

Ekologizácia spaľovania uhlia - využitie CO₂ zo spalín

Jozef Markoš¹ a Ľudovít Jelemenský¹

Ecological aspects of coal combustion - utilization of CO₂ from flue gas

Slovakia belongs to the group of twenty worst polluters throughout the world, releasing 10 - 12 tons of carbon dioxide per capita, whereas the worldwide average value is about 5 tons. It is known that the big electric and thermal power stations produce only 25 % of the overall production of carbon dioxide in Slovakia, whereas the biggest producer of carbon dioxide is the industry by 31%. The aim of the present contribution is to show possibilities of the further chemical conversion of the separated carbon dioxide from flue gas as a chemical raw material. We focused our attention to the feasibility of the conversion of carbon dioxide into carbon oxide or synthesis gas and its further conversion into methanol. The production of synthesis gas from carbon dioxide, coke (coal) and natural gas was assumed. On the basis of our studies we can claim that the fulfilment of the national target of the Slovak Republic set up for 2005, i.e., the reduction of carbon dioxide emissions by 20 % against 1988 by the chemical transformation of carbon dioxide from the electric power stations flue gas is not realistic. In our opinion a profound reduction of carbon dioxide emission can be reached by lower demands for energy produced by burning fossil fuels or by the substitution of these fuels by alternative energy sources.

Key words: flue gas, carbon dioxide, waste, raw material, energetic costs, synthesis gas, methanol, urea.

Úvod

Slovensko je v dôsledku historického vývoja typom hospodárstva s veľmi vysokou energetickou náročnosťou. Na druhej strane kvalita životného prostredia v značnej miere závisí od spotreby a výroby energie. Najvýznamnejším zdrojom CO₂ na Slovensku je spaľovanie fosílnych palív pri výrobe tepla, energie a v doprave. Je známe, že Slovensko patrí medzi dvadsiatku najväčších znečisťovateľov ovzdušia na svete, keď ročne vypúšťa 10 až 12 ton CO₂ na osobu, pričom celosvetový priemer je asi 5 ton. Z obrázku 1 (Správa, 1995 - prevzaté) vyplýva, že CO₂ vzniká aj **priemyselnou aktivitou**, či už ako produkt chemických reakcií alebo pri výrobe energie na zabezpečenie technologických procesov. Ako príklad môžeme uviesť produkciu oxidu uhličitého pri výrobe cementu, vápna, železa, magnezitu, koksu, hliníka, pri fermentačných procesoch v potravinárskom priemysle, atď. **Ďalej je zrejmé, že veľké elektrárne a teplárne tvoria iba 25% z celkovej produkcie CO₂ na Slovensku, pričom najväčším producentom CO₂ je priemysel - 31%.** Slovenská republika, v zmysle medzinárodných dohôd znižovania emisií skleníkových plynov, stanovila národný cieľ - 20%-né zníženie emisií CO₂ do roku 2005 oproti roku 1988 (tzv. Torontský cieľ). Zníženie emisií oxidu uhličitého do ovzdušia môžeme realizovať v podstate dvoma spôsobmi: 1. obmedzíme jeho tvorbu, 2. pokúsime sa vzniknutý oxid uhličitý izolovať zo spalín a využiť ako chemickú surovinu.

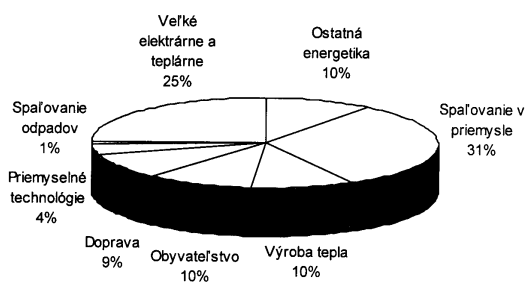
Cieľom tohto článku je poukázať na možnosti ďalšieho chemického spracovania zachyteného oxidu uhličitého, t.j. využiť ho ako chemickú surovinu. Pokiaľ chceme chemicky využiť oxid uhličitý zo spalín tepelných elektrární, musíme si uvedomiť dve skutočnosti:

1. Uhlík v molekule oxidu uhličitého sa nachádza v najvyššom oxidačnom stupni, a teda z hľadiska termodynamického sa oxid uhličitý nachádza na najnižšej energetickej úrovni. To v praxi znamená, že drvivá väčšina reakcií oxidu uhličitého je silne endotermická a ich realizácia vyžaduje dodávať do systému veľké množstvo energie vo forme tepla a pracovať pri vysokých teplotách, prípadne i tlakoch.
2. Množstvo oxidu uhličitého v spalínach je veľmi vysoké. Ak si vezmeme za základ jeden 100MW blok tepelnej elektrárne pracujúci na plný výkon, tento vyprodukuje za hodinu približne 700 ton spalín, obsahujúcich približne 16% hmot. oxidu uhličitého, t.j. 112t.h⁻¹ oxidu uhličitého. *Ak máme*

