

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Oliver Petráš

Univerzita Pardubice  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Vázání antropogenního CO<sub>2</sub> za tvorby komerčně zajímavých produktů  
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok :2023/2024

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Oliver Petráš**  
Osobní číslo: **C21127**  
Studijní program: **B0588A130001 Chemie a technologie ochrany životního prostředí**  
Téma práce: **Vázání antropogenního CO<sub>2</sub> za tvorby komerčně zajímavých produktů**  
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

## Zásady pro vypracování

- 1.Zpracujte literární rešerši (od roku 2020 včetně) na problematiku použití oxidu uhličitého jako chemické suroviny. Pozornost zaměřte především na výrobu velkotonážních produktů.
- 2.Získané poznatky vyhodnoťte s ohledem na potenciální rozšíření využití zachyceného CO<sub>2</sub>, laboratorně ověřte aplikovatelnost vybrané technologie.
- 3.Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č.7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**prof. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.**

Ústav enviromentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **26.ledna 2024**

Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července2024**

L.S

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26.ledna 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem *Vázání antropogenního CO<sub>2</sub> za tvorby komerčně zajímavých produktů* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnici Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 20.06. 2024

Oliver Petráš

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych tímto poděkoval své rodině za podporu při studiu. Dále bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce, prof. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D., za odbornou pomoc, zasvěcení do laboratorní praxe a za ochotu a obětavost, s jakou mi ve všem vyšel vstříc.

## **ANOTACE**

Teoretická část se zabývá způsoby získávání koncentrátů CO<sub>2</sub> průmyslových odpadů (spalin, apod.) a jeho využitím jako suroviny, jmenovitě pro výrobu močoviny, methanolu a kyseliny acetylsalicylové. V této části práce jsou detailně popsány různé technologie a procesy, které umožňují efektivní zachytávání a využití CO<sub>2</sub>.

Experimentální část se zabývá možností využití CO<sub>2</sub> pro syntézou kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové z resorcinolu za podmínek Kolbe-Schmittovy reakce. V této části popisují laboratorní postupy, použití různých reakčních podmínek a vyhodnocují výsledky syntézy.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

močovina, methanol, oxid uhličitý, kyselina acetylsalicylová, zachytávání oxidu uhličitého, resorcinol

## **TITLE**

Binding of anthropogenic CO<sub>2</sub> to create commercially valuable products.

## **ANNOTATION**

The theoretical part deals with methods for capture of CO<sub>2</sub> streams from industrial sources (flue gas, ect.) and subsequent utilization of captured CO<sub>2</sub> as a raw material, specifically for the production of urea, methanol, and acetylsalicylic acid. This part of my thesis provides a detailed description of various technologies and processes that enable efficient capture and utilization of CO<sub>2</sub>.

The experimental part focuses on the utilization of CO<sub>2</sub> in synthesis of 2,4-dihydroxybenzoic acid from resorcinol using the Kolbe-Schmitt reaction. In this section, I describe the laboratory procedures, the use of different reaction conditions, and evaluate the results of the synthesis.

## **KEYWORDS**

urea, methanol, carbon dioxide, acetylsalicylic acid, carbon dioxide capture, resorcinol.

# Obsah

<b>Seznam ilustrací a tabulek .....</b>	<b>10</b>
<b>Seznam zkratek.....</b>	<b>11</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>12</b>
<b>1 Teoretická část .....</b>	<b>13</b>
1.1 Technologie zachycování uhlíku .....	13
1.1.1 Po-spalovací procesy .....	14
1.1.2 Kyslík – palivové procesy.....	17
1.1.3 Systémy zachycování před spalováním .....	20
1.1.4 Srovnání různých technologií zachycování uhlíku.....	21
1.2 Využití CO <sub>2</sub> při výrobě močoviny .....	23
1.2.1 Průmyslová výroba .....	24
1.2.2 Podíl NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> .....	25
1.2.3 Omezující faktory .....	27
1.2.4 Procesy s konvenční (úplnou) recyklací .....	27
1.2.5 Stripovací proces.....	29
1.3 Využití CO <sub>2</sub> při výrobě metanolu .....	37
1.3.1 Kinetika a využití .....	37
1.3.2 Vedlejší produkty.....	38
1.3.3 Katalyzátory .....	39
1.3.3.2 Alternativní katalytické systémy .....	40
1.3.4 Syntéza.....	41
1.3.5 Destilace surového methanolu .....	46
1.3.6 Konstrukční materiály.....	46
1.4 Využití CO <sub>2</sub> při výrobě kyseliny acetylsalicylové.....	47
1.4.1 Kolbe-Schmittova reakce.....	48
1.4.2 Moderní výroba kyseliny salicylové.....	49
1.4.3 Industriální produkce kyseliny acetylsalicylové.....	50
1.5 Využití kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové.....	51
<b>2 Experimentální část.....</b>	<b>53</b>
2.1 Schéma reakce in-situ generovaného CO <sub>2</sub> s resorcinolem .....	53

2.2	Laboratorní ověřování karboxylace resorcinolu na kyselinu 2,4-dihydroxybenzoovou [46, 47].	53
<b>3</b>	<b>Diskuse</b>	<b>56</b>
<b>4</b>	<b>Závěr</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>Použitá literatura</b>	<b>61</b>
<b>Přílohy</b>		<b>66</b>

## Seznam ilustraci a tabulek

<b>Obrázek 1</b>	<i>Princip spalování s chemickou smyčkou v cyklu plynové turbíny[1].</i>
<b>Obrázek 2</b>	<i>Parní tlak při chemické rovnováze jako funkce poměru <math>\text{NH}_3/\text{CO}_2</math> původní směsi[2].</i>
<b>Obrázek 3</b>	<i>Koncentrace močoviny při chemické rovnováze jako funkce poměru <math>\text{NH}_3/\text{CO}_2</math> v původní směsi. Parametr: Poměr <math>\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2</math> v původní směsi [15].</i>
<b>Obrázek 4</b>	<i>Konvenční proces výroby močoviny [15].</i>
<b>Obrázek 5</b>	<i>Obecný tokový diagram stripovacích procesů [15].</i>
<b>Obrázek 6</b>	<i>Proces stripování <math>\text{CO}_2</math> z močoviny společnosti Stamicarbon Urea 2000plus s konceptem bazénového kondenzátoru [15].</i>
<b>Obrázek 7</b>	<i>Proces stripování <math>\text{CO}_2</math> z močoviny společnosti Stamicarbon Urea 2000plus s konceptem bazénového reaktoru [15].</i>
<b>Obrázek 8</b>	<i>Proces stripování <math>\text{CO}_2</math> společnosti Stamicarbon AVANCORE [15].</i>
<b>Obrázek 9</b>	<i>Proces výroby močoviny od společnosti Snamprogetti [15].</i>
<b>Obrázek 10</b>	<i>Důležité průmyslové reakce methanolu [26].</i>
<b>Obrázek 11</b>	<i>Syntéza methanolu [26].</i>
<b>Obrázek 12</b>	<i>Schéma procesu pro proces syntézy Lurgi MegaMethanol[26].</i>
<b>Obrázek 13</b>	<i>Zjednodušený blokový diagram výroby kyseliny acetylsalicylové [39].</i>
<b>Obrázek 14</b>	<i>NMR produktu.</i>
<b>Obrázek 25</b>	<i>NMR kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové[3].</i>
<b>Tabulka 1</b>	<i>Data z pokusu.</i>

## **Seznam zkratek**

IPCC – Mezivládní panel pro změnu klimatu

CCS – Zachycování a uložení uhlíku

CCU – Zachycování a využití uhlíku

BECCS – Bioenergie se zachycováním a ukládáním uhlíku

EOR – Zlepšená regenerace ropy

IGCC – Integrovaný kombinovaný cyklus zplyňování

NGCC – Kombinovaný cyklus zemního plynu

EU – Evropská unie

DME – Dimethyl ether

## Úvod

V posledních letech se Česká republika potýká, jako mnoho jiných zemí, s otázkou klimatické a humanitní katastrofy, která je globální oteplování. Země čelí výzvám spojeným s dopady globálního oteplování, které se projevují v extrémních povětrnostních podmínkách, degradaci globálního půdního fondu a masovému vymírání, jehož podobu naše planeta nepamatuje tisíce let.

Extrémní bouře, povodně a nekompromisní sucho narušují křehkou rovnováhu života na Zemi, významně ohrožují ekosystémy a zasahují do běžného rytmu existence. Eroze půdy nyní maluje dystopický obraz o ztrátě úrodné půdy a migraci milionů lidí z oblastí, jež přispěly ke klimatickým změnám minimálně.

Pro dobro lidstva je imperativní ukončení spalování fosilních paliv v blízké budoucnosti. Autor si uvědomuje politickou a technologickou problematiku této výzvy, včetně složitosti mezinárodních dohod, nutnosti přechodu na obnovitelné zdroje energie a investic do výzkumu a vývoje nových technologií. Tato změna vyžaduje spolupráci mezi vládami, průmyslem a veřejností, stejně jako významné finanční a legislativní podpory.

Již teď je známo, že pro udržení obyvatelnosti velkých ploch a stabilizaci klimatu bude nutné nejen přestat vypouštět oxid uhličitý, ale také ho začít znovu zachycovat. Tento úkol vyžaduje implementaci pokročilých technologií, jako je přímé zachycování CO<sub>2</sub> ze vzduchu, zalesňování a ochrana existujících lesů a mokřadin, které slouží jako přirozené pohlcovače uhlíku.

Velkým zájmem jsou technologie zachycování CO<sub>2</sub> ze vzduchu nebo z proudu spalin. Takto generovaný proud oxidu uhličitého se může stát klíčovou surovinou budoucího chemického průmyslu. Práce se bude zabývat industriálním zpracováním oxidu uhličitého a popisem jeho zpracování, včetně metod přeměny CO<sub>2</sub> na užitečné velkotonážní produkty, jako jsou syntetická paliva, plasty a hnojiva.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Technologie zachycování uhlíku

Vyhledka na zhoršující se klimatické podmínky v důsledku globálního oteplování je předmětem širokého veřejného zájmu, přičemž roční emise CO<sub>2</sub> se mezi lety 1970 a 2004 zvýšily přibližně o 80 %. Tento dramatický nárůst je přičítán rostoucí závislosti na spalování fosilních paliv (uhlí, ropy a zemního plynu), která představují 86 % antropogenních emisí skleníkových plynů. Zbytek emisí pochází ze změn v užívání půdy (hlavně odlesňování) a chemických procesů. Naléhavá potřeba strategií ke snížení globálních koncentrací skleníkových plynů v atmosféře vedla k akci ze strany národních a mezinárodních vlád a průmyslu, a bylo založeno několik významných kolaborativních programů, včetně Mezivládního panelu pro změnu klimatu (IPCC), Rámcové úmluvy OSN o změně klimatu a Globální iniciativy pro změnu klimatu. Získávání a sekvence oxidu uhličitého, hlavního skleníkového plynu, je ústřední strategií těchto iniciativ, poskytující příležitost reagovat na rostoucí poptávku po energii z fosilních paliv v krátkodobém až střednědobém horizontu a snížit související emise skleníkových plynů v souladu s globálními cíli. Schéma zachytávání a ukládání uhlíku (CCS) zahrnuje soubor technologií pro zachytávání, následnou kompresi, dopravu a trvalé ukládání CO<sub>2</sub> z elektráren. CCS bude doplňovat další důležité strategie, jako je zlepšování energetické účinnosti, přechod na nízkouhlíková paliva, jako je zemní plyn, a postupné adaptování obnovitelných zdrojů energie (např. solární energie, větrná energie a biomasa). Klíčovým bodem je, že zavedení schématu CCS je mnohostranná záležitost, která vyžaduje společnou vizi vlád, tvůrců politik, ekonomů a globální společné úsilí, stejně jako vědců, inženýrů a. Z tohoto pohledu je jasné, proč je problém zachytávání CO<sub>2</sub> považován za jednu z velkých výzev 21. století[4].

Termín zachytávání a ukládání uhlíku (CCS), označuje proces, při kterém je relativně čistý proud oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>) oddělen ("zachycen"), stlačen a transportován na úložiště pro dlouhodobou izolaci od atmosféry. Bioenergie se zachytáváním a ukládáním uhlíku (BECCS) je příbuzná technologie, která zahrnuje aplikaci CCS na bioenergii za účelem snížení atmosférického CO<sub>2</sub> v průběhu času.

CCS a CCU (zachytávání, využití a ukládání uhlíku) se často používají zaměnitelně. CCU zahrnuje "využití" zachyceného uhlíku pro jiné aplikace, jako je zvyšování těžby ropy (EOR), výroba kapalných paliv nebo výroba spotřebního zboží, jako jsou plasty. Oba přístupy zachytávají a efektivně ukládají CO<sub>2</sub>, bez ohledu na vrstvu nebo materiální produkty[5].

### 1.1.1 Po-spalovací procesy

Současné antropogenní emise CO<sub>2</sub> ze stacionárních zdrojů jsou způsobeny především palivovými systémy v elektrárnách, cementárnách, průmyslových pecích, ocelárnách atd. V těchto rozsáhlých procesech bylo přímé spalování paliva se vzduchem ve spalovací komoře nejhospodárnější technologií pro získání a využití energie obsažené v palivu. Strategický význam systémů zachycování CO<sub>2</sub> po spalování je proto zřejmý, když se setkáme s realitou dnešních zdrojů emisí CO<sub>2</sub>. Každý pokus o zmírnění emisí CO<sub>2</sub> ze stacionárních zdrojů na odpovídající úroveň prostřednictvím zachycování a využívání CO<sub>2</sub> musí řešit zachycování CO<sub>2</sub> po spalování. Všechny systémy zachycování CO<sub>2</sub> popsané v této části jsou zaměřeny na oddělování CO<sub>2</sub> z odpadních spalin vznikajících při spalování fosilních paliv ve velkém měřítku. Podobné systémy zachycování lze použít i pro procesy spalování biomasy [1].

Spaliny a komínové plyny vypouštěné ze spalovacích systémů obvykle vycházejí při atmosférickém tlaku. Nízký tlak, vysoký obsah dusíku ze vzduchu a široký rozsah jednotek mají za následek obrovské průtoky plynů. Největším příkladem jsou komínové emise z elektráren s kombinovaným cyklem na zemní plyn s maximálním výkonem přibližně 5 milionů m<sup>3</sup> za hodinu. Obsah CO<sub>2</sub> ve spalinách závisí na druhu použitého paliva. Systémy zachycování CO<sub>2</sub> po spalování lze v zásadě použít pro spaliny vznikající při spalování všech druhů paliv. Pro konstrukci a náklady celého zařízení jsou však rozhodující nečistoty v palivu. Spaliny ze spalování uhlí obsahují nejen CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, ale také látky znečišťující ovzduší, jako jsou SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, pevné částice, HCl, HF, rtuť, další kovy a jiné stopové organické a anorganické znečišťující látky. Ačkoli je zachycování CO<sub>2</sub> v takových odpadních plynech v zásadě problematictější a energeticky náročnější než u jiných proudů plynů, jsou k dispozici komerční zkušenosti v dostatečném měřítku, které poskytují základ pro odhad nákladů na systémy zachycování CO<sub>2</sub> po spalování. Kromě toho celosvětově probíhá rozsáhlý výzkum a vývoj s cílem vyvinout účinnější a levnější systémy zachycování CO<sub>2</sub> po spalování, přičemž se využívají všechny možné přístupy ke kroku separace CO<sub>2</sub> (s využitím adsorbentů, membrán a kryogenních technologií)[1, 6, 7].

#### 1.1.1.1 Procesy absorpce

Absorpční proces v po-spalovacím zachycování využívá reverzibilní povahu chemické reakce mezi vodnou alkalickou látkou, obvykle aminem, a kyselinou nebo kyselým plynem. Po ochlazení spalin se dostanou do styku s rozpouštědlem. Pro překonání tlakové ztráty v absorberu je potřebný ventilátor. Při teplotách mezi 40 a 60 °C se CO<sub>2</sub> chemicky váže s rozpouštědlem v absorpčním sloupci. Odpadní plyn pak prochází oddílem mytí vodou, aby se

odstranily se kapky a páry rozpouštědla před opuštěním absorpčního sloupce. Chemické reakce v rozpouštědle mohou snížit koncentraci CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu na velmi nízké hodnoty, ale nižší koncentrace ve výstupu mají tendenci zvyšovat výšku absorberu. "Bohaté" rozpouštědlo obsahující chemicky vázaný CO<sub>2</sub> je pak pumpováno nahoru do striperu. Regenerace chemického rozpouštědla probíhá ve striperu při vysokých teplotách (100–140 °C) a tlacích mírně nad atmosférickým tlakem. Teplota je dodávána do striperu k udržení podmínek regenerace. Pára se získává v kondenzátoru a vrací se zpět do striperu, zatímco produktový plyn CO<sub>2</sub> je vypouštěn ze striperu. "Chudé" rozpouštědlo, které obsahuje mnohem méně CO<sub>2</sub>, se pak pomocí výměníku tepla vrací do absorpčního sloupce a ochlazuje se na teplotu absorberu [1, 7].

Hlavními parametry, které určují technický a ekonomický provoz systému absorpce CO<sub>2</sub>, jsou:

- Průtok spalin – Průtok spalin určuje velikost absorpční věže, což významně přispívá k celkovým nákladům.
- Obsah CO<sub>2</sub> ve spalinách – Protože spaliny jsou obvykle při atmosférickém tlaku, je nízký parciální tlak CO<sub>2</sub>, který se pohybuje od 3 do 15 kPa. Za těchto nízkých podmínek parciálního tlaku CO<sub>2</sub> jsou vodné aminy (chemická rozpouštědla) nejvhodnějšími absorpčními činidly.
- Odstranění CO<sub>2</sub> – V praxi se typické účinnosti zachycování CO<sub>2</sub> pohybují mezi 80 % a 95 %. Přesná volba účinnosti zachycování je ekonomický kompromis; čím vyšší účinnost, tím větší absorpční věž a tím vyšší energetické náklady.
- Průtok rozpouštědla – Průtok rozpouštědla určuje velikost většiny zařízení s výjimkou absorpčních sloupů. Pro dané rozpouštědlo je průtok určen výše uvedenými parametry a koncentrací CO<sub>2</sub> v chudých a bohatých roztocích.
- Energetické požadavky – Energetická spotřeba procesu je součtem tepelné energie potřebné k regeneraci rozpouštědel a elektrické energie potřebné k provozu kapalinových čerpadel a ventilátorů spalin. Energii je také třeba pro čerpání CO<sub>2</sub> na požadovaný konečný tlak pro transport a skladování[1].

Spotřební materiály jsou vyžadovány, protože výkon chemických rozpouštědel během provozu je udržován pomocí jejich nahrazování, filtrace a regenerace. Typická spotřeba rozpouštědla je 0,2 až 1,6 kg/tCO<sub>2</sub>. Kromě toho jsou potřebné chemikálie pro rekuperaci aminu ze stabilních solí (typicky 0,03-0,13 kg NaOH/tCO<sub>2</sub>) a odstranění rozkladných

produktů (typicky 0,03-0,06 kg aktivního uhlí/tCO<sub>2</sub>). Rozsah závisí především na procesu absorpce[1].

#### **1.1.1.2 Odpadní vody**

Rozklad aminů vede k vytvoření odpadní vody obsahující především amoniak a tepelně stabilní soli. V takových procesech jsou tepelně stabilní soli (např. produkty rozkladu rozpouštědla a korozní produkty) odstraněny z roztoku v rekuperátoru, což vytváří odpadní proud, který je likvidován. V některých případech mohou být tyto odpady z rekuperátoru klasifikovány jako nebezpečný odpad, který vyžaduje zvláštní zacházení. Kromě toho jsou obvykle v obvodu rozpouštědla instalovány částicové filtry a filtry s uhlíkem k odstranění vedlejších produktů. Nakonec se některý materiál rozpouštědla ztratí do prostředí v důsledku vypařování a odnosu v absorberu, což je zohledněno ve spotřebě rozpouštědla. Očekává se, že kyselé plyny (SO<sub>x</sub> a NO<sub>2</sub>) kromě CO<sub>2</sub> ve výfukových plynech budou také absorbovány do roztoku. To dále sníží koncentrace těchto složek a v některých případech i čisté emise v závislosti na množství další potřebné energie pro zachycování CO<sub>2</sub>[1].

#### **1.1.1.3 Membrány**

V případě komínových plynů je síla pro oddělování plynů malá kvůli malému rozdílu parciálního tlaku oxidu uhličitého. Odstranění oxidu uhličitého pomocí komerčně dostupných polymerových membrán pro oddělování plynů má vyšší energetickou penalizaci na účinnost výroby elektřiny ve srovnání se standardními chemickými absorpčními procesy. Navíc je maximální procento odstraněného oxidu uhličitého nižší než u standardních chemických absorpčních procesů. To se může zlepšit s dostupností více selektivních membrán[1, 8].

