



# CHEMIE OVZDUŠÍ

## Přednáška č. 7

# Organizace studia

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D., tel.: 220 444 458  
e-mail: [marek.staf@vscht.cz](mailto: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

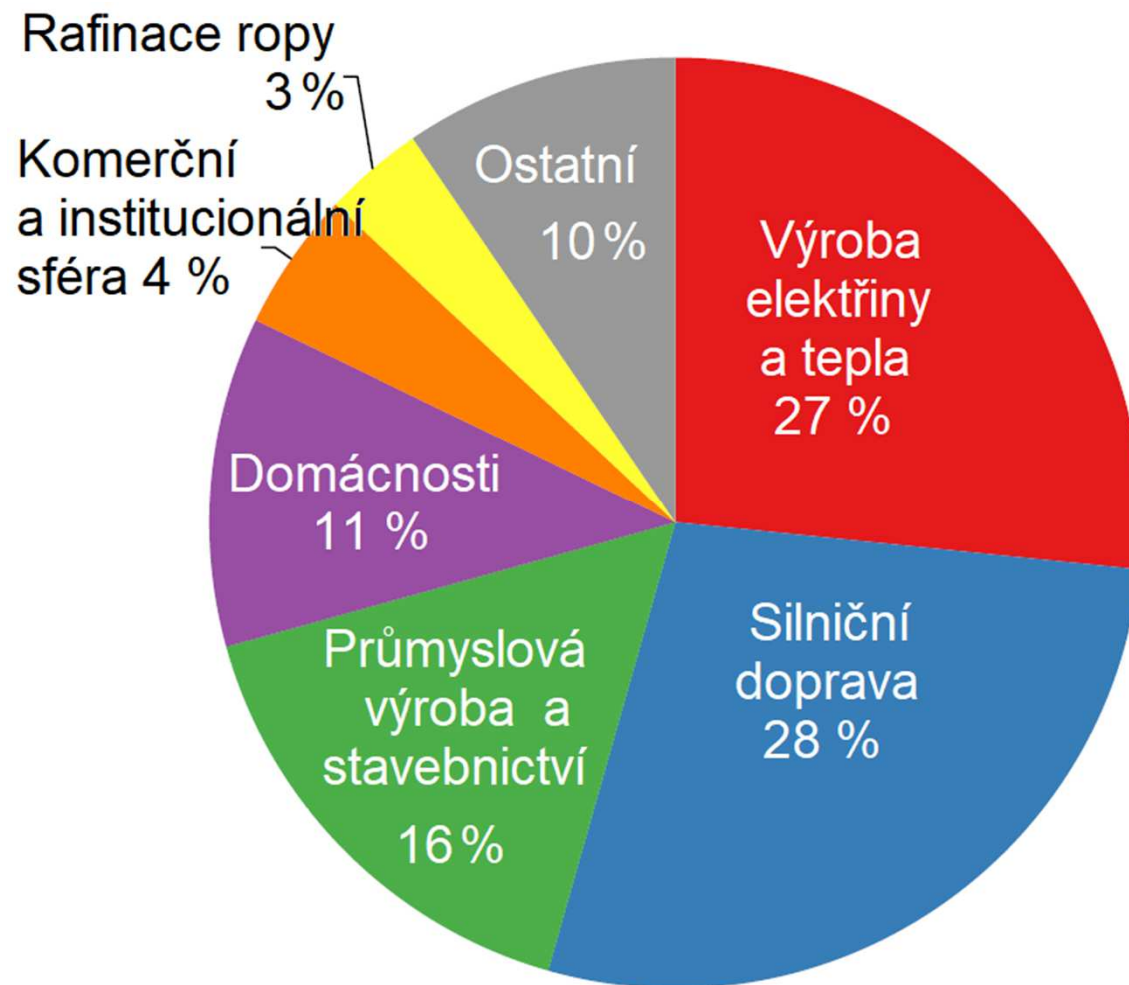
- Energetika jako hlavní zdroj emisí oxidu uhličitého
- Vztah mezi atmosférickou koncentrací  $\text{CO}_2$  a globálními teplotami a obtížnost projekce do budoucna
- Zdroje emisí uhlovodíků a zejména methanu
- Mechanismus atmosférického rozkladu methanu
- Mechanismus atmosférického rozkladu vyšších uhlovodíků
- Zdroje emisí azoxidu a jeho fyzikálně-chemická charakteristika
- Výroba kyseliny dusičné jako hlavní zdroj antropogenních emisí  $\text{N}_2\text{O}$

# Obecně – skleníkové plyny v EU

- Příspěvky různých hospodářských sektorů k celkovým emisím GHG v EU v roce 2021 (dle výročních zpráv IPCC)

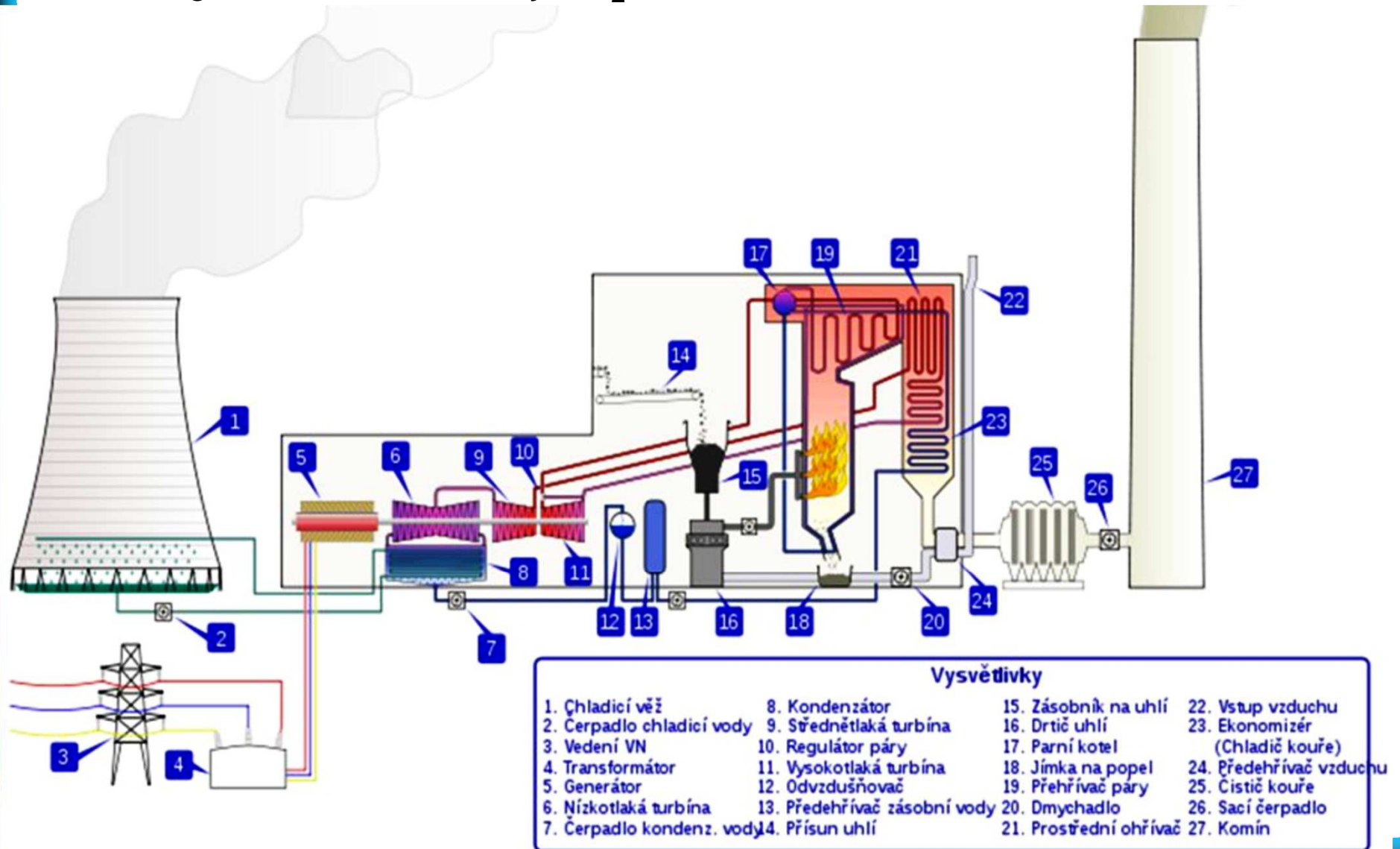


United Nations  
Climate Change



# Problematika CO<sub>2</sub>

- Energetika – hlavní zdroj CO<sub>2</sub> (Zdroj: <http://slideplayer.cz/slide/3668959/>)