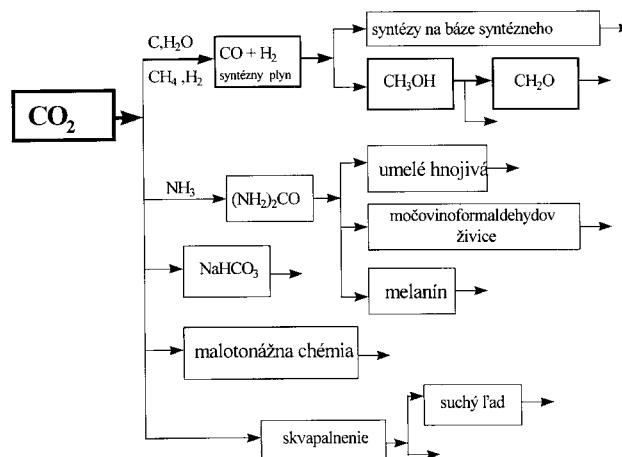
¹ Doc. Ing. Jozef Markoš, CSc. a Ing. Ľudovít Jelemenský, CSc., Katedra chemického a biochemického inžinierstva, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
(Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

znižit' emisie CO₂ z takéhoto bloku o 20%, potom potrebujeme zachytiť, vyčistiť a následne chemicky spracovať približne 23 t.h⁻¹ oxidu uhličitého.

Vzhľadom na to, že sa jedná o veľmi veľké množstvá oxidu uhličitého, nezamerali sme sa na možnosti využitia oxidu uhličitého v malotonážnej chémii pri výrobe chemických špecialít, nakoľko pre tieto sú dostupné zdroje oxidu uhličitého z miestnych zdrojov. Na obrázku 2 sú znázornené niektoré z možností chemického spracovania oxidu uhličitého. Z veľkotonážnych výrobní sme sa zamerali na možnosti konverzie oxidu uhličitého na oxid uhoľnatý (prípadne syntézny plyn) a z možností následného spracovania syntézneho plynu sme uviedli jeho spracovanie na metanol. Ďalším veľkotonážnym procesom je výroba močoviny, ktorá sa v súčasnosti používa v čoraz širšej miere ako dusíkaté hnojivo v poľnohospodárstve a ako kopolymér na výrobu rôznych polymérnych materiálov, ako sú napr. močovinoformaldehýdové živice, melamínformaldehýdové živice a pod.



Obr. 1. Emisie oxidu uhličitého v SR v roku 1990.



Obr. 2. Možnosti chemického spracovania oxidu uhličitého.

Naším cieľom je hlavne poukázať na energetické nároky jednotlivých chemických premien oxidu uhličitého, pretože v súčasnosti sú hlavným zdrojom energie na Slovensku fosilné palivá, ktorých spaľovaním vzniká ďalší oxid uhličitý. Všetky výpočty spotreby surovín a energie sú len na základe stechiometrie chemických reakcií a hodnôt ich reakčných entalpií. Priemyselná realizácia je oveľa pesimistickejšia.

Separácia oxidu uhličitého zo spalín

Separácia oxidu uhličitého z plyných zmesí je priemyselne veľmi dobre zvládnutá. Najčastejšie používaným procesom je absorpcia oxidu uhličitého (a iných kyslých plynov, ako napr. H₂S, SO_x) vo vodných roztokoch etanolamínov (monoetanolamín, dietanolamín, atď). Treba si uvedomiť, že priemyselné jednotky na čistenie napr. pyrolýznych plynov od oxidu uhličitého pracujú s podstatne menšími množstvami oxidu uhličitého a inertných plynov, ako v prípade separácie oxidu uhličitého zo spalín.