Jedním z možností membrán, které v současné době získávají největší pozornost, jsou hybridní membránové absorpční (nebo rozpouštědlové) systémy. Tyto systémy byly vyvinuty pro získávání oxidu uhličitého z odpadních plynů. Hybridní systémy využívají membrány k poskytnutí velmi vysokého poměru povrchu k objemu pro hmotnostní přenos mezi plynovým proudem a rozpouštědlem, což vede k velmi kompaktnímu systému. To vede ke systémům kontaktních membrán, kde membrána tvoří plynu-průchodnou bariéru mezi kapalnou a plynovou fází. Obvykle se membrána nepodílí na separačním procesu. V případě porézních membrán se plynové složky difundují skrze póry a jsou absorbovány kapalinou, zatímco v případě neporézních membrán se plynové složky rozpouštějí v membráně a difundují skrze ni. Kontaktní plocha mezi plynovou a kapalnou fází je udržována membránou a je nezávislá na

průtoku plynu nebo kapaliny. Selektivita separace je hlavně určena rozpouštědlem. Absorpce v kapalně fázi je určena fyzikálním oddělením nebo chemickou reakcí[1].

Výhody hybridních systémů zahrnují schopnost vyhnout se provozním problémům, které vznikají u konvenčních rozpouštědlových absorpčních systémů, kde jsou plynový a kapalný proud přímo v kontaktu. Tyto problémy zahrnují pění a zaplavení. Kromě toho vede použití kompaktních membrán k menším zařízením a nižším kapitálovým nákladům. Výběr správné kombinace rozpouštědla a materiálu membrány je klíčový. Vlastnosti materiálu by měly být takové, aby se transport rozpouštědla skrze membránu vyhnul a transport plynu nebyl ztížen, obvykle při provozním tlakovém gradientu 50 až 100 kPa. Celková konfigurace procesu v jednotkách je velmi podobná konvenčnímu absorpčnímu procesu[1, 8].

Membrány založené na aktivním transportu spoléhají na tvorbu komplexů nebo reverzibilních chemických reakcí mezi složkami přítomnými v plynovém proudu a látkami přítomnými v membráně. Tyto komplexy nebo reakční produkty jsou pak transportovány membránou. Difúze stále hraje roli v mechanismu transportu, ale základním prvkem je specifická chemická interakce mezi složkami plynu a látkami v membráně. Stejně jako u jiných tlakově řízených membránových procesů je poháněn rozdílem v parciálním tlaku komponenty, která má být transportována. Důležitou třídou membrán založených na aktivním transportu je takzvaná podpurná kapalinová membrána, ve které je nosič rozpuštěn v kapalině obsažené v membráně; pro separaci CO<sub>2</sub> byly navrženy karbonáty, aminy a hydráty tavené soli jako nosiče. Porézní membrány a membrány s iontovou výměnou byly použity jako nosiče. Praktické problémy spojené s podpurnými kapalinovými membránami zahrnují stabilitu membrány a výparnost kapaliny. Kromě toho, selektivita pro plyny klesá s rostoucím vstupním parciálním tlakem. To je způsobeno saturací nosiče v kapalině. Také s rostoucím celkovým vstupním tlakem se zvyšuje permeace nechtěných složek a selektivita klesá. Nakonec selektivita klesá se snižující se tloušťkou filmu[1].

### **1.1.2 Kyslík – palivové procesy**

V procesu spalování s přídavkem kyslíku jsou uhlovodíková nebo uhlíková paliva spalována ve směsi čistého kyslíku nebo čistého kyslíku a recyklovaných spalin bohatých na CO<sub>2</sub> (mezi uhlíková paliva patří i biomasa) s cílem odstranit dusík z odpadních spalin. Spalovací teplota paliva s čistým kyslíkem činí přibližně 3500 °C, což je mnohem více než teploty, které dokáží běžné materiály v elektrárnách snést. V typickém cyklu plynové turbíny je spalovací teplota omezena na přibližně 1300-1400 °C, a s aktuální technologií je omezena na přibližně 1900 °C

v uhlíkových kotlích s přidavkem kyslíku. Spalovací teplota je řízena poměrem spalin a regenerovaného plynu nebo kapaliny vrácené do spalovací komory[1].

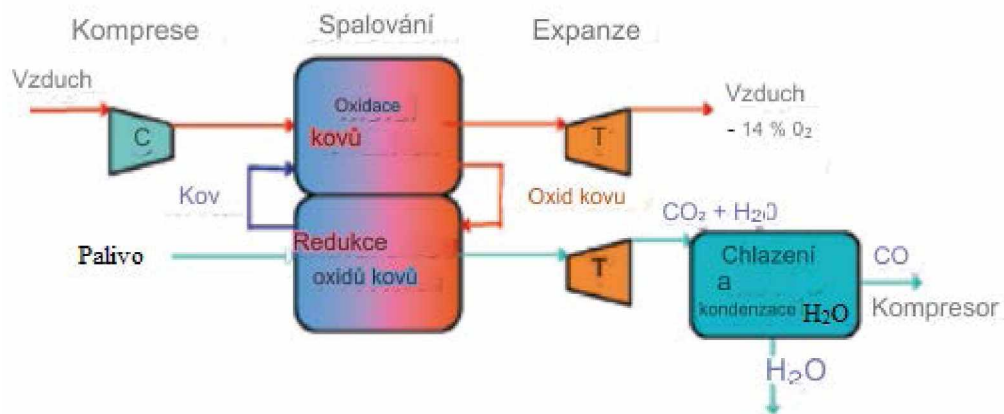
Spalovací produkty se převážně skládají z oxidu uhličitého a vodní páry, s přebytkem kyslíku potřebného pro úplné spálení paliva. Obsahují také ostatní složky paliva, inertní plyny v palivu a vzduch vnikající do systému z atmosféry. Čistý plyn z odpadních spalin, po ochlazení ke kondenzaci vodní páry, obsahuje přibližně 80-98 % CO<sub>2</sub>, v závislosti na použitém palivu a konkrétním procesu spalování s přidavkem kyslíku. Tento obohacený proud CO<sub>2</sub> je stlačen, vysušen a dále upraven před odesláním. Účinnost zachycování CO<sub>2</sub> při spalování s přidavkem kyslíku je velmi blízko 100 %; nečistoty v CO<sub>2</sub> zahrnují plynné složky, jako jsou SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl a Hg z použitého paliva, inertní plyny, jako dusík, argon a kyslík z přívodu kyslíku, nebo průniku vzduchu do systému. Oxid uhličitý musí být vysušen, aby se zabránilo kondenzaci vody a korozi v potrubí a umožnila se použití běžných uhlíkových ocelových materiálů[1, 7].

Prvky technologie spalování s přidavkem kyslíku jsou v současnosti používány v hliníkovém, ocelářském a sklenářském průmyslu, ale technologie spalování s přidavkem kyslíku pro zachycování CO<sub>2</sub> zatím nebyly nasazeny na komerční úrovni. Proto tato část nepodléhá první klasifikaci mezi existujícími a nově vznikajícími technologiemi, která byla přijata v pospalovací a předspalovací. Nicméně je důležité zdůraznit, že klíčový separační krok ve většině systémů odstraňování oxidu uhličitého s přidavkem kyslíku je "existující technologií". Současné metody výroby kyslíku separací z vzduchu zahrnují kryogenní destilaci, adsorpci pomocí tlakové výměny a polymerní membrány. Pro přeměny s přidavkem kyslíku vyžadující méně než 200 tun O<sub>2</sub> za den jsou adsorpční systémy ekonomickým řešením. Pro větší aplikace, včetně kotlů elektráren, je ekonomickým řešením kryogenní separace vzduchu[1].

### **1.1.2.1 Chemické smyčkové spalování**

Tento plán, navržený Richterm a Knochem (1983) a později významně přispěl Ishida a Jin (1994), je založen na principu rozdělení spalování uhlovodíkového nebo uhlíkového paliva na oxidační reakci a redukční reakci zavedením vhodného kovového oxidu jako nosiče kyslíku, který cirkuluje mezi dvěma reaktory (Obrázek 1). Kyslík je oddělen ze vzduchu jako kovový oxid. Pro separaci vzduchu není zapotřebí žádné další zařízení. Reakce mezi palivem a kyslíkem probíhá ve druhém reaktoru uvolněním kyslíku z kovového oxidu v redukční atmosféře v důsledku přítomnosti uhlovodíkového nebo uhlíkového paliva. Recyklační rychlost pevného materiálu mezi dvěma reaktory a průměrná doba zdržení tuhého materiálu v

každém reaktoru ovlivňují tepelnou bilanci a teplotní úrovně v každém reaktoru. Účinek spalování v obou reaktorech ve srovnání se standardním spalováním v jedné fázi spočívá v tom, že  $\text{CO}_2$  není zředěn dusíkovým plynem a stává se téměř čistým po oddělení od vody bez potřeby dodatečné energie nebo drahých externích zařízení pro separaci  $\text{CO}_2$  [1]. Možné kovové oxidy zahrnují oxidy běžných přechodných kovů, jako jsou železo, nikl, měď a mangan[9]. Pro přenos částic mezi dvěma reaktory jsou částice fluorizovány. Tento způsob také zajišťuje efektivní tepelný a hmotnostní přenos mezi plynem a částicemi. Klíčovou otázkou je dlouhodobá mechanická a chemická stabilita částic, která vyžaduje opakované cykly oxidace a redukce s minimalizací potřeby doplňování. Při použití chemického smyčkového cyklu v cyklu plynové turbíny je důležitá mechanická pevnost pro drcení a filtraci, aby se zabránilo odnosu do turbíny [1].



**Obrázek 1** Princip spalování s chemickou smyčkou v cyklu plynové turbíny[1].

Podle dostupných informací v literatuře se teploty v reaktoru pohybují v rozmezí od  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Produkce  $\text{NO}_x$  při těchto typických provozních teplotách je vždy nízká. Přeměna paliva v redukčním reaktoru nemusí být úplná, ale očekává se, že koncentrace metanu a  $\text{CO}$  při spalování budou velmi malé. S palivem je nutné používat páru k zabránění ukládání uhlíku v redukčním reaktoru [1].

Exotermická oxidační reakce poskytuje teplo, které zvyšuje teplotu vzduchu vstupujícího do následující expanzní turbíny. Kromě toho může výstupní proud redukčního reaktoru být také rozšířen v turbíně s výrobou páry pro výrobu elektrické energie. Další možností je generovat páru v oxidačním reaktoru. Současná technologie fluorizovaného ložiska, která funguje při atmosférickém tlaku jak v oxidační, tak v redukční fázi, vyžaduje použití cyklu parní turbíny pro výrobu elektrické energie. Odhaduje se, že účinnost přeměny paliva na elektřinu by mohla být v rozmezí 45-50 %, pokud je jako palivo použit zemní plyn pro cyklus chemického

smyčkového spalování, který zásobuje plynovou turbínovou kombinovanou cyklovou elektrárnou a CO<sub>2</sub> je dodáván při atmosférickém tlaku. Výzkum chemického smyčkového spalování je v současné době ve fázi výzkumu pilotních zařízení a materiálů [1].

### 1.1.2.2 Stav a výhled

Výroba kyslíku je nejvýznamnější příčinou snížené účinnosti kyslíkovo-palivových procesu ve srovnání s konvenčními elektrárnami. Současné technologické vývoje předpokládají velmi vysokou účinnost při separaci NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> a Hg jako součásti systému komprese a čištění CO<sub>2</sub>. Současná kryogenní technologie kyslíku ukazuje snižování nákladů na základě zlepšené efektivity kompresorů, efektivnějšího procesního vybavení a větších zařízení. Nové vysokoteplotní kyslíkové membrány mají potenciál významně zlepšit účinnost výroby energie a snížit kapitálové náklady. Budoucí demonstrační elektrárny by mohly být založeny na modernizacích existujícího vybavení, jako jsou procesní ohřívače a kotle, aby se minimalizovaly náklady na vývoj a dosáhlo se brzkého vstupu na trh. V tomto ohledu jsou hlavními referenčními energetickými systémy pro zachycení spalování především uhlíkové elektrárny na bázi uhlí a plynové parní elektrárny, které v současnosti představují až 809,5 GWh, nebo 61,78 % (v roce 2020) existující infrastruktury na celém světě[10]. Důležitým podnětem pro rozvoj technologií spalování a technologií zachycení CO<sub>2</sub> po spalování je zavedení environmentálních požadavků a daňových pobídek k podpoře zachycení CO<sub>2</sub> [1].

### 1.1.3 Systémy zachycování před spalováním

Proces zachycování před spalováním obvykle zahrnuje první krok reakce, při kterém vzniká směs vodíku a oxidu uhelnatého z primárního paliva. Existují dvě hlavní cesty: přidáním páry se nazývá "parní reformace", a když se přidá k primárnímu palivu kyslík, nazývá se "částečná oxidace". V tomto případě je proces často označován jako "částečná oxidace" pro plynná a kapalná paliva a "zplyňování" pro tuhá paliva, ale princip je stejný. Nakonec je CO<sub>2</sub> odstraněn ze směsi CO a H<sub>2</sub>; koncentrace CO<sub>2</sub> při podávání do procesu oddělování CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se pohybuje mezi 15 a 60 % a celkový tlak je obvykle 2 až 7 MPa[1].

Existují dvě možné využití zachycování před spalováním. Jedno z nich je výroba paliva (vodíku); produkt H<sub>2</sub> není zcela čistý a může obsahovat nízké hladiny methanu, CO a CO<sub>2</sub>, ale čím nižší je úroveň uhlovodíkových sloučenin, tím větší je snížení emisí CO<sub>2</sub>. Vodíková paliva mohou být spalována v různých ohřívačích, kotlích, plynových turbínách a palivových člancích, v závislosti na výrobním procesu, který může zahrnovat inertní ředidla jako dusík (pro částečnou oxidaci se obvykle používá vzduch)[1].

Druhým využitím zachycování před spalováním může být snížení obsahu uhlíku v palivu a ukládání přebytečného uhlíku (obvykle odstraňovaného jako CO<sub>2</sub>). Například pokud se použije palivo s nízkým poměrem H:C, jako je uhlí, uhlí lze zplynit a syntézni plyn může být převeden na kapalná paliva pomocí Fischer-Tropschovy reakce nebo chemikálie s vyšším poměrem H:C než uhlí[1].

### **1.1.3.1 Integrovaný cyklus zplynování a kombinovaného cyklu (IGCC) pro výrobu elektřiny**

V uhlíkovém IGCC systému je syntézni plyn vycházející ze zplynovače a odstranění částic, sulfanu a dalších kontaminantů spalován k výrobě elektřiny. Syntézni plyn je generován a přeměněn na elektřinu na místě, aby se vyhnulo vysokým nákladům na transport potrubím (má pouze asi třetinu topné hodnoty přírodního plynu) a aby se efektivně využily další příležitosti k výrobě elektřiny v kombinovaném cyklu parní turbíny pomocí páry z chlazení syntézniho plynu. Hlavní hnací silou pro vývoj IGCC byly původně vyhlídky na využití trvajících pokroků v technologii plynových turbín, snadnost dosažení nízkých úrovní emisí znečišťujících látek vzduchem, když jsou kontaminanty odstraněny ze syntézniho plynu, a výrazně snížené objemy procesního proudu ve srovnání s plyným spalovacím proudem, který je nízkotlaký a zředěný dusíkem ze vzduchu[1, 11].

IGCC dosud nebyl široce přijat kvůli silné konkurenci ze strany kombinovaného cyklu spalování přírodního plynu (NGCC), kde byl přírodní plyn snadno dostupný za nízké ceny. Nicméně dostupnost IGCC se v posledních letech zlepšila. Průmyslové projekty kogenerace a IGCC v rafinériích ropy a chemických závodech také zaznamenaly zvýšenou dostupnost, protože personál má zkušenosti s chemickými procesy. Nedávné zvýšení cen přírodního plynu v EU rovněž zvýšilo zájem o IGCC. S ohledem na výhody zachycování CO<sub>2</sub> při zplyňování při vysokých parciálních tlacích diskutovaných výše by mohl být IGCC atraktivní pro uhelné elektrárny po celém světě s omezením emisí CO<sub>2</sub>[1, 11].

### **1.1.4 Srovnání různých technologií zachycování uhlíku**

#### **Zralost technologie:**

- Zachycení po-spalování: Vyspělá technologie používaná v mnoha aplikacích na komerční úrovni.
- Zachycení před spalováním: Hlavní proud v průmyslových procesech. Zařízení pro zachycení a ukládání uhlíku v plném měřítku se v současnosti vyvíjejí.

- Kyslík – palivové procesy: V současné době neexistují provozní zařízení pro úplné spalování uhlíku v procesu s kyslíkem, následované zpracováním oxidu uhličitého.

#### **Výhody:**

- Zachycení po-spalování: Velmi vhodné pro modernizaci stávajících zařízení a užitečné pro běžné technologie výroby elektřiny, jako je rozdrčené uhlí. Probíhá také silný výzkum zaměřený na zvýšení účinnosti získávání energie ze systémů zachycení uhlíku po spalování.

- Zachycení před spalováním: Procesy separace CO<sub>2</sub> spotřebovávají méně energie díky nižšímu objemu plynu, vyšším tlakům a vyšší koncentracím CO<sub>2</sub>. Procesy odstraňování kyselých plynů jsou v současnosti komerčně nasazovány v několika technologiích. Spotřeba vody tohoto procesu je také nižší než u zachycení po spalování.

-Kyslík – palivové procesy: Dochází k redukci znečištění. Pro provoz není vyžadováno žádné chemické provozní zásahy na místě. Technologie je robustní a kompatibilní s jinými typy paliv. Modernizace je jednoduchá a snadná.

#### **Nevýhody:**

- Zachycení po-spalování: Omezená separace způsobená nízkým parciálním tlakem CO<sub>2</sub> ve spalinových plynech.

- Zachycení před spalováním: Vysoké energetické ztráty v důsledku regenerace adsorbentu.

- Kyslík – palivové procesy: Nižší čistý výkon.

#### **Kapitál:**

- Zachycení po-spalování: Velmi drahá technologie z hlediska provozních nákladů na systém.

- Zachycení před spalováním: Náklady na IGCC (Kombinovaný cyklus s integrovanou plynovou turbínou) jsou vyšší než náklady na uhelnou elektrárnu.

- Kyslík – palivové procesy: Technologie separace vzduchu je velmi drahá[7].

## 1.2 Využití CO<sub>2</sub> při výrobě močoviny

Moderní historie močoviny sahá až do roku 1828, kdy Wöhler objevil, že močovina může být vyrobena z amoniaku a kyanovodíku ve vodném roztoku. Od té doby pokračují výzkumy v oblasti močoviny. Průmyslová výroba započala Basaroffovou syntézou, kde se močovina získává dehydratací karbamátu amonného za vysokých teplot a tlaku; na začátku 20. století byla močovina průmyslově vyráběna hydratací kyanamidu získaného z kyanamidu vápenatého. Po vynálezu Haber-Boschova procesu byla močovina stále více vyráběna z amoniaku a oxidu uhličitého, které se oba tvořily při syntéze amoniaku[12].

Při zahřátí se močovina rozkládá na amoniak a kyselinu isokyanovou, což má za následek významné množství HNCO v kapalně fázi nad roztokem, a dochází k následující rovnováze v reakci[13]:



V zředěných roztocích se generovaný HNCO hydrolyzuje na amoniak a oxid uhličitý. V koncentrovaných roztocích nebo ve tavenině močoviny reaguje kyselina isokyanová s močovinou za vzniku biuretu (NH<sub>2</sub>-CO-NH-CO-NH<sub>2</sub>), triuretu NH<sub>2</sub>-CO-NH-CO-NH-CO-NH<sub>2</sub>, a kyseliny kyanurové (HNCO)<sub>3</sub>. Při vyšších teplotách vzniká guanidin HNC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ammelidin [C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>], ammelin [C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>OH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] a melamin [C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][14].

Močovina je v současné době jedním z nejvíce používaných pevných dusíkatých hnojiv na světě, zejména užitečných při pěstování rýže. Největším trhem pro močovinu je v současnosti Asie. Močovina se používá jako surovina při výrobě melaminu a různých močovino-formaldehydových pryskyřic a lepidel. Dále se používá jako přísada do krmiv pro hospodářská zvířata, kde slouží jako ekonomický zdroj dusíku pro syntézu proteinů[14].

