

## PERSPEKTIVY APLIKACE KARBONÁTOVÉ SMYČKY V PRŮMYSLU A ENERGETICE ČESKÉ REPUBLIKY

Marek Staf<sup>a</sup>, Karel Ciahotný<sup>a</sup>, Eva Krtková<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>b</sup>Český hydrometeorologický ústav, Na Šabatce 2050/17, 143 06 Praha 412 - Komořany

<sup>c</sup>Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování, Fakulta životního prostředí,

Česká zemědělská univerzita, Kamýcká 961/129, 165 21 Praha 6 - Suchbátka

e-mail: Marek.Staf@vscht.cz

Článek se věnuje problematice regenerativního zachytu oxidu uhličitého na tuhých sorbentech. Ve své úvodní části shrnuje základní procesní parametry metody vysokoteplotní karbonátové smyčky a zmiňuje její hlavní přednosti i omezení. Dále jsou v textu uvedeny některé důležité výzkumy, které se věnovaly potlačování základního nedostatku této metody, jímž je postupný pokles technicky využitelné sorpční kapacity, k němuž dochází při cyklické realizaci karbonatační a kalcinační fáze. V další části pak článek přináší informace o struktuře a velikosti zdrojů emisí oxidu uhličitého v České republice. Na základě studia těchto zdrojů z různých odvětví hospodářské činnosti jsou vysloveny předpoklady o možnostech převedení sorpčních postupů zachytu oxidu uhličitého do technické praxe. Zvláštní oddíl textu je věnován problematice energetického mixu ČR a koncepci energetiky jakožto hlavního producenta emisí oxidu uhličitého do atmosféry.

*Klíčová slova:* karbonátová smyčka, emise, spalování, oxid uhličitý

Došlo 10. 2. 2016, přijato 10. 3. 2016

### 1. Úvod

Česká republika na sebe v rámci mezinárodních dohod přijímá závazky snižovat emise skleníkových plynů do atmosféry. Jedním z dílčích kroků, vedoucích k dosažení těchto závazků, je implementace postupů zachytu oxidu uhličitého ze spalin produkovaných stávajícími energetickými a průmyslovými zařízeními.

Ve světě i v ČR jsou vyvíjeny mimo jiné metody post-combustion separace CO<sub>2</sub>, přičemž příkladem může být testování vysokoteplotní karbonátové smyčky, realizované na VŠCHT Praha [1].

Kromě vývoje vlastní metody zachytu CO<sub>2</sub> je však třeba se intenzivně zabývat problematikou začlenění této metody do dané průmyslové technologie, u níž má být snižování emisí diskutovaného plynu docíleno. Musí být zohledněna vzájemná kompatibilita parametrů navržené separační metody a zařízení, u něhož má být zachyt CO<sub>2</sub> řešen. Na straně separační technologie by měly být kromě standardních ekonomických ukazatelů posuzovány tyto parametry:

- přenosová kapacita použitého separačního média,
- teplotní rozsah použitelnosti metody,
- tlakový rozsah funkčnosti metody,
- dosažitelný stupeň separace plyných složek,
- akceptovatelný rozsah objemového průtoku spalin.

Na straně zařízení, jehož retrofit je uvažován, je nutno zohlednit kromě splnění výše uvedených podmínek ještě jeho předpokládanou životnost. Protože žádná z níže popsaných technologií zachytu CO<sub>2</sub> není dosud běžně komerčně rozšířená a vyžaduje ještě jistý vývoj,

je nezbytné brát v potaz i predikce budoucího vývoje celého průmyslového odvětví, pro něž je separace CO<sub>2</sub> navrhována.

Tento článek si klade za cíl vytvořit přehled základních metod post-combustion odlučování CO<sub>2</sub>, které jsou aktuálně zkoumány, a naznačit možnosti jejich převedení do průmyslové praxe. Důraz je kladen především na metodu vysokoteplotní karbonátové smyčky, neboť využívá v tuzemsku dobře dostupnou surovinu v podobě přírodních vápenců.

### 2. Fyzikálně-chemická podstata separace CO<sub>2</sub>

Před rozborem možností, které sektory českého průmyslu a energetiky skýtají perspektivu pro implementaci zachytu CO<sub>2</sub>, je třeba shrnout základní charakteristiky vybraných separačních metod.

#### 2.1. Technologické aspekty metody karbonátové smyčky

Karbonátová smyčka může být definována jako chemisorpční postup, při němž dochází k přechodné chemické vazbě CO<sub>2</sub> ve formě uhličitanu. Podmínkou funkce cyklického průběhu je, že vzniklý uhličitan je termolabilní, což umožňuje regeneraci sorbentu pomocí reverzní chemické reakce zvýšením teploty. Reakce je heterogenní, neboť nastává mezi pevným substrátem a plyným oxidem uhličitým. Řídicím dějem procesu je difúze plyného CO<sub>2</sub> póry tuhého sorbentu. Již od 70. let 20. stol. byly realizovány dílčí studie zabývající se problematikou reverzibility reakce.

V průběhu cyklického střídání karbonatační fáze s fází kalcinační za vyšší teploty byly ve všech publikovaných studiích popisovány strukturální změny sorbentu (sintrace, mechanické borcení pórů), které vedou k omezení difúze CO<sub>2</sub> a tím k poklesu průmyslově využitelné sorpční kapacity substrátu [2, 3].

Práh počátku detekovatelné sintrace je označován jako Tammannova teplota a její hodnota 533 °C byla ověřena např. v práci, kterou publikovali Lu, Smirniotis a Ernst. V uvedené studii autoři poukázali ještě na další faktor, který vyvolává pokles sorpční kapacity. Tím je zvětšení objemu částic při přechodu z CaO na CaCO<sub>3</sub>, což zmenšuje volnou vzdálenost mezi částicemi sorbentu a brání difúzi plynu [4].