# Problematika CO<sub>2</sub>

## ■ Vztah energetiky a produkce CO<sub>2</sub>

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)

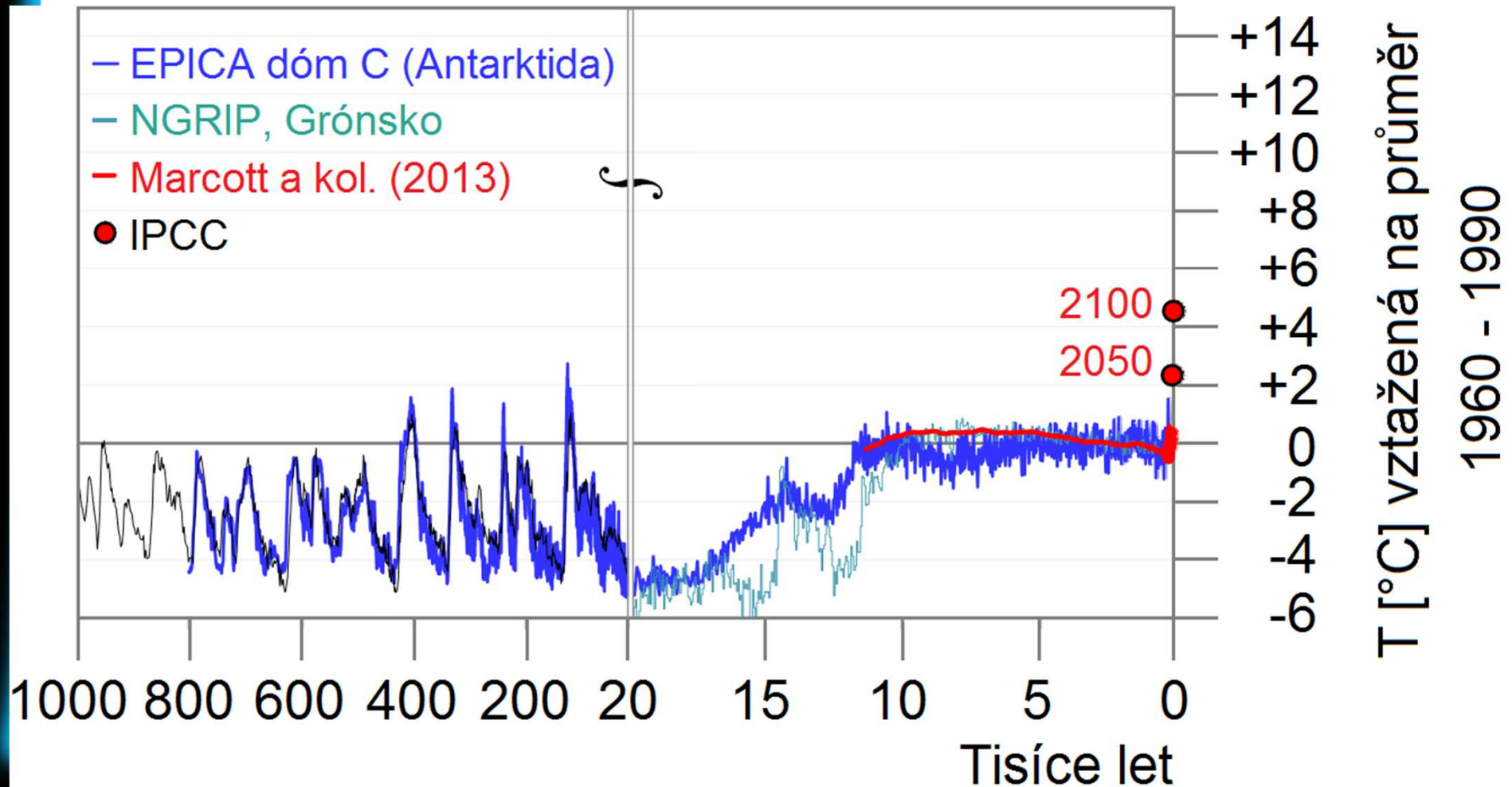
- V průběhu 100 let (1900 – 2001) nárůst:

Populace	o 250 %
Spotřeba energie	o 915 %
Obsah CO <sub>2</sub> v atmosféře	295 (1900)
	→ 315 (1960)
	→ 371 ppm <sub>obj.</sub> (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 CO<sub>2</sub> 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

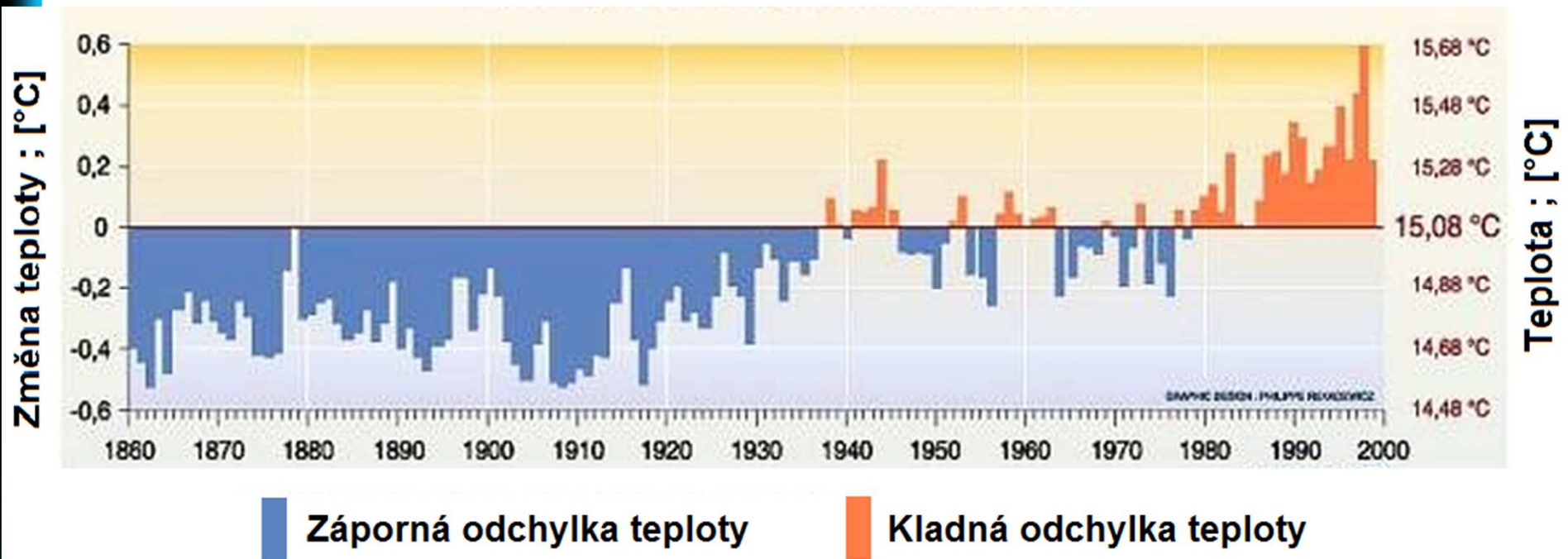


# Problematika CO<sub>2</sub>

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

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)