Močovina hraje důležitou roli v mnoha biologických procesech, jako je například metabolismus bílkovin, které vstupují do močovinového cyklu, kde se přemění na amoniak, který je pro organismus toxický. Mnoho organismů přeměňuje amoniak na močovinu, i přesto, že syntéza je energeticky nevýhodná. Močovina je produkována v játrech a následně vylučována do krevního oběhu, poté putuje slezinou a je vylučována močí. U savců je močovina vylučována nejenom močí, ale také potem.

K výrobě jedné tuny močoviny je potřeba 0,58 tuny amoniaku a 0,76 tuny oxidu uhličitého. V závislosti na typu procesu je zapotřebí mezi 85 a 160 kWh elektrické energie a 0,9 až 2,3 tuny páry[15].

### 1.2.1 Průmyslová výroba

V roce 2020 dosáhla celosvětová výrobní kapacita přibližně 211 milionů tun [16].

Pro použití v průmyslu se močovina vyrábí ze syntetického amoniaku a oxidu uhličitého. Jelikož při výrobním procesu amoniaku vzniká velké množství oxidu uhličitého jako vedlejší produkt spalováním uhlovodíků k vytápění (převážně zemního plynu, méně často produktů z ropy nebo uhlí), proto jsou továrny na výrobu močoviny téměř vždy umístěny vedle místa, kde se vyrábí amoniak.



Pro optimalizaci výtěžku se používá přebytek amoniaku. Plyny vrácené do procesu by měly být, pokud možno bez vody, protože voda posouvá rovnováhu směrem ke karbamátu amonnému. Celková reakce je exotermická. Jedním z produkovaných vedlejších produktů je kyselina isokyanová.

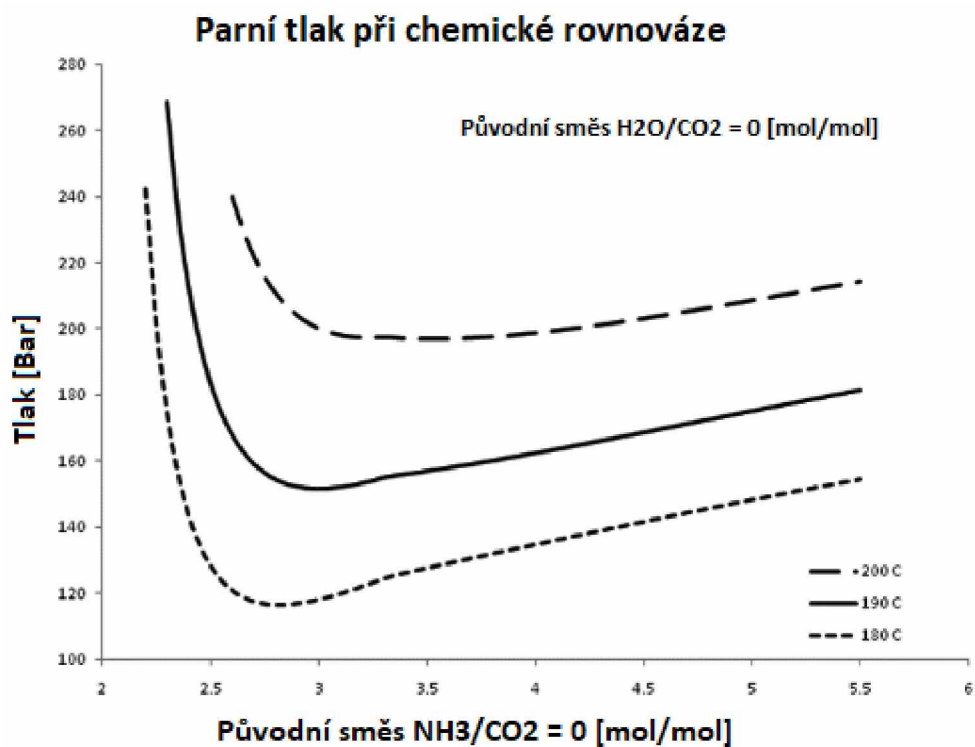
Procesy se liší typem rozkladu karbamátu amonného, separací a získáváním oxidu uhličitého a amoniaku a zpracováním močoviny[15]. V závislosti na procesu se reakční teploty pohybují od 170 do 220 °C a reakční tlaky od 125 do 250 bar. Všechny moderní průmyslové procesy mají společné to, že přebytečný plyn je vrácen do reaktoru pomocí stripovacího procesu[2].

Močovina, která je zpočátku produkována ve formě roztoku, je tradičně přeměněna na jemný objemový materiál s velikostí částic přibližně 2 mm. Za tímto účelem se kapalná tavenina močoviny rozděluje na malé kapky ve věži pro krystalizaci a nechává se volně padat. Velký ventilátor na vrcholu věže nasává zpět chladný vzduch, což způsobuje, že kapalina tuhne do pevných koulí během pádu. Tavením a chlazením se vytvoří relativně malá povrchová plocha, díky čemuž je močovina méně hygroskopická a udržuje si své vlastnosti po několik měsíců[17].

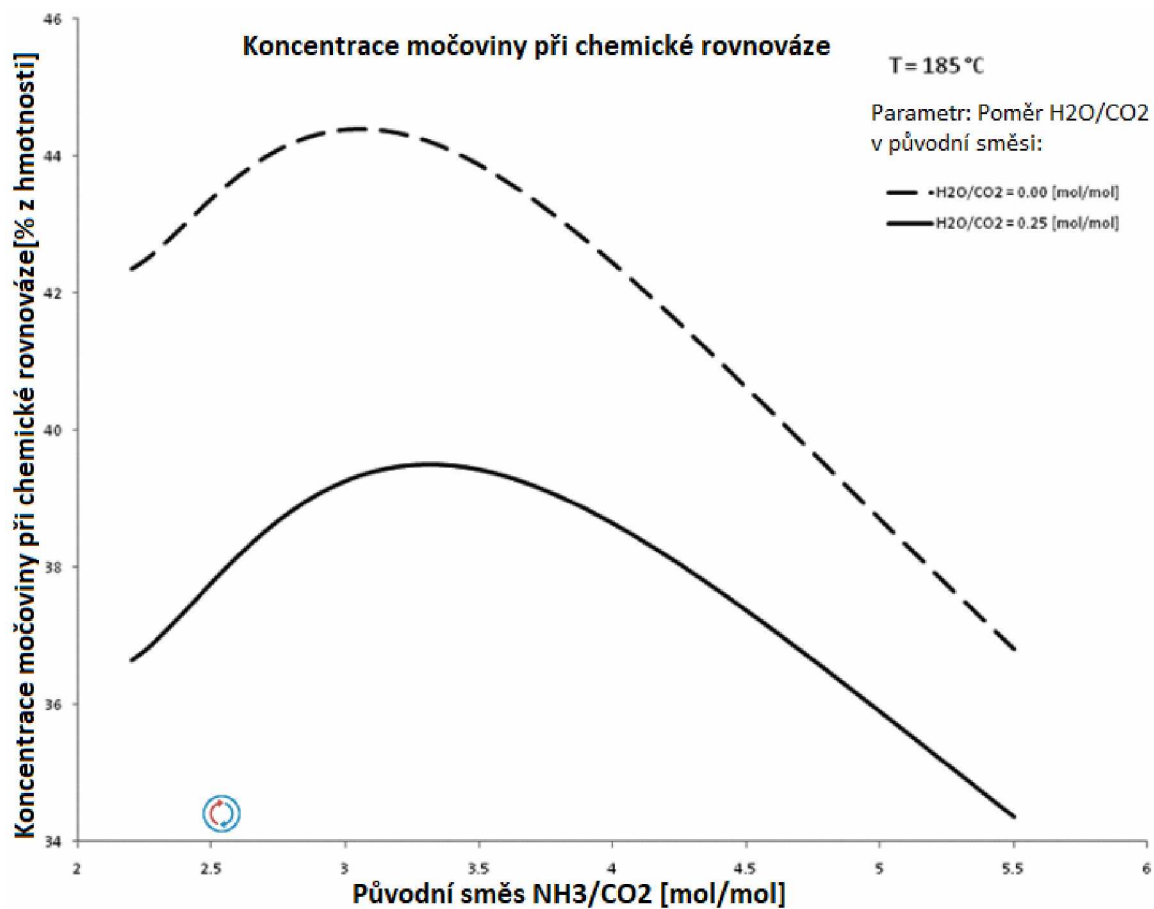
Biurety vznikají z močoviny pod vlivem teploty a jsou přítomny jako nečistoty v průmyslově vyráběné močovinně. Obsah biuretů v močovinně obvykle musí být omezen na méně než 1,0 % kvůli jejich schopnosti inhibovat vývoj semen a zdravý růst rostlin[18].

### 1.2.2 Podíl $\text{NH}_3/\text{CO}_2$

Proces výroby močoviny závisí na její složení, tlaku a teplotě. Tradičně je složení kapalné fáze v reakční zóně vyjádřeno dvěma molárními poměry: poměrem  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  a poměrem  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ . Tyto poměry odrážejí složení tzv. počáteční směsi (hypotetické směsi skládající se pouze z  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ ). Systém  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  je charakterizován silným pozitivním azeotropem. Tato azeotropická vlastnost zůstává důležitá i tehdy, když rozpouštědlo obsahuje jednu nebo obě výše uvedené látky, jak je naznačeno minimem na křivce související s parciálním tlakem poměru  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  pro systémy v chemické rovnováze (Obrázek 1). Chemická rovnováha použitá na Obrázku 1 zahrnuje všechny chemické reakce týkající se tvorby močoviny a biuretu, které jsou předpokládány v při dané teplotě. Obrázek 1 naznačuje, že molární poměr  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  je přibližně 3. Z rovnic (2) a (3) vyplývá, že stechiometrický molární poměr  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  pro tvorbu močoviny je 2. Jak je však patrné z Obrázku 1, nárůst tlaku na straně bohaté na  $\text{CO}_2$  je výrazně strmější než nárůst tlaku na straně bohaté na amoniak, a při stechiometrickém poměru je párový tlak nepřijatelně vysoký. Hlavním důvodem, proč jsou všechny komerční procesy provozovány ve vyšším než stechiometrickém poměru  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ , je vyhnout se takovým nepřijatelně vysokým tlakům. Důvodem, proč nastává azeotropický bod se stechiometrickým nadbytkem  $\text{NH}_3$ , je to, že fugacita  $\text{NH}_3$  v těchto vodných roztocích je nižší než fugacita  $\text{CO}_2$ . Jinými slovy, amoniak je v těchto vodných roztocích rozpustnější než  $\text{CO}_2$ . Obrázek 2 zobrazuje výtěžnost močoviny jako funkci poměru  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ , který prochází maximální koncentrací močoviny v směsi v chemické rovnováze. Z porovnání křivek pro různé poměry  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  je okamžitě zřejmé, že nadbytečná vlhkost má velmi škodlivý vliv na maximálně dosažitelný výtěžek močoviny. Právě kvůli tomuto efektu je kladen důraz na minimalizaci recyklace vody do syntézní části závodu na výrobu močoviny[2].



Obrázek 2 Parní tlak při chemické rovnováze jako funkce poměru NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> původní směsi[2].



Obrázek 3 Koncentrace močoviny při chemické rovnováze jako funkce poměru NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> v původní směsi. Parametr: Poměr H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> v původní směsi[2].

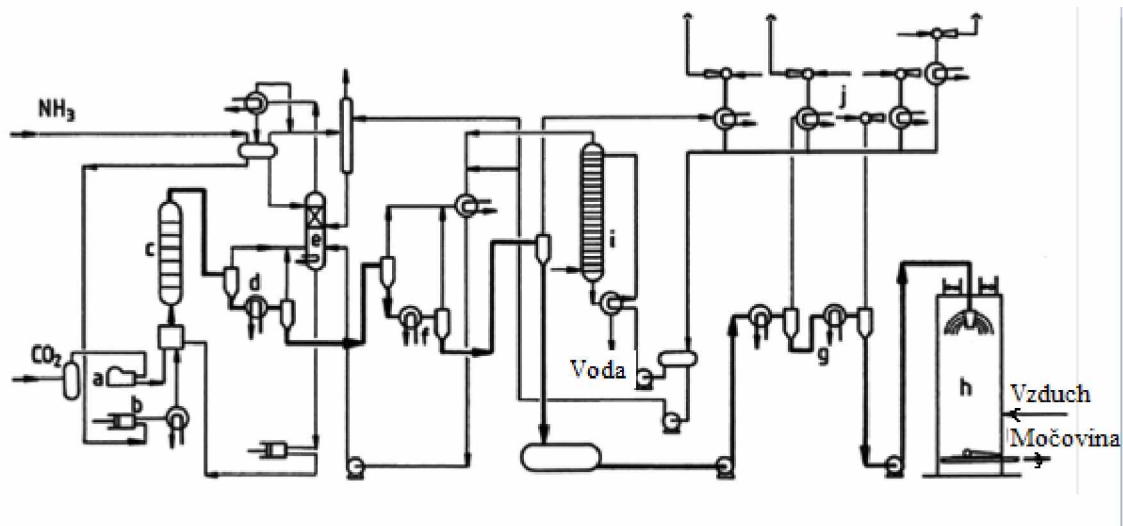
### 1.2.3 Omezující faktory

Omezující faktory vyplývající z termodynamiky Basaroffovy syntézy přináší několik základních výzev v technologii močoviny. Vzhledem k omezenému výtěžku močoviny je jediným způsobem, jak úplně přeměnit suroviny (amonium a oxid uhličitý) na močovinu, recyklace nepřevedených materiálů. Srovnání různých komerčních procesů ukazuje, že využívají stejnou základní chemii, ale liší se především volbou podmínek syntézy a způsobem recyklace nepřevedeného materiálu. Hlavní výzvou, kterou je nutné překonat při návrhu úspěšného procesu, je nalézt procesní podmínky, které splňují všechny požadavky, které provozovatel procesu může rozumně očekávat od zralé technologie. Konkrétně je třeba kombinovat vysoké konverzní poměry surovin, nízkou spotřebu energie, nízkou environmentální stopu, nízké počáteční investice, vysokou spolehlivost provozu a vysokou kvalitu produktu do jednoho procesu. Zvláštním problémem v technologii močoviny je skutečnost, že vedlejší produkt, karbamát amonný, je vysoko korozivní pro ocel, zejména v částech zařízení, které jsou provozovány při nejvyšší teplotě a koncentraci karbamátu. Pro dosažení vysoké spolehlivosti provozu je nezbytné vybrat kombinaci procesních podmínek a stavebních materiálů, které prodlouží životnost zařízení zpracovávajících roztoky bohaté na karbamát amonný a umožní tak dlouhodobou a nepřetržitou výrobu. Nyní můžeme diskutovat o tom, jak se několik licenciátů procesů vyrovnalo s kombinací těchto výzev. Pro lepší porozumění logiky současných moderních procesů močoviny může být užitečné stručné seznámení s historií komerční výroby močoviny[2].

### 1.2.4 Procesy s konvenční (úplnou) recyklací

Historie výroby močoviny je téměř tak stará jako historie průmyslu dusíku jako celku, avšak byla to generace toho, co je dnes nazýváno konvenční proces močoviny, vyvinutá v letech 1940 až 1960, která otevřela cestu k ekonomicky výhodné velkovýrobě močoviny v závodech, které se nespolehaly na pomocné procesy k využití nepřevedeného amoniaku. Typický tokový diagram takového konvenčního procesu je znázorněn na obrázku 4. Reaktor (c) poskytuje dostatečný pobytový čas pro přiblížení reakce (3) k rovnováze. Směs opouštějící reaktor obsahuje reakční produkty, močovinu a vodu, spolu s nepřevedeným karbamátem amonným, nadbytkem amoniaku a malým množstvím oxidu uhličitého. Podmínky na výstupu z reaktoru jsou obvykle 200-250 barů a 190-220°C. V reaktoru je obvykle udržován nadbytek amoniaku (poměr  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  v původní směsi může být v rozmezí 4,0 až 6,0). Tlak roztoku močoviny opouštějícího reaktor je snížen a přiveden do dekompozitoru (d). Jedná se o výměník tepla ohříváný párou, kde se zbytkový karbamát amonný rozkládá na amoniak a oxid

uhličitý. Při sníženém tlaku se amoniak a oxid uhličitý odpařují z roztoku. Plyny z dekompozitoru jsou posílány do sloupce k oddělení amoniaku a karbamátu (e). Zde jsou destilovány tak, aby vytvořily kapalný dolní produkt obsahující karbamát ve vodě a parní horní produkt obsahující čistý amoniak. To se provádí použitím čistého amoniaku jako kondenzačního média v horní části sloupce. Čistý amoniak je kondenzován v kondenzátoru amoniaku. Aby bylo možné použít běžnou průmyslovou chladicí vodu pro kondenzaci tohoto amoniaku, musí být tlak udržován při nejméně 18-21 barů. Tento požadavek stanovuje dolní mez celkového pracovního tlaku této části procesu. Kondenzovaný amoniak je recyklován zpět do reaktoru spolu s čerstvým amoniakem. Vodný roztok karbamátu, spodní produkt sloupce (e), je recyklován zpět do syntézního reaktoru vysokotlakým čerpadlem. Je důležité poznamenat, že zatímco recyklace amoniaku je téměř bezvodá, recyklovaný CO<sub>2</sub> (protože je ve formě karbamátu) je nevyhnutelně spojen s recyklací vody do syntézní sekce. Jak je patrné z obrázku 3, voda v reaktoru má velmi negativní vliv na dosažitelný výtěžek močoviny. V konvenčních procesech je dosažení vysoké konverze CO<sub>2</sub> na jeden průchod důležitější než dosažení vysoké konverze amoniaku na jeden průchod. To je proto, že recyklace CO<sub>2</sub> je spojena s recyklací vody, ale ne s recyklací amoniaku. Proto konvenční proces vyžaduje vyšší poměr NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> v syntézní sekci. Z hlediska tepelné bilance je zřejmé, že teplo uvolněné reakcí (2) je především použito k ohřevu recyklovaného amoniaku na požadovanou syntézní teplotu. Po sekci středního tlaku je roztok močoviny podroben rozkladu zbývajících karbamátu v sekci nízkého tlaku pracující v rozmezí 3 až 6 barů. Po této sekci roztok močoviny obsahuje velmi málo karbamátu. V následné sekci odpařování je zbývajících roztok oddělen na taveninu močoviny a vodní páru. Pro minimalizaci vedlejších reakcí (tvorba biuretu a hydrolyza) musí být toto odpařování provedeno ve vakuu. Vzniklá tavenina močoviny je pak odeslána do finální sekce, kde je přeměněna na pevné částice močoviny. Pára je kondenzována a podrobena parní destilaci (i) k odstranění zbývajících amoniaku a oxidu uhličitého[2].

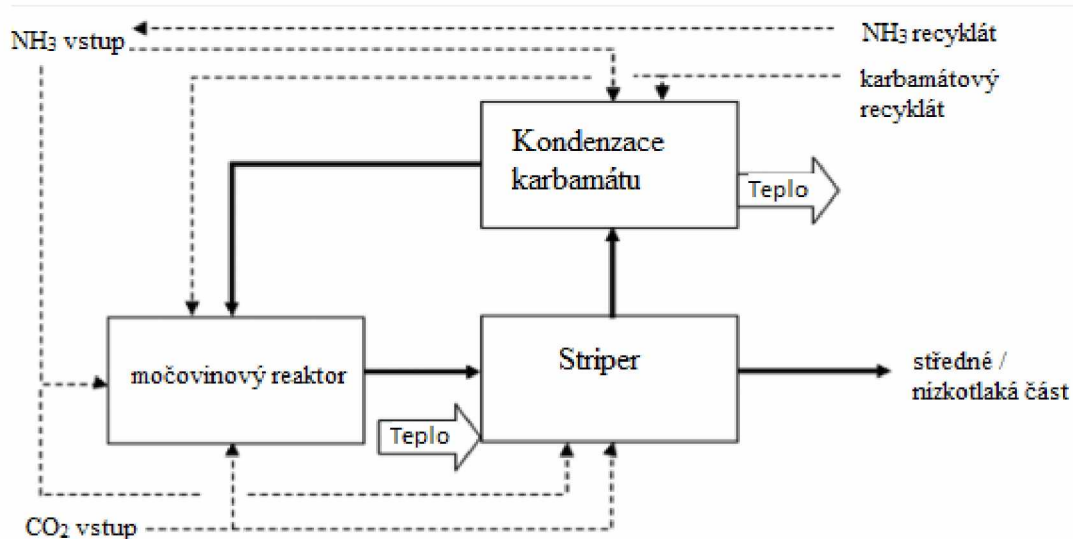


**Obrázek 4** Konvenční proces výroby močoviny. (a) Kompresor  $\text{CO}_2$ ; (b) Vysokotlaká čerpadla amoniaku; (c) Reaktor; (d) Středotlaký dekompozitor; (e) Sloupec pro separaci amoniak-karbamát; (f) Nízkotlaký dekompozitor; (g) Odpařovač; (h) sprejová krystalizace; (i) Desorpční zařízení (striper odpadních vod); (j) vakuová kondenzace[2].