Jak ukazuje výzkum tuzemských vápenců, lze tento nežádoucí efekt do určité míry potlačit, a to především volbou vhodného vápence, který obsahuje co nejvyšší podíl čistého CaCO<sub>3</sub> oproti MgCO<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub>, které snižování sorpční kapacity zhoršují [1]. Kromě posuzování vlivu složení vápence probíhá i výzkum regeneračních postupů, umožňující pokles sorpční kapacity dále omezit.

S ohledem na současný stav poznání lze základní provozní podmínky karbonátové smyčky s použitím tuzemských vápenců shrnout následovně:

- Teplota karbonatace (pracovní teplota při zachytu CO<sub>2</sub>) byla ověřena v rozsahu 600 - 650 °C.
- Teplota kalcinace byla ověřena v rozsahu 800 - 1 000 °C.
- Při volbě vhodného vápence činí dlouhodobě udržitelná kapacita cca 11 kg CO<sub>2</sub> na 100 kg vsázky cirkulujícího vápence.
- Možnost druhotné fyzikálně-chemické reaktivace částečně znehodnoceného vápence je předmětem dalšího zkoumání [1].

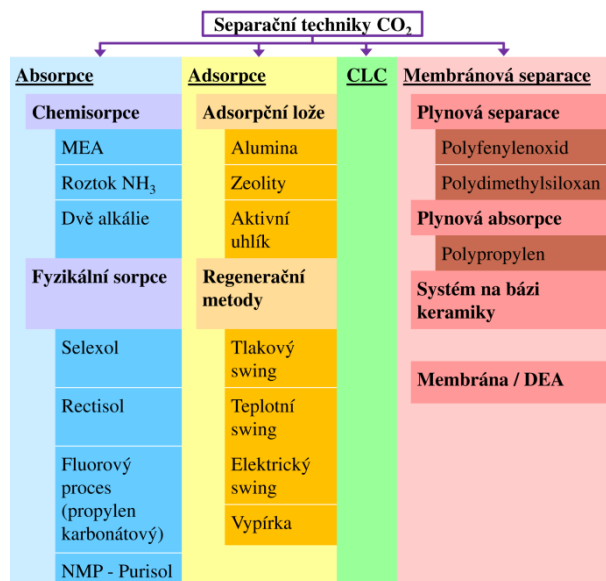
## 2.2. Souhrn dalších aktuálně zkoumaných procesů separace CO<sub>2</sub>

Tento článek se zaměřuje přednostně na metodu karbonátové smyčky, které se řadí mezi procesy tzv. chemical looping, a proto nejsou podrobněji diskutovány ty procesy zachytu CO<sub>2</sub>, jejichž podstatou je absorpce v kapalinách, membránová separace apod. Kvalitní přehled, které procesy jsou obecně v současné době uvažovány pro průmyslové řešení zachytu oxidu uhličitého, prezentoval ve své studii např. Gomez. Jeho schematické rozdělení dostupných metod je znázorněno na obr. 1 [5].

Z technologií založených na fyzikální či chemické sorpci CO<sub>2</sub> na tuhém substrátu je třeba podrobněji zmínit několik konkrétních postupů, jež jsou dle dosud publikovaných laboratorních nebo poloprovozních studií považovány za slibné.

Proces probíhá ve všech případech cyklicky a to podobným způsobem jako v případě výše popsané karbonátové smyčky. Změnou fyzikálních podmínek (teplota, tlak) dochází buď k zachytu oxidu uhličitého na daném sorbentu, nebo naopak k jeho uvolnění opět

do plynné fáze, čímž je zajištěna regenerace sorbentu před dalším cyklem.



**Obr. 1** Přehled současných metod separace oxidu uhličitého z plyných směsí [5]

**Fig. 1** Overview of contemporary methods of carbon dioxide separation from gaseous mixtures [5]

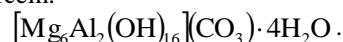
Protože již zmíněný postupný pokles přenosové kapacity je považován za hlavní problém převedení sorpčních postupů do technologické praxe, zaměřila se většina výzkumných aktivit na potlačení tohoto jevu.

V posledním desetiletí byly zkoumány následující možnosti překonání uvedeného nedostatku:

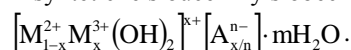
1. chemická předúprava přírodních sorbentů,
2. příprava nových syntetických sorbentů,
3. testování vlivu rozdílných prekurzorů na vlastnosti získaného sorbentu,
4. zavádění dopantů (např. formou impregnace) do stávajícího sorbentu,
5. inkorporace inertní složky za účelem zvýšení stability struktury sorbentu,
6. hydratace kalcinované formy sorbentu [6-11].

Největší pozornost je věnována přípravě a testování nových typů sorbentů.

Jednou z možností přípravy nových sorbentů je výzkum syntetických materiálů odvozených od hydrotalcitu (HTlc). Hydrotalcit je přírodní minerál se sumárním vzorcem:



Nicméně za hydrotalcity se obecně označují přírodní i syntetické sloučeniny s obecným vzorcem:



Aktivace je prováděna kalcinací, při níž reverzibilně zaniká vrstevnatá struktura, jež je však obnovována díky paměťovému efektu, např. reakcí s roztokem obsahujícím odpovídající anionty [12].

Parametry adsorpce CO<sub>2</sub> na sorbentech na bázi hydrotalcitu zkoumali např. Yong, Mata a Rodrigues.

V rámci studie posuzovali vliv obsahu Al, typu aniontu, obsahu vody a teploty termického zpracování materiálu. Adsorpce byla testována na šesti komerčně dostupných HTlcs, přičemž pro účely výzkumu nebyly vzorky HTlcs nijak modifikovány. Sorpce CO<sub>2</sub> byla testována při 3 různých teplotách, a to 20, 200 a 300 °C. Nejvyšších sorpčních kapacit bylo dosahováno při teplotě 300 °C [13].

