

Náklady na jednotlivé složky systému CCS, při ceně zemního plynu 2,8 - 4,4 USD/GJ a ceně uhlí 1 - 1,5 USD/GJ jsou uvedeny v tab. 11. Pro maximální snížení nákladů na CCS je vhodné injektovat CO<sub>2</sub> zejména do ložisek ropy, nebo zemního plynu (EOR, EGR) čímž je zvýšena výtěžitelnost těchto ložisek a sníženy náklady na těžbu viz kapitola 3.1.

### 3.2 Zvyšování účinnosti stávajících elektráren

Tato kapitola popisuje technologie výroby elektrické energie NGCC a IGCC, které v současné době dosahují nejvyšší tepelné účinnosti a popisuje také technologii Oxy-Fuel, která zvyšuje účinnost stávajících zařízení na výrobu energie a může být použita také v nových elektrárnách, neboť jak už bylo řečeno v kapitole 2.1: klíčovým parametrem paliv je jejich výhřevnost, cena a množství CO<sub>2</sub> vyprodukovaného na jednotku uvolněné energie.

Z uvedeného důvodu byl definován emisní faktor, který porovnává množství oxidu uhličitého vzniklého spálením 1 kg paliva a výhřevnost paliva. Bude-li uveden obsah uhlíku v palivu  $C^r$  a výhřevnost paliva LHV, bude emisní faktor vyjádřen rovnicí (12) [7].

$$E_c = \frac{3,7 \cdot C^r}{100 \cdot LHV} \quad (12)$$

Pro hodnocení paliv se také používá emisní faktor uhlíku, který porovnává obsah uhlíku v palivu s výhřevností paliva. Tato hodnocení umožňují srovnání různých druhů paliv. Nejmenší emisní faktor uhlíku mají paliva s nízkým obsahem uhlíku a s vysokou výhřevností. Jde však o hodnocení dávno vzniklých paliv, nikoliv o hodnocení způsobu jejich využívání. Racionální hodnocení musí vycházet z toho, že rozhodující je množství získané, nikoli vložené energie, a musí vzít v úvahu účinnost transformace energie  $\eta_c$ . Pro hodnocení energetických zdrojů je vhodné definovat měrnou emisi  $e_{CO_2}$  (viz. rovnice 13), vyjadřující množství vyprodukovaného oxidu uhličitého připadající na jednotku vyrobené energie.

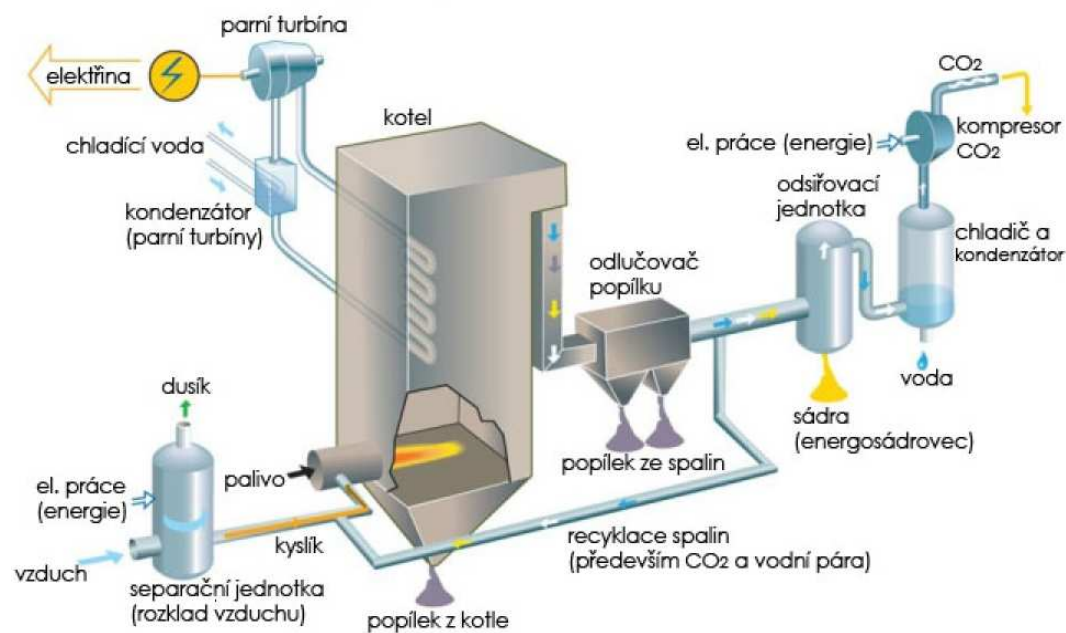
$$e_{CO_2} = 13,32 \cdot \frac{C^r}{LHV \cdot \eta_c} \quad (13)$$

Takto vyjádřená měrná emise oxidu uhličitého z energetických zdrojů bere v úvahu úroveň technického rozvoje, vývoj technologií a stav lidského poznání a rovnice (10) jednoznačně ukazuje, že racionálně lze emise snižovat zvyšováním účinnosti využití uvolněné energie.

$$e_{CO_2} = \frac{konst.}{\eta_c} \quad (14)$$

Pro konkrétní palivo se rovnice (13) zjednoduší na tvar (14), který vyjadřuje, že: Snižování emisí oxidu uhličitého z energetických zdrojů je totéž, co zvyšování jejich účinnosti [7].

### 3.2.1 Technologie Oxy-Fuel



Obr. 12: Schéma procesu Oxy-Fuel [24].

Nízká koncentrace CO<sub>2</sub> v běžných spalínách (3 % až 14 %) je způsobená tím, že se ke spalování využívá vzduch. Vysoký obsah dusíku ve vzduchu (78 % obj.) snižuje koncentraci CO<sub>2</sub> ve spalínách. Nízká koncentrace CO<sub>2</sub> má významný dopad na investiční a provozní náklady separačního procesu, neboť musí být zpracován velký objem plynu s relativně malým výtěžkem CO<sub>2</sub>.

Podstatou spalovacího děje je oxidační reakce, proto je možné ke spalování uvažovat použití plynu se zvýšenou koncentrací kyslíku, nebo dokonce samotný kyslík. Z toho důvodu je jednou ze strategií ke snižování nákladů na separaci CO<sub>2</sub> modifikovat elektrárny tak, aby byl ke spalování místo vzduchu používán kyslík a zvýšit tak koncentraci CO<sub>2</sub> ve spalínách.

Technologie Oxy-Fuel (spalování paliv s koncentrovaným kyslíkem viz obr. 12) využívá ke spalování kyslík o čistotě 95 % nebo vyšší, ten je přiváděn do kotle, ve kterém je spalováno například práškové uhlí.

Většina vzniklých spalín (70 - 80 %), které jsou bohaté na CO<sub>2</sub> ) je po odloučení popílku recyklována zpět do spalovací komory, aby udržovaly v plynové turbíně přijatelnou teplotu.

Byl proveden výpočet složení spalín procesu Oxy-Fuel produkovaných při spalování jihomoravského lignitu, těženého v okolí Mikulčic, jehož složení je uvedeno v tab. 12 s plynem, obsahujícím 95 % obj. O<sub>2</sub> a 5 % obj. N<sub>2</sub>. Množství stechiometrického kyslíku a koeficienty spotřeby kyslíku při stechiometrickém spalování jednotlivých prvků, zastoupených v hořlavině jsou uvedeny v tab. 13. Vysoký obsah vody v uvažovaném uhlí má za následek „pouze“ 38,5 % obj. CO<sub>2</sub> ve spalínách viz tab. 14.

Tab. 12: Složení jihomoravského lignitu [25].

Složení paliva	obsah [% hm.]
hořlavina	41,11
voda	46,89
popeloviny	12,00
celkem	100
Složení hořlaviny	obsah [% hm.]
C	73,00
H	6,00
O	19,40
N	1,00
S	0,60
celkem	100,00

$$V_{O_2,STECH} = V_n \cdot \left( \frac{x_C}{MW(C)} + \frac{0,25 \cdot x_H}{MW(H)} + \frac{x_S}{MW(S)} - \frac{x_O}{2 \cdot MW(O)} \right) \quad (15)$$

Tab. 13: Výpočet stechiometrické spotřeby kyslíku při spálení jednotkového množství hořlaviny.

Složka hořlaviny	koncentrace [% hmot.]	Koeficient spotřeby kyslíku	MW [kg/kmol]	Spotřeba kyslíku [kmol/kg hořlaviny]	Spotřeba kyslíku [m <sup>3</sup> /kg hořlaviny]
C	73,00	1	12,01070	0,06078	1,36230
H	6,00	0,25	1,00790	0,01488	0,33357
O	19,40	-0,5	15,99940	-0,00606	-0,13589
N	1,00	0	14,00674	0,00000	0,00000
S	0,60	1	32,06600	0,00019	0,00419
celkem	100,00			0,06979	1,56418

Výpočet množství spalin při spalování lignitu se směsí plynu 95 % obj. O<sub>2</sub> a 5 % obj. N<sub>2</sub>:

$$V(CO_2) = \frac{Cmb}{100} \cdot V_n \cdot \frac{x_C}{MW(C)} \quad (16)$$

$$V(H_2O) = \frac{Cmb}{100} \cdot V_n \cdot \frac{0,5 \cdot x_H}{MW(H)} + V_n \cdot \frac{W_i^r}{100 \cdot MW(H_2O)} \quad (17)$$

$$V(N_2) = \frac{Cmb}{100} \cdot V_n \cdot \frac{0,5 \cdot x_N}{MW(N)} + V_{SP} \cdot y_{SP,N_2} \quad (18)$$

$$V(O_2) = V_{SP} \cdot y_{SP,O_2} - V_{O_2,Stech} \quad (19)$$

$$V(SO_2) = \frac{Cmb}{100} \cdot V_n \cdot \frac{x_S}{MW_S} \quad (20)$$

Tab. 14: Vypočítaná koncentrace jednotlivých složek ve spalínách při procesu Oxy-Fuel.

bilance spalování 1 kg paliva					
Složka spalín	složky vzniklé jako produkty spalování [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /kg]	složky ze spalného plynu [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /kg paliva]	celkem spalín [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /kg paliva]	celkem spalín [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	konc. Složek ve spalínách [% obj.]
CO <sub>2</sub>	0,5600	0,0000	0,5600	56,0043	38,4498
H <sub>2</sub> O	0,8577	0,0000	0,8577	85,7657	58,8825
N <sub>2</sub>	0,0033	0,0338	0,0371	3,7133	2,5494
O <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SO <sub>2</sub>	0,0017	0,0000	0,0017	0,1724	0,1184
Celkem			1,4566	145,6558	100,0000

V současnosti jsou materiály (feritické a austenitické žárovevné oceli a vysoce legované polykrystalické a monokrystalické slitiny) plynových turbín schopny pracovat při teplotě až 1250 °C.

