

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV TECHNIKY PROSTŘEDÍ

METODY SNIŽOVÁNÍ EMISÍ OXIDŮ DUSÍKU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Dusil** Jméno: **Matouš** Osobní číslo: **434235**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav techniky prostředí**
Studijní program: **Teoretický základ strojího inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Emise oxidů dusíku a jejich snižování

Název bakalářské práce anglicky:

Emissions of Nitrogen Oxides and Their Reduction

Pokyny pro vypracování:

Popište emise oxidů dusíku, jejich účinky a současnou legislativu v České republice v této oblasti. Zhodnotte vývoj a současný stav kvality ovzduší v ČR z hlediska emisí oxidů dusíku. Popište základní denitrifikační metody v oblasti stacionárních a mobilních zdrojů, s přihlédnutím k technologiím nejvíce používaným v současnosti.

Seznam doporučené literatury:

- 1) Hemerka J., Vybíral P.: Ochrana ovzduší, ČVUT, Praha, 2010.
- 2) Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.: Trends in NO_x abatement: A review, Science of the Total Environment, č. 408, 2010.
- 3) Ročenky Českého hydrometeorologického Ústavu, ČHMÚ Praha.
- 4) Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, Sbírka zákonů ČR.
- 5) firemní materiály

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:


Ing. Pavel Vybíral, Ph.D., ústav techniky prostředí FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

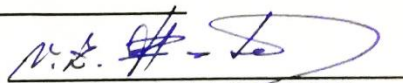
Datum zadání bakalářské práce: **26.04.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **04.06.2018**

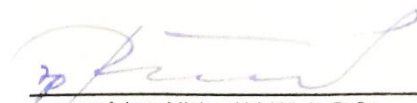
Platnost zadání bakalářské práce:



Ing. Pavel Vybíral, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



doc. Ing. Vladimír Zmrhal, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



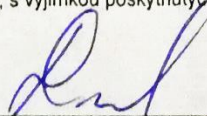
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

26.4.2018

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

SOUHRN

Tato bakalářská práce se zaměřuje na současné metody snižování emisí oxidů dusíku (dále jen NO_x). V první kapitole jsou stručně představeny všechny NO_x, jejich vlastnosti a vliv na zdraví lidí a životní prostředí. Dále je zhodnocen vývoj emisí NO_x a jejich koncentrace v ovzduší v ČR od roku 2000. V další kapitole jsou stručně popsány právní předpisy týkající se této problematiky. V poslední části jsou popsány denitrifikační metody, které se v současnosti nejvíce využívají ke snížení emisí NO_x, a nejnovější vývojové trendy.

SUMMARY

This thesis is focused on the current methods of reducing emissions of nitrogen oxides (NO_x). In the first chapter are briefly presented all NO_x, their properties and effects on human health and the environment. It is further evaluated the development of NO_x emissions and their concentrations in the atmosphere in the Czech Republic since 2000. In the next chapter, are briefly described the legislation on this issue. In the last section are described the denitrification method, which is currently the most used to reduce NO_x emissions, and the latest development trends.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem: „Metody snižování emisí oxidů dusíku“ vypracoval samostatně pod vedením pana Ing. Pavla Vybírala, Ph.D. a s použitím literatury, uvedené na konci mé bakalářské práce v seznamu použité literatury.

V Praze dne

.....

Matouš Dusil

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Vybíralovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní této bakalářské práce, cenné rady a korektury.

OBSAH

Soupis použitého značení.....	- 8 -
Úvod.....	- 10 -
1. Přehled NO _x , jejich vlastnosti, zdravotní a environmentální dopad.....	- 11 -
1.1 Přehled NO _x	- 11 -
1.1.1 Oxid dusný – N ₂ O.....	- 11 -
1.1.2 Oxid dusnatý – NO	- 12 -
1.1.3 Oxid dusitý – N ₂ O ₃	- 12 -
1.1.4 Oxid dusičitý – NO ₂	- 12 -
1.1.5 Oxid dusičný – N ₂ O ₅	- 13 -
2. Vývoj a současný stav ovzduší v ČR z hlediska NO _x	- 13 -
2.1 Srovnání ČR s vybranými státy EU	- 14 -
2.2 Emisní situace v ČR.....	- 15 -
2.3 Imisní situace v ČR.....	- 18 -
3. Legislativa.....	- 19 -
3.1 Emisní a imisní limity pro stacionární spalovací zdroje ZL	- 19 -
3.2 Evropské normy pro mobilní zdroje	- 20 -
4. Denitrifikační technologie	- 21 -
4.1 Dělení NO _x podle způsobu jejich vzniku.....	- 21 -
4.1.1 Vysokoteplotní (termické) NO _x	- 21 -
4.1.2 Palivové NO _x	- 22 -
4.1.3 Promptní NO _x	- 23 -
4.2 Primární opatření.....	- 24 -
4.2.1 Primární opatření u stacionárních zdrojů.....	- 26 -
4.2.2 Primární opatření u mobilních zdrojů.....	- 30 -
4.3 Sekundární opatření	- 34 -
4.3.1 Sekundární opatření u stacionárních zdrojů.....	- 34 -

4.3.2 Sekundární opatření u mobilních zdrojů.....	- 42 -
Závěr	- 48 -
Seznam literatury	- 49 -
Seznam použitých obrázků	- 50 -
Elektronické zdroje obrázků	- 51 -
Seznam použitých grafů.....	- 51 -
Seznam použitých tabulek	- 51 -

SOUPIS POUŽITÉHO ZNAČENÍ

AdBlue	komerční název 32,5% roztoku vody a močoviny
BOOS	[Burner Out Of Service] dvoustupňové spalování s hořáky přivádějícími pouze dopalovací vzduch
BS	[Burner Staging] obecný název pro spalovací metody se stupňovitým přívodem vzduchu / paliva
CNG	[Compressed Natural Gas] stlačený zemní plyn
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
EGR	[Exhaust Gas Recirculation] zpětné vedení výfukových plynů
EURO	běžně užívaný název pro evropské emisní normy pro motorová vozidla
FR	[Fuel Reburning] třístupňové spalování
HP / LP	[High Pressure / Low Pressure] vysokotlakový / nízkotlakový
IFR	[In Furnace Reburning] třístupňové spalování
ISKO	Informační systém kvality ovzduší
LAT	dolní mez pro posuzování
LEA	[Low Exces Air] metoda spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu
LNB	[Low NO _x Burner] nízkoemisní hořák
LNT	[Lean NO _x Trap] metoda zásobníkového katalyzátoru
LPG	[Liquefied Petroleum Gas] zkapalněný plyn
LV	emisní limit
NFR	[Nomenclature For Reporting] systém klasifikace sektorů pro sledování emisních zdrojů
NO _x	souhrnné označení oxidů dusíku
NSCR	neselektivní katalytická redukce
OFA	[OverFire Air] dvoustupňové spalování s přívodem dopalovacího vzduchu tryskami nad primární zónu
RAPO	[Reduced Air Preheat Operation] metoda spalování se sníženým předehřevem spalovacího vzduchu
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší
SCR	selektivní katalytická redukce
SNCR	selektivní nekatalytická redukce
SNCR	selektivní nekatalytická redukce
SO _x	souhrnné označení oxidů síry

TSC	[Two Stage Combustion] dvoustupňové spalování
TWC	[Three Was Catalyst] třicestný katalyzátor
UAT	horní mez pro posuzování
ZL	znečišťující látka
α	součinitel přebytku spalovacího vzduchu

ÚVOD

V posledních letech se stále více klade důraz na ekologii a s tím je spojena i snaha snížit ekologickou zátěž, která je nedílnou součástí progresivního rozvoje lidské civilizace. S rostoucími nároky populace a technologickým pokrokem je stále důležitější využívat obnovitelné zdroje energie či hledat zdroje nové a naučit se je účinně a šetrně využívat.

Tento úkol je však pro svou náročnost během na dlouhou trať, a tak se hledají i taková řešení, která se dají aplikovat na stávající technologie.

Tato disciplína svou komplexností vyžaduje pozornost širokého spektra odborníků nejen z řad vědců a inženýrů, ale i např. politiků a jiných veřejných činitelů. Je to právě zpřísnující se legislativa, která nutí světový průmysl k nemalým investicím do vývoje nových systémů pro snižování emisí.

Zavádění technologických opatření, vývoj nových denitrifikačních metod a obměna vozového parku společně přispívají ke zlepšující se situaci nejen v ČR, ale v celé Evropě a dalších částech světa. Nebýt tlaku ze strany příslušných orgánů státní správy či dokonce EU by k takovému pokroku v technologiích zřejmě nedošlo.

Tato práce popisuje situaci v České republice z hlediska emisí a imisí NO_x , vlastnosti a vliv těchto látek na zdraví člověka a na životní prostředí a způsob jejich vzniku při spalování paliv.

V další části je stručně popsán legislativní rámec platný v současnosti v ČR, který upravuje maximální povolené emise a imise NO_x , způsob jejich měření a vyhodnocování.

V závěrečné části této práce jsou popsány jednotlivé technologie eliminace tvorby NO_x a jejich následného snižování, srovnání jejich využití u stacionárních a mobilních zdrojů ZL a shrnutí nových vývojových trendů v této oblasti.

1. PŘEHLED NO_x, JEJICH VLASTNOSTI, ZDRAVOTNÍ A ENVIRONMENTÁLNÍ DOPAD

Mezi látky souhrnně označované jako NO_x se nejčastěji řadí oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO₂). Tyto 2 hlavní složky spolu tvoří přes 90 % antropogenních emisí NO_x. Patří sem ale i další dusíkaté sloučeniny, ostatní oxidy dusíku či nitrózní plyny. Tyto látky budou v této kapitole stručně popsány, v dalším textu však pod pojmem NO_x budou míněny pouze NO a NO₂. [1]

V České republice, ale i v dalších zemích, jsou hlavním zdrojem těchto látek zejména silniční doprava a ostatní mobilní zdroje emisí. Mezi další zdroje patří stacionární spalovací stanice a průmyslová výroba. V menším množství dochází k emisím i přírodními pochody.

1.1 Přehled NO_x

1.1.1 Oxid dusný – N₂O

Oxid dusný, také označován jako rajský plyn, je bezbarvý a nehořlavý plyn, za normálních podmínek nereaktivní. Je známý hlavně pro své použití ve zdravotnictví, kde se dříve využíval jako anestetikum. Dnes se používá pro zmírnění bolesti při porodu či v zubních ordinacích [3]. Dále se využívá např. jako hnací plyn ve sprejích, podobně jako freony. [1]

Stejně jako freony je jedním z plynů, které mají negativní dopad na ozonovou vrstvu. Je to způsobeno tím, že v horních vrstvách atmosféry oxiduje ozon a tím přispívá k narušení této vrstvy. Také absorbuje velkou část infračerveného záření a podílí se na skleníkovém efektu. Pro stanovení míry vlivu na globální oteplování byl stanoven index GWP (Global Warming Potential). Pro ilustraci, na této stupnici, jejíž měřítkem je skleníkový plyn CO₂ s hodnotou GWP 1, má N₂O hodnotu GWP 310. [4]

Převážnou část emisí oxidu dusného tvoří přirozené uvolňování z půdy, zbytek připadá lidské činnosti, používání umělých hnojiv, chemickému průmyslu a malou část tvoří i zplodiny vzniklé spalováním.

Z hlediska emisních a imisních koncentrací není ve srovnání s NO a NO₂ významný. Při spalování vzniká pouze při nižších teplotách, cca pod 600 °C, zejména ve fluidních kotlích. Při vyšších teplotách dochází k jeho rozkladu na atomární dusík a kyslík. [1]

1.1.2 Oxid dusnatý – NO

Oxid dusnatý se svou měrou podílí na emisích NO_x více než 90 %. Je bezbarvý, nehořlavý, paramagnetický a bez zápachu. Pro člověka je ve vyšších koncentracích a po delší době vystavení toxický. Způsobuje potíže horních cest dýchacích a další respirační problémy. [1, 2]

Má i negativní účinky na vegetaci a podílí se na tvorbě přízemního ozonu, zejména v letních měsících (fotochemický smog).

Vzniká při spalování paliv při vysokých teplotách a vysokém tlaku, nejčastěji ve spalovacích motorech. Zdrojem je dusík a kyslík obsažený v nasávaném vzduchu.

Snadno se oxiduje za vzniku oxidu dusičitého, který se dále hydratuje za vzniku kyseliny dusičné. Ta se v reakci s vodní párou obsaženou v atmosféře podílí na tvorbě kyselých dešťů. [1, 2]

1.1.3 Oxid dusitý – N₂O₃

Oxid dusitý je za normálních podmínek vysoce nestabilní plyn a téměř okamžitě se rozpadá. Stabilní je pouze jako kapalina nebo krystal. V kapalném stavu je vysoce toxický a má tmavě modrou barvu. [5, 8]

Vzniká sloučením NO a NO₂ při teplotě nižší než -21 °C a při dosažení bodu varu 3 °C se rozkládá zpět na tyto složky. [5, 8]

Nemá žádné technické využití a vzhledem k jeho vlastnostem je z hlediska ochrany ovzduší irelevantní. [5, 8]

1.1.4 Oxid dusičitý – NO₂

Oxid dusičitý je dalším ze dvou nejvýznamnějších sloučenin skupiny NO_x. Vyskytuje se ve formě monomeru NO₂ a dimeru N₂O₄. Za nižších teplot, tedy v kapalně a krystalické formě jsou tyto složky ve vzájemné rovnováze. V plynné fázi, při vysokých teplotách typických pro spalování, je dimerní forma nestabilní a při teplotě vyšší než 140 °C dochází k její úplné přeměně na monomer. [1, 2]

Plynný NO_2 je hnědě zbarvená a vysoce agresivní látka. Má podobné negativní dopady na zdraví a životní prostředí jako NO . Stejně se podílí na fotochemickém smogu, kyselých deštích či tvorbě přízemního ozonu.

Vzniká ve spalovacích motorech a stacionárních zdrojích oxidací NO vzdušným kyslíkem za vysokých teplot. V přírodě vzniká z bakteriální činnosti, sopečné činnosti či rozkladem kyseliny dusičné. [1, 2]

1.1.5 Oxid dusičný – N_2O_5

Oxid dusičný je jediným ze všech NO_x , který je za běžných podmínek krystalický. Sublimuje až při teplotě okolo $30\text{ }^\circ\text{C}$. Dá se připravit pouze laboratorně, a to dehydratací kyseliny dusičné, proto není ve vztahu k životnímu prostředí nijak zajímavý. [5, 8]

Mezi další sloučeniny, které mají negativní dopad na zdraví živých organismů či životní prostředí, se mohou řadit i některé kyseliny dusíku a jiné dusíkaté plyny. Tyto látky jsou však v poměru k emisím NO_x minoritní. Nadcházející text je omezen pouze na NO a NO_2 . Tyto dva oxidy budou nadále souhrnně nazývány NO_x . [5, 8]

2. VÝVOJ A SOUČASNÝ STAV OVZDUŠÍ V ČR Z HLEDISKA NO_x

Česká republika se řadí mezi vyspělé státy a jako taková se neobejde bez průmyslové výroby. Tato činnost ale přispívá ke znečišťování životního prostředí. Navíc díky své strategické poloze je často využívána jako tranzitní země pro silniční nákladní dopravu. Tato situace činí z České republiky jednu z nejvíce znečištěných zemí Evropské unie, co se týče kvality ovzduší.