Oliveira porovnával vlastnosti neupravených komerčně dostupných HTlcs s různými poměry Mg/Al s vlastnostmi HTlcs impregnovaných Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Kromě sorpční kapacity byla porovnáována i její dlouhodobá stabilita při opakovaném působení vysokých teplot a schopnost sorpce CO<sub>2</sub> za přítomnosti vodní páry. Cyklická sorpce-desorpce probíhala při 3 různých teplotách, a to 306, 403 a 510 °C. Nejvyšší sorpční kapacita byla dosahována při teplotě 403 °C, přičemž při zvýšení i snížení teploty byl zaznamenán pokles této kapacity.

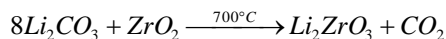
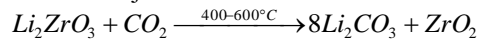
Čisté hydrotalcity vykazovaly velmi malou, v praxi nepoužitelnou, sorpční kapacitu cca 4,4 g/kg. Vzorky impregnované Cs dosahovaly výsledků lepších, a to 15,4 – 19,4 g/kg a vzorky impregnované K až 33,4 g/kg. V porovnání s přírodními vápenci jsou sorpční kapacity nízké, ale na druhou stranu porovnání sorpční kapacity mezi 1. a 75. cyklem ukázalo u nejlepšího K-modifikovaného vzorku pokles pouze o 7 % rel. [14].

Studiu hydrotalcitů se věnovali také Yang a Kim, kteří ve své práci popisují přípravu hydrotalcitů s různými poměry Mg/Al a hydrotalcitů mokřím způsobem impregnovaných K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Jako optimální teplotu sorpce CO<sub>2</sub> zvolili 450 °C. Z neimpregnovaných hydrotalcitů byla největší sorpční kapacita naměřena při Mg/Al = 2, kdy dosáhla hodnoty 11,9 g/kg. Se zvyšujícím se poměrem Mg/Al kapacita klesala, až při poměru Mg/Al = 5 dosáhla minima v hodnotě 7,9 g/kg. Mokrou impregnací na 20 % hm. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bylo dosaženo zvýšení kapacity až na 33,9 g/kg, a to i přes zaznamenaný pokles BET povrchu, typický pro mokřím způsob impregnace [15].

Miguel testoval zlepšování sorpčních vlastností hydrotalcitů substituovaných galliem a modifikovaných impregnací K a Cs. Získaný výchozí hydrotalcit byl modifikován na obsah 10 % mol. gallia. U těch vzorků, jež byly impregnovány, byl mokřím impregnační proces veden tak, aby obsah K, Cs nebo Sr činil v konečném vzorku 20 % hm. Sorpční fáze probíhala za izotermních podmínek při teplotách 300 nebo 200 °C a různých parciálních tlacích CO<sub>2</sub> v rozsahu 5 – 110 kPa. Regenerace byla realizována za stejné teploty evakuací vzorku. Největší sorpční kapacita 80,1 g/kg v prvním cyklu byla zjištěna u vzorku substituovaného Ga a modifikovaného K. Daný hydrotalcit však vykazoval relativně markantní úbytek sorpční kapacity mezi prvními dvěma cykly. V cyklech následujících se pak sorpční kapacita ustálila na cca 42,7 g/kg pro teplotu 300 °C [16].

Kromě hydrotalcitů jsou v posledních letech široce zkoumány sorbenty na bázi zirkonátů. Na jejich schopnost sorbovat reverzibilně oxid uhličitý poukázali v raných studiích např. Ida a další [17, 18, 19].

Stejně jako v případě několikrát zmiňovaných materiálů na bázi uhličitanu vápenatého i v případě zirkoničitanu lithného je reakce teoreticky zcela reverzibilní, přičemž teplotní meze kalcinace a karbonatace jsou zřejmě z následujících rovnic:



Z uvedeného je patrné, že obě dílčí reakce, reprezentující cyklus, nastávají u zirkoničitanu lithného při teplotách zhruba o 100 °C nižších, než je tomu u vápenců. Bohužel i u těchto sorbentů se projevuje nežádoucí degradace v průběhu cyklického střídání sorpce a desorpce. Míru jevu zkoumali např. Pfeiffer a Bosch, a to u Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Při prvním cyklu sorpce byla zjištěna výrazně vyšší kapacita Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> z důvodu vyššího molárního poměru Li/Zr. Oba vzorky byly schopné sorbovat CO<sub>2</sub> v teplotním rozmezí 450 – 650 °C. Rozdíl byl však zjištěn v případě rychlosti sorpce, která je u Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> až 4,4x vyšší než u Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. K desorpci naopak docházelo u obou vzorků podobně, a to při teplotách od 680 °C výše. Maxima sorpční kapacity bylo dosahováno cca při 550 °C a činilo 230 g/kg. Problém tohoto sorbentu je však ten, že po nasycení CO<sub>2</sub> již není schopen cyklické regenerace do výchozí podoby, ale transformuje se ireverzibilně na Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. V průběhu cyklů je pak dlouhodobě udržitelná sorpční kapacita cca 4x menší, než je uvedeno pro první cyklus [20].

Modifikace sorbentů na bázi oxidu vápenatého a hydroxidu vápenatého chemickou předúpravou přírodní suroviny nebo inkorporací tepelně odolné inertní složky jsou další varianty možných řešení nežádoucího poklesu sorpční kapacity. Li řešil zvyšování odolnosti oxidu vápenatého při jeho cyklickém zatěžování dopováním laboratorně připraveným spinelem MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Karbonatační i dekarbonatační fáze procesu byly vedeny při shodných izotermních podmínkách 758 °C, přičemž dekarbonatace probíhala v proudu čistého helia. Jako sorbent s nejlepší účinností byl vyhodnocen materiál s hmotnostním poměrem 32 % spinel + 68 % CaO. Tento sorbent dosahoval po 65 cyklech velmi dobrou sorpční kapacitu 340 g/kg výchozího sorbentu [21].