Nově vyvíjené materiály (jedná se o intermetalické sloučeniny - Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, FeAl, Fe<sub>3</sub>Al a TiAl) pro plynové turbíny umožní dosáhnout provozní teploty v turbíně až 1425 °C. Parní turbíny budou schopny díky novým materiálům (Kovové a keramické kompozitní materiály na bázi titanu. Složení těchto kompozitních materiálů je však obtížné specifikovat, neboť jde o know-how firem zabývajících se výrobou těchto materiálů) k výrobě elektrické energie využívat páru o teplotě až 700 °C a tlaku až 35MPa [33].

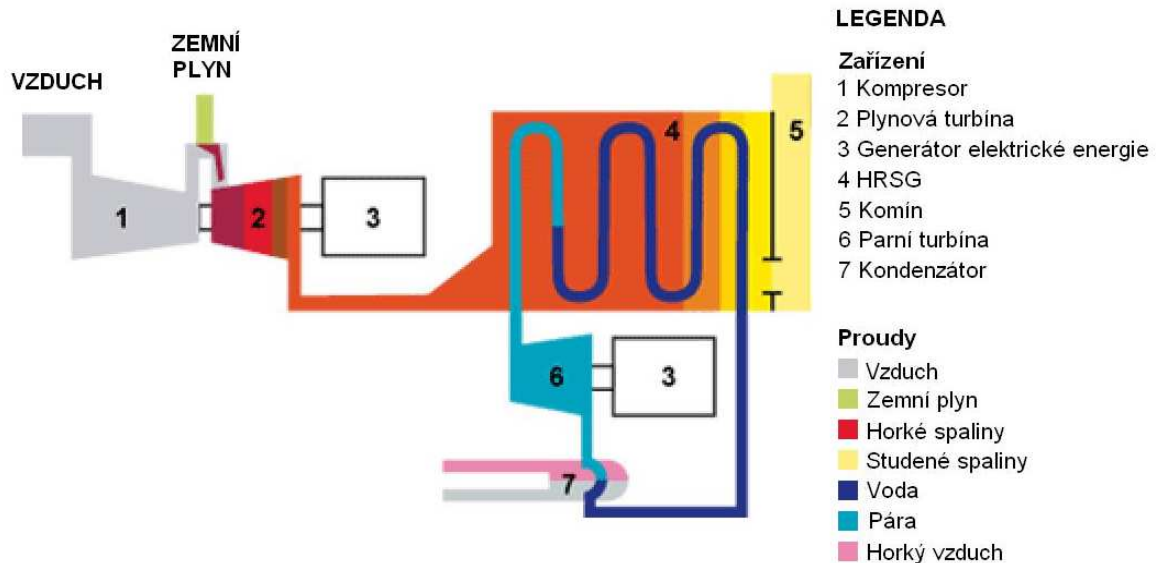
Současná cena materiálu na bázi niklu (Alloy A617) jednoho metru hlavního parovodu mezi kotlem a turbínou je pro tyto parametry (pára o tlaku 35 MPa a teplotě 700 °C) u předpokládaného pilotního bloku 400 MW cca 14násobná ve srovnání s běžně užívaným materiálem P91 u bloků s běžnými parametry (540 °C, 25 MPa), avšak účinnost výroby elektřiny se při spalování hnědého uhlí zvýší z 38 % na 50 %, což má za následek úsporu paliva a snížení emisí CO<sub>2</sub> [33].

Spaliny (skládající se převážně z CO<sub>2</sub>, vodní páry a malého množství Ar, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> a dalších složek) vystupující z procesu jsou odsířeny a v nich obsažená voda je zkondenzována. Poté jsou spaliny stlačeny a můžou být transportovány do úložiště. Jelikož ve spalovacím prostředí není téměř přítomen dusík, je potlačena tvorba oxidů dusíku vznikajících mechanismem termické a promptní tvorby NO<sub>x</sub>, nároky na odstraňování NO<sub>x</sub> jsou tedy výrazně sníženy.

V současné době se k získávání čistého kyslíku ze vzduchu používá kryogenní technika, která je nákladná a díky tomu, je oxické spalování v porovnání s ostatními metodami příliš drahé. Spotřeba elektřiny pro Cryo-ASU (jednotka k oddělování složek vzduchu) činí okolo 20 až 25 % produkce elektrárny, což znamená výrazné zvýšení nákladů na výrobu elektrické energie. Avšak nové vývojové trendy v separaci složek vzduchu (převážně jde o membránové

technologie) se zdají být slibným řešením ke snížení nákladů na oxické spalování. Vývoj je zaměřen na nové efektivnější způsoby získávání kyslíku. Pokud by byl vyroben membránový systém, pro separaci kyslíku ze vzduchu, který by byl funkční v měřítku vyžadovaném v elektrárnách, energetické požadavky na získávání kyslíku by se snížily o více než 30 % v porovnání se současnou kryogenní separací kyslíku [19].

### 3.2.2 Elektrárny typu NGCC



Obr. 13: Schéma technologie NGCC.

V elektrárnách typu NGCC (Natural Gas Combined Cycle) se jako palivo používá zemní plyn. Výhodou zemního plynu je, že na rozdíl od uhlí téměř neobsahuje sírné látky, proto jsou sníženy investiční i provozní náklady na čištění spalin.

Zemní plyn je spalován ve spalovací komoře plynové turbíny, která pohání generátor elektrického proudu, čerpadla a kompresory zapojené do procesu. Spaliny vystupující z plynové turbíny mají teplotu kolem 500 °C a jsou vedeny do HRSG (Heat Recovery Steam Generator), kde je využit tepelný obsah spalin k výrobě vysokotlaké páry. Tato pára je vedena do parní turbíny, která pohání další generátor elektrické energie.

Využití tepelného obsahu spalin k produkci páry a využití této páry ke generaci dodatečné energie pomocí parní turbíny zvyšuje účinnost výroby elektrické energie nových elektráren typu NGCC až na 50 %. Zvýšení celkové účinnosti až na 85 % může být dosaženo kombinovanou výrobou tepla a elektrické energie – CHP (Combined Heat and Power Generation). Nízkotlaká pára vystupující z parní turbíny snížila svou teplotu, ale může být použita pro teplárenské účely [26].

Nejčastější uspořádání elektrárny typu NGCC sestávající z jedné plynové turbíny a jedné parní turbíny je znázorněno na obr. 13.

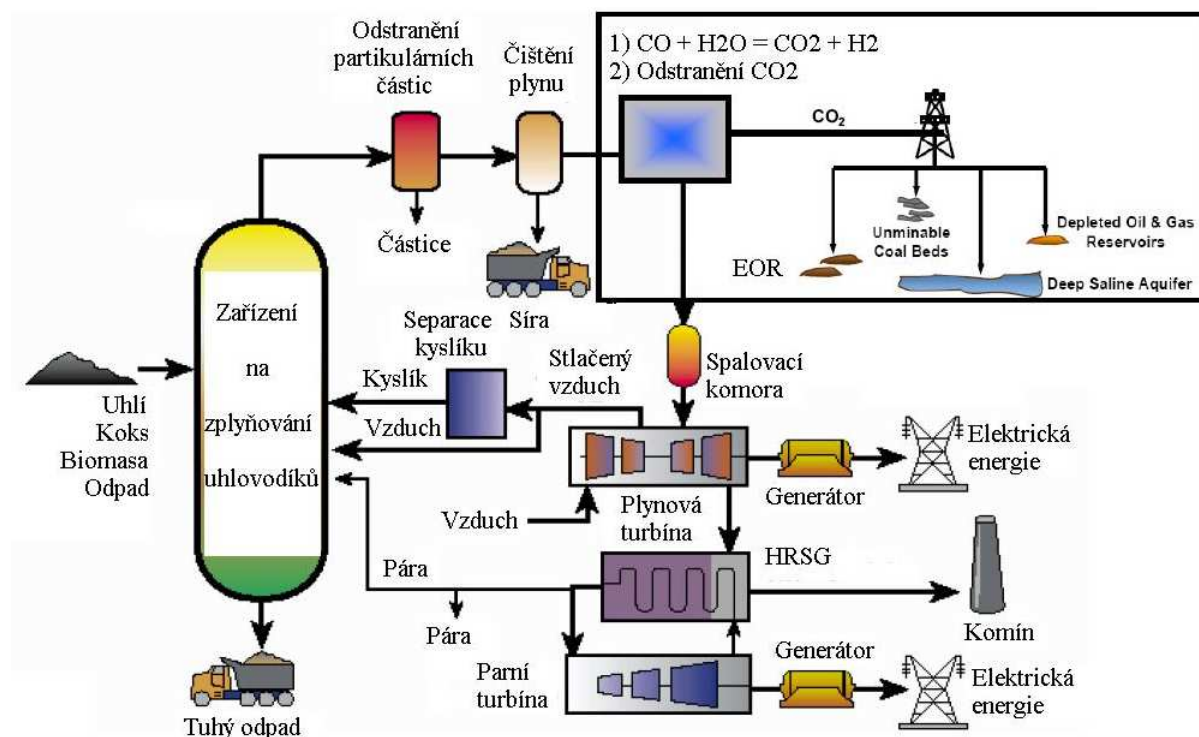
Stále častěji elektrárny typu NGCC využívají dva nebo tři generátory elektrického proudu poháněné plynovými turbínami a vysokotlaká pára vyrobená v HRSG pohání jednu proporcionálně větší parní turbínu.