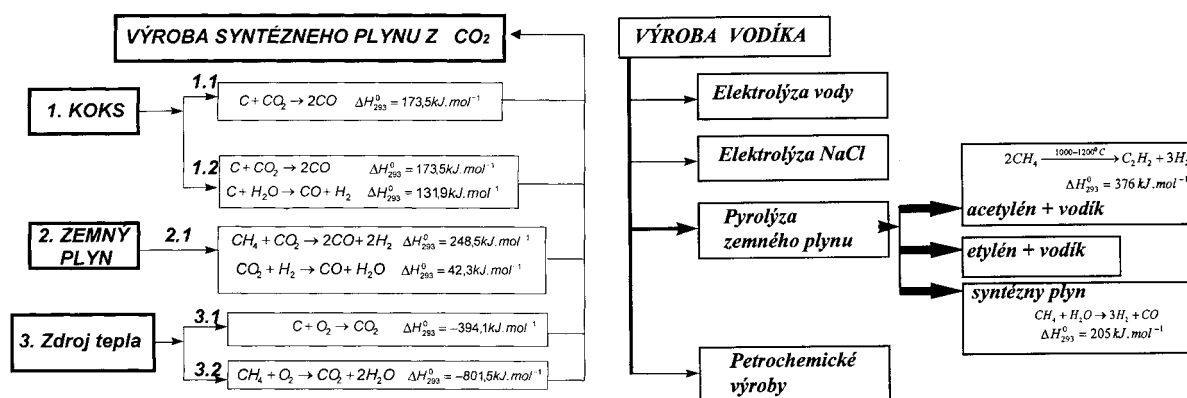
Spaliny pred procesom separácie oxidu uhličitého musia byť úplne zbavené oxidov síry a dusíka, a to z týchto dôvodov:

1. Oxidy síry a dusíka sú podstatne kyslejšie ako oxid uhličitý, a preto ich väzba na etanolamíny (ktoré sa vo vodnom prostredí správajú ako zásady) je podstatne silnejšia, ako väzba oxid uhličitý - etanolamíny. Z tohoto dôvodu, pri absorpcii oxidu uhličitého zo spalín s obsahom oxidov síry a dusíka, by mohlo dochádzať k postupnému znižovaniu absorpčnej schopnosti roztoku etanolamínu vo vode vzhľadom na oxid uhličitý a musela by sa zaviesť regenerácia roztoku etanolamínu od SO₂ a NO_x.
2. Spomenuté oxidy pôsobia ako katalytické jedy pre katalyzátory typu kov/nosič, ktoré sa používajú pri katalytických premenách oxidu uhličitého na iné produkty.
3. Nakoľko oxid uhličitý zo separačného uzla obsahuje aj určité percento vodnej pary, prítomnosť oxidov síry a dusíka môže viesť k problémom korózie pri skladovaní a transporte oxidu uhličitého na miesto spracovania.

Výroba syntézneho plynu

Syntéznym plynom nazývame väčšinou binárne zmesi oxidu uhoľnatého a vodíka v rôznych pomeroch, pričom ich reakciou sa získavajú rôzne organické chemikálie. Tieto postupy tvoria spojovací článok medzi využitím klasických uhľíkatých surovín (ropa, zemný plyn) a alternatívnymi uhľíkatými zdrojmi pri ich chemickom využití (predovšetkým uhlia). V súčasnej chemickej technológii patrí výroba syntézných plynov kapacitne k veľkotonážnym výrobám chemického priemyslu. Na túto základnú výrobu nadväzujú ďalšie výroby vykurovacích plynov (v plynárenstve), vodíka, amoniaku, metanolu a pod. Východiskový plyn sa vyrába prednostne parným reformovaním zemného plynu, rafinérskych plynov a v menšej miere aj benzínu. Ďalším významným postupom je parciálna oxidácia vhodných uhľovodíkových surovín, predovšetkým ropných zvyškov. Rýchlo sa rozširuje splyňovanie uhlia a takto získané generátorové plyny sa využívajú nielen na výrobu syntézných plynov a vodíka, ale aj vykurovacích plynov, prípadne aj syntetického zemného plynu. Na obrázku 3 sú znázornené možnosti výroby syntézneho plynu z oxidu uhličitého a koksu (uhlia), príp. zemného plynu. Ako vidno z obrázku, surovinou je okrem oxidu uhličitého:

- (1.1) uhlík (koks); výsledným produktom je čistý oxid uhoľnatý, takže na prípravu syntézneho plynu požadovaného zloženia potrebujeme zdroj vodíka,
- (1.2) uhlík (koks) a voda; výsledným produktom je oxid uhoľnatý a vodík. Ak privádzame oxid uhlčitý s vodou v mólovom pomere 1:1, za predpokladu 100% konverzie CO_2 aj vody, dostaneme zmes CO a vodíka v mólovom pomere 3:1. Na ďalšie spracovanie teda potrebujeme zdroj vodíka.
- (2.1) zemný plyn (metán, CH_4); výsledným produktom je zmes CO a vodíka v mólovom pomere 1:1.



Obr.3. Možnosti výroby oxidu uhoľnatého, resp. syntézneho plynu z oxidu uhličitého. Obr.4. Možnosti výroby vodíka.