### 1.2.5 Stripovací proces

Proces stripování, důležitý průlom v technologii močoviny, představuje významný pokrok oproti konvenčním procesům s úplným recyklováním, jak z hlediska účinnosti, tak z hlediska počtu potřebného vybavení. Jeho hlavní vlastností je, že hlavní recyklace nepřevedeného karbamátu a přebytečného amoniaku probíhá při syntézním tlaku. Obrázek 5 ukazuje obecný tokový diagram vysokotlaké části procesu stripování. Proces se skládá z reakce močoviny, stripování a kondenzace karbamátu. Kondenzace karbamátu zde odkazuje na reakci, ve které se nejprve superkritické (plynné) složky  $\text{NH}_3$  a  $\text{CO}_2$  přenášejí do kapalně fáze a následně se karbamáty v kapalně fázi podle reakce (2) tvoří. V některých stripovacích procesech jsou tyto tři kroky prováděny v samostatných jednotkách, zatímco v jiných procesech mohou být tyto kroky prováděny v kombinované jednotce, která je do určité míry integrována. Z reakčního kroku je směs močoviny, vody a nepřevedeného materiálu (karbamát, přebytečný amoniak a oxid uhličitý), nazývaná roztok syntézy močoviny, vedena do stripovací fáze, která je v podstatě vysokotlakým výměníkem tepla. Zde je většina karbamátu rozložena a přeměněna do plynné fáze. Odplyny ze stripovacího stupně jsou vedeny do stupně kondenzace karbamátu. Pro urychlení rozkladu karbamátů je do procesní strany dekompozitoru během původního stripovacího procesu přidáván oxid uhličitý nebo amoniak. V jiných stripovacích nebo samočisticích procesech není do procesu zavedeno žádné stripovací činidlo, ale jelikož ztělesňují stejný princip tří procesních kroků – syntézu močoviny, rozklad nepřevedených karbamátů a následnou kondenzaci karbamátu – přibližně ve stejném tlaku, jsou stále klasifikovány jako stripovací. Stejně jako stripovací jednotce je i kondenzátor karbamátu

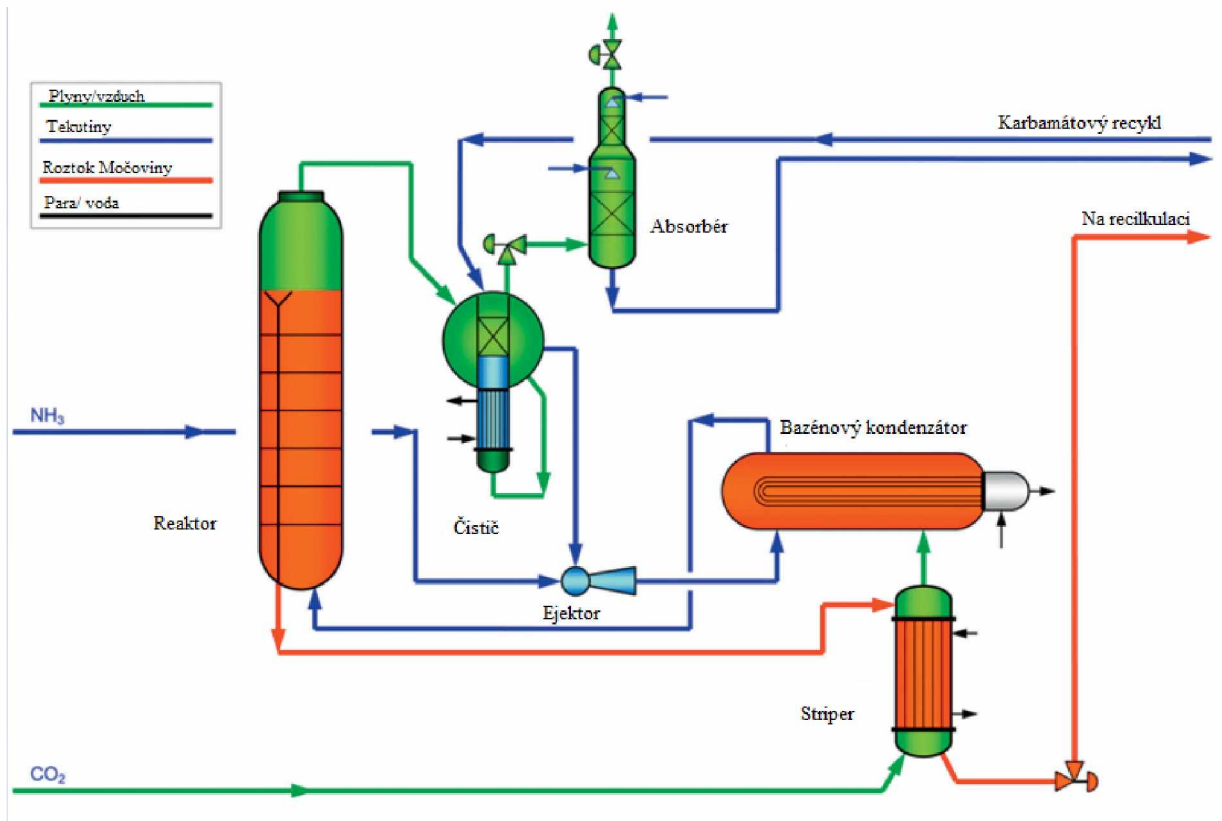
vysokotlakým výměníkem tepla, ale jedna strana je chlazena dodávanou vodou. V tomto procesním kroku jsou plyny kondenzovány a dochází k tvorbě karbamátu. Uvolněné teplo v této reakci je obvykle zpětně získáváno ve formě nízkotlaké páry. V různých komerčních procesech výroby močoviny mohou být suroviny  $\text{NH}_3$  a  $\text{CO}_2$  přivedeny do libovolného z těchto procesních kroků. Hlavní rozdíl mezi procesem stripování a konvenčním procesem spočívá v tom, že hlavní recyklace probíhá skrze plynnou fázi pod celkovým syntézním tlakem, což znamená, že tento hlavní recyklování proud neobsahuje (téměř) žádnou vodu. Pouze malý zlomek nepřevedeného karbamátu a přebytečného amoniaku je recyklován jako vodný roztok. Díky nízkému obsahu vody dosahuje proces stripování vysokých výtěžků močoviny. Další výhodou procesu stripování je, že většina kondenzace karbamátu probíhá při podstatně vyšším tlaku než v konvenčních procesech, takže uvolněné teplo je dostatečně horké na to, aby bylo využito v následujících sekcích závodu. Typicky je toto teplo využito k výrobě nízkotlaké páry, která je opět využita v následujících sekcích závodu, jako je například rozklad karbamátu za nízkého tlaku, odpařování roztoku močoviny a úprava odpadní vody. Takže zavedení těchto procesů může významně snížit spotřebu energie. Na licenčním trhu jsou k dispozici několik stripovacích procesů. Rozdíly mezi nimi vycházejí z typu stripovacího činidla, způsobu zavedení recyklovaného proudu do syntézní smyčky, konstrukce vybavení, uspořádání syntetické sekce a integrace základních procesních kroků[2].



**Obrázek 3** Obecný tokový diagram stripovacích procesů[2].

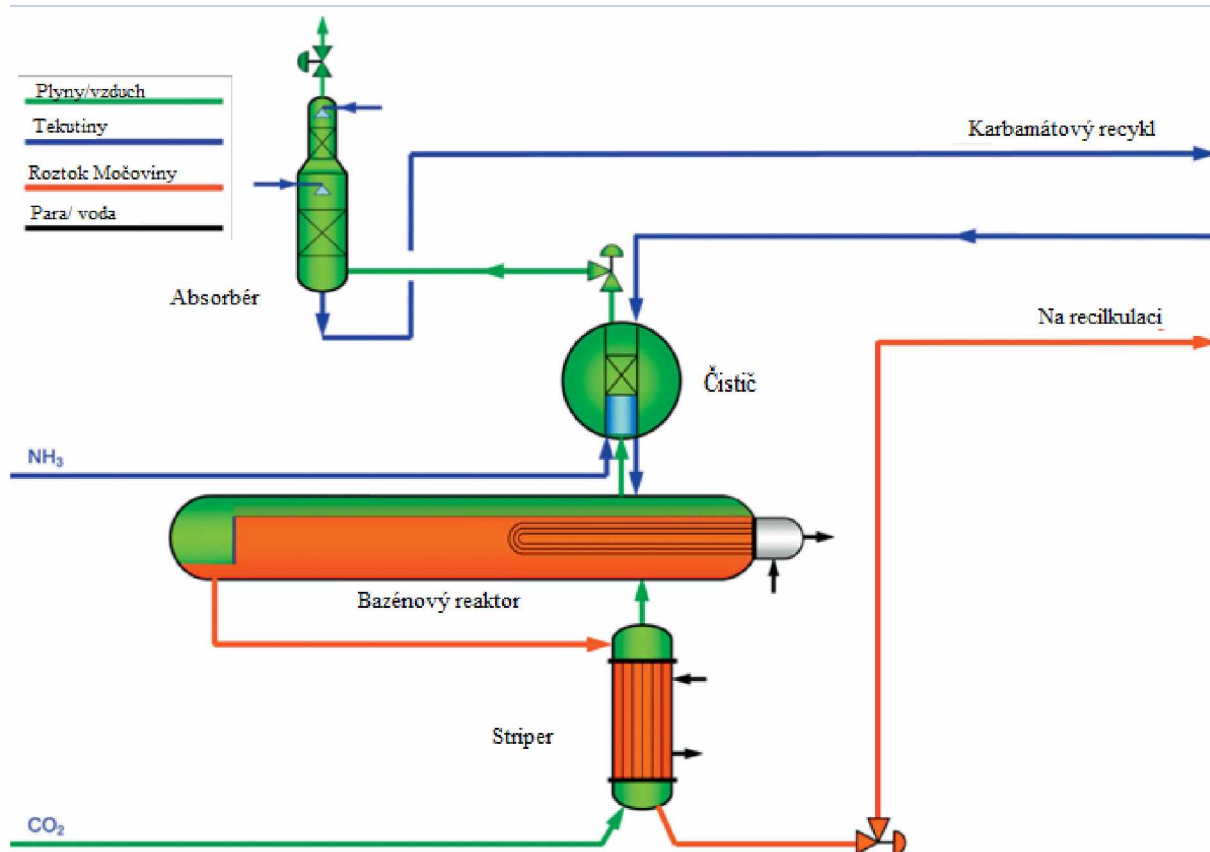
### 1.2.5.1 Stamicarbon stripovací proces

Stamicarbon, založený v Nizozemsku, poprvé představil stripovací proces v 60. letech. V stripovacím procesu Stamicarbonu je  $\text{CO}_2$  zaveden do striperu jako stripovací činidlo. První generace tohoto stripovacího procesu měla také následující charakteristické rysy. Kondenzace ve vysokotlakém oddělení byla rozdělena do dvou jednotek: vysokotlaký karbamátový kondenzátor a vysokotlaký odsávač k čištění odplynů z hlavního reaktoru. Gravitační proud byl použit jako hnací síla pro recyklaci v syntézním okruhu. Kondenzace pádu filmu byla použita ve vysokotlakem karbamátovém kondenzátoru. Díky vysoké účinnosti odstranění karbamátu pomocí  $\text{CO}_2$  jako stripovacího činidla ve vysokotlakém striperu nebyla poskytnuta žádná středotlaká recirkulační fáze, pouze malá nízkotlaká recirkulační fáze pod striperem. Proto nebylo nutné zvláštní recirkulace amoniaku. Okolo roku 2000 Stamicarbon představil druhou generaci  $\text{CO}_2$  stripovacího procesu nazvanou Urea 2000plus. Existují dvě varianty tohoto procesu, nazvané koncepce bazénu kondenzátoru a koncepce bazénu reaktoru. V koncepci bazénu kondenzátoru (Obrázek 6) je vertikální plášťový vysokotlaký karbamátový kondenzátor původního procesu nahrazen horizontální nádobou naplněnou kapalinou s chladičem ve tvaru U. Bazénová kondenzace je technologie, ve které je kapalná fáze kontinuální. Plyny ze striperu (včetně vstupního  $\text{CO}_2$  a odplynění z rozkladu karbamátu) jsou rozptýleny jako bubliny do kapalné nádrže, směsi karbamátové kapaliny a kapalného amoniaku, kde přicházející  $\text{CO}_2$  okamžitě reaguje na vytvoření čerstvého karbamátu. Bazénová kondenzace má několik výhod: obecně poskytuje lepší přenos tepla. Vložení bublin do kapalné fáze vytváří turbulentní prostředí. To znamená, že buď lze snížit plochu výměníku tepla, což snižuje počáteční investiční náklady, nebo lze vyrábět nízkotlakou páru při vyšším tlaku, což snižuje spotřebu energie, nebo obojí. Zlepšený přenos tepla je obecnou výhodou bazénové kondenzace, zejména pro technologii močoviny existuje další výhoda: udržování kapalné formy v kondenzátoru znamená, že značná část karbamátu je v něm udržována dostatečně dlouho na to, aby se přeměnila na močovinu a vodu. Ty jsou méně těkavé než vstupní materiály, což umožňuje provoz kondenzátoru bazénu při vyšší teplotě. To umožňuje další snížení potřebné plochy výměníku tepla a/nebo další zvýšení tlaku nízkotlaké páry[2].



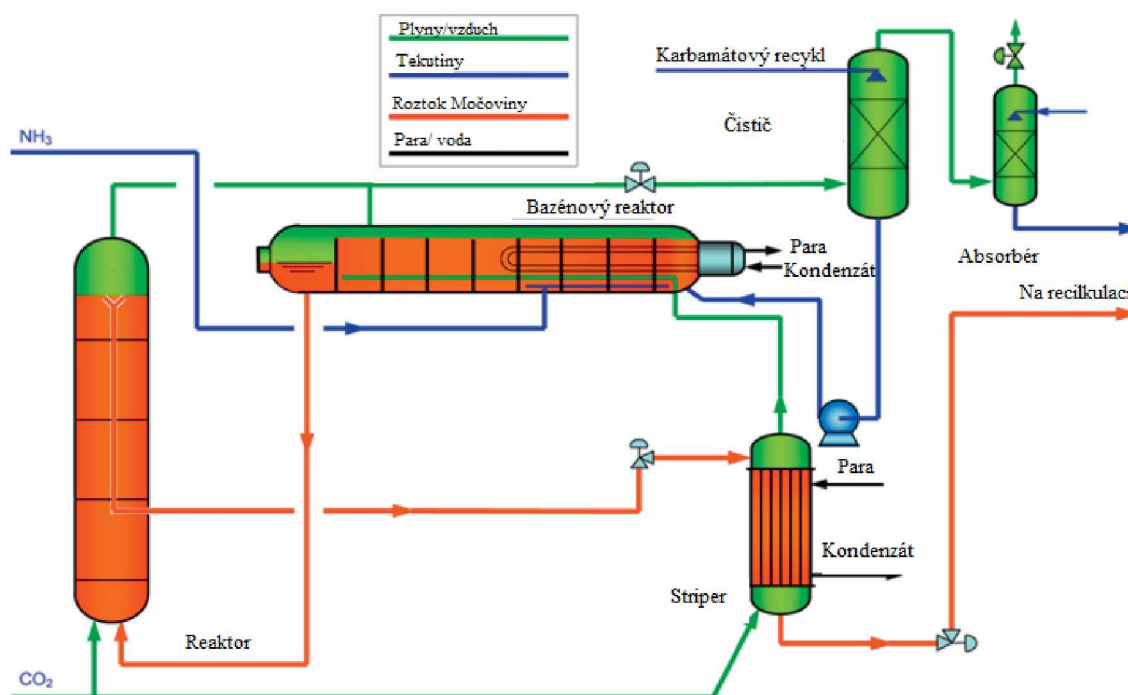
**Obrázek 6** Proces stripování CO<sub>2</sub> z močoviny společnosti Stamicarbon Urea 2000plus s konceptem bazénového kondenzátoru[2].

V bazénové verzi reaktoru Stamicarbon Urea 2000plus (obrázek 7) jsou hlavní reaktor a bazénový kondenzátor integrovány do jedné horizontální nádoby reaktoru. Kromě výše uvedených výhod bazénové kondenzace vede integrace obou hlavních zařízení k dalšímu snížení počáteční investice. Je třeba poznamenat, že v obou koncepcích je hlavní zařízení syntézního okruhu (reaktor, striper a kondenzátor) uspořádáno tak, že cirkulace mezi nimi je podporována gravitací, takže v okruhu nejsou zapotřebí žádná čerpadla ani kompresory. To snižuje počáteční investice i požadavky na údržbu a spotřebu energie[2].



**Obrázek 7** Proces stripování CO<sub>2</sub> z močoviny společnosti Stamicarbon Urea 2000plus s konceptem bazénového reaktoru[2].

V roce 2008 Stamicarbon představil další variantu svého stripovacího procesu pod názvem AVANCORE. S procesem CO<sub>2</sub> stripování AVANCORE Stamicarbon představil dva nové koncepty: poprvé vylepšený uspořádání syntézní sekce a zadruhé lepší materiál pro výrobu močoviny: Safurex. V uspořádání AVANCORE je reaktor umístěn na úrovni země, což nabízí další snížení investičních nákladů a zjednodušení údržby. V zvoleném uspořádání (Obr. 8) se navzdory nízkému umístění udržuje gravitační proud jako hnací síla pro oběh v recyklačním toku syntézy[2, 19].



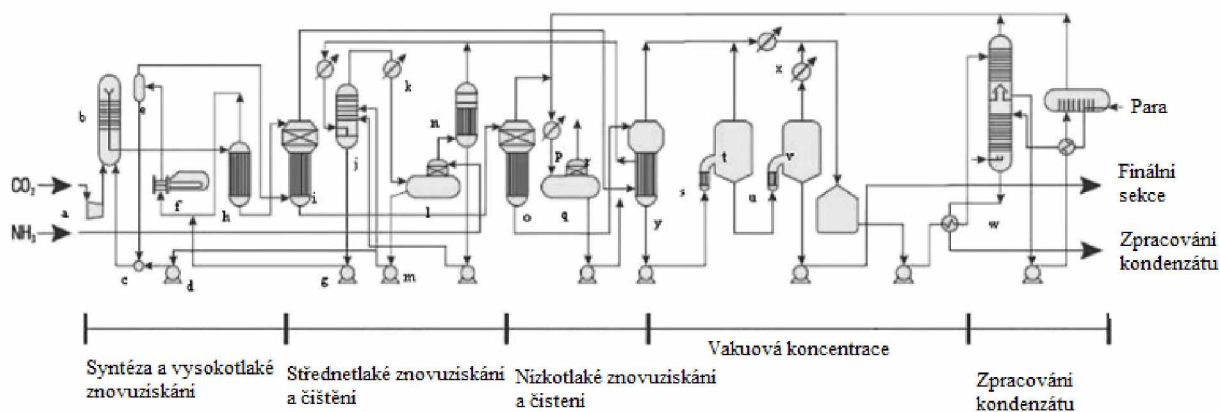
**Obrázek 8** Proces stripování CO<sub>2</sub> společnosti Stamicarbon AVANCORE[2].

### 1.2.5.2 Boj s korozí ve Stamicarbonovém procesu

S uvedením procesu AVANCORE a jeho materiálu Safurex Stamicarbon oznámil, že tento konstrukční materiál prokázal svou nadřazenost nad staršími materiály. Safurex je nyní standardním konstrukčním materiálem pro syntetickou sekci závodu Stamicarbon. V prostředí karbamátu přidání malého množství oxidačního činidla (jako je kyslík) významně zlepšuje odolnost nerezavějící oceli proti korozi. Tento objev výrazně prodloužil životnost vybavení a umožnil použití relativně jednoduché nerezavějící oceli jako konstrukčního materiálu namísto exotických a drahých alternativ, které byly zkoušeny předtím. Nerezavá ocel byla úspěšně používána ve spojení s přidavkem malého množství vzduchu do přísunu CO<sub>2</sub> pro syntézu močoviny. Následně bylo oznámeno zásadní zlepšení odolnosti proti korozi v oblasti močoviny: Safurex, nerezová ocel vyvinutá společností Stamicarbon ve spolupráci se společností Sandvik Materials Technology. Její složení a mikrostruktura byly optimalizovány tak, aby odolávaly koroznímu účinku karbamátu v provozech močoviny. Hlavní výhodou Safurexu je vysoká odolnost proti korozi při nízké koncentraci kyslíku, což výrazně snižuje dávkování vzduchu do závodů na výrobu močoviny. Kromě toho Safurex prokazuje vynikající mechanické vlastnosti. V důsledku toho Safurex vyžaduje nižší investici než tradiční konstrukční materiály, poskytuje téměř bezúdržbový závod na výrobu močoviny a má výrazně delší životnost než jakýkoli jiný komerčně dostupný proces výroby močoviny[2].

