



CHEMIE OVZDUŠÍ

Přednáška č. 7

Organizace studia

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D., tel.: 220 444 458
e-mail: marek.staf@vscht.cz
web: <http://web.vscht.cz/~stafm/>
budova A, ústav 216, č. dveří 162
e-learning:
<https://e-learning.vscht.cz/course/view.php?id=105>
- Rozsah předmětu: zimní semestr
14 přednášek, 14 týdnů, 2 hodiny/týden
- Klasifikace: zkouška - ústní zkouška
- Poznámka: na předmět „Chemie ovzduší“ volně navazuje
„Technologie ochrany ovzduší“ ⇒ prolínání obsahu
cca 10 %

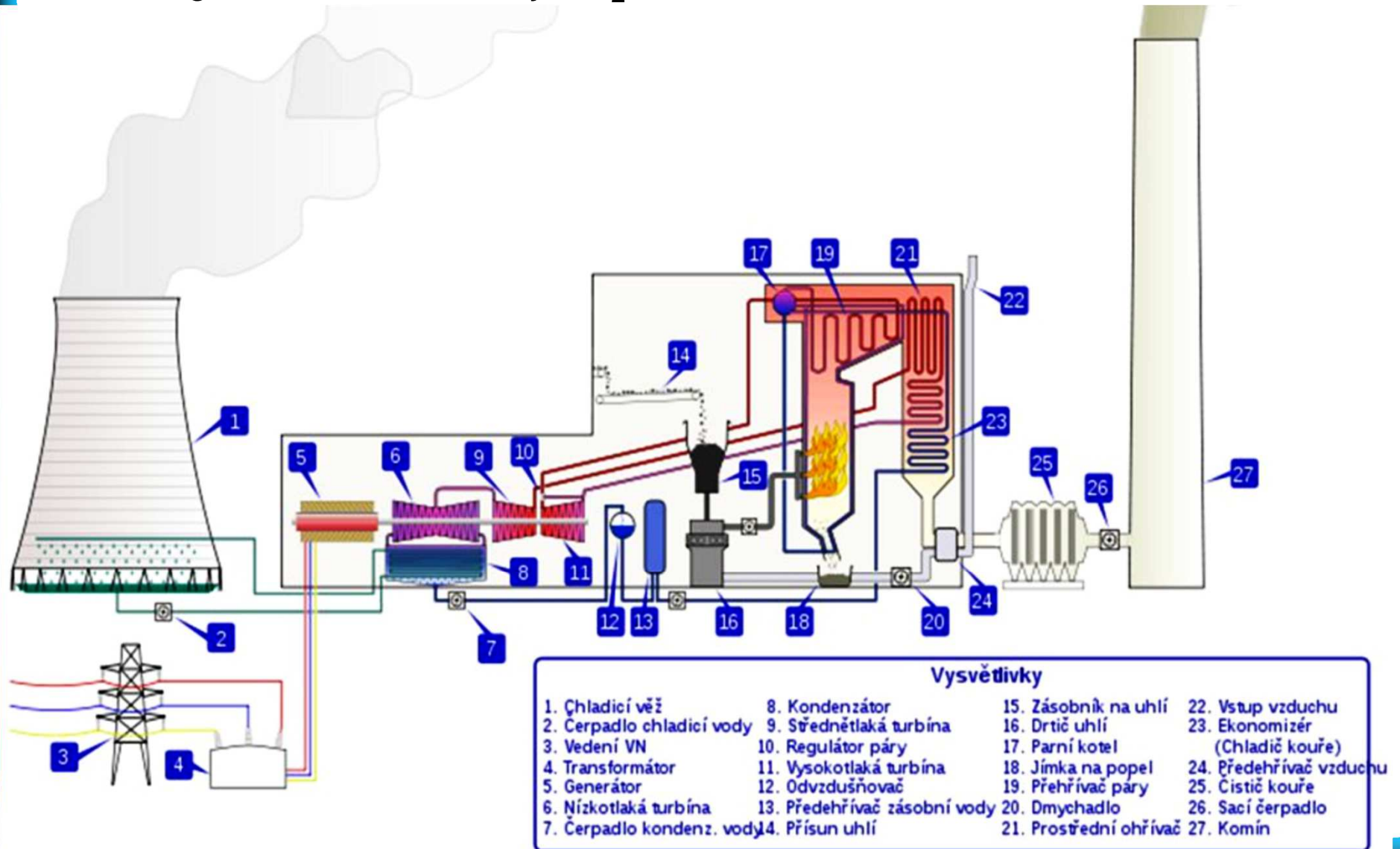
Osnova přednášky 7

Polutanty a významné složky atmosféry – charakterizace nejvýznamnějších skleníkových plynů

- Energetika jako hlavní zdroj emisí oxidu uhličitého
- Vztah mezi atmosférickou koncentrací CO_2 a globálními teplotami a obtížnost projekce do budoucna
- Zdroje emisí uhlovodíků a zejména methanu
- Mechanismus atmosférického rozkladu methanu
- Mechanismus atmosférického rozkladu vyšších uhlovodíků
- Zdroje emisí azoxidu a jeho fyzikálně-chemická charakteristika
- Výroba kyseliny dusičné jako hlavní zdroj antropogenních emisí N_2O

Problematika CO₂

- Energetika – hlavní zdroj CO₂ (Zdroj: <http://slideplayer.cz/slide/3668959/>)



Problematika CO₂

■ Vztah energetiky a produkce CO₂

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)

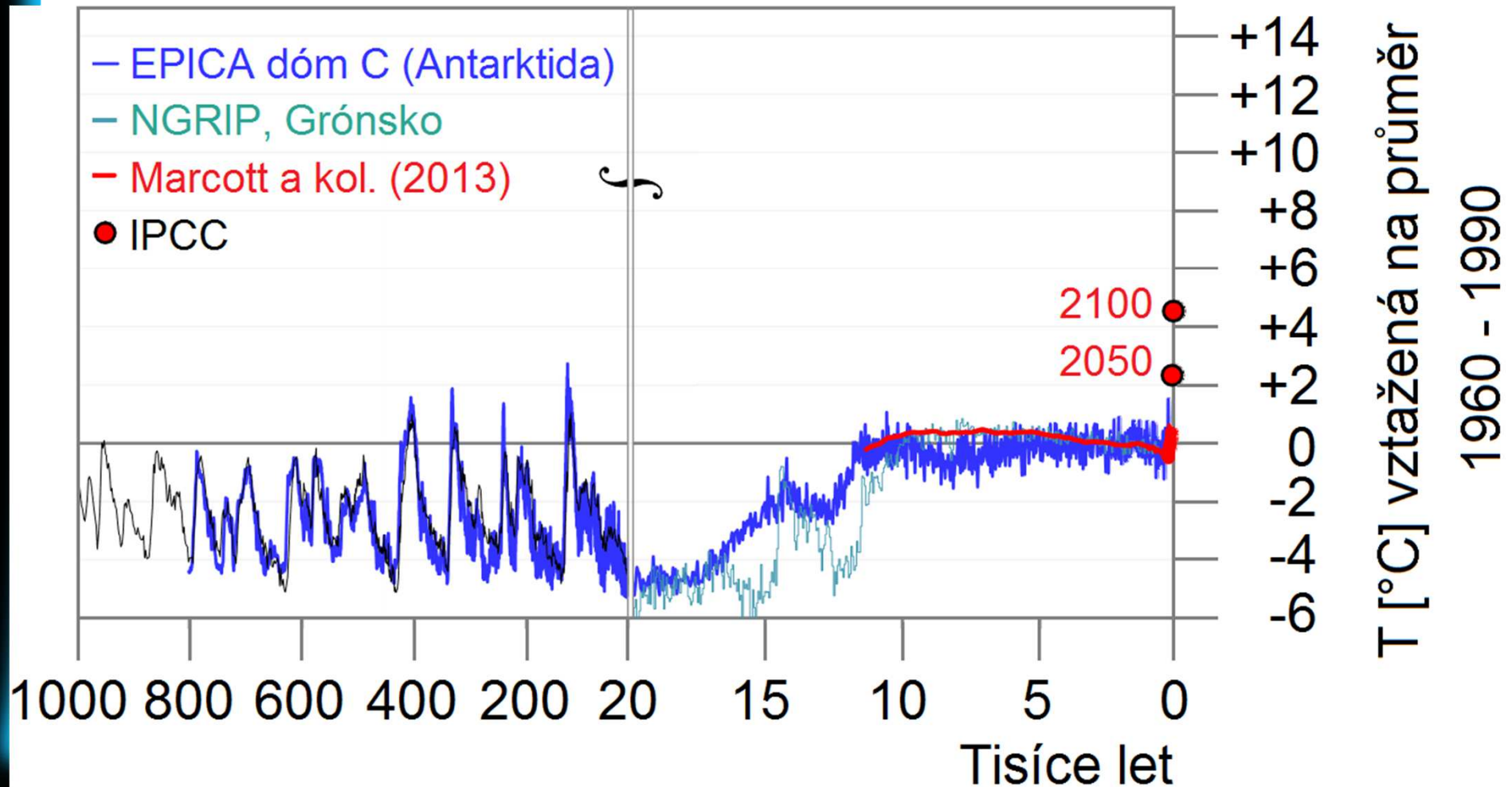
- V průběhu 100 let (1900 – 2001) nárůst:

Populace	o 250 %
Spotřeba energie	o 915 %
Obsah CO ₂ v atmosféře	295 (1900)
	→ 315 (1960)
	→ 371 ppm _{obj.} (2001)

- Dle IEA předpokládán celosvětový nárůst spotřeby energie v letech 2004 – 2030 o 57 %;
- V roce 1960 zahájen provoz observatoře Mauna-Loa na Havaji, monitorující koncentraci CO₂ v atmosféře (údaje před rokem 1960 dle analýz jádra ledovců)
- Od roku 1850 zjištěn nárůst celosvětové průměrné teploty se zrychlujícím trendem od roku 1970;
- Příčiny dosud neprokázány ⇒ stále vedeny spory.