Z hodnôt reakčných entalpií základných reakcií na obrázku 3 vidíme, že všetky reakcie konverzie oxidu uhličitého na syntézný plyn (CO) sú silne endotermické. Na ich realizáciu potrebujeme do systému privádzať veľké množstvo tepla, čo možno realizovať dvomi spôsobmi: z vonkajšieho zdroja, v ktorom spaľujeme vhodné palivo, najčastejšie opäť uhlie (koks) (3.1), alebo zemný plyn (3.2), (alotermický systém), alebo priamo v reaktore, spaľovaním časti suroviny pridaním kyslíka (vzduchu) k oxidu uhličitému (autotermický proces).

Pri oboch spôsoboch výroby tepla toto získavame klasickým spôsobom spaľovania fosílnych palív, čo znamená, že vyrábame nový oxid uhľitý.

V ďalšej časti sa budeme zaoberať výrobou syntézneho plynu podľa obrázku 3. Budeme spracovávať 1000 kg oxidu uhličitého, pričom musíme spracovať aj oxid uhľitý vznikajúci pri výrobe tepla. Rozdiel do 1000 kg je množstvo, ktoré spracujeme zo spalín z iných zdrojov (tepelné elektrárne).

Pri všetkých výpočtoch sme zanedbali všetky straty tepla do okolia, a teda výsledky sú také isté pre autotermické aj alotermické systémy. Výrobu tepla sme uvažovali spaľovaním koksu (C) a zemného plynu (CH_4). Výsledky sú zhrnuté v tab. 1.

Príprava oxidu uhoľnatého z oxidu uhličitého redukciami koksom

Ak do systému budeme kontinuálne privádzať koks a oxid uhľitý, pri nadbytku koksu, zabezpečujúceho redukčné prostredie v celom reaktore a pri teplotách 1000°C až 1200°C , môžeme

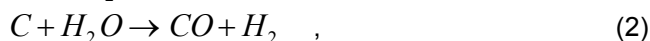
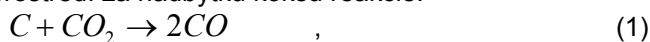
Tab.1. Porovnanie výroby syntézneho plynu z oxidu uhličitého.

| Základ výpočtu: 1000 kg CO ₂ (22,73kmol) | | | | | | | | |
|---|---|---------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------|---|--|---|
| Postup | Surovina | Potrebné teplo [GJ] | Spotreba suroviny [kg] | Ohrev | Spotreba paliva [kg] | Produkcia CO ₂ z výroby tepla [kg] | Produkt | Využitie CO ₂ zo spalín [kg] |
| 1.1 | koks | 3,94 | C: 273 | 3.1: koks (uhlie) | C: 120 | 440 | CO: 1272kg | 560 |
| | | | | 3.2: zemný plyn | CH ₄ : 78 | 215 | | 785 |
| 1.2. 1.2a | koks, voda CO ₂ :H ₂ O=1:1 | 6,94 | C: 546; H ₂ O: 409 | 3.1: koks (uhlie) | C: 211 | 775 | CO: 1910 kg H ₂ : 45,5 CO:H ₂ =3:1 | 225 |
| | | | | 3.2:zemný plyn | CH ₄ : 138 | 381 | | 618,9 |
| 1.2.b | CO ₂ :H ₂ O=1:2 | 9,9 | C: 818; H ₂ O: 818 | 3.1: koks (uhlie) | C: 303 | 1110 | CO: 2546 kg H ₂ : 91 CO:H ₂ =2:1 | -110 |
| | | | | 3.2: zemný plyn | CH ₄ : 200 | 546 | | 454,4 |
| 2.1 | zemný plyn | 5,64 | CH ₄ : 363 | 3.1: koks (uhlie) | C: 172 | 630 | CO: 1271 kg H ₂ : 91 CO:H ₂ =1:1 | 370 |
| | | | | 3.2: zemný plyn | CH ₄ : 113 | 324 | | 676 |

predpokladať úplné zreagovanie oxidu uhličitého. Ako produkt získame čistý oxid uhoľnatý. V tab.1 je porovnanie efektívneho využitia CO₂ zo spalín v prípade dodávania tepla spaľovaním uhlíka (uhlia), resp. zemného plynu. Z tabuľky 1 je zrejme, že spracovanie oxidu uhličitého zo spalín tepelnej elektrárne je za predpokladu ohrevu spaľovaním koksu veľmi nízke (560 kg CO₂ zo spalín + 460 kg CO₂ vzniknuté pri výrobe tepla), pri ohreve zemným plynom je tento pomer priaznivejší. Ako produkt získame čistý oxid uhoľnatý, jeho ďalšie použitie ako syntézneho plynu vyžaduje zdroj vodíka.

Konverzia oxidu uhličitého a vodnej pary koksom

V druhom systéme bude reagovať koks aj s vodnou parou, čím získame okrem oxidu uhoľnatého aj vodík. Uvažujeme v reduktívnom prostredí za nadbytku koksu reakcie:



ktoré sú obidve silne endotermické, viď obrázok 3.