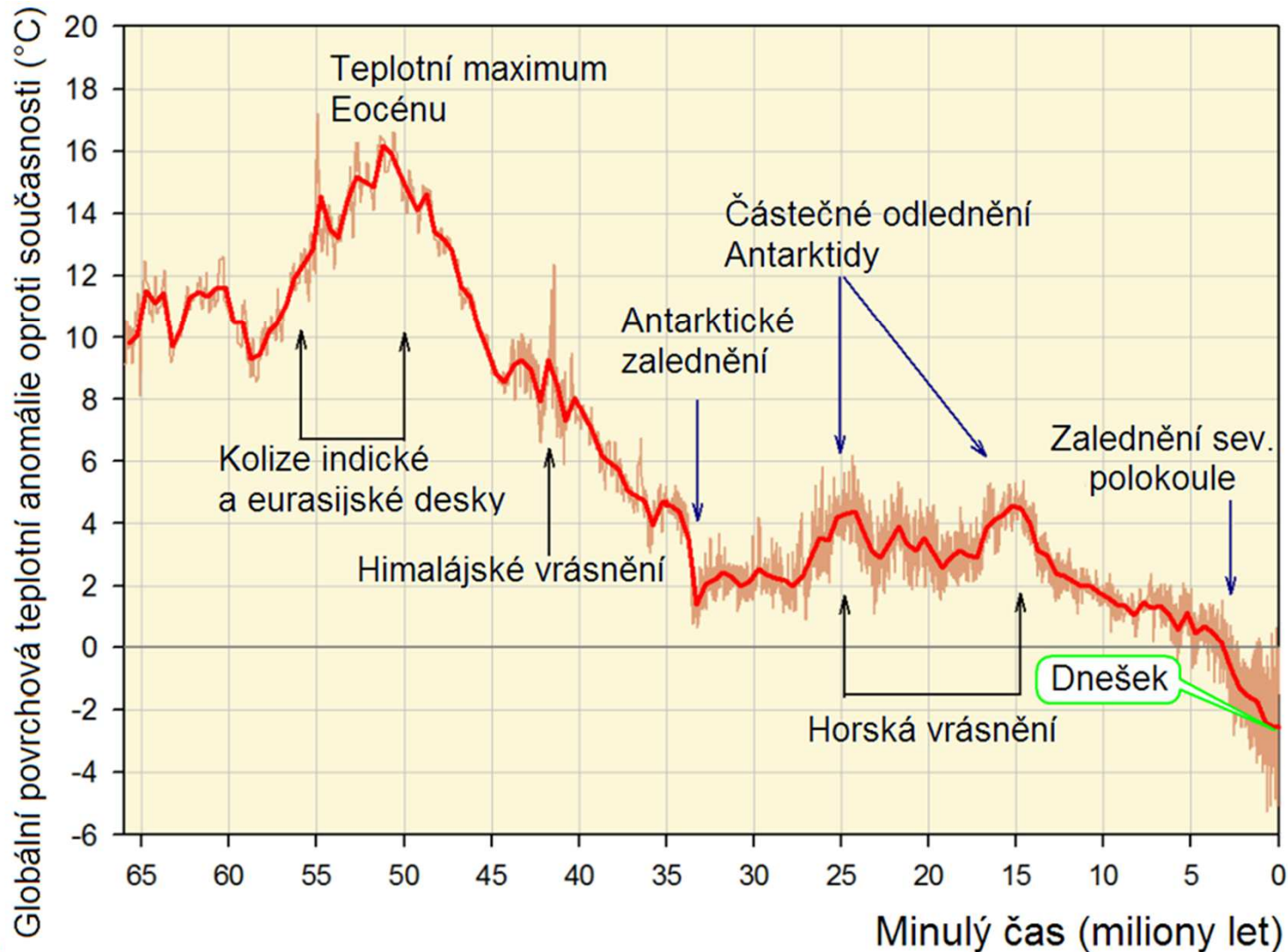
- Za nulovou linií se bere 30-letý průměr za roky 1960 - 1990





# Problematika CO<sub>2</sub>

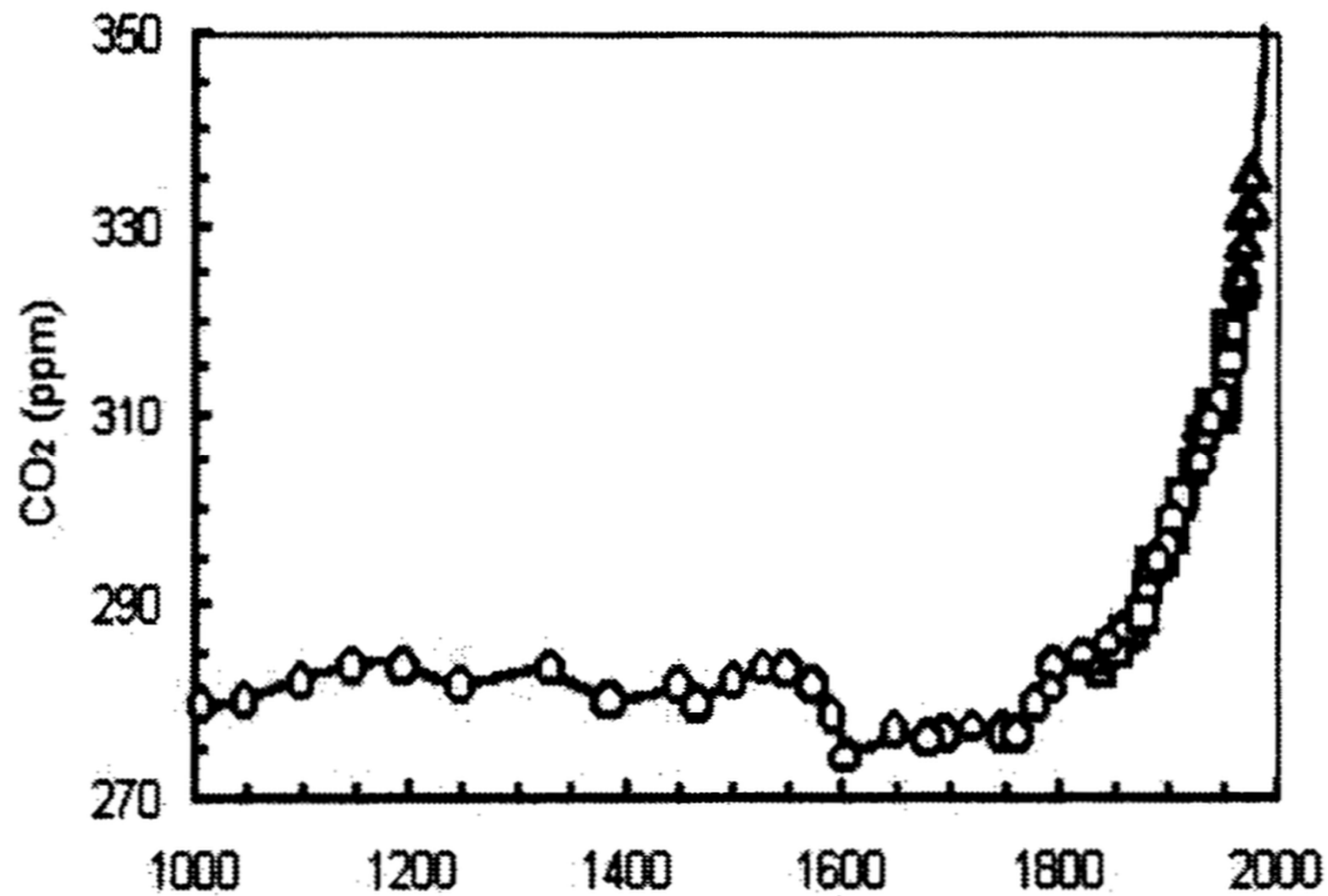
- Vývoj průměrných teplot v období paleocén - současnost (Zdroj: Open Science Conference of the World Climate Research Program, 2011, Denver CO, USA) – viz přednáška č. 1



# Problematika CO<sub>2</sub>

- **Historický vývoj obsahu CO<sub>2</sub> v atmosféře**

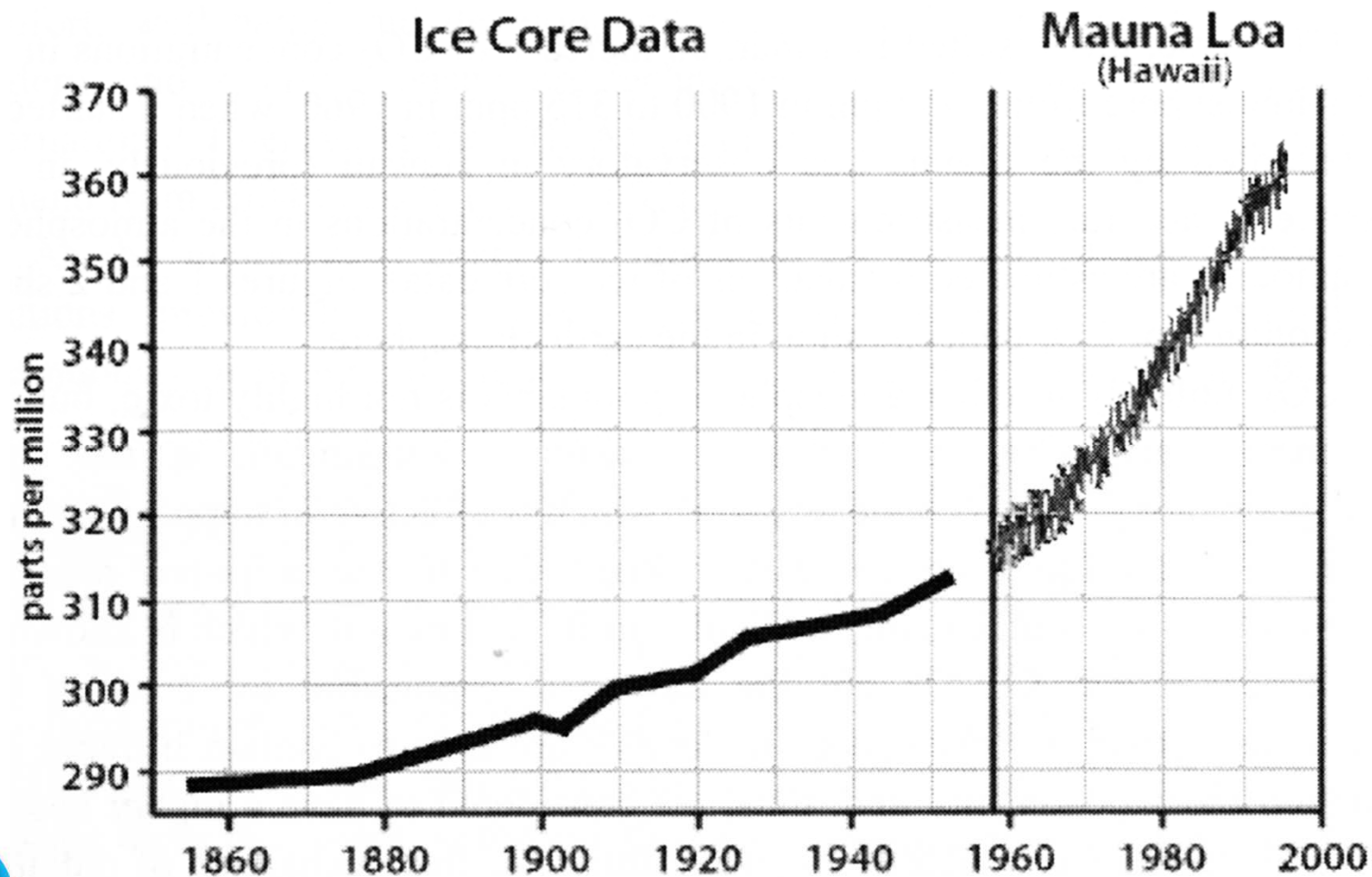
(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)