Vzhledem k tomu, že v troposféře (spodní vrstva atmosféry) dochází k intenzivnímu proudění, které významně ovlivňuje koncentraci látek, potažmo škodlivin, na daném území, je pro kvantifikaci stavu ovzduší nutno rozlišovat mezi znečišťováním (emisemi) a znečištěním (imisemi). [1, 2]

Emise souvisí s činností, při níž dochází k produkci škodlivých látek a vztahují se tedy ke zdroji ZL. Mírou znečišťování je množství škodlivin za daný časový úsek. Emisní ukazatele slouží k posouzení jednotlivých zdrojů ZL. [1, 2]

Imise na druhou stranu popisují stav ovzduší a vyjadřují se např. hmotnostní koncentrací dané látky.

2.1 Srovnání ČR s vybranými státy EU

Tab. 1 - Srovnání vybraných zemí EU dle emisních ukazatelů za rok 2015

(vlastní zpracování s využitím [6, 13])

Země EU	Množství emisí NO _x [t]	Měrné územní emise [kg/km ²]	Měrné emise na obyvatele [kg/obyv.]
EU (průměr)	276 815	1 768	15,20
Belgie	197 209	6 462	17,47
Česká republika	164 559	2 087	15,59
Německo	1 187 449	3 326	14,45
Francie	835 455	1 527	12,53
Itálie	763 009	2 533	12,58
Rakousko	149 123	1 778	17,14
Polsko	713 804	2 283	18,80
Slovensko	86 213	1 758	15,89
Finsko	139 653	413	25,45
UK	918 342	3 751	14,05

V tab. 1 jsou uvedeny vybrané emisní ukazatele některých členských států EU včetně unijního průměru. Množství emisí NO_x je celkové množství vyprodukované všemi zdroji v roce 2015 na území dané země. Měrné územní emise vyjadřují průměrnou hustotu emisí na 1 km² a lépe tak vyjadřují intenzitu znečišťování v jednotlivých státech. Dalším významným ukazatelem jsou měrné emise na jednoho obyvatele, které mají vliv na hodnocení dopadu znečišťování na zdraví populace. Z tab. 1 vyplývá, že Česká republika mírně zaostává za evropským průměrem, v případě měrných územních emisí o 18 %, u měrných emisí na obyvatele o 2 %. Tento stav se však v posledních letech stále zlepšuje, viz tab. 2, a to zejména díky přísnějším legislativním omezením, která nutí různé subjekty podílející se na emisích ZL k hledání a zavádění technologických či jiných opatření.

2.2 Emisní situace v ČR

K tomu, aby bylo možné sledovat míru emisí, je potřeba provádět měření a analyzovat získaná data. O tuto činnost se stará Český hydrometeorologický ústav. Emise škodlivin se shromažďují v Registru emisí a zdrojů znečištění ovzduší, který je součástí Informačního systému kvality ovzduší. Pro klasifikaci REZZO rozděluje zdroje ZL do 4 kategorií [1, 2, 6]:

- REZZO 1: velké stacionární zdroje s tepelným příkonem nad 5 MW
- REZZO 2: střední stacionární zdroje s tepelným příkonem 0,3 – 5 MW
- REZZO 3: malé stacionární zdroje s tepelným příkonem do 0,2 MW
- REZZO 4: mobilní zdroje znečišťování

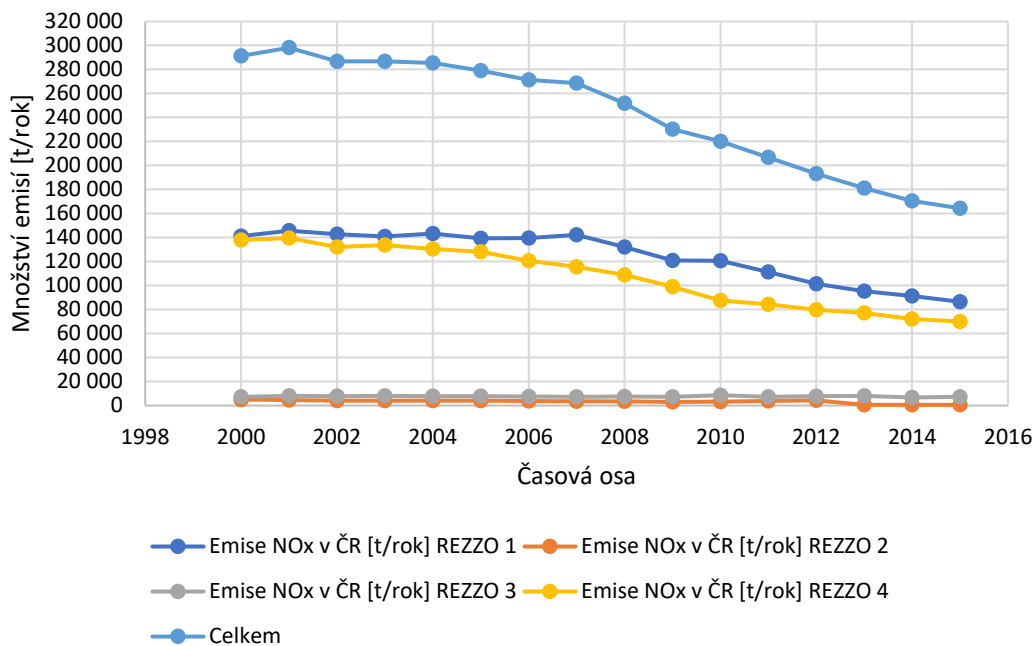
Typ zdroje	Stacionární zdroje			Mobilní zdroje
	Vyjmenované	Vyjmenované	Nevyjmenované	
Databáze	REZZO 1	REZZO 2	REZZO 3	REZZO 4
Obsah databáze	stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném příkonu vyšším než 5 MW a zařízení zvláště závažných technologických procesů	stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném příkonu od 0,3 do 5 MW, zařízení závažných technologických procesů	stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném příkonu nižším než 0,3 MW a zařízení technologických procesů, nespádajících do kategorií REZZO 1 a 2, plochy, na kterých jsou prováděny práce, které mohou způsobovat znečišťování ovzduší	silniční doprava, nesilniční doprava, železniční doprava, vodní doprava, letecká doprava, nespalovací emise z dopravy
Způsob sledování	zdroje jednotlivě sledované	zdroje jednotlivě sledované	zdroje hromadně sledované	zdroje hromadně sledované

Obr. 1 - Dělení zdrojů ZL dle kategorií REZZO [8]

Následující tabulka ukazuje, jak se měnilo množství emisí NO_x v ČR od roku 2000 do roku 2015.

Tab. 2 - Vývoj emisí NO_x dle sektorů REZZO od roku 2000 (vlastní zpracování s využitím [6])

Emise NO _x v ČR [t/rok]					
Rok	REZZO 1	REZZO 2	REZZO 3	REZZO 4	Celkem
2000	141 080	5 001	7 151	138 074	291 305
2001	145 671	4 705	8 195	139 559	298 130
2002	142 701	4 034	7 753	132 196	286 685
2003	140 916	3 981	8 109	133 796	286 802
2004	143 173	4 080	7 833	130 503	285 589
2005	139 185	4 053	7 836	127 996	279 071
2006	139 525	3 748	7 458	120 631	271 363
2007	142 196	3 510	7 165	115 667	268 538
2008	131 969	3 498	7 428	108 983	251 878
2009	120 774	3 105	7 379	98 926	230 184
2010	120 678	3 357	8 634	87 454	220 124
2011	111 278	3 863	7 341	84 364	206 845
2012	101 354	4 324	7 883	79 743	193 304
2013	95 404	623	8 091	77 040	181 158
2014	91 235	566	6 732	72 039	170 573
2015	86 482	577	7 310	70 050	164 419



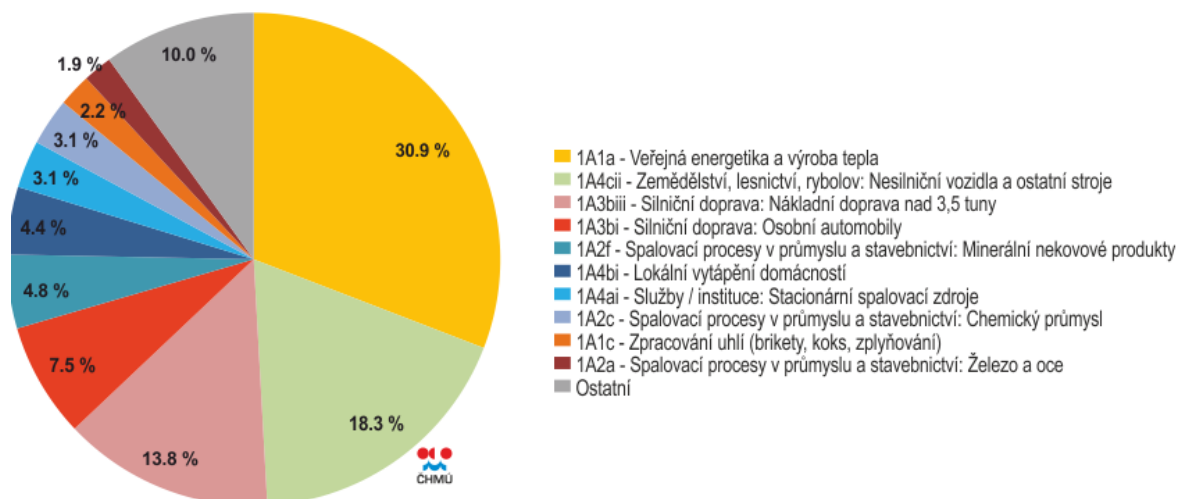
Graf 1: Vývoj emisí NO_x v ČR od roku 2000 (vlastní zpracování s využitím [6])

Z grafu 1 je patrné, jak se měnila úroveň emisí NO_x v ČR od roku 2000 v rámci jednotlivých sektorů dle REZZO. REZZO 1, 2 a 4 vykazují klesající trend, REZZO 3 spíše stagnuje. Sektory REZZO 2 a 3 ovšem přispívají k celkovému znečišťování pouze asi 5 %.

Celkové emise se od roku 2000 k roku 2015 snížily téměř o 44 %, v sektoru REZZO 4 byl pokles 49 %, v sektoru REZZO 1 došlo ke snížení o 39 % a v sektoru REZZO 2 o 88 %.

Z grafu 1 je také patrný význam mobilních zdrojů. Silniční i mimo-silniční mobilní zdroje se na celkové tvorbě NO_x podílejí téměř 50 %. Vzhledem k nemožnosti měřit emise všech mobilních zdrojů, pohybujících se na území ČR, mohou být skutečná čísla i vyšší.

Na obr. 2 je znázorněn podíl jednotlivých sektorů NFR (Nomenclature For Reporting – systém pro klasifikaci sektorů podílejících se na emisích ZL) na celkových emisích NO_x v ČR v roce 2015. Na prvním místě je energetický průmysl, tedy elektrárny a teplárny, které k výrobě energie a tepla spalují velké množství paliva, převážně uhlí. Na dalších místech jsou různé mobilní zdroje z oblasti zemědělství, lesnictví a rybolovu a nákladní a osobní vozidla silniční dopravy. Tyto zdroje dohromady přispívají ke znečišťování téměř 40 %. Na zbylých emisích se podílejí všechny zbývající sektory průmyslu, služeb a domácnosti.

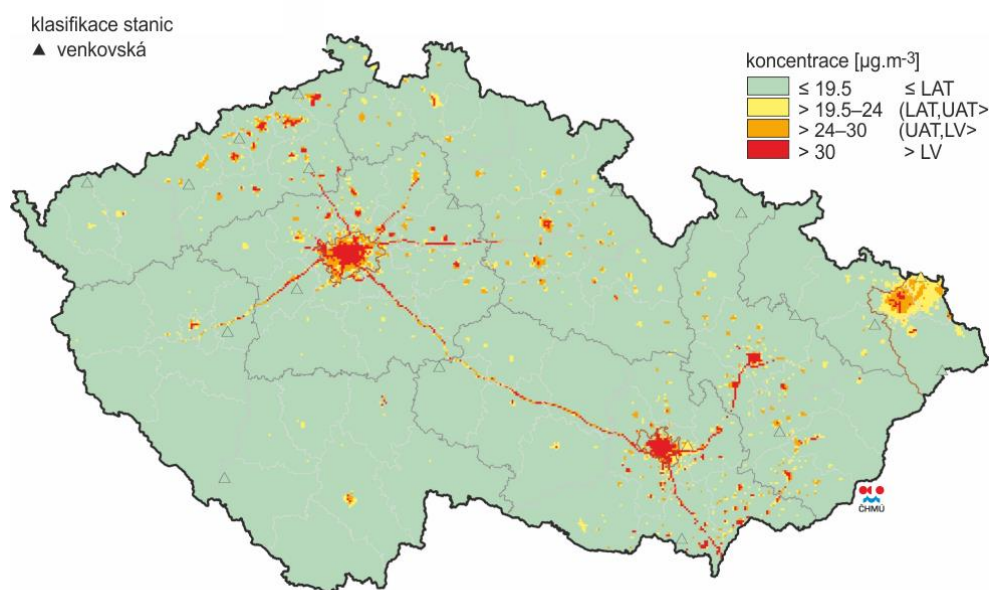


Obr. 2 - Podíl sektorů zdrojů na celkových emisích NO_x v roce 2015 [6]

2.3 Imisní situace v ČR

Kvalita ovzduší, potažmo jeho znečištění úzce souvisí s jeho znečišťováním. Vlivem vzdušného proudění dochází k unášení znečišťujících látek mnohdy i na velké vzdálenosti, často i na území dalších států. Navíc v atmosféře dochází k reakcím těchto primárních ZL s jinými sloučeninami za vzniku sekundárních ZL. Proto se kvalita ovzduší sleduje hlavně v hustě zalidněných oblastech či krajinných oblastech (např. parky, CHKO, přírodní rezervace apod.), tedy tam, kde může zhoršená kvalita ovzduší negativně ovlivnit zdraví lidí, zvířat, či životní prostředí. [1, 2]

Následující Obr. 3 ilustruje rozložení koncentrace NO_x v ČR v roce 2016.



Obr. IV.3.3 Pole roční průměrné koncentrace NO_x , 2016

Obr. 3 - Rozložení koncentrace NO_x v ČR v roce 2016 [6]

Je patrné, že nejvyšší koncentrace NO_x se nachází ve velkých městech s hustou dopravou a průmyslovou výrobou, v průmyslových zónách a podél silničních tahů.

