

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ
TECHNIKY

**CO₂ JAKO SUROVINA PRO VÝROBU
CHEMIKÁLIÍ**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne

.....

Iskander Timirov

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval panu doc. Ing. Lukáši Krátkému, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné připomínky a rady při vypracování této práce. Taky bych chtěl poděkovat Ing. Richardu Klimoviči za pomoc s češtinou při vypracování textové části práce.

Anotační list

Jméno autora: Iskander

Příjmení autora: Timirov

Název práce česky: CO₂ jako surovina pro výrobu chemikálií

Název práce anglicky: CO₂ as a raw material for production of chemicals

Rozsah práce:
počet stran: 63
počet obrázků: 35
počet tabulek: 22
počet příloh: 3

Akademický rok: 2018/2019

Jazyk práce: Čeština

Ústav: Ústav procesní a zpracovatelské techniky

Studijní program: Strojní inženýrství, obor Procesní technika

Vedoucí práce: doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.

Oponent:

Konzultant práce: doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.

Zadavatel: Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze

Anotace česky: Diplomová práce je zaměřena na analýzu možnosti použití CO₂ jako suroviny na výrobu chemikálií a paliv 4. generace, a to jako způsob zpracování a likvidace hlavního ze skleníkových plynů. Hlavním cílem této práce bylo prostudovat existující rešerše v této oblasti, vybrat nejvíce perspektivní a zjistit, jaké chemikálie lze vyrábět zpracováním CO₂. Zatím, s použitím vybraných technologií, navrhnout vlastní rešerše a sestavit jejich PFD schéma. Praktická část potom byla zaměřena na výpočet základních bilancí (hmotnostní, energetické a ekonomické) a hodnocení rentability. Výstupem práce jsou PFD schéma dvou technologií výroby metanolu a metanu s podrobným popisem výhod a nevýhod, rozpočtem a upozorněním na problémy, které by e měli následně řešit. Taky v závěru jsou popsány předpoklady, kde by se mohli tyto technologií najít nejlepší uplatnění.

Anotace anglicky: Diploma thesis focuses on analysis of CO₂ contribution for chemicals and 4th generation oil production. Carbon dioxide is the main gas negatively affecting on atmosphere and this work will show methods of CO₂ utilization. The purpose of this work was to study new and perspective technologies of carbon dioxide consumption. We found out which chemicals could be produce from CO₂. According to known methods we suggested the way of CO₂ utilization and prepared PFD schemes. The practical part of the work was to calculate the main technology parameters (mass, energy and economic currents) and to estimate the profitability of the proposed technologies. As a result, we prepared two PFD technological schemes of methanol and methane production. Schemes include detailed description of benefits and disadvantages, calculations and possible problems, which would be solved. As a conclusion possible area where proposed technologies could be used with maximum benefits are suggested.

Klíčová slova: Palivo z CO₂, chemikálií z CO₂, metanol z CO₂, metan z CO₂

Key words: CO₂ to fuel, CO₂ to chemicals, CO₂ to methanol, CO₂ to methane

Využití: Studijní materiál, který shrnuje současný stav zpracování emisního CO₂. Inspirace pro projektování linky na adsorpci a zpracování CO₂ s cílem výroby chemikálií.

Použité symboly

φ_i – stechiometrický koeficient i-té látky	[-]
\dot{n}_i – molární průtok i-té látky	[kmol/s]
\dot{m}_i – hmotnostní průtok i-té látky	[kg/s]
M_i – molární hmotnost i-té látky	[kg/kmol]
X – konverze přeměny chemické reakce	[-]
Δh_i^{sl} – standartní slučovací teplo i-té látky	[kJ/kmol]
ΔH_r^0 – standartní reakční teplo	[kJ/kmol]
ΔH_r^T – reakční teplo pro teplotu reakci T	[kJ/kmol]
c_{pi} – tepelná kapacita i-té látky	[kJ/kg*K]
a_i, b_i, c_i, d_i – koeficienty pro výpočet tepelné kapacity i-tého ideálního plynu	[kJ/kg*K]
A, B, C – konstanty pro Antoinovu rovnici	[-]
Q_i – tepelný tok v i-tém zařízení	[kW]
$\Delta h_{nv}^{výp}$ – výparné teplo	[kJ/kg]
\dot{V} – objemový průtok	[m ³ /s]
ρ_i – hustota i-té látky	[kg/m ³]
η_{iz} – účinnost izotermické komprese	[-]
κ – koeficient bezpečnosti	[-]
H – čerpací výška	[m]
H – změna tlaku ve ventilátoru	[Pa]
η_p – převodová účinnost	[-]
η_n – účinnost čerpadla	[-]
H_{ui} – spalné teplo i-té látky	[kJ/kg]
c_i^n – koncentrace molová i-té látky	[-]
ξ – stupeň průběhu reakce	[-]
\dot{n}_{0i} – počáteční molární průtok	[kmol/s]

Použité zkratky

OSN – Organizace spojených národů

COP – Conference of the parties

UNFCCC - Rámcová úmluva Organizace spojených národů o změně klimatu

ppm – parts per million

EU – Evropská Unie

ČR – Česká Republika

CCS – Carbon capture and storage

CCU – Carbon capture and utilization

NPK-P – Nejvyšší přípustná koncentrace

MMSA – Methanol Market Services Asia

CR5 – Counter Rotating Ring Receiver Reactor Recuperator

OZE – Obnovitelné zdroje energie

Obsah

1 Úvod	10
2 Směrnice EU	11
3 Problematika s CO ₂	12
4 Současné metody zpracování CO ₂	16
4.1 CCS	16
4.2 CCU	17
5 Perspektivní produkty ze zpracování.....	19
5.1 Metanol	19
5.2 Metan	23
6 Rešerše zpracování CO ₂	25
7 Vlastní návrh technologií zpracování CO ₂	30
7.1 Linka na výrobu metanolu	30
7.1.1 Klíčové procesy.....	30
7.1.2 Schéma linky.....	32
7.1.3 Popis linky	33
7.1.4 Teoretické výpočty linky	34
7.1.4.1 Popis výpočtů a návrhu	34
7.1.4.2 Hmotnostní bilance	35
7.1.4.3 Energetická bilance.....	37
7.1.4.4 Ekonomická bilance.....	41
7.1.5 Výsledky bilancí a hodnocení	42
7.2 Linka na výrobu metanu	43
7.2.1 Klíčové procesy.....	43
7.2.2 Schéma linky.....	44
7.2.3 Popis linky	44
7.2.4 Teoretické výpočty linky	46
7.2.4.1 Popis výpočtů a návrhu	46
7.2.4.2 Hmotnostní bilance	46
7.2.4.3 Energetická bilance.....	49
7.2.4.4 Ekonomická bilance.....	52
7.2.5 Výsledky bilancí a hodnocení	52
7.3 Porovnání dvou technologií	53

8 Hodnocení technologií.....	55
9 Bezpečnostní analýza	57
10 Vliv na životní prostředí	58
11 Možnosti využití technologií	59
12 Závěr.....	60
13 Použitá literatura.....	61

1 Úvod

Současné ekologické problémy, které se vyskytují v celém světě, dávají o sebe vědět každým rokem víc a víc. Růst lidské populace a zvyšování jejich potřeb produkují velké množství odpadů včetně i plyných nečistot. Nejjednodušším řešením problému, je vypouštět plyné emise do vzduchu. Není je vidět, jako např. komunální odpady, a je potom pocit, že nejsou až tak škodné. Ovšem, takový způsob chování s emisemi, je odkládání řešení problémů na potom, protože se hromadí v atmosféře a někdy určitě dají o sebe vědět. Největší vliv na ekologii mají skleníkové plyny. Je dokázáno, že růst jejich emisí do atmosféry je hlavní příčinou globálních změn klimatu. Toto je velkou hrozbou pro spousta ekosystémy, a v důsledku i pro existenci a život lidstva. Například, nepředvídatelnost počasí hrozí zemědělství, zvýšení mořské hladiny narušuje tepelnou rovnováhu na kontinentech a t. d.

V roce 2015 v Paříži startovala konference OSN na téma „Globální klima“ (anglicky Conference of the Parties, zkratka COP). Skupina expertů představila důkaz, ve kterém je jasně řečeno, že v případě pokračování nárůstu emise skleníkových plynů ke konci 21. století střední teplota na planetě se zvětší o 4 °C. Tento, na první pohled malý, nárůst poskytne nevratné katastrofické změny klima a následně i reliéfu země (zvýšení úrovně moře). Cílem konference bylo podepsání mezinárodní smlouvy o dodržování nárůstu střední teploty kolem 2 °C v důsledku snížení emisí a zavedení do průmyslu nových technologií. Ještě v roce 1997 byl podepsán tzv. „Kjótský protokol“, který byl zaměřen na řešení stejných problémů. Nic méně, čas letí, a nové podmínky současnosti diktují nová pravidla. Pařížská dohoda OSN by měla nejen prodloužit směr snížení emisí, ale i zavést nové úkoly s ohledem na dnešní stav ekologie země. Tato dohoda byla podepsána 22. dubna 2016 a podepsalo ji 175 států. To byl rekordní počet států, které podepsali mezinárodní smlouvu v jeden den. [1]

2 Směrnice EU

V souladu s Pařížskou dohodou EU taky zavádí nova pravidla a opatření v oblasti klimatu. Předcházení důsledkům změny klimatu je jednou z klíčových priorit Evropské unie. Evropa se usilovně snaží výrazně snížit emise skleníkových plynů a pobízí další státy a regiony, aby učinily totéž. Dlouhodobým cílem pro EU do roku 2050 je snížit své emise o 80-95 %. Jedná se o součást závazku, který se požaduje po rozvinutých zemích jako celku. Přeměna Evropy ve vysoce energeticky účinnou nízkouhlíkovou ekonomiku dodá hospodářství nový impulz, povede ke vzniku pracovních míst a posílí evropskou konkurenceschopnost.

Globální teploty nesmí stoupnout o více než 2 °C oproti průměrným teplotám v předindustriální době, jinak se nám nepodaří zabránit těm nejzávažnější dopadům klimatických změn.

Na tom se shodly téměř všechny země světa již v roce 1992, kdy podepsaly Rámcovou úmluvu Organizace spojených národů o změně klimatu (UNFCCC).

Abychom tedy předešli katastrofě, musíme do roku 2020 zastavit růst objemu emisí skleníkových plynů a snížit je do roku 2050 o 60 % oproti hodnotám v roce 2010.

Nejnovější vědecké důkazy nasvědčují tomu, že pokud se v zájmu snížení celosvětových emisí podniknou jen drobné či dokonce žádné kroky, je pravděpodobné, že do konce tohoto století globální oteplování 2 °C hranici překročí a mohlo by dosáhnout až 5 °C. [2]

3 Problematika s CO₂

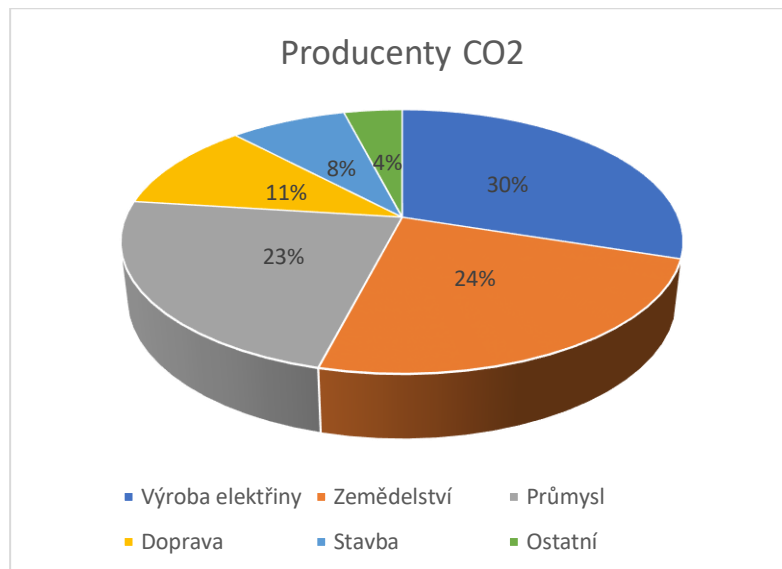
Skleníkových plynů je spousta a mají různý vliv na atmosféru a biosféru země. Ovšem když vědci nebo politici mluví o boji proti změně klimatu, tak se převážně myslí o hlavním viníku skleníkového efektu – oxidu uhličitém (CO₂). I když víme o jiných skleníkových plynech, mnohem nebezpečnějších (např. metan, oxidy dusíku a síry aj.), oxid uhličitý zůstává nejvíce rozšířeným v atmosféře, nejvíce působivým na klima a velmi důležitým pro život biosféry.

Oxid uhličitý je bezbarvý, nehořlavý plyn bez zápachu. Jeho hustota je 1,913 kg/m³. Plyn je dobře rozpustný ve vodě a těžší než vzduch. V průmyslu se používá v různých sektorech: potravinářství, farmaceutika, metalurgie, chemický průmysl aj. Je dost inertní a určité množství ve vzduchu tohoto oxidu je nezbytně nutné pro dodržování optimálních klimatických podmínek. Nic méně, i když je pro lidstvo dost užitečný plyn, zbytečné jeho hromadění v atmosféře už narušuje rovnováhu a vyvolává skleníkový efekt. V srpnu 2016 koncentrace CO₂ v atmosféře dosáhla 400 ppm a pokračuje nárůst. Takový nárůst koncentrace byl naposledy 600 000 let zpátky kvůli vulkanické aktivitě a přivedl ke katastrofickým změnám na země. [3]

Samozřejmě určité množství CO₂ se produkuje ve výsledku biologické aktivity biosféry. To, že člověk (i dobytek) spotřebovává pouze ty organické látky, které mu vyprodukovaly rostliny, které k tomu využily CO₂ ze vzduchu v procesech nazývaných fotosyntéza, se učí děti v základních školách. Vedle toho víme, že koloběh CO₂ v přírodě zůstává v rovnováze. Bohužel, vývoj lidské civilizace narušil tuto rovnováhu. Spalování fosilních paliv, nárůst populace a rozvoj zemědělství a průmyslu vysvobozují obrovské množství oxidu uhličitého, s kterým příroda už není schopná zvládat.

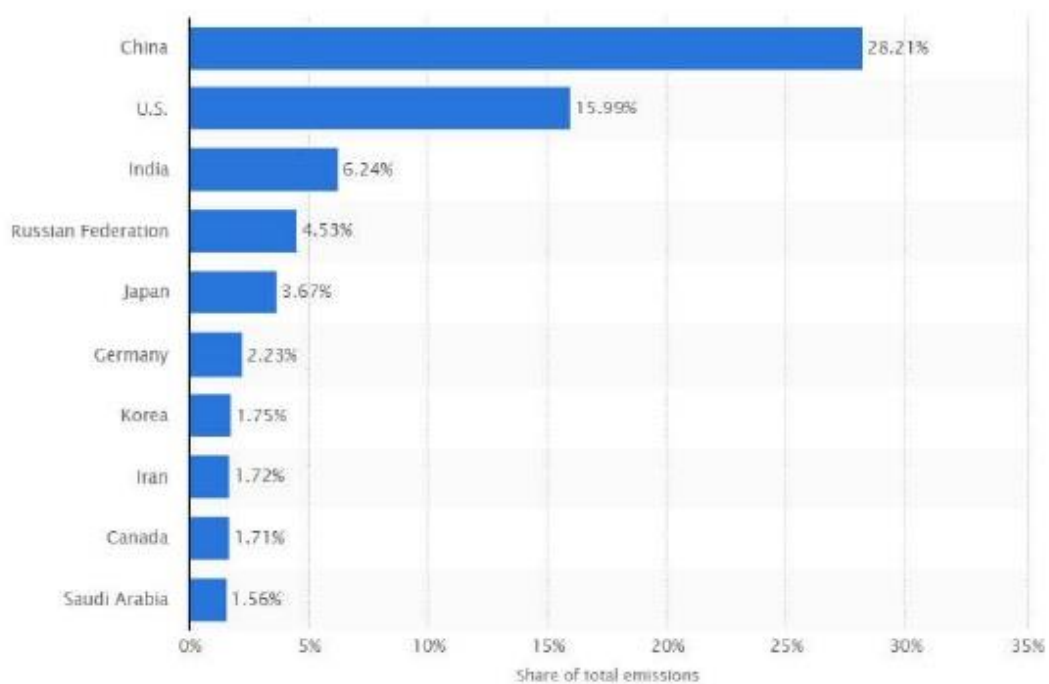
Producentů tohoto plynů na zemi je spousta a lidská činnost je z toho největší (pozn. neuvažujeme vulkanickou aktivitu, která má náhodný charakter a nemůžeme ji systematicky sledovat). Hlavními z toho jsou výroba elektřiny (12,2 mld. tůn ročně) a zemědělství (10 mld. tůn ročně). Pak jdou průmysl (9,5 mld. tůn ročně), doprava (4,8 mld. tůn ročně), stavebnictví (3,3 mld. tůn ročně) a jiné (1,8 mld. tůn ročně). [4]

Jak víme současná výroba elektrické energie je založená na spalování fosilních paliv (uhlí, zemní plyn, mazut aj.). Skoro 70 % světové výroby spadá sem, což samozřejmě má obrovský vliv na emisi CO₂. Stejně tak i moderní zemědělství nemůžeme si představit bez techniky, která taky funguje na fosilních palivech. Nemálo oxidu uhličitého produkuje i chov a velká populace hospodářských zvířat. Současný průmysl se snažíme převést na čistší a ekonomicky výhodnější technologie, stejně tak jde o třetího největšího producenta CO₂. Nezapomeňme i na dopravu, pro kterou ještě nejsou nalezeny lepší alternativy než tekutá nebo plynná uhlovodíková paliva, která samozřejmě produkují CO₂.

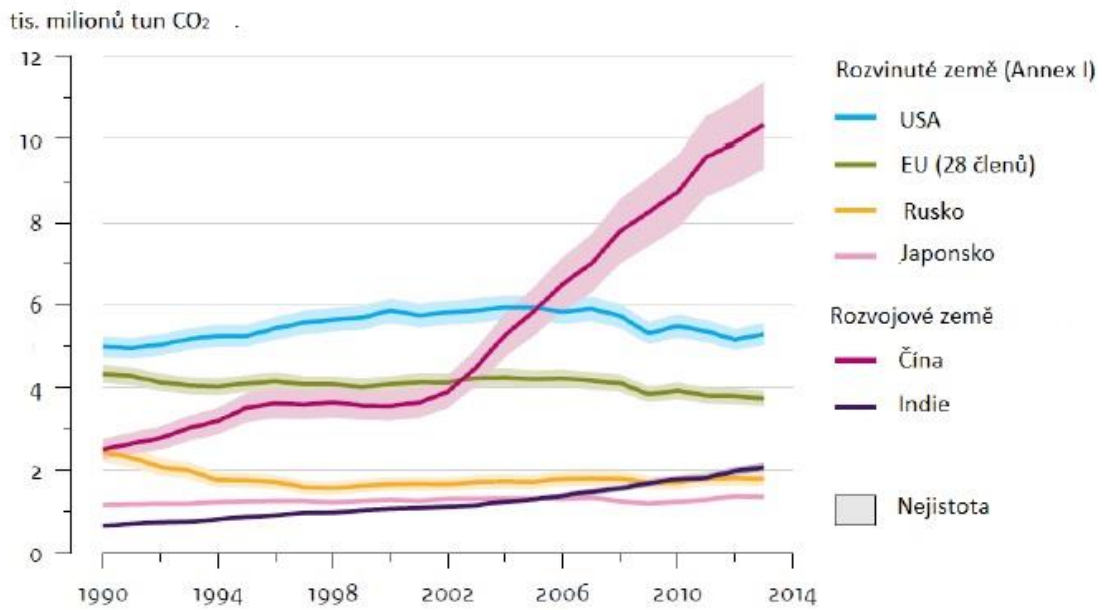


Obr. 1. Producenty CO₂ [4]

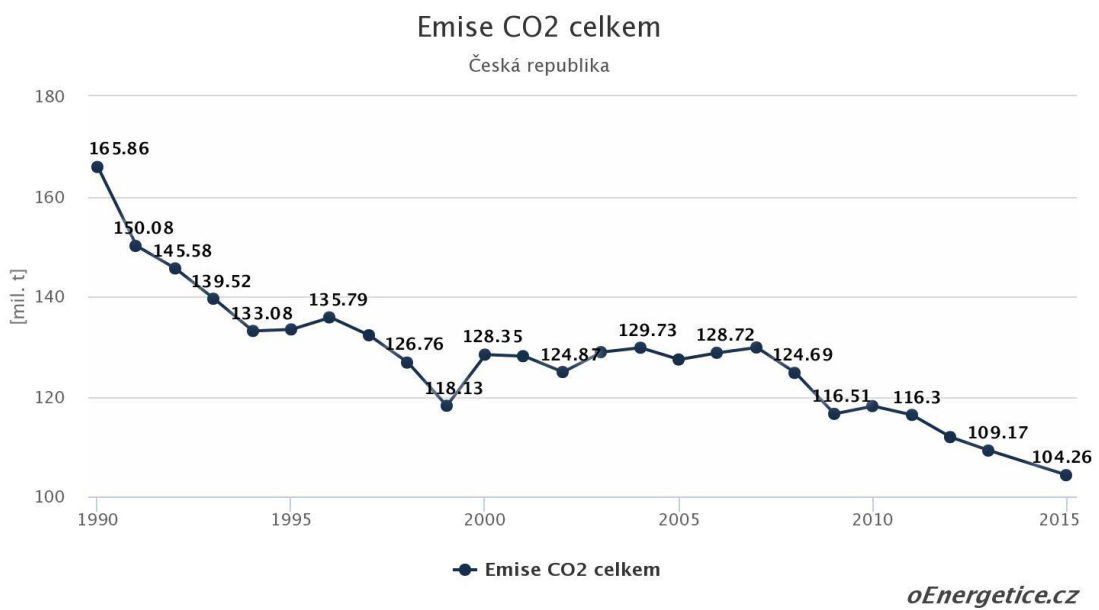
Co se týče států, nejvýznamnější producenty jsou Čína, USA, Indie a Rusko. Což odpovídá logice, že státy s největším počtem obyvatel a rozvinutým nebo rozvíjícím průmyslem. Na ně spadává 55 % celkové světové produkce. Dále jdou Japonsko, Německo, Korea, Irán a Kanada. Níže jsou uvedeny údaje o změně emise CO₂ v různých státech v průběhu posledních let. Taky jsou uvedeny údaje o emisích v ČR a státech EU.