# Problematika CO<sub>2</sub>

- **Historický vývoj obsahu CO<sub>2</sub> v atmosféře**

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)



# Problematika CO<sub>2</sub>

## ■ Antropogenní emise a retence CO<sub>2</sub>

(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 CO<sub>2</sub>.

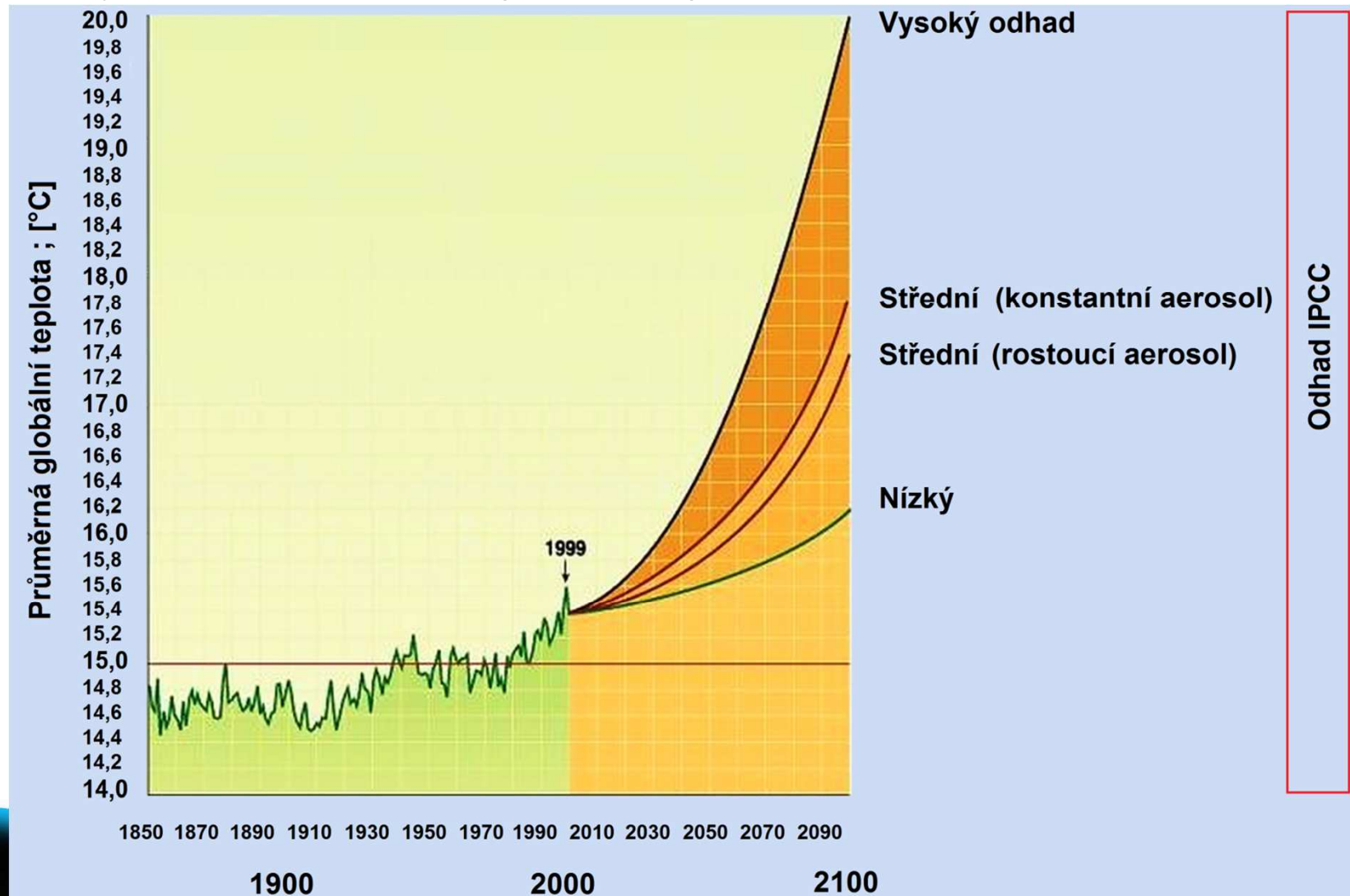
- Vzestup koncentrace CO<sub>2</sub> v atmosféře odpovídá jen 55 % úhrnné antropogenní emise ⇒ přírodní mechanismy stále schopny odloučit cca 45 – 50 % CO<sub>2</sub> produkovaného člověkem.
- Retenční kapacita oceánů cca 1,7 Gt (CO<sub>2</sub>) / rok (celkem zadržováno cca 38 000 Gt (CO<sub>2</sub>));
- Retenční kapacita lesů cca 1,4 Gt (CO<sub>2</sub>) / rok;
- Na základě výše uvedeného vypracovány scénáře vývoje teploty.



# Problematika CO<sub>2</sub>

## ■ Scénáře vývoje globální teploty

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)



# Problematika CH<sub>4</sub>

- 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<sup>-3</sup> (oproti 1,29 kg.m<sup>-3</sup> 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 CH<sub>4</sub> na celku: 80 %;
  - Poměr mezi antropogenními a přírodními emisemi:

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

# Problematika CH<sub>4</sub>

- 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 CH<sub>4</sub>

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

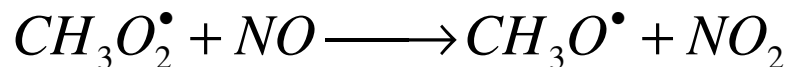
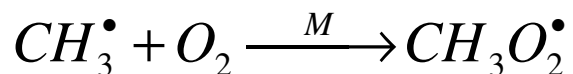




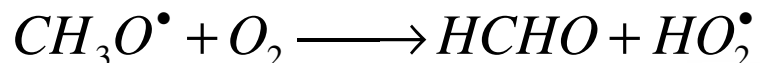
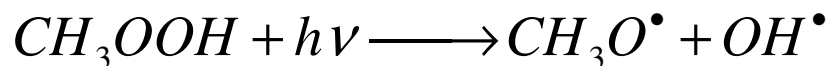
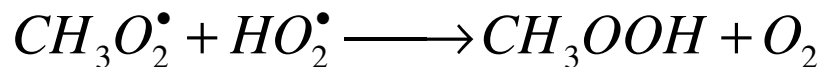
# Problematika CH<sub>4</sub>

- Životnost v atmosféře a zánik CH<sub>4</sub> (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 CO<sub>2</sub>: (podíl zániku 91 %)