### 1.2.5.3 Procesy stripování společnosti Snamprogetti

Stripovací proces společnosti Snamprogetti (Obrázek 9) využívá tepelného stripování bez dalšího stripovacího činidla na straně trubek. To znamená, že ve striperu jsou potřeba relativně vysoké teploty; ve srovnání s CO<sub>2</sub> stripováním je tepelné stripování účinnější při odstraňování CO<sub>2</sub> ze syntetických močovinných roztoků. Avšak vysoké teploty požadované ve striperu omezují účinnost odstraňování amoniaku a vyžadují zahrnutí oddělovací a získávací sekce středního tlaku do procesu. Pro vyrovnání relativně vysoké míry recyklace amoniaku je v sekci procesu středního tlaku zařazena destilační kolona (j), která odděluje amoniak a karbamát. Tato sekce středního tlaku poskytuje závodům velkou flexibilitu a umožňuje provoz v širokém rozmezí poměrů NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>. Další charakteristikou syntézní sekce společnosti Snamprogetti je její horizontální uspořádání, které vyžaduje vysokotlaký ejektor (c) k pohonu uzavřeného okruhu oběhu reaktoru-striper-kondenzátor-reaktor. Vysoká teplota tepelného striperu (h) brání použití nerezových ocelí jako materiálů konstrukce pro trubky vysokotlakého striperu. Místo toho Snamprogetti nabízí několik alternativ pro účinnou kontrolu koroze. V raných průmyslových závodech se jako materiál trubek používal titan; koncem 80. let byl titan nahrazen bimetalickými trubkami skládajícími se z vnější trubky vyrobené z 25-22-2 Cr-Ni-Mo a vnitřní trubky vyrobené ze zirkonia. Nedávno byly vyvinuty a implementovány nové možnosti pro design striperu společnosti Snamprogetti: (i) plný striper ze zirkonia a (ii) striper OMEGABOND. Ve striperu z plného zirkonia jsou jak obložení, tak trubky vyrobeny ze zirkonia, který se osvědčil jako dokonale odolný proti erozi a korozi; trubka OMEGABOND (vyvinutá ve spolupráci s ATI Wah Chang, USA) využívá bohaté zkušenosti s titanovými stripery. Použitím trubek získaných z titanových extrudovaných profilů (vnější) a zirkonia (vnitřní) a vytvořením metalurgické vazby mezi oběma materiály jsou překonána omezení vyplývající z eroze trubek zcela vyrobených z titánu[2, 20].



**Obrázek 9** Proces výroby močoviny od společnosti Snamprogetti. (a) Kompresor  $\text{CO}_2$ ; (b) Reaktor; (c) Ejektor; (d) Čerpadlo amoniaku; (e) Separátor; (f) Kondenzátor karbamátu; (g) Čerpadlo karbamátu; (h) Stripper; (i) Dekomposer; (j) Destilační kolona; (k) Kondenzátor amoniaku; (l) Nádrž na amoniakální reflux; (m) Čerpadlo na amoniakální reflux; (n) Absorbér středního tlaku; (o–y) Sekce pro obnovu nízkého tlaku; (s–v) Sekce odpařování; (w) Sekce zpracování kondenzátu[2].

#### 1.2.5.4 Procesy stripování společnosti Toyo Engineering Corporation (TEC)

Japonská společnost Toyo Engineering Corporation (TEC) licencovala konvenční proces močoviny až do 80. let 20. století, kdy TEC představila vlastní technologii stripování nazvanou ACES (Advanced process for Cost and Energy Saving). Nejnovější verze stripovacího procesu se nazývá ACES21; proces ACES využívá stripování  $\text{CO}_2$  v syntetické sekci. Ve své nejnovější verzi (ACES21) probíhá kondenzace karbamátu ve vertikálním ponorném kondenzátoru karbamátu (VSCC) v syntetické sekci. Karbamátový roztok z tohoto VSCC je čerpán do reaktoru pomocí vstřikovacího čerpadla poháněného vysokotlakým kapalným amoniakem. Močovinový roztok opouštějící reaktor je přiveden do stripovací jednotky, kde je tepelně rozložen nerozložený karbamát a přebytečný amoniak a oxid uhličitý jsou odděleny stripováním  $\text{CO}_2$ . Stripovaný močovinový roztok je pak odeslán do fáze křížení pro další čištění. Nejnovějším vývojem společnosti TEC v této oblasti je duplexní nerezová ocel nazvaná DP28W, která byla vyvinuta ve spolupráci se společností Sumitomo Metal Industries, Ltd. DP28W přináší významné zlepšení odolnosti proti korozi ve srovnání s běžnými duplexními nerezovými oceli. Kromě toho materiál prokazuje vynikající chování při pasivaci v roztocích močoviny-karbamátu[2, 21].

### 1.3 Využití CO<sub>2</sub> při výrobě metanolu

Za normálních podmínek je methanol čirá, bezbarvá, hořlavá a vysoce těkavá kapalina s vůní alkoholu. Smísí se s mnoha organickými rozpouštědly a s vodou v libovolných poměrech. Roční produkce methanolu činí 157 milionů tun (k roku 2020), čímž se stává jednou z nejvíce vyráběných organických chemikálií[22].

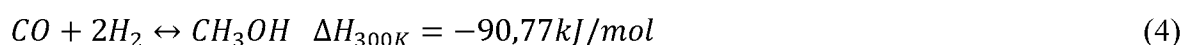
Starověcí Egypťané získávali methanol pyrolýzou dřeva (dřevěný destilát) a používali směs na jeho bázi k balzamování mrtvých. Irský chemik Robert Boyle poprvé získal čistý methanol z buxusu v roce 1661 pomocí procesu suché destilace[23].

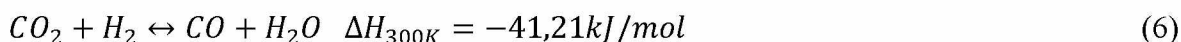
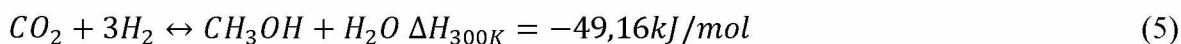
Už v roce 1930 Spojené státy stále získávaly asi 50 % methanolu produkovaného suchou destilací dřeva. K tomu účelu bylo dřevo zahříváno na asi 500 °C v železných nádobách. Methyl-fenyletherové skupiny koniferyl a sinapylalkoholových jednotek přítomných v ligninu se za absorbování vody štěpily na methanol a fenolické zbytky. Dřevěné uhlí je získáváno jako pevný zbytek, zatímco plynné a kapalné produkty jsou odtahovány a částečně kondenzovány. Vzniklý vodný destilát obsahuje methanol jako hlavní složku, dále aceton, kyselinu octovou a methylacetát. Oddělení a finální vysušení těchto složek vyžadovalo několik kroků neutralizace, destilace a vysoušení. Výtěžek methanolu při suché destilaci činil asi 1 %, v závislosti na použité surovině, a nikdy nedosáhl 3 %[24].

V roce 1913 získala společnost BASF patent na proces výroby methanolu ze syntézního plynu získaného z uhlí. Matthias Pier, Alwin Mittasch a Fritz Winkler vyvinuli proces a v roce 1923 byl použit pro první velkovýrobu methanolu, která začala v závodě na výrobu čpavku Leuna-Werke Merseburg. Proces využíval zinko-chromový katalyzátor při tlaku 250 až 300 atmosfér. Teploty se pohybovaly od 360°C do 380°C a poměr oxidu uhelnatého k vodíku se pohyboval od 1 do 2,2[25].

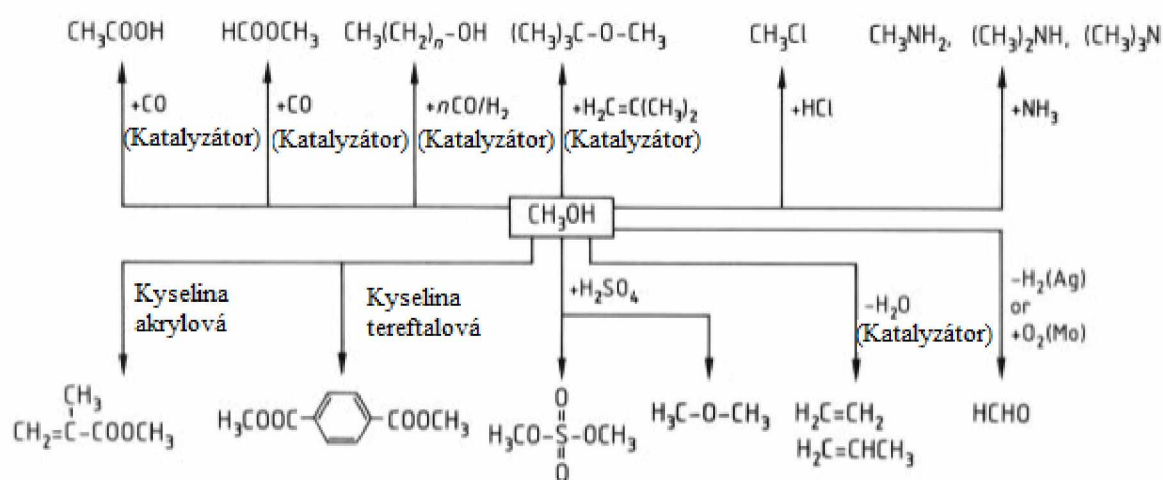
Nakonec vědci zjistili, že katalyzátory na bázi mědi byly mnohem aktivnější. Nicméně byly velmi citlivé na sloučeniny síry obsažené v syntézním plynu. Další vývoj v syntéze methanolu souvisel s pokroky v technologii zplyňování uhlí a procesů čištění plynu. Když bylo možné snížit obsah síry v plynech na méně než 0,1 ppm na průmyslové úrovni, společnost ICI v roce 1966 vyvinula první nízkotlakou syntézu založenou na katalyzátorech z oxidu mědi, oxidu zinečnatého a oxidu hlinitého[26].

#### 1.3.1 Kinetika a využití





Reakční entalpie se stanoví ze standardních entalpií reaktantů a produktů. Reakce (4) a (5) jsou exotermické a jsou doprovázeny poklesem objemu. Tvorba metanolu je proto zvýhodněna zvyšujícím se tlakem a klesající teplotou, přičemž maximální konverze je určena rovnovážným složením. Kromě dvou reakcí tvořících methanol je endotermická reakce oxidu uhličitého a vodíku (rov. 6, obrácená reakce). Konverze  $\text{CO}_2$  na methanol (Rovnice 5) je pak celkovým výsledkem rovnic (4) a (6) [27].



**Obrázek 40** Důležité průmyslové reakce methanolu [27].

### 1.3.2 Vedlejší produkty

Dostupné komerční katalyzátory  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  pro syntézu methanolu při nízkém tlaku umožňují výrobu s vysokou selektivitou, typicky přesahující 99 % pro přídavky  $\text{CO}_x$ . Nejdůležitějšími vedlejšími produkty jsou vyšší alkoholy, étery (zejména dimethylether, DME), estery a ketony. Tvorbu vedlejších produktů mohou podporovat alkalické kovy (vyšší alkoholy), železo, kobalt, nikl (v důsledku typických Fischer-Tropschových reakcí) nebo nečistoty v samotném katalyzátoru (tvorba DME přes kyselou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Všechny reakce vedoucí k tvorbě vedlejších produktů  $\text{C}^{2+}$  jsou spíše řízeny kineticky než termodynamicky. Čistota methanolu je tedy především ovlivňována dobou pobytu a teplotou. Použitím speciálně upravených katalytických systémů, jako jsou alkalicky dopované katalyzátory  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , lze využít efekt tvorby vedlejších produktů k syntéze směsi vyšších alkoholů, které mohou sloužit jako alternativa k palivům s vysokým oktanovým číslem [27].

### 1.3.3 Katalyzátory

#### 1.3.3.1 Konvenční syntéza methanolu

Katalytický systém složený ze ZnO a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl použit při průmyslové výrobě methanolu ze syntézního plynu. Katalyzátory byly používány při tlacích 25–35 MPa a teplotách 300–450°C a prokázaly vysokou stabilitu vůči síře ve syntézním plynu. Výroba methanolu s katalyzátory ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí vysokotlakých procesů již není ekonomicky výhodná. Poslední závod na výrobu methanolu založený na tomto procesu byl uzavřen v polovině 80. let. Dlouho před průmyslovým využitím syntézy methanolu nízkotlakou metodou společností ICI bylo známo, že katalyzátory obsahující měď jsou výrazně aktivnější a selektivnější než katalyzátory ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalyzátory Cu-ZnO a jejich použití při výrobě methanolu byly popsány firmou BASF již na počátku 20. století. Tyto katalyzátory byly používány při tlaku 15 MPa a teplotě 300°C. Jejich průmyslové využití však bylo omezeno vysokou citlivostí na síru a halogenidy ve syntézním plynu dostupném v té době. Nízkotlaké katalyzátory pro syntézu methanolu byly poprvé použity průmyslově v procesu vyvinutém společností ICI v roce 1966. Tento katalyzátor Cu-ZnO byl tepelně stabilizován oxidem hlinitým. Katalyzátor byl používán k přeměně extrémně čistého (tj. téměř bez síry nebo chloru) syntézního plynu na methanol za velmi mírných podmínek. Za těchto podmínek prokázal katalyzátor velmi vysokou selektivitu a vynikající stabilitu. Všechny komerčně dostupné systémy katalyzátorů jsou založeny na Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s různými přísadami a aktivátory. Důležitými složkami jsou Zr, Cr, Mg a vzácné zeminy. Tyto aktivátory mají významný vliv na disperzi Cu, velikost částic a mobilitu na povrchu katalyzátoru. V konvenční trase syntézy katalyzátorů se srážejí kovové soli pomocí zásaditých srážecích činidel, jako jsou uhličitany sodný, uhličitany amonný nebo hydroxid sodný, při vybraných koncentracích, teplotě, rychlosti míchání a pH. Výsledná směs kovových solí musí být dále zpracována před použitím v reakci. Prekurzor katalyzátoru se přemění na jemně dispergovaný oxid kovu sušením při přibližně 120 °C a následným kalením při přibližně 300–500°C. Vypálený produkt je pak formován do komerčních forem katalyzátoru. Běžnou formou jsou válcovité tablety s průměrem 4–6 mm. Katalyzátory mají celkovou specifickou povrchovou plochu 60–100 m<sup>2</sup>/g a jsou aktivovány řízenou redukcí 0,5–2 % vodíku v dusíku při 150–250 °C se syntézním plynem nebo CO. V redukované (aktivní) formě má povrchová plocha aktivní měděné plochy komerčních katalyzátorů 20–30 m<sup>2</sup>/g. Výzkum a vývoj jsou zaměřeny na optimalizaci syntézní trasy pro systémy katalyzátorů Cu-ZnO. Zejména v Číně jsou vynakládána úsilí na vývoj aktivnějších a stabilnějších katalytických systémů úpravou postupu syntézy [24].

### 1.3.3.2 Alternativní katalytické systémy

Mnoho skupin se zaměřuje na vývoj nových katalytických systémů pro syntézu methanolu založených na alternativních složkách a složeních. Nejjednodušší alternativou je katalytický systém založený na Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s různými příměsemi. Nicméně většina úprav výrazně nezmění celkový výkon, ale spíše poskytnou malé zlepšení, jako je dlouhodobá stabilita. Alternativní katalytické systémy založené na mědi lze vyrábět leptáním hliníku z Cu-Al slitin, čímž se získají Raney-Cu katalyzátory s vysokou povrchovou plochou. Výkon těchto Raney-Cu katalyzátorů závisí především na povrchové ploše, přítomnosti zbytkového hliníku (vedoucího k tvorbě DME) a podmínkách leptání, jako je pH, koncentrace alkálií, doba leptání a hloubka leptání. Další katalytické systémy vyvinuté od 80. let jsou založeny na vzácných kovech. Katalyzátory založené na palladiu pro syntézu methanolu byly poprvé vyvinuty v roce 1928 a byly vyvinuty nové kombinace obsahující Au nebo Ag a Pd nebo Pt. Nicméně výrazně vyšší náklady na katalyzátory a relativně omezená zlepšení brání použití těchto katalytických systémů ve komerčních závodech na výrobu methanolu [27].

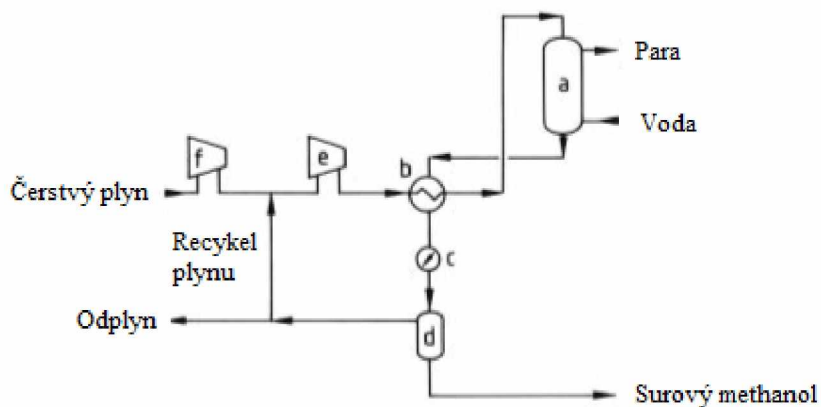
### 1.3.3.3 Deaktivace katalyzátoru

Strukturální vlastnosti katalyzátorů pro syntézu methanolu (povrchová plocha kovu, disperze, velikost částic, defekty mřížky) jsou zásadní pro aktivitu materiálu za procesních podmínek. Tyto strukturální vlastnosti jsou však silně ovlivněny a měněny podmínkami procesu. Zejména vysoké teploty, přítomnost katalytických jedů a vysoké rychlosti průtoku plynu nepříznivě ovlivňují katalyzátor a způsobují více či méně výrazný reverzibilní nebo ireverzibilní pokles aktivity během provozu. Proto vysoká citlivost na teplotu materiálu vyžaduje řízené podmínky během provozu a také během redukce. Pokud je koncentrace vodíku během redukce příliš vysoká nebo poměr recyklace během provozu příliš nízký, může dojít k rychlému nárůstu teploty uvnitř lůžka a jednotlivých pelet, což urychluje spékání a degradaci. Celková doba života katalyzátoru je 2–5 let. Kratší doby života výrazně zvyšují provozní náklady pro závody na výrobu methanolu. Kromě provozních problémů, které jsou hlavně spojeny s tepelnou degradací katalyzátoru, může přítomnost katalytických jedů v syntézním plynu vést k chemické degradaci. Nejdůležitějšími skupinami katalytických jedů jsou sloučeniny síry a halogenidy: sírové složky, zastoupené H<sub>2</sub>S a COS, jsou známými jedy pro mnoho aktivních kovů. Síra blokuje povrchové atomy aktivních míst a brání tak dalším reakcím. Nicméně síru lze odstranit pomocí ZnO, což dává ZnO další ochrannou funkci proti otravě Cu. V tradičních závodech na výrobu methanolu je síra již odstraněna. Halogenidy nezasahují do povrchu katalyzátoru, ale podporují proces spékání, což efektivně snižuje

aktivní povrchovou plochu. Když jsou vystaveny proudy obsahující halogenidy, jak Cu, tak Zn, vytvářejí odpovídající halogenidy, jejichž teploty tání jsou mnohem nižší než u odpovídajících kovů a kovových oxidů (426°C vs. 1085°C pro CuCl a Cu(0), 318°C vs. 1975°C pro ZnCl<sub>2</sub> a ZnO). Kromě síry a halogenidů se diskutuje o nečistotách jako jsou arsen, fosfor, karbonyly železa a niklu. Tyto karbonylové složky mohou být přítomny při nízkých teplotách s vysokými parciálními tlaky CO a nevhodnými substráty. Karbonyly vedou k redukci selektivity v důsledku srážení železa a niklu a podpory vedlejších reakcí typu Fischer-Tropsch. Navíc tyto kovy mohou interagovat s aktivními kovovými povrchy, tvořící neaktivní slitiny, což vede ke snížení aktivity. Dodnes bylo jen málo pokusů o kvantitativní předpověď deaktivace katalyzátoru za průmyslových podmínek[27].