Mólový pomer oxid uhličítý : voda na vstupe do reaktora je 1 : 1

Ak privádzame do reaktora oxid uhličítý a vodu v pomere 1 : 1 a zároveň predpokladáme konverziu CO₂ aj vody 100%, dostaneme ako produkt zmes oxidu uhoľnatého a vodíka v pomere 3:1. Z tab.1 vidíme, že v tomto prípade sa síce zlepší bilancia oxid uhoľnatý - vodík, avšak proces je silne endotermický, využitie CO₂ zo spalín je v prípade ohrevu koksom veľmi nízke (225 kg oxidu uhličitého na 1000 kg spracovaného CO₂). Tak ako v predchádzajúcom prípade, na úpravu zloženia výsledného syntézneho plynu potrebujeme zdroj vodíka.

Mólový pomer oxid uhličítý : voda na vstupe do reaktora je 1 : 2

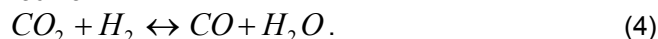
V tomto prípade získame syntézny plyn s priaznivejším pomerom CO : H₂ ako v predchádzajúcom prípade (2:1 oproti 3:1), avšak vzhľadom na endotermičnosť reakcie vodnej pary s koksom potrebujeme dodať do systému toľko tepla (vzhľadom na 1000 kg spracovaného CO₂), že prakticky vyrobíme pri jeho výrobe spaľovaním koksu viac CO₂ (1110 kg), ako ho spracujeme. Preto je výhodnejšie vyrábať teplo spaľovaním zemného plynu (viď tab. 1), avšak efektívnosť využitia CO₂ zo spalín je veľmi nízka a aj v tomto prípade na úpravu zloženia syntézneho plynu potrebujeme zdroj vodíka.

Príprava syntézneho plynu konverziou metánu s oxidom uhličítym

Hlavnou reakciou je konverzia metánu s oxidom uhličítym



Pri výrobe syntézneho plynu zo zemného plynu je dôležité úplné zreagovanie metánu, lebo ten sa od zmesi oxidu uhoľnatého s vodíkom ťažko oddeľuje. Preto, aby sa zachoval vysoký stupeň premeny metánu, je potrebný väčší nadbytok oxidu uhličitého a zvýšená teplota. Tomu odpovedá priebeh reakcie oxidu uhličitého s vodíkom



Keďže sú obidve reakcie veľmi endotermické, treba na udržanie potrebnej teploty zabezpečiť kontinuálny prívod tepla. Interakcia uhľovodíkov s vodnou parou alebo oxidom uhľičitým bez prítomnosti katalyzátorov prebieha veľmi pomaly. Preto sa na konverziu používa katalyzátor - redukovaný nikel na oxide hlinitom s oxidmi mangánu a chrómu ako promótormi. Takýto katalyzátor je dostatočne aktívny už pri teplote 500 až 600°C, ale vzhľadom na termodynamické podmienky sa v praxi udržiava vyššia teplota (750 až 850°C; dokonca 900 až 940 °C) [3]. Použitý katalyzátor je citlivý na katalytické jedy, ako sú zlúčeniny síry, dusíka, fosforu, arzénu, atď. Z tabuľky 1 je zrejmé, že využitie oxidu uhličitého zo spalín je opäť vzhľadom na endotermičnosť reakcie nízke, ale pomer oxid uhoľnatý : vodík je v porovnaní s predchádzajúcimi spôsobmi najlepším.

Z tabuľky 1 vyplývajú tieto závery:

- Výroba syntézneho plynu resp. CO z oxidu uhličitého je energeticky veľmi náročná. V súčasnosti sa teplo potrebné na reakcie vyrába spaľovaním fosílnych palív (uhlie, zemný plyn). To znamená ďalšiu produkciu oxidu uhličitého, ktorý musíme použiť, a teda využiteľnosť oxidu uhličitého zo spalín tepelných elektrární je veľmi nízka.
- Syntézny plyn, vzniknutý z oxidu uhličitého, je veľmi chudobný na vodík. Mólový pomer CO:H₂ je 1:0 v prípade použitia koksu, 3:1 v prípade použitia koksu a vodnej pary a 1:1 v prípade použitia zemného plynu. Na ďalšie spracovanie CO ako syntézneho plynu potrebujeme získať vodík z iných zdrojov.