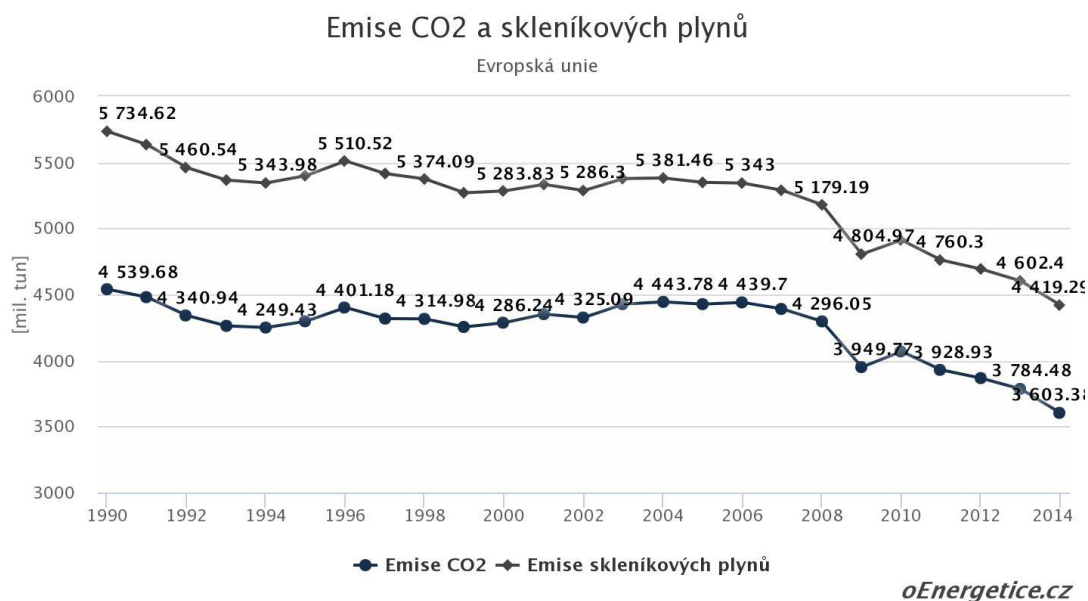
Obr. 2. Nejvýznamnější státy produkující CO₂ [5]



Obr. 3. Časová závislost emise CO₂ v různých státech [5]



Obr. 4. Emise CO₂ v České republice [6]



Obr. 5. Emise CO₂ a skleníkových plynů v EU [7]

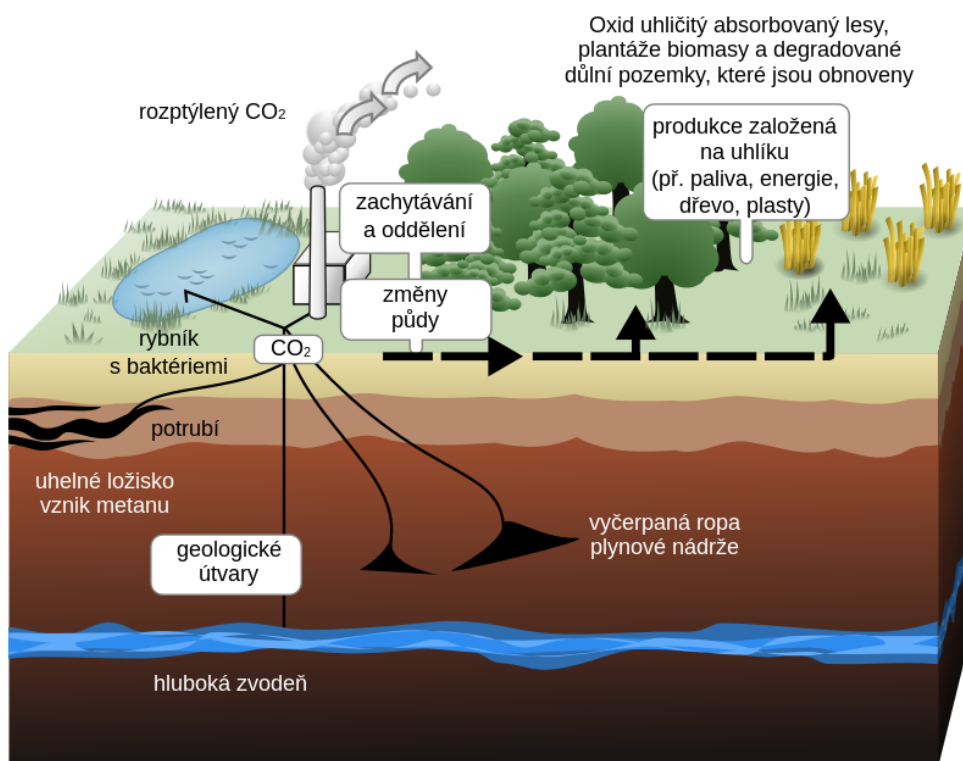
Dnešní statistika je taková, že, i když ve státech Evropy a v USA emise CO₂ buď se zmenšuje, anebo nemění, tak ve státech Asie furt roste (VIZ obr. 3). Vyspělá Evropa, včetně i České Republiky, snižuje dlouhodobě emise CO₂, stále jde o třetího největšího producenta tohoto skleníkového plynu na světě (viz obr. 5). Pozadu nezůstávají ani Spojené Státy Americké, které v minulosti dlouho prosazovaly svůj negativní názor na globální změny klimatu a bránily jakýmkoliv zásahům v této oblasti. Dneska se však situace mění. Výsledkem dlouhých diskuzí v kongresu je tzv. Clean Power Plan zaměřený na přesun americké energetiky k nízkouhlíkovým zdrojům energie. Toto vše jde ve souladu s Kjótským protokolem, ale experti říkají, že, z největší pravděpodobnosti, v budoucnosti málokdo bude dodržovat tyto normy. A světové emise budou jenom růst. Samozřejmě, řešení tohoto problému se musí probíhat na globální mezinárodní úrovni. Ale, aby bylo co řešit, potřebujeme na to nové technologie utilizace a zpracování skleníkových plynů.

4 Současné metody zpracování CO₂

Nebezpečí zbytečného hromadění CO₂ v atmosféře pobuzovalo vědci hledat cesty k jeho likvidaci ze vzduchu. Není to tak jednoduché. Základní problémy při tom jsou že jde o plynnou látku a že jeho produkce je obrovská. Avšak hrozba změny klimata a globálního oteplení je tak nebezpečná, že se v dnešní době bez těchto technologií neobejdeme.

4.1 CCS

Technologie zachycení CO₂ a jeho následující skladování v podzemí, vyprodukovaného elektrárnami a továrnami (tzv. Carbon Capture and Storage – CCS) již je přiznaná a někde, dokonce, i zavedená do výrobních linek. Myšlenka vznikla tak, že když těžíme fosilní paliva ze země, tak tím pádem produkty hoření bychom mohli vrátit zpátky. Odseparovaný CO₂ se vhání do vyprázdněných dolů a ropných nebo plynových ložisek. Je to velice hezké v tom, že osvobozuje vzduch od imise oxidu uhličitého, ale bohužel při tomto nikdo nemyslí o tom, co s tím dál. V současnosti už máme velké problémy se zásobováním radioaktivních a komunálních odpadů. Zásoby CO₂ nám jen přidávají nové problémy. Například při styku CO₂ s vodou v horninách a půdě dojde k vzniku kyseliny uhelnaté, která narušuje strukturu hornin a navyšuje kyselost půdy. V tomto případě, technologie CCS, při globálním použití, způsobí velké ekologické a geologické poruchy. Další problém je v tom, že separace a komprese oxidu uhličitého potřebují energii, při jejíž výrobě se taky vylučuje zbytečný oxid uhličitý. Tento problém potom prudce snižuje efektivitu této technologie CCS. [8]



Obr. 6. Schématický princip technologie CCS [8]

4.2 CCU

Proto vznikli myšlenky na technologie, které by nejen zachycovali CO₂, ale následně by ho i přeměňovali na něco, co bychom mohli znovu použít. Například palivo (biopalivo 4. generace) nebo chemikálie. Takové technologie se obecně jmenují Carbon Capture and Utilization (CCU). Myšlenka tady je velmi jednoduchá – smíšením uhlíku a vodíku za určitých podmínek dostaneme uhlovodíky, na kterých je založen současný palivový průmysl. Problém ale je v tom, že přeměna CO₂ na uhlovodany je velmi energeticky náročná.

Hans Ziock z Los Alamoské národní laboratoře USA říká: „Nikde nemáme energii zadarmo. Navíc, ještě k tomu žádná technologie není dokonalá na 100 %. Proto, v důsledku utratíme víc energie, než získáme na konci. Toto „energetické prokletí“ vede k tomu, že furt používáme paliva z ropy. Myslím, že, když příroda nám dává ji, tak proč bychom nepoužívali?“. Taky říká, že tyto technologie by pomohli USA přestat záviset na ropě, ale má skeptický názor, že nepomohou zachránit přírodu před globálním oteplením, vždyť jsou energeticky neefektivní. [9]

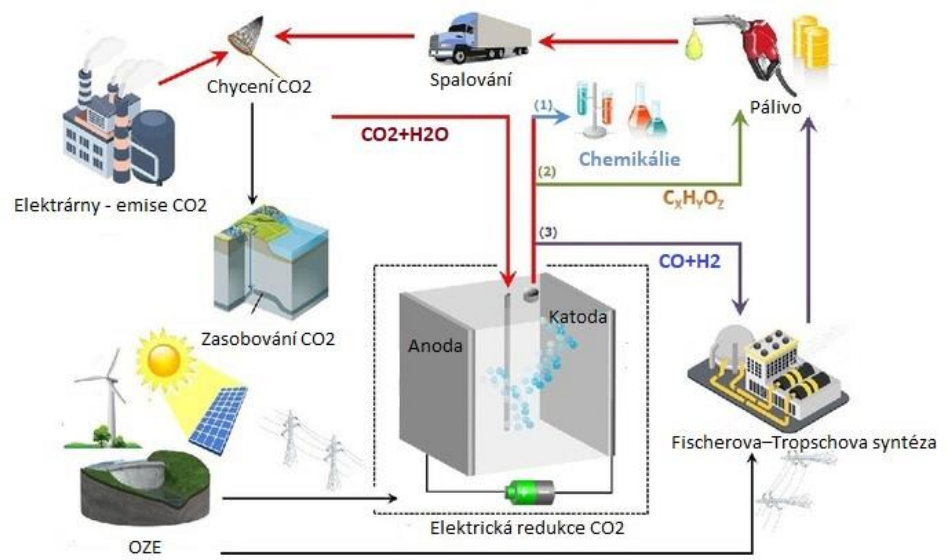
Avšak víme, že zásoby ropy a ostatních fosilních paliv dochází. Dneska se vyvíjejí nové technologie a způsoby těžby, například z živičných písků aj. Samozřejmě, zvyšují nám teoretické zásoby fosilních paliv, ale je třeba uvědomit, že jsou velice drahé, a proto nám se budou zdražovat fosilní suroviny víc a víc. V tomto případě technologie zpracování CO₂ a jeho následné použití už nevypadá tak energeticky neperspektivní.

Ještě jednou výhodou zavedení technologie zpracování CO₂ je zachování celé infrastruktury beze změny, protože produkty těchto technologií jsou uhlovodíková paliva, na kterých je založen život většiny dopravy a průmyslu. To je velmi důležité. Stačí se podívat, jak nutnost změny infrastruktury, brzdí vývoj a zavedení technologií použití energie slunce a větru.

Tak vědci z Nizozemska předpokládají, že různými způsoby zpracování CO₂ můžeme dostávat spoustu užitečných produktů přímo „ze vzduchu“. Skupina z Delftské technické univerzity nabízí celou řadu produktů:

- oxid uhelnatý (CO)
- metan (CH₄)
- etan (C₂H₄)
- kyselina mravenčí (HCOOH)
- metanol (CH₃OH)
- etanol (C₂H₅OH)
- směs tekutých uhlovodíků (benzín, petrolej aj.) [10]

Docela zajímavé jsou jejich experimenty, kde za pomoci různých kovů na katalyzátorech prováděli elektrickou redukci CO₂. Například měděné nanodraty poskytují výrobu uhlovodíků a nanoporozité stříbro poskytuje výrobu CO. Při použití platiny (katalyzátor hoření vodíku) a zlata (katalyzátor výroby CO) lze získávat velké množství kyseliny mravenčí, která může být použita v palivových článcích. Je důležité i to, že tyto procesy lze kontrolovat změnou délky nanodrátů a elektrického potenciálu. Ve výsledku lze vyrobit jakýkoliv produkt na základě kombinaci uhlíku a jiných prvků v různém poměru. [10]



Obr. 7. Zpracování oxidu uhličitého [10]

5 Perspektivní produkty ze zpracování

Jak je vidět, portfolio produktů z CO₂ a H₂O je dost široké. Nic méně nejvíce perspektivní jsou ty, které mají budoucnost v palivovém průmyslu, nebo ze kterých lze získávat nejvíce dalších produktů. Ve své diplomové práci jsem se zaměřil na dva takové základní a dost významné produkty: metanol (CH₃OH) a metan (CH₄).

5.1 Metanol

Poprvé metanol byl nalezen v roce 1661 Robertem Boylem v produktech suché destilace dřeva, odsad' pochází i jeho první název – dřevný líh. V roce 1834 chemici J. Dumas a E. Péligot získali čistý metanol a potvrdili jeho vzorek. Průmyslová výroba se začala v roce 1923 ze syntézního plynu. [11]

Metanol je bezbarvá hořlavá tekutina (za okolních podmínek), teplota varu je 64,5 °C, teplota krystalizace je – 97,9 °C, hustota je 790 kg/m³. Spalné teplo je 5300 kcal/kg, což je například dvakrát menší než spalné teplo benzínu – 11000 kcal/kg. Zápach metanolu je velmi podobný zápachu etanolu, a proto nelze je odlišit podle tohoto kritéria. Je hořlavý, se vzduchem tvoří výbušnou směs (6 – 34,7 % obj.). Teplota samozápalu je 464 °C. Metanol je neomezeně mísitelný s vodou, alkoholy, benzenem, acetonem, ale není mísitelný s alifatickými uhlovodany. Avšak s vodou a některými organickými rozpouštědly tvoří azeotropní směs, což komplikuje jejich oddělení rektifikací, však se používá v některých procesech extrakce. V metanolu se dobře rozpustí různé plyny, například oxid uhličitý a uhelnatý, metan, ethylen, acetylen. Je to velice nebezpečná tekutina. Kromě výbušných vlastností je i velmi toxická. Pro člověka je to jed, který působí na nervovou a krevní systémy organismu. Proniká do organismu přes dýchací cesty, kůži a trávicí soustavu. Taký má schopnost se zásobovat v organismu. NPK-P pro páry metanolu je 5 mg/m³. Při popadání do organismu člověka 10-15 ml vyvolává těžké otravy a smrtelná dóza je 30 ml. [11]

Metanol (CH₃OH) je jedním z nejdůležitějších organických produktů chemického průmyslu. V ropném průmyslu metanol slouží selektivním rozpouštědlem pro čištění benzínů od sirných alkoholů a reagentem při vyloučení toluenu rektifikací. Rozpustnost většiny plynů umožňuje používat ho při absorpci technických plynů. Taký metanol se používá jako rozpouštědlo při výrobě karbidových pryskyřic, kyseliny octové, syntetických kaučuků, krmných bílkovin a nemrznoucích kapalin. Z metanolu se taký vyrábí formaldehyd. V poslední době se taký používá ve výrobě vodíku a syntézního plynu, které pak se využívají v metalurgii a výrobě amoniaku. Rozšířilo se využití metanolu v čistírnách odpadních vod pro odstranění škodných dusíkatých sloučenin. [11]

Tab. 1. Produkty chemického průmyslu z metanolu

Surovina	Hlavní produkty
Metanol (CH ₃ OH)	Formaldehyd (CH ₂ O)
	Kyselina octová (CH ₃ COOH)
	Kyselina mravenčí (HCOOH)
	Acetátová vlákna
	Metyl tert-butilový éter (C ₅ H ₁₂ O)
Methyl-methakrylát (C ₅ H ₈ O ₂)	

Metanol má velký potenciál i v palivovém průmyslu. Už dneska se používá jako přísada do benzínu pro zlepšení jeho vlastností a účinnosti. Přesto že čistý metanol má

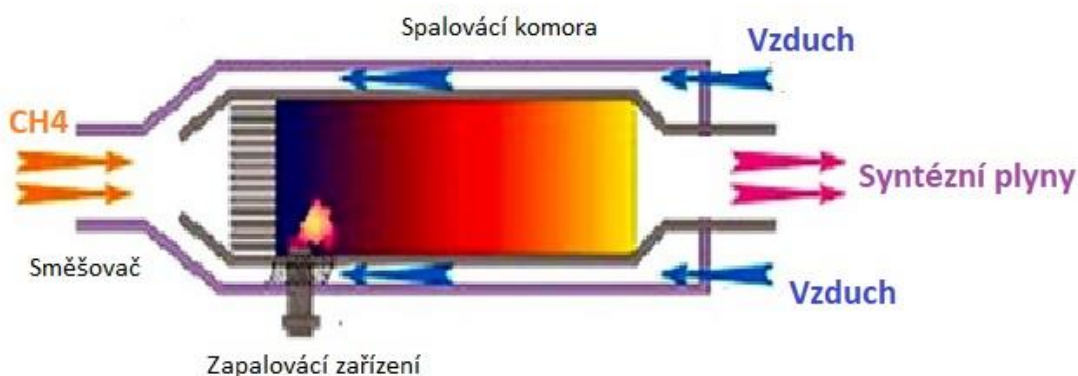
své problémy a je více náročný při použití jako palivo než benzín nebo petrolej, v budoucnu se může začít používat i samotný jako motorové palivo a palivo v elektrárnách. [11]

Existují tři způsoby výroby metanolu:

1. Suchá destilace dřeva.
2. Katalytická hydrogenace CO a CO₂ (syntézní plyn).
3. Katalytická neúplná oxidace metanu.

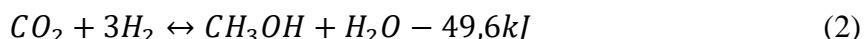
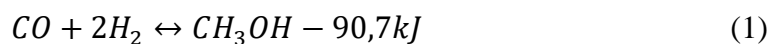
První průmyslová výroba byla postavena na základě suché destilace dřeva (pyrolýza nebo koksování). Dřevo se ohřívalo na vysoké teploty bez přístupu kyslíku a po kondenzaci plynných produktu vznikal metanol. Metanol, vyrobený takovým způsobem, byl velmi znečištěn acetonem a jinými těžce oddělitelnými příměsi. Proto v současnosti tento způsob se už skoro nepoužívá. [11]