#### 1.3.4 Syntéza

Klíčové reakce (Rovnice 4-6) související s výrobou methanolu ze syntézního plynu jsou diskutovány v kapitole 1.3.1. V závislosti na složení syntézního plynu a zvoleném procesu je uhlíková konverze, kterou lze dosáhnout v jednom průchodu, pouze 50-80 %. Proto po kondenzaci k odstranění methanolu a vody musí zbývající plyn být recirkulován zpět do reaktoru. Zjednodušený tokový diagram nízkotlaké syntézy methanolu je zobrazen na Obrázku 11. Vstupní syntézní plyn je pomocí kompresoru (f) přiveden na požadovaný tlak (5-10 MPa). Syntézní plyn je smíchán s nepoužitým recyklovaným plynem a směřován do výměníku tepla (b), kde je energie horkého plynu opouštějícího reaktor přenesena na plyn vstupující do reaktoru. V reaktoru (a) probíhá exotermická tvorba methanolu při teplotě 200-300°C. Teplo reakce lze rozptýlit v jednom nebo více stupních. Po opuštění reaktoru směs plynu prochází výměníkem tepla (b) a je dále ochlazena (c). Surový methanol je oddělen od plynné fáze v separátoru (d) a destilován. Plyn ze separátoru je recirkulován na sací stranu recyklačního kompresoru (e). Pokud je k nastavení složení čerstvého plynu na požadované stechiometrické číslo potřeba vodík, lze ho získat z odváděného plynu různými metodami (adsorpce při změně tlaku, membránová separace). Odváděný plyn se obvykle využívá k ohřevu reformátoru [27].



**Obrázek 5** Syntéza methanolu a) reaktor; b) výměník tepla; c) chladič; d) separátor; e) kompresor; f) kompresor čerstvého plynu [27].

Do roku 1997 se průmyslové procesy nízkotlaké výroby methanolu především lišily v návrhu reaktoru. Maximální kapacita továren na methanol byla 2500-3000 tun/den. Následně bylo vynaloženo více úsilí na kombinaci prospěšných technologií reaktorů s vhodnými metodami pro výrobu velkých objemů čistého syntézního plynu potřebného pro velkokapacitní závody. V roce 1997 představila společnost Lurgi proces Mega Methanol, který otevřel cestu k výrobním kapacitám až 10 000 tun/den na jednotkovou kapacitu kombinací různých typů reaktorů s kompatibilní produkcí plynu. Různé koncepty byly vyvinuty technologickou společností, která nejen používala jednoduchý okruh s jedním typem reaktoru, ale také různé kombinace, které ideálně vyhovují potřebám místa a zákazníka. K roku 2011 byla většina provozovaných závodů licencována společnostmi Lurgi (27 %) a JM/Davy (25 %), následovaná společnostmi MGC, JM/Ude, JM/Jacobs, JM/Other a JM/Toyo Engineering. Všechny technologie jsou založeny na vysoko integrovaném konceptu technologie, který pokrývá celý proces od tvorby plynu a čištění plynu až po syntézu a zpracování. Díky tomu lze dosáhnout vysoké efektivity až do 67 % energetické efektivity a 83 % uhlíkové elektrárny[27].

#### 1.3.4.1 Reaktorový design

Metanol se vyrábí na průmyslové úrovni od 60. let a různé základní návrhy jsou stále využívány a aplikovány dodnes. V závislosti na daných předpokladech (zdroj uhlíku, dostupnost služeb atd.) lze vybrat různé reaktory a provozní koncepty. Ty zahrnují adiabatické, izotermické, chlazené vodou, chlazené plynem, radiální, axiální a axiálně-radiální typy. Tyto typy reaktorů umožňují přizpůsobení přenosu hmoty a tepla v lůžku katalyzátoru, což umožňuje optimalizaci výroby methanolu z hlediska kinetiky, termodynamiky, selektivity a životnosti katalyzátoru. V každém případě je třeba nalézt kompromis mezi dostatečnou

reakční rychlostí a adekvátním odvodem tepla[27]. Hlavní problémem reaktorového designu je odvod tepla k zabránění produkce vedlejších produktů a vysoké konverze při nízkých teplotách[28].

V adiabatickém reaktoru s jedním lůžkem katalyzátoru je reakce tlumena přidáním studeného plynu na několika místech. Teplotní profil podél osy reaktoru je proto pilovitý. V reaktorech, kde prochází syntézní plyn několika reaktorovými lůžky uspořádanými axiálně za sebou, je teplo reakce odváděno pomocí mezistupňového chladiče. V těchto reaktorech proudí syntézní plyn axiálně, radiálně nebo axiálně/radiálně skrze lůžka katalyzátoru[27].

Standardní izotermické reaktory používají trubkový reaktor chlazený vodou. Katalyzátor je umístěn v trubkách obklopených ohřívači s vodou k odvodu tepelného výkonu, teplo reakce využito k výrobě páry. Teplota chladicího média je nastavena předem stanoveným tlakem ve výparníku. Syntézní plyn proudí axiálně skrze trubky[27, 29].

Reaktor Variobar se skládá z víceúrovňového helikálního obálkově-trubkového reaktoru s chladicími trubkami zasazenými v katalyzátoru. Teplota reaktoru je řízena chlazením vodou. Stejně jako u standardního izotermického reaktoru je teplo reakce využito k výrobě páry, která může být použita například k pohonu turbíny kompresoru nebo jako zdroj energie pro následnou destilaci methanolu[27]. Společnost Linde Variobar tvrdí, že tento design dosahuje nejvyšší konverze z pomezí všech izotermních reaktorů [28].

V izotermických reaktorech s katalyzátorem na straně obalu syntézní plyn proudí axiálně, radiálně nebo axiálně-radiálně skrze lůžko katalyzátoru. Teplo reakce je přenášeno jak na syntézní plyn, tak na varnou vodu. Tento typ reaktoru se nazývá plynem chlazený reaktor. U tzv. superkonvertorů je dvojitá trubka vyplněna katalyzátorem v prstenci. Syntézní plyn nejprve prochází vnitřní trubicí k jejímu ohřátí a poté, v opačném směru, prochází katalyzátorem mezi dvěma trubicemi, uvolňuje teplo reakce a přenáší ho na studený přívodní plyn. Venkovní trubky jsou chlazený vodou[27].

#### **1.3.4.2 Velkoobjemová syntéza methanolu v uzavřených smyčkách**

Zvláště v odlehlých oblastech se diskutuje o methanolu jako přenositelném tekutém energetickém nosiči místo například zemního plynu. Škálovatelnost je v takových projektech klíčová z ekonomických důvodů. Abychom se zajistilo, že vybavení, potrubí a ventily nepřesáhnou rozměrové limity, musí se minimalizovat množství plynu proudícího skrze smyčku, což zvyšuje konverzi v každém průchodu. Proto je plyn dodávaný do katalyzátoru velmi reaktivní, protože je relativně málo smísen s nereagujícím obnoveným syntézním



Druhým příkladem je sériová smyčka technologie Davy Process Technology. Návrh smyčky je také založen na principech syntézy nízkotlakého methanolu. Místo uspořádání dvou reaktorů paralelně jsou reaktory uspořádány sériově, kde se stejný oběhový plyn používá dvakrát, nejprve v reaktoru vysokotlakem a poté v reaktoru nízkotlakém. Pohon pro reakci je udržován kondenzací methanolu mezi oběma reaktory[27].

#### **1.3.4.3 Konverze CO<sub>2</sub> na methanol**

Od počátku 90. let byla chemická konverze CO<sub>2</sub> hydrogenací na methanol ve zájmu výzkumu. Nicméně, poté, co byla prokázána obecná proveditelnost a první koncepty katalyzátorů a procesů, tento přístup nebyl obchodně zajímavý. Vzhledem k rostoucí osvětě o nutnosti snížení emisí CO<sub>2</sub> z environmentálních důvodů a také kvůli politice vlád (např. daň z CO<sub>2</sub> a programy z cap-and-trade), nabývá toto téma opět většího průmyslového významu. Několik společností si uvědomilo, že snížení emisí CO<sub>2</sub> a rozvoj technologií využívajících CO<sub>2</sub> mohou být klíčovým krokem směrem k udržitelnějšímu průmyslovému světu. Od 90. let bylo vynaloženo velké úsilí na cílený vývoj katalyzátorových systémů pro hydrogenaci CO<sub>2</sub> na methanol. Několik společností uplatňuje specializované procesní koncepty založené na jednoduchých a konvenčních technologiích nebo na nepřímých cestách, jako je CAMERE. Pilotní elektrárna se skládá z reaktoru na reverzní posun vody a reaktoru na methanol. Dva reaktory jsou sériově propojeny tak, aby v prvním reaktoru odstranily vodu a následně v druhém reaktoru syntetizovaly methanol. Výrobní kapacita elektrárny je 100 kg methanolu denně. Výtěžnost výroby methanolu v procesu CAMERE je dvakrát vyšší než ve srovnání s výtěžností při přímé hydrogenaci CO<sub>2</sub> na methanol bez reakce reverzního posunu vody a plynu[27, 30].

Pilotní a demonstrační projekty prováděné společnostmi Mitsui Chemicals a Carbon Recycling, Island. V případě toho druhého jsou využívány geotermální CO<sub>2</sub> a teplo k výrobě methanolu prostřednictvím elektrolýzy vody a hydrogenace CO<sub>2</sub>[27, 31].

Základní znalosti o technologii konverze CO<sub>2</sub> na methanol jsou již k dispozici. I když mohou být systémy katalyzátorů stále zdokonalovány, skutečnou výzvou této technologie je výroba obnovitelného vodíku z různých zdrojů energie a ekonomicky proveditelná výroba čistého CO<sub>2</sub> z odpadních plynových proudů. Jsou to politické a ekologické (a později možná i ekonomické) faktory, které rozhodují, zda a kdy tato technologie vstoupí na trh[27].

### 1.3.5 Destilace surového methanolu

Surový methanol vypouštěný z reaktoru obsahuje vodu a další nečistoty (viz Sekce 1.3.2). Množství a složení těchto nečistot závisí na podmínkách reakce, vstupním plynu a typu a životnosti katalyzátoru. Surový methanol je mírně alkalický, protože je k němu přidáváno malé množství kaustické sody k neutralizaci nižších karboxylových kyselin a částečné hydrolyze esterů. Surový methanol obsahuje složky s nízkým a vysokým bodem varu (lehké a těžké konce). Lehké konce představují převážně rozpuštěné plyny (jako například CO<sub>2</sub>), dimethylether, methylester kyseliny mravenčí a aceton. Těžké konce zahrnují estery vyšších alkoholů, dlouhé uhlovodíky, vyšší ketony a alkoholy s nižšími alkoholy s kyselinami mravenčí, octovou a propionovou. Malá množství vyšších voskovitých uhlovodíků, které se skládají převážně z směsi lineárních sloučenin > C<sub>8</sub>, jsou také produkovány. Tyto látky mají nízkou volatilitu a zůstávají na dně destilačního sloupce, odkud mohou být snadno odstraněny kvůli své nízké rozpustnosti ve vodě a nízké hustotě. Nečistoty v surovém methanolu jsou obvykle odděleny ve dvou krocích. Nejprve se všechny složky vaří při nižší teplotě než methanol v destilačním sloupci lehkých konců. Čistý methanol je pak destilován v jednom nebo více destilačních sloupcích. Pokud sloupce pracují při různých tlacích, může být teplo kondenzace z těch pracujících při vyšším tlaku použito k ohřevu těch, které pracují při nižším tlaku. Pokud procesní voda obsahuje stopové nečistoty, tedy produkty na dně destilačního sloupce těžkých konců, je potřeba boční odtah nebo další sloupec pro čištění. Některé složky tvoří azeotropní směsi s methanolem, například aceton, ethylmetanoát, methylester kyseliny octové, ethylester kyseliny octové a methylester kyseliny propionové[27].

### 1.3.6 Konstrukční materiály

Uhlíková ocel nebo nízko-molybdenové oceli jsou obvykle používány jako stavební materiály při syntéze methanolu. Protože je pravděpodobné, že v kondenzační fázi methanolu se setkáme s organickými kyselinami, jsou obvykle používány nerezové oceli. Poškození způsobené kyselinami lze také předejít v destilační sekci přidáním malých množství zředěné kaustické sody. Nerezové oceli jsou obvykle používány v zařízeních pracujících v podmínkách, kde je pravděpodobné vytvoření pentakarbonylu železa. To platí například pro výměníky tepla. Kontaminace pentakarbonylem železa by měla být předejita, protože se rozkládá při teplotách používaných při syntéze methanolu. Železné usazeniny na katalyzátoru ho otravují a podporují tvorbu vyšších uhlovodíků (voskových produktů)[27].

## 1.4 Využití CO<sub>2</sub> při výrobě kyseliny acetylsalicylové

Kyselina acetylsalicylová (ASA) je lék tišící bolest, protizánětlivý, antipyretický a inhibující agregaci krevních destiček ze skupiny nesteroidních protizánětlivých léků. Kyselina acetylsalicylová je zařazena na seznam základních léků WHO[32].

Aspirin je chráněný název firmy Bayer AG, který postupem času zlidověl.

Produkce kyseliny acetylsalicylové (ASA) je příkladem nepřímého využití oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>). V tomto procesu se CO<sub>2</sub> nepoužívá přímo v syntéze ASA, ale hraje klíčovou roli při přípravě kyseliny salicylové, která je prekurzorem pro výrobu ASA. Tento postup zahrnuje karbonizaci fenolátů za účelem tvorby kyseliny salicylové, která je poté acetylována za vzniku kyseliny acetylsalicylové. Tento nepřímý způsob využití CO<sub>2</sub> ukazuje, jak důležitou roli může tento plyn hrát v chemickém průmyslu, i když není přímo součástí konečného produktu.

Historie kyseliny acetylsalicylové (ASA) začíná už v dávných časech s přírodními salicyláty, které se nacházely v kůře bílé vrby a dalších stromů. Tyto stromy byly zmíněny v textech pocházejících ze starověkého Egypta, Mezopotámie, Libanonu a Asýrie. Již 3000 let před Kristem se starověké egyptské texty zmiňovaly o léčivých účincích vrbové kůry a myrhy. Pacientům bylo doporučeno přežvykovat kůru, pro úlevu od bolesti, horečky a zánětu[33, 34].

V Ebersově papyru, který pochází z roku 1543 před naším letopočtem, se také nacházejí zmínky o léčivých vlastnostech vrbové kůry. Tento starověký lékařský text je jedním z nejstarších a nejdůležitějších dokumentů medicíny starého Egypta, a poskytuje nám cenné informace o tehdejších léčebných postupech a znalostech. Vrbová kůra byla ceněna pro své schopnosti snižovat horečku a zmírňovat bolest[33].

V dalších historických obdobích se znalosti o léčivých účincích vrbové kůry a jiných salicylátů šířily po celém světě. Starověké civilizace, jako byli Řekové a Římané, také využívaly tyto přírodní léky k léčbě různých onemocnění. Hippokratés, slavný řecký lékař, doporučoval použití vrbové kůry pro zmírnění bolesti a horečky již ve čtvrtém století před naším letopočtem[33].

Mnoho tradičních terapií bylo používáno pro úlevu od bolesti během následujících staletí, ale nebyly systematicky studovány. Studie přírodních léčiv dostaly nový impulz s objevem, že kůra stromu cinchona má vlastnosti snižující horečku. Tato kůra byla dovážena za vysokou

cenu z Jižní Ameriky. Ačkoli to tehdy nebylo jasné, nyní víme, že cinchona je zdrojem chininu, prvního léku na malárii. Na tomto pozadí v roce 1763 reverend Edward Stone (1702–1768), oxfordský duchovní a člen Wadham College na univerzitě v Oxfordu, zkoumal použití vrbové kůry. Jeho dopis prezidentovi Královské společnosti, ve kterém popisoval své nálezy, se dochoval dodnes. Popsal použití vrbové kůry jako léku na zimnici (horečku a třesavku). Reverend Stone nechal vrbovou kůru sušit vně pekárenské pece po dobu 3 měsíců, poté ji rozdrtil a proséval na prášek. Uvedl: *„Byla podána, myslím, padesáti osobám a nikdy nezklamala v léčbě, kromě několika podzimních a čtyřdenních zimnic, kterými byli pacienti dlouho a těžce postiženi“*. Tento dopis je pravděpodobně hybnou silou za používáním vrbové kůry k léčbě horeček mnoha tehdejšími lékaři[35].

Aktivní složka ve vrbové kůře nebyla objevena až do roku 1828, kdy Johann Buchner (1783–1852) poprvé rafinoval vrbovou kůru do žlutých krystalů a pojmenoval ji salicin (podle Salix, rodu vrby)[35].

V roce 1890 založil německý výrobce barviv Bayer farmaceutickou divizi s výzkumnými zařízeními pro vědce. Toto následovalo po raných úspěších při získávání antipyretických léků z odpadních produktů procesu výroby barviv. Založení této jednotky vedlo k rychlému rozvoji výroby široké škály léčiv. Tři klíčové osobnosti při objevu aspirinu u Bayeru byli Arthur Eichengrün (1867–1949) (vedoucí farmaceutické divize, která byla odpovědná za vývoj nových léků), Felix Hoffmann (1868–1946) (chemik pracující pro Eichengrüna) a Heinrich Dreser (1860–1924) (vedoucí oddělení farmakologie, které bylo zodpovědné za klinické zkoušky). V roce 1897 Hoffmann pod vedením Eichengrüna acetyloval fenolickou skupinu v kyselině salicylové a připravil kyselinu acetylsalicylovou[35].

#### **1.4.1 Kolbe-Schmittova reakce**

V roce 1860 se Kolbemu podařilo připravit kyselinu salicylovou zahříváním směsi fenolu a sodíku v přítomnosti oxidu uhličitého za atmosférického tlaku. Vzniklý salicylát sodný byl rozpustný ve vodě a kyselina salicylová byla následně vysrážena okyselením. Úspěšná syntéza v roce 1860 byla vrcholem mnoha neúspěšných pokusů o přípravu kyseliny salicylové tímto způsobem [36]. Několik let poté se Kolbemu naskytla příležitost připravit velké množství kyseliny salicylové. Při pokusu o reprodukci původní syntézy se však zjistilo, že výtěžnost kyseliny salicylové se velmi liší při zdánlivě podobných reakčních podmínkách. Během studií zaměřených na vyřešení těchto problémů Kolbe zjistil, že v reakci nevznikají pouze salicylát sodný, ale také fenolát sodný a uhličitán sodný. Záhadným jevem bylo, že

polovina počátečního množství fenolu byla odpařena z reakční směsi. Kolbe poté zjistil, že za použití již připraveného fenolátu sodného získal velmi dobrý výtěžek kyseliny salicylové. S těmito pozorováními Kolbe navrhl nový postup pro přípravu kyseliny salicylové. Fenolát sodný byl připraven odpařením vodného roztoku obsahujícího ekvivalentní množství fenolu a hydroxidu sodného. Pevný fenolát, který je extrémně hygroskopický, byl rozemlet a chráněn před vzduchem až do k použití. Vysušený fenolát sodný byl zahříván v železném retortu na 180 °C a oxid uhličitý byl pomalu vháněn do horké soli. Vhánění oxidu uhličitého způsobilo významné ztráty fenolu způsobené odparováním. Teplota byla nakonec zvýšena na 220-250 °C a reakce byla považována za dokončenou, když již nedocházelo k odpařování nezreagovaného fenolu. Při tomto postupu nikdy výtěžek kyseliny salicylové nepřesáhl 50 %, protože polovina počátečního fenolu byla ztracena odpařováním[37].

Modifikace Kolbeho reakce, při které byla karbonace prováděna pod tlakem a která vedla k výrazně zlepšeným výtěžkům, byla popsána v roce 1884 Schmittem, který si ji nechal patentovat. Suchý fenolát sodný byl umístěn v uzavřené nádobě a zahříván s oxidem uhličitým při 120-130 °C po několik hodin pod tlakem 80 až 94 atm. Za těchto podmínek není ztracen žádný fenol a získá se téměř kvantitativní výtěžek kyseliny salicylové. Tento upravený postup, známý jako Kolbe-Schmittova reakce, zůstává standardní metodou pro přípravu široké škály aromatických hydroxykyselin[37].

Další a zdaleka nejjednodušší modifikace Kolbe-Schmittovy reakce byla představena v roce 1893 Marassem. V tomto postupu je směs volného fenolu a nadbytku hydrogenuhličitanu draselného karbonována pod tlakem a při zvýšené teplotě, aby se vytvořila draselná sůl. Zakyselením se získá volná kyselina ve vysokém výtěžku. Modifikace Marasse je stejně obecná jako metoda Kolbe-Schmitt a v mnoha případech poskytuje lepší výtěžky. Navíc se vyhne časově náročné přípravě hygroskopických fenolátů. Nadbytečný uhličitán draselný zabrání tavení směsi, což vede k nižším výtěžkům. Marasse později navrhl, aby se proces stal ekonomicky levnější, používáním pouze jednoho dílu uhličitánu draselného na dva díly fenolu[37].