Informace o imisích ZL jsou získávány z automatizovaných monitorovacích stanic, které jsou ve správě ČHMÚ, Zdravotních ústavů, různých organizací (např. ČEZ a.s.) či samotných měst. Tyto informace jsou dále zpracovávány a shromažďovány v ISKO. [6]

Výroční zpráva ČHMÚ udává, že roční imisní limit pro NO₂ byl v roce 2016 překročen na 4 monitorovacích stanicích s intenzivní dopravou, 2 stanice se nacházejí v Praze a 2 v Brně. Hodinové imisní limity pro NO₂ nebyly v tomto roce překročeny na žádné stanici. [6]

3. LEGISLATIVA

3.1 Emisní a imisní limity pro stacionární spalovací zdroje ZL

Ochranou ovzduší se zabývá mnoho právních předpisů. Pro ČR platí závazné předpisy, které vycházejí ze směrnic EU. Imisní limity a stropy vycházejí z rámcové směrnice 2008/50/ES. Pro emisní limity a stropy je výchozí směrnicí 2010/75/ES. [9]

Nejvyšší právní předpis pro ochranu ovzduší v ČR je zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší. [9, 10]

Imisní problematikou se zabývá vyhláška č. 330/2012 Sb., o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. [11]

Emisní problematikou se zabývá vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. [12]

Následující tab. 3 Shrnuje imisní limity pro ochranu zdraví a ochranu ekosystémů a vegetace.

Tab. 3 - Imisní limity pro ochranu zdraví a ochranu ekosystémů a vegetace (vlastní zpracování s využitím [6])

Znečišťující látka	Doba průměrování	Mez pro posuzování [$\mu\text{g} / \text{m}^3$]		Imisní limit LV [$\mu\text{g} / \text{m}^3$]
		LAT	UAT	
NO ₂	1 hodina	100 (max. 18x za rok)	140 (max. 18x za rok)	200 (max. 18x za rok)
	Kalendářní rok	26	32	40
NO _x	Kalendářní rok	19,5	24	30

Imisní limity pro NO₂ jsou stanovené pro ochranu zdraví, pro NO_x pro ochranu ekosystémů a vegetace. [1]

Vyhláška č. 415/2012 Sb., stanovuje obecné a specifické emisní limity.

Obecné emisní limity jsou stanovené pro určité znečišťující látky nebo jejich skupiny. Hodnoty obecných emisních limitů jsou stanoveny v příloze č. 9 k vyhlášce č. 415/2012 Sb. [12]

Specifické emisní limity jsou stanovené pro jednotlivé typy stacionárních spalovacích zdrojů, a to buď vyhláškou č. 415/2012 Sb., přílohami č. 2 – 8, nebo krajským úřadem s povolením provozu podle § 11 odst. 2 písm. d) pro jednotlivý stacionární zdroj.

Krajský úřad ovšem nesmí stanovit emisní limit stejný nebo vyšší, než udává vyhláška č. 415/2012 Sb. [12]

Pokud je pro dané zařízení stanoven specifický emisní limit, platí tento přednostně před obecným emisním limitem.

3.2 Evropské normy pro mobilní zdroje

Emisní normy známé jako EURO vydává Evropská komise už od roku 1982 (tzv. EURO 0). Tyto normy stanovují emisní limity pro motorová vozidla, jejich klasifikaci, způsob a podmínky pro měření emisí apod. [14]

V současnosti je v ČR nejrozšířenější norma EURO 5 a 6. Stále jsou v provozu i vozidla splňující normy nižší, ty už ale neplatí pro homologaci nových vozidel. Následující

tab. 4 shrnuje emisní limity od normy EURO 3 (EURO 1 a 2 neuvažovaly NO_x samostatně, ale spolu s emisemi HC) po současnost. [14]

Tab. 4 – Přehled emisních limitů pro NO_x [g / km] – EURO 3 až EURO 6 (vlastní zpracování s využitím [14])

Norma [rok]	Osobní automobily		Lehká užitková vozidla	
	benzín	nafta	benzín	nafta
EURO 3 [2000]	0,15	0,5	0,21	0,78
EURO 4 [2005]	0,08	0,25	0,11	0,39
EURO 5 [2009]	0,06	0,2	0,082	0,31
EURO 6 [2014]	0,06	0,08	0,082	0,125

Emisní limit pro těžká nákladní vozidla a autobusy podle EURO VI od roku 2010 0,5 g / kWh. [14]

4. DENITRIFIKAČNÍ TECHNOLOGIE

V předchozí kapitole byl vyzdvihnut význam legislativních opatření pro snižování emisí ZL, avšak tato opatření by sama o sobě nepřinesla žádný pokrok ve zlepšování kvality ovzduší. To, co v konečném důsledku omezuje vznik ZL při spalování fosilních paliv, výrobě chemických látek a dalších procesech, jsou technologická opatření.

V případě snižování emisí oxidů dusíku se hovoří o tzv. denitrifikaci. Denitrifikační opatření se dělí na primární, omezující tvorbu NO_x, a sekundární, která snižují množství již vzniklých NO_x. [1]

V následujících podkapitolách budou popsány jednotlivé technologie jak primárních, tak sekundárních opatření, a to pro stacionární zdroje ZL a zdroje mobilní.

4.1 Dělení NO_x podle způsobu jejich vzniku

NO_x vznikají především při spalovacích procesech za vysokých teplot. V této podkapitole bude popsáno, jak se NO_x dělí podle způsobu jejich vzniku při spalování.

4.1.1 Vysokoteplotní (termické) NO_x

Vysokoteplotní NO_x vznikají ze spalovacího vzduchu v nejteplejší části spalovacího prostoru při teplotách přesahujících 1000 °C. Molekuly dusíku se při takovéto teplotě

přestávají chovat jako inertní plyn a reagují s atomárním kyslíkem. Vysoká teplota rovněž způsobuje rozklad molekul kyslíku a dusíku za vzniku radikálů, které se následně slučují na NO_x . Oba způsoby vzniku jsou popsány následujícími základními rovnicemi. [1, 2]



Podíl termických NO_x prudce stoupá se zvyšující se teplotou, koncentrací O_2 ve spalovacím vzduchu, hodnotou přebytku spalovacího vzduchu α a dobou setrvání ve spalovacím prostoru. Z těchto důvodů vyplývá, že problém termických NO_x se týká zejména spalování plyných paliv. [1, 2]

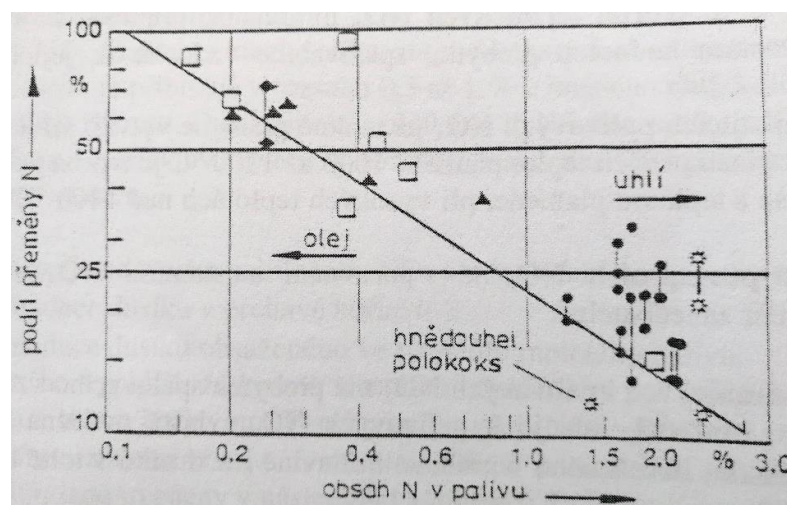
4.1.2 Palivové NO_x

Palivové NO_x vznikají z dusíku chemicky vázaného ve spalovaném palivu. Množství takto vzniklých NO_x je tedy závislé na typu použitého paliva, respektive na jeho chemickém složení. U tuhých paliv záleží také na podílu prchavé a tuhé hořlaviny, nejen na celkovém obsahu dusíku. [1, 2]

Vzhledem ke skutečnosti, že mechanismus tvorby NO_x z dusíku obsaženého v plyných palivech je stejný jako u termických NO_x , se problematika palivových NO_x vztahuje pouze k palivům tuhým a kapalným. [1, 2]

Jak bude uvedeno dále, palivové NO_x vznikají při daných teplotách v poměrně širokém pásmu koncentrací.

Toto lze částečně vysvětlit na následujícím Obr. 4.



Obr. 4 - Vliv obsahu N v palivu na podíl přeměny N na NO_x [1]

Zde je vidět, že s rostoucím obsahem N v palivu se podíl přeměny N na NO_x snižuje, jinými slovy klesá účinnost konverze N na NO_x . Dalšími faktory jsou hodnota přebytku spalovacího vzduchu α , podíl prchavé a tuhé hořlaviny a struktura paliva (jemnost mletí).

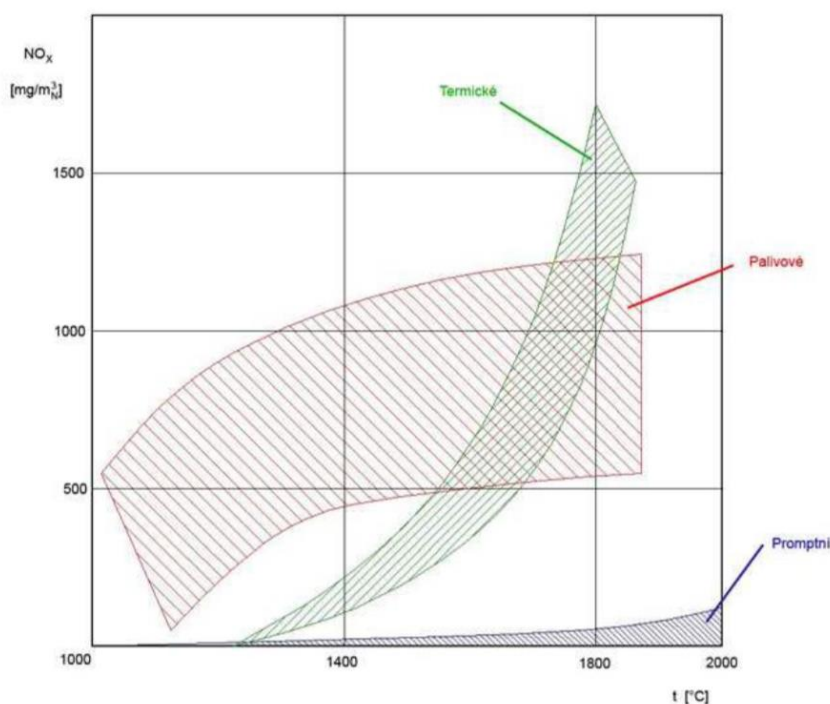
Z uvedeného vyplývá význam palivových NO_x u kapalných paliv, která se spalují převážně v mobilních zdrojích ZL.

4.1.3 Promptní NO_x

Promptní neboli okamžité NO_x vznikají v počáteční fázi spalování na okraji plamene, kde je teplota nejvyšší, a to reakcí N_2 s uhlovodíkovými radikály. Mechanismem vzniku se dají zařadit mezi palivové NO_x . Promptní NO_x se na celkové tvorbě podílí jen minimálně. [1, 2]

Od termických a palivových NO_x se promptní NO_x liší tím, že jejich tvorba nezávisí na teplotě plamene, době setrvání ani na množství přebytku spalovacího vzduchu α . Z toho plyne, že tvorbu promptních NO_x nelze téměř ovlivnit. [1, 2]

Obr. 5 ilustruje závislost tvorby jednotlivých typů NO_x na teplotě.

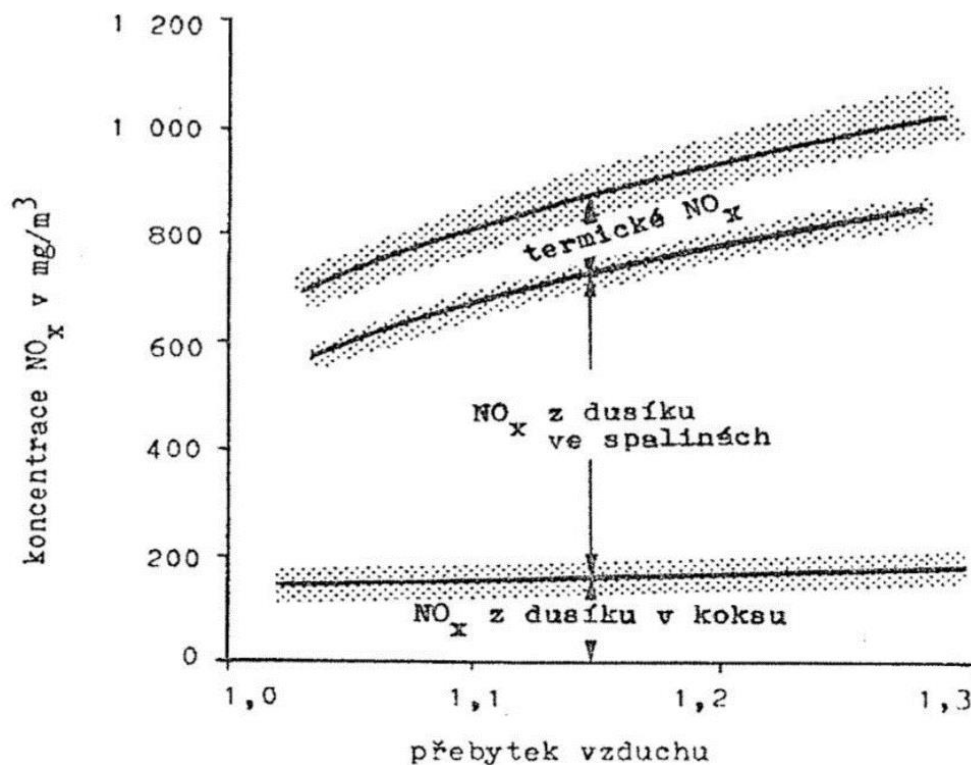


Obr. 5 - Vznik různých druhů NO_x v závislosti na teplotě [2]

Zde je patrné, že množství promptních NO_x je vzhledem k ostatním typům zanedbatelné. Pro termické NO_x je zásadní teplota plamene. Při teplotách nad 1400 °C, které úzce

souvisí i s množstvím přebytku spalovacího vzduchu α , jejich tvorba prudce roste, zatímco vznik palivových NO_x je téměř konstantní.

Na Obr. 6 je znázorněna závislost tvorby termických a palivových NO_x vzhledem k hodnotě přebytku spalovacího vzduchu α . Pro palivové NO_x je zde zvlášť zobrazena závislost dle podílu prchavé a tuhé hořlaviny v palivu.