Metoda syntézy metanolu z oxidu uhelnatého a vodíku byla vyvinuta už v roce 1913. Dále se technologie rozvíjela a modernizovala. Dneska výchozí syntézní plyn pro syntézu metanolu se vyrábí pomocí konverze uhlovodíkových surovin: přírodní plyn, koksový plyn, tekuté uhlovodíky (ropa, mazut) a pevné uhlovodíky (uhlí, břidlice). Syntézní plyn lze získat skoro ze všech typů surovin, které se používají při výrobě vodíku, například v procesech výroby amoniaku. Proto výroba metanolu velmi často je částí výrobních linek amoniaku. [11]



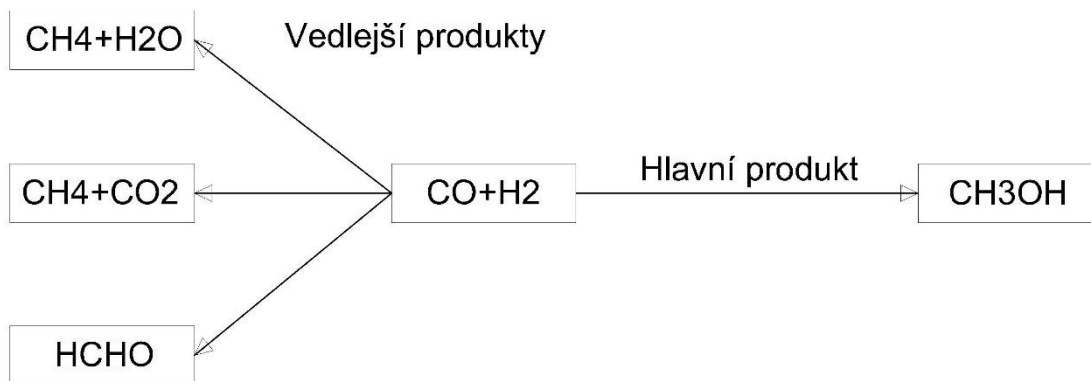
Obr. 8. Příklad výroby syntézního plynu z metanu [11]

Reakce při výrobě metanolu ze syntézního plynu:

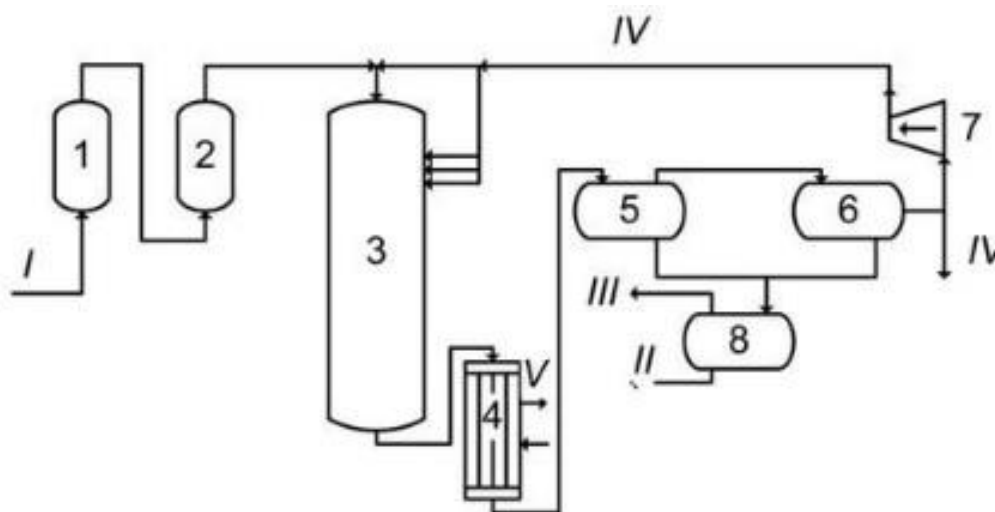


Tyto reakce jsou vratné, homogenní, exotermické a probíhají se zmenšením objemu. Proto rovnováhu lze posunout na stranu produktu pomocí navýšení tlaku a snížení teploty. Však, uvědomíme-li, že za nízkých teplot rychlost reakce je malá, potřebujeme dodržovat určitou teplotu reakce. Proces se provádí pomocí chromových a měděných katalyzátorů. Nejznámější způsob výroby s použitím aktivovaného zinek-chromového katalyzátoru (3ZnO-ZnCr₂O₄) při 380-400 °C a tlaku 20–30 MPa. V současnosti však už používají nízkotlakovou syntézu pomocí zinek-měď-chromových (ZnO-CuO-Cr₂O₃) nebo zinek-

měď-hliníkových ($\text{ZnO-CuO-Al}_2\text{O}_3$) katalyzátorů. Tato syntéza už probíhá při 5-10 MPa a za teplot 250-300 °C. Tento způsob má vyšší konverzi a nižší spotřebu energie na kompresi, ovšem vyžaduje větší čistotu syntézního plynu. Při výběru optimálního teplotního režimu a pracovního tlaku musíme pamatovat, že za průběhu reakce mohou vznikat vedlejší produkty: metan, vyšší alkoholy, kyseliny, aldehydy, ketony a étery. Tyto reakce zvyšují spotřebu syntézního plynu a zdražují čištění metanolu. Konečný surový z kondenzovaného produktu z reaktoru obsahuje jen 40 % hm. metanolu a zbytek je většinou voda, proto potřebuje rektifikaci. [11]



Obr. 9. Produkty ze zpracování syntézního plynu



Obr. 10. Schéma průmyslové výroby metanolu ze syntézního plynu. I – syntézní plyn; II – surový metanol na rektifikaci; III – odplyn; IV – recirkulace nezreagovaného plynu; 1, 2 - filtry; 3 - reaktor; 5, 6 - separátory; 8 - sběrač; 7 - kompresor [11]

Je vidět, že průmyslová výroba metanolu se skládá ze tří fází:

- Příprava směsi oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku (syntézní plyn)
- Výroba surového metanolu
- Oddělení a čištění metanolu (rektifikace)

Stejně jak při výrobě amoniaku, při syntéze metanolu používají cirkulaci syntézního plynu. Vyčištěný od sírových sloučenin syntézní plyn se stlačuje v kompresoru do 5-9 MPa, ochlazuje se v kondenzátoru a postupuje do separátoru na oddělení od vody. Potom

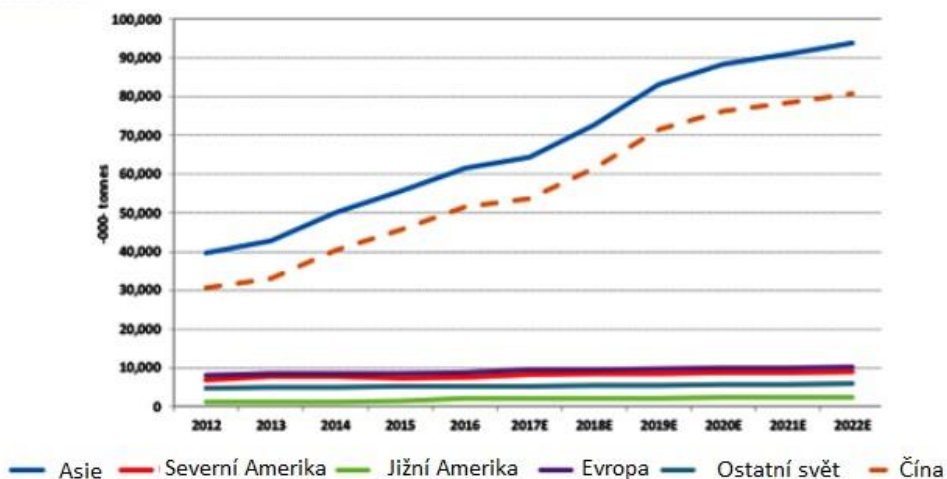
tento plyn se míchá s cirkulujícím plynem, který znovu se stlačuje v kompresoru. V poslední době probíhá výzkum, aby mohli být postaveny kombinované výrobní linky, kde jsou spojeny exotermická syntéza metanolu a endotermické procesy výroby syntézního plynu. [11]

Od 22. do 23. května roku 2018 v Moskvě probíhala konference pod názvem „Metanol 2018“ („Метанол 2018“). Wolfgang Zeuser, vedoucí ředitel MMSA v Evropě, ukázal vzorovou prezentaci o světovém trhu metanolu. Podle jeho názoru, v roce 2027 světová poptávka na metanol bude 135 mln. tun, při tom každoroční přírůstek bude 5,5 %. Takovou fantastickou dynamiku růstu bude poskytovat palivový sektor ekonomiky, a v menší míře klasický chemický průmysl. Největším spotřebitelem bude Čína. Už v dnešní době je lídrem v použití metanolu a v roce 2022 její spotřeba může dosáhnout 80 mln. tun ročně. Co se týče Evropy, tam se taky předpokládá nárůst spotřeby ale už ne takový obrovský. Dnešní poptávka se rovná 9,5 mln. tun a v roce 2022 může dosáhnout 10 mln. tun. Při tom Evropa nemá tendenci rozvíjet klasickou výrobu tyto chemikálie. Ceny na metanol se pohybují od 100 \$ do 600 \$ za tunu a každý rok se mění. Na rok 2018 je 370 \$ za tunu. Nicméně ceny se zvyšují paralelně s tím, jak se zvyšují ceny na uhlovodíky, ze kterých se vyrábí a zvyšuje se poptávka. Proto můžeme předpokládat, že i ceny na tento produkt budou růst. [12]

Existuje pojem ekonomika metanolu. To je hypotetická energetická ekonomika budoucnosti, při které fosilní paliva budou vyměněny za metanol. Tato ekonomika je alternativou existujícím modelům vodíku a etanolu („biopaliva“). V roce 2005 laureát Nobelovy ceny George Andrew Olah opublikoval svoji knihu „Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy“, v níž popsal šance a možnosti ekonomiky metanolu. V knize jsou uvedeny argumenty proti vodíkovému modelu a možnosti syntézy metanolu z oxidu uhličitého nebo metanu. Na základě těchto údajů můžeme vidět, že metanol je perspektivní produkt a zatím nejsou žádné příčiny, aby ta tendence se změnila.



Poptávka na metanol v roce 2012 - 2022



Obr. 11. Poptávka na metanol [12]

5.2 Metan

V roce 1776 italský fyzik Alessandro Volta objevil metan v plynech z bažin. Volta sbíral plyn a prováděl jeho separaci, dokázal jeho hořlavost a zapalování od elektrické jiskry. V roce 1813 Humphry Davy zkoumal plyn z rudných dolů a prokázal že většinou se taky skládá z metanu a je velmi podobný plynu z bažin. Současný název „metan“ byl přisouzen v roce 1866 Augustem Wilhelmem von Hofmannem a původně pochází ze slova „metanol“.

Metan je velice známý a rozšířený hořlavý plyn. Je to jednoduchý uhlovodík, bezbarvý, bez zápachu, málo rozpustný ve vodě, lehčí než vzduch. Často se vyskytuje v přírodě jako produkt hnití (anaerobní rozklad biologických látek). Taky je vždycky přítomen v surové ropě, bažinách a dolech.

Metan hoří ve vzduchu modrým plamenem, při tom se vylučuje 39 MJ/m³ energie. Se vzduchem tvoří výbušnou směs. Teplota zapalování 650 °C–750 °C. Meze výbuchu jsou v rozmezí 5 % obj.-16 % obj. Přičemž při vyšších koncentracích může být příčinou udušení. Proto metan potřebuje opatrnost a speciální podmínky pro zásobování, transportování a využití. [13]

Výroba metanu se provádí spousta způsoby a hlavní z toho jsou:

1. Přímé těžení plynu z ložisek a jeho čištění.
2. Termické zpracování ropy a ropných produktů.
3. Koksování a hydrogenace černého uhlí.
4. Anaerobní rozklad organických látek.

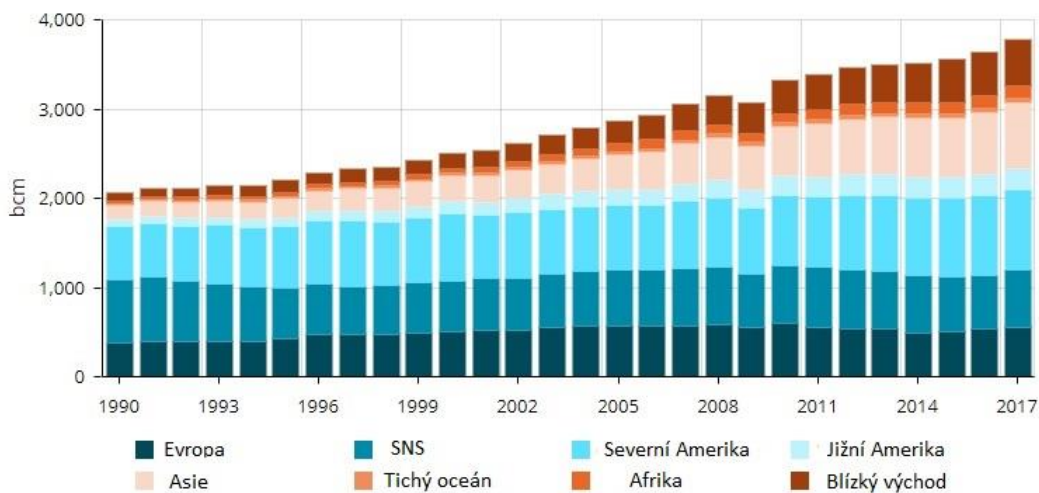
Metan je nejvíce termicky stabilní plyn. Většinou se používá jako palivo buď v domácnosti, nebo v průmyslu. Taky je dost rozšířenou surovinou v chemickém průmyslu, například chlorováním z metanu se vyrábí metylchlorid, metylenchlorid, chloroform, tetrachlormetan. Neúplným spálením metanu se vyrábí saze, katalytickou oxidací – formaldehyd. Reakcí se sírou se vyrábí sirouhlík. Při elektrickém crackingu vzniká acetylén (ethin). Velmi důležitým produktem z metanu je nitrometan. [13]

Tab. 2. Produkty chemického průmyslu z metanu

Surovina	Hlavní produkty
Metan – CH ₄	Metylchlorid – CH ₃ Cl
	Saze
	Formaldehyd – CH ₂ O
	Sirouhlík – CS ₂
	Nitrometan – CH ₃ NO ₂
	Kyanovodík – HCN

Jak je vidět, metan je jedním ze sloupu, na kterém se drží současný chemický a palivový průmysl a ve výsledku i ekonomika. Ceny na tento produkt se liší v různých státech, ale střední cena v Evropě je 0,55 €/m³. Nejdražší je ve Švédsku, kde stojí 0,98 €/m³. Globální poptávka na metan, která prudce roste od roku 2014, ještě víc zrychlila růst v roce 2017. Tomu přispěla Asie, na kterou spadává 1/3 z poptávky. Čína je největším spotřebitelem plynu, což jde v souladu s její politikou záměny uhlí za plyn. Indie, Japonsko a Korea taky jsou významné spotřebitelé, vždyť nemají velký přístup k jadernému palivu a jaderné energetice (kromě Indie, kde spotřebu vyvolává růst počtu obyvatel). Prudce vzrostla spotřeba i v Rusku a na Blízkém východu (Írán a Saúdská

Arábie). Jedinými státy, kde spotřeba se snížila, jsou USA a Velká Británie. Ale tyto ukazatele jsou tak malé, že nemůžou mít vliv na světovou statistiku. V průběhu posledních 10 let se spotřeba vzrostla o 723 mlrd. m³. Ročně ve světě, jenom na palivo, se spotřebovává 3781 mlrd. m³ metanu, a každým rokem tyto ukazatele se zvětšují. Proto i poptávky na tento plyn se budou zvyšovat, a můžeme říct, že metan je velice perspektivní produkt. [14]



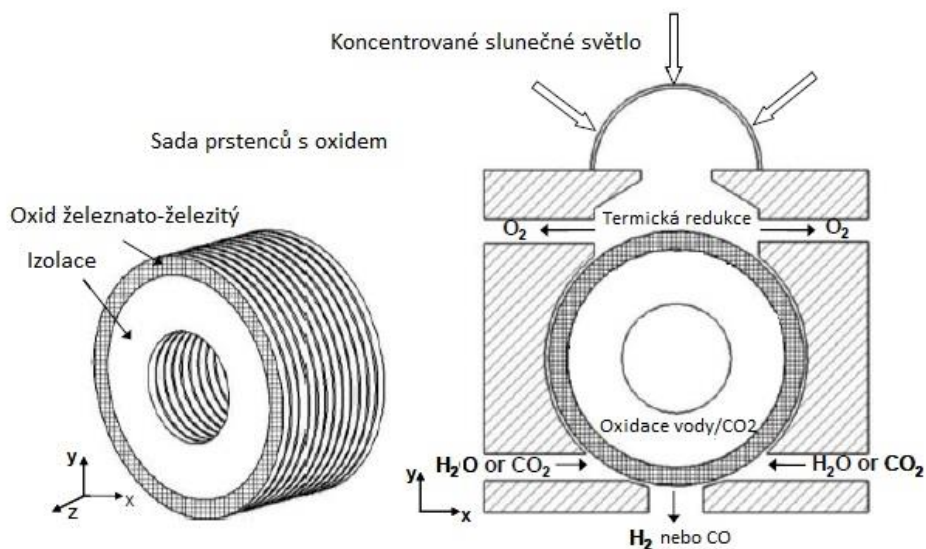
Obr. 12. Spotřeba metanu ve světě od roku 1990 do roku 2017 [13]

6 Rešerše zpracování CO₂

Jednou ze světových novin v poslední době byla zpráva, že američtí vědci z Kalifornie zvládli vyrobit metanol ze vzduchu. Cílem zkoušek bylo zpracování CO₂ a ve výsledku snížení jeho obsahu v atmosféře. Předváděný variant poskytl vyrobit unikátní technologii, která může nejen zachycovat oxid uhličitý ze vzduchu, ale i jeho následně zpracovávat na užitečné produkty. První pokusy nebyli úspěšné, protože kovové katalyzátory nemohli vydržet vysoké teploty reakce. Vědci se snažili vyrobit metanol, protože se může použít jako alternativní palivo nebo jako zásoba vodíku. Ve výsledku použili polymer polyamin. Hlavní výjimka tohoto materiálu je schopnost zachovávat své vlastnosti za vysokých teplot. Jako katalyzátor byl použit pentaethylenhexamin a Ru-Macho-BH. Reakce probíhala za teplot od 125 °C do 165 °C. Pro výrobu metanolu se taky používalo éterové rozpouštědlo. Výsledky ukazují na jednoduchost procesu a spolehlivost katalyzátorů. Účinnost je 79 %. Vědci tvrdí, že zatím technologie není schopna konkurovat s ropou při takových cenách (30 dolarů za barel). Avšak zásoby fosilních paliv nejsou tak velké, když palivo z oxidu uhličitého je možno vyrábět minimálně ještě 5 miliard let. [15]