Produkce CO<sub>2</sub> na jednotku vyrobené energie v elektrárně typu NGCC je uvedena v tab. 16. Náklady na výrobu elektrické energie v elektrárně typu NGCC jsou uvedeny v tab. 15.

### 3.2.3 Elektrárny typu IGCC

Elektrárny typu IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) také využívají pro výrobu elektrické energie plynovou i parní turbínu. Na rozdíl od NGCC však není ve spalovací komoře plynové turbíny spalován zemní plyn, ale vodík o čistotě 95 % [27]. Tento vodík k pohonu plynové turbíny je získán izolací ze syntézního plynu, který vzniká zplyňováním uhlovodíků: uhlí, biomasy, těžkých ropných frakcí a zplyňovat lze i komunální odpad.

V elektrárnách typu IGCC je oxid uhličitý separován ze syntézního plynu, který se skládá převážně z H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a menšího podílu CO a CH<sub>4</sub>. Separací CO<sub>2</sub> ze syntézního plynu jsou jednak izolovány emise CO<sub>2</sub> a také je získáno palivo pro plynovou turbínu - H<sub>2</sub>. Schéma výroby elektřiny v elektrárně typu IGCC je na obr. 14.



Obr. 14: Schéma technologie IGCC [28].

*Výroba paliva pro IGCC:*

Termochemické zplyňování uhlí, biomasy a ropných zbytků je složitá termochemická přeměna organické hmoty v nízkovýhřevný plyn obsahující zejména CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a další příměsi, z nichž nežádoucími jsou sloučeniny síry, eventuálně chloru a uhlovodíkové dehtovité podíly. Proces zplyňování zahrnuje celou řadu reakcí.

Proces probíhá za vyšších teplot, typicky při 750 °C až 1000 °C. Teplo pro endotermické reakce bývá nejčastěji získáváno částečnou oxidací zplyňovaného materiálu (21) (čistým kyslíkem nebo kyslíkem z proudu vzduchu) nebo je dodáváno z externích zdrojů. Rozšířenější technologií je zplyňování pomocí vzduchu, neboť odpadají náklady a riziko pojící se s produkcí kyslíku a jeho využíváním při tomto typu zplyňování, stejně jako složitost a náklady na řadu reaktorů nutných pro zplyňování parou, kdy je zapotřebí dvou reaktorů. Vzniklý plyn je po vyčištění od dehtů, sirných a chlorovaných minoritních látek vhodný pro provoz kotlů, motorů a turbín, nikoliv však pro přenos plynovody a to v důsledku své nízké energetické hustoty (4 až 7 MJ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>) [29].

Nízká výhřevnost plynu při zplyňování vzduchem je v důsledku naředění plynu dusíkem (více než 50 %). Při zplyňování směsí vzduchu a kyslíku, popř. při využití vodní páry jako zplyňovacího média vzniká středně výhřevný plyn o výhřevnosti 10 - 15 MJ/m<sup>3</sup><sub>N</sub> [29].

Systémy pro zplyňování biopaliv jsou složitější než technologie spalování, proto mají vyšší investiční náklady. Velkou výhodou zplyňovacích systémů však zůstává vyšší činnost - při menších nebo středních výkonových úrovních mívají klasické spalovací systémy s parní turbínou účinnost 15 % až 20 %, zatímco systémy zplyňování okolo 35 %.

Další výhodou zplyňování zůstává možnost náhrady zemního plynu v jiných technologických procesech. Rovněž tak lze zplyňováním specifických druhů paliv zabránit potížím při jejich přímém spalování v kotlích, jako např. vznik úsad, vznik škodlivých emisí apod. Na druhou stranu se musí produkční plyn čistit od dehtů, jinak dochází k zanášení armatur.

Technologická jednotka IGCC o celkovém termickém výkonu 400 MW se zplyňovacími reaktory se sesuvným ložem je provozována mimo jiné v Tlakové plynárně Vřesová, kde se zpracovává hnědé uhlí ze sokolovské pánve [30].

Primární palivo na bázi uhlovodíků (uhlí, biomasa, komunální odpad) reaguje s podstechiometrickým množstvím kyslíku (podstechiometrickým proto, aby nedošlo k úplné oxidaci na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O) v exotermické reakci (21) a paralelně probíhá reakce uhlovodíků s parou (22) za vzniku syntézního plynu, který se skládá převážně z CO a H<sub>2</sub> [17].

Částečná oxidace:



Parní reforming:



Poté následuje reakce CO ze syntézního plynu s párou, přičemž vzniká CO<sub>2</sub> a další vodík. Tato reakce je známa jako „konverze vodního plynu“ (23).



Nakonec je CO<sub>2</sub> separován ze směsi CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Separace CO<sub>2</sub> ze směsi CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se v současnosti nejčastěji uskutečňuje procesem fyzikální nebo chemické absorpce. Nejčastěji používané rozpouštědla pro separaci CO<sub>2</sub> ze směsi CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> jsou Rectisol, Purisol, Selexol, Benfield, MEA, MDEA a Sulfinol složení těchto rozpouštědel je v kapitole 3.1.1 v tab. 8. Koncentrace CO<sub>2</sub> ve směsi CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> na vstupu do separátoru se pohybuje v rozmezí 15 - 60 % a pracovní tlak je v rozmezí 2 - 7 MPa [17].

Tímto procesem je vyroben vodík jako palivo pro elektrárnu typu IGCC a CO<sub>2</sub> je přitom separován ze směsi CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Produkce CO<sub>2</sub> na jednotku vyrobené energie v elektrárně typu IGCC je uvedena v tab. 16. Náklady na výrobu elektrické energie v elektrárně typu NGCC jsou uvedeny v tab. 15.

### 3.2.4 Srovnání technologií na výrobu energie

V této kapitole jsou shrnuty parametry elektráren s technologií výroby energie IGCC, NGCC a PC. Jak již bylo uvedeno výše: účinnost přeměny chemicky vázané energie paliva na elektrickou energii hraje významnou roli nejenom při snižování emisí CO<sub>2</sub>, ale při výrobě energie celkově. Účinnost výroby elektrické energie jednotlivých typů elektráren je uvedena v tab. 16. Tab. 15 uvádí náklady na výrobu elektrické energie v jednotlivých typech elektráren a zvýšení ceny elektřiny v důsledku separace CO<sub>2</sub>. V nákladech na snížení množství CO<sub>2</sub> není zahrnuta cena za transport a ukládání CO<sub>2</sub>.

Tab. 15: Náklady na separaci CO<sub>2</sub> podle typu elektrárny [17].

		NGCC	PC	IGCC
Referenční elektrárna bez CCS	náklady na elektřinu [USD/kWh]	0,031-0,050	0,043 - 0,052	0,041 - 0,051
Elektrárna se zachytem CO <sub>2</sub>	Nárůst spotřeby paliva [%]	11 - 22	24 - 40	14 - 25
	Snížení emisí CO <sub>2</sub> do atmosféry [kg/kWh]	0,30 - 0,32	0,62 - 0,70	0,59 - 0,73
	Snížení emisí CO <sub>2</sub> do atmosféry [%]	83 - 88	81 - 88	81 - 91
Elektrárna se zachytem CO <sub>2</sub> a jeho geologickým ukládáním	náklady na elektřinu [USD/kWh]	0,043 - 0,077	0,063 - 0,099	0,055 - 0,091
	zvýšení ceny elektřiny [%]	37 - 85	43 - 91	21 - 78
	náklady na snížení množství CO <sub>2</sub> [USD/t CO <sub>2</sub> ]	38 - 91	30 - 71	14 - 53
Elektrárna se zachytem CO <sub>2</sub> a jeho použitím ke zvyšování výtěžnosti ropy nebo plynu - EOR	náklady na elektřinu [USD/kWh]	0,037 - 0,070	0,049 - 0,081	0,040 - 0,075
	zvýšení ceny elektřiny [%]	19 - 63	12 - 57	(-10) - 46
	náklady na snížení množství CO <sub>2</sub> [USD/t CO <sub>2</sub> ]	19 - 68	9 - 44	(-7) - 31

Tab. 16: Srovnání technologií na výrobu el. energie - účinnost, měrné emise CO<sub>2</sub> [17].

Proces	Separace CO <sub>2</sub> A/N	Účinnost [%]	Měrné emise CO <sub>2</sub> [g/kWh]
NGCC	Ne	56	370
	Ano	47-48	60
PC	Ne	46	720
	Ano	33	150
IGCC	Ne	46	710
	Ano	38	130

### 3.3 Chemické využití CO<sub>2</sub> k syntéze uhlovodíků

Poté, co je CO<sub>2</sub> zachycen ze spalin nebo syntézního plynu některou z výše uvedených metod, může s ním být naloženo několika způsoby: může být uložen do podzemí (CCS), nebo může být využit jako surovina k výrobě hodnotných produktů, které se dají uplatnit na trhu aniž, by jimi byl trh zahlcen. Takové požadavky splňuje například metanol (CH<sub>3</sub>OH), který může být využit jako automobilové palivo nebo metan, který vzniká z CO<sub>2</sub> metanizací v procesu RCO<sub>2</sub>.