Reddy a Smirniotis řešili zlepšování sorpčních vlastností CaO pomocí jeho dopování alkalickými kovy. Ve skupině alkalických kovů zjistili zvyšující se účinnost sorpce CO<sub>2</sub> v řadě Li < Na < K < Rb < Cs. U cesiem modifikovaného CaO zjistili kromě dobré sorpční kapacity pro CO<sub>2</sub>, která je značně selektivní s velmi malou afinitou k vodě, též velmi dobrou kinetiku sorpce i desorpce. Všechny sorbenty tvořící vzorkovou základnu byly připraveny stejným způsobem, a sice mísením chemicky čistého CaO s vodným roztokem příslušného prekurzoru a následnou kalcinací homogenizované směsi. Sorpční testy byly realizovány za izotermních podmínek při 50, 450, 600 a 700 °C za použití směsi 40 % obj. CO<sub>2</sub> v He. Optimální desorpční teplota byla stanovena na 725 °C při použití inertní atmosféry. Na rozdíl od ostatních alkalických kovů vzorek dopova-

ný lithiem vykazoval horší sorpční vlastnosti než neupravený CaO. Důvodem byla povrchová sublimace Li při vyšších teplotách. Pro vlastnosti modifikovaných CaO sorbentů hraje významnou roli též volba chemické formy prekurzoru dopantu. Reddy a Smirniotis prokázali, že CsOH nebo Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> poskytují sorbent s lepší kapacitou než CsCl. První dva prekurzory se při kalcinaci rozkládají na Cs<sub>2</sub>O s aktivním povrchem, zatímco CsCl se při stejném procesu rozkládá na kovovou inaktivní formu. Nejvyšší sorpční kapacitu vykazovaly vzorky, dopované 20 % hm. Cs, které při sorpci za teploty 600 °C dosahovaly v prvním cyklu hodnotu cca 50 g/100 g sorbentu. Údaje o dlouhodobé stabilitě kapacity však nebyly publikovány [22].

Obdobný postup, spočívající v modifikaci oxidu či hydroxidu vápenatého, lze najít i v řadě jiných uveřejněných prací. Ve vztahu k uvedeným modifikačním postupům je však třeba zmínit, že příprava sorbentu obvykle vychází z chemicky čistého CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> nebo CaCO<sub>3</sub> a nikoli z relativně levného přírodního vápence. V případě převedení těchto typů modifikovaných sorbentů do průmyslové praxe by bylo nutné do ceny zakalkulovat též náklady na přípravu čistého prekurzoru, což se promítne do celkové ekonomie provozu.

Sumarizací publikovaných hodnot z laboratorních výzkumů různých typů sorbentů byl vytvořen přehled základních provozních parametrů, jež je třeba zohlednit při návrhu zařazení metody zachytu CO<sub>2</sub> na pevném sorbentu do dané průmyslové technologie v rámci jejího retrofitu. Přehled je uveden v tab. 1. Teoretické hodnoty sorpčních kapacit získané z literatury byly pro porovnání doplněny o údaje naměřené v rámci vlastního výzkumu a údaje naměřené a publikované jinými výzkumnými týmy.

Z tabulky 1 lze odvodit dvě zásadní informace. Jestliže má být do určité průmyslové technologie zařazen zachyt CO<sub>2</sub>, využívající některý z vyjmenovaných druhů sorbentů, musí být v proudu spalin dosahována

příslušná teplota odpovídající pracovním podmínkám sorbentu. Stejně tak musí být k dispozici zdroj tepla, který umožní zpětné uvolnění čistého CO<sub>2</sub> do plynné fáze za příslušné teploty. Z prakticky ověřených dlouhodobě udržitelných (nikoli teoretických) hodnot sorpčních kapacit lze pro daný objemový průtok spalin odvodit přibližnou hmotnost cirkulujícího sorbentu.

### 3. Hospodářské sektory podílející se na emisích skleníkových plynů

Lze předpokládat, že parametry sorbentů, jejichž příklady jsou shrnuty v tab. 1, budou v příštích letech v rámci výzkumů zlepšovány, nicméně v současné době míru zlepšení nelze predikovat. Jestliže jsou tedy definovány podmínky, při nichž je sorpce CO<sub>2</sub> realizovatelná, je namísto definovat hospodářská odvětví, ve kterých lze danou metodu považovat za použitelnou.

Pro definování sektorů, které se významnou měrou v ČR podílejí na emisích oxidu uhličitého, byl výchozím informačním zdrojem národní inventarizační systém (NIS), vytvořený v souladu s článkem 5 Kjótského protokolu a s rozhodnutím Evropského parlamentu a Rady č. 280/2004/ES. Koordinátorem NISu je Český hydrometeorologický ústav. Data o jednotlivých hospodářských sektorech byla získána z poslední platné Národní inventarizační zprávy (NIR) a zahrnují kalendářní rok 2013[24]. Při interpretaci údajů z NIR je třeba zohlednit skutečnost, že data o emisích GHG, zahrnující CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub> a NF<sub>3</sub>, jsou vyjádřena jako agregovaná emise po přepočtu pomocí konverzních koeficientů GWP na kilotuny CO<sub>2</sub> ekvivalentu. NIS dělí hospodářská odvětví, jež jsou zdroji emisí GHG, do pěti sektorů, a to: „Energetika“, „Průmyslové procesy“, „Zemědělství“, „Využití krajiny, změny ve využití krajiny a lesnictví“ (LULUCF) a poslední sektor „Odpady“. Sektor „Energetika“ je z hlediska emisí skleníkových plynů, a především CO<sub>2</sub>, nejvýznamnější, neboť se na celkové agregované emisi podílí zhruba z 85 %.