2 možnosti průběhu počáteční fáze

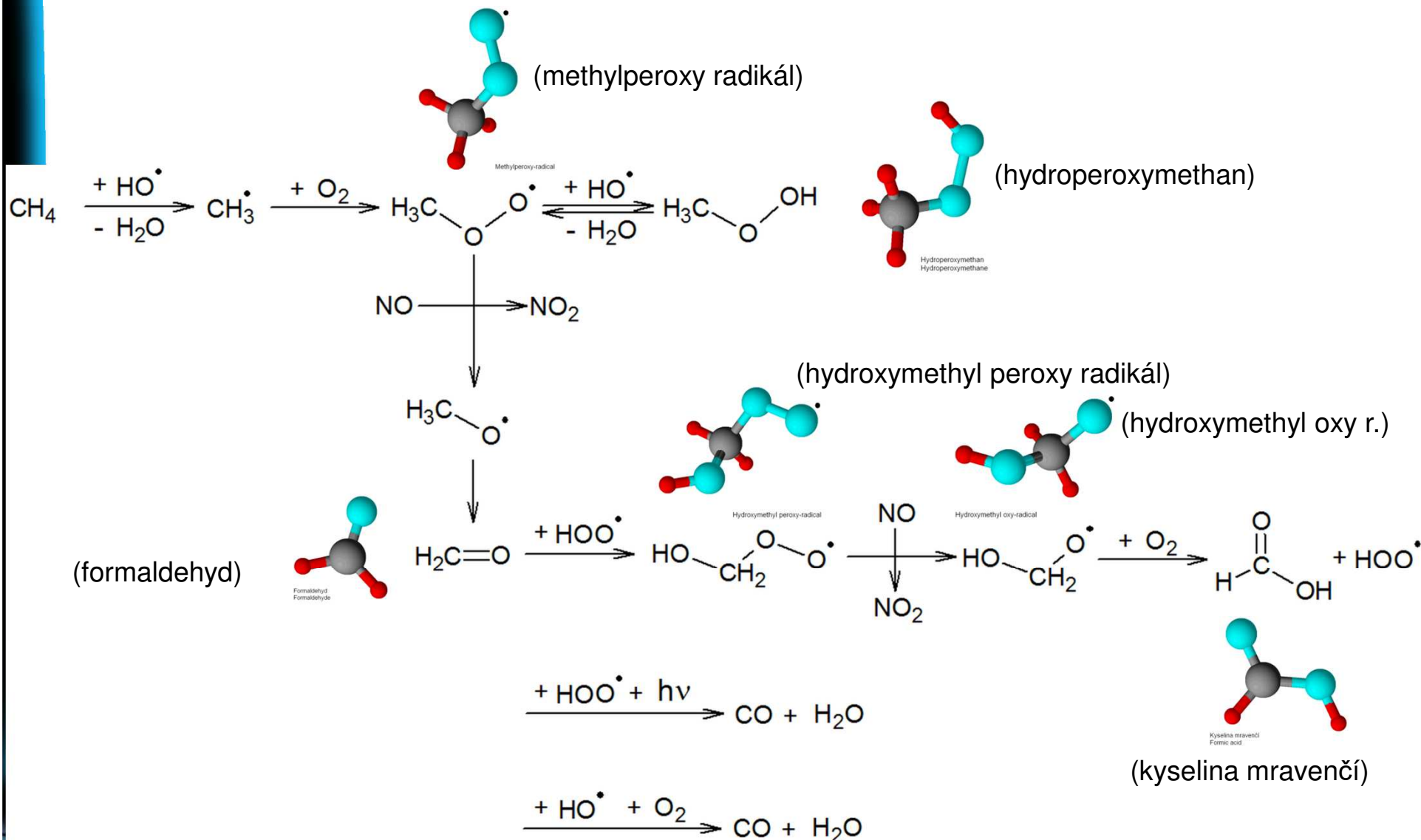


→ Bez přítomnosti NO<sub>x</sub>: (methylperoxylový radikál reaguje na hydroperoxymethan, který se postupně transformuje na formaldehyd)



# Problematika CH<sub>4</sub>

- Další reakce transformace CH<sub>4</sub> (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)



# Problematika CH<sub>4</sub>

- Životnost v atmosféře a zánik CH<sub>4</sub> (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

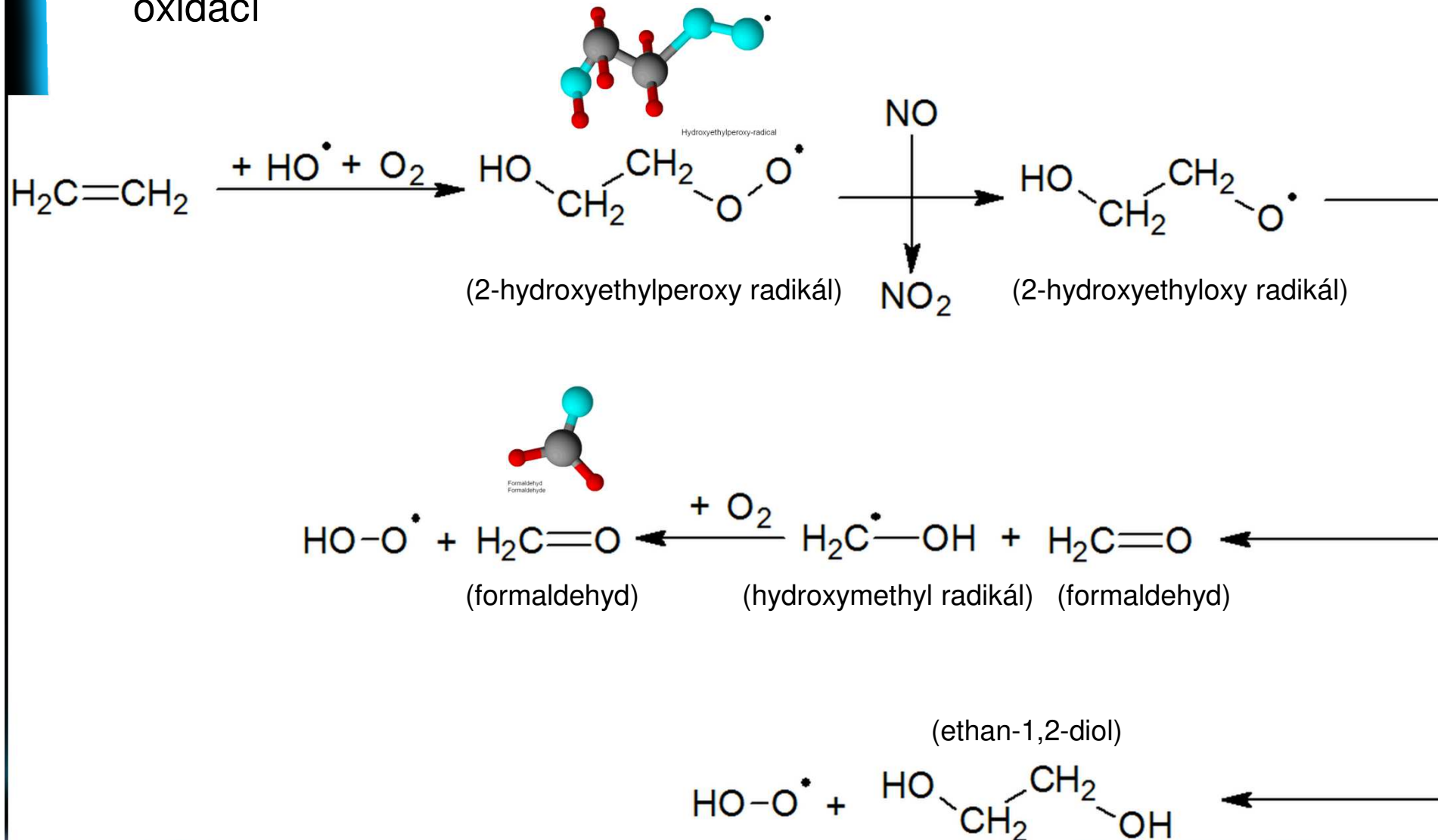
– Adice kyslíku za vzniku alkylperoxylového radikálu s následnou reakcí s NO:

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

→ Nebo vznik alkylnitrátu

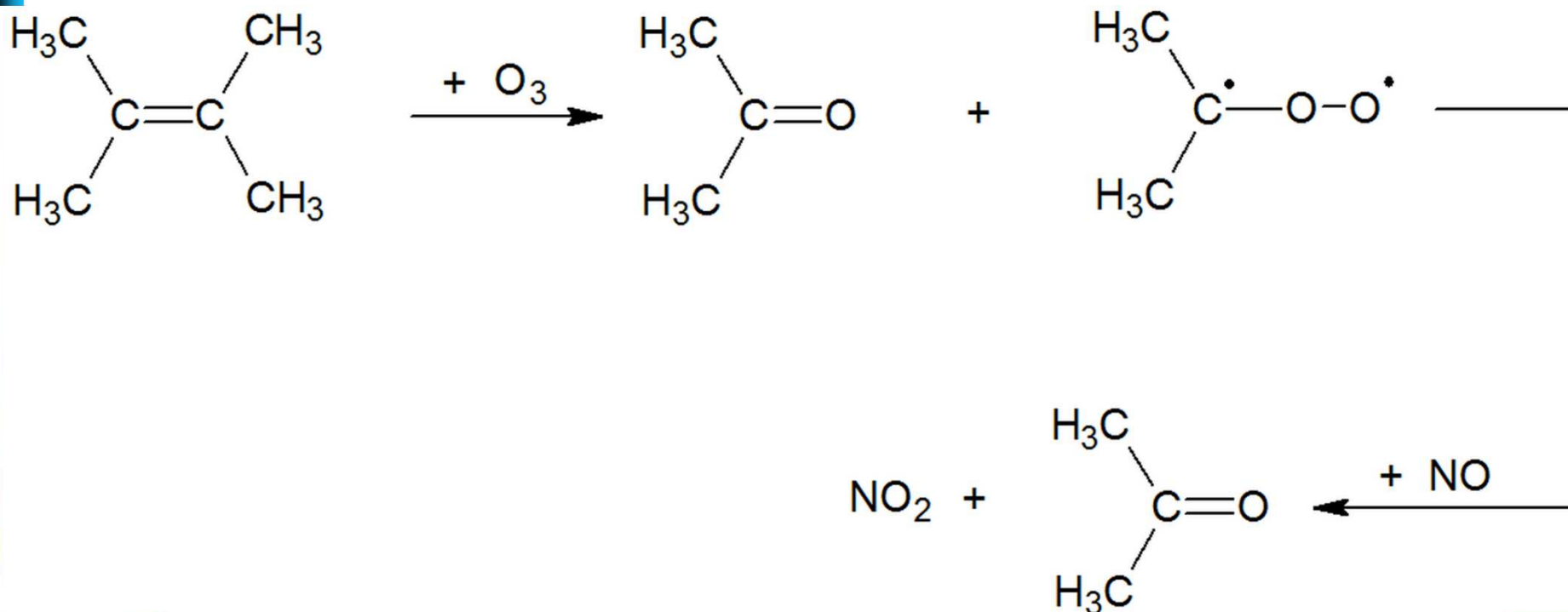
# Problematika C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>

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



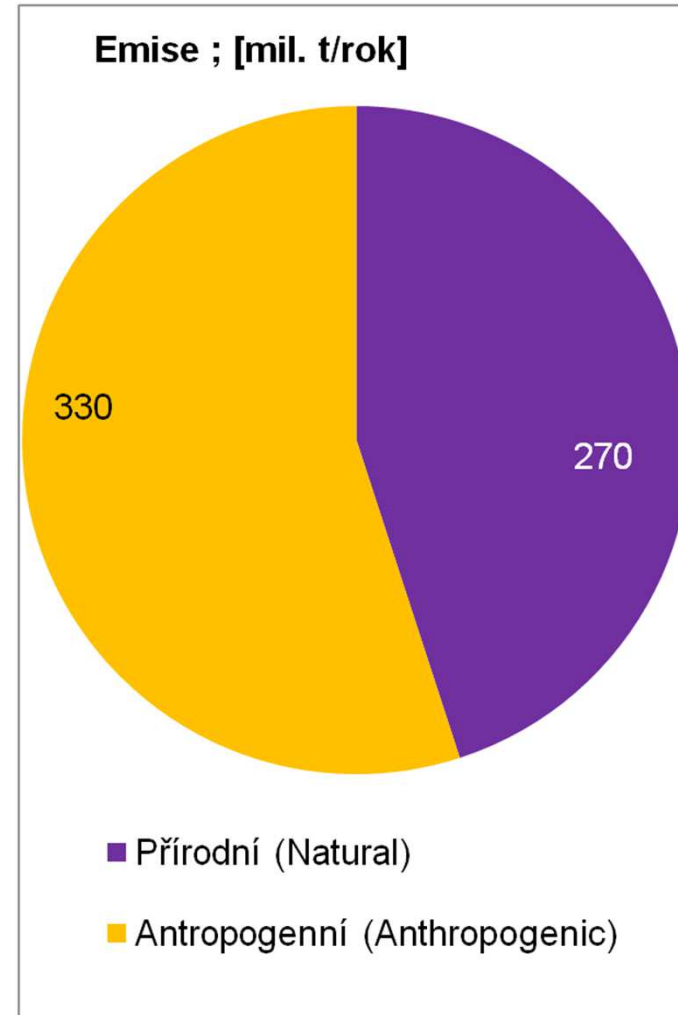
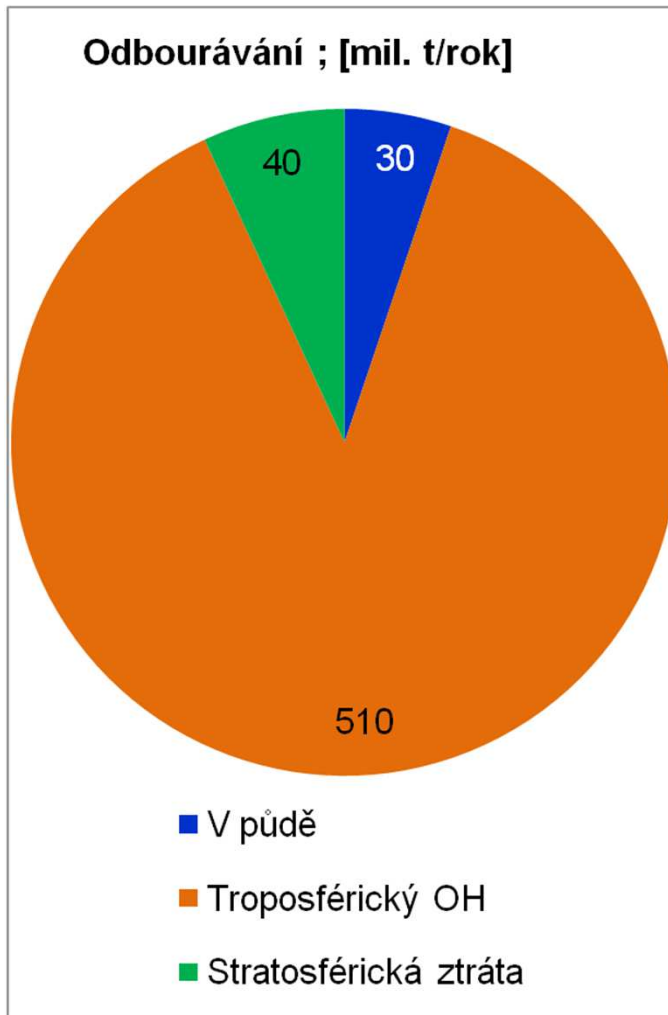
# Problematika C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>

- Transformace alkenů – Reakce s O<sub>3</sub> → vznik Criegových radikálů
  - Criegovy alkylperoxy biradikály – silně oxidační ⇒ oxidují NO na NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> na NO<sub>3</sub><sup>•</sup> (viz dále kyselá depozice), SO<sub>2</sub> na SO<sub>3</sub> atd.;
  - Reakcí s ozonem se u výchozího alkenu štěpí dvojná vazba za vzniku aldehydu (resp. ketonu) a alkylperoxylového biradikálu, tj. tzv. Criegova radikálu:



# Problematika CH<sub>4</sub>

- Poměr mezi emisí a zánikem CH<sub>4</sub> (Zdroj: <http://www.irz.cz/repository/latky/methan.pdf>)