Obr. 6 - Závislost tvorby NO_x na hodnotě přebytku spalovacího vzduchu α [2]

4.2 Primární opatření

Primární opatření omezují vznik a tvorbu NO_x . Toho lze docílit modifikací spalovacího procesu a úpravou spalovacích komor či motorů. I když lze spalování samo o sobě řídit velmi složitě, je možné tuto snahu rozdělit na několik částí. Je známo, že na tvorbu NO_x má největší vliv spalovací teplota, hodnota přebytku přiváděného spalovacího vzduchu α , potažmo jeho složení (koncentrace dusíku a kyslíku), typ spalovaného paliva (množství dusíku vázaného v palivu, podíl hořlaviny a prchavé složky), doba spalovacího procesu (doba setrvání ve spalovacím prostoru) či charakter teplotního pole ve spalovacím prostoru. [1, 2]

Jednotlivá primární opatření se liší podle toho, které z typů NO_x při daném procesu převládají.

Pro omezení vzniku termických NO_x , které vznikají nejvíce při spalování plynných a kapalných paliv, je klíčové [1, 2]:

- snížení teploty plamene, které úzce souvisí i s teplotou spalovacího vzduchu
- snížení koncentrace kyslíku ve spalovacím prostoru, čehož lze dosáhnout snížením množství přebytku spalovacího vzduchu α
- zkrácení reakční doby, např. rychlým ochlazením plamene.

Pro omezení tvorby palivových NO_x při spalování tuhých paliv se využívá [1, 2]:

- použití vhodného paliva s nižším obsahem dusíku, vyšším prchavým podílem v hořlavině
- jemného namletí paliva
- snížení koncentrace kyslíku snížením α či recirkulací spalin
- zrovnoměnění teplotních gradientů (odstranění teplotních špiček)

Primární opatření lze také dělit podle náročnosti a rozsahu jejich realizace na [2, 8]:

- opatření **prvé generace**, bez rozsáhlých úprav spalovacího systému
 - seřízení spalovacího zařízení
 - nízký přebytek α
 - optimalizace využití jednotlivých hořáků
 - zavedení nízkoemisních hořáků (LNB)
- opatření **druhé generace**, snižující koncentraci kyslíku ve spalovacím prostoru a omezující teplotní špičky
 - použití nízkoemisních hořáků
 - recirkulace spalin
 - stupňovitý přívod paliva, vzduchu či kombinace obojího
- opatření **třetí generace**, kombinující několik různých přístupů k omezení tvorby NO_x
 - kombinace výše zmíněných opatření
 - nové vývojové trendy

4.2.1 Primární opatření u stacionárních zdrojů

Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu α (LEA)

Tato metoda první generace je vhodná pro všechny druhy spalovaného paliva. Snížením množství přebytku spalovacího vzduchu α dojde ke snížení koncentrace O_2 a tím se sníží i teplota plamene, což vede ke snížení tvorby termických i palivových NO_x . Nejčastěji se tato metoda využívá u kotlů spalujících hnědé uhlí. [1, 2, 8, 15]

Výhody:

- jednoduchost
- cena
- zvýšení účinnosti spalovacího zařízení
- redukce NO_x až o 20 %

Nevýhody

- nestabilita plamene
- tvorba nedopalu (saze)
- zvýšená tvorba CO
- koroze vnitřních ploch spalovacího zařízení

Vliv přebytku spalovacího vzduchu α na tvorbu NO_x je na Obr. 6, str. 24.

Snížení přehřátí spalovacího vzduchu (RAPO)

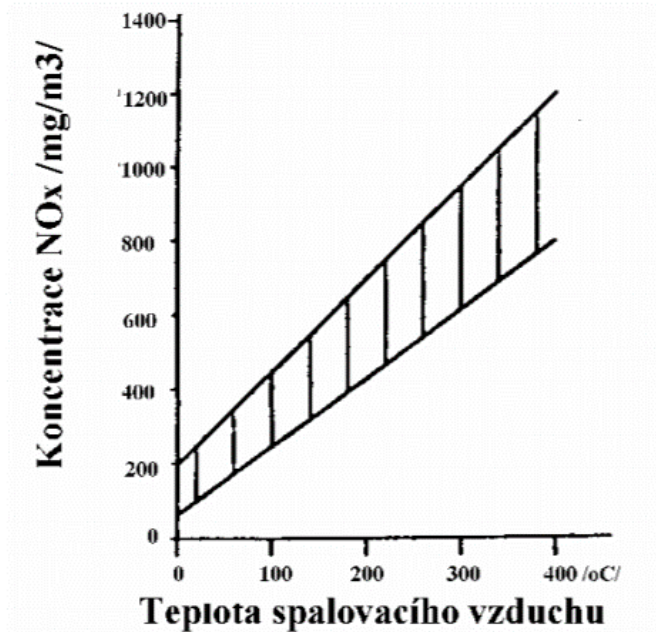
Tato metoda je svou technologickou nenáročností také zástupcem první generace primárních opatření. Snížením teploty přiváděného vzduchu se sníží celková teplota uvnitř spalovacího prostoru, viz Obr. 7, tedy i v primární spalovací zóně, kde dochází k nejintenzivnějšímu vzniku termických NO_x . Tato metoda se ovšem samostatně moc neuplatňuje, jelikož významně snižuje tepelnou účinnost zařízení. Z tohoto důvodu je vhodná k použití jen u nových zařízení, a to pouze v kombinaci s dalšími opatřeními. [1, 2, 8, 15]

Výhody

- Jednoduchost
- Cena

Nevýhody

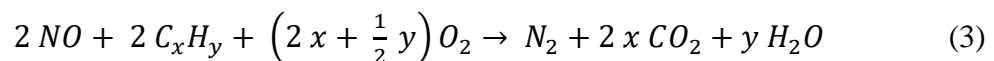
- Snížení tepelné účinnosti zařízení
- Nízká efektivita redukce NO_x
- Vznik nedopalu
- Špatný průběh samotného hoření



Obr. 7 - Vliv teploty spalovacího vzduchu na tvorbu NO_x [8]

Nestechiometrické spalování (spalování se stupňovitým přívodem paliva / vzduchu)

Podstatou všech stupňovitých přívodů paliva či vzduchu je vytvoření redukční atmosféry v oblasti nad plamenem v první fázi hoření, které probíhá podle následující obecné rovnice [1, 2, 8, 15]:

➤ **Dvoustupňové spalování (TSC / BS)**

Tato metoda spočívá ve dvoustupňovém přívodu paliva a spalovacího vzduchu. V první fázi se do spalovacího prostoru přivádí podstechiometrická směs paliva a vzduchu. V této fázi je plamen deficitní na O₂ a uplatňuje se redukční účinek uhlovodíků na NO_x. V druhé fázi hoření se spalují produkty nedokonalého spalování z první fáze spolu se zbytkem spalovacího vzduchu. Touto metodou se eliminuje vznik převážně palivových, částečně také termických NO_x. Dá se využít pro všechny typy paliva a lze realizovat mnoha způsoby. [1, 2, 8, 15]

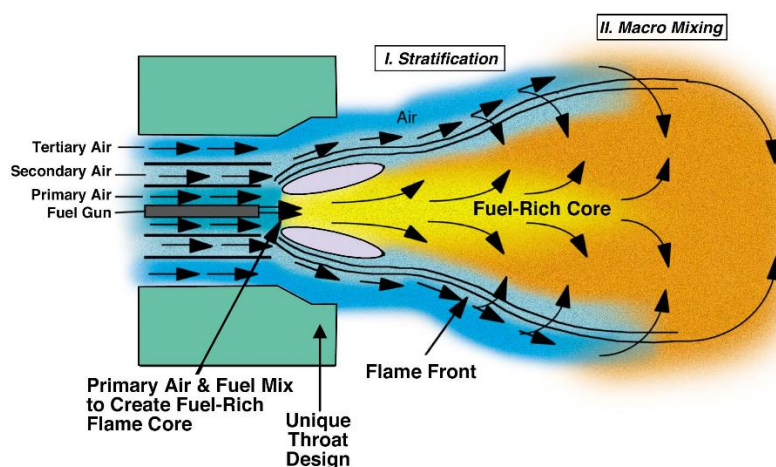
Výhody

- Redukce NO_x o 35-50 %
- Variabilita provedení

Nevýhody

- Náročnější realizace oproti předchozím opatřením
- **Nízkoemisní hořáky (LNB)**

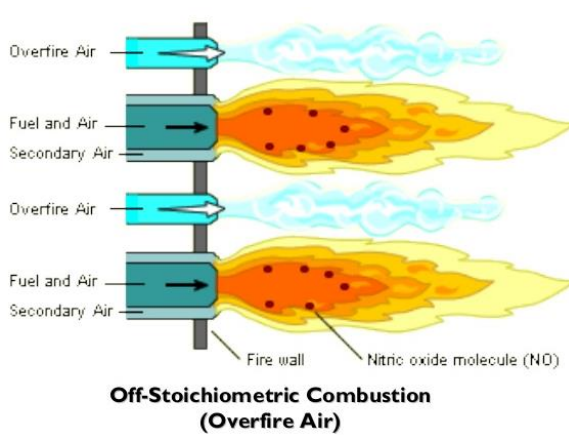
Tato metoda spočívá v takovém konstrukčním řešení samotného hořáku, které zajišťuje stupňovitý přívod spalovacího vzduchu kolem plamene. Tímto způsobem vznikne plamen bohatý na palivo a chudý na kyslík (podstechiometrické spalování v redukční atmosféře) a okolo plamene zóna sekundárního spalování (spalování NO_x vzniklých v oblasti plamene dopalovacím vzduchem), případně dále terciárního spalování (konečné dopalování), viz Obr. 8. Výhodou této metody je možnost kombinace prakticky se všemi ostatními metodami, stabilní plamen a redukce NO_x o 30-50 %. Nevýhodou je vyšší tvorba CO a popílku. [1, 2, 8, 15]



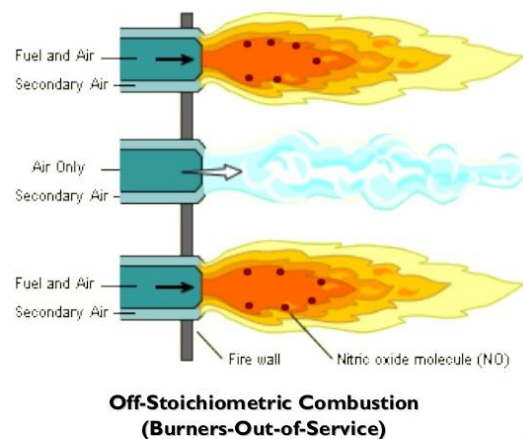
Obr. 8 - Schéma LNB od firmy GE Power

- **Dvoustupňové spalování v celém spalovacím prostoru (BOOS / OFA)**

Analogie k metodě TSC / BS. Výhodou této metody je vytvoření optimálních podmínek v celém objemu spalovacího prostoru nad ohništěm. Primární spalovací zóna je tvořena hořáky s přívodem paliva a podstechiometrickým přívodem vzduchu. Sekundární zóna je tvořena přívodem dopalovacího vzduchu nad primární zónu buďto hořáky bez přívodu paliva (BOOS) nebo tryskami (OFA), viz Obr. 9, 10. [1, 2, 8, 15]



Obr. 9 - Schéma OFA

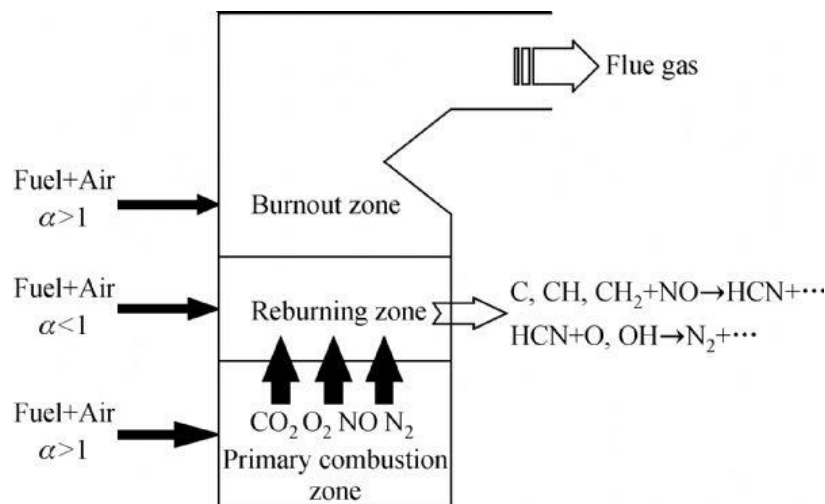


Obr. 10 - Schéma BOOS

- **Dvoustupňový přívod paliva / Třístupňové spalování (FR / IFR)**

Tato metoda spočívá v rozdělení vstříkovaného paliva do 2 částí. Většina paliva spolu s přebytkem spalovacího vzduchu $\alpha = 1 - 1,15$ se přivádí do ohniště hlavními hořáky. Zbytek paliva (cca 10-25 %) se poté vstříkuje do oblasti s teplotou 1200-1300 °C nad primární spalovací zónou. Vzniklé uhlovodíky reagují s NO_x vzniklými v první fázi spalování a redukuje je na N_2 . Aby se efektivně spálilo palivo přidané v druhé fázi hoření, přivádí se ve třetí fázi dopalovací vzduch. [1, 2, 8, 15]

Schéma této metody je zobrazeno na následujícím Obr. 11.



Obr. 11 - Schéma IFR

- **Recirkulace spalin**

Princip této metody spočívá v odklonění části spalin a jejich zpětné zavedení do spalovací komory. Další možností je recirkulovanou část spalin rovnou smístit se spalovacím vzduchem ještě před spalovacím prostorem. Obvykle se recirkuluje cca 10-15 % spalin.