Výroba vodíka

Vodík možno vyrábať viacerými postupmi, ktoré sa môžu značne líšiť svojimi nákladmi a vplyvom na životné prostredie. Výroba vodíka elektrolyzou vody je perspektívna iba na miestach, kde je k dispozícii lacná energia z elektrárne. Využitelný vodík vzniká tiež ako vedľajší produkt pri výrobe chlóru a hydroxidu sodného elektrolyzou vodného roztoku chloridu sodného (soľanky). Ako vedľajší produkt vodík odpadá pri výrobe acetylénu, etylénu, arómátov aj z uhľovodíkov.

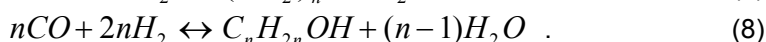
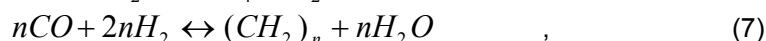
Na obrázku 4 sú zhrnuté možnosti výroby vodíka. Z obrázku 4 vidíme, že najvýhodnejšia cesta výroby syntézneho plynu je priamo pyrolýzou zemného plynu s vodnou parou, pričom dostaneme syntézny plyn s optimálnym pomerom oxid uhoľnatý a vodík. Všetky reakcie výroby vodíka sú silne endotermické, a preto na výrobu vodíka potrebujeme veľké množstvo energie, či už elektrickej (elektrolyza vody), alebo tepelnej. V podmienkach SR, kde sa elektrická energia vyrába spaľovaním fosílnych palív, to vedie k následnej produkcii oxidu uhličitého.

Na základe údajov z tabuľky 1 a obr. 4 je možné urobiť tieto závery:

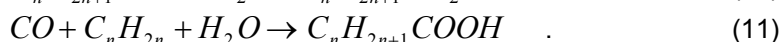
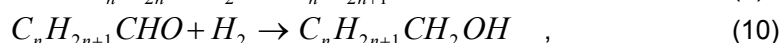
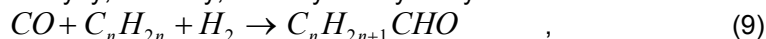
- spracovanie oxidu uhličitého zo spalín tepelných elektrární na oxid uhoľnatý je energeticky veľmi náročné, s následnou produkciou „nového“ oxidu uhličitého,
- ďalšie využitie získaného CO je viazané na zdroj vodíka, ktorého výroba je tak isto energeticky veľmi náročná,
- pri výrobe vodíka pyrolýzou zemného plynu s vodnou parou získame priamo syntézny plyn s optimálnym zložením s najmenšími energetickými nárokmi.

Využitie oxidu uhoľnatého a syntézneho plynu

Oxid uhoľnatý a hlavne syntézny plyn, je možné využiť v rozsiahlej oblasti petrochémie. Oxid uhoľnatý sa využíva v niektorých syntézach aj samostatne, napr. pri výrobe kyseliny mravčej a jej esterov, dimetylformamidu, s alkénmi aldehydy, s acetylénom kyselina akrylová, s chlórrom fosgén, atď. Syntézny plyn reaguje v závislosti od podmienok na metanol, vyššie alkoholy alebo zmesi uhľovodíkov:



Pri oxosyntéze vznikajú aldehydy, alkoholy, karboxylové kyseliny:



Výroba metanolu

Metanol je prvý člen homologického radu alkoholov. Spoločne s formaldehydom, oxidom uhoľnatým, uhličitým a metánom je predstaviteľom tzv. chémie C1. Metanol patrí medzi produkty chemického priemyslu, vyrábané v najväčších množstvách. Perspektívne uplatnenie metanolu v energetike a petrochémii robí z metanolu chemikáliu budúcnosti, s odhadovanou výrobou 50 až 200 mil. t.r⁻¹ v r. 2000 [1].

Oxid uhoľnatý môže s vodíkom reagovať, pričom vzniká metanol a iné produkty, reakcie (5) až (11). Za podmienok syntézy metanolu reaguje s vodíkom nielen oxid uhoľnatý, ale ak je prítomný, aj oxid uhličitý



preto nie je treba odstraňovať oxid uhličitý zo syntézneho plynu. Naopak, v prípade syntézneho plynu bohatého na vodík, aký vzniká napr. parným reformingom zemného plynu, upravuje sa jeho zloženie prídavkom oxidu uhličitého. V širokom rozmedzí podmienok sú všetky uvedené reakcie termodynamicky možné a tvorba uhlíkovodíkov je preferovaná pred vznikom metanolu. Použitie selektívnych katalyzátorov, predovšetkým kombinácia oxidu zinočnatého s oxidom chromitým alebo hlinitým a ďalej meď na oxide zinočnatom, pri vhodných podmienkach preferuje vznik metanolu. Ak je prítomný oxid uhoľnatý aj oxid uhličitý, tvorba metanolu prebieha vždy súčasne a zloženie reakčnej zmesi je do značnej miery riadené komplexnou rovnováhou reakcií. Celková spotreba energie na 1t vyrobeného metanolu môže byť mierou energetickej efektívnosti procesu a do istej miery i úrovne technológie. Hodnotenie energetickej účinnosti je o to významnejšie, že metanol sa postupne stáva palivom a je dôležité, do akého stupňa je energia výrobou metanolu degradovaná. Spotreba energie pri bežných výrobách metanolu z rôznych surovín, vyjadrená spalným teplom paliva, je v tabuľke 2 [1].