V kapitole 3.3 jsou popsány 2 procesy, které využívají odpadního CO<sub>2</sub> k výrobě hodnotných produktů. Prvním z nich je Carnolův proces, jehož produktem je metanol a druhým je proces RCO<sub>2</sub>, který přeměňuje CO<sub>2</sub> na metan.

Případová studie procesu RCO<sub>2</sub> je stěžejní částí této práce. V programu CHEMCAD byla vytvořena simulace procesu RCO<sub>2</sub>, byla provedena optimalizace tohoto procesu a jeho materiálová a energetická bilance. Simulace procesu RCO<sub>2</sub> v programu CHEMCAD je v příloze na CD-ROMu. Dosažené výsledky jsou uvedeny v kapitole 3.3.2.

#### 3.3.1 Carnolova technika k odstraňování CO<sub>2</sub> a produkce metanolu

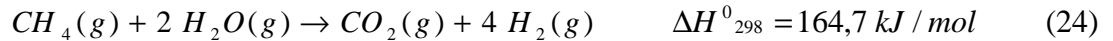
Carnolův systém spojuje odstraňování CO<sub>2</sub> z elektráren (uhelné, zemní plyn) s výrobou metanolu, jako alternativního automobilového paliva. Tento proces produkuje vodík termální dekompozicí zemního plynu a tento vodík reaguje s CO<sub>2</sub>, zachyceným ze spalin (schéma procesu je na obr. 15).

Část zachyceného CO<sub>2</sub> se využívá k výrobě metanolu a část se oddělí v podobě uhlíku v pevné podobě. Tento uhlík se může buď skladovat, nebo prodat. Eliminuje se tak potřeba zneškodňovat CO<sub>2</sub>. Navržený systém také využívá odpadního tepla z výroby metanolu ke snížení potřeby energie při odlučování CO<sub>2</sub> ze spalin.

Celkové emise CO<sub>2</sub> do atmosféry jsou díky Carnolova systému sníženy o 56%, pokud je metanol využíván pro spalování v automobilových motorech [31].

#### *Princip Carnolova procesu:*

- 1) CO<sub>2</sub> je extrahován ze spalin za použití absorpční techniky a rozpouštědla MEA. Tento proces je znám v chemickém průmyslu při výrobě CO<sub>2</sub> a jeho energetické nároky jsou uvedeny v tab. 9. Tyto energetické nároky však mohou být sníženy na méně než 1 % z výkonu elektrárny, pokud je proces extrakce CO<sub>2</sub> ze spalin spojen s metanolovou syntézou (viz bod 3).
- 2) Vodík potřebný k reakci s CO<sub>2</sub> za vzniku metanolu může být získán z CH<sub>4</sub> dvěma způsoby. Konvenční metodou výroby vodíku je parní reforming zemního plynu:



Při tomto procesu však vzniká  $\text{CO}_2$  a tudíž emise  $\text{CO}_2$  vzrůstají. Avšak vodík lze vyrábět bez emisí  $\text{CO}_2$  nekonvenční metodou termické dekompozice metanu:

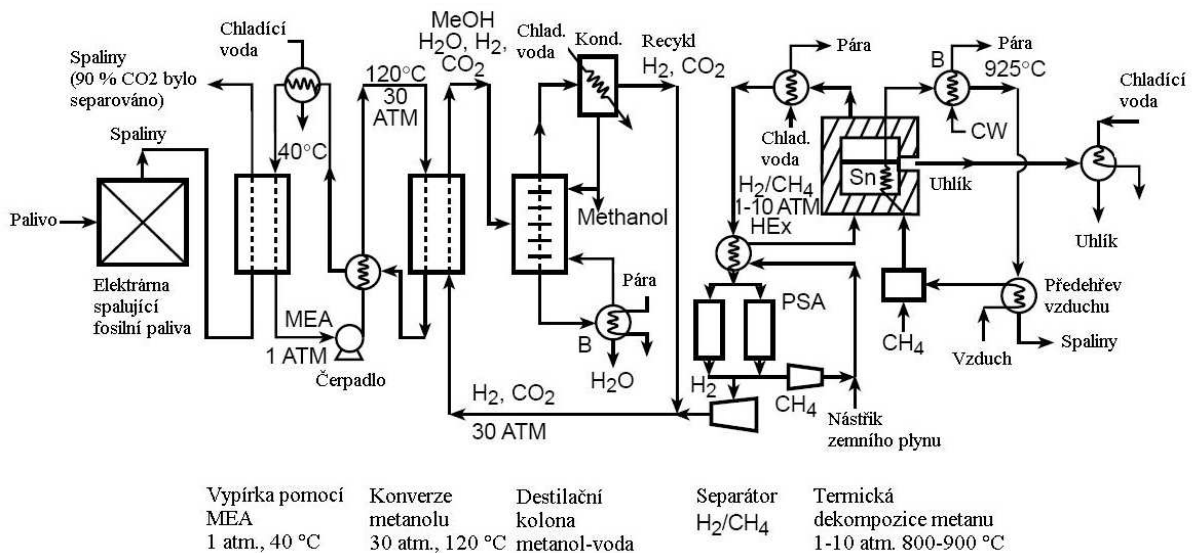


Teplota požadovaná pro tuto operaci je  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  nebo vyšší, pracovní tlak  $0,1$  až  $1 \text{ MPa}$ . Takto vzniklý vodík bude použit v kroku 3 a uhlík může být prodán nebo skladován k dalším účelům. Energetické nároky na termickou dekompozici  $\text{CH}_4$  jsou nižší než na parním reforming zemního plynu.

- 3) Třetí krok procesu se skládá z reakce vodíku (z kroku 2) s  $\text{CO}_2$  (z kroku 1) v plynných fázích. Tato reakce se nazývá metanolová syntéza:



Je to exotermická reakce a teplo, které při ní vzniká je využito při desorpční operaci  $\text{CO}_2$  (krok 1), tudíž energie potřebná k separaci  $90 \%$  emisí  $\text{CO}_2$  ze spalin je snížena na  $1 \%$  z výkonu elektrárny. Metanolová syntéza probíhá v plynné fázi při teplotě  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $5 \text{ MPa}$  za použití katalyzátoru. Syntéza může probíhat i v kapalně fázi za použití katalyzátoru na bázi zinku při nižší teplotě  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $3 \text{ MPa}$ .

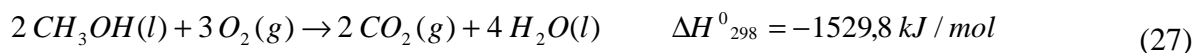


Obr. 15: Schéma Carnolova procesu [30].

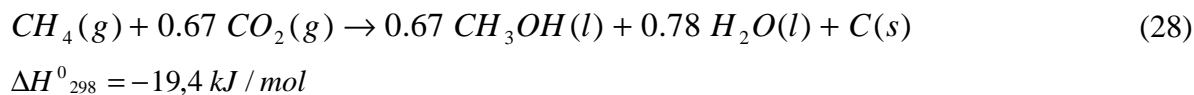
**Metanol jako palivo pro automobily**

Carnolův proces může být považován za slibnou technologii na snižování emisí CO<sub>2</sub> z elektráren, protože velké množství kapalného metanolu které při něm vzniká, může být uplatněno na trhu jako automobilové palivo.

Metanol byl dlouhou dobu používán jako palivo pro spalovací motory závodních automobilů. Rovnice spalování metanolu:



Metanol jako palivo pro spalovací motory má o 40 % nižší emise CO<sub>2</sub> a o 30 % vyšší účinnost než benzín [31]. Výhodou metanolu je, že je kapalný a jako pohonná hmota se dobře skladuje. Tento proces je vhodný i pro menší, rozptýlené zdroje produkující CO<sub>2</sub> než jsou elektrárny. Souhrnná stechiometrie Carnolova procesu:



Měrné emise CO<sub>2</sub> z celého systému zahrnují emise CO<sub>2</sub> na jednotku vytvořené elektrické energie v uhelné elektrárně, emise CO<sub>2</sub> na jednotku energie vyrobeného paliva a emise CO<sub>2</sub> na jednotku energie spotřebovaného paliva. Celkové měrné emise CO<sub>2</sub> na jednotku energie jsou o 56 % nižší, než u konvenčního systému, bez zachycování CO<sub>2</sub> a náklady jsou pouze 1 % z výkonu elektrárny [31].

### 3.3.2 Recyklace CO<sub>2</sub> (RCO<sub>2</sub>) - případová studie

#### Úvod do problematiky recyklace CO<sub>2</sub> (RCO<sub>2</sub>)

V roce 2008 byl na konferenci IT3 v kanadském Montrealu představen proces RCO<sub>2</sub>, který „recykluje“ část CO<sub>2</sub> vzniklého v plynové turbíně při výrobě elektřiny tak, že z tohoto odpadního plynu vyrábí CH<sub>4</sub>, který opět vstupuje do spalovací komory plynové turbíny. Technologie RCO<sub>2</sub> (obr. 16) se skládá ze tří částí:

- 1) Spalování metanu v plynové turbíně
- 2) Do procesu RCO<sub>2</sub> je začleněna výroba vodíku - štěpení vody, při které vzniká vodík pro třetí část procesu
- 3) Metanizace – reakce vodíku a oxidu uhličitého (výroba metanu)

#### Popis probíhajících dějů v procesu RCO<sub>2</sub>

Tři nejdůležitější reakce procesu RCO<sub>2</sub> [32] jsou:

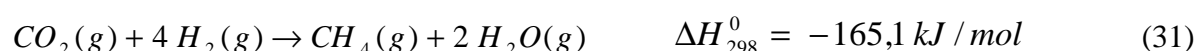
Spalování metanu



Štěpení vody



Metanizace



#### Spalování metanu

Spalování metanu probíhá ve spalovací komoře plynové turbíny. Množství spalovaného metanu je dáno množstvím metanu vytvořeného v reakci (31), ke kterému je dodáván zemní plyn tak, aby byla plně využita kapacita turbíny.