**Tab. 1** Teoretické a laboratorně ověřené kapacity různých druhů sorbentů

**Tab. 1** Theoretical and laboratory-verified capacities of various types of sorbents

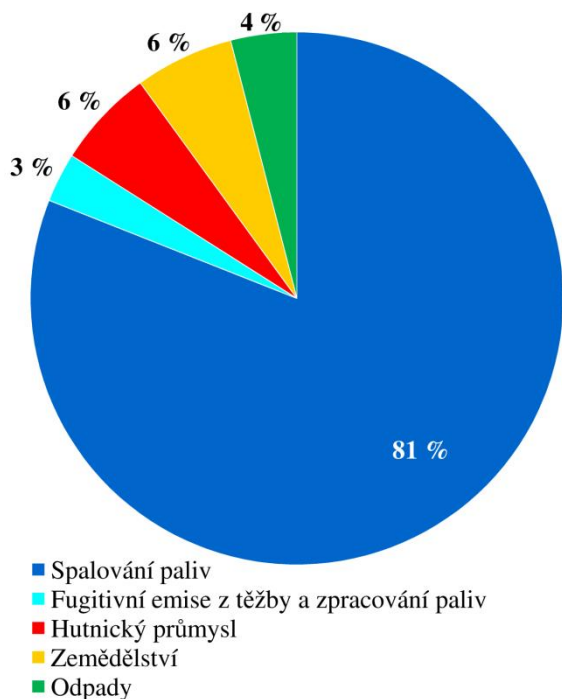
Sorbent	Teplota; [°C]		Teoretická	Kapacita CO <sub>2</sub> ; [g/kg]	
	Sorpce	Desorpce		Naměřená	
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	600	850	286,1	57,5(dlouhodobě)	[20]
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	600	850	365,3	není známa	
čistý CaO (neupravený)	600 - 700	800 - 900	787,8	272(50 cyklů)	[23]
CaO (modifikovaný spinelem)	758	758 + He	neuveдена	340(65 cyklů)	[21]
CaO (modifikovaný Cs)	600	725 + He	neuveдена	500(1 cyklus)	[22]
Vápenec (Čertovy schody)	600 - 680	730 - 1 000	438,6	156,1(6 cyklů)	[1]
Hydrotalcit (neupravený)	400	400 + vakuum	neuveдена	4,4 - 11,9	[14, 15]
Hydrotalcit (impregnovaný Cs)	400	400 + vakuum	neuveдена	15,4 - 19,4	[14]
Hydrotalcit (impregnovaný K)	400	400 + vakuum	neuveдена	33,4 - 33,9	[14, 15]
Hydrotalcit (substituovaný Ga)	300	300 + vakuum	neuveдена	42,7	[16]

Tento sektor zahrnuje nejen všechny spalovací procesy, ale i procesy těžby a výroby paliv, dále emise z mobilních zdrojů atd. Naproti tomu emise z použití koksu v metalurgii železa v tomto sektoru uváděny nejsou.

Sektor „Průmyslové procesy“ je druhým nejvýznamnějším z hlediska emisí GHG. Sdružuje emise z metalurgie, chemických výrob, výroby cementu, vápna, skla, keramiky, výroby kyseliny dusičné a dusíkatých hnojiv aj. Tento sektor zahrnuje i emise z odsiřování elektrárenských bloků.

Z pohledu zde řešené problematiky zachytu CO<sub>2</sub> není příliš významný sektor „Zemědělství“. Důvodem je skutečnost, že v podmínkách ČR jsou emise z tohoto odvětví reprezentovány převážně pouze methanem a oxidem dusným, pocházejícím z enterické fermentace, zpracování hnoje, kejdy a mrvy a v případě N<sub>2</sub>O z bakteriální půdní denitrifikace. Obdobně sektor LULUCF není pro zde řešenou problematiku podstatný, protože v ČR jako jediný ze sektorů vykazuje negativní bilanci emisí CO<sub>2</sub>.

Naproti tomu poslední sektor „Odpady“ se řadí z pohledu technologií zachytu CO<sub>2</sub> k výše uvedeným zásadním sektorům. Zahrnuje nejen emise methanu ze skládek a čistíren odpadních vod, ale též významné emise ze spalování odpadu [25]. Grafické znázornění příspěvků jednotlivých jmenovaných sektorů k emisím GHG je uvedeno na obr. 2. Struktura sektorů je v grafu oproti NISu mírně pozměněna tak, aby názorně zachycovala nejvýznamnější zdroje emisí.



**Obr. 2** Podíl hospodářských sektorů na celkových emisích skleníkových plynů v roce 2013 [25]

**Fig. 2** Share of different economic sectors in the overall greenhouse gases emissions in the year 2013 [25]

Pro vytvoření přehledu technologií, pro něž je realistické plánovat implementaci sorpce CO<sub>2</sub>, bylo nutné kompilovat data z NIR s údaji Integrovaného registru znečišťování životního prostředí (IRZ) provozovaného agenturou CENIA. Jedná se o veřejně přístupný informační systém emisí a přenosů znečišťujících látek provozovaný na základě zákona č. 25/2008 Sb. a zákona č. 77/2011 Sb. Podobně jako v případě systému NIS i v tomto případě jsou údaje do tohoto registru získávány od jednotlivých znečišťovatelů, a to na základě zákonem definovaného integrovaného systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí (ISPOP).

Při vyhodnocování tabelovaných údajů pro tuto studii byly jednotlivé obory lidské činnosti rozděleny do devíti kategorií. Volba a pojmenování těchto kategorií sloužila pouze k účelu zpřehlednění dat a nevycházela tudíž z žádného zákonného nebo normalizovaného předpisu. Posuzované kategorie byly následující: "Elektrárny", "Teplárny", "Metalurgie", "Chemická výroba", "Cementárny a vápenky", "Průmysl zpracování celulózy", "Rafinerie", "Průmysl silikátových materiálů" a "Ostatní zdroje".

Do průmyslu silikátových materiálů byly zařazeny podniky zabývající se výrobou skla, keramiky, minerálních izolačních materiálů, dále cihelny, výroba pálených střešních krytin apod. V rámci každé z uvedených kategorií bylo provedeno rozdělení individuálních zdrojů dle celkové roční emise CO<sub>2</sub>, a to na podkategorie nad milion tun CO<sub>2</sub> za rok, 5.10<sup>5</sup> - 10<sup>6</sup> t/rok, 10<sup>5</sup> - 5.10<sup>5</sup> t/rok, 5.10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup> t/rok, 2.10<sup>4</sup> - 5.10<sup>4</sup> t/rok a konečně malé zdroje pod 2.10<sup>4</sup> t/rok. Tímto způsobem byla matematicky a graficky zpracována data v celkové výši 66 435 610 tun CO<sub>2</sub> za kalendářní rok 2014.