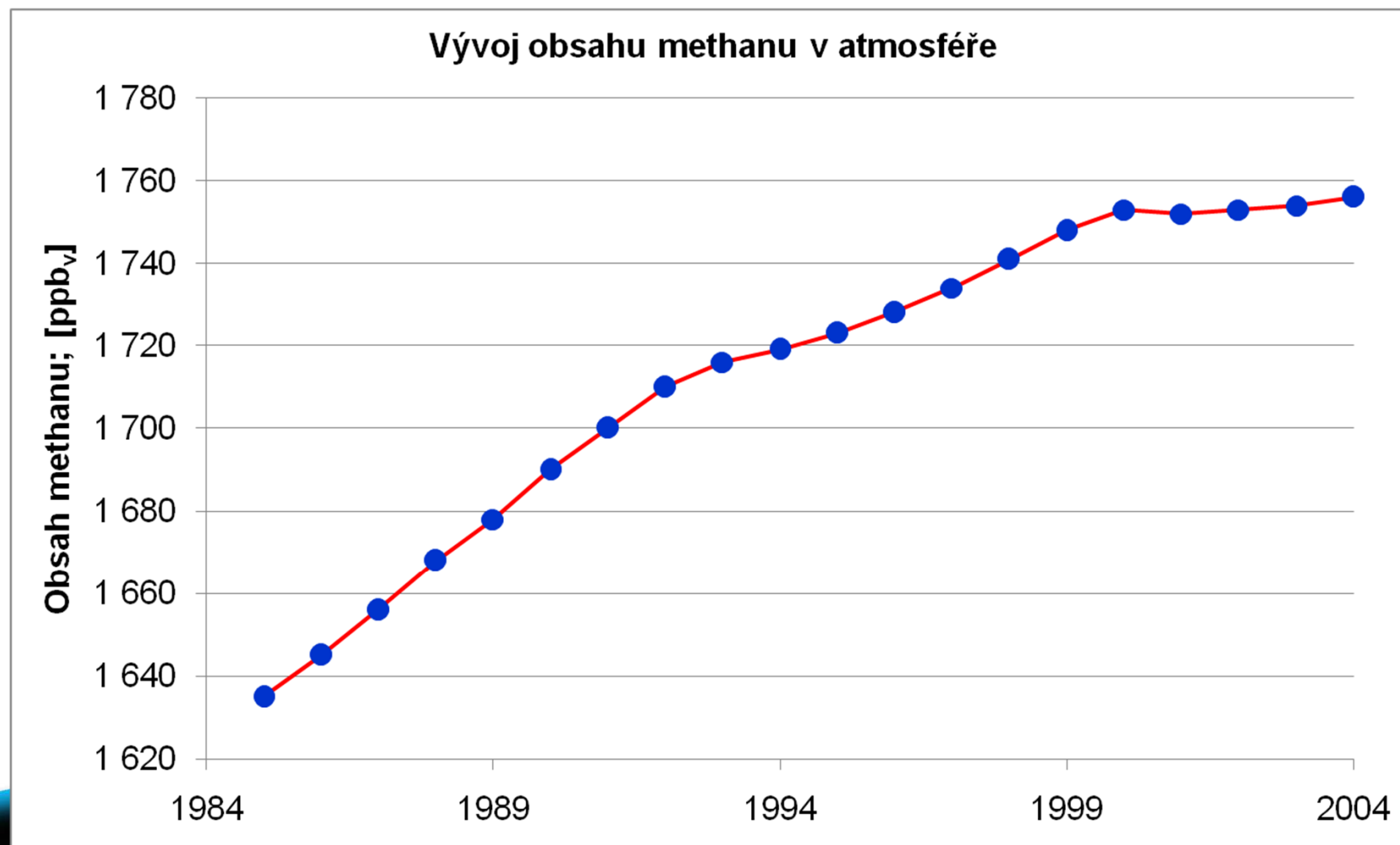


Ceková misbalance + 20 mil. t/rok



# Problematika CH<sub>4</sub>

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



# Problematika N<sub>2</sub>O

- Azoxid je součástí skupiny oxidů dusíku: oxid dusnatý NO, dusičitý NO<sub>2</sub> azoxid N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- **Tvorba N<sub>2</sub>O** (Zdroj: IPCC)
  - N<sub>2</sub>O vzniká v prvotní fázi spalování za nižších teplot;
  - Obsah ve spalinách cca o 2 řády nižší než termický NO (NO až 0,3 % obj.; N<sub>2</sub>O max. 3.10<sup>-6</sup> % obj.)  
U fluidních kotlů podstatně vyšší N<sub>2</sub>O max. 2.10<sup>-4</sup> % obj.;
  - Je významným skleníkovým plynem;
  - Průměrná životnost v atmosféře 114 let;
  - GWP azoxidu:
    - dle EEA původně uváděn GWP(N<sub>2</sub>O) = 298
    - dle US EPA 310
    - nyní dle EU ETS shodně s EPA 310;

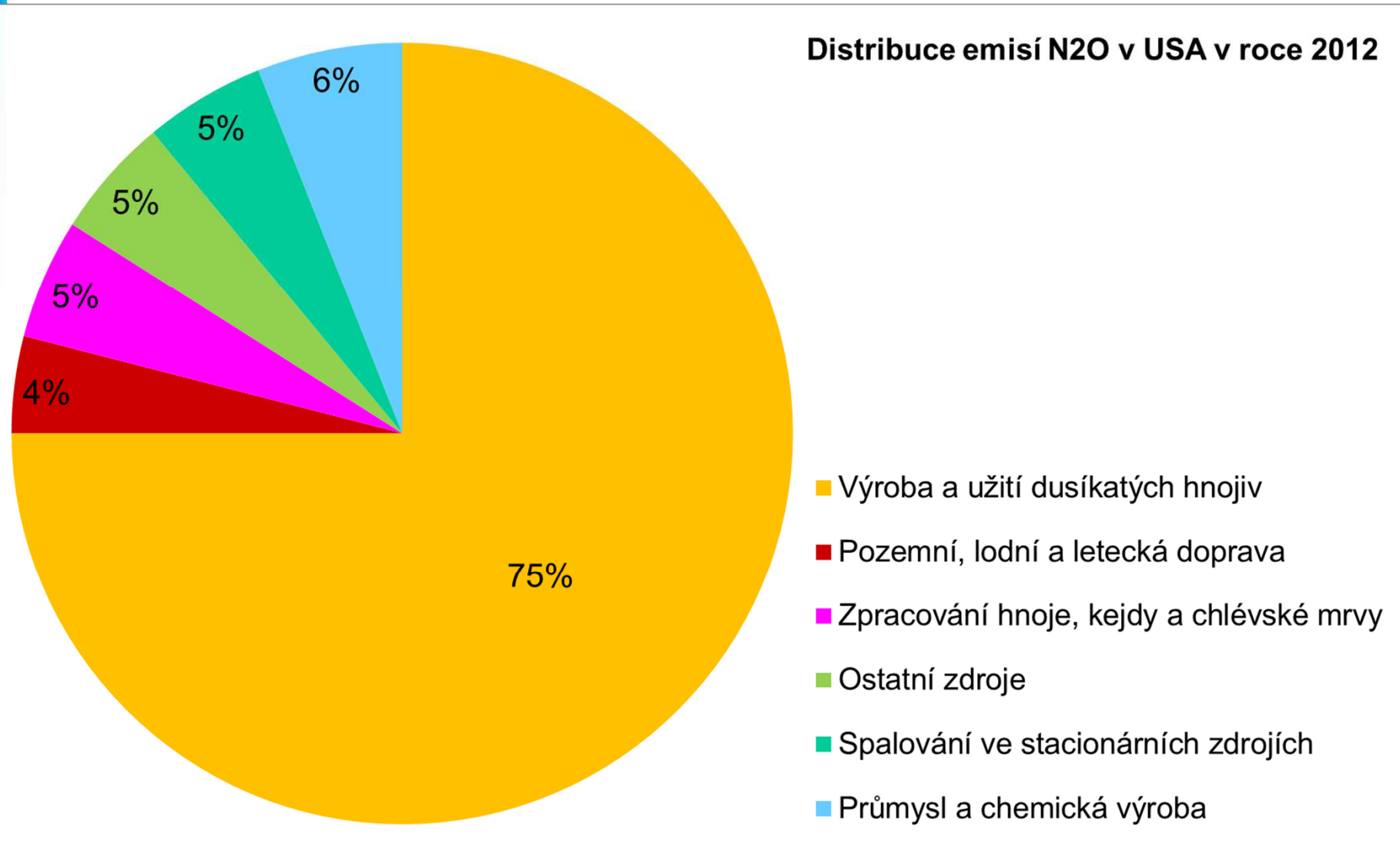
# Problematika N<sub>2</sub>O

## ■ Tvorba N<sub>2</sub>O (Zdroj: EPA)

- 40 % emisí N<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> zahrnuta výše mezi syntetickými hnojivy);
- Přírodní emise N<sub>2</sub>O: bakteriální rozklad dusíkatých sloučenin v půdě a v oceánech;
- Přirozená dekompozice uvolněného N<sub>2</sub>O: metabolizován některými specializovanými bakteriemi, fotochemický rozklad za pomoci UV záření.