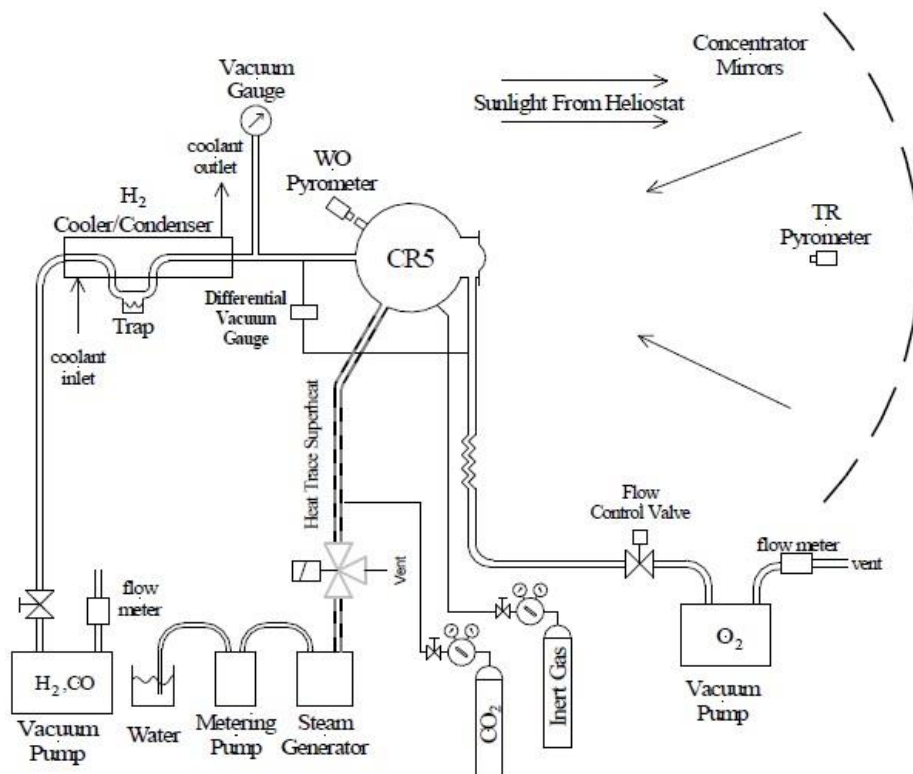
Problémem přeměny oxidu uhličitého na něco využitelného se taky zabývají vědci z Národní laboratoře „Sandia“. Tam byl vytvořen prototyp mechanismu na přeměnu CO₂ v různé typy paliva. Vedoucí projektu Richard Diver provedl první zkoušky svého zařízení, které pojmenoval „Přijímač-reaktor-rekuperátor s rotujícími prstenci“ (Counter Rotating Ring Receiver Reactor Recuperator), zkráceně CR5. Pomocí energie slunce a chemických reakcí zařízení konvertuje oxid uhličitý na palivo jako benzín, petrolej a palivo pro raketové pohony. Jeho kolegové říkají, že jakákoliv energie je původem ze slunce, včetně i té, která je v uhlovodících. Tak proč bychom nepoužívali slunce stejně jak příroda? [16]

Zařízení se představuje válec s dvěma komorami těsně oddělených od sebe. Uvnitř jsou umístěny 14 prstenců pokrytých oxidem železnato-železitým, které rotují rychlosti 1 ot/min. Pomocí koncentrovaného slunečního světla jedna z komor se ohřívá do 800°C. Oxid železnato-železitý při vysoké teplotě vstupuje do chemické reakce a vylučuje kyslík. Při tom oxid železnato-železitý se přemění na železnatý. Tím že prstenci rotují, ohřátá část prstence s oxidem vstupuje do druhé studené komory, kde se ochlazuje na 600 °C. Sem se už přivádí CO₂ a vstupuje do reakce s ochlazeným oxidem (z CO₂ se odebere kyslík). Na výstupu máme CO. Proces je kontinuální a máme v podstatě dva produkty: plynný kyslík a oxid uhelnatý. (VIZ obr. 13) [17]



Obr. 13. Schéma reaktoru-rekuperátoru CR5 [16]

Na začátku zařízení bylo postaveno pro výrobu vodíku. Konstrukce byla úplně stejná, ale místo CO_2 do studené komory se přiváděla vodní pára. Na výstupu měli zase dva produkty: plyný kyslík a vodík. Myšlenky o takovémto zařízení vznikli kvůli neefektivitě elektrolýzy vody. R. Diver chtěl postavět slunečný motor, pracující za vysokých teplot, který by vyráběl kyslík a vodík bez použití elektřiny. Dva plyny, CO a H_2 mohou být promíchány, aby vznikl syntézní plyn, ze kterého můžou být vyrobeny tradiční paliva. [17]

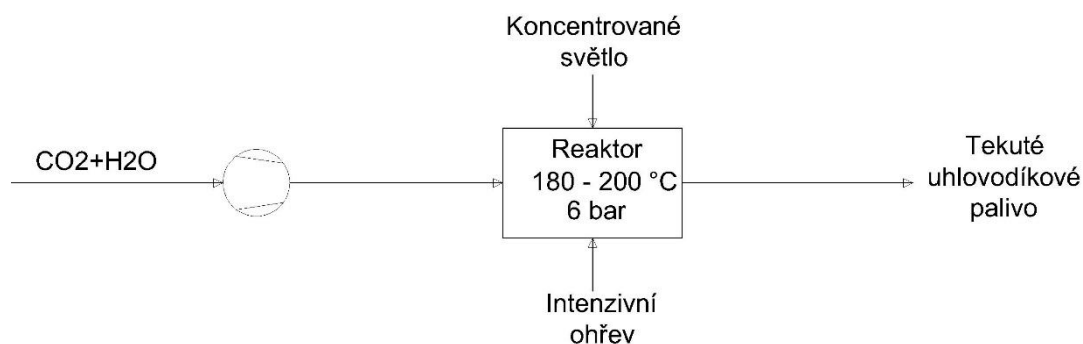


Obr. 14. Laboratorní schéma zpracování CO_2 s využitím CR5 [17]

Hlavním cílem vědců pro dnešek je zvýšení účinnosti systému. Tvrdí, že technologie bude zavedena do průmyslu jen za 15-20 let. Zatím chtějí každé tři roky stavět nové zkušební zařízení, které bude mít vyšší konverzi slunečné energie a menší cenu. Částečně tohle proběhne díky vývoji keramických sloučenin, které vylučují molekuly kyslíku za nízkých teplot, co poskytne přeměňovat větší množství slunečné energie na vodík a oxid uhelnatý.

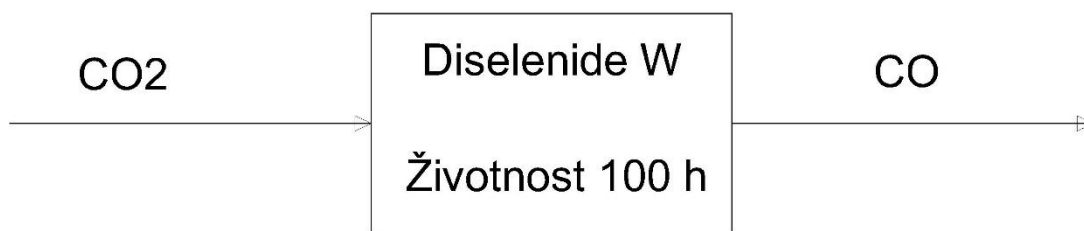
„Naším krátkodobým cílem je dovést účinnost do několika procent. Toto číslo se zdá malým, porovnáme-li však tento proces s fotosyntézou, jejíž účinnost je velmi malá, už to nevypadá pesimisticky. Konečně myslím, že dosáhneme účinnosti až 10 %“ – říká chemik-inženýr laboratoře James Miller. Je dobře taky připomenout, že dnešní prototyp, aby mohl pokrýt spotřebu paliva ekvivalentem milion barelů ropy, potřebuje 121 400 ha zrcadel. Řekneme, že denně se spotřebovává 86 milionu barelů tekutých paliv, včetně i biopaliv. [16]

Podle informace z univerzity UTA státu Texas v Arlingtoně, skupina vědců ukázali způsob konverze oxidu uhličitého a vody na tekuté uhlovodíkové palivo pomocí kombinace světlá vysoké intenzivity, lokálního ohřevu a vysokého tlaku. Taky jako vedlejší produkt se vyskytl kyslík. Koncentrované světlo vyvolává fotochemickou reakci, která generuje vysokoenergetické meziprodukty a teplo pro další termochemickou reakci při které vznikají uhlovodíkové řetězci, což vede ke vzniku uhlovodíkového paliva. Fotochemický průtočný reaktor používá slunečné světlo a funguje při 180-200 °C a při tlaku 6 bar. Brian Dennis a Frederick MacDonnel, hlavní vedoucí projektu, ukazují i na to, že výchozím produktem je tekuté uhlovodíkové palivo, což nepotřebuje měnit v automobilovém průmyslu palivové systémy. [18]



Obr.15. Blokové schéma pro rešerši z univerzity UTA

V průběhu výzkumu problémy výroby paliv z oxidu uhličitého v Argonnské národní laboratoři (Argonne National Laboratory) společně s Illinoiskou univerzitou v Chicagu (University of Illinois at Chicago) byl vyroben prototyp zařízení, které při pomoci slunečního světla přeměňuje CO₂ na palivo. Jedna z hlavních problém oxidu uhličitého je jeho chemická inertnost. Proto je velmi těžko převést CO₂ na něco jiného. Aby to bylo vůbec možné, Larry Curtiss, autor projektu, a jeho kolegové začali hledat nějaký katalyzátor, který by zvýšil chemickou aktivitu oxidu uhličitého. Na přeměnu CO₂ z atmosféry na cukry rostliny taky používají organické katalyzátory – fermenty. Vědci použili diselenid wolframu ve tvaru nanolupínek, což maximálně zvyšovalo plochu povrchu katalyzátoru a za následek i aktivitu katalyzátoru. [19]



Obr.16. Blokové schéma pro rešerši z Argonnské národní laboratoře

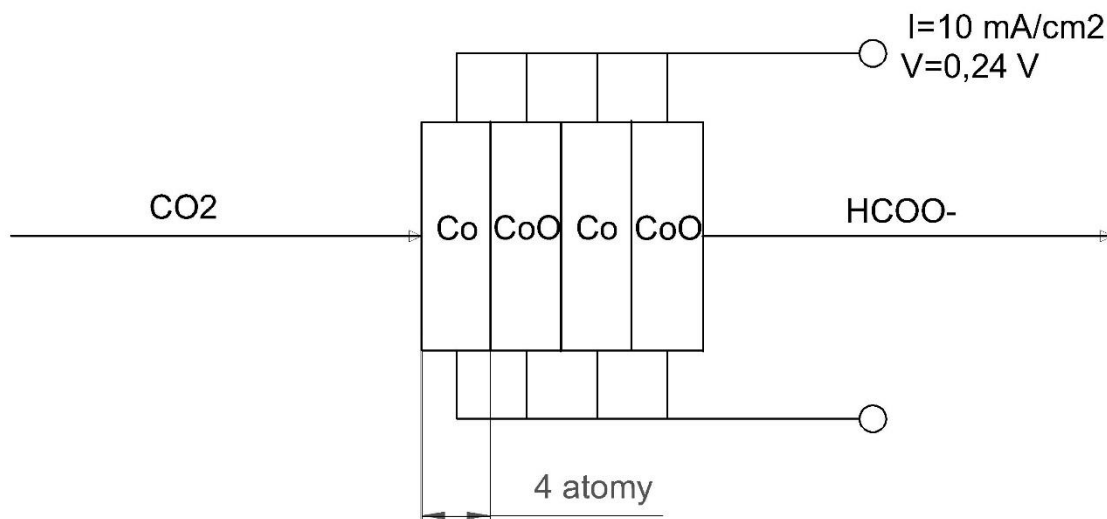
Rostliny používají své katalyzátory pro výrobu cukru, zatímco vědci z Argonnské národní laboratoře jenom zvládli přeměnit oxid uhličitý na oxid uhelnatý. Oxid uhelnatý je jed a taky skleníkový plyn, avšak už je chemicky mnohem aktivnější než oxid uhličitý. Jsou způsoby, jak převést oxid uhelnatý na sloučeniny, které můžou sloužit palivem, například na metanol. Kromě použití metanolu jako alternativa benzínu, existuje technologie výroby na bázi metanolu uhlíkové suspenze. Má široké použití v USA pod názvem „methacoal“. Methacoal má být alternativním palivem místo mazutu na vytápění budov. Tato suspenze nepotřebuje speciální kotle a má ekologičtější emise při spalování. Vývoj ekonomického způsobu dělat chemické palivo opakovaně použitelné pomocí slunečné energie může mít pozitivní vliv na situaci. [20]

Výzkum ukázal, že uvedená reakce probíhá s minimálními ztrátami energie. Katalyzátor, disilend wolframu, taky ukázal dobrou životnost v 100 hodin, což je velmi dobrý výsledek pro podobné materiály.

Materiálové inženýři z Čínské statní fyzické laboratoře v Héfěi nabídli nový materiál, který může přeměňovat oxid uhličitý na tekuté palivo. Proces elektrické redukce, který potřebuje docela málo energie, probíhá pomocí unikátního obsahu nového materiálu. Skládá se z vrstev kobaltu a oxidu kobaltu. Materiál s tloušťkou čtyři atomy konverzuje skleníkový plyn na formiáty (étery kyseliny mravenčí).

Materiál, vhodný pro ukázaný způsob přeměny, musí poskytovat stabilní rychlost konverze plynu a tato rychlost musí být dost vysoká pro praktické použití. Taky proces musí být energeticky nenáročný. Vždyť částečně přebytek CO₂ vzniká při výrobě elektrické energie, proto je zbytečné utrácet hodně elektřiny na jeho likvidaci. Nový materiál při průchodu elektrického proudu začíná reagovat s molekulami proudícího skrz něho oxidu uhličitého. Atom vodíku se připojuje k atomu uhlíku v oxidu uhličitém, potom se k atomu kyslíku ještě připojuje elektron. Ve výsledku se vylučuje formiát CHOO. [21]

Při proudu 10 mA/cm² a napětí 0,24 V vědci dosáhli stabilní tok formiátů s účinností 90 %, což je nejlepší ukazatel na trhu pro dnešek. Ještě 10 let zpátky takové výsledky byli prostě nedosažitelné. I když to jsou zatím jenom laboratorní zkoušky, situace vypadá velmi nadějně.



Obr.17. Blokové schéma pro řešerši z Čínské státní fyzické laboratoře

Vědci z univerzity katalýzy Boreskova v Novosibirsku (Институт катализа имени Борецкого) vyvinuli technologii zpracování atmosférního oxidu uhličitého na syntetické plynné palivo. Hlavní myšlenkou je že CO_2 se odebírá přímo ze vzduchu, místo toho, aby zachycovat ho ze spalin elektráren. V první etapě pomocí elektrolýzy vody se vyrábí kyslík a vodík. Kyslík se vypouští do vzduchu a vodík reaguje s oxidem uhličitým za vysoké teploty a přítomnosti katalyzátoru (niklový nebo rutheniový). Produktem reakce je metan. Pro adsorpci oxidu uhličitého použili K_2CO_3 , kterým pokryli porozitou strukturu na základě Al_2O_3 . Takový sorbent „nasákavá“ CO_2 přímo ze vzduchu jako houba. Potom materiál se ohřívá a tím vylučuje akumulovaný oxid uhličitý pro následující zpracování. [22]

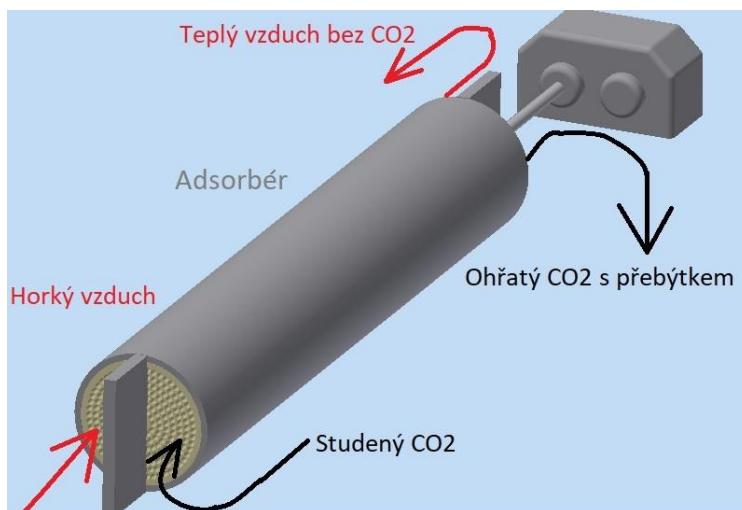
Je známé, že K_2CO_3 reaguje s CO_2 na vzduchu. Sorbenty na základě tohoto karbonátu taky se zkoumali dříve. Avšak myšlenka použít K_2CO_3 pro sorpci CO_2 je nová a zajímavá. Samozřejmě potřebuje i optimalizaci a další modernizaci. Například pro vyloučení CO_2 potřebujeme ohřát sorbent na $300\text{ }^\circ\text{C}$, což je docela vysoká teplota.

Závěr všech probraných řešerši můžeme stanovit tak:

1. Hlavním cílem zpracování CO_2 je jeho přeměna na více aktivní sloučeniny, tady CO.
2. Dalším cílem je výroba uhlovodíků, na což musíme vyrábět vodík.
3. Ze směsi CO a Vodíku vzniká syntézní plyn, ze kterého už lze vyrobit velkou řádu uhlovodíků.

7 Vlastní návrh technologií zpracování CO₂

Na základě všech uvedených metod jsem vymyslel vlastní návrhy, jak by mohli vypadat výrobní linky na zpracování a konverzi CO₂ na metanol a metan. Pro zachycení a zásobování CO₂ jsem použil metodu ruských vědců. Adsorbér na základě K₂CO₃ funguje pomocí ohřevu a ochlazení, což je periodický provoz (obr. 18). Pomocí systému rotujícího válce rozděleného na dvě části můžeme tento proces udělat kontinuální. Princip je úplně stejný, jak při sušení vzduchu pomocí rotujícího adsorbéru, jen že tady ještě přidáme ohříváče (využití odpadního tepla produktu a meziproduktů, nebo doplňková elektrická topná spirála) a chladiče (kde odebereme teplo pro využití v technologii).



Obr.18. Adsorbér na CO₂

Pro proces výroby syntézního plynu jsem použil zařízení amerických vědců z laboratoře „Sandia“, takzvaný CR5 (viz nahoře). Bohužel, pro naši realitu, energii slunečního světla jsem nahradil elektrickou, protože nevidím šanci v klimatických podmínkách ČR pomocí koncentraci slunečního světla dosáhnout postačujících teplot pro reakci. Navíc toto zařízení bude potom mít sezónní charakter (v zimě máme mnohem méně slunce).

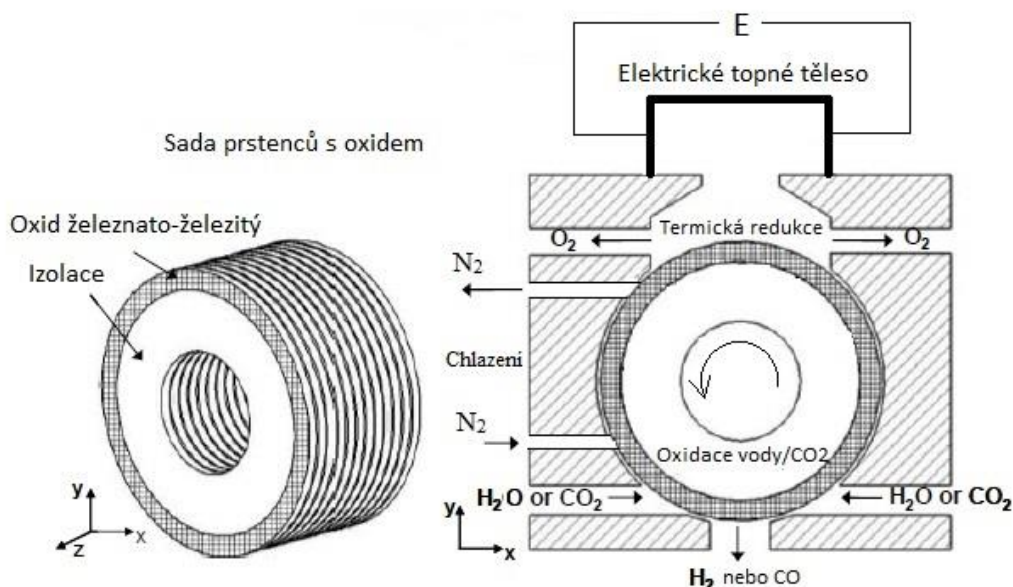
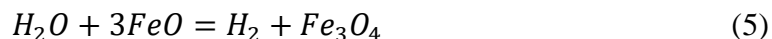
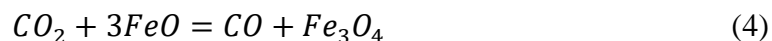
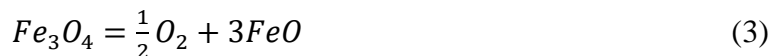
7.1 Linka na výrobu metanolu

První linka byla navrhnutá na výrobu metanolu. Předpokládalo se že na vstupu do technologie už máme odseparovaný čistý oxid uhličitý.