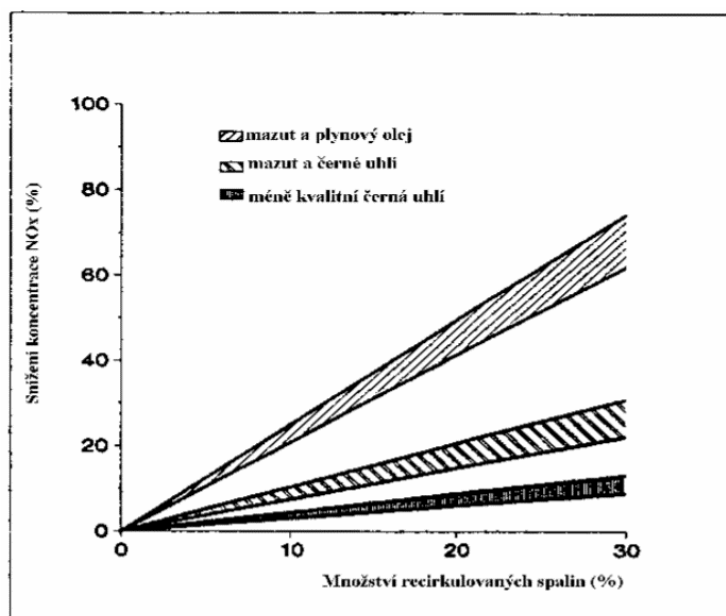
Tímto postupem dochází k redukci O_2 v plameni a ke snížení teplotních maxim. Efektivita redukce NO_x se zvyšuje s rostoucím podílem recirkulovaných spalin (maximálně cca do 40 %), viz Obr. 8, avšak stejně tak roste náročnost konstrukce. [1, 2, 8, 15]

Výhody

- Redukce NO_x až o 50 % (v závislosti na množství recirkulovaných spalin a typu paliva)

Nevýhody

- Náročnost konstrukce
- Nestabilita plamene



Obr. 12 - Vliv množství recirkulovaných spalin na redukci NO_x [8]

4.2.2 Primární opatření u mobilních zdrojů

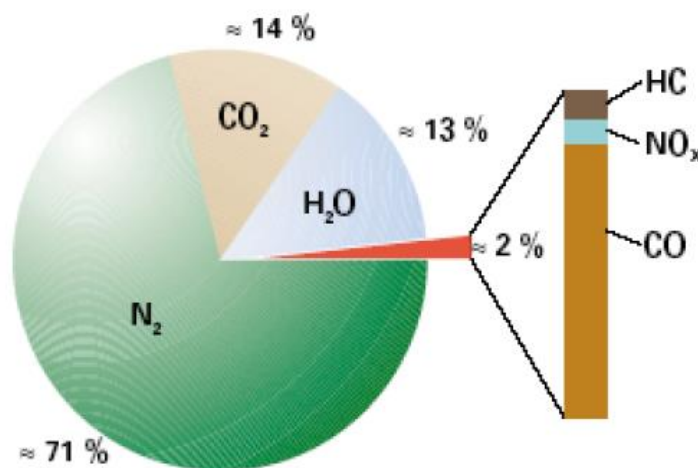
Primární opatření pro redukci NO_x u mobilních zdrojů, zejména automobilů s vnitřním spalováním, jsou obdobného charakteru, jako opatření u stacionárních zdrojů ZL. U mobilních zdrojů jsou však mnohem vyšší omezení, co se týče prostorových možností, a proto se zde nevyužívá rozsáhlých rekonstrukcí spalovacích soustav, ale spíše optimalizace spalování, směšování paliva se vzduchem a přesného řízení sacích / výfukových ventilů a vstřikování palivové směsi. U zážehových motorů je důležité i přesné načasování zapalování směsi pomocí svíček. [15, 16, 19, 20]

Toho lze docílit mnoha způsoby. Ještě před samotným spalováním lze ovlivnit množství emisí NO_x přípravou vhodné směsi. Obecně se používá směs vzduchu a motorové nafty či benzínu. V současnosti získávají vysokou popularitu i alternativní paliva a pohony pro mobilní zdroje. Mezi ty hlavní patří např. LPG, CNG, bionafta, hybridní či plně elektrický pohon. [19]

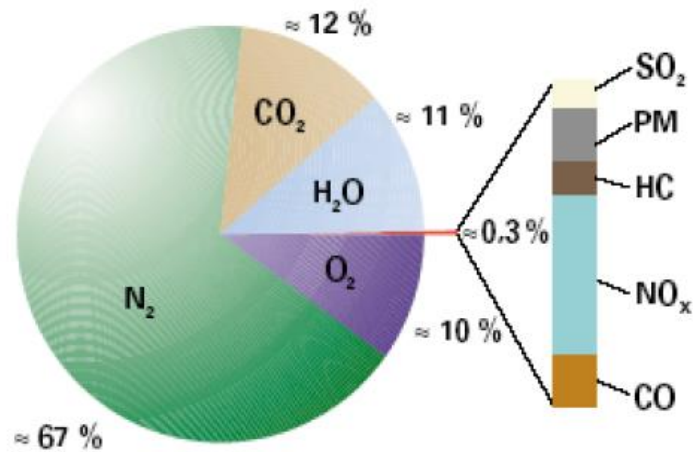
Pro účely této práce zde budou popsány pouze metody redukce NO_x u mobilních zdrojů spalujících naftu nebo benzín.

U benzínových motorů probíhá spalování za přibližně stechiometrických podmínek. Z hlediska emisí ZL je naftový motor obecně výhodnější, spalování totiž probíhá za vysokého přebytku vzduchu, a tedy vyšších teplot. Bohužel z hlediska emisí NO_x je toto spalování příznivé pro vznik termických NO_x . [15, 16, 17, 20]

Na následujících Obr. 13, 14 je porovnání složení výfukových plynů u zážehových a vznětových motorů.



Obr. 13 - Složení spalin u zážehových motorů [20]

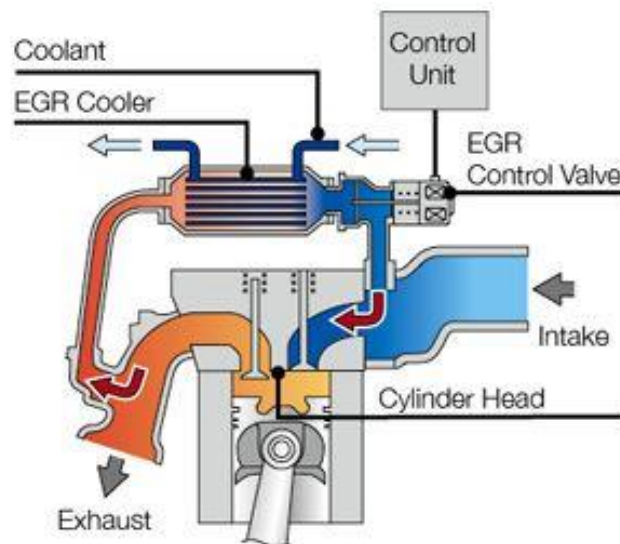


Obr. 14 - Složení spalin u vznětových motorů [20]

Z těchto grafů je patrné, že problém s emisemi NO_x se týká hlavně vznětových motorů.

Zpětné vedení výfukových plynů (EGR)

Princip této metody je stejný jako u metody recirkulace spalin u stacionárních zdrojů. Podíl recirkulovaných spalin se pohybuje v rozmezí 10 – 20 %. Schéma vedení části spalin do sacího potrubí pomocí EGR ventilu je na následujícím Obr. 15. [15, 16, 19, 20]

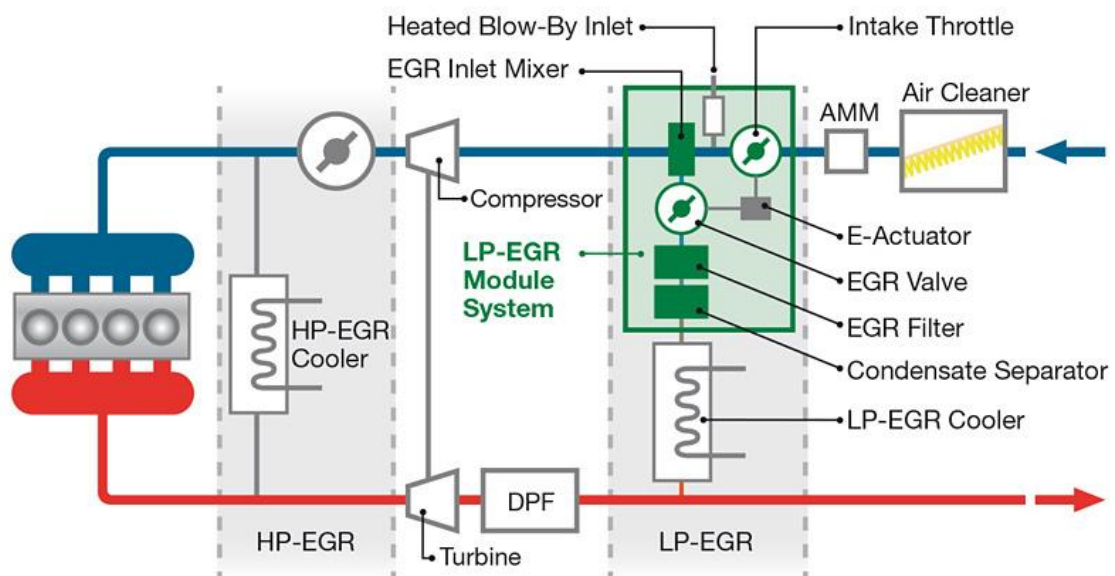


Obr. 15 - Schéma metody EGR

Na tomto schématu je před EGR ventil zařazen tepelný výměník pro ochlazení recirkulovaných spalin. Nižší teplota spalin zpětně přivedených do válce motoru částečně kompenzuje snížení účinnosti spalování. Navíc ochlazené spaliny mají vyšší hustotu a lze tedy zvýšit objemový průtok recirkulovaných spalin. [15, 16, 19, 20]

V současnosti se využívá hlavně elektromagnetického řízení podtlakových EGR ventilů, kterými se řídí množství recirkulovaných spalin. Řídicí jednotka vyhodnocuje otáčky a zatížení motoru, teplotu spalin či sacího vzduchu a další parametry a podle nich reguluje otevření ventilu. [15, 16, 19, 20]

V závislosti na místě odběru spalin lze EGR rozdělit na vysokotlakou (HP) a nízkotlakou (LP) recirkulaci. Porovnání schémat obou metod je na následujícím Obr. 16.



Obr. 16 - Schéma HP a LP recirkulace

Hlavní výhodou EGR je relativně vysoká účinnost (až 40 %), nízká zástavbová hmotnost, absence aditiv a jednoduchost instalace. Nevýhodou je snížení účinnosti spalování a zanášení sacího potrubí a motoru nečistotami ze spalin. Tento problém se týká zejména HP uspořádání, u LP recirkulované spaliny nejprve prochází všemi přítomnými stupni čištění výfukových plynů. Dalším opatřením je úplné zavření ventilu při startu motoru nebo jeho vysokém zatížení. [15, 16, 19, 20]

Primárních opatření k redukci NO_x u mobilních zdrojů je v současnosti velmi málo. Kromě zmíněné technologie EGR se redukce NO_x využívá především sekundárních opatření.

4.3 Sekundární opatření

Sekundární opatření jsou taková technologická opatření, která vedou ke snížení (redukci) NO_x již vzniklých při spalovacích procesech. Účinnost těchto metod bývá v porovnání s primárními opatřeními vyšší a kombinovaně lze dosáhnout splnění současných emisních limitů u většiny velkých či zvláště velkých zdrojů ZL. [1, 2]

Obecně se dají sekundární opatření rozdělit na 2 hlavní skupiny. Tou první jsou metody absorpce či adsorpce, které zachycují NO_x ze spalin do vhodného média. Tyto metody však vyžadují následnou ekologickou likvidaci vzniklého odpadního materiálu. Z tohoto důvodu se výrazně častěji využívají metody redukční. [1, 2, 8, 15]

Princip těchto redukčních metod je použití vhodného redukčního činidla, které se vstříkuje do proudu spalin, kde poté dochází k chemické reakci NO , případně NO_2 s tímto činidlem za vzniku N_2 a dalších nezávadných látek.

Tyto chemické reakce mohou probíhat buďto za přítomnosti katalyzátoru nebo bez něj.

V následujících podkapitolách budou tyto redukční metody popsány podrobněji.

4.3.1 Sekundární opatření u stacionárních zdrojů

Selektivní katalytická redukce (SCR)

Tato metoda je dnes nejrozšířenější sekundární opatření pro redukci NO_x .

Z celkového počtu instalací sekundárních opatření zaujímá SCR asi 94 %. Tato metoda byla vyvinuta už v 70. letech v Japonsku. Od té doby bylo jejím soustavným zlepšováním dosaženo účinnosti přes 90 %, a to s minimálním přebytkem redukční látky oproti stechiometrii. [1, 2, 8, 15]

Hlavními faktory ovlivňujícími efektivitu SCR jsou:

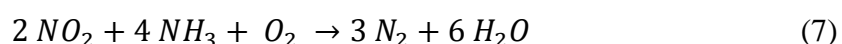
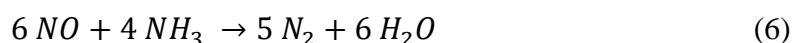
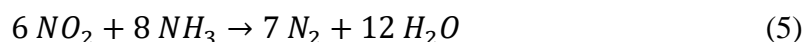
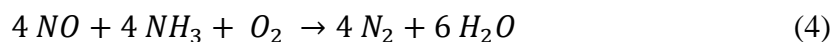
- Volba katalyzátoru
- Volba redukčního činidla
- Optimální teplotní okno pro vstřikování reagentu
- Poměr redukčního činidla a NO_x

Jako redukční činidlo se používají následující látky:

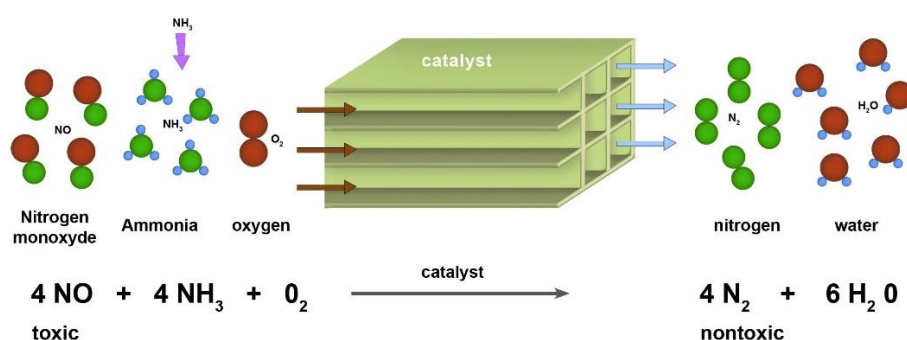
- Plynný amoniak NH_3
- Vodný roztok amoniaku NH_4OH (cca 30 %)
- Vodný roztok močoviny $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (cca 40 – 50 %)

Samotná SCR reakce probíhá v katalyzátoru, do kterého vstupuje směs spalin a reagentu o teplotě 250 – 400 °C. Zde dochází k selektivní redukci NO_x pomocí redukčního činidla a za přítomnosti O_2 .

V závislosti na teplotě spalin, typu katalyzátoru a hodnotě přebytku spalovacího vzduchu α může SCR probíhat dle mnoha reakcí. Mezi ty základní patří [1, 2, 8, 15]:



Je vidět, že produkty všech SCR reakcí jsou N_2 a vodní pára, tedy látky neškodné pro zdraví i životní prostředí. Na následujícím Obr. 13 je schématicky znázorněna jedna z možných SCR reakcí.