Vývoj globální teploty

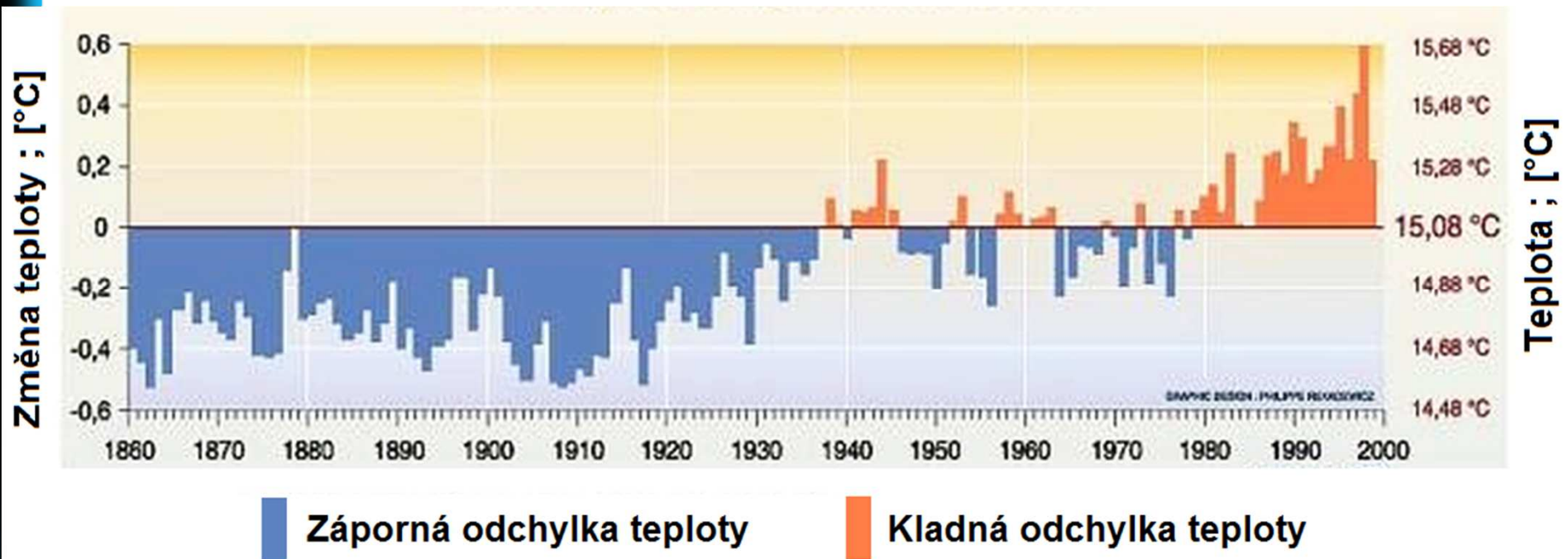
- Do stáří 0,8 mil. let model EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) – jádrové vrty ledovce tloušťky 3 270 m



Problematika CO₂

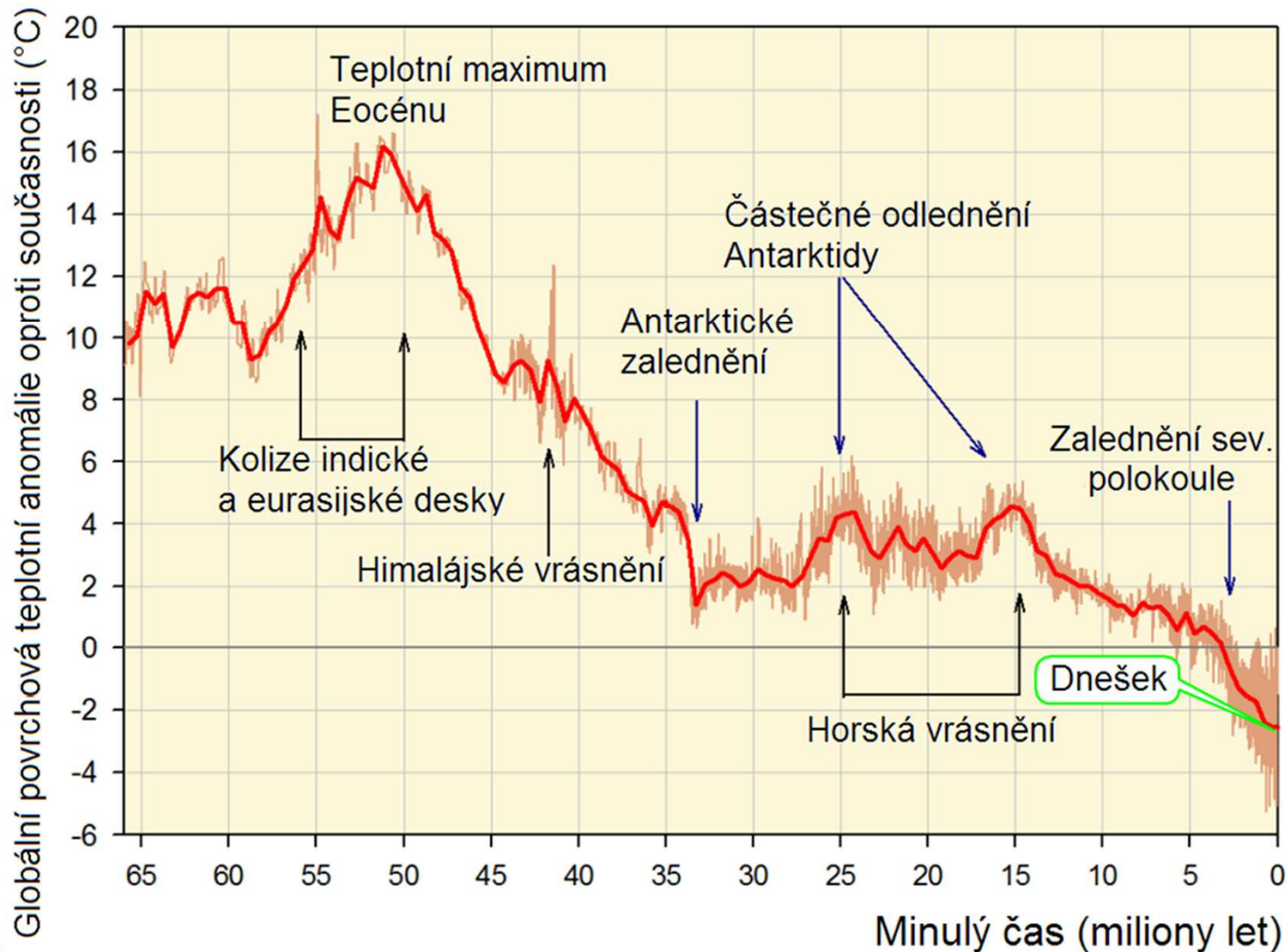
- **Vývoj globální teploty v letech 1860 - 2000**

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)