7.1.1 Klíčové procesy

První klíčové chemické reakce probíhají v reaktoru CR5, kde z molekul vody a CO₂ se odebírá kyslík, a tím vznikají vodík a CO (syntézní plyn). Jak bylo řečeno, princip byl převzat od amerických vědců, akorát byl trochu předělán. Představu, jak ten reaktor vypadá, můžeme vidět z obr. 19. Je to válec s třemi komorami těsně oddělených od sebe. Uvnitř jsou umístěny 18 prstenců pokrytých oxidem železnato-železitým, a které rotují rychlostí 1 ot/min. Pomocí elektrických topných těles horní komora se ohřívá do 800°C. Oxid železnato-železitý při vysoké teplotě vstupuje do chemické reakce (3) a při termické redukci se vylučuje kyslík, který se odvádí do zásobníku. Na prstenci zbývá už jenom oxid železnatý. Tím že prstenci rotují, ohřívá část prstence s oxidem železnatým vstupuje do druhé studené komory, kde se ochlazuje na 600 °C cirkulujícím inertním plynem (např.

dusíkem). Na konec, oxid železnatý o teplotě 600 °C vstupuje do dolní komory, kam se už přivádí CO₂ s vodní párou. Oxid vstupuje do reakce s CO₂ a s vodou dle reakcí (4) a (5). Proto tady vzniká směs plynů H₂ a CO, kterou odebíráme pro následující výrobu. A na prstenci zase vzniká oxid železnato-železitý. Proces je kontinuální a máme v podstatě dva produkty: plynný kyslík a syntézní plyn.

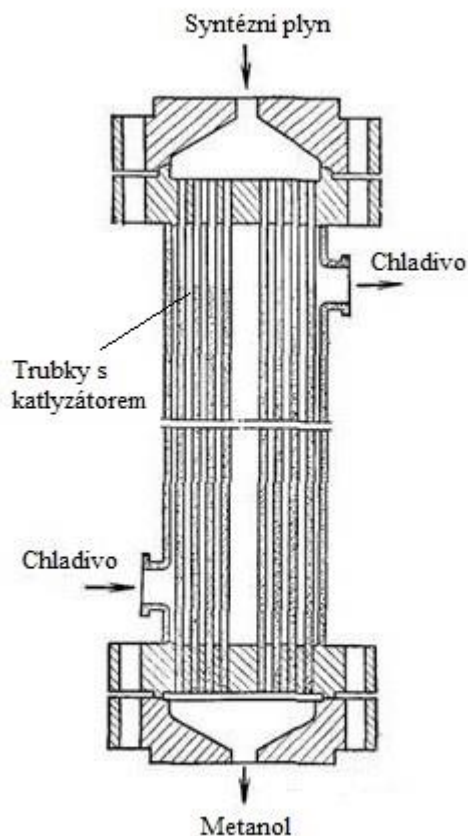


Obr. 19. Reaktor rekuperátor s elektrickým ohřevem a chlazením plynným dusíkem

Druhá klíčová chemická reakce probíhá v reaktoru na výrobu metanolu, kde syntézní plyn se přemění na metanol (reakce (6)). Tato reakce je exotermická, homogenní a vratná. Proto rovnováha reakce se posouvá na stranu produktu (metanolu) při snížení teploty, avšak za nízkých teplot rychlost reakce je příliš malá. Proto v reaktoru se nastavuje optimální teplota. Suma stechiometrických koeficientů $\sum \varphi_i = -2$ je záporná, proto rovnováha reakce se posouvá na stranu produktu (metanolu) při zvýšení tlaku. Taky reakce probíhá se zmenšením objemů látek.

Existuje dva základní typy reaktorů na výrobu metanolu – izotermický a adiabatický. Ve své práci jsem použil nízkoteplotní izotermický katalytický trubkový reaktor. Představu, jak vypadá, můžeme získat z obr. 20. Zinek-měď-hliníkový katalyzátor (CuO+ZnO+Al₂O₃) je umístěn uvnitř trubek, kde proudí syntézní plyn a probíhá reakce (6). Katalyzátor je velmi citlivý na sírové sloučeniny. I velmi malé množství prudce snižují dobu trvanlivosti katalyzátoru. Je pravda, že v našem případě syntézní plyn nemůže obsahovat žádné sloučeniny síry, proto používáme plyn bez předčištění a katalyzátor můžeme používat bez obavy jeho otrávení. Optimální pracovní podmínky pro tento katalyzátor jsou p=10 MPa a T=300 °C. Konverze přeměny je 5 % hm., proto produkty syntézy potřebují separaci a návrat nezreagovaného zbytku do reaktoru. Reakce je exotermická, proto reaktor vyžaduje chlazení. Chladivo se přivádí do

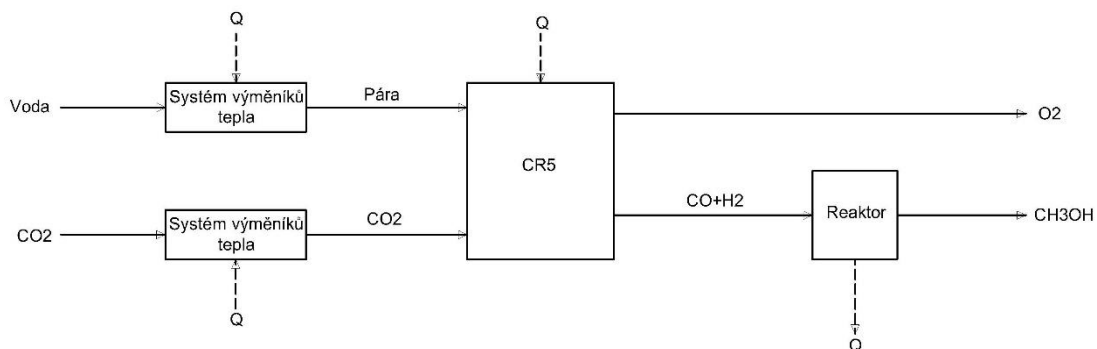
mezitrubkového prostoru, a teplota stěn trubek se reguluje pomocí změny tlaku chladiva. Chladivem většinou slouží voda, z níž se může vyrábět nízkopotenciální pára nebo horká voda. Ve své práci jsem si rozhodl vyrábět horkou vodu o teplotě 90 °C.



Obr.20. Izotermický reaktor na výrobu metanolu [23]

7.1.2 Schéma linky

Takže proces výroby metanolu z CO₂ se v podstatě skládá z čtyř částí, predehřev CO₂, výroba vodní páry, vytvoření syntézního plynu a jeho přeměna na metanol. Na základě těchto údajů bylo vytvořeno blokové schéma (obr. 21).



Obr. 21. Blokové schéma linky na výrobu metanolu

Potom, na základě analýzy regenerace tepla a potřebných zařízení, bylo vytvořeno PFD schéma s maximálním využitím odpadního tepla (např. na předehřev surovin) a s recirkulací nezreagovaných surovin. (VIZ Příloha 1)

7.1.3 Popis linky

a. Předúprava CO₂

Plynný CO₂ o teplotě 20 °C a tlaku 0,1 MPa se přivádí pomocí ventilátoru V-110 do výměníku tepla W-120, kde se ohřívá vyrobeným kyslíkem o teplotě 501 °C. Dále, ohřátý na teplotu 496 °C CO₂, postupuje do výměníku tepla W-121, kde se ohřívá do 590 °C vyrobeným syntézním plynem o teplotě 600 °C. Pro správný průběh, CO₂ musí mít teplotu 600 °C, proto se dohřívá v elektrickém ohříváči W-122 a postupuje do reaktoru C-300.

b. Předúprava vody

Technická voda o teplotě 20 °C a tlaku 0,1 MPa se přivádí pomocí čerpadla P-210 do výměníku tepla W-220, kde z vody se vyrábí pára o teplotě 407 °C pomocí regeneraci tepla z reaktoru C-300 proudem interního N₂ o teplotě 750 °C. Stejně jak v předúpravě CO₂, vodní pára musí mít teplotu 600 °C. Proto proud páry se přivádí do výměníku tepla W-221, kde se ohřívá do 600 °C pomocí vyrobeného kyslíku o teplotě 800 °C.

c. Výroba a předúprava syntézního plynu

Směs předúpravených CO₂ a H₂O o teplotě 600 °C a tlaku 0,1 MPa postupuje do reaktoru C-300. Proces přeměny je podrobně popsán dříve (popis reaktoru CR5). Na výstupu je proud syntézního plynu (CO a H₂) o teplotě 600 °C a tlaku 0,1 MPa. Pro následující zpracování plyn musí mít teplotu 300 °C, proto se provádí jeho chlazení. První stupeň chlazení se provádí ve výměníku tepla W-121, kde získané teplo se používá na předehřev CO₂. Na výstupu z W-121 syntézní plyn má teplotu 547 °C. Druhý stupeň chlazení probíhá ve výměníku tepla W-310, kde se chladí studenou vodou na potřebných 300 °C. Získanou horkou vodu můžeme používat na vytápění, dodávat do vodovodního systému anebo prodávat. Poslední úprava syntézního plynu před syntézou metanolu je izotermická komprese z 0,1 MPa na 10 MPa, která se provádí v kompresoru V-320.

d. Syntéza metanolu

Stlačený syntézní plyn o teplotě 300 °C a tlaku 10 MPa se dodává do izotermického reaktoru C-400. Podrobný proces syntézy a schéma reaktoru jsou popsány dříve (popis reaktoru na metanol). Pro dodržování konstantní teploty 300 °C v reaktoru proudí chladicí voda a z ní vzniká horká voda, kterou taky můžeme využít nebo prodat. Tím že maximálně dosažitelná konverze je 5 % hm., na výstupu z reaktoru je směs páry metanolu a nezreagovaného syntézního plynu o teplotě 300 °C a tlaku 10 MPa.

e. Čištění produktu

Separace metanolu od syntézního plynu se provádí kondenzací metanolu v kondenzátoru W-410. Jako chladiivo v kondenzátoru W-410 a výměníku tepla W-411 se zase používá studená voda o teplotě 20 °C a zase můžeme získávat určité množství horké vody o teplotě 90 °C. Odseparovaný syntézní plyn se vrací do reaktoru C-400 ventilátorem V-420. Zkondenzovaný metanol o teplotě 250 °C se dochlazuje ve výměníku tepla W-411 do 60 °C. To se provádí z důvodu vysokého tlaku produktu a jeho následující

expanze může znovu vyvolat odpařování metanolu. Proto je nutné dochladit metanol na teplotu nižší, než je teplota kondenzace za atmosférického tlaku.

Na konec ochlazený metanol o teplotě 60 °C expanduje v redukčním ventilu A-430 z tlaku 10 MPa na 0,1 MPa a odvádí se do zásobníku B-440. Doplnkový chladič W-450 zabraňuje hromadění par metanolu v zásobníku.

Pozn.: Do reaktoru se vrací 95 % hm. nezreagovaného syntézního plynu, proto do celkového systému přivádí takové množství surovin, aby vznikalo zbývajících 5 % hm. syntézního plynu. Na základě tohoto předpokladu můžeme říct, že při kontinuálním provozu, všechny přivedené suroviny se přemění na konečný produkt. Tedy konverze má vliv jen na výpočet ventilátoru V-420.

f. Odvod kyslíku

Kromě syntézního plynu z reaktoru C-300 vystupuje i plynný kyslík o teplotě 800 °C a tlaku 0,1 MPa, který hned jde do výměníku tepla W-221, kde předává část teploty na ohřátí vodní páry. Potom, kyslík o teplotě 501 °C vstupuje do výměníku tepla W-120, kde předává zbytky teploty na ohřev CO₂. Ochlazený kyslík prochází ventilátorem V-510 který umožňuje pohyb kyslíku. Ventilátor V-510 je postaven na konci odvodu z hlediska vysoké teploty plynu. Doplnkový chladič W-520 dochlazuje kyslík na potřebnou teplotu.

g. Regenerace tepla v reaktoru C-300

Oxid v reaktoru C-300 se cyklicky ohřívá na 800 °C a chladí do 600 °C. Ohřev se provádí elektricky a chlazení probíhá recirkulujícím proudem inertního dusíku o tlaku 0,1 MPa. Do reaktoru vstupuje dusík o teplotě 40 °C a vystupuje s teplotou 750 °C. Ohřátý dusík vstupuje do výměníku tepla W-220, kde dodává teplo na vytvoření vodní páry. Ochlazený plyn se pohání ventilátorem V-610, který je montován na studené straně uzavřeného obvodu. Taky v obvodu je doplnkový chladič W-620, pro snadnější regulaci teploty dusíku.

7.1.4 Teoretické výpočty linky

7.1.4.1 Popis výpočtů a návrhu

Celá problematika je vztažena k přeměně oxidu uhličitého. Proto všechny výpočty byli vztaženy ke zvolenému hmotnostnímu průtoku CO₂ $\dot{m}_{CO_2} = 1 \text{ kg/s}$. Předpokládalo se, že reakce v reaktoru C-300 probíhali se 100 % hm. konverzi. Reakce v reaktoru C-400 probíhala s konverzi 5 % hm., avšak, jak bylo řečeno dříve, do reaktoru se vrací 95 % hm. nezreagovaného syntézního plynu, proto do celkového systému přivádí takové množství surovin, aby vznikalo zbývajících 5 % hm. syntézního plynu. Na základě tohoto předpokladu můžeme říct, že při kontinuálním provozu, všechny přivedené suroviny se přemění na konečný produkt se 100 % hm. konverzi. Proto hmotnostní bilance všech reakcí byla jednoduše provedena na základě stechiometrického poměru.

Z ekonomického hlediska byla snaha využít nejvíce odpadního tepla, proto většina energetických výpočtů je založena na přenosu tepla z produktů do surovin, což znamená, že byli provedeny bilance výměníků tepla, kde se předpokládalo 100 % účinnost. Byli provedeny výpočty reakčních tepel reakcí a energetické výpočty na odvod tohoto tepla. Taky se počítali příkony na kompresi a pohon látek.

Na konec bylo provedeno porovnání mezi energetickými spotřebami na výrobu a teoretickou energií, kterou lze získat ze spálení konečného produktu. Taky byli provedeny výpočty ekonomických nákladů na suroviny a potřebnou energii, tržby z produktů, a jejich porovnání. Na základě těchto výsledků byla provedena analýza, zda tato technologie rentabilní, a když ne, tak jaké jsou možnosti to změnit.

Všechny podrobné výpočty, vzorky a výsledky jsou ve výpočtovém Excelu (příloha 3). V textu diplomové práce jsem uvedl jenom velmi důležité výpočty, některé vzorové výpočty a výsledky bilancí ve tvaru tabulek nebo screenshotů z přílohy 3.

7.1.4.2 Hmotnostní bilance

Na začátku byla provedena hmotnostní bilance reakce redukce CO_2 na CO , která probíhá v reaktoru C-300.

Tab. 3. Hmotnostní bilance reakce redukce CO_2 na CO

				600 °C			
	CO_2	+	3FeO	=	CO	+	Fe_3O_4
z rovnice \dot{n} (kmol/s)	1		3		1		1
z výpočtu \dot{n} (kmol/s)	0,023		0,068		0,023		0,023
hmotnost \dot{m} (kg/s)	1		4,897		0,636		5,261
$\Sigma \dot{m}$		5,897				5,897	

Další bilance byla provedena pro reakci syntézy metanolu, která probíhá v reaktoru C-400. Z ní jsem získal hmotnostní a látkový průtoky vodíku, ze kterých jsem potom získal množství vody, potřebné na vytvoření syntézního plynu.

Tab. 4. Hmotnostní bilance syntézy metanolu

				300 °C	
	CO	+	2H_2	=	CH_3OH
z rovnice \dot{n} (kmol/s)	1		2		1
z výpočtu \dot{n} (kmol/s)	0,023		0,045		0,023
hmotnost \dot{m} (kg/s)	0,636		0,095		0,728
$\Sigma \dot{m}$		0,732			0,728

Pomocí množství vodíku jsem dopočítal bilanci reakce redukce vodní páry na vodík, která probíhá v reaktoru C-300. A z ní jsem získal množství vody.

Tab. 5. Hmotnostní bilance redukce vodní páry

				600 °C			
	H₂O	+	3FeO	=	H₂	+	Fe₃O₄
z rovnice \dot{n} (kmol/s)	1		3		1		1
z výpočtu \dot{n} (kmol/s)	0,045		0,136		0,045		0,045
hmotnost \dot{m} (kg/s)	0,823		9,795		0,095		10,522
$\Sigma \dot{m}$		10,617				10,618	

Poslední hmotnostní bilance chemických reakcí byla provedena pro reakci redukce oxidu železnato-železitého na oxid železnatý, která taky probíhá v reaktoru C-300. Z toho jsem zjistil množství vyprodukovaného kyslíku.

Tab. 6. Hmotnostní bilance redukce oxidu železnato-železitého

		800°C			
	Fe₃O₄	=	1/2O₂	+	3FeO
z rovnice \dot{n} (kmol/s)	1		0,5		3
z výpočtu \dot{n} (kmol/s)	0,068		0,034		0,205
hmotnost \dot{m} (kg/s)	15,783		1,091		14,692
$\Sigma \dot{m}$	15,783			15,783	

Hmotnostní bilance recirkulace nezreagovaného syntézního plynu do reaktoru C-400 byla provedená na základě konverze přeměny syntézního plynu na metanol. Hmotnostní průtok složek se počítá dle rovnice (7). Při konverzi $X = 5\%$ hm. výsledky jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab.7. Hmotnostní průtoky látek z reciklu

\dot{m}_{H_2recik} (kg/s)	1,813
$\dot{m}_{COrecik}$ (kg/s)	12,093

$$\dot{m}_{recirk} = \frac{\dot{m}*(1-X)}{X} \quad (7)$$

Dole jsem uvedl všechny hmotnostní toky jednotlivých látek.

Tab. 8. Hmotnostní toky jednotlivých látek

$\dot{m}_{CO_2}(kg/s)$	1
$\dot{m}_{CO}(kg/s)$	0,636
$\dot{m}_{H_2O}(kg/s)$	0,823
$\dot{m}_{H_2}(kg/s)$	0,095
$\dot{m}_{O_2}(kg/s)$	1,091
$\dot{m}_{FeO}(kg/s)$	14,692
$\dot{m}_{Fe_3O_4}(kg/s)$	15,783
$\dot{m}_{CH_3OH}(kg/s)$	0,728
$\dot{m}_{H_2recik}(kg/s)$	1,813
$\dot{m}_{COrecik}(kg/s)$	12,093

Na základě těchto hmotnostních průtoků lze spočítat hmotnostní průtoky ve všech prouděch technologie. Podrobnější tabulka proudů je uvedena v PFD schématu (příloha 1) a v dokumentu s výpočty (příloha 3). Tady jsou jenom celkové hmotnostní průtoky v jednotlivých prouděch.

Tab. 9. Tabulka proudů

$\dot{m}_1(kg/s)$	1	$\dot{m}_{12}(kg/s)$	14,634
$\dot{m}_2(kg/s)$	1	$\dot{m}_{13}(kg/s)$	13,906
$\dot{m}_3(kg/s)$	1	$\dot{m}_{14}(kg/s)$	0,728
$\dot{m}_4(kg/s)$	1	$\dot{m}_{15}(kg/s)$	0,728
$\dot{m}_5(kg/s)$	0,823	$\dot{m}_{16}(kg/s)$	0,728
$\dot{m}_6(kg/s)$	0,823	$\dot{m}_{17}(kg/s)$	1,091
$\dot{m}_7(kg/s)$	0,823	$\dot{m}_{18}(kg/s)$	1,091
$\dot{m}_8(kg/s)$	0,732	$\dot{m}_{19}(kg/s)$	1,091
$\dot{m}_9(kg/s)$	0,732	$\dot{m}_{20}(kg/s)$	1,091
$\dot{m}_{10}(kg/s)$	0,732	$\dot{m}_{21}(kg/s)$	3,364
$\dot{m}_{11}(kg/s)$	0,732	$\dot{m}_{22}(kg/s)$	3,364

Pozn. Hmotnostní průtok plynného dusíku v systému chlazení reaktoru C-300 (proudy 21 a 22) se počítá až při energetické bilanci, vždyť závisí na přenosu energie z reaktoru C-300 do výměníku tepla W-220. Stejně tak až v energetické bilanci linky se počítá celkové množství horké vody z výměníků tepla W-310, W-410, W-411 a reaktoru C-400.