Přehled o tom, jak se procentuálně podílejí jednotlivé vyjmenované průmyslové kategorie na celkové výši ročních emisí oxidu uhličitého, je graficky znázorněn na obr. 3. Uvedený graf upřesňuje agregované hodnoty všech sledovaných GHG (obr. 2) v tom smyslu, že zobrazuje pouze emise CO<sub>2</sub>. Na uvedené výši emisí se podílelo celkem 330 aktivních zdrojů, tedy těch, které v daném roce reálně oxid uhličitý do atmosféry vypouštěly. Souhrnné datové podklady o všech vyjmenovaných typech zdrojů a jejich počtech jsou uvedeny v tab. 2.

Graf na obr. 4 ukazuje, do jaké míry se na celkových ročních emisích oxidu uhličitého podílejí zdroje rozdělené dle velikosti do šesti kategorií definovaných výše. Především díky uhelným elektrárnám jsou téměř tři čtvrtiny veškerých hlášených emisí produkovány zdroji s celkovými ročními emisemi většími než milion tun CO<sub>2</sub>.

#### 4. Energetika jako hlavní zdroj CO<sub>2</sub>

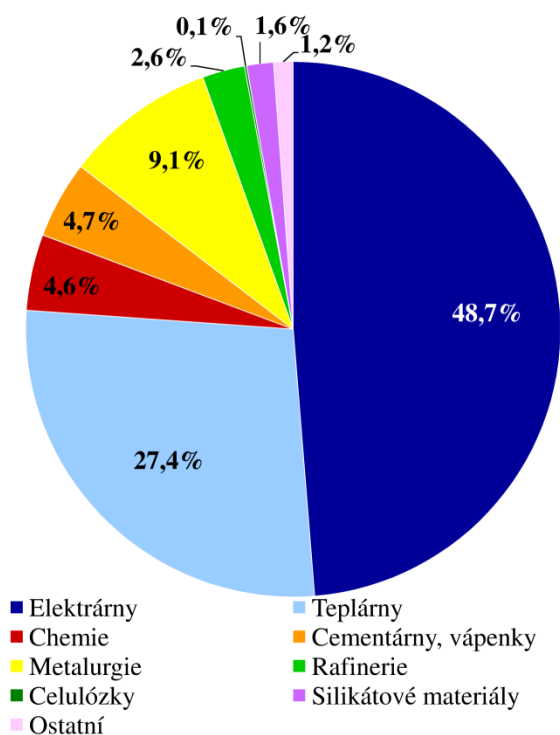
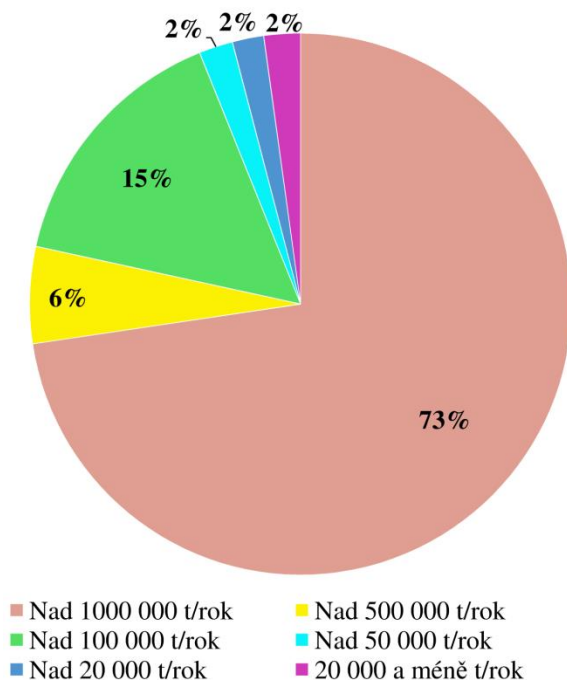
Jak bylo uvedeno výše, sektor energetiky je z hlediska emisí oxidu uhličitého nyní klíčový.

**Tab. 2** Emise CO<sub>2</sub> z jednotlivých typů zdrojů a počet zdrojů v kategoriích dle jejich velikosti [25, 26]**Tab. 2** CO<sub>2</sub> emissions from particular types of sources and number of sources in the categories according to their size [25, 26]

Zdroje; [t/rok]	Počet aktivních zdrojů								
	Elektrárny	Teplárny	Chemie	Cement, vápno	Metalurgie	Rafinerie	Celulóza	Silikáty	Ostatní
>1000 000	14	3	1	0	2	0	0	0	0
>500 000	0	4	0	1	0	1	0	0	0
>100 000	1	24	2	8	1	2	0	2	1
>50 000	1	6	2	0	3	0	0	3	4
>20 000	2	15	1	1	4	1	1	9	6
≤20 000	1	114	3	0	12	1	7	38	28
<b>Celkem</b>	<b>19</b>	<b>166</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>22</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>52</b>	<b>39</b>