Obr. 17 - Schéma SCR reakce

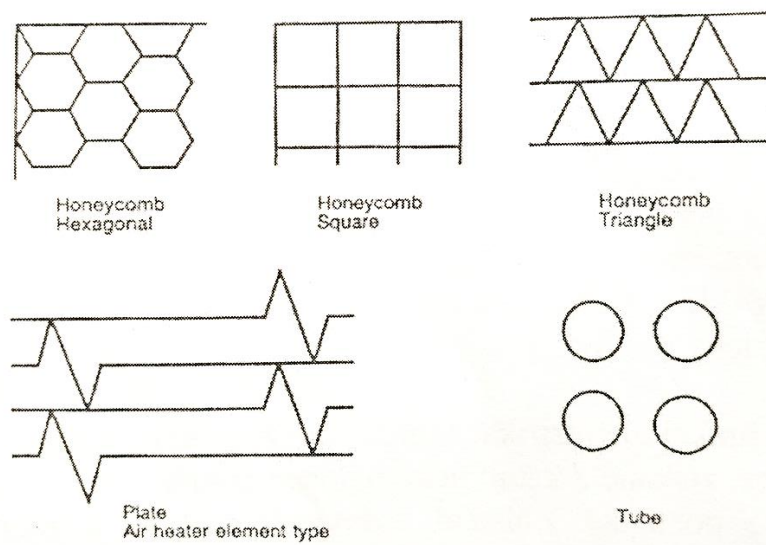
V praxi se používá mírně podstechiometrický poměr redukční látky při zachování účinnosti SCR metody přes 80 %, což zpravidla stačí na dodržení nejpřísnějších emisních limitů. Tím se zvyšuje životnost katalyzátoru a snižuje se spotřeba aditiva. [1, 2, 8, 15]

Aby SCR probíhala podle těchto žádaných rovnic, je důležité použít správný typ katalyzátoru. V současnosti se používají především katalyzátory na bázi pentaoxidu vanadičného V_2O_5 v kombinaci s oxidem wolframovým WO_3 a molybdenovým MoO_3 , které jsou naneseny na nosiči z oxidu titaničitého TiO_2 . Ty nahradily dříve hojně rozšířené katalyzátory na bázi platinových kovů. [1, 2, 8, 15]

Tyto katalyzátory, souhrnně označované jako $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, vynikají zvýšenou aktivitou při redukci NO_x , sníženou konverzí SO_2 na SO_3 a prodlouženou životností, jak z hlediska

mechanické odolnosti (odolnost proti abrazi pevnými částicemi ve spalínách), tak z chemické (odolnost vůči katalytickým jedům). Jsou vhodné pro použití při teplotách okolo 350 °C. Při nižší teplotě klesá jejich účinnost, při vyšší teplotě rychleji podléhají korozi. [1, 2, 8, 15]

Skládají se z monolitů tvořených kanálky různých tvarů. Monolity se dále skládají dle potřeby do jednotlivých vrstev. Nejčastěji používané tvary kanálků jsou na následujícím Obr. 18. [1]



Obr. 18 - Přehled základních typů monolitů [1]

Tvar a velikost těchto katalyzátorů se volí s ohledem na použitá paliva, umístění ve spalovací soustavě (vzdálenost od kotle, teplota a rychlost proudění spalín) a požadované době setrvání. [1, 2, 8, 15]

Alternativou k těmto katalyzátorům jsou katalyzátory na bázi krystalických aluminosilikátů (zeolitů). Jejich struktura je tvořena systémem dutin molekulárních rozměrů. Mají mnohem vyšší aktivitu, dají se ekologicky likvidovat a vyžadují menší zástavbové prostory. Jsou vhodné pro použití při vyšších teplotách, díky vyšší korozní odolnosti. Jejich největší nevýhodou je vysoká pořizovací cena. [1, 2, 8, 15]

Dále existují i katalyzátory na bázi aktivního uhlíku, které se připravují nízkoteplotní karbonizací vhodného typu uhlí. [1, 2, 8, 15]

Výběr správného katalyzátoru je klíčový pro správný průběh SCR. Z uvedeného vyplývá, jak vysoké nároky jsou na katalyzátor kladeny. Katalyzátor by měl splňovat následující požadavky:

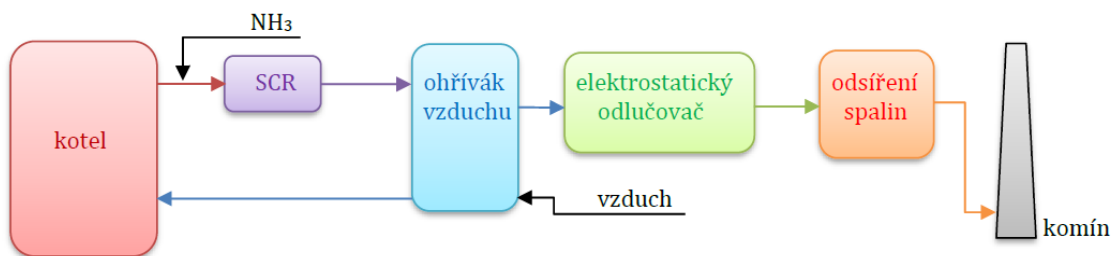
- Vysoká aktivita v co nejširším teplotním pásmu
- Selektivita
- Mechanická odolnost
- Tepelná odolnost
- Chemická odolnost
- Korozní odolnost

Z těchto požadavků je patrné, že katalyzátor má velmi omezenou životnost. Vzhledem k vysokým finančním nárokům spojených s omezenou životností je důležité hledat kompromis mezi účinností a životností SCR katalyzátorů. Toho lze docílit například vhodným umístěním ve spalovací soustavě. [1, 2, 8, 15]

Podle umístění SCR katalyzátoru se rozlišují 3 základní modifikace:

➤ **Vysokoprašné uspořádání (High-Dust)**

V této variantě SCR je katalyzátor instalován blízko kotle, mezi ekonomizérem a předehřevem spalovacího vzduchu. Schéma High-Dust SCR je na následujícím Obr. 15.



Obr. 19 - Schéma High-Dust SCR metody [2]

Teplotní okno v tomto uskupení je 320-400 °C. Potřebné teploty spalin lze snadno docílit obtokem části horkých spalin z prostoru před předehřevem vzduchu. Účinnost této metody se pohybuje v rozmezí 80-90 %. Nevýhodou je vysoká koncentrace popílku a katalytických jedů, např. SO₂. Abrasivní účinky popílku lze částečně kompenzovat použitím „plátových“ katalyzátorů, viz Obr. 16. [1, 2]

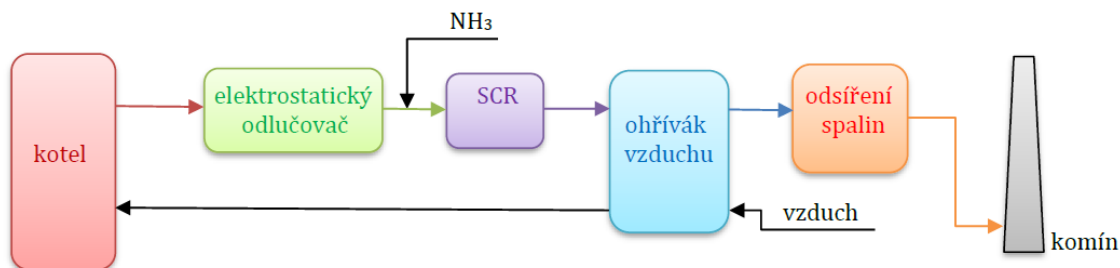


Obr. 20 - Plátový katalyzátor [2]

Životnost katalyzátoru u High-Dust SCR je 3 až 4 roky.

➤ **Nízkoprašné uspořádání (Low-Dust)**

U tohoto uspořádání je SCR katalyzátor zařazen až za odlučovačem prachových částic, viz následující schéma na Obr. 17.



Obr. 21 - Schéma Low-Dust SCR metody [2]

Výhodou této metody oproti High-Dust je možnost použití katalyzátorů s vyšší aktivní plochou, typicky typu „honeycomb“, viz Obr. 18, díky nižší abrazi popílkem.



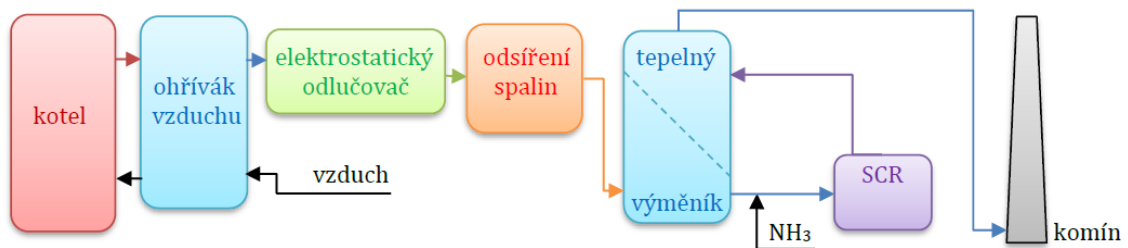
Obr. 22 - Katalyzátor s tvarovým průřezem honeycomb [2]

Tato metoda má však řadu nevýhod, které vyplývají z uspořádání jednotlivých prvků v proudu spalin. Odlučovač prachu je vystaven vysoké koncentraci popílku, vysoké teplotě a korozním účinkům spalin. Navíc, paradoxně, odloučením popílku dochází k zanášení katalyzátoru jemnějšími částicemi a tím ke snižování jeho aktivity. Odsiřovací jednotka je zařazena až za přehřevem spalovacího vzduchu, SO_2 tedy může v katalyzátoru oxidovat na SO_3 , který působí jako katalytický jed. [1, 2]

I přes prodlouženou životnost SCR katalyzátoru jsou ostatní náklady natolik vysoké, že se upřednostňují ostatní řešení.

➤ Koncové uspořádání (Tail-End)

V tomto uspořádání se katalyzátor umísťuje na konec trasy za odsiřovací jednotku, viz následující schéma na Obr. 19.



Obr. 23 - Schéma Tail-End SCR metody [2]

V koncovém uspořádání odpadají problémy s vysoce tepelně namáhaným prachovým odlučovačem, korozí od SO_2 a negativními dopady katalytických jedů. Nevýhodou je příliš nízká teplota spalin na vstupu do SCR katalyzátoru, která znemožňuje jeho správnou funkci. Z tohoto důvodu je nutný dodatečný ohřev spalin, např. zařazením spalinového výměníku za ekonomizér, který zajišťuje ohřev spalin na teplotu nutnou pro průběh SCR reakce v katalyzátoru. [1, 2]

Touto metodou lze dosáhnout životnosti katalyzátoru až 5 let, což z ní činí nejvýhodnější řešení pro SCR metodu.

Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

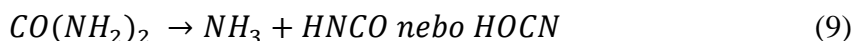
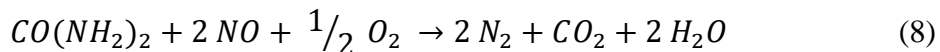
Princip této metody je stejný jako u SCR, jenom se zde nevyužívá katalyzátoru. Díky tomu vyžadují redukční reakce vyšší aktivační energii, a proto je teplotní okno pro SNCR $850 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}$. [1, 2, 8, 15]

Jako redukčního činidla se používá stejných látek jako u SCR.

Účinnost této metody se pohybuje v rozmezí 50 – 70 % a závisí zejména na volbě redukční látky, její stechiometrii a teplotě spalin v místě vstřikování.

Použitím plynného amoniaku či vodného roztoku amoniaku probíhá SNCR podle stejných rovnic (5), (6) jako SCR. [1, 2, 8, 15]

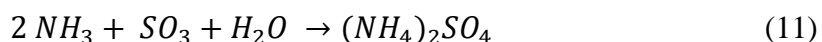
Při vstřikování močoviny se uplatňují následující reakce:



Rovnice (8) popisuje obecný proces redukce NO pomocí močoviny za přítomnosti O_2 . Tato rovnice v sobě obsahuje mnoho dílčích reakcí. Rovnice (9) je jednou z nich.

Je vidět, že produkty rovnic (5), (6) a (8) jsou stejné jako u SCR, při použití močoviny jako redukčního činidla vzniká navíc CO_2 . Aby mohla SNCR probíhat podle těchto rovnic, vyžaduje poměrně vysoký přebytek redukčního činidla. Ten se vyjadřuje molárním poměrem NH_3/NO a měl by být v rozsahu 1,5 – 2. [1, 2, 8, 15]

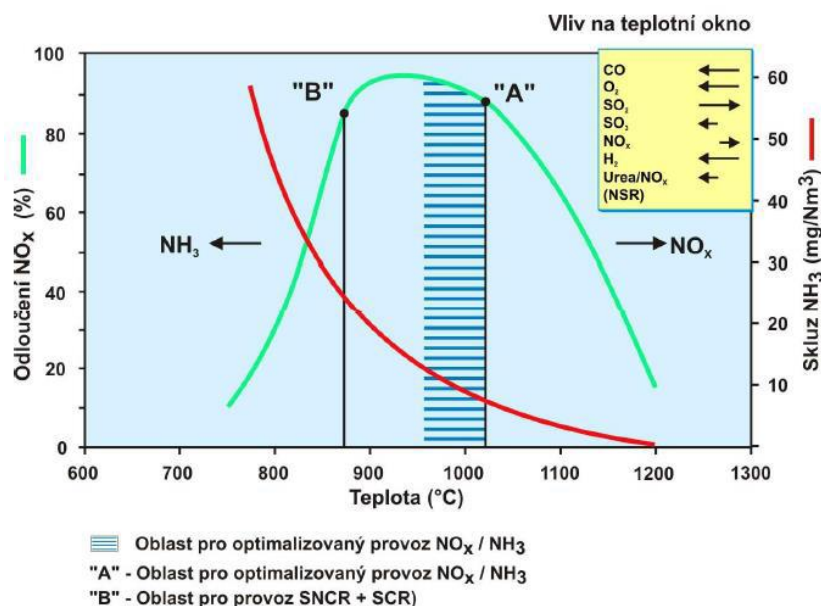
Při vyšším množství NH_3 hrozí únik nezreagovaného NH_3 , který může následně reagovat spolu s SO_3 podle následujících reakcí:



Obě tyto reakce probíhají při nízkých teplotách v zadních částech kotle. Vzniklé soli, síran i hydrogensíran amonný, působí korozivně na vnitřní části zařízení a zanášejí ho. Nezreagovaný amoniak je ve spalinách také nežádoucí, hlavně kvůli jeho nepříjemnému zápachu. [1, 2, 8, 15]

Z uvedeného je patrné, jak velkou roli hraje teplota a množství přebytku reagentu pro správný průběh SNCR.

Typickou závislost účinnosti této metody na teplotě spalin ukazuje následující Obr. 20.