7.1.4.3 Energetická bilance

V reaktoru C-400 probíhá reakce (6), která je exotermická. Z popisu reaktoru je vidět že je izotermický a pro dodržování konstantní teploty potřebujeme ho chladit vodou. Proto na počátku musíme určit reakční teplo. Standartní reakční teplo ΔH_r^0 se počítá pomocí standartních slučovací tepel Δh_i^{sl} a stechiometrických koeficientů φ_i z rovnice (8). [24]

$$\Delta H_r^0 = \sum \varphi_i \Delta h_i^{sl} \quad (8)$$

Reakční teplo ΔH_r^T pro teplotu reakci $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ se počítá už z konstant tepelných kapacit a standartních slučovacích tepel Δh_i^{sl} pro každou látku. Dole jsem uvedl rovnice, dle kterých probíhal výpočet (9 až 16) a screenshot s průběžnými a konečnými výsledky. [24]

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T \sum \varphi_i c_{pi}(T) dT \quad (9)$$

$$c_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (10)$$

$$A = \sum \varphi_i a_i \quad (11)$$

$$B = \sum \varphi_i b_i \quad (12)$$

$$C = \sum \varphi_i c_i \quad (13)$$

$$D = \sum \varphi_i d_i \quad (14)$$

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T (A + BT + CT^2 + DT^3) dT \quad (15)$$

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + A(T - T_0) + B(T^2 - T_0^2) + C(T^3 - T_0^3) + D(T^4 - T_0^4) \quad (16)$$

3. Energetický výpočet chem. reakce pro metanol					
T0	25 °C		298,15 K		
T	300 °C		573,15 K		
				300 °C	
	CO	+	2H2	=	CH3OH
φ_i	-1		-2		1
Δh_{sli}	-110,6		0		-201,3
	CO	H2	CH3OH		
ai	30,869	27,143	21,15	-64,005	A
bi	-1,29E-02	9,27E-03	7,09E-02	6,52E-02	B
ci	2,79E-05	-1,38E-05	2,59E-05	2,56E-05	C
di	-1,27E-08	7,65E-09	-2,85E-08	-3,11E-08	D
ΔH_{r0}	-90,7	kJ/kmol			
ΔH_{rT}	-9275,1	kJ/kmol			

Obr. 22. Výpočet reakčního tepla pro syntézu metanolu

Separace metanolu od nezreagovaného plynu se prováděla pomocí jeho kondenzaci v kondenzátoru W-410. Proto bylo nutno spočítat teplotu kondenzace při tlaku reakce $p=10\text{ MPa}$. Taky bylo nutno spočítat teplotu kondenzace při atmosférickém tlaku, protože se provádí i jeho expanze v redukčním ventilu A-430, a musíme vědět na jakou teplotu musíme ho ochladit, aby nedošlo k odpařování při expanzi. Výpočet se prováděl dle Antoineovy rovnice (17) z konstant Antoineovy rovnice A, B, C pro metanol a jeho tlaku. [25]

$$\log(p'') = A - \frac{B}{t+c} \quad (17)$$

5.	Antoineova r-ce pro metanol	
Metanol		
A	7,3527	
B	1660,454	
C	245,818	
T	300	°C
p ^{sat}	20443,8	kPa
p1	10000	kPa
Tkond1	249	°C
p2	101,325	kPa
Tkond2	65	°C

Obr. 23. Teploty kondenzace metanolu

Výpočet výměníků tepla se prováděl dle obyčejné kalorimetrické rovnice (18). V případě změny látkového skupenství rovnice se doplňuje výparným teplem dle rovnice (19). Většinou se z těchto rovnic dopočítávali neznámé teploty proudu. V Tab. 10 jsou všechny navržené a vypočtené teploty proudů. Z výpočtu C-300, W-310, C-400, W-410, W-411 se dopočítávali chybějící hmotnostní průtoky. Z výpočtu C-300 a W-122 je taky důležitá energie, vždyť je potřebujeme dodat.

$$Q = \dot{m} * c_p * \Delta T \quad (18)$$

$$Q = \dot{m} * c_p * \Delta T + \dot{m} * \Delta h_{nv}^{výp} \quad (19)$$

Tab. 10. Teploty jednotlivých proudů

$T_1(^{\circ}\text{C})$	20	$T_{12}(^{\circ}\text{C})$	300
$T_2(^{\circ}\text{C})$	496	$T_{13}(^{\circ}\text{C})$	300
$T_3(^{\circ}\text{C})$	590	$T_{14}(^{\circ}\text{C})$	250
$T_4(^{\circ}\text{C})$	600	$T_{15}(^{\circ}\text{C})$	60
$T_5(^{\circ}\text{C})$	20	$T_{16}(^{\circ}\text{C})$	20
$T_6(^{\circ}\text{C})$	407	$T_{17}(^{\circ}\text{C})$	800
$T_7(^{\circ}\text{C})$	600	$T_{18}(^{\circ}\text{C})$	501
$T_8(^{\circ}\text{C})$	600	$T_{19}(^{\circ}\text{C})$	60
$T_9(^{\circ}\text{C})$	547	$T_{20}(^{\circ}\text{C})$	20
$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	300	$T_{21}(^{\circ}\text{C})$	750
$T_{11}(^{\circ}\text{C})$	300	$T_{22}(^{\circ}\text{C})$	40

Výkon z reaktoru C-400, který potřebujeme odvádět při chlazení, se určuje dle rovnice (20).

$$Q_{C-400} = \Delta H_r^T * \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (20)$$

C-300		
QC-300	2642	kW
m21	3,364	kg/s
m22	3,364	kg/s
W-310		
QW-310	506	kW
mHV310	1,722	kg/s
C-400		
QC-400	211	kW
mHV400	0,717	kg/s
W-410+W-411		
QW-410+QW-411	1281	kW
mHV410	4,358	kg/s
Množství horké vody		
mHV (pro 90°C)	6,797	kg/s
W-122		
QW-122	12	kW

Obr. 24. Výsledky z energetické bilance výměníků tepla

Vzorový výpočet se prováděl pro výměník tepla W-120, kde se ohřívá CO₂ o teplotě 20 °C vyrobeným kyslíkem. Kyslík se ochlazuje z 501 °C na 60 °C. Určuje se teplota vystupujícího proudu CO₂.

$$Q_{W-120} = \dot{m}_{18} * c_{pO_2} * (T_{18} - T_{19}) = 1,091 \frac{kg}{s} * 0,989 \frac{kJ}{kg * K} * (501^\circ C - 60^\circ C) =$$

$$= 476 kW \quad (21)$$

$$Q_{W-120} = \dot{m}_1 * c_{pCO_2} * (T_2 - T_1) \quad (22)$$

$$T_2 = \frac{Q_{W-120}}{\dot{m}_1 * c_{pCO_2}} + T_1 = \frac{476 kW}{1 kg/s * 0,999 kJ/kg * K} + 20^\circ C = 496^\circ C \quad (23)$$

Pohon látek se prováděl pomocí izotermického kompresoru, ventilátorů a čerpadel. Příkon na izotermickou kompresi v kompresoru V-320 lze spočítat dle rovnice (24). [26]

$$P = \frac{p_1 * \dot{V} * \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{1000 * \eta_{iz}} = \frac{p_1 * \left(\frac{\dot{m}_{H_2}}{\rho_{H_2}} + \frac{\dot{m}_{CO}}{\rho_{CO}}\right) * \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{1000 * \eta_{iz}} =$$

$$= \frac{100 kPa * \left(\frac{0,095 kg/s}{0,042 kg/m^3} + \frac{0,636 kg/s}{0,596 kg/m^3}\right) * \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{1000 * 0,92} = 1686 kW \quad (24)$$

Příkon na pohon vody jsem počítal dle rovnice (25). Vzorový výpočet je ukázán pro čerpadlo P-210. [27]

$$P = \frac{\kappa \cdot \gamma \cdot \dot{V} \cdot H}{1000 \cdot \eta_n \cdot \eta_p} = \frac{\kappa \cdot \dot{m}_5 \cdot g \cdot \frac{\dot{m}_5}{\rho_{H_2O}} \cdot H}{1000 \cdot \eta_n \cdot \eta_p} = \frac{1,1 \cdot (0,823 \text{ kg/s})^2 \cdot 9,81 \text{ m}^2/\text{s} \cdot 5 \text{ m}}{998,2 \text{ kg/m}^3 \cdot 1000 \cdot 0,8 \cdot 1} = 0,05 \text{ W} \quad (25)$$

Příkon na pohon plynů bez komprese jsem počítal dle rovnice (26). Vzorový výpočet je ukázán pro ventilátor V-610. [27]

$$P = (1,1 - 1,6) \cdot \left(\frac{\dot{V} \cdot H}{1000 \cdot \eta_1 \cdot \eta_2} \right) = (1,1 - 1,6) \cdot \left(\frac{\frac{\dot{m}_{N_2}}{\rho_{N_2}} \cdot H}{1000 \cdot \eta_1 \cdot \eta_2} \right) =$$

$$= \frac{1,6 \cdot \frac{3,364 \text{ kg/s}}{1,123 \text{ kg/m}^3} \cdot 1000 \text{ Pa}}{1000 \cdot 0,8 \cdot 0,9} = 4,6 \text{ kW} \quad (26)$$

Příkon motoru v reaktoru C-300 byl zvolen 1000 kW.

PHV	0 kW
PP-210	0 kW
PV-110	1 kW
PV-610	5 kW
PV-320	1686 kW
PV-420	489 kW
PV-510	1 kW
MotC-300	1000 kW

Obr. 25. Příkony na pohon látek

Energii ze spalení metanolu lze získat ze spalného tepla $H_{umet} = 22,7 \text{ MJ/kg}$ dle rovnice (27).

$$Q_{met} = H_{umet} \cdot \dot{m}_{met} = 22700 \text{ kJ/kg} \cdot 0,728 \text{ kg/s} = 16,53 \text{ MW} \quad (27)$$

7.1.4.4 Ekonomická bilance

Z hlediska ekonomiky průběžné investice nám tvoří náklady na suroviny (CO₂, voda) a náklady na elektrickou energii. Výnosy potom budou tržby z produktů (kyslík, metanol a horká voda).

Tab. 11. Ceny na produkty, suroviny a elektřinu [14], [28], [29], [30]

Zboží	Cena
Technická voda	0,02 Kč/kg
CO ₂	59,69 Kč/kg
O ₂	100 Kč/kg
CH ₃ OH	10 Kč/kg
Horká voda	0,45 Kč/kg
Elektrická energie	4,36 Kč/kWh

7.1.5 Výsledky bilancí a hodnocení

Konečné porovnání příkonu přidaného do technologie a výkonu získaného je vidět z obr. 26. Na základě těchto výsledků lze říci, že technologie je rentabilní, i když budeme uvažovat výslednou energii jenom ze spalení metanolu (bez horké vody).

Energetická bilance			
Příkon:		Výsledný výkon:	
QC-300	2642 kW	QHV	1998 kW
QW-122	12 kW	Qmet	16526 kW
PHV	0 kW	ΣQ	18524 kW
PP-210	0 kW		
PV-110	1 kW		
PV-610	5 kW		
PV-320	1686 kW	Q	12689 kW
PV-420	489 kW	Qjenmet	10691 kW
PV-510	1 kW		
MotC-300	1000 kW		
ΣQ	5835 kW		

Obr. 26. Výsledky energetické bilance

Základní ekonomické hodnocení lze vidět z obr. 27. Zde taky můžeme vidět, že technologie je rentabilní, ale jenom při prodávání všech produktů. V případě prodávání jenom metanolu náklady budou vyšší než příjmy, i když budeme dostávat CO₂ zadarmo (např. adsorpci z odpadních plynů). To je vyvoláno vysokou cenou za kyslík a docela nízkou cenou za metanol.

Ekonomická bilance			
mH ₂ O	5,181 kg/s	mO ₂	1,091 kg/s
mCO ₂	1 kg/s	mCH ₃ OH	0,728 kg/s
Q	5835 kWh	mHV	6,797 kg/s
CnH ₂ O	0,05 Kč/kg	CnO ₂	100 Kč/kg
CnCO ₂	42 Kč/kg	CnCH ₃ OH	10 Kč/kg
Cnelek	4,4 Kč/kWh	CnHV	0,45 Kč/kg
		ΣCn	429858,3 Kč/h
		ΣCnjenMetanol	26208,59 Kč/h
ΣCn	177807 Kč/h	ΣCn	252050,9 Kč/h
ΣCnbezCO ₂	26607 Kč/h	ΣCnbezCO ₂	-398,8 Kč/h

Obr. 27. Výsledky ekonomické bilance

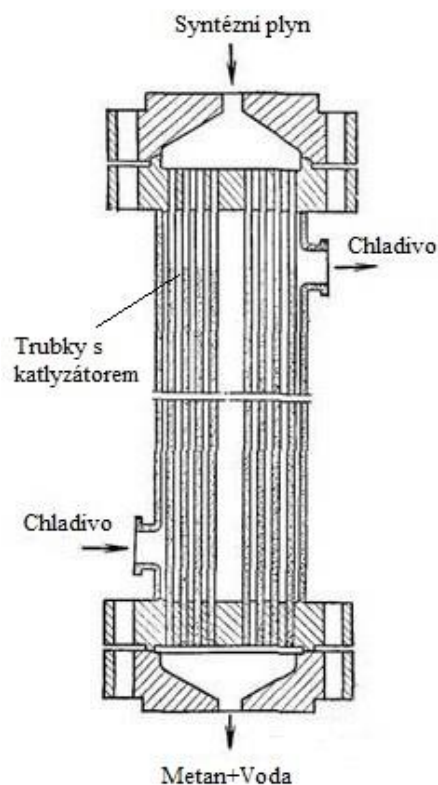
7.2 Linka na výrobu metanu

Druhá linka byla navrhnutá pro výrobu metanu. Tady se taky předpokládá přístup do technologie už čistého odseparovaného oxidu uhličitého.

7.2.1 Klíčové procesy

Stejně jak při výrobě metanolu tady první klíčové chemické reakce probíhají v reaktoru CR5, kde z molekuly vody a CO_2 se odebírá kyslík, a tím vznikají vodík a CO (syntézní plyn). Konstrukce reaktoru a chemické reakce jsou úplně stejné a liší se jenom hmotnostní poměry (VIZ 7.2.4.2 Hmotnostní bilance). Takže v reaktoru CR5 probíhají reakce (3), (4) a (5).

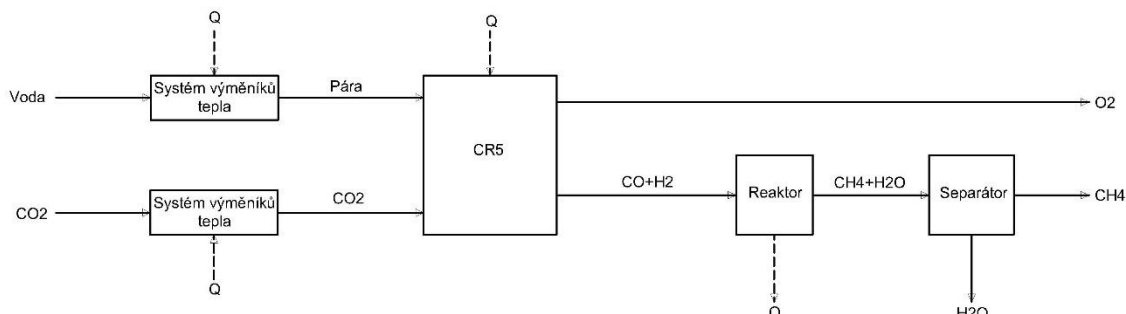
Druhá klíčová chemická reakce už probíhá v reaktoru na výrobu metanu, kde syntézní plyn se přemění na metan a vodu. Ve své práci jsem zase použil izotermický katalytický trubkový reaktor. Představu, jak vypadá, můžeme získat z obr. 28. Reaktor je velmi podobný jak při výrobě metanolu, akorát se liší pracovní podmínky a katalyzátor. Nikl-rutheniový katalyzátor ($\text{Ni}+\text{Ru}+\text{Al}_2\text{O}_3$) je umístěn uvnitř trubek, kde proudí syntézní plyn a probíhá reakce (28). Optimální pracovní podmínky pro tento katalyzátor jsou $p=5$ MPa a $T=300$ °C. Konverze přeměny už dosahuje až 80 % hm. [31] Reakce je exotermická, proto reaktor vyžaduje chlazení. Chladivo se přivádí do mezitrubkového prostoru, a teplota stěn trubek se reguluje pomocí změny tlaku chladiva. Chladivem většinou slouží voda, z níž se může vyrábět nízkopotenciální pára nebo horká voda. Ve své práci jsem si rozhodl vyrábět horkou vodu o teplotě 90 °C.



Obr. 28. Izotermický reaktor na výrobu metanu [23]

7.2.2 Schéma linky

Takže proces výroby metanu z CO_2 se v podstatě skládá z pěti částí, předehřev CO_2 , výroba vodní páry, vytvoření syntézního plynu, syntéza metanu ze syntézního plynu a odseparování z produktu vody. Na základě těchto údajů bylo vytvořeno blokové schéma. (obr.29)



Obr. 29. Blokové schéma výroby metanu

Potom, na základě analýzy regenerace tepla a potřebných zařízení, bylo vytvořeno PFD schéma s maximálním využitím odpadního tepla (např. na předehřev surovin). (VIZ Příloha 2)

7.2.3 Popis linky

a. Předúprava CO_2

Plynný CO_2 o teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $0,1\text{ MPa}$ se přivádí pomocí ventilátoru *V-110* do výměníku tepla *W-120*, kde se ohřívá vyrobeným kyslíkem o teplotě $190\text{ }^\circ\text{C}$. Dále, ohřátý na teplotu $180\text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 , postupuje do výměníku tepla *W-121*, kde se ohřívá do $590\text{ }^\circ\text{C}$ vyrobeným syntézním plynem o teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$. Pro správný průběh, CO_2 musí mít teplotu $600\text{ }^\circ\text{C}$, proto se dohřívá v elektrickém ohříváči *W-122* a postupuje do reaktoru *C-300*.

b. Předúprava vody

Technická voda o teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $0,1\text{ MPa}$ se přivádí pomocí čerpadla *P-210* do výměníku tepla *W-220*, kde z vody se vyrábí pára o teplotě $241\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí regeneraci tepla z reaktoru *C-300* proudem interního dusíku o teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$. Stejně jak v předúpravě CO_2 , vodní pára musí mít teplotu $600\text{ }^\circ\text{C}$. Proto proud páry se přivádí do výměníku tepla *W-221*, kde se ohřívá do $600\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí vyrobeného kyslíku o teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$. Na konec vodní pára o teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $0,1\text{ MPa}$ postupuje do reaktoru *C-300*.

c. Výroba a předúprava syntézního plynu

Směs předúpravených CO_2 a H_2O o teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $0,1\text{ MPa}$ postupuje do reaktoru *C-300*. Proces přeměny je podrobně popsán dříve (popis reaktoru *CR5*). Na výstupu je proud syntézního plynu (CO a H_2) o teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $0,1\text{ MPa}$. Pro následující zpracování plyn musí mít teplotu $300\text{ }^\circ\text{C}$, proto se provádí jeho chlazení. První stupeň chlazení se provádí ve výměníku tepla *W-121*, kde získané teplo se používá na předehřev CO_2 . Na výstupu z *W-121* syntézní plyn má teplotu $436\text{ }^\circ\text{C}$. Druhý stupeň chlazení probíhá ve výměníku tepla *W-310*, kde se chladí studenou vodou na potřebných

300 °C. Získanou horkou vodu můžeme používat na vytápění, dodávat do vodovodního systému anebo prodávat. Poslední úprava syntézního plynu před syntézou metanu je izotermická komprese z 0,1 MPa na 5 MPa, která se provádí v kompresoru V-320.

d. Syntéza metanu

Stlačený syntézní plyn o teplotě 300 °C a tlaku 5 MPa se dodává do izotermického reaktoru C-400. Podrobný proces syntézy a schéma reaktoru jsou popsány dříve (popis reaktoru na metan). Pro udržování konstantní teploty 300 °C v reaktoru, potřebujeme ho chladit. Chlazení probíhá studenou vodou, a vzniká horká voda, kterou taky můžeme využít nebo prodat. Konverze přeměny v reaktoru je 80 % hm., a produkty reakce jsou vodní pára a metan. Proto na výstupu z reaktoru je směs vodní páry, metanu a nezreagovaného syntézního plynu o teplotě 300 °C a tlaku 5 MPa.

e. Čištění produktu

Všechny komponenty vyrobeného produktu jsou hořlavé, kromě vody. Proto je nutno odseparovat vodní páru. Separace se provádí kondenzací v kondenzátoru W-410. Jako chladivo v kondenzátoru W-410 a výměníku tepla W-411 se zase používá studená voda o teplotě 20 °C a zase můžeme získávat určité množství horké vody. Zkondenzovaná voda o teplotě 250 °C se dochlazuje ve výměníku tepla W-411 do 90 °C. To se provádí z důvodu vysokého tlaku vody a jeho následující expanze může znovu vyvolat odpařování. Proto je nutné ochladit vodu na teplotu nižší, než je teplota kondenzace za atmosférického tlaku.

