

## POTENCIÁL VYUŽITÍ VODÍKU V ČR

Jiří Hájek<sup>a</sup>, Tomáš Herink<sup>b</sup>

<sup>a</sup>VUAnCh-UNICRE, Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem

<sup>b</sup>Unipetrol a.s., 4363 Litvínov – Záluží 1

jiri.hajek@vuanch.cz

*Instalace vodíkových technologií na území ČR nevznikala samovolně, naopak byla vždy spjata s výstavbou nebo intenzifikací rafinérských a petrochemických komplexů. S ohledem na současné úsporné trendy v oblasti spotřeby automobilových paliv na území ČR a ve středoevropském regionu je možné očekávat uplatnění vodíku spíše v souvislosti se zvyšováním kvality rafinérských nebo petrochemických komodit. Přebytky vodíku získaného s využitím fosilních zdrojů se mohou zároveň při nastavení vhodných ekonomických předpokladů uplatnit při vniku nezbytné infrastruktury pro distribuci vodíku určeného pro pohon vozidel poháněných palivovými články.*

*Klíčová slova: vodík, paliva, výroba, využití, automobilová doprava*

Došlo 2. 10. 2015, přijato 16. 11. 2015

### 1. Úvod

Využití vodíku, resp. plynu obsahujícího vodík v koncentracích převyšujících 99 % obj., je dnes již neoddelitelně spojeno s provozem moderních rafinérských a petrochemických technologií. Rafinérské technologie určené pro výrobu komponent do automobilových benzínů, leteckých petrolejů a motorových naft využívají vodík primárně k odstranění heteroatomů (síra, dusík, kyslík) obsažených ve vstupních surovinách (desulfurace, denitrogenace, deoxygenace) dále v technologiích ke zvýšení oktanového čísla u komponent pro výrobu automobilového benzínu (izomerace lehkého benzínu), resp. cetanového čísla u komponent pro výrobu motorové nafty (hydrodearomatizace na Pt/Pd katalyzátorech), nebo ke zvýšení výtěžků žádaných komponent využitím štěpných procesů ve vodíkové atmosféře (hydrokrakování vakuových destilátů, hydrovisbreaking, hydrokonverze vakuových zbytků). Vodíková atmosféra je dlouhodobě rovněž aplikována u procesů zaměřených na zlepšení tribologických vlastností základových olejů za podmínek mírného hydrokrakování vakuových destilátů, nebo nověji s využitím procesu hydroizomerace n-alkanů obsažených v již rafinovaných olejích. V současnosti se vodík v některých rafinériích uplatňuje i při výrobě komponent pro výrobu motorové nafty vzniklých hydrodeoxygenací nebo hydrodekarboxylací rostlinných nebo živočišných olejů. V petrochemickém průmyslu je vodík nezbytnou součástí technologií pro selektivní hydrogenace např. acetyleny, propadienu či pyrolýzních benzínů. Vodík je rovněž využíván na výrobu benzenu v procesu hydrodealkylace alkylaromátů, nebo disproportionace toluenu umožňující zároveň vznik xylenu. Významný podíl produkce vodíku v ČR je použit na výrobu amoniaku Haber-Boschovou metodou nebo na výrobu anilínu katalytickou redukcí nitrobenzenu.

Z hlediska velkoobjemových produkcí v celosvětovém měřítku (> 1 Mt/rok) je vodík úspěšně využíván jako součást syntézního plynu určeného k produkci nízkosírných uhlovodíkových směsí, primárně komponent pro

výrobu paliv, technologiemi odvozenými od principu Fischer-Tropschovy syntézy. Tlak na redukcí skleníkových plynů vznikajících (nejen) provozem dopravních prostředků posiluje význam využití vodíku v dopravě. V současnosti se spíše připravují projekty na využití vodíku jako nositele energie pro palivové články, než jako paliva pro spalovací motory.