Problematika CO₂

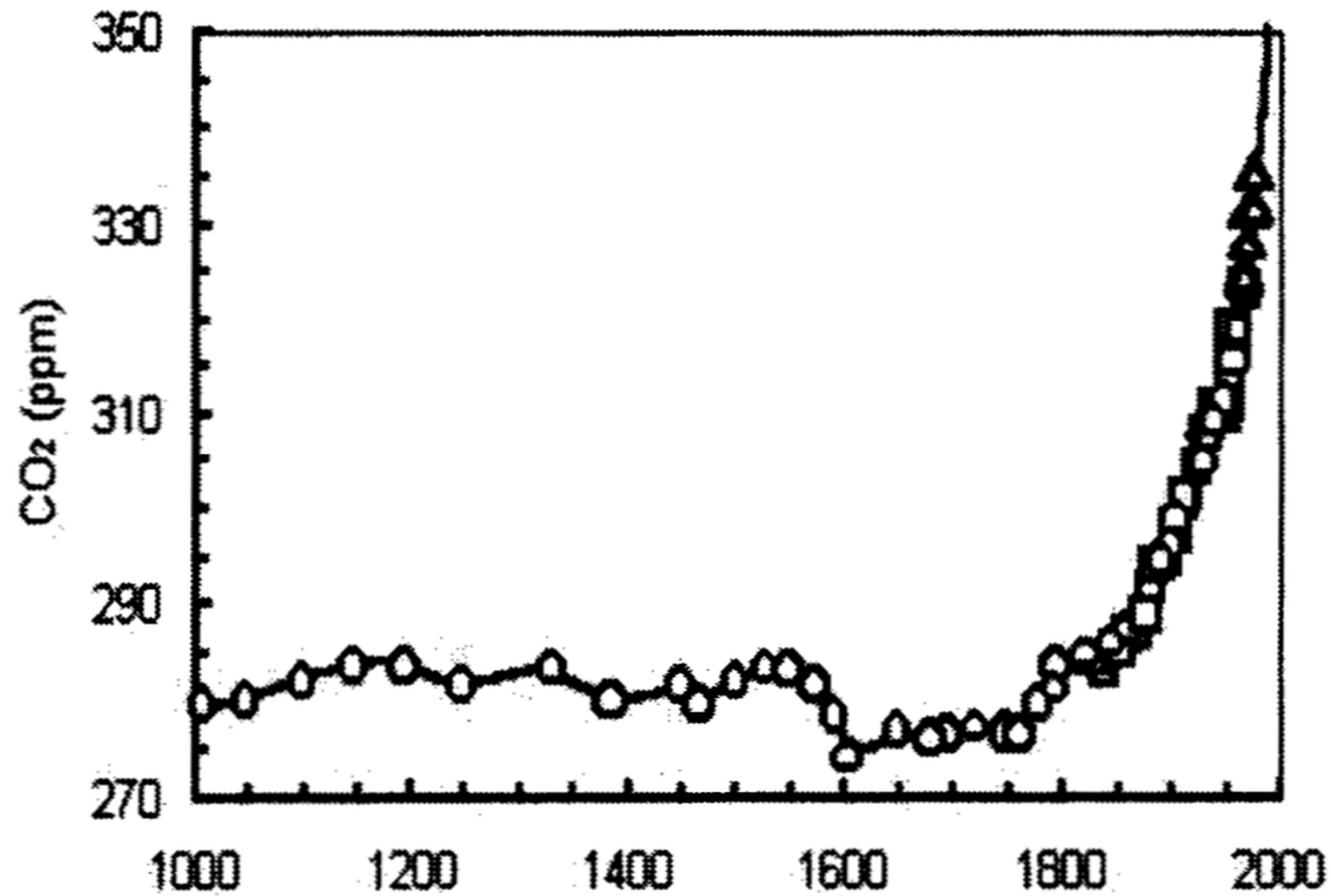
- Vývoj průměrných teplot v období paleocén - současnost (Zdroj: Open Science Conference of the World Climate Research Program, 2011, Denver CO, USA) – viz přednáška č. 1



Problematika CO₂

- **Historický vývoj obsahu CO₂ v atmosféře**

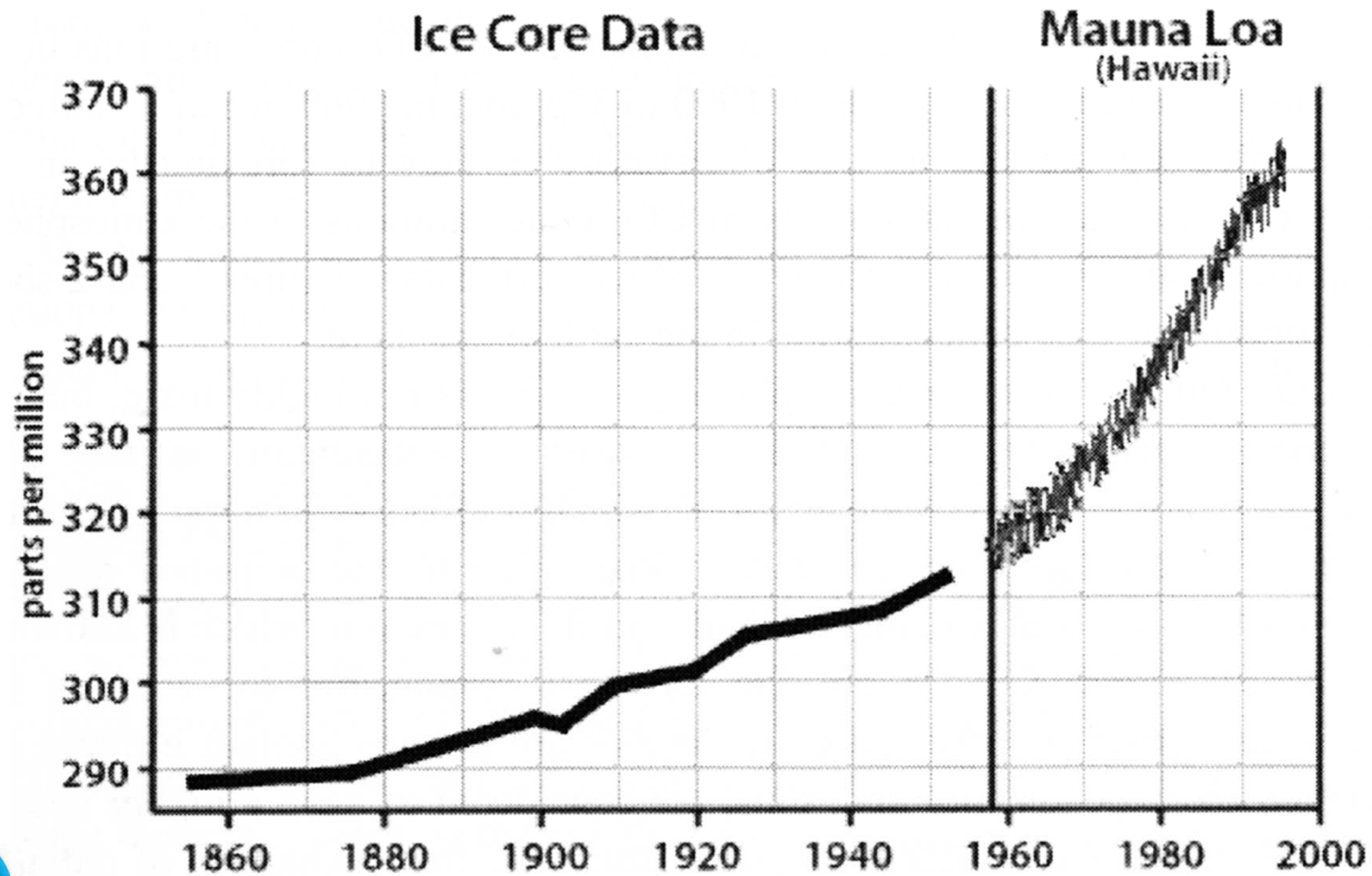
(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)



Problematika CO₂

- **Historický vývoj obsahu CO₂ v atmosféře**

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)



Problematika CO₂

■ Antropogenní emise a retence CO₂

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)

– Klimatická teorie:

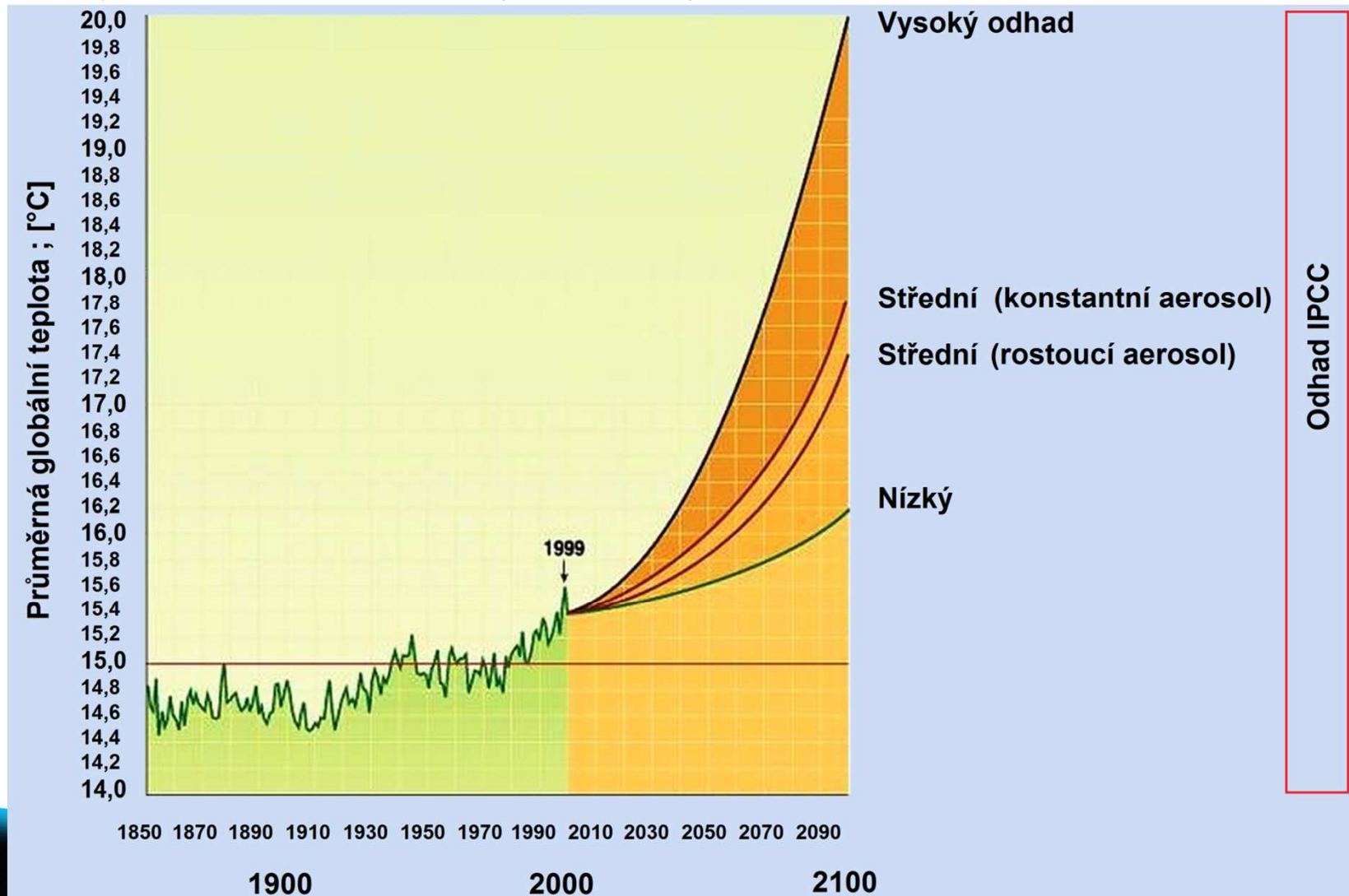
- Rovnováha mezi UV a viditelným zářením absorbovaným planetou a reflexí IR záření do kosmu
- Ze všech zkoumaných faktorů se ve sledovaném období vzestupu teplot změnila pouze koncentrace atmosférického CO₂.

- Vzestup koncentrace CO₂ v atmosféře odpovídá jen 55 % úhrnné antropogenní emise ⇒ přírodní mechanismy stále schopny odloučit cca 45 – 50 % CO₂ produkovaného člověkem.
- Retenční kapacita oceánů cca 1,7 Gt (CO₂) / rok (celkem zadržováno cca 38 000 Gt (CO₂));
- Retenční kapacita lesů cca 1,4 Gt (CO₂) / rok;
- Na základě výše uvedeného vypracovány scénáře vývoje teploty.

Problematika CO₂

■ Scénáře vývoje globální teploty

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)



Problematika CH₄

- Základní charakteristika methanu (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)
 - Teplota varu za normálního tlaku -161°C;
 - Hustota za normálních podmínek 0,72 kg.m⁻³ (oproti 1,29 kg.m⁻³ vzduchu);
- Zdroje emisí (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)
 - Hlavní zdroje emisí biologické procesy
 - anaerobní procesy (vyhánění) ⇒ koncový produkt redukce organických látek, např. bahenní plyn z rašelinišť;
 - produkt trávicí činnosti živočichů;
 - Podíl biologických emisí CH₄ na celku: 80 %;
 - Poměr mezi antropogenními a přírodními emisemi:

Antropogenní:	60 %
Přírodní:	40 % (z toho 1/2 mokřady)

Problematika CH₄

- Antropogenní zdroje methanu (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)
 - Chov domácích zvířat, především skotu (65 – 100 mil. t/rok);
 - Emise z těžby a zpracování fosilních paliv (40 – 100 mil. t/rok);
 - Spalování biomasy (20 – 100 mil. t/rok);
 - Bioplyn ze skládek odpadu (bioplyn - 20 – 70 mil. t/rok);
 - Pěstování rýže (170 mil. t/rok);
 - Výroba chemických látek: acetylen, vodík, kyanidy a methanol;
 - Koksárenství
 - Bioplyn z čistíren odpadních vod s anaerobní stabilizací kalu;
- Podíl úniků z těžby a distribuce zemního plynu:
 - Emise z úniku z plynárenských, dopravních a rozvodných zařízení < 1 % celkové antropogenní emise ⇒ zanedbatelný význam!

Problematika CH₄

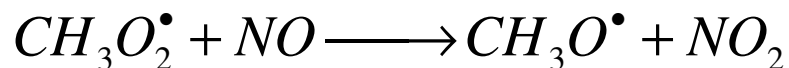
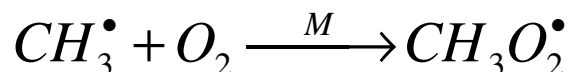
- Podíl úniků z těžby a distribuce zemního plynu:
 - Emise z úniku z plynárenských, dopravních a rozvodných zařízení < 1 % celkové antropogenní emise ⇒ zanedbatelný význam!



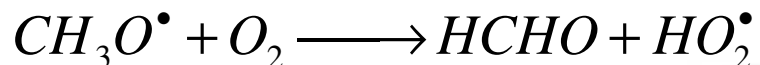
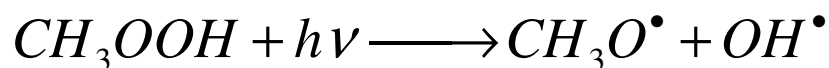
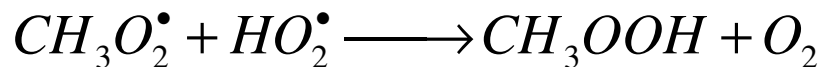
Problematika CH₄

- Životnost v atmosféře a zánik CH₄ (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)
 - Životnost methanu v atmosféře cca 12 – 17 let;
 - Hlavní mechanismus zániku ve spodní troposféře – **reakce s hydroxylovými radikály** řadou dějů až na CO₂:
(podíl zániku 91 %)