Kyslík, který je vyráběn při reakci (30) je smíchán se spalným vzduchem, to má za následek vyšší koncentraci CO<sub>2</sub> ve spalinách.

Na výrobu elektřiny je spotřebováno pouze 35 % uvolněné tepelné energie. Zbýlých 65 % tepelné energie odchází ve spalinách a bude použito společně s tepelnou energií, vzniklou při reakci (31) ke štěpení vody.

**Štěpení vody**

Klíčovou reakcí procesu RCO<sub>2</sub> je výroba vodíku bez dodatečných emisí CO<sub>2</sub>. Zde je uvedeno několik možností výroby vodíku bez emisí CO<sub>2</sub> tak, jak je uvádí autor procesu RCO<sub>2</sub>:

- elektrolýzou vody za použití kombinace solární a větrné energie
- fotchemickou reakcí za použití přímé sluneční energie
- termochemickou reakcí, ve které je využita membránová separace O<sub>2</sub>
- zplyňováním biomasy

Množství vyrobeného vodíku závisí na množství energie z reakce (29) a (31).

**Metanizace**

Spaliny jdoucí z plynové turbíny odevzdají část tepla v tepelném výměníku tak, aby se ochladily na optimální teplotu pro reakci (30). Voda, která vzniká v reakci (29) a (31) je odstraněna na výstupu z metanizačního reaktoru a poté, co je ohřátá spaliny v tepelném výměníku vstupuje do reaktoru, kde dochází ke vzniku vodíku štěpením vody.

Takto vyrobený H<sub>2</sub>(g) vstupuje před metanizačním reaktorem do proudu spalin jdoucích z plynové turbíny a reaguje s CO<sub>2</sub>(g) za vzniku CH<sub>4</sub>(g). Vzniklý metan je smíchán se zemním plynem přiváděným do turbíny. Množství vyrobeného metanu závisí na množství vodíku vyrobeného štěpením vody.

Optimální podmínky pro metanizaci jsou při teplotě 200 °C a prostorové rychlosti 15000 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>·h [32].

***Simulace procesu RCO<sub>2</sub> v programu CHEMCAD***

Základem RCO<sub>2</sub> je výroba energie prostřednictvím plynové turbíny. Spaluje se metan a generátor poháněný plynovou turbínou má vytvořit 25 MW<sub>e</sub>.

Při simulaci byly uvažovány provozní parametry turbíny Rolls Royce RB211 o výkonu 25,2 MW<sub>e</sub> (90,72 GJ/h). Tato turbína používá kompresor s kompresním faktorem 21, teplota spalin na výstupu je 500 až 1000 °C.

Množství paliva pro plynovou turbínu Rolls Royce RB211 určíme ze znalosti její účinnosti transformace tepelné energie na elektrickou energii (36 %) a ze znalosti výhřevnosti zemního plynu (35,5 MJ/m<sub>N</sub><sup>3</sup> = 49,576 MJ/kg CH<sub>4</sub> viz kapitola 2.2)

$$m(\text{CH}_4) = \frac{Q \cdot \eta_c}{\text{LHV}(\text{CH}_4) \cdot 100} \quad (32)$$

$$m(\text{CH}_4) = \frac{90720 \cdot 36}{49,576 \cdot 100} = 5083,1 \text{ kg CH}_4$$

Proces výroby elektřiny zahrnuje spalování paliva podle rovnice (29) ve spalovací komoře (1), kde je přiváděn zemní plyn spolu se stlačeným vzduchem. Vzduch je kompresorem stlačen na 2,1 MPa a palivo je spalováno při přebytku kyslíku 1,43.

Turbína (6) zajišťuje energii pro kompresor a turbína (7) pohání generátor na výrobu 25,2 MW elektřiny.

Spaliny mají po výstupu z turbíny teplotu 624 °C a odevzdávají v tepelném výměníku (8) teplo vodě, jdoucí do reaktoru (15) ke štěpení vody. Tato voda musí být ohřátá na teplotu 590 °C.

Vodík vytvořený štěpením vody (1409 kg/h) je smíchán s proudem spalin, tento proud je následně ochlazen na teplotu 200 °C a je přiveden do reaktoru (9), kde probíhá metanizace.

Kyslík vytvořený štěpením vody je smíchán se spalným vzduchem a tím se zvýší koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalinách.

Při procesu metanizace je konvertováno 55 % CO<sub>2</sub> na CH<sub>4</sub> a tak vzniká 2804 kg metanu za hodinu.

Vzniklý metan je smíchán s 2281 kg/h zemního plynu a po kompresi na požadovaný tlak je přiveden do spalovací komory.

### **Nastavení procesu v programu CHEMCAD:**

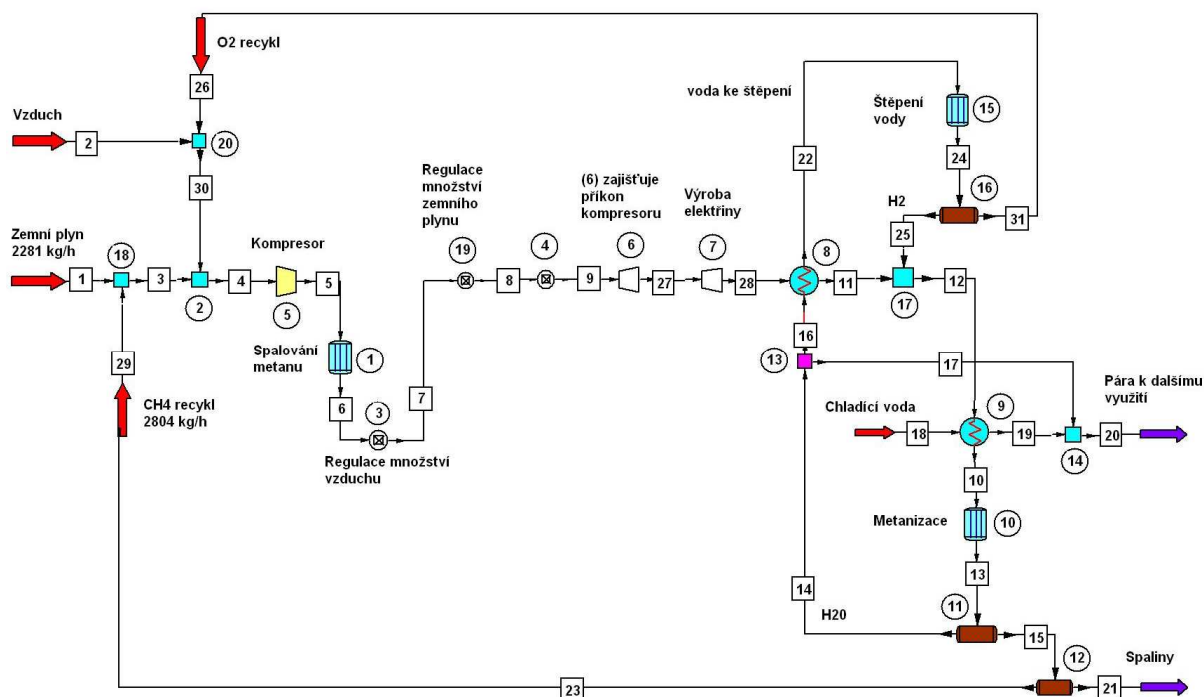
Pomocí regulátoru (3) byl nastaven přebytek vzduchu tak, aby bylo dosaženo požadované teploty spalin. Regulátor (19) přivádí do spalovací komory jen tolik zemního plynu, aby byla pokryta kapacita plynové turbíny. Regulátor (4) zajišťuje, že turbína (6) vyrábí právě tolik energie, kolik je spotřebováno kompresorem (5) na kompresi vzduchu i když je změněno množství nasávaného vzduchu.

Cílem bylo nejen vyrobit 25,2 MW<sub>e</sub>, ale také snížit energii potřebnou pro pohon kompresoru a přitom udržovat teplotu spalin na výstupu z turbíny nad hodnotou 590 °C, aby mohly v tepelném výměníku ohřát vodu na štěpení vody na požadovanou teplotu. Kromě materiálové bilance celého procesu RCO<sub>2</sub> byly zjištěny provozní podmínky, při kterých bude dosaženo úspory energie. Změnou provozních podmínek jednotlivých zařízení jako například vstupní a výstupní tlaky kompresoru, a turbíny (6) a (7) a regulací množství nadstechiometrického kyslíku se určí optimální provozní podmínky pro tento proces.