#### **1.4.2 Moderní výroba kyseliny salicylové**

V prvním kroku se fenol a horký hydroxid smíchají, aby vytvořily fenolát sodný, který je odpařen do sucha. Poté se fenolát a suchý oxid uhličitý vloží do karbonátoru. Vzduch je vyloučen, aby se minimalizovala oxidace a tvorba barevných sloučenin. Směs je promíchána a zahřívána, nejprve při nízké teplotě, následované několika hodinami při vyšších teplotách,

aby se dokončila tvorba salicylátu sodného. Existují různé varianty této reakce. Jedna hlášená metoda produkuje kyselinu salicylovou reakcí granulovaných fenolátových soli s  $\text{CO}_2$  v fluidizovaném lóži při 120–130 °C. Ve druhém kroku je teplota fluidní vrstvy zvýšena na 140–210 °C pro dokončení reakce. Ve většině komerčních procesů je surový salicylát ochlazen a poté rozpuštěn ve vodě. Pokud je to žádoucí, mohou být rozpuštěné barevné látky eliminovány z roztoku redukcí zinečnatým práškem na aktivovaném dřevěném uhlí. Nakonec je vodný roztok salicylátu sodného filtrován a poté zakyselen, aby se vysrážela technická kyselina salicylová. Technická kyselina salicylová může být dále dočištěna sublimací nebo rekrystalizací. Během sublimace se riziko výbuchů prachu minimalizuje cirkulací inertního plynu sublimační komorou[38].

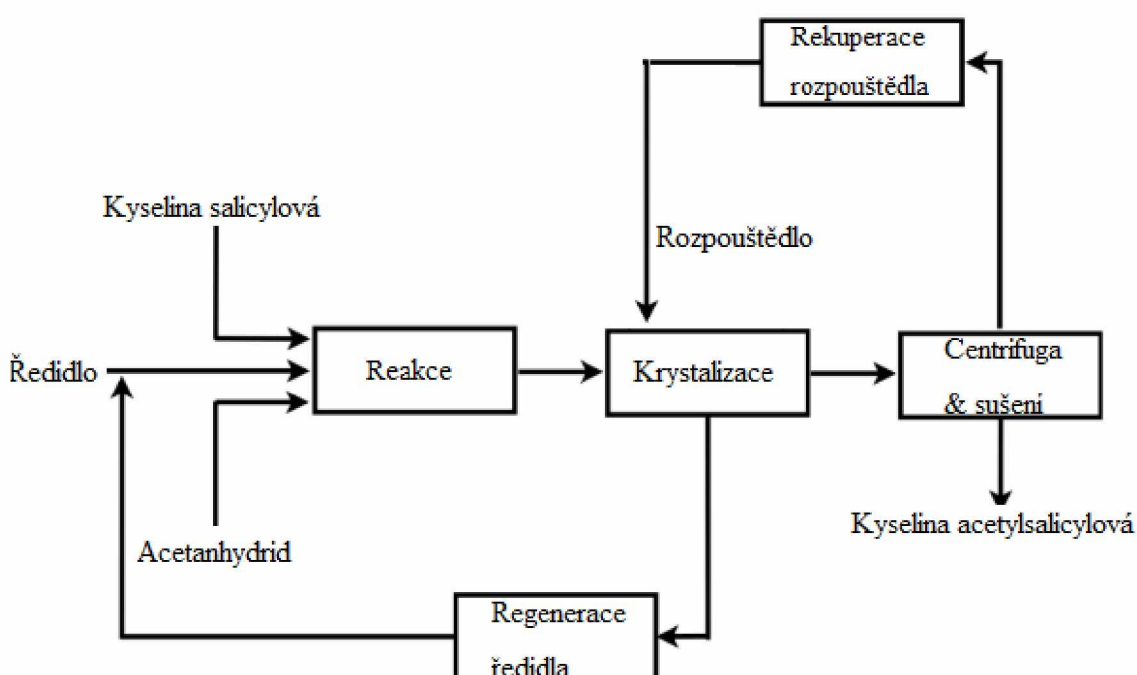
### 1.4.3 Industriální produkce kyseliny acetylsalicylové

○

Kyselina acetylsalicylová je vyráběna acetylací kyseliny salicylové s acetanhydridem nebo acetylchloridem za přítomnosti organického ředidla (například kyseliny octové, benzenu, toluenu nebo xylenu) při teplotě mezi 60 °C a 110 °C po dobu 0,5 až 24 hodin. Reakce může být provedena, pokud je to žádoucí, za přítomnosti katalyzátoru, jako je kyselina sírová, alkylsulfonová kyselina, arylsulfonová kyselina nebo terciární aminy (například pyridin nebo dimethylanilin) rozpuštěné v organické kyselině. Po dokončení acetylace je reakční směs ochlazená na konečnou teplotu mezi 3 °C a 25 °C, což vede k vysrážení kyseliny acetylsalicylové[39]. Velikostní distribuce těchto krystalů však není uspokojivá kvůli tvorbě tablet. Proto je pro získání krystalů vhodných pro tvorbu tablet nezbytné rozpustit krystaly ve směsi rozpouštědel a provést rekrystalizaci. Krystaly jsou pak získávány pomocí odstředivky nebo tkaninového filtru a zbývající vlhkost je odstraněna pomocí sušičky. Tento proces vede k získání vysoce čisté kyseliny acetylsalicylové (>99,5 %) v krystalické formě. Jak je znázorněno na obrázku 13, rozpouštědlo a směs ředidel jsou při tomto procesu znovu získávány a opětovně použity[40].

Reakce mezi kyselinou salicylovou a acetanhydridem je druhem esterifikace (reakce 7) a tudíž reverzibilní, což znamená, že reakce může probíhat oběma směry. Z tohoto důvodu je

preferováno používat bezvodé chemikálie, aby se zabránilo hydrolyze. Při přítomnosti vody může dojít k rozkladu vytvořeného esteru zpět na původní kyselinu salicylovou a acetanhydrid. Je známo, že léky s vysokou koncentrací kyseliny acetylsalicylové, což je účinná látka v mnoha běžných lécích, mají charakteristickou octovou vůni. Tato vůně je způsobena hydrolyzou, která probíhá, když je kyselina acetylsalicylová vystavena vlhkosti. Během tohoto procesu se kyselina acetylsalicylová rozkládá na kyselinu salicylovou a kyselinu octovou, přičemž kyselina octová je zodpovědná za octovou vůni. Proto je důležité skladovat tyto léky v suchu a chránit je před vlhkostí, aby se minimalizovala hydrolyza a zachovala účinnost léku.



**Obrázek 73** Zjednodušený blokový diagram výroby kyseliny acetylsalicylové[40].

## 1.5 Využití kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové

Kyselina 2,4-dihydroxybenzoová je hlavním předmětem zájmu experimentální části, proto se v závěru teoretické části budu zabývat pouze jejím využitím.

Kyselina 2,4-dihydroxybenzoová (2,4-DHB) se přirozeně objevuje jako hydroxybenzoová kyselina přítomná v mnoha rostlinných druzích. Jde o degradační produkt kyanidových glykosidů z třešní v buněčných kulturách[41]. Je to také metabolit nalezený v lidské plazmě po konzumaci brusinkové šťávy[42]. Slouží jako meziprodukt při syntéze jiných sloučenin a má význam v oblasti biochemie a farmakologie. Přesný mechanismus účinku 2,4-DHB zůstává neúplně objasněn. Nicméně se předpokládá, že tato sloučenina může uplatnit své

účinky modulací aktivity různých enzymů, vazbou na specifické receptory nebo inhibicí aktivity konkrétních enzymů[43–45].

## 2 Experimentální část.

### 2.1 Schéma reakce in-situ generovaného CO<sub>2</sub> s resorcinolem

o

Základem všech pokusu je reakce resorcinolu s oxidem uhličitým ve vodném roztoku hydrogenuhličitanu draselného za vzniku kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové a případného vedlejšího produktu kyseliny 2,6-dihydroxybenzoové. Z termochemického hlediska je reakce exotermní ( $\Delta H = -30.4$  kJ/mol) a reversibilní[46].

### 2.2 Laboratorní ověřování karboxylace resorcinolu na kyselinu 2,4-dihydroxybenzoovou [46, 47].

Experiment číslo 1

Do kulaté baňky bylo přidáno 11 g (0,1 mol) resorcinolu, 50,1 g (0,5 mol) hydrogenuhličitanu draselného a 100 ml vody. Směs byla za míchání zahřívána v olejové lázni pomocí elektromagnetického míchadla IKA C-MAG HS-7. Vyhřívání po první známce reakce (kontinuální vývoj plynu) trvalo 30 minut, a reakce byla ukončena 95 minut po prvních znamkách průběhu vývoje CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> vyvinutý během reakce byl zachycen do vody (roztok A).

Vysrážení produktu bylo provedeno pomocí 29,6 g (16,5 ml; 87 % hm., koncentrace stanovena dle hustoty) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozpuštěné v 60 ml vody zastudena. Vyvinutý CO<sub>2</sub> byl absorbován do roztoku A obohaceného o 13,8 g (0,1 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(roztok A1).

Po odfiltrování vyloučené sraženiny měl nažloutlý filtrát hmotnost 185,5 g a objem 169 ml. Pevný podíl měl po vysušení hmotnost 31,1 g, z čehož vyplývá, že obsahuje anorganické soli.

Pevný podíl byl poté převeden do kádinky a zalit 100 ml vroucí vody. Směs byla míchaná 5 minut a poté se nechala chladit v ledové lázni, dokud nedosáhla teplotu  $t = 20$  °C. Po filtraci a vysušení vážil pevný podíl hmotnost 13,2 g. Dle NMR analýzy pevný podíl po rozpuštění v deuterovaném chloroformu obsahuje čistou kyselinu 2,4-dihydroxybenzoovou (obrázek 14 a 15 v příloze).

Ke zjištění CHSK získaných filtrátů z reakčních směsí a z rafinace bylo použito měření LCK914 od firmy HACH. Měření bylo prováděno dvakrát, jednou pro nezředěný roztok filtrátu a znova pro 10 ml filtrátu smíchaných s 40 ml vody. V obou případech bylo přimícháno 0,2 ml roztoku do kyvety testu LCK914, obsah byl protřepán a kyveta byla podrobena mineralizaci v mineralizátoru HACH. Test po mineralizaci byl vyhodnocen s použitím fotometru HACH DR2800. CHSK nezředěné vzorky bylo 59,7 g/l, což je blízko horního hranice stanovení LCK914, CHSK zředěného vzorku byla po přepočtu 55 g/l.

CHSK filtrátu po rekrystalizaci byla 19,2 g/l.

### Experiment číslo 2

Do 100 ml roztoku A1 bylo přidáno 11 g resorcinolu a 20 g (0,2 mol) hydrogenuhličitanu draselného. Uvolňovaný  $\text{CO}_2$  během syntézy byl absorbován do 100 ml 1M roztoku  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,1 mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) (roztok B). Od začátku reakce byla reakční směs temperována na teplotu varu po dobu jedné hodiny.

K vysrážení produktu bylo použito 23,5 g (13,5 ml; 87 % hm)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpuštěné ve 60 ml vody. Vyvinutý  $\text{CO}_2$  byl zachycován do roztoku B doplněného o 27,6 g (0,2 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (roztok B1).

Po odfiltrování měl filtrát hmotnost 147,4 g a objem 122ml,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  81 g/l. Pevný podíl měl po vysušení hmotnost 20,2 g, ale během sušení se část produktu vylila na dno sušárny.

Rekrystalizace proběhla jako v experimentu 1 a finální produkt měl hmotnost 4,6 g. Dle NMR analýzy pevný podíl po rozpuštění v deuterovaném chloroformu obsahuje čistou kyseliny 2,4-dihydroxybenzoovou (obrázek 14 a 15 v příloze). Vzniklé filtráty vykazují  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}=23,1$  g/l

### Experiment číslo 3

Do 100 ml roztoku B1 (obsahujícího celkem (0,3 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  syceného  $\text{CO}_2$  vyvíjeného při provedení Experimentu 2) bylo přidáno 10 g hydrogenuhličitanu draselného a 11 g resorcinolu. Po prvních známkách reakce, vývoj plynu při 80 °C, se směs nechala reagovat po dobu jedné hodiny. Vyvíjený  $\text{CO}_2$  byl zachycován do 100 ml (0,1 mol) roztoku  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (roztok C).

Ke srážení produktu bylo použito 23,3 g (13 ml; 87 % hm)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpuštěné ve 60 ml vody. Po zlití bylo pH stále zásadité, proto byl roztok okyselen 36 ml 14 % hm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vyvíjený  $\text{CO}_2$  byl zachycován do roztoku C.

Hmotnost filtrátů byla po vysrážení 186,7 g s objemem 166 ml a hmotnost pevného podílu po vysušení byla 35,8 g.

Rekrystalizace proběhla stejně jako v experimentu 1 a produkt měl hmotnost 21,6 g, což ještě stále naznačuje přítomnost anorganických solí. Proto byl produkt rekrystalizován z 50 ml vroucí vody jeho finální hmotnost byla 15,5 g. Dle NMR analýzy pevný podíl po rozpuštění v deuterovaném chloroformu obsahuje čistou kyselinu 2,4-dihydroxybenzoovou (obrázek 14 a 15 v příloze).

CHSK nezředěného vzorku bylo mimo měrného rozmezí, zředěný vzorek měl po propočtu hodnotu 78,5 g/l. CHSK filtrátu po rekrystalizaci bylo 36,7 g/l.

#### Experiment číslo 4

Do 100 ml roztoku B1 bylo přidáno 20 g hydrogenuhličitanu draselného a 11 g resorcinolu. Po prvních známkách reakce se směs nechala reagovat po dobu jedné hodiny. Vyvíjený  $\text{CO}_2$  byl zachycován do 100 ml vody.

Ke srážení produktu bylo použito 23,7 g (13 ml; 87 % hm)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpuštěné ve 60 ml vody. Vyvíjený  $\text{CO}_2$  byl zachycován do vody.

Hmotnost filtrátů byla po vysrážení 150,7 s objemem 139 ml a hmotnost pevného podílu se nevážila a pevný podíl byl rovnou rekrystalizován, po vysušení měl finální produkt hmotnost 4,8 g. Dle NMR analýzy pevný podíl po rozpuštění v deuterovaném chloroformu obsahuje čistou kyselinu 2,4-dihydroxybenzoovou (obrázek 14 a 15 v příloze).

CHSK nezředěného vzorku dosahoval hodnoty mimo měrného rozmezí, zředěný vzorek měl po propočtu hodnotu 86 g/l. CHSK filtrátu po rekrystalizaci bylo 23,7 g/l.

### 3 Diskuse

Cílem experimentu bylo s použitím CO<sub>2</sub> vázaného ve formě hydrogenuhličitanu draselného za podmínek Kolbe-Schmittovy reakce přeměnit resorcinol na kyselinu 2,4-dihydroxybenzoovou a pokusit se recyklovat co největší množství přebytečného CO<sub>2</sub>.

Rezorcinol je poměrně dobře rozpustný ve vodě, lze předpokládat, že nezreagovaná část zůstane ve vznikajících vodných filtrátech. Ve filtrátech by též mohla být rozpuštěna část produktu, kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové.

○



Jak je vidno z rovnic (9,10) dokonalého spalování, obě sloučeniny, resorcinol i kyselina 2,4-dihydroxybenzoová, mají stejnou teoretickou spotřebu kyslíku. Tento fakt je pro nás velmi výhodný, protože nám značně usnadňuje přepočty z chemické spotřeby kyslíku (CHSK) na množství oxidovatelného materiálu ve filtrátech.

Použití vody jako rozpouštědla je dalším významným přínosem. Voda nám nezvyšuje CHSK, což by mohlo komplikovat naše analýzy a výpočty. Voda jako rozpouštědlo tedy přispívá k přesnějším výsledkům a zjednodušuje celý experimentální postup.

$$m = \frac{\text{CHSK}}{M_{\text{O}_2}} * V * \frac{2}{13} * M$$

*m*-hmotnost sloučeniny ve filtrátu (g)

CHSK-chemická spotřeba kyslíku (g/L)

*V*-objem filtrátu (L)

$M_{O_2}$  - molární hmotnost kyslíku (g/mol)

$M$  - molární hmotnost resorcinolu (g/mol)

Vzhledem k čistotě produktu předpokládáme, že byl rozpuštěn jen minimálně. Víme, že resorcinol má vysokou rozpustnost ve vodě, a proto předpokládáme, že za hodnoty chemické spotřeby kyslíku (CHSK) je zodpovědný resorcinol, který zůstal rozpuštěný ve filtrátech.

Číslo pokusu	1	2	3	4
$\frac{n(KHCO_3)}{n(Resorcinol)}$	5	4	7	4
Hmotnost produktu (g)	13,2	4,6	15,5	4,8
CHSK (g/L) *	55	81	78,5	86
**	19,2	23,1	36,7	23,7
Resorcinol ve filtrátech (g)	2,46	2,61	3,45	3,16

**Tabulka 1** Data z pokusu \* CHSK filtrátu po syntéze \*\* CHSK filtrátu po rekrystalizaci

Způsobem, jak zkontrolovat čistotu finálního produktu, je NMR spektroskopie (obrázek 14 v příloze). Všechny záznamy jsou identické, dá se tedy předpokládat, že čistota produktu je stejná. Porovnáním se spektry komerčně dostupné kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové (obrázek 15 v příloze) je možné usoudit, že při syntéze nevzniklo významnější množství vedlejších produktů.

Již v prvním pokusu je vidět, že značná část resorcinolu zůstává ve filtrátech. Sčítáním hmotnosti produktu a hmotnosti resorcinolu ve filtrátech dosahujeme nad stoprocentního výtěžku. Tento vysoký výtěžek je způsoben anorganickými solemi přítomnými v separovaném produktu. Na rozdíl od ostatních pokusů, v prvním nebyl použitý hydrogenuhličitan draselný získaný vypírkou odplynů do roztoku uhličitanu draselného.

Vzhledem k tomu, že v pokusu 2 nastaly ztráty při manipulaci s výsledným produktem, byl experiment opakován v pokusu 4. Výtěžky obou pokusů jsou porovnatelné navzdory ztrátám při manipulaci. Hodnoty CHSK filtrátu obou experimentů byly také porovnatelné, stejně jako hodnoty CHSK filtrátu z rekrystalizace, z čehož vyplývá, že oba experimenty měly

porovnatelnou konverzi resorcinolu. Nízký výtěžek je důsledkem citlivosti reakce na podíl hydrogenuhličitanu a resorcinolu; předpokládáme, že pokud se nenastaví jistý zlomový poměr, výtěžnost reakce prudce klesá. Další možností je nekompletní absorpce  $\text{CO}_2$  do roztoku uhličitanu draselného, a proto snížený výtěžek. U obou experimentů byl teoretický podíl vloženého  $\text{KHCO}_3$  a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  připraveného zachycením  $\text{CO}_2$  padesát procent.

Obzvlášť zajímavým pokusem byl třetí, kde teoretický poměr vloženého  $\text{KHCO}_3$  a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  připraveného zachycením  $\text{CO}_2$  byl 85,7 %. To znamená, že většina oxidu uhličitého z předešlého experimentu byla znovu využita. Když, stejně jako v prvním pokusu, sčítáme hmotnost produktu a hmotnost resorcinolu ve filtrátech, dostaneme nad stoprocentní výtěžek, který byl způsoben kontaminací anorganickými solemi.

## 4 Závěr

Aby bylo možné použít oxid uhličitý jako velkotonážní surovinu, je důležité mít čisté a dostatečně objemné zdroje, které jsou co nejvíce uhlíkově neutrální. Proto se začátek bakalářské práce soustředí na metody zachycování CO<sub>2</sub> ze spalin. Nejčastěji využívanými metodami jsou dnes post-spalovací metody, kde se CO<sub>2</sub> odděluje pomocí absorpčních technik. Kyslík-spalovací metody používají čistý kyslíkový proud k získání proudu CO<sub>2</sub>, který není kontaminován jinými plyny, ale tyto metody dnes nenašly žádné uplatnění. Před-spalovací technologie se zaměřují na přeměnu uhlíkaté suroviny na syntézní plyn. Tyto technologie našly uplatnění v zařízeních IGCC (integrovaný zplyňovací kombinovaný cyklus) a při výrobě vodíku.

Močovina byla prvním produktem, na který jsem se zaměřil. Zjistil jsem vliv poměru NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> a poměru H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> na produkci močoviny. Také jsem se zabýval různými procesy výroby močoviny nabízenými firmami, jako jsou Stamicarbon, Toyo Engineering Corporation a Snamprogetti, které jsou dostupné na trhu. Zajímavou součástí mého hledání bylo studium, jak se vypořádat s korozí.