2 možnosti průběhu počáteční fáze

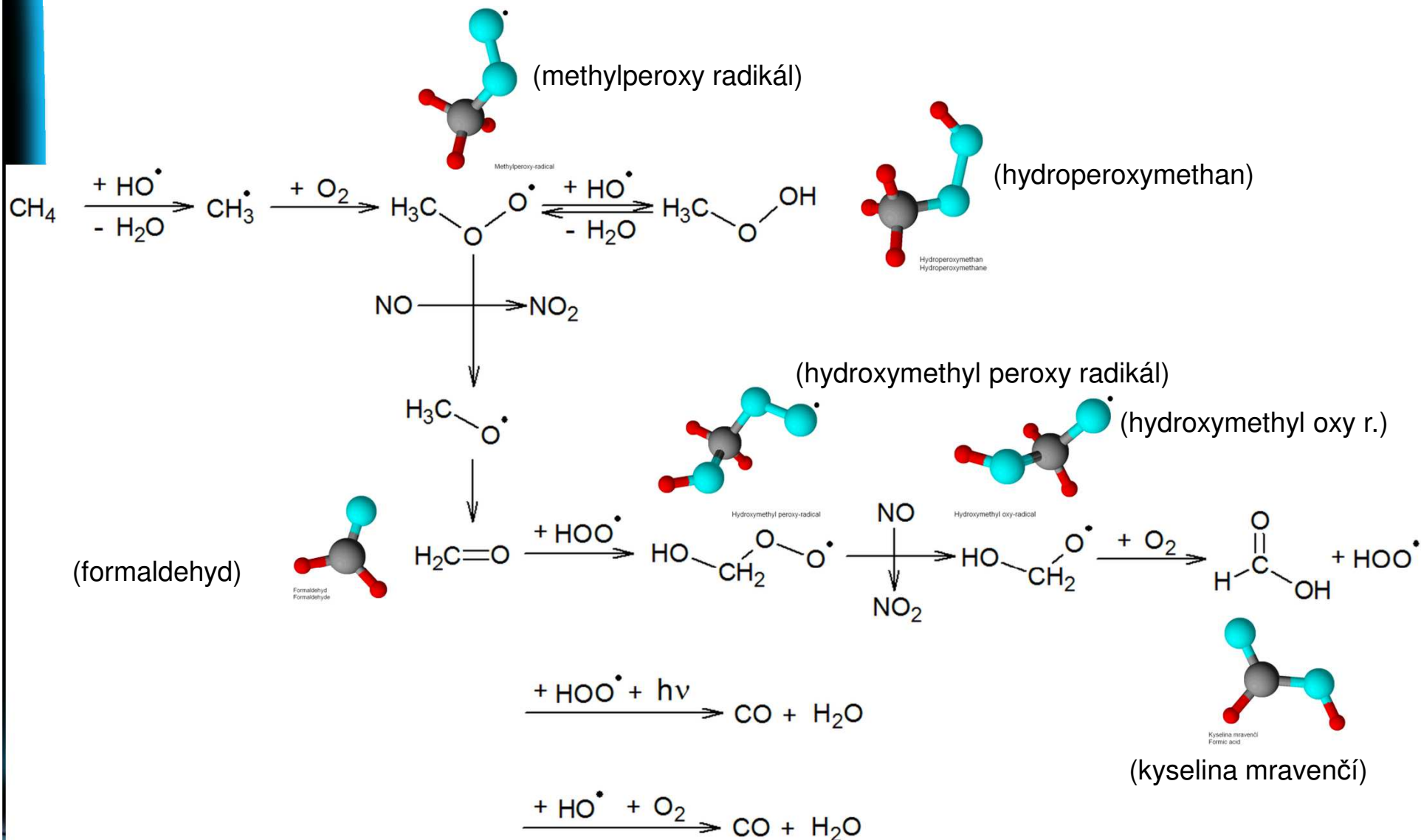


→ Bez přítomnosti NO_x: (methylperoxylový radikál reaguje na hydroperoxymethan, který se postupně transformuje na formaldehyd)



Problematika CH₄

- Další reakce transformace CH₄ (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)



Problematika CH₄

- Životnost v atmosféře a zánik CH₄ (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)
 - Reakce s OH• ve stratosféře hraje minoritní roli;
 - Dále je methan rozkládán:
 - Půdními mikroorganismy (podíl zániku 4 – 7 %);
 - Reakcí s atomy chlóru ve svrchní vrstvě mořské hladiny (podíl zániku 2 – 5 %);
- Dlouhodobý vývoj koncentrací
 - Dle analýzy ledovců nyní nejvyšší koncentrace za 400 000 let;
 - V roce 1750 koncentrace cca $7 \cdot 10^{-8}$ % obj.;
 - V roce 1998 $17,45 \cdot 10^{-8}$ % obj.;
 - V letech 1999 – 2002 stagnace koncentrace v okolí $17,51 \cdot 10^{-8}$;
 - Poté opět vzestup koncentrací;

Problematika C_xH_y

- Transformace vyšších alkanů
 - Reakce s hydroxylovým radikálem (HO^\bullet) – hlavní atmosférický oxidační proces;
 - Mechanismus zahrnuje kroky:
 - Atakování H na libovolném uhlíku v řetězci
 - Adice kyslíku na vzniklý alkyl radikál → vznik alkylperoxylového radikálu
 - Reakce alkylperoxylového radikálu s NO
 - Oxidace NO → NO_2 a redukce alkylperoxylového radikálu na alkyloxy radikál
 - nebo
 - Vznik alkylnitrátu

Pozn. Poměr posledních 2 mechanismů roste ve prospěch alkylnitrátu s počtem C ve výchozím uhlovodíkovém řetězci.

Problematika C_xH_y

■ Transformace alkenů

– Díky dvojným vazbám reagují i s ozonem a pomalu též s atomárním kyslíkem;

– 3 typy základních reakcí:

→ Adice HO^\bullet na dvojnou vazbu s následnou oxidací

→ Reakce s $O_3 \rightarrow$ vznik Criegových radikálů

→ Reakce s HO^\bullet s počátečním atakováním H na libovolném C v řetězci (stejný mechanismus, jako v případě alkanů):

– Vznik alkyl radikálu

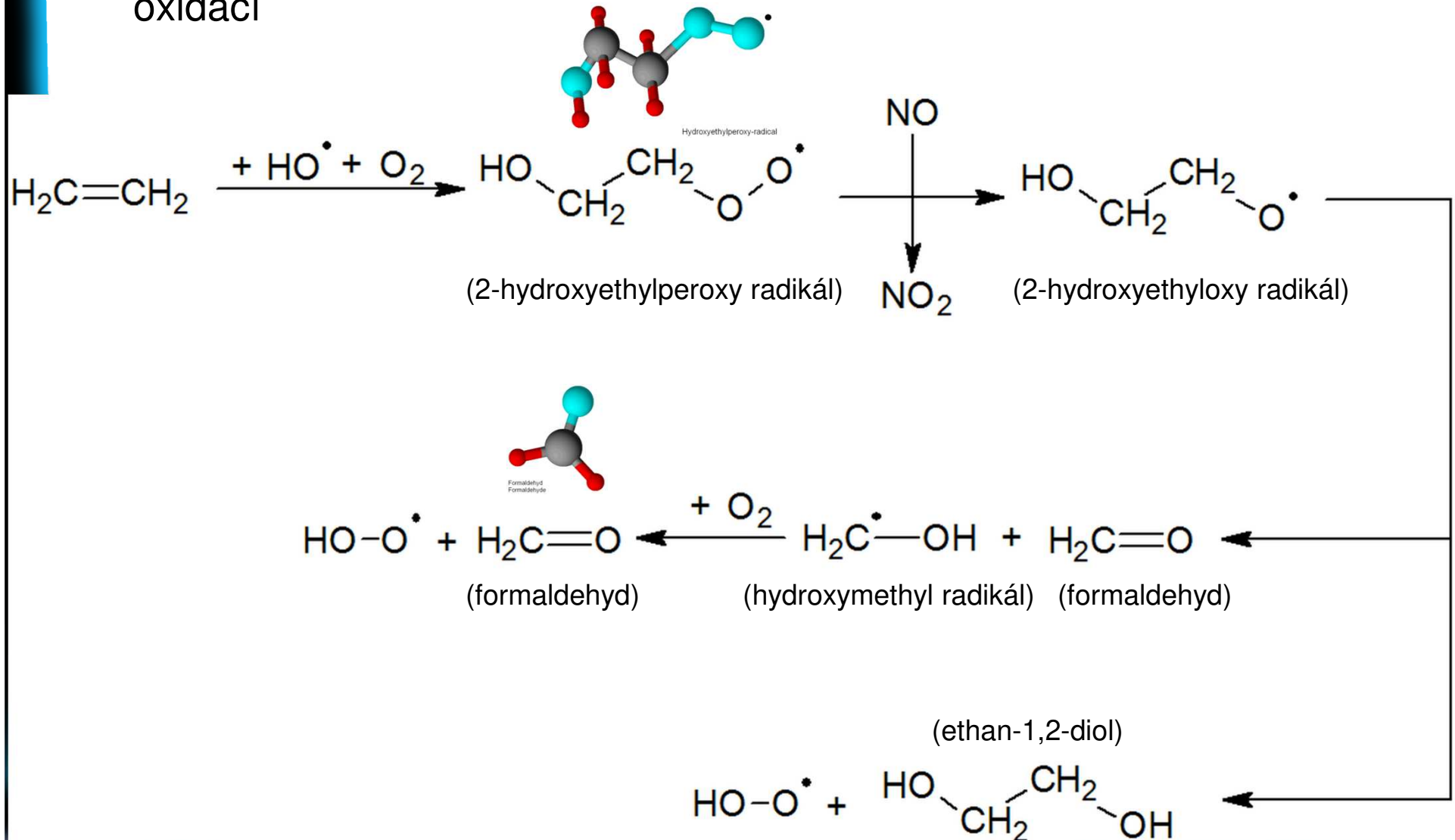
– Adice kyslíku za vzniku alkylperoxylového radikálu s následnou reakcí s NO:

→ Oxidace NO \rightarrow NO_2 a redukce alkylperoxylového radikálu na alkyloxy radikál