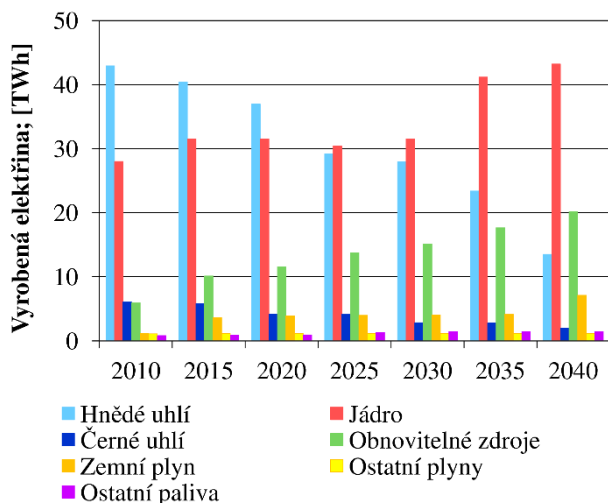
Zdroje; [t/rok]	Roční emise CO <sub>2</sub> ; [t/rok]								
	Elektrárny	Teplárny	Chemie	Cement, vápno	Metalurgie	Rafinerie	Celulóza	Silikáty	Ostatní
>1000 000	32 050 844	8 369 364	2 352 248	0	5 493 099	0	0	0	0
>500 000	0	2 539 569	0	511 690	0	785 752	0	0	0
>100 000	174 734	5 679 073	490 258	2 564 049	140 586	877 165	0	263 093	106 855
>50 000	63 348	476 952	148 326	0	198 711	0	0	180 474	272 048
>20 000	79 182	456 038	26 807	28 256	136 706	21 185	26 727	265 459	204 474
≤20 000	853	685 676	34 845	0	90 680	15 350	65 144	363 355	196 635
<b>Celkem</b>	<b>32 368 961</b>	<b>18 206 672</b>	<b>3 052 484</b>	<b>3 103 995</b>	<b>6 059 782</b>	<b>1 699 452</b>	<b>91 871</b>	<b>1 072 381</b>	<b>780 012</b>

**Obr. 3** Relativní podíl jednotlivých typů zdrojů na celkových ročních emisích CO<sub>2</sub> [25, 26]**Fig. 3** Relative share of particular types of sources in the overall annual CO<sub>2</sub> emissions [25, 26]**Obr. 4** Příspěvek zdrojů jednotlivých velikostí k celkovým ročním emisím CO<sub>2</sub> [25, 26]**Fig. 4** Contribution of sources with different size to the overall annual CO<sub>2</sub> emissions [25, 26]

Otázka však zní, v jak dlouhém časovém období v budoucnosti bude tato premisa nadále platit, neboli v jakém časovém horizontu a do jaké míry budou nahrazovány stávající zdroje, založené na spalování fosilních paliv, zdroji jinými. Při predikci vývoje energetického mixu byla pro účely této studie jako základní informační zdroj použita státní energetická koncepce (SEK). Dokument aktualizující státní energetickou koncepci na následujících 25 let byl schválen vládou České republiky v roce 2015.

V souvislosti s aplikací záchytu oxidu uhličitého je důležitých především několik následujících bodů uvedených v SEK. Dle SEK se do roku 2035 předpokládá dostavba dalších jaderných bloků a prodloužení životnosti stávajících bloků tak, aby jaderná energie přesáhla 50% podíl na výrobě elektrické energie a nahradila tak větší část uhelných elektráren. Navýšení počtu jaderných bloků by se mělo též odrazit na provozu tepláren, neboť jaderné bloky by měly ve zvýšené míře sloužit také k výrobě dálkového tepla. Přesto ani po roce 2040 nemá být výroba elektřiny spalováním uhlí zcela zrušena. Navíc do roku 2030 by mělo být dosaženo snížení emisí CO<sub>2</sub> o 40 % ve srovnání s rokem 1990 tak, aby postupně došlo k dekarbonizaci ekonomiky do roku 2050.

V rámci SEK je též explicitně uvedena potřeba podporovat projekty na geologické ukládání oxidu uhličitého [27]. Graf na obr. 5 znázorňuje vývoj a strukturu hrubé výroby elektrické energie dle SEK do roku 2040, z něhož je patrný trend poklesu výroby elektřiny z uhlí. Po technické stránce není rozdíl mezi aplikací vysokoteplotní sorpce CO<sub>2</sub> při spalování uhlí a při spalování biomasy. Tato skutečnost dále podporuje perspektivnost vývoje zde diskutovaných metod.



**Obr. 5** Změny struktury výroby elektřiny v České republice do roku 2040 [27]

**Fig. 5** Changes in the structure of electricity production in the Czech Republic till the year 2040 [27]

## 5. Závěr

Záchyt oxidu uhličitého vysokoteplotní sorpcí na tuhých substrátech je metoda, která vyžaduje ještě určitý vývoj, než bude zcela připravena pro nasazení do průmyslové praxe. Na druhou stranu se nejedná o vývoj principiální, ale o vývoj vedoucí k optimalizaci nyní dosahovaných parametrů tak, aby došlo k minimalizaci vsázky sorbentu, prodloužení jeho pracovní životnosti a snížení energetické náročnosti procesu.

Ze sumarizovaných a graficky zpracovaných dat, popisujících množství a distribuci emisí oxidu uhličitého v České republice, lze odvodit, že současný i budoucí potenciál pro aplikaci záchytu tohoto skleníkového plynu je značný. Pokud se přihlédne ke skutečnosti, jaké jsou těžitelné zásoby přírodních vápenců, jakých přenosových kapacit daná surovina vůči CO<sub>2</sub> dosahuje a zohlední-li se též předpokládaná možnost omezení poklesu této kapacity při cyklickém procesu sorpce, lze usuzovat i na velkou perspektivu praktického uplatnění metody karbonátové smyčky v průmyslu a energetice.

## Seznam zkratk

CCS	Carbon Capture and Storage
CENIA	Česká informační agentura životního prostředí (Czech Environmental Information Agency)
CLC	Chemical-looping combustion
DEA	Diethanolamin
GHG	Greenhouse Gas(es)
GWP	Global Warming Potential
HFCs	Hydrofluorocarbons
HTlc	Hydrotalcit
IRZ	Integrovaný registr znečišťování životního prostředí
ISPOP	Integrovaný systém plnění ohlašovací povinnosti v oblasti životního prostředí
LULUCF	Land-Use, Land-Use Change and Forestry
MEA	Monoethanolamin
NIR	National Inventory Report
NIS	National Inventory System
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
PFCs	Perfluorocarbons
SEK	Státní energetická koncepce

## Poděkování

Výsledky prezentované v tomto článku byly získány v rámci řešení projektu "Výzkum vysokoteplotní sorpce CO<sub>2</sub> ze spalin s využitím karbonátové smyčky". Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