Tab.2. Energetická účinnosť výroby metanolu.

| | GJ.t ⁻¹ | % |
|-----------------------|--------------------|------|
| Zemný plyn | 31,4 | 73,2 |
| Vákuový dest. zvyšok | 38,1 | 59,6 |
| Uhlie | 41,1 | 55,2 |
| Spalné teplo metanolu | 22,7 | |

Približne 70% svetovej produkcie metanolu sa využíva v chemických syntézach. Najvýznamnejšími produktami týchto syntéz sú formaldehyd, metyl terc.-butyléter, metylmetakrylát a dimetyltereftalát. Metanol sa používa však aj na syntézy iných organických zlúčenín, ako sú napr. kyselina mravčia, metylestery organických zlúčenín, metylamíny, trimetylfosfín, etylén a iné. Len malá časť sa používa v energetike, hoci toto použitie má veľký potenciál. Perspektívny je metanol aj ako palivo v palivových článkoch. Metanol sa pridáva k benzínu, kde predstavuje približne 16%. Hlavnou prednosťou je jeho vysoké oktánové číslo. Nedostatkom je odlučovanie metanolu pri nižších teplotách a pri vniknutí vody. Tento problém je možné riešiť použitím zmesi metanolu s vyššími alkoholmi alebo étermi.

Močovina

Jedna z možných ciest využitia oxidu uhličitého je výroba močoviny. Močovina ako chemická látka má široké možnosti využitia a jej výroba má stúpajúci trend [3]. Najväčším spotrebiteľom močoviny je poľnohospodárstvo. Močovina je najrozšírenejšie jednozložkové dusíkaté hnojivo. Využíva sa aj v kvapalnom stave. Pridáva sa do krmiva hovädziemu dobytku, za účelom náhrady časti bielkovinového dusíka. Močovina má rôznorodé uplatnenie v priemysle. Kondenzáciou s formaldehydom sa získavajú aminoplasty, lepidlá a pomocné prostriedky textilného a papierenského priemyslu. Uplatňuje sa ako stabilizátor peroxidu vodíka, pri odparafíňovaní, atď. Ďalej sa močovina používa na výrobu hydrazínu, uretánu, kyseliny kyanurovej, trichlórkyanurovej, chlóraminu a pod.

Z močoviny sa vyrába aj melamín, z ktorého sa vyrábajú melamínformaldehydové živice, tmely, plasty a rôzne iné pomocné prostriedky, používané v kožiarstve, papiernictve, farmácii a pod.

Močovina sa priemyselne vyrába reakciou oxidu uhličitého s amoniakom:



Syntéza sa uskutočňuje v dvoch následných reakciách, pričom v prvej vzniká medziprodukt karbamát amónny, ktorý následne dehydratuje na močovinu a vodu:



Prvá reakcia je rýchla, exotermická ($\Delta H^0(298\text{K}) = -84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a dochádza k úplnému zreagovaniu oxidu uhličitého. Druhá reakcia je pomalá, mierne endotermická ($\Delta H^0(298\text{K}) = 23\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), nie je úplná a prebieha iba v kvapalnej fáze.

Na výrobu 1000 kg močoviny je potrebných 100 kg vodíka. Pritom výroba vodíka a následne amoniaku sú energeticky náročné. Ak chceme vyrobiť 100 kg vodíka zo zemného plynu, potom vyprodukuje 188 kg CO_2 , čo je 26% z množstva CO_2 , potrebného na výrobu 1000 kg močoviny. V reálnom procese sa vyprodukovaný oxid uhličitý pri výrobe amoniaku využíva pri výrobe močoviny. Ak urobíme spoločnú makrobilanciu CO_2 zistíme, že na výrobu 1000 kg močoviny spotrebujeme 733 kg CO_2 , ale zároveň vyprodukuje 414 kg CO_2 , teda efektívne sa využije iba 44% CO_2 .

Záver

V tejto práci sme sa nezaoberali malotonážnymi výrobami, v ktorých sa používa priamo oxid uhličitý, ani spracovaním syntézneho plynu na iné produkty. Z veľkotonážnych výrob, ktoré by mohli potencionalne spotrebovať veľké množstvá oxidu uhličitého, sme uviedli iba:

- výrobu syntézneho plynu a z neho následnú výrobu metanolu,
- výrobu močoviny a následne jej spracovanie na fenolformaldehydové živice a melamín.