### **Popis použitých zařízení (viz obr. 16):**

- 1) reaktor - spalovací komora - probíhá zde spalování metanu
- 2) směšovač - mísí se v něm palivo (CH<sub>4</sub>) a vzduch obohacený kyslíkem
- 3) regulátor - reguluje množství vzduchu, které bude nasáto do spalovací komory pro zajištění optimální teploty
- 4) regulátor - zajišťuje příkon pro kompresor (1. stupeň turbíny pohání kompresor)
- 5) kompresor - podle údajů o RB211 má kompresní faktor 21
- 6) turbína - zdroj energie pro kompresor
- 7) turbína - generuje elektrickou energii, požadovaných 25,2 MW<sub>e</sub>
- 8) tepelný výměník - spaliny ohřívají vodu na teplotu požadovanou pro štěpení vody

- 9) tepelný výměník - chladící voda ochlazuje spaliny obohacené o vodík na teplotu optimální pro metanizaci
- 10) reaktor - metanizace
- 11) separátor - odděluje vodu od směsi vystupující z metanizačního reaktoru
- 12) separátor - odděluje  $\text{CH}_4$  od spalín
- 13) rozdělovač - dělí proud páry na proud jdoucí do reaktoru na štěpení vody a zbytek páry je možné využít k dalším účelům
- 14) směšovač - vstupuje do něj pára z tepelného výměníku a nadbytečná pára z metanizačního reaktoru, na výstupu je pára k dalšímu použití
- 15) reaktor - štěpení vody
- 16) separátor - separuje  $\text{H}_2$  a  $\text{O}_2$
- 17) směšovač - směšuje vodík se spalínami
- 18) směšovač - vstupuje do něj proud zemního plynu a recykl metanu
- 19) regulátor - reguluje množství zemního plynu, aby byla zachována kapacita turbíny
- 20) směšovač - vstupuje do něj proud vzduchu a recykl  $\text{O}_2$



Obr. 16: Schéma procesu RCO<sub>2</sub> v programu CHEMCAD.

**Materiálová bilance procesu RCO<sub>2</sub>** byla provedena v programu CHEMCAD a zde jsou uvedeny výsledky. Nejvýznamnější proudy byly pojmenovány, pro snadnou orientaci, ostatní proudy jsou „pouze“ očíslované a jejich čísla odpovídají proudům na obr. 16. Jsou zde uvedeny hodnoty průtoků jednotlivých proudů, jejich složení, tlak, teplota a entalpie.

## FLOW SUMMARIES

Stream No.	1	2	3	4
Stream Name	Zemní plyn	Vzduch	CH <sub>4</sub> + Z.P.	Před kompres
Temp C	15.0000	15.0000	186.8609	46.9328
Pres Pa	101325.0000	101325.0000	101325.0000	101325.0000
Enth MJ/h	-10696.	-3493.5	-21674.	-18922.
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	142.1804	8376.5248	316.9376	9042.9778
Flowrates in kmol/h				
Water	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrogen	0.0000	6536.1938	0.0000	6536.1938
Oxygen	0.0000	1758.2419	0.0000	2107.7563
Argon	0.0000	79.5765	0.0000	79.5765
Carbon Dioxide	0.0000	2.5129	0.0000	2.5129
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	142.1804	0.0000	316.9376	316.9376
Stream No.	5	6	7	8
Stream Name	Za kompresor	Za spal. kom		
Temp C	460.1267	1269.9819	1269.9819	1269.9819
Pres Pa	2127825.0276	2127825.0276	2127825.0276	2127825.0276
Enth MJ/h	96303.	96303.	96303.	96303.
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	9042.9778	9042.9770	9042.9770	9042.9770
Flowrates in kmol/h				
Water	0.0000	633.8751	633.8751	633.8751
Nitrogen	6536.1938	6536.1938	6536.1938	6536.1938
Oxygen	2107.7560	1473.8811	1473.8811	1473.8811
Argon	79.5765	79.5765	79.5765	79.5765
Carbon Dioxide	2.5129	319.4505	319.4505	319.4505
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	316.9376	0.0000	0.0000	0.0000

Metody snižování emisí oxidu uhličitého

Jan Mališ

Stream No.	9	10	11	12
Stream Name	Před metaniz			
Temp C	1269.9819	200.0000	598.7461	598.1772
Pres Pa	2127825.0276	210934.3676	217825.1561	210934.4070
Enth MJ/h	96303.	-2.2802E+005	-1.1647E+005	-1.0489E+005
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	9042.9770	9742.0053	9042.9770	9742.0035
Flowrates in kmol/h				
Water	633.8751	633.8751	633.8751	633.8751
Nitrogen	6536.1938	6536.1938	6536.1938	6536.1930
Oxygen	1473.8811	1473.8811	1473.8811	1473.8810
Argon	79.5765	79.5765	79.5765	79.5765
Carbon Dioxide	319.4505	319.4505	319.4505	319.4506
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.0000	699.0286	0.0000	699.0287
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Stream No.	13	14	15	16
Stream Name	Po metanizac		Chl. voda	
Temp C	303.9144	303.9144	303.9144	303.9144
Pres Pa	210934.4070	210934.4070	210934.3676	210934.3676
Enth MJ/h	-2.2802E+005	-2.2860E+005	500.64	-1.6249E+005
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	9392.4911	983.3894	8409.1011	699.0286
Flowrates in kmol/h				
Water	983.3894	983.3894	0.0000	699.0286
Nitrogen	6536.1938	0.0000	6536.1938	0.0000
Oxygen	1473.8810	0.0000	1473.8811	0.0000
Argon	79.5765	0.0000	79.5765	0.0000
Carbon Dioxide	144.6934	0.0000	144.6934	0.0000
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	174.7571	0.0000	174.7571	0.0000

Stream No.	17	18	19	20
Stream Name		Chlad. voda		Pára k dalš.
Temp C	303.9144	15.0000	505.8089	498.0497
Pres Pa	210934.3676	400000.0000	400000.0000	210934.4070
Enth MJ/h	-66102.	-1.2808E+005	-4955.8	-71058.
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	284.3607	8173.3084	8173.3084	8457.6692
Flowrates in kmol/h				
Water	284.3607	0.0000	0.0000	284.3607
Nitrogen	0.0000	6624.3161	6624.3161	6624.3161
Oxygen	0.0000	1149.6459	1149.6460	1149.6460
Argon	0.0000	80.6494	80.6494	80.6494
Carbon Dioxide	0.0000	318.6971	318.6971	318.6971
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Metody snižování emisí oxidu uhličitého

Jan Malíš

Stream No.	21	22	23	24
Stream Name	Spaliny	Před štěpení	CH4 recykl 1	Po štěpení
Temp C	303.9144	590.0000	303.9144	590.0000
Pres Pa	210934.3676	210934.4070	210934.3676	210934.4070
Enth MJ/h	11479.	-1.5495E+005	-10978.	17828.
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	8234.3440	699.0286	174.7571	1048.5431
Flowrates in kmol/h				
Water	0.0000	699.0286	0.0000	0.0000
Nitrogen	6536.1938	0.0000	0.0000	0.0000
Oxygen	1473.8811	0.0000	0.0000	349.5144
Argon	79.5765	0.0000	0.0000	0.0000
Carbon Dioxide	144.6934	0.0000	0.0000	0.0000
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	699.0287
Methane	0.0000	0.0000	174.7571	0.0000

Stream No.	25	26	27	28
Stream Name	H2	O2 recykl 2	Za turbinou6	Za turbinou7
Temp C	590.0000	590.0000	913.3683	623.7272
Pres Pa	210934.4070	210934.4070	690711.0096	217825.2087
Enth MJ/h	11582.	6245.9	-18923.	-1.0892E+005
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	699.0286	349.5144	9042.9761	9042.9752
Flowrates in kmol/h				
Water	0.0000	0.0000	633.8751	633.8751
Nitrogen	0.0000	0.0000	6536.1938	6536.1930
Oxygen	0.0000	349.5144	1473.8810	1473.8810
Argon	0.0000	0.0000	79.5765	79.5765
Carbon Dioxide	0.0000	0.0000	319.4505	319.4506
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	699.0286	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Stream No.	29	30	31
Stream Name	CH4 recykl 2	Vzduch + O2	O2 recykl 1
Temp C	303.9152	39.8914	590.0000
Pres Pa	210934.4070	101325.0000	210934.3676
Enth MJ/h	-10978.	2752.4	6245.9
Vapor mole fraction	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	174.7572	8726.0390	349.5143
Flowrates in kmol/h			
Water	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrogen	0.0000	6536.1930	0.0000
Oxygen	0.0000	2107.7563	349.5143
Argon	0.0000	79.5765	0.0000
Carbon Dioxide	0.0000	2.5129	0.0000
Carbon Monoxide	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	174.7572	0.0000	0.0000

**Energetická bilance procesu RCO<sub>2</sub>**

K řešení energetické bilance nejdůležitějších technologických uzlů byly využity průtoky jednotlivých proudů získané z materiálové bilance provedené v programu CHEMCAD a určení změny reakční entalpie surovin a produktů dle literatury Perry's Chemical Engineers' Handbook [34]. Energie se uvolňuje při spalování metanu a při metanizaci a spotřebovává se při reakci štěpení vody.

## 1) Plynová turbína:

IN:	CH <sub>4</sub>	316,9	kmol/h
	O <sub>2</sub>	2107,8	kmol/h
OUT:	CO <sub>2</sub>	319,5	kmol/h
	H <sub>2</sub> O	633,9	kmol/h
	O <sub>2</sub>	1473,9	kmol/h

Energie: Z materiálové bilance bylo zjištěno, že do reakce spalování metanu vstupuje 316,9 kmol/h CH<sub>4</sub>. Podle rovnice (29) reaguje s kyslíkem, přičemž tepelné zabarvení reakce je:

$$\Delta H_{298}^0(\text{reak29}) = -802,9 \text{ kJ / mol}$$

Ze znalosti látkového množství vstupujícího do reaktoru za jednotku času a tepelného zabarvení probíhající reakce se určí uvolněné teplo za jednotku času.

$$Q(\text{reak29}) = \Delta H_{298}^0(\text{reak29}) \cdot n(\text{CH}_4) \quad (33)$$

$$Q(\text{reak29}) = -802,9 \cdot 316900 = -254,4 \text{ GJ / h}$$

Spalováním metanu se uvolní 254,4 GJ/h energie, z toho 90,72 GJ/h je využito na výrobu elektrické energie.