### 2. Premisy pro výrobu vodíku

Jak již bylo zmíněno v úvodu, vodík je primárně využíván rafinérskými a petrochemickými technologiemi k zlepšení kvality a zvýšení výtěžků komponent pro výrobu automobilových a leteckých paliv nebo jiných žádaných produktů, nebo k výrobě amoniaku. Premisy pro volbu zdroje vodíku a následnou výstavbu zvolené technologie jsou dány především očekávanou spotřebou vodíku, resp. vodíkových plynů. V rafinérském a petrochemickém průmyslu je spotřeba vodíku odvozena od kvality vstupní suroviny a očekávané produktové skladby, dále hmotové bilance vodíku z plánovaných nebo existujících rafinérských procesů, jakými jsou např. semiregenerativní a kontinuální katalytický reforming, proces partiální oxidace ropných zbytků, či zplyňování uhlí. V neposlední řadě je spotřeba vodíku dána jeho ekonomickou dostupností z nerafinérských surovin (parní reformování zemního plynu, elektrolýza, zplyňování biomasy). V rámci procesu výběru nové technologie vždy probíhá posouzení investičních a provozních nákladů.

Uvedené tvrzení je možné prezentovat na volbě technologií určených na výrobu vodíku na území dnešní ČR. V souvislosti s výstavbou technologie karbonizace hnědého uhlí na karbonizačních pecích Lurgi a následnou hydrorafinací kapalně dle Bergiuse v závodech Sudeten-Ländische-Treibstoffwerke v sousedství tehdejšího Záluží vznikla počátkem 40. let 20. století potřeba vyrábět vodík. S ohledem na nedostupnost zemního plynu (první patent na výrobu vodíku ze zemního plynu podán německou společností BASF v roce 1926) a nao-

pak dostupností hnědouhelného polokoksu byly instalovány a do provozu uvedeny Winklerovy generátory umožňující výrobu tzv. vodního plynu, tj. směsi oxidu uhelnatého a vodíku rozkladem vodní páry na rozžhaveném polokoksu. Změna surovinové základny v chemických závodech v Záluží, tj. postupné nahrazení karbonizačních procesů hnědého uhlí destilačními technologiemi ropy, znamenala útlum produkce hnědouhelného polokoksu a nárůst produkce destilačního zbytku z atmosférické a vakuové destilace. Jelikož i nadále rostla poptávka po zvyšování výtěžku a kvality produktů hydrorafinačních a hydrokrakovacích procesů, a zároveň existoval předpoklad růstu poptávky po amoniaku, byly Winklerovy generátory nahrazeny technologií SHELL umožňující parciální oxidaci mazutu, a následně vakuového zbytku (rok 1973) za vzniku vodíku a syntézního plynu. Hydrorafinované střední destiláty sice plnily tehdejší požadavky na produkci motorové nafty, nicméně kvalita benzinů zaostávala především v oktanovém čísle. Proto byla po několikaletém testování instalována technologie katalytického reformování umožňující v první řadě zvýšení oktanového čísla, a která zároveň umožnila produkci vodíku nezbytného pro provoz hydrorafinačních a hydrokrakovacích procesů (1969 - 1970). Navýšení zpracování ropy související se zprovozněním nové rafinerie Litvínov znamenalo jednak navýšení produkce benzinové frakce vhodné pro reformování a dále navýšení spotřeby vodíku pro hydrorafinační, hydrokrakovací a nově i izomerizační procesy. Za tímto účelem byla jako součást kompaktního bloku rafinerie instalována jednotka semiregenerativního reformingu, která byla v roce 1995 nahrazena nízkotlakou reformingovou jednotkou s kontinuální regenerací katalyzátoru produkující reformát s vyšším oktanovým číslem. Ačkoliv souběžně provozování technologií zaměřených na katalytické reformování těžké benzinové frakce a parciální oxidace vakuových zbytků umožnilo produkci vodíku v množství dostatečném pro dosažení požadovaných kvalit a výtěžků vybraných rafinérských a petrochemických komodit při zachování souhrnné ekonomické atraktivity provozování Chemoparku Záluží, nenastaly vhodné podmínky pro instalaci technologie umožňující výrobu vodíku parním reformováním zemního plynu nebo jiné ekonomicky nákladnější alternativy [1,2].