Na konec ochlazená voda o teplotě 90 °C expanduje v redukčním ventilu A-420 z tlaku 5 MPa na 0,1 MPa a odvádí se do zásobníku B-430.

Odseparovaný plynný produkt o teplotě 300 °C a tlaku 5 MPa ochlazuje do 60 °C ve výměníku tepla W-710 studenou vodou. Horkou vodu o teplotě 90 °C z W-710 zase můžeme využít. Ochlazený plyn se ukládá do zásobníku B-720.

f. Odvod kyslíku

Kromě syntézního plynu z reaktoru C-300 vystupuje i plynný kyslík o teplotě 800 °C a tlaku 0,1 MPa, který hned jde do výměníku tepla W-221, kde předává část teploty na ohřátí vodní páry. Potom, kyslík o teplotě 190 °C vstupuje do výměníku tepla W-120, kde předává zbytky teploty na ohřev CO₂. Ochlazený kyslík prochází ventilátorem V-510 který umožňuje pohyb kyslíku. Ventilátor V-510 je postaven na konci odvodu z hlediska vysoké teploty plynu. Doplňkový chladič W-520 dochlazuje kyslík na potřebnou teplotu.

g. Regenerace tepla v reaktoru C-300

Oxid v reaktoru C-300 se cyklicky ohřívá na 800 °C a chladí do 600 °C. Ohřev se provádí elektricky a chlazení probíhá recirkulujícím proudem inertního dusíku o tlaku 0,1 MPa. Do reaktoru vstupuje dusík o teplotě 40 °C a vystupuje s teplotou 750 °C. Ohřátý dusík vstupuje do výměníku tepla W-220, kde dodává teplo na vytvoření vodní páry. Ochlazený plyn se pohání ventilátorem V-610, který je montován na studené straně uzavřeného obvodu. Taky v obvodu je doplňkový chladič W-620, pro snadnější regulaci teploty dusíku.

7.2.4 Teoretické výpočty linky

7.2.4.1 Popis výpočtů a návrhu

Celá problematika, stejně jak při výrobě metanolu, je vztažena k přeměně oxidu uhličitého. Proto všechny výpočty byly vztaženy ke zvolenému hmotnostnímu průtoku CO_2 $\dot{m}_{\text{CO}_2} = 1 \text{ kg/s}$. Předpokládalo se, že reakce v reaktoru C-300 probíhala se 100 % hm. konverzí. Reakce v reaktoru C-400 probíhala s konverzí 80 % hm. Výstupní plyn proto obsahuje vodní páru, metan, oxid uhelnatý a vodík. Jak bylo řečeno v popisu výroby, voda se odseparuje a plynný produkt se odvádí do zásobníku. Na rozdíl od výroby metanolu, při výrobě metanu není recirkulace nezreagovaného zbytku a nemůžeme provést hmotnostní bilanci reakce (28) pomocí klasického stechiometrického poměru. Proto hmotnostní bilanci této reakce jsem provedl pomocí stupně průběhu reakce. Hmotnostní bilance všech ostatních reakcí byla jednoduše provedena na základě stechiometrického poměru.

Z ekonomického hlediska byla snaha využít nejvíce odpadního tepla, proto většina energetických výpočtů je založena na přenosu tepla z produktů do surovin, což znamená, že byli provedeny bilance výměníků tepla, kde se předpokládalo 100 % účinnost. Byli provedeny výpočty reakčních tepel reakcí. Taky se počítali příkony na kompresi a pohon látek.

Na konec bylo provedeno porovnání mezi energetickými spotřebami na výrobu a teoretickou energií, kterou lze získat ze spálení konečného produktu. Taky byli provedeny výpočty ekonomické spotřeby na suroviny a potřebnou energii, ekonomické zisky z produktů, a jejich porovnání. Na základě těchto výsledků byla provedená analýza, zda tato technologie rentabilní, a když ne, tak jaké jsou možnosti to změnit.

Všechny podrobné výpočty, vzorky a výsledky jsou v příloze 3. V textu diplomové práce jsem uvedl jenom velmi důležité výpočty, některé vzorové výpočty a výsledky bilancí.

7.2.4.2 Hmotnostní bilance

Na začátku byla provedena hmotnostní bilance reakce redukce CO_2 na CO .

Tab. 12. Hmotnostní bilance reakce redukce CO_2 na CO

	CO_2	+	3FeO	=	600°C	CO	+	Fe_3O_4
z rovnice \dot{n} (kmol/s)	1		3			1		1
z výpočtu \dot{n} (kmol/s)	0,023		0,068			0,023		0,023
hmotnost \dot{m} (kg/s)	1		4,897			0,636		5,261
$\Sigma \dot{m}$		5,897					5,898	

Další bilance byla provedena pro reakci syntézy metanu, která probíhá v reaktoru C-400. Výpočet se prováděl pomocí stupně průběhu reakce ξ a konverze $X = 0,8$ dle rovnic (29), (30) a (31). V Tab. 14 jsou výsledky bilance. Z ní jsem získal hmotnostní a látkový

průtoky vodíku, ze kterých jsem potom získal množství vody, potřebné na vytvoření syntézního plynu.

Tab. 13. Reakce syntézy metanu a stechiometrické koeficienty

				300 °C			
	CO	+	3H₂	=	CH₄	+	H₂O
φ_i	-1		-3		1		1

$$c_{CO}^n = \frac{n_{CO}}{\sum n_i} = \frac{\varphi_{CO} * \xi + n_{0CO}}{\sum \varphi_i * \xi + \sum n_{i0}} = 1 - X \quad (29)$$

$$\xi = \frac{(1-X) * \sum n_{i0} - n_{0CO}}{\varphi_{CO} - (1-X) * \sum \varphi_i} \quad (30)$$

$$n_i = \varphi_i * \xi + n_{i0} \quad (31)$$

Tab. 14. Hmotnostní bilance syntézy metanu

Složka	\dot{n}_0 (kmol/s)	\dot{m}_0 (kg/s)	\dot{n} (kmol/s)	\dot{m} (kg/s)
H₂	0,068	0,143	0,045	0,095
CO	0,023	0,636	0,015	0,424
H₂O	0	0	0,008	0,137
CH₄	0	0	0,008	0,122
Σ	0,091	0,780	0,076	0,778
ξ	0,008			

Pomocí množství vodíku jsem dopočítal bilanci reakce redukce vodní páry na vodík, která probíhá v reaktoru C-300. A z ní získal množství vody.

Tab. 15. Hmotnostní bilance redukce vodní páry

				600 °C			
	H₂O	+	3FeO	=	H₂	+	Fe₃O₄
z rovnice	1		3		1		1
\dot{n} (kmol/s)							
z výpočtu	0,068		0,205		0,068		0,068
\dot{n} (kmol/s)							
hmotnost	1,234		14,692		0,143		15,783
\dot{m} (kg/s)							
$\Sigma \dot{m}$		15,926				15,926	

Poslední hmotnostní bilance pro chemické reakce byla provedena pro reakci redukce oxidu železnato-železitého na oxid železnatý, která taky probíhá v reaktoru C-300. Z toho jsem zjistil množství vyprodukovaného kyslíku.

Tab. 16. Hmotnostní bilance redukce oxidu železnato-železitého

		800°C			
	Fe₃O₄	=	1/2O₂	+	3FeO
z rovnice \dot{n} (kmol/s)	1		0,5		3
z výpočtu \dot{n} (kmol/s)	0,091		0,045		0,273
hmotnost \dot{m} (kg/s)	21,044		1,454		19,589
$\Sigma \dot{m}$	21,044			21,044	

V Tab. 17 jsem uvedl všechny hmotnostní toky jednotlivých látek.

Tab. 17. Hmotnostní toky jednotlivých látek

\dot{m}_{CO_2} (kg/s)	1
\dot{m}_{CO} (kg/s)	0,636
\dot{m}_{H_2O} (kg/s)	1,234
\dot{m}_{H_2} (kg/s)	0,143
\dot{m}_{O_2} (kg/s)	1,454
\dot{m}_{FeO} (kg/s)	19,589
$\dot{m}_{Fe_3O_4}$ (kg/s)	21,044
\dot{m}_{CH_4} (kg/s)	0,122
$\dot{m}_{H_2O_{odp}}$ (kg/s)	0,137
$\dot{m}_{H_2_{odp}}$ (kg/s)	0,095
$\dot{m}_{CO_{odp}}$ (kg/s)	0,424

Na základě těchto hmotnostních průtoků lze spočítat hmotnostní průtoky ve všech prouděch technologie. Podrobnější tabulka proudů je uvedena v PFD schématu (příloha 2) a v dokumentu s výpočty (příloha 3). Tady je jenom tabulka s celkovými hmotnostními průtoky v jednotlivých prouděch.

Tab. 18. Tabulka proudů

\dot{m}_1 (kg/s)	1	\dot{m}_{13} (kg/s)	0,137
\dot{m}_2 (kg/s)	1	\dot{m}_{14} (kg/s)	0,137
\dot{m}_3 (kg/s)	1	\dot{m}_{15} (kg/s)	0,137
\dot{m}_4 (kg/s)	1	\dot{m}_{16} (kg/s)	0,641
\dot{m}_5 (kg/s)	1,234	\dot{m}_{17} (kg/s)	0,641
\dot{m}_6 (kg/s)	1,234	\dot{m}_{18} (kg/s)	0,641
\dot{m}_7 (kg/s)	1,234	\dot{m}_{19} (kg/s)	1,454
\dot{m}_8 (kg/s)	0,780	\dot{m}_{20} (kg/s)	1,454
\dot{m}_9 (kg/s)	0,780	\dot{m}_{21} (kg/s)	1,454
\dot{m}_{10} (kg/s)	0,780	\dot{m}_{22} (kg/s)	1,454
\dot{m}_{11} (kg/s)	0,780	\dot{m}_{23} (kg/s)	4,486
\dot{m}_{12} (kg/s)	0,778	\dot{m}_{24} (kg/s)	4,486

Pozn. Hmotnostní průtok plynného dusíku v systému chlazení reaktoru C-300 (proudy 23 a 24) se počítá až při energetické bilanci, vždy závisí na přenosu energie

z reaktoru C-300 do výměníku tepla W-220. Stejně tak až v energetické bilanci linky se počítá celkové množství horké vody z výměníků tepla W-310, W-410, W-411, W-710 a reaktoru C-400.

7.2.4.3 Energetická bilance

V reaktoru C-400 probíhá reakce (28), která je exotermická. Z popisu reaktoru je vidět že je izotermický a pro dodržování konstantní teploty potřebujeme ho chladit vodou. Proto na počátku musíme určit reakční teplo, které se počítá ze stejných rovnic, jak při výpočtu reakčního tepla při výrobě metanolu. To jsou rovnice (8) až (16).

3.		Energetický výpočet chem. reakce pro metanol			
T0	25 °C	298,15	K		
T	300 °C	573,15	K		
				300 °C	
	CO	+	3H2	=	CH4 + H2O
φ_i	-1		-3		1 1
Δh_{sli}	-110,6		0		-74,8 -242
	CO	H2	CH4	H2O	
ai	30,869	27,143	19,25	32,243	-60,805 A
bi	-1,29E-02	9,27E-03	5,21E-02	1,92E-03	3,91E-02 B
ci	2,79E-05	-1,38E-05	1,20E-05	1,06E-05	3,61E-05 C
di	-1,27E-08	7,65E-09	-1,13E-08	-3,60E-09	-2,51E-08 D
ΔH_{r0}	-206,2	kJ/kmol			
ΔH_{rT}	-10928,95	kJ/kmol			

Obr. 30. Výpočet reakčního tepla pro syntézu metanu

Separace vody od plynného produktu se prováděla pomocí její kondenzaci v kondenzátoru W-410. Proto bylo nutno spočítat teplotu kondenzace při tlaku reakce $p=5$ MPa. Taky bylo nutno spočítat teplotu kondenzace při atmosférickém tlaku, protože se provádí expanze vody v redukčním ventilu A-420, a musíme vědět na jakou teplotu musíme ji ochladit, aby nedošlo k odpařování. Výpočet se prováděl dle Antoineovy rovnice (17) z konstant Antoineovy rovnice A, B, C pro vodu a z její tlaku.

5.		Antoineova r-ce pro vodu
H2O		
A	7,14258	
B	1715,7	
C	234,268	
T	300 °C	
p''	8536,3	kPa
p_1	5000	kPa
Tkond1	264	°C
p_2	101,325	kPa
Tkond2	100	°C

Obr. 31. Teploty kondenzace vody

Stejně jak při výpočtu linky na metanol, výpočet výměníku tepla se prováděl dle rovnic (18) a (19). Většinou se z těchto rovnic dopočítávali neznámé teploty proudu. V Tab. 19 jsou všechny navržené a vypočtené teploty proudů. Z výpočtu C-300, W-310, C-400, W-410, W-411 a W-710 se dopočítávali chybějící hmotnostní průtoky. Z výpočtu C-300 a W-122 je důležitá energie, vždyť je potřebujeme dodat.

Tab. 19. Teploty jednotlivých proudů

$T_1(^{\circ}\text{C})$	20	$T_{13}(^{\circ}\text{C})$	260
$T_2(^{\circ}\text{C})$	180	$T_{14}(^{\circ}\text{C})$	90
$T_3(^{\circ}\text{C})$	590	$T_{15}(^{\circ}\text{C})$	20
$T_4(^{\circ}\text{C})$	600	$T_{16}(^{\circ}\text{C})$	300
$T_5(^{\circ}\text{C})$	20	$T_{17}(^{\circ}\text{C})$	60
$T_6(^{\circ}\text{C})$	241	$T_{18}(^{\circ}\text{C})$	20
$T_7(^{\circ}\text{C})$	600	$T_{19}(^{\circ}\text{C})$	800
$T_8(^{\circ}\text{C})$	600	$T_{20}(^{\circ}\text{C})$	190
$T_9(^{\circ}\text{C})$	436	$T_{21}(^{\circ}\text{C})$	87
$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	300	$T_{22}(^{\circ}\text{C})$	20
$T_{11}(^{\circ}\text{C})$	300	$T_{23}(^{\circ}\text{C})$	750
$T_{12}(^{\circ}\text{C})$	300	$T_{24}(^{\circ}\text{C})$	40

Výkon z reaktoru C-400, který potřebujeme odvádět při chlazení, se taky určuje dle rovnice (20).

C-300		
QC-300	3523	kW
m21	4,486	kg/s
m24	4,486	kg/s
C-400		
QC-400	166	kW
mHV400	0,563	kg/s
W-410+W-411		
QW-410+QW-411	334	kW
mHV410	1,137	kg/s
W-710		
QW-710	507	kW
mHV710	1,723	kg/s
Množství horké vody		
mHV (pro 90°C)	4,668	kg/s
W-122		
QW-122	12	kW

Obr. 32. Výsledky z energetické bilance výměníků tepla

Vzorový výpočet se prováděl pro výměník tepla *W-120*, kde se ohřívá CO₂ z teploty 20 °C na 180 °C vyrobeným kyslíkem o teplotě 190 °C. Určuje se teplota vystupujícího proudu O₂.

$$Q_{W-120} = \dot{m}_1 * c_{pCO_2} * (T_2 - T_1) = 1 \frac{kg}{s} * 0,877 \frac{kJ}{kg * K} * (180^\circ C - 20^\circ C) =$$

$$= 140,4kW \quad (32)$$

$$Q_{W-120} = \dot{m}_{20} * c_{pO_2} * (T_{20} - T_{21}) \quad (33)$$

$$T_{21} = -\frac{Q_{W-120}}{\dot{m}_{20} * c_{pO_2}} + T_{20} = -\frac{140,4kW}{1,454kg/s * 0,942kJ/kg * K} + 20^\circ C = 87^\circ C \quad (34)$$

Pohon látek se prováděl pomocí izotermického kompresoru, ventilátorů a čerpadel. Všechny výpočty příkonů se prováděli dle stejných rovnic (24), (25) a (26) jak při výpočtu linky na metanol. Příkon motoru v reaktoru *C-300* taky byl zvolen 1000 kW.

PHV	0 kW
PP-210	0 kW
PV-110	1 kW
PV-610	6 kW
PV-320	1921 kW
PV-510	2 kW
MotC-300	1000 kW

Obr. 33. Příkony na pohon látek

Energii ze spálení plynného produktu lze získat ze spalných tepel vodíku, oxidu uhelnatého a metanu dle rovnice (35).

Tab. 20. Spalná tepla složek plynného produktu [32]

Složka	Spalné teplo, MJ/kg
CH₄	50,1
H₂	120,9
CO	9

$$Q_{prod} = H_{uCH_4} * \dot{m}_{CH_4} + H_{uH_2} * \dot{m}_{H_2prod} + H_{uCO} * \dot{m}_{COprod} = 50100kJ/kg *$$

$$0,1215kg/s + 120900kJ/kg * 0,0954kg/s + 9000kJ/kg * 0,4243kg/s =$$

$$21,44MW \quad (35)$$

7.2.4.4 Ekonomická bilance

Z hlediska ekonomiky průběžné investice nám tvoří náklady na suroviny (CO₂, voda) a náklady na elektrickou energii. Výnosy potom budou tržby z produktů (kyslík, směs hořlavých plynů a horká voda).

Tab. 21. Ceny na produkty, suroviny a elektřinu [28], [29], [30], [33]

Zboží	Cena
Technická voda	0,02 Kč/kg
CO ₂	59,69 Kč/kg
O ₂	100 Kč/kg
CH ₄	5 Kč/kg
Horká voda	0,45 Kč/kg
Elektrická energie	4,36 Kč/kWh

Pozn.: Jako cena za plyný produkt nebo metan se považovala střední evropská cena za zemní plyn.

7.2.5 Výsledky a hodnocení

Konečné porovnání příkonu přidaného do technologie a výkonu získaného je vidět z obr. 34. Na základě těchto výsledků lze říci, že z energetického hlediska technologie je rentabilní, ale jenom v případě, že budeme spalovat všechny produkty. V případě, jestli odseparujeme metan a budeme spalovat jenom jeho, tyto energie už nestáčí pokrýt spotřeby do technologie.

Energetická bilance					
Příkon:				Výsledný výkon:	
QC-300	3523 kW			QHV	866 kW
QW-122	12 kW			ΣQprod	21443 kW
PHV	0 kW			ΣQ	22309 kW
PP-210	0 kW				
PV-110	1 kW				
PV-610	6 kW				
PV-320	1921 kW			Q	15844 kW
PV-510	2 kW			QjenMet	-378 kW
MotC-300	1000 kW				
ΣQ	6464 kW				

Obr. 34. Výsledky energetické bilance

Základní ekonomické hodnocení lze vidět z obr. 35. Zde taky můžeme vidět, že technologie je rentabilní z ekonomického hlediska, ale jenom při prodávání všech produktů. V případě prodávání jenom metanu náklady budou vyšší než příjmy, i když budeme dostávat CO₂ zadarmo (např. adsorpci z odpadních plynů).

Ekonomická bilance					
mH2O	5,902	kg/s		mO2	1,454 kg/s
mCO2	1	kg/s		mprod	0,641 kg/s
Q	6464	kWh		mHV	4,668 kg/s
CnH2O	0,02	Kč/kg		CnO2	100 Kč/kg
CnCO2	59,69	Kč/kg		Cnplyn	5 Kč/kg
Cnelek	4,363	Kč/kWh		CnHV	0,45 Kč/kg
				ΣCn	542621,2 Kč/h
				ΣCnMetan	11541,92 Kč/h
ΣCn	243561,16	Kč/h			
ΣCnbezCO2	28677,16	Kč/h			
				ΣCn	299060 Kč/h
				ΣCn	-17135,2 Kč/h

Obr. 35. Výsledky ekonomické bilance

7.3 Porovnání dvou technologií

Vztáhneme-li všechny výsledky k 1 kg CO₂, můžeme porovnat dvě technologie utilizace CO₂ (Tab. 22). Takže z tabulky je vidět, že produkce metanolu je skoro sedmkrát větší než metanu, při tom příkon na výrobu u metanolu je menší o 629 kW. Když se podíváme na výsledný výkon ze spálení produktů, tak vidíme že výroba metanu je výhodnější, ale nezapomeňme, že tam se spaluje směs, kde je ještě oxid uhelnatý a vodík, který má obrovské spalovací teplo. Porovnáme-li výkon ze spálení čistých produktů, vidíme že metanol znovu vyhrává. Náklady na suroviny a elektrickou energii jsou u metanu vyšší. Je pravda že tržby z produktů u metanu jsou potom vyšší a ve výsledku vyšší i čistý zisk. Však to je vyvoláno větší produkcí drahého kyslíku při výrobě metanu. Porovnáme-li zisk při prodávání jenom metanolu/metanu tak vidíme, že výroba metanolu je mnohem rentabilnější než výroba metanu (při výrobě metanolu zisk je skoro nulový, když při výrobě metanu je záporný). Počet většiny zařízení a celkový počet zařízení u dvou technologií je stejný, ale počet tlakových aparátů potřebných při výrobě metanu je větší, z čeho můžeme předpokládat že i fixní kapitálové investice na tuto technologii budou pak větší. Při porovnání čistot produktů metanol znovu vyhrává. Vidíme, že při výrobě metanolu máme čistý produkt, když při výrobě metanu máme těžce oddělitelnou od sebe směs plynů.