→ Nebo vznik alkylnitrátu

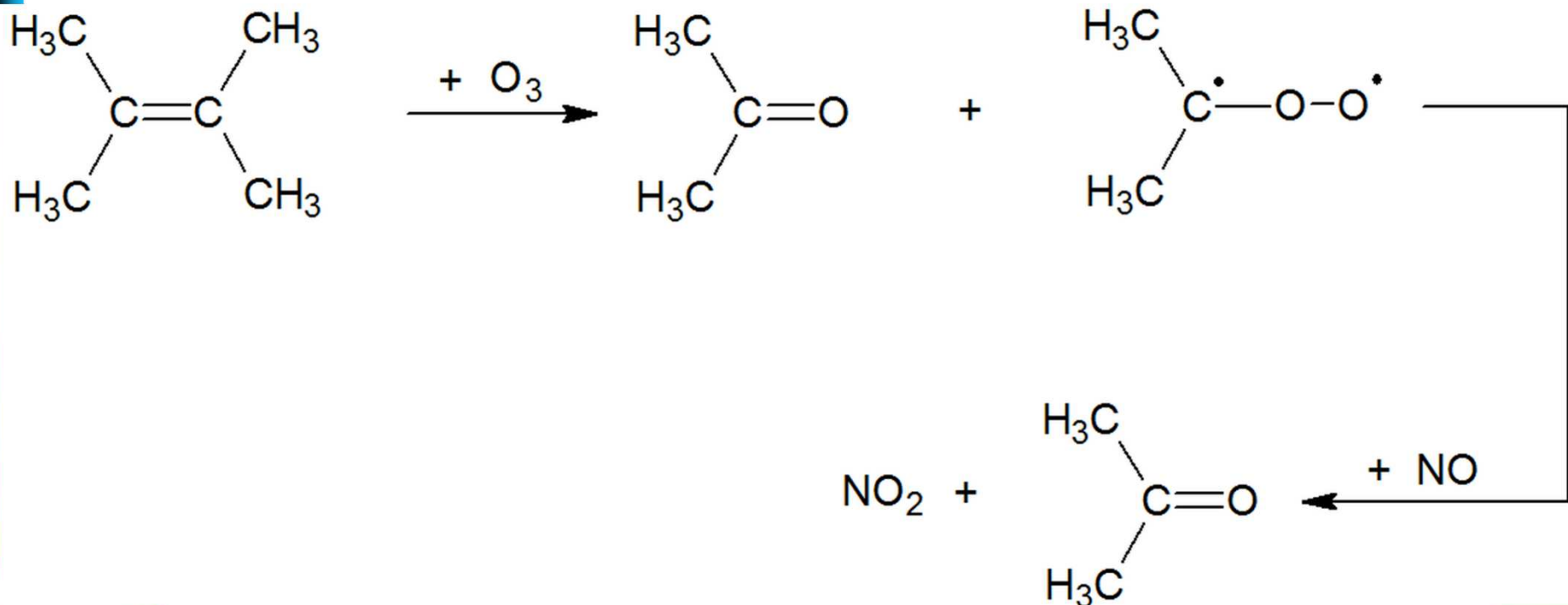
Problematika C_xH_y

- Transformace alkenů – Adice HO• na dvojnou vazbu s následnou oxidací



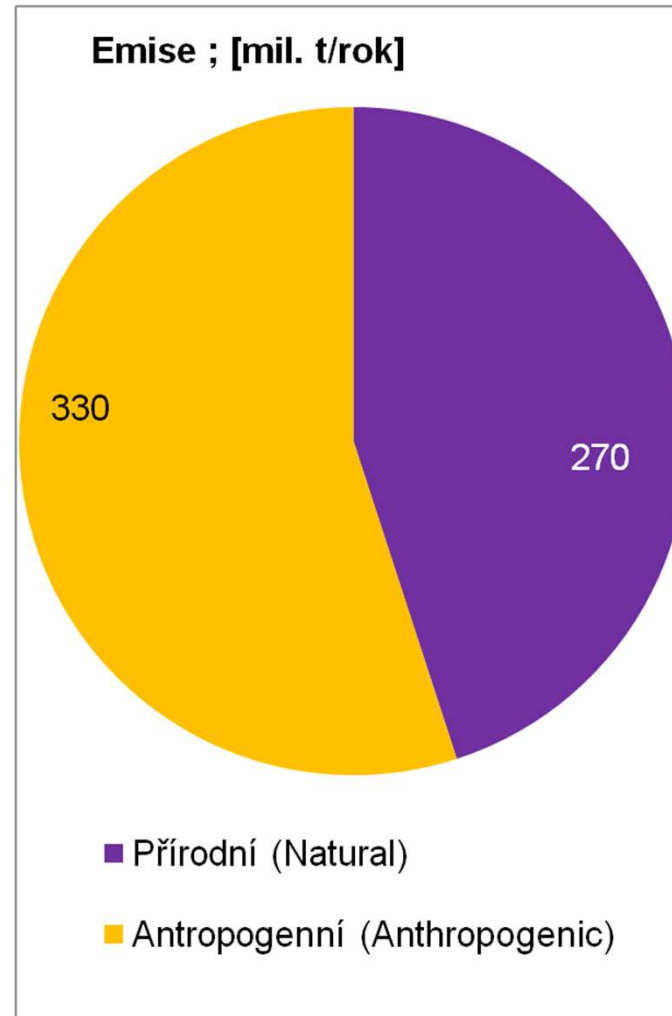
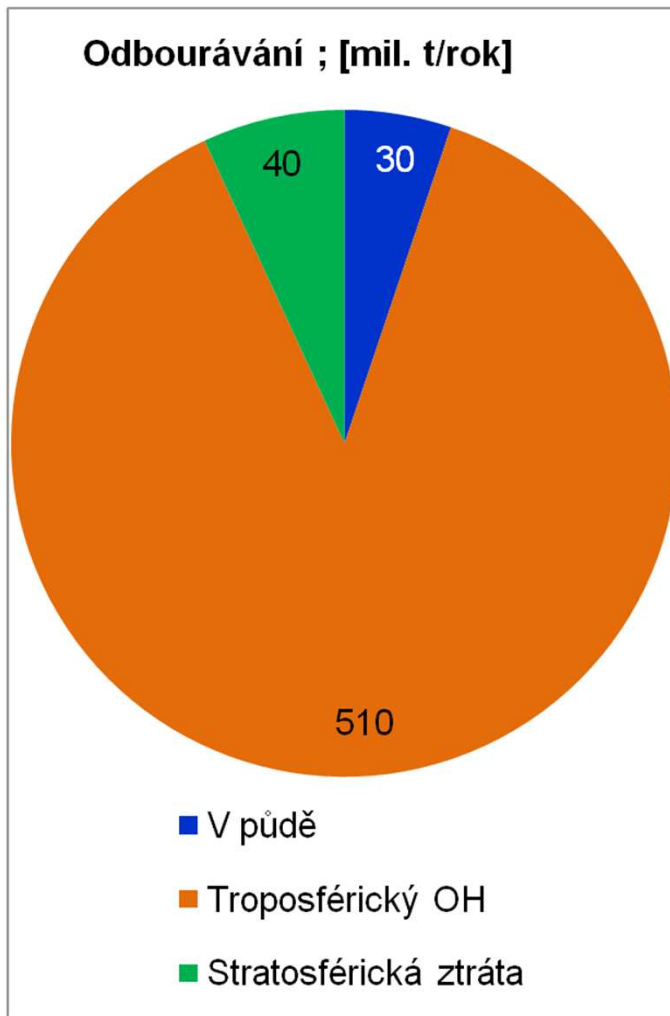
Problematika C_xH_y

- Transformace alkenů – Reakce s O₃ → vznik Criegových radikálů
 - Criegovy alkylperoxy biradikály – silně oxidační ⇒ oxidují NO na NO₂, NO₂ na NO₃• (viz dále kyselá depozice), SO₂ na SO₃ atd.;
 - Reakcí s ozonem se u výchozího alkenů štěpí dvojná vazba za vzniku aldehydu (resp. ketonu) a alkylperoxylového biradikálu, tj. tzv. Criegova radikálu:



Problematika CH₄

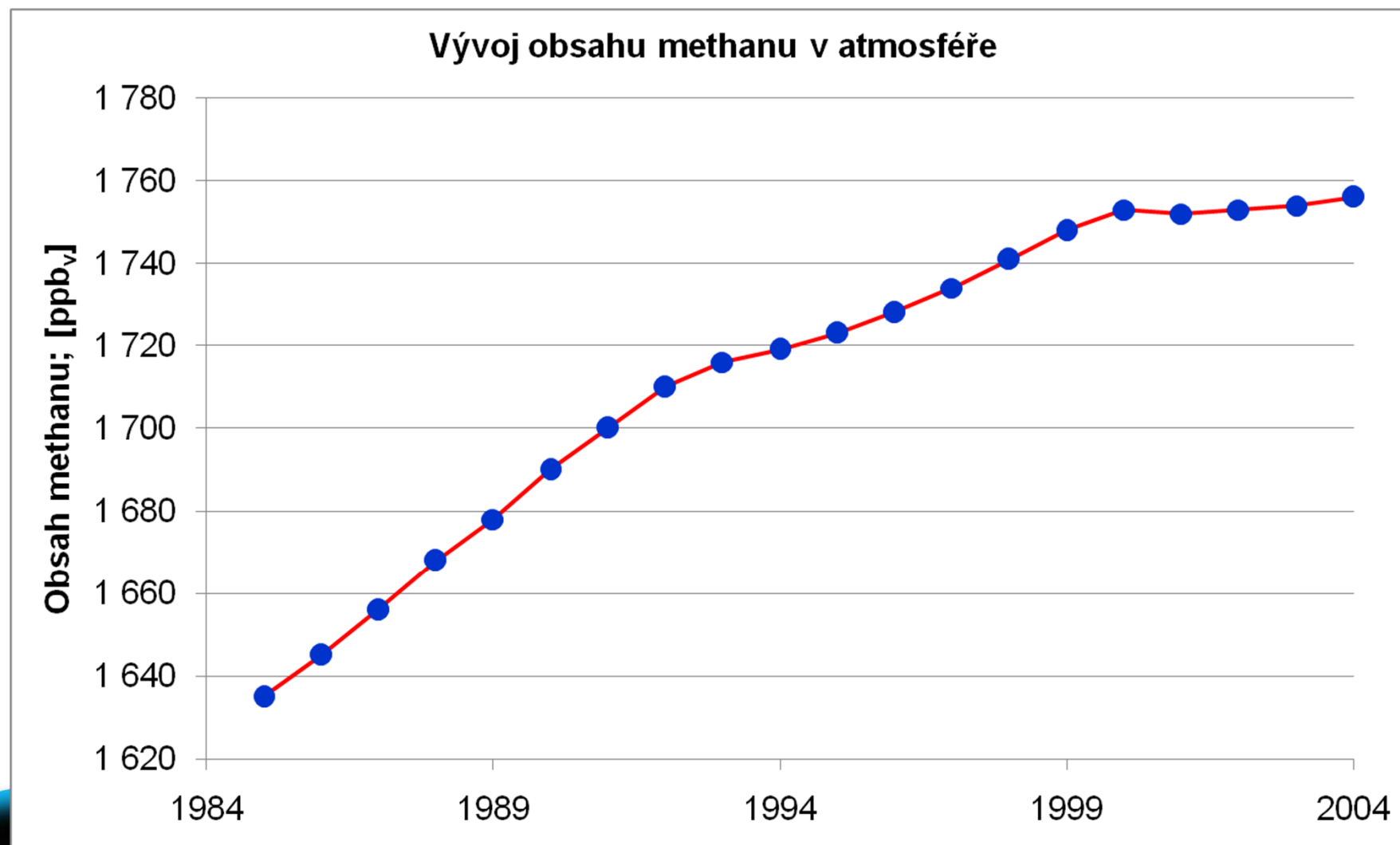
- Poměr mezi emisí a zánikem CH₄ (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)



Ceková misbalance + 20 mil. t/rok

Problematika CH₄

- Změny atmosférické koncentrace methanu v letech 1984 - 2004 (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)



Problematika N₂O

- Azoxid je součástí skupiny oxidů dusíku: oxid dusnatý NO, dusičitý NO₂ azoxid N₂O, N₂O₃ a N₂O₅;
- **Tvorba N₂O** (Zdroj: IPCC)
 - N₂O vzniká v prvotní fázi spalování za nižších teplot;
 - Obsah ve spalinách cca o 2 řády nižší než termický NO (NO až 0,3 % obj.; N₂O max. 3.10⁻⁶ % obj.)
U fluidních kotlů podstatně vyšší N₂O max. 2.10⁻⁴ % obj.;
 - Je významným skleníkovým plynem;
 - Průměrná životnost v atmosféře 114 let;
 - GWP azoxidu:
 - dle EEA původně uváděn GWP(N₂O) = 298
 - dle US EPA 310
 - nyní dle EU ETS shodně s EPA 310;

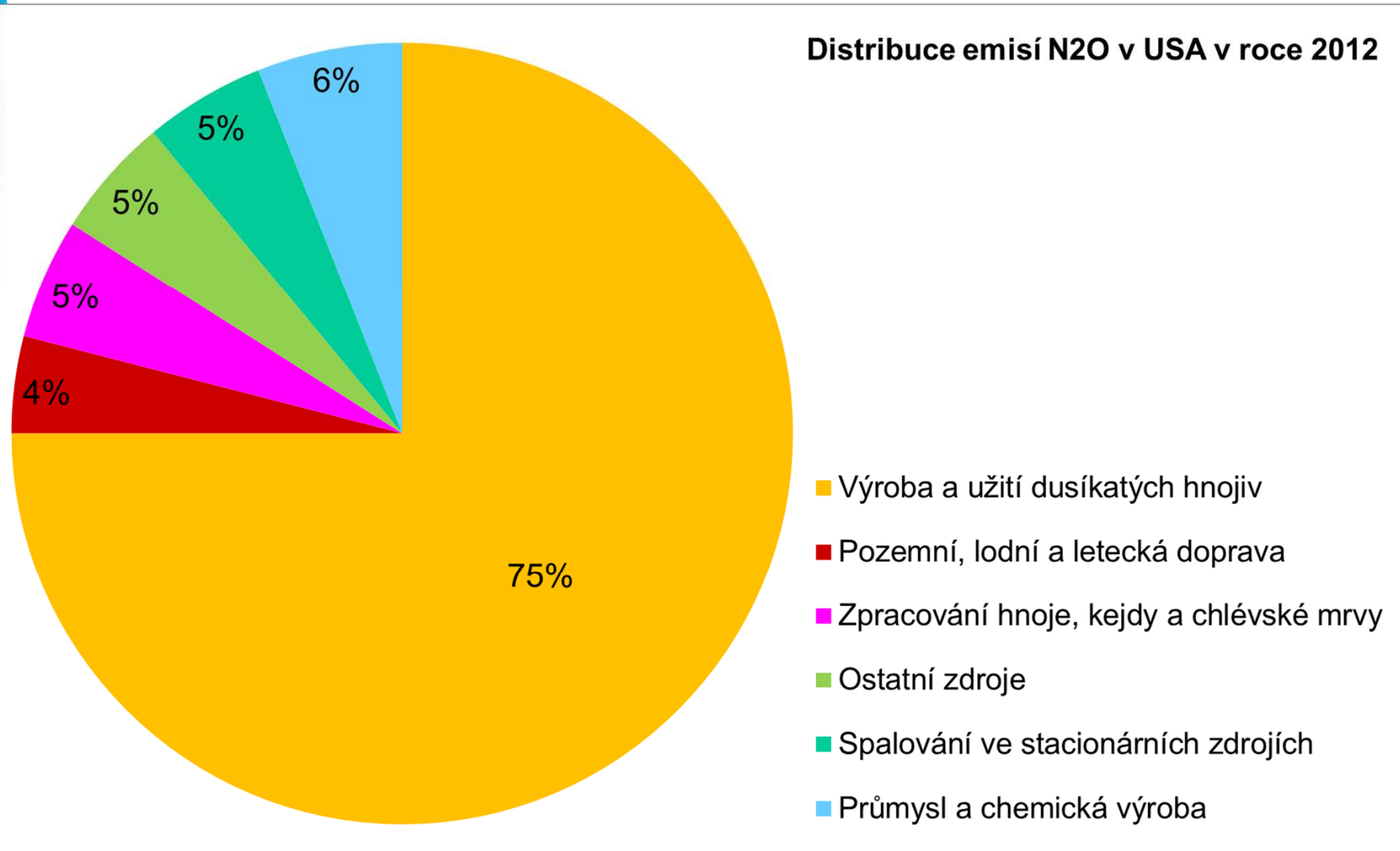
Problematika N₂O

■ Tvorba N₂O (Zdroj: EPA)

- 40 % emisí N₂O je antropogenní;
- Zemědělství: Největší zdroj – výroba a použití dusíkatých syntetických hnojiv;
Rozklad přírodního hnoje, kejdy a močoviny;
- Doprava: Spalování benzínu a nafty v motorových vozidlech;
- Průmysl: Výroba kyseliny adipové a následná produkce polyamidů, např. nylonu (pozn. HNO₃ zahrnuta výše mezi syntetickými hnojivy);
- Přírodní emise N₂O: bakteriální rozklad dusíkatých sloučenin v půdě a v oceánech;
- Přirozená dekompozice uvolněného N₂O: metabolizován některými specializovanými bakteriemi, fotochemický rozklad za pomoci UV záření.