Zbytek energie, uvolněné spalováním metanu odchází ve formě tepelné energie spalinami. Spaliny mají na výstupu z turbíny teplotu 624 °C a ohřívají páru, vstupující do reaktoru na štěpení vody na teplotu 590 °C.

## 2) Reaktor na štěpení vody:

IN:	H <sub>2</sub> O	699	kmol/h
OUT:	H <sub>2</sub>	699	kmol/h
	O <sub>2</sub>	349,5	kmol/h

Energie: Do reaktoru na štěpení vody vstupuje 699 kmol/h H<sub>2</sub>O, přičemž tepelné zabarvení reakce (30) je:

$$\Delta H_{298}^0(\text{reak 30}) = 242 \text{ kJ / mol}$$

$$Q(\text{reak30}) = \Delta H_{298}^0(\text{reak30}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \quad (34)$$

$$Q(\text{reak30}) = 242 \cdot 699000 = 169,2 \text{ GJ / h}$$

Aby tato reakce proběhla, musíme dodat 169,2 GJ/h energie.

3) Metanizační reaktor:

IN:	CO <sub>2</sub>	319,5	kmol/h
	H <sub>2</sub> O	633,9	kmol/h
	H <sub>2</sub>	699	kmol/h
OUT:	CH <sub>4</sub>	174,8	kmol/h
	H <sub>2</sub> O	983,4	kmol/h
	CO <sub>2</sub>	144,7	kmol/h

Energie: Do metanizačního reaktoru vstupuje 699 kmol/h H<sub>2</sub> podle stechiometrické rovnice metanizace (31) to bude stačit na přeměnu 174,8 kmol/h CO<sub>2</sub>. Tepelné zabarvení reakce je:

$$\Delta H_{298}^0(\text{reak31}) = -165,1 \text{ kJ / mol}$$

$$Q(\text{reak31}) = \Delta H_{298}^0(\text{reak31}) \cdot n(\text{CO}_2) \quad (35)$$

$$Q(\text{reak31}) = -165,1 \cdot 174800 = -28,9 \text{ GJ / h}$$

Při metanizaci se uvolní 28,9 GJ/h energie.

### Zhodnocení procesu RCO<sub>2</sub>:

Teplo, uvolněné v reakci (29) a (31) bude dostatečné na to, aby mohla proběhnout reakce (30) bez přivedení externí energie. V plynové turbíně je spalováno 5084 kg CH<sub>4</sub>/h, z toho 2804 kg CH<sub>4</sub>/h je recyklováno, z toho vyplývá, že na výrobu 25,2 MW<sub>e</sub> je zapotřebí pouze 2281 kg CH<sub>4</sub>, celková účinnost výroby elektrické energie procesem RCO<sub>2</sub> je 79,5 %

Recyklací bylo také odstraněno 54,7 % CO<sub>2</sub>. Měrné emise procesu RCO<sub>2</sub> jsou 253 g CO<sub>2</sub>/kWh, což je hodnota srovnatelná s CCS elektrárnami (viz tab. 16), ale v tomto případě je to bez nutnosti ukládat CO<sub>2</sub> do geologických formací, nebo do oceánu.

## 4. Závěr

Zvýšení spotřeby primárních energetických zdrojů a s tím spojený nárůst produkce CO<sub>2</sub> vlivem spalování fosilních paliv je důsledek zvyšujícího se počtu obyvatelstva na Zemi, zejména v rozvojových zemích, ve kterých navíc dochází k rychlému růstu průmyslové výroby.

Nejzávažnějším důsledkem zvyšující se produkce CO<sub>2</sub> v důsledku antropogenní činnosti je podle Mezivládního panelu ke klimatickým změnám (IPCC) zvyšování skleníkového efektu a z toho plynoucí zvyšování průměrné teploty vzduchu, změny proudění atmosféry a oceánských proudů, tání ledovců, zvedání mořské hladiny a větší intenzita extrémních povětrnostních jevů.

Společná snaha průmyslových zemí vyústila v ratifikaci Kjótského protokolu, v němž se zavazují snížit do roku 2012 emise skleníkových plynů o 5,2 % vzhledem k roku 1990. Ukazuje se však, že většina států pravděpodobně tyto emisní limity nesplní (viz tab. 4). Kjótský protokol nebyl ratifikován rozvojovými zeměmi, neboť začaly spalovat fosilní paliva ve velkém měřítku o století později a nemají tedy "historickou odpovědnost" za tvorbu skleníkových plynů, ale dnes je už jasné, že snížení rizik spojených s produkcí skleníkových plynů se neobejde bez spolupráce Číny, Indie, nebo Brazílie.

V současnosti činí světová spotřeba primárních energetických zdrojů asi 12 Mt<sub>OE</sub> za rok a předpokládá se, že do roku 2030 poroste tempem 1,6 % za rok, což bude v roce 2030 činit 17 Mt<sub>OE</sub>/r. V současnosti je 81 % spotřeby PEZ pokryto spalováním fosilních paliv, což má za následek produkci asi 28 Gt CO<sub>2</sub> ročně v důsledku antropogenní činnosti.

Spotřeba energie v různých regionech není rovnoměrná. Ve vyspělých zemích OECD je spotřeba energie na obyvatele 4,01 krát vyšší, než ve zbytku světa. Avšak v OECD vzrostla spotřeba energie od roku 1973 do roku 2006 o 47,8 % a ve zbytku světa vzrostla spotřeba za stejné období o 161,8 %. Z toho je zřejmé, že se do programu snižování emisí CO<sub>2</sub> musí zapojit i rozvojové země.

Pro výpočet měrných emisí jednotlivých fosilních paliv byly shromážděny data, charakterizující jednotlivá paliva, tato data jsou uvedena v tab. 5, tab. 6, tab. 7 a tab. 12.

Výpočet měrných emisí vznikajících spalováním uhlí, ropných paliv a zemního plynu ukázal, že nejvíce emisí vztažených na jednotku uvolněné energie vzniká v důsledku spalování uhlí a nejméně CO<sub>2</sub> na jednotku uvolněné energie vzniká při spalování zemního plynu (viz obr. 1). Emise vznikající při výrobě určitého produktu, nebo při určité činnosti se někdy označují jako přímá uhlíková stopa produktu/činnosti.

Snížení emisí CO<sub>2</sub> do atmosféry může být dosaženo snížením spotřeby energie koncových uživatelů. Například používáním úsporných žárovek, zateplováním domů a zamezením plýtvání energií.

Tato práce se zabývá snižováním emisí  $\text{CO}_2$  z velkokapacitních zařízení na výrobu energie. V nich může být produkce  $\text{CO}_2$  snížena zvýšením účinnosti transformace chemicky vázané energie při procesu výroby elektrické energie anebo separací  $\text{CO}_2$  ze spalin či syntézního plynu a jeho uložením do geologických formací, nebo jeho využitím k syntéze uhlovodíků.

Byly popsány jednotlivé kroky zachytávání a ukládání  $\text{CO}_2$  do geologických formací nebo do oceánu (CCS). K separaci  $\text{CO}_2$  se využívají absorpční, adsorpční, kryogenní a membránové metody. Byl proveden popis těchto metod, jejich energetická náročnost a srovnání jejich účinnosti při aplikaci do jednotlivých typů elektráren. Byl proveden také popis zařízení na výrobu energie, do kterých by se měla v budoucnosti aplikovat technologie CCS. Jde zejména o technologii NGCC, IGCC a elektrárny spalující práškového uhlí s plynem obsahujícím převážně kyslík (PC + Oxy-Fuel).

Transport  $\text{CO}_2$  bude realizován potrubním systémem v kapalném, nebo nadkritickém stavu (viz obr. 10). Náklady na transport a ukládání  $\text{CO}_2$  jsou uvedeny v tab. 11. Náklady na ukládání  $\text{CO}_2$  mohou být sníženy, pokud je  $\text{CO}_2$  injektován do ložiska ropy, nebo zemního plynu, jelikož se tím zvyšuje výtěžitelnost těchto ložisek.

Ukládání  $\text{CO}_2$  do geologických formací má však svoje rizika a proto by do roku 2015 mělo být uvedeno do provozu 10 až 12 plnokapacitních demonstračních jednotek, aby byla prokázána proveditelnost systému CCS.

Emise  $\text{CO}_2$  do atmosféry mohou být sníženy, pokud bude tento plyn separován ze spalin a bude využit k syntéze uhlovodíků. V této práci byly popsány dva procesy, při nichž je  $\text{CO}_2$  ze spalin využit k výrobě hodnotných produktů. Prvním je Carnolův proces, jehož produktem je metanol, který může být mimo jiné využit jako alternativní palivo pro automobily. Druhým je proces  $\text{RCO}_2$ , který snižuje emise  $\text{CO}_2$  tím, že ho přeměňuje na metan.

Součástí této práce byla simulace procesu  $\text{RCO}_2$  v programu CHEMCAD. Byla učiněna materiálová a energetická bilance tohoto procesu a bylo zjištěno, že je možné konvertovat 55 % vzniklého  $\text{CO}_2$  na metan, který je znovu přiveden do plynové turbíny. Tento způsob snižování emisí  $\text{CO}_2$  do atmosféry se zdá být vhodnější než jeho ukládání do geologických formací, neboť tento způsob snižování emisí  $\text{CO}_2$  není spojený s bezpečnostním rizikem v souvislosti s jeho únikem do atmosféry.