Tab. 22. Porovnání dvou technologií

	Metanol	Metan
Produkce (XX kg/kg CO ₂)	0,728	0,121
Příkon do technologie (XX kW/kg CO ₂)	5835	6464
Výsledný výkon (XX kW/kg CO ₂)	18524	22309
Výsledný výkon jenom z metanolu/metanu (XX kW/kg CO ₂)	16526	6087
Náklady na suroviny (XX Kč/kg CO ₂)	49,39	67,66
Náklady na suroviny bez CO ₂ (XX Kč/kg CO ₂)	0,26	0,13
Náklady na elektrickou energii (XX Kč/kg CO ₂)	7,13	7,83
Tržby z produktů (XX Kč/kg CO ₂)	119,41	150,73
Tržby z produktu metanol/metan (XX Kč/kg CO ₂)	7,28	0,61
Zisk z technologie (XX Kč/kg CO ₂)	70,01	83,07
Zisk z technologie bez dop. produktu (XX Kč/kg CO ₂)	-0,11	-7,36
Počet tlakových aparátů	3	5
Počet kompresorů	1	1
Počet čerpadel	2	2
Počet ventilátorů	4	3
Počet aparátů s elek. ohřevem	2	2
Celkový počet zařízení	22	22
Čistota produktu	Skoro čistý kapalný metanol	Plyn metan je znečištěn CO a H ₂

Tak z porovnání můžeme říknout, že, teoreticky, technologie na výrobu metanolu má nepopíratelnou výhodu před technologií výroby metanu.

8 Hodnocení technologií

Hlavní výhodou technologií jsou jejich produkty. To jsou uhlovodíky, které můžeme zavádět do palivového sektoru ekonomiky beze změn, například metan se používá skoro všude. Metanol dneska není tak populární, ale v budoucnu může stát velmi dobrou alternativou pro automobilová paliva.

Takže, jak bylo řečeno v úvodu, jakákoliv technologie, která pomáhá likvidovat oxid uhličitý ze vzduchu a tím snižovat jeho koncentraci zaslouží pozornost. Probrané a ukázané dvě technologie nejen zpracovávají oxid uhličitý, ale k tomu ještě mohou být i rentabilní při určitých podmínkách. Samozřejmě to jsou jenom teoretické předpoklady a základní rozpočty. Linky a technologie potřebují hlubší analýzu a ekonomický rozpočet. Velkou otázkou potom je funkce reaktoru CR5. V práci se předpokládalo ideální chování a úplná konverze reaktantů. Jinak velmi pochybuju, že to tak bude v reálu, je to vidět i ze zkoušek vynálezců tohoto reaktoru.

Není všechno tak jednoznačné i s čistotou produktů. Vidíme, že z technologie na výrobu metanu dostaneme směs vodíku, metanu a oxidu uhelnatého. Potřebujeme-li potom čistý metan (např. na další chemickou úpravu), je nutno jeho odseparovat a tady už přichází náš problém. Vodík se, teoreticky, může odseparovat setrvačným způsobem například v cyklonu, vždyť má velmi odlišnou od metanu a oxidu uhelnatého hustotu. Problém je potom se směsí CO a CH₄, tyto plyny mají skoro stejnou hustotu. Proto musíme hledat cesty k rozdělení této směsi. Jedním možným řešením je separace na základě biologické adsorpci a desorpci. Spalování směsi na získání energie taky není nejlepší řešení. Za první, CO má velmi malou spalovací teplotu ve srovnání s metanem a vodíkem. Za druhé, při spalování zase získáváme CO₂ při malé získané energii. Za třetí, víme, jak je složité přeměnit CO₂ na CO. Potom je škoda jen tak spalovat to, co bylo tak těžce získáno. Mnohem lepší je vrátit ho do technologie a přeměnit na více perspektivní látky.

Při výrobě metanolu teoreticky dostáváme čistý kapalný produkt. Nesníme ale zapomenout, že metanol velmi dobře rozpouští plyny, včetně i CO. Ano, je pravda, že při styku s plyny, metanol má vysokou teplotu, což snižuje rozpustnost. Ale metanol má i vysoký tlak, který naopak zvyšuje rozpustnost. Proto, s velkou pravděpodobností, metanol na výstupu bude mít v sobě rozpouštěný CO. V tomto případě produkt bude požadovat odplyňování a likvidaci odplynu. Proces rozpustnosti potom může být taky příčinou ztrát energeticky náročného meziprojektu a mít vliv na hmotnostní bilanci recirkulaci nezreagovaného zbytku do reaktoru.

Dalším problémem obou technologií je výroba kyslíku. Kyslík je velice aktivní plyn a k tomu ještě na výstupu z reaktoru má vysokou teplotu. V linkách ho používáme na předehřev surovin. Toto však potom požaduje opatrnost a použití speciálních materiálů na potrubí a výměníky tepla. Ještě jedním z řešení je nepoužívat kyslík na předehřev, a energii na výrobu páry brát například z reaktorů syntézy metanolu a metanu, vždyť tam probíhají exotermické reakce.

Plynný vodík o vysoké teplotě může být příčinou vodíkové koroze. Proto i tady je nutno používat speciální materiály na výměníky tepla, potrubí a reaktory (tam kde dojde ke styku materiálu s vodíkem).

Mohou nastat problémy s regulací objemového průtoku, protože optimální průtok reaktorem CR5 je mnohokrát menší než optimální průtoky reaktory syntézy metanolu a metanu. Řešením potom bude uspořádání několika reaktorů CR5 do kaskády, tím lze vyrovnat objemové průtoky. Stejně tak regulace a nastavování budou složité.

Metanol zneškodňuje hliník. Tohle musíme brát v úvahu při návrhu výměníku tepla a kondenzátoru v první technologii. Tady taky musíme pamatovat, že při recirkulaci nezreagovaného plynu se tam budou hromadit inerty. Proto technologie potřebuje občasnou obnovu recirkulačního okruhu.

9 Bezpečnostní analýza

Je zřejmé že technologie pracují s velice nebezpečnými látky. Jsou tam přítomné vysoké teploty, výbušné a hořlavé látky, jedovaté látky. Toto vše potřebuje provedení návrhu bezpečnostních systémů a jejich zavedení do linek na zpracování CO₂. Dále jsem provedl podrobnější analýzu všech nebezpečných míst technologií.

Oxid uhelnatý je jed a při utíkaní může být příčinou otravy pracovníků. Při tom CO nemá zápach a nelze ho pocítit bez speciálních indikátorů.

Vodík je hořlavý a výbušný plyn a v technologii má vysokou teplotu, proto v žádném případě nesmí dojít do styku s kyslíkem nebo vzduchem. Obecně, technologie, kde se vyrábí nebo se používá vodík, se považují za požární nebezpečné.

Stejně tak i metan je hořlavý a výbušný plyn. Potřebuje požární ochranu a sledování proti uniku. Metan nemá zápach, a proto ho nelze pocítit bez speciálních indikátorů. Problém je potom že, kromě hořlavosti, při vyšších koncentracích může být příčinou udušení pracovníků. V praxi, například, do metanu se přidává odorant, díky čemu ho můžeme cítit.

Metanol je hořlavá a výbušná kapalina. Stejně jak vodík a metan potřebuje požární ochranu. Metanol je taky jedovatá látka. Nesmí v žádném případě dojít ke kontaktu pár metanolu s pracovníky. Proto musejí být taky instalovány ochranné systémy proti unikání kapaliny, například dvojité stěny nadře, intenzivní odvětrávání, indikátory a t. p. Taky by pracovníky měli mít ochranné oděvy a pomůcky v případě havárie.

Kyslík je velice aktivní plyn a při výrobě metanolu má velmi vysokou teplotu. Proto potřebuje opatrnost a dobré oddělení od míst, kde proudí hořlavé látky, protože víme, že při styku s jakýmikoliv z výše popsanych látek dojde k zapalování. Proto v technologiích se používá na předehřev jenom nehořlavých látek. Čistý kyslík nesmí taky kontaktovat s žádnými mastnotami, jinak dojde k výbuchu. Proto se musí provádět dobrá kontrola potrubí a výměníků tepla na čistotu od konzervačních a mazacích prostředků.

10 Vliv na životní prostředí

Dříve bylo řečeno, že v technologiích jsou nebezpečné látky. Některé z nich jsou nebezpečné nejen pro pracovníky, ale i pro životní prostředí. Takové plyny, jako metan a oxid uhelnatý jsou skleníkové plyny a mnohem horší než oxid uhličitý. Podrobnější informace lze získat z článku [34]

Metanol je jed, který při unikání a vsakování do orných půd a povrchových vod může vyvolat otravu velkého množství rostlin a živočichů.

Proto technologie musí být zabezpečeny proti uniku těchto látek v případě havárie, jinak mohou vyvolat těžké ekologické problémy.

Katalyzátory reakcí jsou dlouhodobě trvanlivé. V případě metanolu katalyzátor může fungovat více jak 3 roky. Pro případ metanu je doba trvanlivosti až 7 let. Navíc katalyzátory jsou recyklovatelné a nepotřebují výměnu po uplynutí doby trvanlivosti. Proto by neměli teoreticky škodit životnímu prostředí. Jedině v případě zbourání linek by měli katalyzátory jít na zpracování, protože obsahují těžké kovy. [35]

Na základě analýzy lze říci, že technologie nemají žádný škodlivý vliv na životní prostředí, naopak osvobozují ovzduší od skleníkového plynu. Problémy potom mohou nastat při havárii, proto musí být zabezpečeny proti uniku látek do ovzduší a okolí, aby nebylo nutno řešit následky otravy.

11 Možností využití technologií

Jako všechny nové technologie, probrané taky mají spoustu problémů a nevýhod. Nic méně věřím, že mají budoucnost. Zásoby uhlovodanových paliv prudce klesají. Ceny naopak rostou a asi určitě budou růst. Technologie výroby paliv 4. generace mohou stát jednou z alternativ. Představíme-li že energii do technologie přidáváme z OZE a máme technologii, která čistí vzduch od emise a vyrábí palivo „ze vzduchu“. Zásoby suroviny na zpracování je obrovské množství a máme v podstatě nevyčerpatelný zdroj energie.

Další možnost využití technologie je zavedení do současných elektráren. Víme, že v noci máme obrovský přebytek elektrické energie, které nemáme kam dávat. V dnešní době používají například přečerpávací elektrárny, které zásobují nevyužitý přebytek energií. Můžeme však posílat tuto energii do technologii zpracování CO₂, a ukládat energii ve tvaru chemické energie paliva místo potenciální energie vody. Zároveň takové řešení sníží i emise CO₂, což poskytne další možnosti modernizace v rámci energetického průmyslu.

V podmínkách EU potom můžeme dostávat i dotace za snížení emisních poměru, což může pomoci s neziskovými místy technologie.

12 Závěr

První část diplomové práce byla věnovaná ukázce problematiky globálního oteplování vyvolaného emisemi skleníkových plynů. Dále do hloubky byl probrán problém s emisí nejhoršího ze skleníkových plynů – oxidu uhličitého. Bylo provedeno porovnání emisí v různých letech od minulého století do dnešního dne a porovnání emisních poměrů v různých státech a podrobněji i v EU a ČR.

Druhá část diplomové práce byla věnovaná existujícím koncepcím řešení problému s emisemi: CCS a CCU. Byli ukázány výhody a nevýhody obou koncepcí a očividní výhody CCU před CCS. Potom byli ukázány všechny produkty, které lze získat z chemického zpracování oxidu uhličitého.

Třetí část diplomové práce byla zaměřena na výběr perspektivních produktů chemického zpracování oxidu uhličitého, a to jsou metanol a metan. Byli podrobně probrány současný trh těchto látek, jejich ceny, světová produkce, možnosti využití v chemickém a palivovém průmyslu a perspektivy v budoucnu.

Čtvrtá část byla zaměřena na prostudování existujících rešerší výroby chemických látek z CO₂. Na základě existujících rešerší byli vybrány nejvíce vyhovující podmínky průmyslu v EU a na jejich základě vytvořeno vlastní rešerše.

Pátá část práce byla věnovaná rozpočtu a hodnocení vlastní rešerše. Byli vytvořeny linky zpracování CO₂ na metanol a metan. Potom linky byli podrobně popsány a spočítány hmotnostní, energetické a ekonomické bilance. Na základě výsledků bilancí byla provedená analýza rentability, problémů, výhod, nevýhod, bezpečnost a vliv na životní prostředí technologií.

Na konci jsem přišel k výsledku, že technologií mohou být rentabilními a potřebují řešení a analýzy většiny problémů.

Nic méně mám názor, že ve výsledku problémy s palivovým sektorem a znečištěním ovzduší pobudí lidstvo hledat cesty k jejich řešení a tyto technologie můžou stát odpovědí a cestou do budoucna naší civilizace.

13 Použitá literatura

- [1] UNATED NATIONS. Web United Nations [Online] 2018. [Citace 18.08.2018]
Dostupné z: <http://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/cop21/>
- [2] Evropská komise. Web Evropské komise [Online] 2018. [Citace 18.08.2018]
Dostupné z: https://ec.europa.eu/clima/citizens/eu_cs
- [3] „TheWorldOnly“ 2016. THEWORLDONLY.ORG [Online] 2018. [Citace 18.08.2018]
Dostupné z: <https://theworldonly.org/co2-concentration-last-week/>
- [4] Food and Agriculture Organization of the United Nation. [Online] 2018.
[Citace 18.08.2018]
Dostupné z: www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/ru/c/218660
- [5] Ekolist.cz. [Online] 2018. [Citace 11.09.2018]
Dostupné z: <https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/kdo-patri-mezi-nejvetsi-emitenty-co2-na-svete>
- [6] OM Solution, s. r. o. Oenergetice.cz [Online] 2018. [Citace 13.09.2018]
Dostupné z: <http://oenergetice.cz/statistiky/ceska-republika-emise-co2/>
- [7] OM Solution, s. r. o. Oenergetice.cz [Online] 2018. [Citace 13.09.2018]
Dostupné z: <http://oenergetice.cz/statistiky/evropska-unie-emise/>
- [8] Wikipedie.org [Online] 2018. [Citace 13.09.2018]
Dostupné z:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Zachycování_a_ukládání_oxidu_uhličitého#/media/File:Oddeneni_uhliku.svg
- [9] МЕГАНАУКА. [Online] 2018. [Citace 15.09.2018]
Dostupné z: <http://meganauka.com/analizgipotezy/646-vtorichnoe-ispolzovanie-uglekislogo-gaza-toplivo-iz-vozduha.html>
- [10] ВЕСТИ.RU. [Online] 2018. [Citace 15.09.2018]
Dostupné z: <http://www.vesti.ru/doc.html?id=2933579>
- [11] Poznayka.org. [Online] 2018. [Citace 14.10.2018]
Dostupné z: <https://poznayka.org/s67758t1.html>
- [12] CREON Energy 2018. [Online] 2018. [Citace 14.10.2018]
Dostupné z: http://www.creonenergy.ru/news/post_relizy/detailPost.php?ID=123802
- [13] НИИ КМ. [Online] 2018. [Citace 10.10.2018]
Dostupné z: http://www.niikm.ru/articles/element_articles/methane/

- [14] Enerdata. [Online] 2018. [Citace 10.10.2018]
Dostupné z: <https://yearbook.enerdata.ru/natural-gas/gas-consumption-data.html>
- [15] Promdevelop. [Online] 2018. [Citace 16.10.2018]
Dostupné z: <https://promdevelop.ru/toplivo-iz-vozduha/>
- [16] Государственная информационная система в области энергосбережения и повышения энергетической эффективности. [Online] 2018. [Citace 18.10.2018]
Dostupné z: <https://gisee.ru/articles/innovations/1050/>
- [17] DIVER, R., SIEGEL, N., MILLER, J., MOSS, T. Testing of a CR5 solar thermochemical heat engine prototype. *Proceedings of the ASME 4th International Conference on Energy Sustainability*. May 17-22, 2010, Phoenix, AZ, USA. ES2010-90093
- [18] Pikabu. [Online] 2018. [Citace 18.10.2018]
Dostupné z:
https://pikabu.ru/story/zhidkoe_uglevodorodnoe_toplivo_iz_co2_i_vodyi_4056115
- [19] American Association for the Advancement of Science. [Online] 2018.
[Citace 18.10.2018]
Dostupné z: <http://science.sciencemag.org/content/353/6298/467>
- [20] Argonne National Laboratory. [Online] 2018. [Citace 18.10.2018]
Dostupné z: <http://www.anl.gov/articles/new-leaf-scientists-turn-carbon-dioxide-back-fuel>
- [21] Habr. [Online] 2018. [Citace 21.10.2018]
Dostupné z: <https://geektimes.ru/post/269090/>
- [22] Interfax. [Online] 2018. [Citace 23.10.2018]
Dostupné z: <http://www.interfax.ru/russia/583493>
- [23] Э-Хим. [Online] 2018. [Citace 23.10.2018]
Dostupné z: <http://дмоб.пф/?article=531&page=dynamic§ion=49>
- [24] DUFEK, Milan. *Termodynamika látkových soustav*. Vydavatelství ČVUT 2000. s. 96–97. ISBN 80-01-02167-X
- [25] DUFEK, Milan. *Termodynamika látkových soustav*. Vydavatelství ČVUT 2000. s. 60. ISBN 80-01-02167-X
- [26] Ярославский государственный технический университет. [Online] 2018.
[Citace 29.11.2018]
Dostupné z: <https://studfiles.net/preview/3852750/page:4/>
- [27] ДЬЯКОВ, В. И. *Типовые расчеты по электрооборудованию*. Москва 1991. с. 156-157. ISBN 5-06-000865-7

- [28] Pražská energetika, a. s. [Online] 2018. [Citace 29.11.2018]
Dostupné z: <https://www.elektrina.cz/kubik-vody-kolik-stoji-vodne-stocne-2018>
- [29] Norbertovy bomby, s. r. o. [Online] 2018. [Citace 29.11.2018]
Dostupné z: <http://www.bomby.cz/technicke-plyny>
- [30] Pražská energetika, a. s. [Online] 2018. [Citace 29.11.2018]
Dostupné z: <https://www.elektrina.cz/cena-elektriny-za-kwh-2018-cez-eon-pre-a-jini-dodavatele-elektriny>
- [31] Справочник химика 21. Chem21.info[Online] 2018. [Citace 4.12.2018]
Dostupné z:
<http://chem21.info/page/243024129001050019047222181162042049025132014066/>
- [32] Thermalinfo.ru. [Online] 2018. [Citace 6.12.2018]
Dostupné z: <http://thermalinfo.ru/eto-interesno/udelnaya-teplota-sgoraniya-topлива-i-goryuchih-materialov#teplota-sgoraniya-gazoobraznogo-topлива>
- [33] ANTONIO-MERLONI.RU. [Online] 2018. [Citace 6.12.2018]
Dostupné z: <http://antonio-merloni.ru/world-gas-tariffs>
- [34] УЛЬБАЕВ, Т. С., КОРОТЕЕВ, М. П., АРТАМОНОВА, И. В. Роль метана в парниковом эффекте. *Природообустройство. №1, 2009.* с. 44-49
- [35] Э-Хим. [Online] 2018. [Citace 8.12.2018]
Dostupné z: <http://дмоб.пф/?page=dynamic§ion=49&article=525>

Seznam příloh:

- (1) PFD schéma linky na výrobu metanolu
- (2) PFD schéma linky na výrobu metanu
- (3) Výpočtový dokument v Excelu (Výpočty.xlsx)