Problematika N₂O

- Tvorba N₂O (Zdroj: EPA)



Problematika N₂O

- Tvorba N₂O mimo spalovací procesy (Zdroj: W.C.Heraeus, GmbH)
- Výroba kyseliny dusičné a následných produktů ⇒ největší zdroj emisí azoxidu;
- Problematika výroby HNO₃;
 - Ve světě provozováno (v režimu trvalé produkce, nikoli nárazově):
 - 600 výroben KD
 - Celková emise N₂O odhadována na 1,2·10⁶ t/rok
 - Při GWP 310 x vyšším, než CO₂ ⇒ srovnatelné s provozem 80·10⁶ osobních automobilů

Problematika N₂O

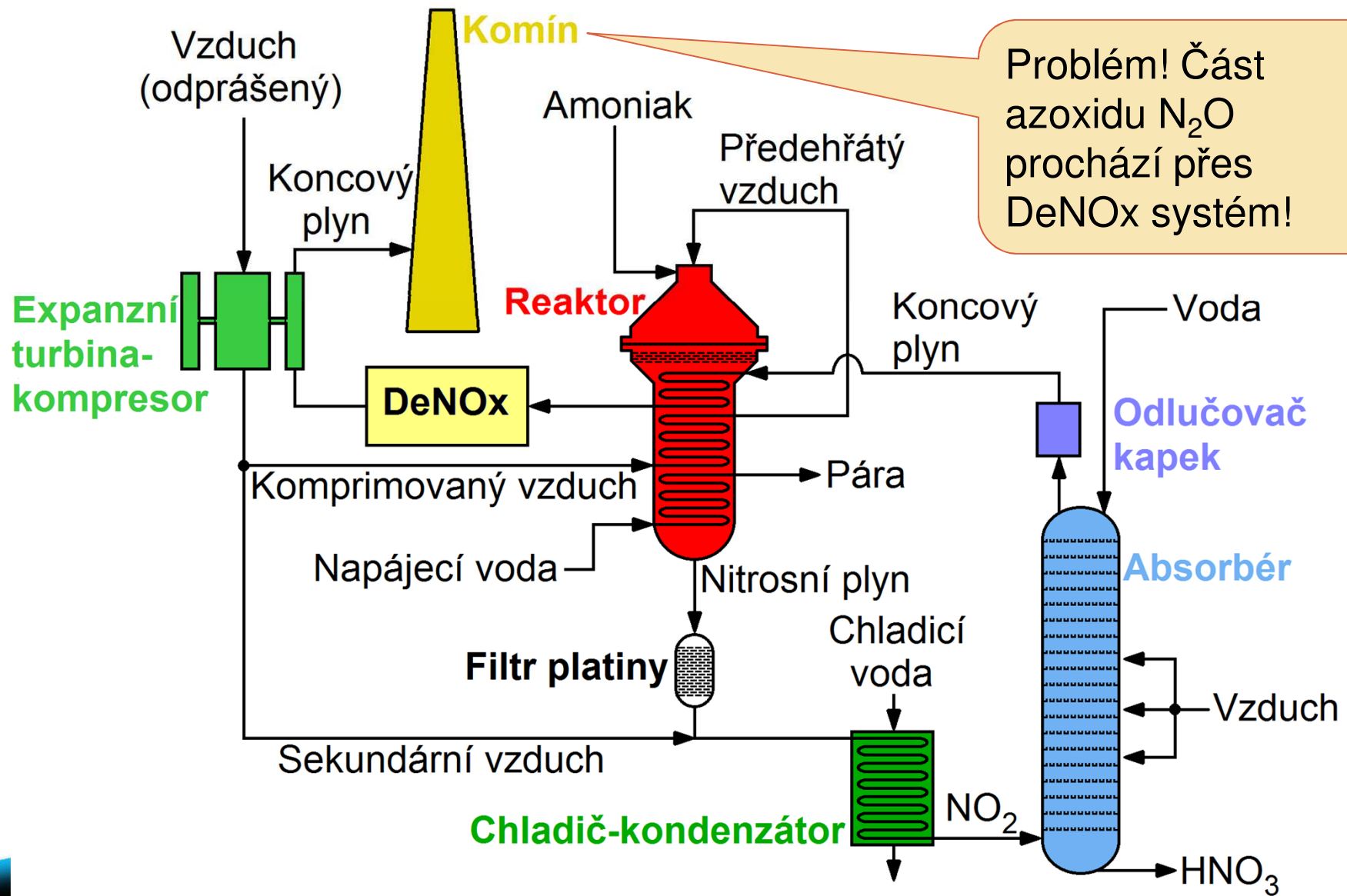
■ Princip výroby kyseliny dusičné

- Spalování směsi amoniak-vzduch za zvýšeného tlaku na platinovém katalyzátoru;
- Uvolněné teplo využito na výrobu procesní páry v kotli;
- Následná absorpce nitrosních plynů ve vodě (protiproudý absorbér);
- Přetlak uvolněn na konci expanzní turbínou (nebo u starších instalací spálení s methanem v plynové turbíně)
- Možnost instalace 3 úrovní katalyzátoru:
 - Primární katalyzátor – oxidace NH₃
 - Sekundární katalyzátor – vysokoteplotní rozklad N₂O
 - Katalyzátor koncové redukce

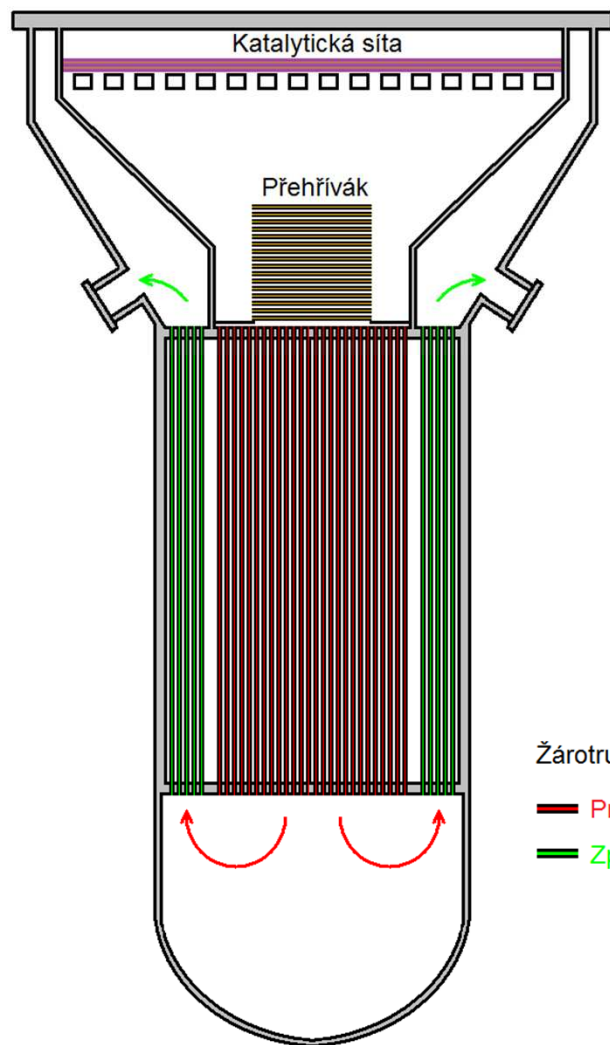
Problematika N₂O

- Hlavní zdroj – výroba kyseliny dusičné
- Český konstruktér jednotek KD – Chemoprojekt, a.s.
- Typické parametry současných instalací:
 - Nominální kapacita výroby 660 – 1 500 t_{100% HNO₃}/den;
 - Nastavitelný rozsah výkonu 70 – 110 % nominal. kapacity
 - Koncentrace produkované HNO₃ 60 – 68 %;
 - Měrná spotřeba NH₃ 282 – 284 kg/t_{HNO₃};
 - Měrná produkce páry 600 – 700 kg/t_{HNO₃};
 - Obsah NO_x a N₂O v tail gas < 100 ppmv;
 - Účinnost konverze NH₃ na HNO₃ 95 – 97 %;
 - Teplota spalování (na sítěch) 890 - 920 °C;
 - Tlak u monotlakých instalací 7,8 bar (moderní vysokotlak)
 - Tlak u dvoutlakých instalací 4,5 bar oxidace / 10-12 bar absorpce

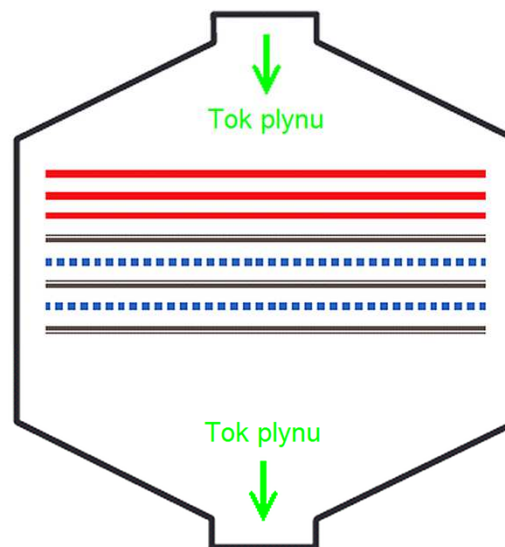
Problematika N₂O



Problematika N₂O



— Reaktor KD (starší konstrukce)



Tzv. Ostwaldův princip výroby KD

Účinnost 95 %

Primární emise N₂O na komíně
1 200 ppm_v

Problematika N₂O

- **Příklady instalací v ČR**
 - KD6 Lovosice (Lovochemie, a.s.) – příklad novější instalace;



Odkrytá vrchní
vrstva sít při
výměně
katalyzátoru