## 5. Seznam použité literatury

- [1] Kadrnožka, J.: Energie a globální oteplování: Země v proměnách při opatřování energie. Brno: VUT Brno, VUTIUM, 2006 ISBN 80-214-2919-4.
- [2] Kjótský protokol k rámcové úmluvě organizace spojených národů o změně klimatu [online]. OSN, 1998. Dostupné z <<http://www.chmi.cz/cc/kyoto.html>>
- [3] Nondek, L.: Přichází čas pohřbít Kjótský protokol?[online]. *Revue politika*, 4/2009. ISSN: 1803-8468. Dostupné z <<http://www.revuepolitika.cz/clanky/74>>
- [4] Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers [online]. Ženeva (CH): IPCC, 2007. Dostupné z <[http://www.uclm.es/area/amf/Antoine/Fusion/Ipcc\\_annotado.pdf](http://www.uclm.es/area/amf/Antoine/Fusion/Ipcc_annotado.pdf)>
- [5] Stockl, P.: Led kolem Antarktidy roste i přes globální oteplování, Novinky.cz. Dostupné z <<http://www.novinky.cz/zahranicni/167207-led-kolem-antarktidy-roste-i-pres-globalni-oteplovani.html>>.
- [6] Rázgová, E.: Ekologická stopa: kolik místa potřebujeme k životu? [online]. *Ekostopa*, 2008. Dostupné z: <<http://www.ekostopa.cz/vystava-es/ekologicka-stopa-kolik-mista-potrebujeme-k-zivotu.html>>.
- [7] Noskievič, P.: Energetika a klimatické změny [online]. *Stavebnictví a interiér 2005*, 11/2005. Dostupné z <<http://www.stavebnictvi3000.cz/pdf/1652.pdf>>.
- [8] Váňa, J.: Ekologické aspekty využití biomasy [online]. Časopis *BIOM*. Dostupné z <[http://stary.biom.cz/sborniky/sb98PrPetr/sb98PrPetr\\_vana.html](http://stary.biom.cz/sborniky/sb98PrPetr/sb98PrPetr_vana.html)>.
- [9] Výchřevnost paliv [online]. EKO BIOENERGO o. s. Dostupné z <<http://ekobioenergo.cz/eko-bio-zajimavosti-vyhrevnosti-paliv.html>>
- [10] Hrdina, R., Machalický, O.: Uhlíkaté suroviny a jejich zpracování [online]. Katedra technologie organických látek, Chemicko-technologická fakulta, Univerzita Pardubice, 2002. Dostupné z <<http://genesis.upce.cz/priloha/ktol-csuroviny>>.
- [11] Využití uhlí [online]. Institut geologického inženýrství Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Dostupné z <[http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyuziti\\_uhli.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyuziti_uhli.html)>.
- [12] Katalog sokolovského hnědého uhlí a briket na rok 2009, Sokolovská uhelná, právní nástupce a.s., 2009. Dostupné z <[http://www.suas.cz/uploads/1001625671497f08d8993a2\\_katalog\\_SUAS\\_09.pdf](http://www.suas.cz/uploads/1001625671497f08d8993a2_katalog_SUAS_09.pdf)>.
- [13] RWE Transgas, Zemní plyn a jeho druhy [online]. Dostupné z <[http://www.rwe.cz/cs/zemni-plyn/zemni\\_plyn/](http://www.rwe.cz/cs/zemni-plyn/zemni_plyn/)>.
- [14] World Energy Outlook 2008 [online]. International Energy Agency (FR), 2008. Dostupné z <[http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2008/WEO2008\\_es\\_english.pdf](http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2008/WEO2008_es_english.pdf)>.

- [15] OECD Factbook 2007: Economic, Environmental and Social Statistics [online]. OECD 2007. ISBN 92-64-02946-X. Dostupné z <<http://www.thepresidency.gov.za/learning/reference/factbook/01-01-01-G01.htm>>.
- [16] Ambrosini, R., M.: Life Extension of Coal-Fired Power Plants, University of Kentucky, 2005. Dostupné z <<http://www.caer.uky.edu/iea/ieacc106.shtml>>.
- [17] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage [online]. IPCC (US) 2005. ISBN-10 0-521-86643-X. Dostupné z <<http://www.ipcc.ch/ipccreports/srccs.htm>>.
- [18] Laciok, A.: Technologie separace a ukládání CO<sub>2</sub> – prostor pro výzkum, vývoj a inovace [online]. *Technický týdeník*, 26/2007. Dostupné z <<http://www.techtydenik.cz/detail.php?action=show&id=3605&mark=>>.
- [19] Shackley, S.: *Carbon Capture and its Storage an Integrated Assesment*, Ashgate Publishing Limited (US) 2006. ISBN- 10: 0-7546-4499-5.
- [20] Stephens, J. C.: *Coupling CO<sub>2</sub> Capture and Storage with Coal Gasification: Defining "Sequestration-Ready" IGCC*. Harvard University (US), 2005. Dostupné z <<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/carbon-seq/Tech%20Session%20Paper%20144.pdf>>.
- [21] Návrh referenčního dokumentu o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení [online]. IPCC Sevilla (ES) 2004. Dostupné z <[www.ipcc.cz/archiv\\_new/download.php?f=spalzar/spalzar2/index.html](http://www.ipcc.cz/archiv_new/download.php?f=spalzar/spalzar2/index.html)>.
- [22] Dortmund, D., Doshi, K.: *Recent Developments in CO<sub>2</sub> Removal Membrane Technology*. UOP LLC, Des Plaines (US), 1999.
- [23] Ubrá, O., Laciok, A.: Technické možnosti řešení vypouštění emisí CO<sub>2</sub> z elektráren s kotli na fosilní paliva [online]. *All for power*, 2008. Dostupné z: <<http://www.allforpower.cz/clanek/58-technicke-moznosti-reseni-vypousteni-emisi-co2-z-elektraren-s-kotli-na-fosilni-paliva/>>.
- [24] Nejedlý, P.: Carbon Capture & Storage (CCS) - Jak se zbavit CO<sub>2</sub>? Uložit do země! [online]. Dostupné z <[http://www.nazeleno.cz/doprava/chap\\_280/carbon-capture-storage-ccs-jak-se-zbavit-co2-ulozit-do-zeme.aspx](http://www.nazeleno.cz/doprava/chap_280/carbon-capture-storage-ccs-jak-se-zbavit-co2-ulozit-do-zeme.aspx)>.
- [25] Pekař, M., Klučáková M.: Alternativní, neenergetické aplikace lignitu [online]. *CHEMagazín* 2003, ISSN 1210-7409. VUT, Fakulta chemická. Dostupné z <[http://www.chemagazin.cz/Texty/CHXIII\\_1\\_cl1.pdf](http://www.chemagazin.cz/Texty/CHXIII_1_cl1.pdf)>.
- [26] Natural Gas Combined-cycle Gas Turbine Power Plants [online]. Northwest Power Planning Council (US) 2002. Dostupné z <[http://www.westgov.org/wieb/electric/Transmission%20Protocol/SSG-WI/pnw\\_5pp\\_02.pdf](http://www.westgov.org/wieb/electric/Transmission%20Protocol/SSG-WI/pnw_5pp_02.pdf)>.
- [27] GE Energy. Dostupné z <GE Energy, Dostupné z: [http://www.gepower.com/prod\\_serv/products/gasification/en/app\\_power.htm](http://www.gepower.com/prod_serv/products/gasification/en/app_power.htm)>.

- [28] Stephens, J. C.: *Coupling CO<sub>2</sub> Capture and Storage with Coal Gasification: Defining "Sequestration-Ready" IGCC*. Harvard University (US), 2005. Dostupné z <<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/carbon-seq/Tech%20Session%20Paper%20144.pdf>>.
- [29] Jiříček, I., Rábl, V.: *Výroba vodíku*, (CZ) 2005. Dostupné z <[http://www.vscht.cz/ktt/zdrene/11.0\\_Vod%EDk.pdf](http://www.vscht.cz/ktt/zdrene/11.0_Vod%EDk.pdf)>.
- [30] Šafářová, M.: *Komplexní využití hnědého uhlí a jeho perspektivy* [online]. Výzkumný ústav pro hnědé uhlí, a. s., Most (CZ). Dostupné z <[http://www.volny.cz/casopis.energetika/e\\_1006\\_1.html](http://www.volny.cz/casopis.energetika/e_1006_1.html)>.
- [31] Steinberg, M.: *The Carnol System for Methanol Production and CO<sub>2</sub> Mitigation from Coal Fired Power Plants and the Transportation Sector*. U.S. Department of Energy, 1998.
- [32] Ralston, J., Fareid, E.: Removal of CO<sub>2</sub> Using a Catalytic Reactor [online]. Proceedings of the Twenty-seventh Annual International Conference on Thermal Treatment Technologies IT3, May 12-16, 2008, Paper # 5, Montreal, Quebec, Canada, ISBN 9781933474021 Dostupné z <[http://secure.awma.org/presentations/Mega08/Papers/a8\\_1.pdf](http://secure.awma.org/presentations/Mega08/Papers/a8_1.pdf)>.
- [33] Nové hnědouhelné bloky dosahují čisté účinnosti i přes 42 % [online]. *Technický týdeník*, čís. 13/2007. Dostupné z <<http://www.techtydenik.cz/detail.php?action=show&id=369&mark=>>>.
- [34] Poling, B., E., Thomson, G., H., Friend, D., G., Rowley, R., L., Wilding, W. V.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook 8 th Edition*, Mc Graw Hill Book Co, Chemical Engineering Series, New York, 2008.
- [35] Rázgová, E.: Ekologická stopa: kolik místa potřebujeme k životu? [online]. *Ekostopa*, 2008. Dostupné z: <<http://www.ekostopa.cz/vystava-es/ekologicka-stop-a-kolik-mista-potrebuje-me-k-zivotu.html>>.

## **Seznam příloh**

Elektronická podoba procesu RCO<sub>2</sub> je uložena na vloženém CD-ROMu pod názvem „Mališ-RCO2.ccx“