# Problematika N<sub>2</sub>O

- Tvorba N<sub>2</sub>O (Zdroj: EPA)



# Problematika N<sub>2</sub>O

- Tvorba N<sub>2</sub>O mimo spalovací procesy (Zdroj: W.C.Heraeus, GmbH)
- Výroba kyseliny dusičné a následných produktů ⇒ největší zdroj emisí azoxidu;
- Problematika výroby HNO<sub>3</sub>;
  - Ve světě provozováno (v režimu trvalé produkce, nikoli nárazově):
    - 600 výroben KD
    - Celková emise N<sub>2</sub>O odhadována na 1,2·10<sup>6</sup> t/rok
    - Při GWP 310 x vyšším, než CO<sub>2</sub> ⇒ srovnatelné s provozem 80·10<sup>6</sup> osobních automobilů



# Problematika N<sub>2</sub>O

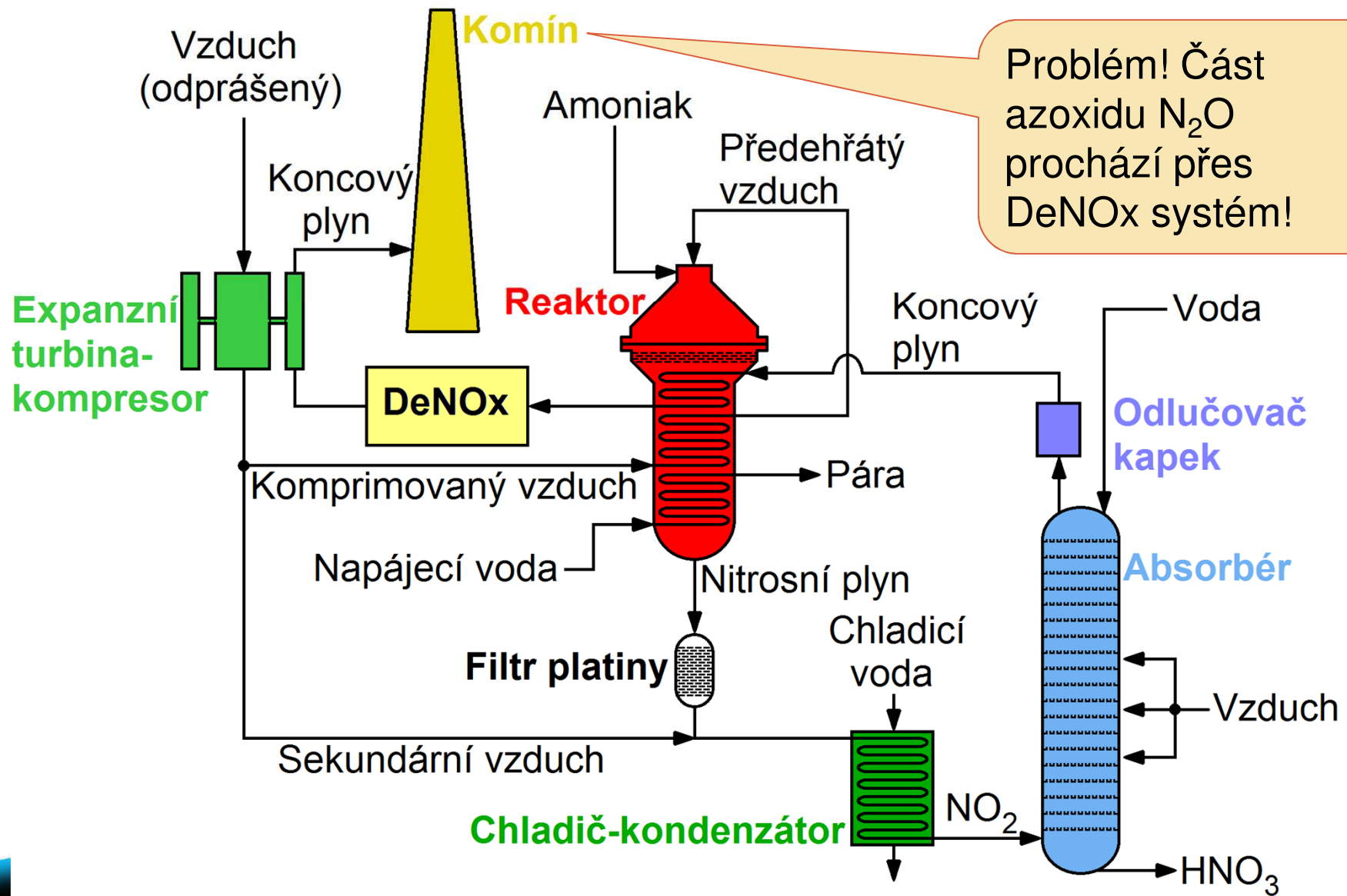
## ■ Princip výroby kyseliny dusičné

- 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 NH<sub>3</sub>
  - Sekundární katalyzátor – vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O
  - Katalyzátor koncové redukce

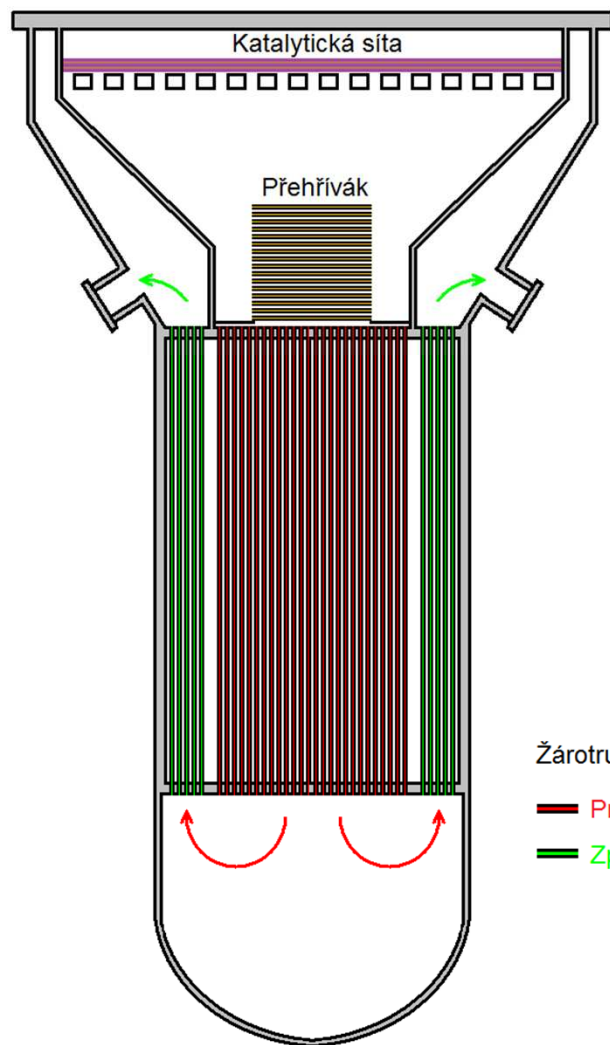
# Problematika N<sub>2</sub>O

- Hlavní zdroj – výroba kyseliny dusičné
- Český konstruktér jednotek KD – Chemoprojekt, a.s.
- Typické parametry současných instalací:
  - Nominální kapacita výroby 660 – 1 500 t<sub>100% HNO<sub>3</sub></sub>/den;
  - Nastavitelný rozsah výkonu 70 – 110 % nominal. kapacity
  - Koncentrace produkované HNO<sub>3</sub> 60 – 68 %;
  - Měrná spotřeba NH<sub>3</sub> 282 – 284 kg/t<sub>HNO<sub>3</sub></sub>;
  - Měrná produkce páry 600 – 700 kg/t<sub>HNO<sub>3</sub></sub>;
  - Obsah NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>O v tail gas < 100 ppmv;
  - Účinnost konverze NH<sub>3</sub> na HNO<sub>3</sub> 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

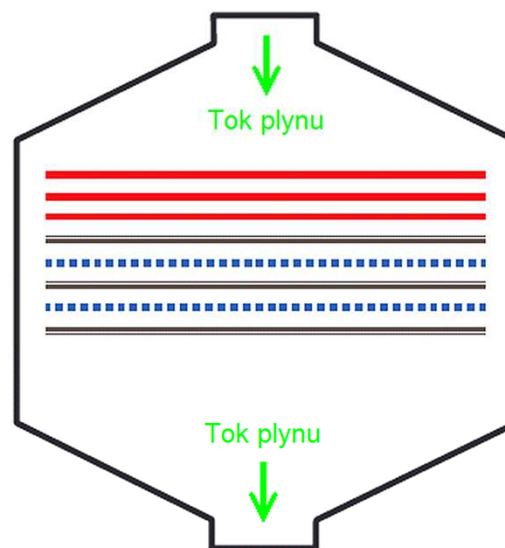
# Problematika N<sub>2</sub>O



# Problematika N<sub>2</sub>O



— Reaktor KD (starší konstrukce)



Spalovací katalytická síta PtRh

Oddělovací síta (ocel)

Záchytná síta Pd

Záchytná síta Pd

Tzv. Ostwaldův princip výroby KD

Účinnost 95 %

Primární emise N<sub>2</sub>O na komíně  
1 200 ppm<sub>v</sub>



# Problematika N<sub>2</sub>O

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



Odkrytá vrchní  
vrstva sít při  
výměně  
katalyzátoru