Obr. 24 - Závislost účinnosti redukce NO_x metodou SNCR na teplotě spalin [2]

Ze závislosti na Obr. 20 mimo jiné vyplývá, že se snižující se teplotou spalin dochází k úniku nezreagované části amoniaku do spalin. Tento nežádoucí jev se označuje jako „čpavkový skluz“, a je jednou z největších nevýhod SNCR. [2]

Neselektivní katalytická redukce (NSCR)

Mezi katalytickými metodami je ještě neselektivní katalytická redukce NSCR. Principiálně je podobná SCR metoda, ale nedochází u ní k selekci NO_x. Využívá se však málo a není tak účinná z hlediska redukce NO_x jako selektivní redukce. [1]

Simultánní metody – redukce NO_x a SO_x

Tyto metody ve svém technologickém uspořádání kombinují denitrifikační a odsiřovací jednotky, s ohledem na rozdílné nároky na jednotlivé technologie. Tyto odlišnosti je nutné při návrhu těchto opatření respektovat, avšak nikdy nelze docílit takových podmínek, za kterých by obě technologie pracovaly optimálně. [1, 2, 8, 15]

Obecně se jedná o velmi komplexní řešení, kterých v současnosti existuje velké množství. Ty nejpoužívanější zde budou stručně popsány.

➤ Redukce na aktivním koksu (Bergbau – Forschung – Uhde)

V této metodě nejprve dochází k adsorpci SO₂ na aktivním koksu, kde poté oxiduje na SO₃. SO₃ se následně hydratuje za vzniku H₂SO₄. Do proudu odsiřených spalin poté dojde ke vstříknutí redukční látky a následné denitrifikaci na aktivním koksu. Výhodou této

metody je provoz při nízkých teplotách, nevýhodou je její prostorová náročnost. [1, 2, 8, 15]

➤ **Radiační metoda (EB)**

Tato metoda využívá urychlených elektronů o energii 300 – 800 keV, které vytváří v proudu spalin volné radikály, které následně reagují s NO_x a SO_x. Tímto způsobem vznikají kyseliny dusíku a síry. Ty lze za přítomnosti amoniaku převést na příslušné soli, které se ze spalin odfiltrují v odlučovači a lze je dále využít jako hnojivo v zemědělství. Účinnost této metody je pro redukci SO_x až 95 %, pro redukci NO_x až 85 %. [1, 2, 8, 15]

Sekundární opatření jsou v současnosti stále vyvíjena a zkoumána. Vedle vývoje nových metod se stále soustřeďuje pozornost na zvyšování účinnosti těch stávajících. Nejvyšší pozornost je věnována vývoji katalyzátorů a výzkumu vhodných redukčních látek.

4.3.2 Sekundární opatření u mobilních zdrojů

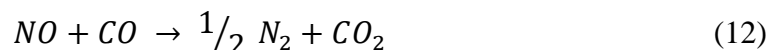
Sekundární opatření pro redukci NO_x u mobilních zdrojů se soustřeďují hlavně na katalytické procesy. U zážehových motorů, kde jsou emise NO_x nižší, se dodnes využívá třícestný oxidačně-redukční katalyzátor. U vznětových motorů se využívají spíše katalyzátory dvoucestné. [15, 17]

Stejně jako u stacionárních zdrojů, i u mobilních zdrojů převažuje SCR metoda pro redukci NO_x.

Třícestný katalyzátor (TWC)

Jak již bylo řečeno výše, TWC katalyzátor se používá u zážehových motorů, kde dochází ke spalování stechiometrické směsi paliva a vzduchu. Tím ovšem dochází k nedokonalému spalování paliva a do výfukových plynů se dostává relativně vysoká koncentrace CO. [15, 16, 17, 20]

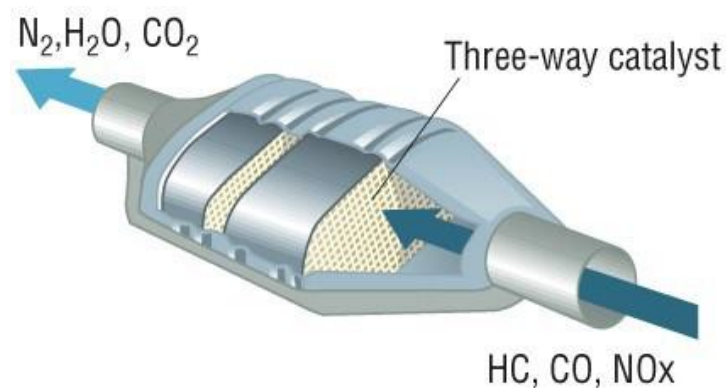
Právě díky CO je možné v TWC katalyzátoru redukovat NO_x podle následující reakce:



Současně dochází k obdobné redukci nespálených uhlovodíků (HC) za vzniku N₂, CO₂ a H₂O.

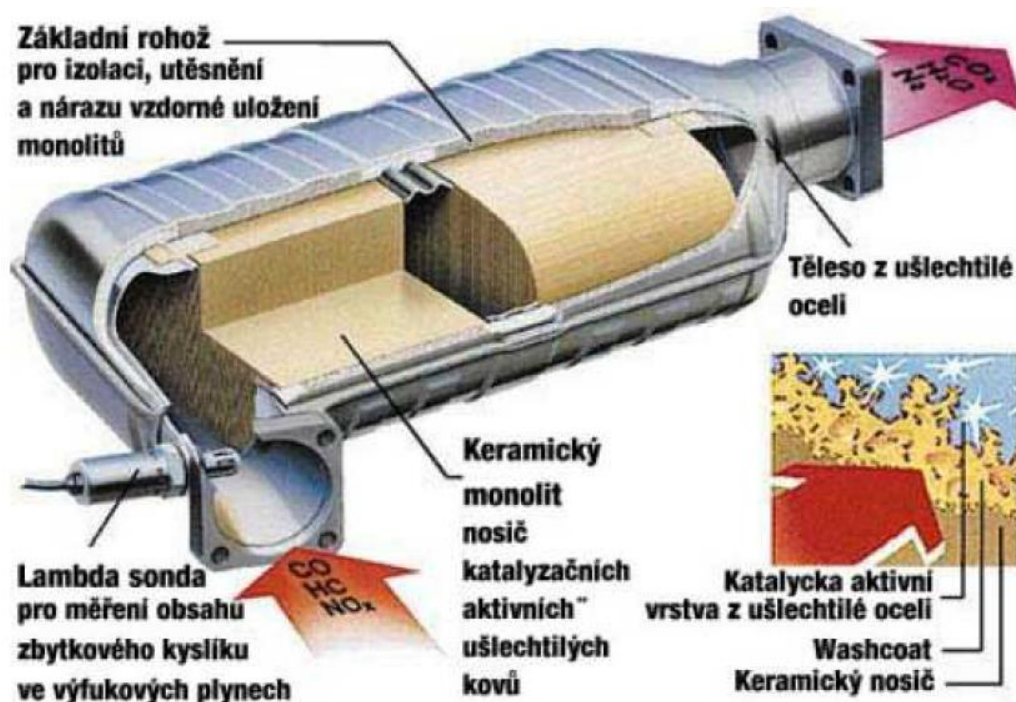
Z rovnice (12) je vidět, že na TWC katalyzátoru dochází zároveň k redukci NO_x a oxidaci CO a HC.

Schéma těchto reakcí je na následujícím Obr. 25.



Obr. 25 - Schéma reakcí v TWC katalyzátoru

TWC katalyzátor je tvořen obalem z nerezového plechu, keramickým nebo nerezovým nosičem s nánosem vysoce porézní vrstvy pro zvýšení aktivního povrchu katalyzátoru, tzv. „wash-coat“. Tím bývá nejčastěji Al₂O₃. Na tuto vrstvu se nanáší tenká aktivní vrstva. Pro redukci NO_x se jako katalyzátor používá Rh, pro oxidaci CO a HC se používá nejčastěji Pt nebo Pd. Schéma TWC katalyzátoru je na následujícím Obr. 26. [15, 16, 17, 19, 20]



Obr. 26 - Schéma TWC katalyzátoru [19]

Touto metodou je možné dosáhnout až 95 % redukce NO_x u zážehových motorů.

Zásobníkový katalyzátor NO_x (LNT)

Tato metoda je založena postupným zachycení NO_x adsorpcí na aktivní vrstvě katalyzátoru. Ten je svou konstrukcí podobný oxidačnímu katalyzátoru, má však navíc vrstvu BaO, které zachycují NO_x. [15, 16, 17, 20]

Tento záchyt je možný pouze do vyčerpání kapacity katalyzátoru. Poté je nutná regenerace, jako u filtru pevných částic. Ta probíhá periodicky, v intervalech nutných pro správný chod katalyzátoru. [15, 16, 17, 20]

Z uvedeného plyne, že zásobníkový katalyzátor nepracuje v kontinuálním režimu. V první části dochází při spalování chudé směsi ($\alpha > 1$) k oxidaci NO postupně na NO₂ a poté na Ba(NO₃)₂. Ten je v tomto režimu akumulován v katalyzátoru, až do jeho naplnění. Tyto reakce probíhají v teplotách 250 – 500 °C. [15, 16, 17, 20]

V další části dochází ke spalování s bohaté směsi ($\alpha < 1$), při kterém se do katalyzátoru dostanou zbytky HC a také CO. V této redukční atmosféře dochází k destabilizaci akumulovaného Ba(NO₃)₂ a jeho rozpadu zpět na NO. Ten se následně v katalyzátoru redukuje podle rovnice (12). [15, 16, 17, 20]

Princip akumulace a regenerace NO_x je na následujícím Obr. 27.



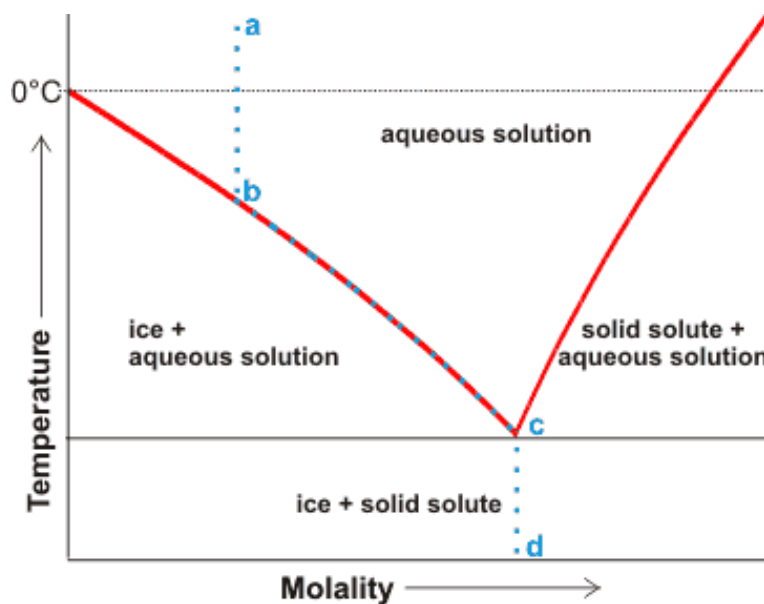
Obr. 27 - Akumulace a regenerace NO_x v zásobníkovém katalyzátoru [20]

Tato metoda dosahuje účinnosti redukce NO_x u vznětových a zážehových motorů s přímým vstřikováním paliva až 85 %.

Selektivní katalytická redukce (SCR)

Princip této metody je stejný, jako stacionární zdrojů. Jako redukční činidlo se používá 32,5% vodný roztok močoviny. Komerční název této látky je AdBlue, v USA se též používá označení DEF (Diesel Exhaust Fluid). Složení AdBlue je přesně definované

normou ISO 22241 a je zvoleno s ohledem na fázové změny v závislosti na teplotě a koncentraci močoviny, viz diagram na následujícím Obr. 28. [16, 17, 20]



Obr. 28 - Fázový diagram vodného roztoku močoviny

Bodu C na Obr. 28 odpovídá bod tuhnutí AdBlue při teplotě $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ a koncentraci močovina 32,5 %. Při vyšší koncentraci močovina dochází k vylučování krystalů při provozních teplotách, naopak při nižší koncentraci se při těchto teplotách objevují krystalky ledu. [16, 17, 20]

Vzhledem k uvedenému je patrné, že pro správnou funkci SCR je nutné zaručit, aby bylo AdBlue v kapalně fázi vždy při chodu motoru.

Redukce NO_x probíhá, stejně jako u stacionárních zdrojů, podle rovnic (4), (5), (6) a (7) a při teplotě od $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. [15, 16, 17, 20]

Aby tyto reakce mohly probíhat, je zapotřebí získat z AdBlue amoniak. Díky vysoké teplotě spalin v místě vstřikování dochází nejprve k výparu vody. Následně dochází k termolýze močoviny (13) a hydrolýze HNCO (14). [15, 16, 17, 20]

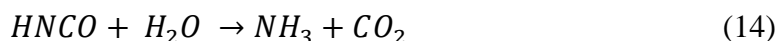
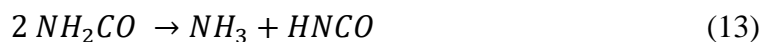
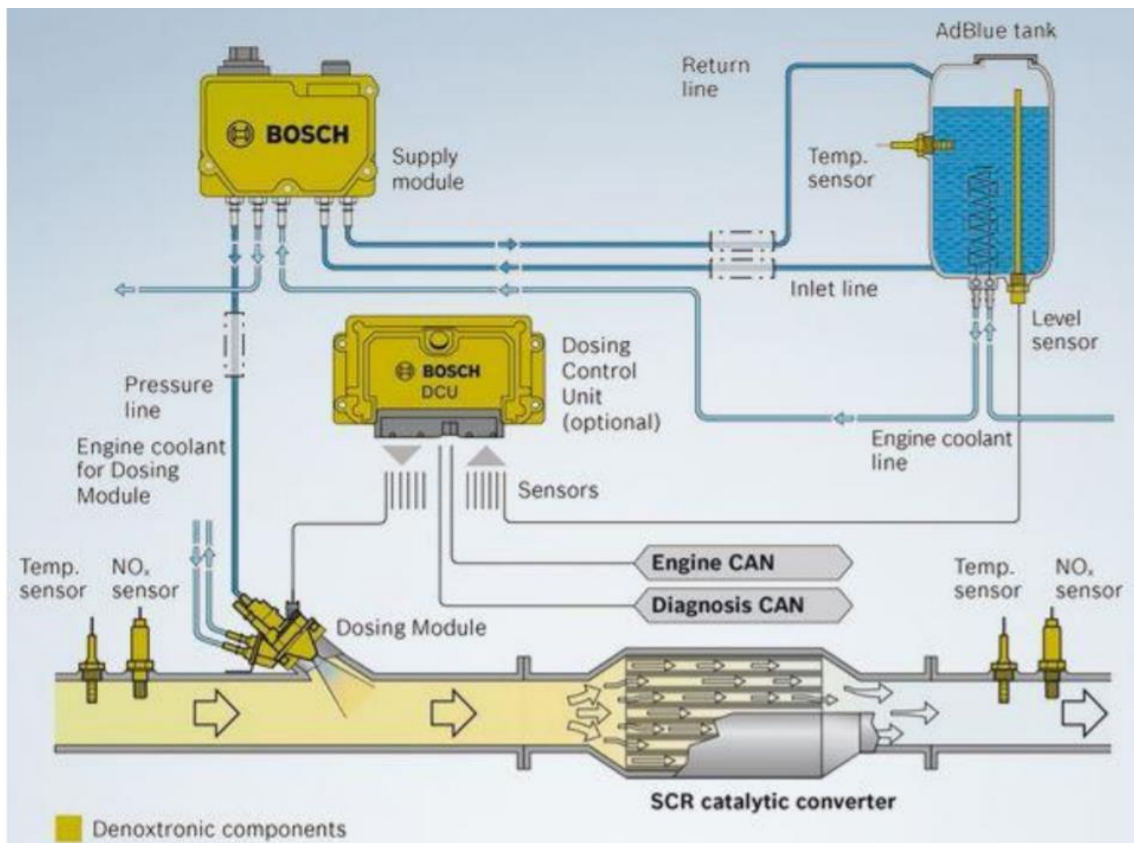


Schéma provedení SCR od firmy Bosch je na následujícím Obr. 29.