**Literatura**

1. Ciahotný, K.; Staf, M.; Hlinčík, T.; Vrbová, V.; Jílková, J.; Randáková, S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* 2015, 7 (3), 84 - 90.
2. Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ Sci.* 2011, 4, 42–55.
3. Hedin, N.; Chen, L.J.; Laaksonen A. Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from flue gas-aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale* 2010, 2, 1819–1841.
4. Lu, H.; Smirniotis, P. G.; Ernst, F. O. Nanostructured Ca-based sorbents with high CO<sub>2</sub> uptake efficiency. *Chem. Eng. Sci.* 2009, 64, 1936–1943.
5. Gomes, J. F. P. Carbon Dioxide Capture and Sequestration: An Intergrated Overview of Available Technologies; Nova Science Publishers, 2013.
6. Manovic, V.; Anthony, E. J.; Grasa, G.; Abanades, J. C. CO<sub>2</sub> looping cycle performance of a high-purity limestone after thermal activation/doping. *Energy Fuel* 2008, 22, 3258–3264.
7. Gupta, H.; Fan, L. Carbonation–calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 4035–4042.
8. Lu, H.; Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at hightemperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3944–3949.
9. Hong, L.; Khan, A.; Pratsinis, S.; Smirniotis, P. Flame-made durable doped-CaO nanosorbents for CO capture. *Energy Fuel* 2009, 23, 1093–1100.
10. Martavaltzi, C. S.; Pampaka, E. P.; Korkakaki, E. S.; Lemonidou, A. A. Hydrogen production via steam reforming of methane with simultaneous CO<sub>2</sub> capture over CaO–Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>. *Energy Fuel* 2010, 24, 2589–2595.
11. Manovic, V.; Anthony, E. J. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO<sub>2</sub> capture cycles. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1420–1425.
12. Rives, V. Layered Double Hydroxides: Present and Future; Nova Publishers, 2001.
13. Yong, Z.; Mata, V.; G., Rodrigues, A., E. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 204–209.
14. Oliveira, E., L., G.; Grande, C., A.; Rodrigues, A., E. CO<sub>2</sub> sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at hightemperatures. *Separation and Purification Technology* 2008, 62, 137–147.
15. Yang, J.; Kim, J. Hydrotalcites for adsorption of CO<sub>2</sub> at high temperature. *Korean J. Chem. Eng.* 2006, 23(1), 77–80.
16. Miguel, C., V.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M.; Ferreira, A., F., P.; Rodrigues, A., E.; Mendes, A. High temperature CO<sub>2</sub> sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites. *Separation and Purification Technology* 2014, 127, 202–211.
17. Ida, J.; I., Xiong, R.; Lin, Y.S. Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption properties of pure and modified lithium zirconate. *Sep. Purif. Technol.* 2004, 36, 41 – 51.
18. Ida, J., I.; Lin, Y., S. Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1999 – 2004.
19. Xiong, R.; Ida, J.; I., Lin, Y. S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4377 – 4385.
20. Pfeiffer, H.; Bosch, P. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexalithium Zirconate (Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). *Chem. Mater.* 2005, 17, 1704 – 1710.
21. Li, L.; King, D., L.; Nie, Z.; Li, X., S.; Howard, C. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Fuels* 2010, 24, 3698 – 3703.
22. Reddy, E., P.; Smirniotis, P., G. High-Temperature Sorbents for CO<sub>2</sub> Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 7794–7800.
23. Fan, L., S. Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions; John Wiley & Sons, 2010.
24. National Greenhouse Gas Inventory Report of the Czech Republic. Czech Hydrometeorological Institute. [http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/NIR/CZE\\_NIR-2015-2013\\_final\\_UNFCCC\\_final.pdf](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/NIR/CZE_NIR-2015-2013_final_UNFCCC_final.pdf) (accessed Feb 11, 2016).
25. Národní inventarizační systém. Czech Hydrometeorological Institute. [http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/nis\\_gr\\_cz.html](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/nis_gr_cz.html) (accessed Feb 11, 2016).
26. Integrovaný registr znečišťování. Česká informační agentura životního prostředí. <http://portal.cenia.cz/irz/unikyPrenosy.jsp> (accessed Feb 11, 2016).
27. Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky. Státní energetická koncepce České republiky; Praha, 2014.



## Summary

Marek Staf, Karel Ciahotný, Eva Krtková  
University of Chemistry and Technology, Prague  
Technická 5, 166 28 Praha 6, marek.staf@vscht.cz

### ***Perspectives of application of the carbonate looping in industry and power industry of the Czech Republic***

The study is concerned with the problematics of transferring the high temperature carbonate looping method of carbon dioxide sorption from flue gas into the industrial practise of the Czech Republic. The text is divided into two follow-up parts. Its first part is focused on technical aspects of the contemporarily developing methods of practical application of the high temperature sorption. Suppression of the undesired effect of the sorption capacity drop during cyclical alternation of carbonation and calcination phases is accented.

Most importantly the sorption properties of the natural limestones are defined, since this raw material is preferentially estimated for application in the Czech Republic, where this mineral is quarried. In the article several of the meaningful researches, aimed at prolonging the stability of the initial sorption capacity, are described. Concretely the studies concerned with the issue of hydrotalcites and their modifications, likewise the experiments with zirconates are mentioned. Finally, the approaches, intended to enhancement of the structural stability of the sorbents on the basis of calcium oxide or hydroxide, are demonstrated.

The second section of the study is focused on possibilities of the employment of the CO<sub>2</sub> sorption in the Czech industrial spheres. On the basis of statistical data, acquired from the National Inventory System as well as the Integrated Pollution Register, the overview of the carbon dioxide emissions is given for selected main industrial branches. Subsequently on these sources are pointed out as the potential candidates for implementation of the high temperature CO<sub>2</sub> capture. Because the power industry represents actually the main source of the emissions of this greenhouse gas a presumed evolution of this sector within several future decades is outlined, based on the Czech Republic's Energy Concept.