Použití CO<sub>2</sub> pro syntézu methanolu se zatím neprokázalo jako ekonomicky životaschopné. Nicméně, CO<sub>2</sub> se již přidává do směsi syntézního plynu pro úpravu poměru C: H. Ve své práci jsem se zaměřil na existující systémy produkce methanolu, včetně různých katalyzátorů používaných k usnadnění reakce, konstrukčních materiálů, které zajišťují odolnost a efektivitu, a designu reaktorů.

U kyseliny acetylsalicylové jsem zjišťoval výrobu jejího prekurzoru, kyseliny salicylové. Popsal jsem vývoj Kolbe-Schmittovy reakce a průmyslovou výrobu kyseliny acetylsalicylové.

Práce se, nezabývá problematikou environmentálních dopadů zmíněných technologií; tato problematika by mohla být rozvinuta v dalších pracích. Práce se soustředí na využití reakce CO<sub>2</sub> pro syntézu organických produktů, nezaměřuje se na produkci velkotonážních anorganických solí. Tyto aspekty využití CO<sub>2</sub> mohou být rozvinuty v dalších pracích.

V experimentální části jsem karboxyloval resorcinol na kyselinu 2,4-dihydroxybenzoovou. Původní plán byl sestaven ze tří karboxylací s různými poměry hydrogenuhličitánu draselného a resorcinolu a se stoupajícím stupněm využití CO<sub>2</sub> zachyceného z předchozích reakcí. Z důvodu nesprávné manipulace s produktem a nízké hmotnosti produktu byly podmínky pokusu 2 zopakovány v pokusu 4. Hmotnosti obou produktů a hodnoty CHSK

filtrátů byly podobné, potvrzujíc, že nízká hmotnost produktu nebyla způsobena špatnou manipulací s produktem.

## 5 Použitá literatura

- [1] METZ, Bert a INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, ed. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. 1. publ. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. ISBN 978-0-521-86643-9.
- [2] MEESEN, Jozef. Urea synthesis. *Chemie Ingenieur Technik* [online]. 2014, **86**(12), 2180–2189. ISSN 1522-2640. Dostupné z: doi:10.1002/cite.201400064
- [3] SIGMA ALDRICH. *2,4-Dihydroxybenzoic acid* [online]. 12. červen 2024 [vid. 2024-06-12]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/quality/spectra/391/403/FNMR009903.pdf>
- [4] D'ALESSANDRO, Deanna M., Berend SMIT a Jeffrey R. LONG. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2010, **49**(35), 6058–6082. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201000431
- [5] SALT, Michael. Carbon Capture Landscape 2022 [online]. 2022 [vid. 2024-05-30]. Dostupné z: <https://ieefa.org/media/2659/download?attachment>
- [6] WILBERFORCE, Tabbi, A. G. OLABI, Enas Taha SAYED, Khaled ELSAID a Mohammad Ali ABDELKAREEM. Progress in carbon capture technologies. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **761**, 143203. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143203
- [7] WILBERFORCE, T., A. BAROUTAJI, B. SOUDAN, A.H. AL-ALAMI a A.G. OLABI. Outlook of carbon capture technology and challenges. *Science of the Total Environment* [online]. 2019, **657**, 56–72. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.424
- [8] KÁRÁSZOVÁ, Magda, Boleslav ZACH, Zuzana PETRUSOVÁ, Vojtěch ČERVENKA, Marek BOBÁK, Michal ŠYC a Pavel IZÁK. Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review. *Separation and Purification Technology* [online]. 2020, **238**, 116448. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2019.116448
- [9] ZAFAR, Qamar, Tobias MATTISSON a Börje GEVERT. Integrated Hydrogen and Power Production with CO<sub>2</sub> Capture Using Chemical-Looping Reforming Redox Reactivity of Particles of CuO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using SiO<sub>2</sub> as a Support. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2005, **44**(10), 3485–3496. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie048978i
- [10] RITCHIE, Hannah, Pablo ROSADO a Max ROSER. Electricity Mix. *Our World in Data* [online]. 2024 [vid. 2024-04-26]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/electricity-mix>
- [11] HOSSEIN SAHRAEI, M., David MCCALDEN, Robin HUGHES a L. A. RICARDEZ-SANDOVAL. A survey on current advanced IGCC power plant technologies, sensors and control systems. *Fuel* [online]. 2014, **137**, 245–259. ISSN 0016-2361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2014.07.086

- [12] BOHNET, Matthias, ed. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 6th, completely rev. ed vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 978-3-527-30385-4.
- [13] SCHABER, Peter M., James COLSON, Steven HIGGINS, Daniel THIELEN, Bill ANSPACH a Jonathan BRAUER. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta* [online]. 2004, **424**(1), 131–142. ISSN 0040-6031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2004.05.018
- [14] EUROPEAN COMMISSION. *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers* [online]. srpen 2007 [vid. 2024-02-25]. Dostupné z: <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/large-volume-inorganic-chemicals-ammonia-acids-and-fertilisers>
- [15] RIEGEL, Emil Raymond a James Albert KENT. *Riegel's handbook of industrial chemistry*. 7th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1974. ISBN 978-0-442-24347-0.
- [16] INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION. *World Urea Capacities 2023 Summary Report* [online]. 1. srpen 2023. Dostupné z: <https://www.ifastat.org/supply/Nitrogen%20Products/Urea>
- [17] GAEDEKE, Rudolf, Friedrich WOLF a Rita OTTO. Zur Beeinflussung des Gefüges von Harnstoffprills durch Abkühlung von Schmelztropfen unter definierten Ausströmbedingungen Teil 1. *Hercynia - Ökologie und Umwelt in Mitteleuropa*. 1983, **20**(4), 403–410. ISSN 2195-531X.
- [18] MIKKELSEN, R. L. Biuret in urea fertilizer. *Fertilizer Research* [online]. 1990, **26**(1–3), 311–318. ISSN 0167-1731, 1573-0867. Dostupné z: doi:10.1007/BF01048769
- [19] STAMICARBON. *Urea synthesis with pool condenser (Stamicarbon Urea 2000plus™ technology)* [online]. [vid. 2024-03-22]. Dostupné z: <https://www.thyssenkrupp-uhde.com/en/products-and-technologies/fertilizer-technologies/urea-plants/urea-synthesis-with-pool-condenser>
- [20] SNAMPROGETTI. *THE SNAMPROGETTI UREA TECHNOLOGY* [online]. [vid. 2024-03-22]. Dostupné z: [https://www.saipem.com/sites/default/files/2019-03/spm\\_UREAri\\_L02\\_14\\_01\\_10.pdf](https://www.saipem.com/sites/default/files/2019-03/spm_UREAri_L02_14_01_10.pdf)
- [21] TOYO. *ACES21 UREA PROCESS* [online]. [vid. 2024-03-22]. Dostupné z: [https://www.toyo-eng.com/jp/en/solution/energy/pdf/ACES21\\_Brochure.pdf](https://www.toyo-eng.com/jp/en/solution/energy/pdf/ACES21_Brochure.pdf)
- [22] Methanol production capacity globally. *Statista* [online]. [vid. 2024-04-04]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/1065891/global-methanol-production-capacity/>
- [23] BOYLE, Robert a donor DSI BURNDY LIBRARY. *The sceptical chymist or, Chymico-physical doubts & paradoxes: touching the spagyrist's principles commonly call'd hypostatical, as they are wont to be propos'd and defended by the generality of alchemists. Whereunto is praemis'd part of another discourse relating to the same subject* [online]. B. m.: London: Printed by J. Cadwell for J. Crooke ..., 1661 [vid. 2024-04-05]. Dostupné z: <http://archive.org/details/scepticalchymis00BoylA>

- [24] FUCHS, Walter. Hydrolyse, Kalischmelze und sonstige Bewirkungen. In: Walter FUCHS, ed. *Die Chemie des Lignins* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1926 [vid. 2024-04-04], s. 129–167. ISBN 978-3-642-91583-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-91583-3\_6
- [25] BOZZANO, Giulia a Flavio MANENTI. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2016, **56**, 71–105. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2016.06.001
- [26] PHINEAS, Davies a Snowdon Frederick FORSTER. Production of oxygenated hydrocarbons. US3326956A. 20. červen 1967.
- [27] OTT, Jörg, Veronika GRONEMANN, Florian PONTZEN, Eckhard FIEDLER, Georg GROSSMANN, D. Burkhard KERSEBOHM, Günther WEISS a Claus WITTE. Methanol. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2012 [vid. 2024-04-08]. ISBN 978-3-527-30673-2. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a16\_465.pub3
- [28] DIETERICH, Vincent, Alexander BUTTLER, Andreas HANEL, Spliethoff HARTMUT a Sebastian FENDT. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science* [online]. 2020, **13**. Dostupné z: doi:10.1039/D0EE01187H
- [29] ENGLISH, Alan, John BROWN E&C, Jerry ROVNER, Simon DAVIES a Updated BY STAFF. Methanol. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2015 [vid. 2024-04-04], s. 1–19. ISBN 978-0-471-23896-6. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.1305200805140712.a01.pub3
- [30] JOO, Oh-Shim, Kwang-Deog JUNG a Yonsoo JUNG. CAMERE Process for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL* [online]. 2004, **153**, 67–72. ISSN 9780444516008. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2991(04)80221-0
- [31] CARBON RECYCLING INTERNATIONAL. CARBON DIOXIDE EMISSIONS TO RENEWABLE METHANOL. *CRI - Carbon Recycling International* [online]. 1. únor 2024 [vid. 2024-04-11]. Dostupné z: <https://carbonrecycling.com>
- [32] ORGANIZATION, World Health. The selection and use of essential medicines 2023: web annex A: World Health Organization model list of essential medicines: 23rd list (2023) [online]. 2023 [vid. 2024-05-15]. Dostupné z: <https://iris.who.int/handle/10665/371090>
- [33] BERGMANN, K.-C. a J. RING. *History of Allergy*. B.m.: Karger Medical and Scientific Publishers, 2014. ISBN 978-3-318-02195-0.
- [34] KERR, Adrian. *Ancient Egypt and Us: The Impact of Ancient Egypt on the Modern World*. B.m.: Adrian Kerr, 2009. ISBN 978-0-615-27359-4.
- [35] DESBOROUGH, Michael J. R. a David M. KEELING. The aspirin story – from willow to wonder drug. *British Journal of Haematology* [online]. 2017, **177**(5), 674–683. ISSN 1365-2141. Dostupné z: doi:10.1111/bjh.14520

- [36] KOLBE, H. Ueber Synthese der Salicylsäure. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* [online]. 1860, **113**(1), 125–127. ISSN 1099-0690. Dostupné z: doi:10.1002/jlac.18601130120
- [37] LINDSEY, Alan S. a Harold JESKEY. The Kolbe-Schmitt Reaction. *Chemical Reviews* [online]. 1957, **57**(4), 583–620. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr50016a001
- [38] THOMAS, Mary R. a Updated by STAFF. Salicylic Acid and Related Compounds. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2006 [vid. 2024-05-15]. ISBN 978-0-471-23896-6. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.1901120920081513.a01.pub2
- [39] KAMLET, Jonas. PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF ACETYLSALICYLIC ACID [online]. 2731492. Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/b4/5b/81/dd119a88c12340/US2731492.pdf>
- [40] KONTOVAS, Stoilas Stylianos, Nikiforos MISAILIDIS, Amir MUSTAFA a Demetri PETRIDES. *Aspirin Production – Process Modeling and Techno-Economic Assessment (TEA) using SuperPro Designer*. [online]. 2023. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.25475.68649
- [41] SEERAM, Navindra P., Leslie D. BOURQUIN a Muraleedharan G. NAIR. Degradation Products of Cyanidin Glycosides from Tart Cherries and Their Bioactivities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2001, **49**(10), 4924–4929. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf0107508
- [42] ZHANG, Kai a Yuegang ZUO. GC-MS Determination of Flavonoids and Phenolic and Benzoic Acids in Human Plasma after Consumption of Cranberry Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2004, **52**(2), 222–227. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf035073r
- [43] BANG, Sunghee a Sang Hee SHIM. Beta resorcylic acid lactones (RALs) from fungi: chemistry, biology, and biosynthesis. *Archives of Pharmacal Research* [online]. 2020, **43**(11), 1093–1113. ISSN 1976-3786. Dostupné z: doi:10.1007/s12272-020-01275-6
- [44] KUTTIKRISHNAN, Shilpa, Kirti S. PRABHU, Ahmed H. AL SHARIE, Yazan O. AL ZU'BI, Feras Q. ALALI, Nicholas H. OBERLIES, Aamir AHMAD, Tamam EL-ELIMAT a Shahab UDDIN. Natural resorcylic acid lactones: A chemical biology approach for anticancer activity. *Drug Discovery Today* [online]. 2022, **27**(2), 547–557. ISSN 1878-5832. Dostupné z: doi:10.1016/j.drudis.2021.10.001
- [45] YONG, Tianqiao, Danling LIANG, Chun XIAO, Longhua HUANG, Shaodan CHEN, Yizhen XIE, Xiong GAO, Qingping WU, Huiping HU, Xiangmin LI, Yuancao LIU a Manjun CAI. Hypouricemic effect of 2,4-dihydroxybenzoic acid methyl ester in hyperuricemic mice through inhibiting XOD and down-regulating URAT1. *Biomedicine & Pharmacotherapy = Biomedecine & Pharmacotherapie* [online]. 2022, **153**, 113303. ISSN 1950-6007. Dostupné z: doi:10.1016/j.biopha.2022.113303
- [46] DESSIMOZ, Anne-Laure, Charline BERGUERAND, Albert RENKEN a Liubov KIWI-MINSKER. Kinetic and thermodynamic study of the aqueous Kolbe–Schmitt

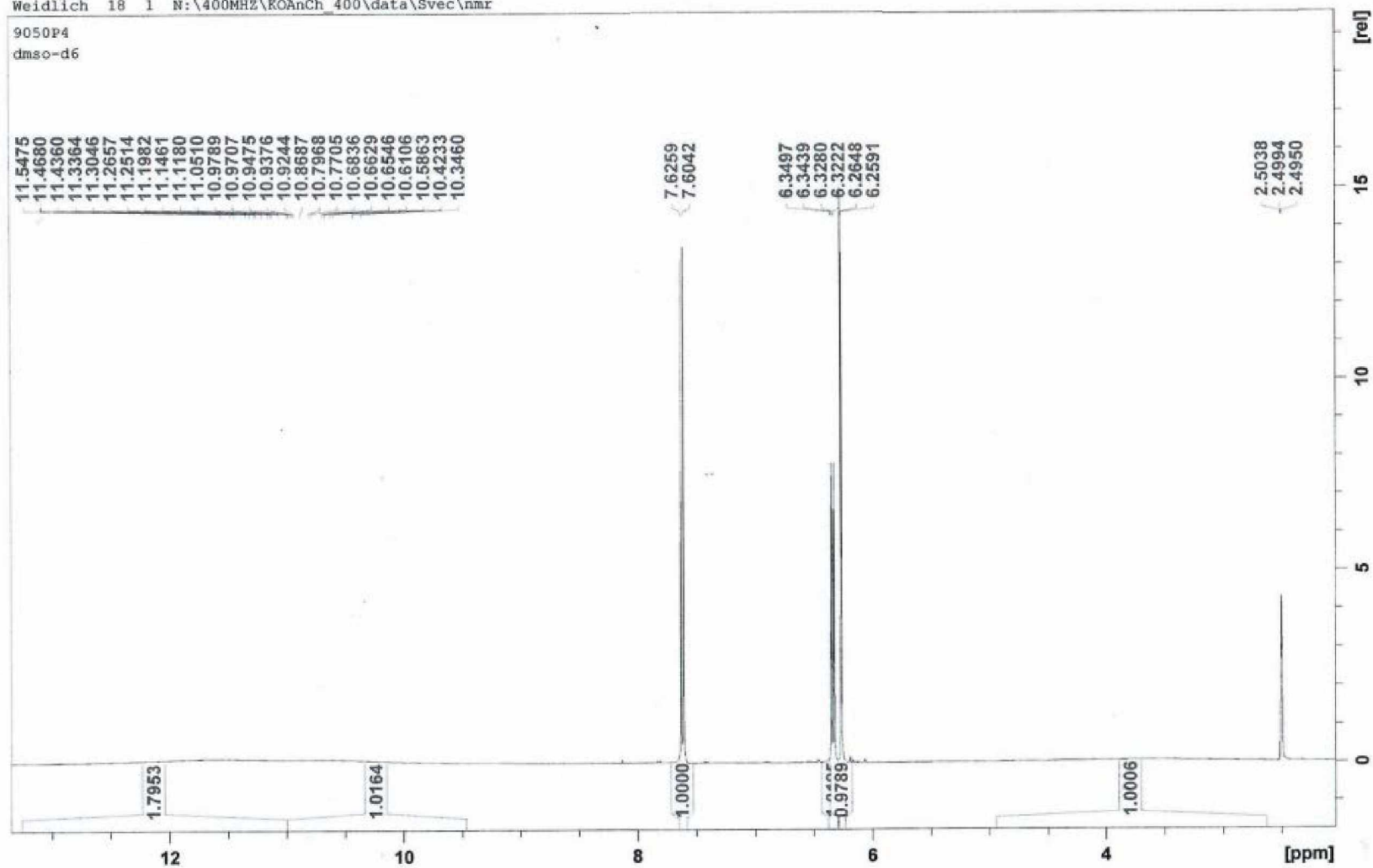
synthesis of beta-resorcylic acid. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, **200–202**, 738–747. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2012.04.099

- [47] KRESSIRER, Sabine, Dana KRALISCH, Annegret STARK, Ulrich KRTSCHIL a Volker HESSEL. Agile green process design for the intensified Kolbe-Schmitt synthesis by accompanying (simplified) life cycle assessment. *Environmental Science & Technology* [online]. 2013, **47**(10), 5362–5371. ISSN 1520-5851. Dostupné z: doi:10.1021/es400085y

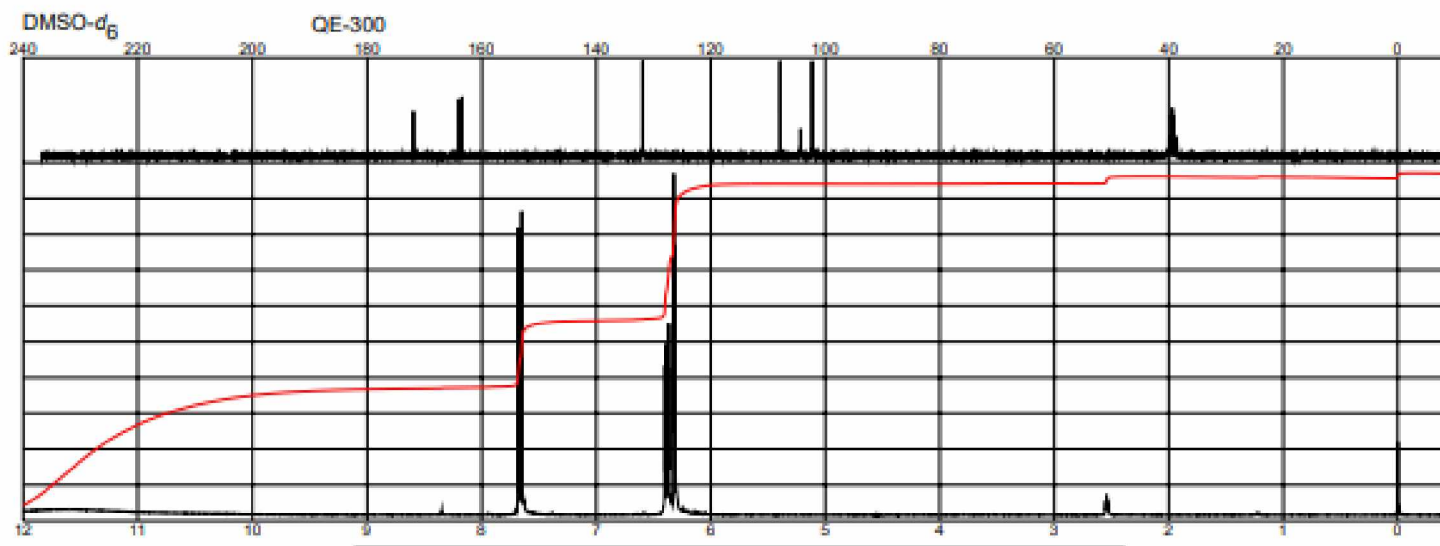
## **Přílohy**

Weidlich 18 1 N:\400MHZ\ROAnCh\_400\data\Svec\nmr

9050P4  
dms0-d6



Obrázek 84 NMR produktu



*Obrázek 95* NMR kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové[3].