Obr. 29 - Systém Denoxtronic od firmy Bosch [16]

AdBlue je do výfukového potrubí nasáváno čerpadlovým modulem ze samostatné nádrže, a pomocí vstřikovací jednotky rozstříkováno pod vysokým tlakem do prostoru před SCR katalyzátorem. Dávkování je řízeno řídicí jednotkou, které jako vstupy slouží signály z teplotních snímačů a NO_x snímačů. [15, 16, 17, 20]

Všechny SCR systémy dosahují účinnosti redukce NO_x okolo 90 %. Jednotlivá řešení se liší použitou technologií vstřikování, čerpání AdBlue z nádrže a celkovým konstrukčním řešením.

Na trhu se v současnosti nejvíc uplatňuje systém Denoxtronic od firmy Bosch, systém Blue-Tec koncernu Daimler, SCR systém od firmy Delphi a další.

Následující Obr. 20 shrnuje všechny generace Denoxtronic od firmy Bosch.

	Bosch Denoxtronic						
Model	1	2.2	2.2	3.1	5.1	6.5	6.9
Rok uvedení	2004	2008	2009	2008	2012	2012	2016?
Tlak [bar]	-	5	9	5	4,5 - 8,5	5	9
Napětí [V]	-	12/24	12/24	12	12	12/24	12/24
Vstřikované množství (min/max) [g/h]	-	17,3	36/7 200	15/3 120	200/2 000	100/5 400	80/15 000
Chlazení vstřikovače	elektricky	elektricky	chladičí kapalina	elektricky	elektricky	chladičí kapalina	chladičí kapalina
Životnost [h]	-	3 000	30 000	6 000	8 000	12 000	35 000
Emisní norma	Euro VI, Stage 4	Euro VI, Stage 4	Euro VI, Stage 4	Euro 6	Euro 6	Euro VI, Stage 4	Euro VI, Stage 4

Obr. 30 - Přehled generací systému Denoxtronic firmy Bosch [16]

Z tohoto přehledu je patrné, jak efektivní je SCR metoda pro snižování NO_x ve výfukových plynech. Zavedením tohoto systému do výfukového potrubí automobilů všech kategorií lze docílit současných nejpřísnějších emisních limitů standardu EURO VI a EURO 6.

Nové vývojové trendy

V nedávné době přišla společnost Bosch s novou technologií pro redukci NO_x . Nové řešení, které při své tiskové konferenci dubnu 2018 společnost oznámila, spočívá ve zdokonalení vstřikování paliva do motoru, v novém systému sání a managementu teploty ve spalovací soustavě. Celý systém lze prý instalovat z dostupných komponent bez nutnosti dalších přídavných zařízení. [23]

Při interních testech v reálném provozu bylo údajně dosaženo pouhých 13 mg / km emisí NO_x . Tato hodnota je asi 10 x menší, než limit stanovený EU a platný až od roku 2020. [23]

Pokud se tato metoda ukáže být spolehlivá a opravdu bude dosahovat deklarovaných účinností, znamenalo by to pro vznětové motory velký krok kupředu a mohly by i v budoucnu hrát velkou roli v osobní automobilové přepravě vedle hybridních a plně elektrických pohonů.

ZÁVĚR

Úvodní část práce popisuje všechny známé oxidy dusíku, souhrnně označované jako NO_x . V této části jsou také popsány jejich vybrané vlastnosti s ohledem na jejich vliv na zdraví a ekosystém.

V další části tato práce mapuje vývoj emisí a imisí NO_x na území ČR od roku 2000 do roku 2015. Analýzou dat z ČHMÚ bylo zjištěno, že koncentrace NO_x v ovzduší, stejně jako jejich vypouštění do ovzduší, vykazuje ve sledovaném období klesající trend. Celkové snížení emisí NO_x za toto období je přibližně 44 %, v kategorii REZZO 4 (mobilní zdroje) došlo ke snížení o 49 %. Roční imisní limity NO_2 pro ochranu zdraví byly v roce 2016 překročeny na 4 stanicích, v Praze a v Brně. Nejvyšší koncentrace NO_x se vyskytují v místech s hustou dopravou, průmyslovou výrobou a v okolí vytižených dopravních tahů.

Třetí kapitola této práce se zabývá legislativou v ochranně ovzduší, s ohledem na zaměření této práce. Jsou zde zmíněny zákony a vyhlášky upravující emise zdrojů ZL, maximální přípustné koncentrace ZL v ovzduší. Dále jsou zde uvedeny normy EURO, které klasifikují motorová vozidla a stanovují pro tyto kategorie emisní limity.

V poslední části této práce je vysvětlen pojem denitrifikace. Dále jsou v této části popsány principy primárních a sekundárních opatření pro omezení tvorby a snižování emisí NO_x , a to jak u stacionárních, tak mobilních zdrojů. Jednotlivé metody a technologie těchto opatření jsou v této části dále popsány. Na závěr jsou zde stručně uvedeny současné vývojové trendy v této oblasti.

Práce se primárně zabývá popisem metod denitrifikace u stacionárních a mobilních zdrojů ZL. Vývoj těchto metod, jejich instalace na současná zařízení a implementace do výroby zařízení nových je důsledkem lidské snahy omezit znečišťování naší Země. Samotné ekologické cítění, ale bohužel nestačí, jelikož pro značnou část populace je stále důležitější zisk než ekologie. Díky tlaku patřičných orgánů, různých organizací a mediální osvěty zákonodárci přijímají stále přísnější legislativní opatření k omezení znečišťování životního prostředí. Současné emisní a imisní limity a stropy, závazky vůči EU do budoucna apod. nutí všechny výrobce a provozovatele zdrojů ZL k nemalým investicím do denitrifikačních opatření. Použitím nejrozšířenější metody SCR splňují stacionární i mobilní zdroje současná nejpřísnější legislativní omezení.

SEZNAM LITERATURY

- [1] Hemerka J., Vybíral P.: *Ochrana ovzduší*, České vysoké učení technické v Praze, 2010, 148 s., ISBN 978-80-01-04646-3.
- [2] Jeníková J.: *Návrh opatření pro snížení emisí NOx kotlů Teplárny Otrokovice*, diplomová práce, ČVUT, Praha, 2017
- [3] Příbalová informace: *Informace pro uživatele, Entonox*, Státní ústav pro kontrolu léčiv, [24. 2. 2018], dostupné z: <<http://www.sukl.cz/modules/medication/detail.php?kod=0154813&tab=texts>>
- [4] United States, Environmental Protection Agency: *Understanding Global Warming Potentials*, internetový článek, [10. 4. 2018], dostupné z: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>>
- [5] Jursík F.: *Anorganická chemie nekovů*, 1. vyd., VŠCHT v Praze, 2001, ISBN 80-7080-417-3.
- [6] Portál Českého hydrometeorologického ústavu, *Grafická ročenka pro rok 2016*, [19. 4. 2018], dostupné z: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/Obsah_CZ.html>
- [7] Mizera V.: *Znečištění ovzduší v ČR*, bakalářská práce, ČVUT, Praha, 2015
- [8] Boška M.: *Vznik a snižování emisí NOx*, bakalářská práce, VUT, Brno, 2008
- [9] Trojáková Z.: *Rozptyl emisí v ovzduší*, bakalářská práce, ČVUT, Praha, 2017
- [10] Zákon č. 201/2012 Sb., *o ochraně ovzduší*, Sbírka zákonů České republiky.
- [11] Vyhláška č. 330/2012 Sb. *o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích*
- [12] Vyhláška č. 415/2012 Sb. *o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*
- [13] Peltrám A.: *První odhady počtu obyvatel: Populace EU dosáhla k 1. lednu 2016 více než 510 milionů*, článek, 2016, [12. 3. 2018], dostupné z: <<https://www.elogistika.info/prvni-odhady-poctu-obyvatel-populace-eu-dosahla-vice-nez-510-milionu/>>
- [14] Náhlík T.: *Emisní normy pro motorová vozidla a měření emisí*, bakalářská práce, VUT, Brno, 2015
- [15] Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S.: *Trends in Nox abatement, A review*, Science of the Total Environment, č. 408, 2010.
- [16] Karafa P.: *Systém pro snížení NOx*, diplomová práce, VUT, Brno, 2017
- [17] Macek J.: *Spalovací motory I*, ČVUT, Praha, 2007, ISBN 978-80-01-03618-1
- [18] Němec V.: *Motory – Emise škodlivin ve výfukových plynech*, [5. 6. 2018], dostupné z: <<https://www.spszengrova.cz/texty/texty/SIV/Motory%20-%20emise%20%C5%A1kodlivin%20ve%20v%C3%BDf.plynech-UT.pdf>>

- [19] Loubek B.: *Vliv dopravy na životní prostředí*, bakalářská práce, Mendelova univerzita v Brně, 2017.
- [20] Stejskalík J.: *Snižování emisí škodlivin u vznětových motorů*, 2012, [13.6.2018], dostupné z: <<http://docplayer.cz/3493974-Snizovani-emisi-skodlivin-u-vznetovych-motoru.html>>
- [21] Centrum dopravního výzkumu: *Studie o vývoji dopravy z hlediska životního prostředí v České republice za rok 2016*, Brno, 2017
- [22] *Emise zážehových motorů*, prezentace, Mendelova univerzita v Brně, 2016, [14.5.2018], dostupné z: <http://web2.mendelu.cz/autozkusebna/docs/emise_zazeh.pdf>
- [23] BOSCH, Mobility Solutions: *Průlom: Nová dieselová technologie Bosch nabízí řešení problému s oxidy dusíku*, článek, 2018, [17.6.2018], dostupné z: <<https://www.bosch-press.cz/pressportal/cz/cs/press-release-17600.html>>

Seznam použitých obrázků

Obr. 1 - Dělení zdrojů ZL dle kategorií REZZO	- 15 -
Obr. 2 - Podíl sektorů zdrojů na celkových emisích NO _x v roce 2015	- 18 -
Obr. 3 - Rozložení koncentrace NO _x v ČR v roce 2016	- 18 -
Obr. 4 - Vliv obsahu N v palivu na podíl přeměny N na NO _x	- 22 -
Obr. 5 - Vznik různých druhů NO _x v závislosti na teplotě	- 23 -
Obr. 6 - Závislost tvorby NO _x na hodnotě přebytku spalovacího vzduchu α	- 24 -
Obr. 7 - Vliv teploty spalovacího vzduchu na tvorbu NO _x	- 27 -
Obr. 8 - Schéma LNB od firmy GE Power	- 28 -
Obr. 9 - Schéma OFA	- 29 -
Obr. 10 - Schéma BOOS	- 29 -
Obr. 11 - Schéma IFR	- 29 -
Obr. 12 - Vliv množství recirkulovaných spalin na redukci NO _x	- 30 -
Obr. 13 - Složení spalin u zážehových motorů	- 31 -
Obr. 14 - Složení spalin u vznětových motorů	- 32 -
Obr. 15 - Schéma metody EGR	- 32 -
Obr. 16 - Schéma HP a LP recirkulace	- 33 -
Obr. 17 - Schéma SCR reakce	- 35 -
Obr. 18 - Přehled základních typů monolitů	- 36 -
Obr. 19 - Schéma High-Dust SCR metody	- 37 -
Obr. 20 - Plátový katalyzátor	- 38 -
Obr. 21 - Schéma Low-Dust SCR metody	- 38 -
Obr. 22 - Katalyzátor s tvarovým průřezem honeycomb	- 38 -

Obr. 23 - Schéma Tail-End SCR metody	- 39 -
Obr. 24 - Závislost účinnosti redukce NO _x metodou SNCR na teplotě spalin	- 41 -
Obr. 25 - Schéma reakcí v TWC katalyzátoru	- 43 -
Obr. 26 - Schéma TWC katalyzátoru	- 43 -
Obr. 27 - Akumulace a regenerace NO _x v zásobníkovém katalyzátoru	- 44 -
Obr. 28 - Fázový diagram vodného roztoku močoviny	- 45 -
Obr. 29 - Systém Denoxtronic od firmy Bosch	- 46 -
Obr. 30 - Přehled generací systému Denoxtronic firmy Bosch	- 47 -

Elektronické zdroje obrázků

Obr. 8: dostupné z: < https://www.ge.com/power/services/boilers/upgrades/nox-solutions >	
Obr. 9: dostupné z: < https://www.slideshare.net/03064049291/nox-20400473 >	
Obr. 10: dostupné z: < https://www.slideshare.net/03064049291/nox-20400473 >	
Obr. 11: dostupné z: < http://academic.hep.com.cn/skld/EN/skld/home.shtml >	
Obr. 15: dostupné z: < https://www.celtictuning.co.uk/services/egr-removal-delete >	
Obr. 16: dostupné z: < https://www.mann-filter.com/es/mf-es/news/newsdetail/?tx_ttnews%5Btt_news%5D=493&cHash=80438575aff0e5634d6e3179bbf3813a >	
Obr. 17: dostupné z: < http://hug-engineering.com/en/technologies/scr-reductio >	
Obr. 25: dostupné z: < https://thecatalyticconverter.wordpress.com/2014/10/31/catalytic-converter/ >	
Obr. 28: dostupné z: < http://www1.lsbu.ac.uk/water/colligative_properties.html >	

Seznam použitých grafů

Graf 1: Vývoj emisí NO _x v ČR od roku 2000.....	- 17 -
--	--------

Seznam použitých tabulek

Tab. 1 - Srovnání vybraných zemí EU dle emisních ukazatelů za rok 2015	- 14 -
Tab. 2 - Vývoj emisí NO _x dle sektorů REZZO od roku 2000	- 16 -
Tab. 3 - Imisní limity pro ochranu zdraví a ochranu ekosystémů a vegetace.....	- 20 -
Tab. 4 – Přehled emisních limitů pro NO _x [g / km] – EURO 3 až EURO 6	- 21 -