Konverzia oxidu uhličitého na oxid uhoľnatý, prípadne syntézny plyn, predstavuje dej silne endotermický. Navyše syntézny plyn, vzniknutý z oxidu uhličitého, je veľmi chudobný na vodík. Mólový pomer $\text{CO}:\text{H}_2$ je 1:0 v prípade použitia koksu, 3:1 v prípade použitia koksu a vodnej pary a 1:1 v prípade použitia zemného plynu. Na ďalšie spracovanie CO potrebujeme získať vodík z iných zdrojov. Výroba vodíka je však energeticky rovnako náročná. V súčasnosti sa vodík vyrába konverziou zemného plynu, pričom v prípade katalytickej konverzie metánu s vodnou parou môžeme získať syntézny plyn s optimálnym pomerom oxidu uhoľnatého a vodíka, 1:3.

Syntézny plyn, používaný na katalytické premeny, či už na metanol a následne metanol na formaldehyd, alebo na iné produkty, musí byť dôsledne zbavený katalytických jedov, hlavne zlúčenín síry, dusíka, fosforu a arzenu (ktoré sú prítomné vždy v uhlí), takže syntézny plyn, získaný konverziou oxidu uhličitého uhlím (koksom), sa musí týchto zlúčenín úplne zbaviť. To však môže byť vážny a nákladný proces, hlavne pri čistení oxidu uhličitého zo spalín, vznikajúcich pri spaľovaní uhlia, predovšetkým hnedého. Problematický je aj odbyt formaldehydu a jeho polymérnych derivátov v súvislosti s podozrením na jeho karcinogénne účinky.

V súčasnosti je vo svete zaznamenaný prechod od dusíkatých hnojív na báze dusičnanu amónneho k močovine. Výroba močoviny z toho dôvodu vo svete prudko rastie. Zdalo by sa teda, že rastúca spotreba močoviny by mohla pohltiť veľké množstvo oxidu uhličitého zo spalín. Musíme si však uvedomiť, že močovina sa v pôde postupne rozkladá na amoniak, ktorý je zdrojom dusíka pre poľnohospodárske plodiny a na oxid uhličitý ktorý uniká do atmosféry. Z globálneho hľadiska riešenia problému znižovania emisií oxidu uhličitého do atmosféry tak výroba močoviny problém nerieši. Navyše, výroba vodíka a následne amoniaku, ako druhej základnej suroviny na výrobu močoviny sú energeticky tak náročné, že produkcia oxidu uhličitého, ako daň za vyrobenú energiu, stačí plne pokryť jeho potrebu na výrobu močoviny.

Sústredili sme sa hlavne na energetickú náročnosť jednotlivých procesov. Väčšina reakcií oxidu uhličitého je silne endotermická a ich realizácia vyžaduje dodávať do systému veľké množstvo energie vo forme tepla a pracovať pri vysokých teplotách, prípadne i tlakoch. Ako sme už zdôraznili viackrát v texte, väčšina energie či už elektrickej alebo tepelnej sa v podmienkach SR (ale aj celosvetovo) získava spaľovaním fosílnych palív (uhlie, ropa, zemný plyn), čím vzniká ďalší oxid uhličitý.

Na základe našich štúdií a záverov z nich môžeme konštatovať, že splnenie národného cieľa SR, dosiahnuť v roku 2005 zníženie produkcie oxidu uhličitého o 20% oproti roku 1988 chemickým spracovaním oxidu uhličitého zo spalín tepelných elektrární je nereálne. Podľa

nášho názoru sa výrazné zníženie emisií oxidu uhličitého dá dosiahnuť obmedzením výroby energie spaľovaním fosílnych palív a ich nahradením alternatívnymi zdrojmi energie a za predpokladu výrazného pokroku v reštrukturalizácii a následnom znížení energetickej náročnosti priemyslu (vid' obr. 1).

Podakovanie: Tento projekt bol financovaný Grantovou agentúrou Slovenskej republiky (grant VEGA 1/4214/97) a Slovenskými elektrárňami, a.s.

Literatúra

- [1] Energetický auditor II. *Slovenská energetická inšpekcia - Energetická agentúra, 1997.*
- [2] Správa o kvalite ovzdušia a podiele jednotlivých zdrojov na jeho znečisťovaní v Slovenskej republike. *SHÚB, 1995.*
- [3] Fellner, P., Valtýni, J. a Bobok, D.: Všeobecná a anorganická technológia. 1995, *STU, Bratislava.*
- [4] Kirk-Othmer: Encyklopedia of Chemical Technology. 1991, *New York.*