Jiná situace ale nastala v rafinerii v Pardubicích, která od počátku své existence byla zaměřená především na výrobu minerálních olejů. V rámci procesů zušlechťování surovin pro výrobu minerálních olejů byly dlouhodobě využívány technologie nevyžadující dostupnost vodíku, nebo se zpracovávaly hydrogenáty dovezené ze Záluží. Instalace zařízení na hydrogenační odsíření středních destilátů v 90. letech minulého století vyžadovala dostupnost vodíku. Rafinerie v Pardubicích ale nebyla a není orientovaná primárně na výrobu automobilových paliv a benzinové frakce z atmosférické destilace byly exportovány jako surovina pro další zpracování mimo rafinerii. Proto nebylo možné zvažovat výstavbu technologie katalytického reformování jako zdroje vodíku. Destilační zbytky z vakuové destilace vhodné pro technologii

parciální oxidace sice byly v pardubické rafinerii vyráběny, ale ekonomická náročnost provozu technologie parciální oxidace doprovázená poklesem výroby silničních asfaltů a nárůstem produkce sulfanu a  $\text{CO}_x$  neumožnily následný rozvoj této myšlenky. Z hlediska možných alternativ se ukázala jako ekonomicky vyhovující varianta instalace technologie parního reformování zemního plynu produkující vodík v množství odpovídajícím požadavkům na výrobu motorové nafty při nižší produkci sulfanu a  $\text{CO}_x$ .

Kralupská rafinerie byla ale na rozdíl od rafinerie v Pardubicích od počátku své výstavby primárně orientovaná na výrobu automobilových paliv a její původní koncepce zvažovala provoz v hydroskimmingovém režimu, tj. destilace ropy doplněná o reformingovou technologii benzinové frakce a technologie na hydrogenační rafinace komponent pro výrobu automobilových a leteckých paliv. Později se vodík z reformingu uplatnil i při výrobě izomerátu a selektivní hydrogenaci benzinů z fluidního katalytického krakování [3].

Produkce vodíku mimo rafinerie vznikala především jako součást výrobních závodů určených na produkci petrochemických specialit. V Ostravě je vodík nezbytnou součástí technologie výroby anilinu na bázi katalytické redukce nitrobenzenu vodíkem [4]. V roce 1992 zde zásadní změnou prošla výroba vodíku, kde místo nízkoteplotního dělení koksárenského plynu byla zahájena výroba vodíku technologií parního reformingu zemního plynu. Postupně byla zvyšována kapacita výroby anilinu až na 165 kt ročně, což bylo umožněno výstavbou další moderní jednotky parního reformingu, jednotky adiabatické výroby nitrobenzenu a výstavbou dvou modernizovaných hydrogenačních linek výroby anilinu [5].

Výroba polyvinylchloridu v Neratovicích využívá pro výrobu plynného chloru technologii založenou na amalgámové elektrolýze vodného roztoku chloridu sodného (katoda je v tomto případě kapalná rtuť). Vodík je získáván jako sekundární produkt reakce a je rovněž nejprve chlazen, pak komprimován, demerkurizován a potrubními rozvody rozváděn primárně ke spotřebě v rámci podniku. Přebytky produkce vodíku v Neratovicích byly jedním z předpokladů pro vznik projektu na výrobu a provoz autobusu využívajícího k pohonu palivové články. Projekt TriHybus umožnil vznik autobusu, který od roku 2009 využívá pro pohon vodíkový palivový článek o výkonu 50 kW [6]. Obdobný způsob výroby chloru doprovázený výrobou vodíku je aplikován i v závodě pro chemickou výrobu chlorovaných látek v Ústí nad Labem. Z dlouhodobého hlediska je uvedený způsob výroby vodíku vnímán pouze jako doplňková výroba bez dalšího uplatnění.

### 3. Možnosti budoucího využití vodíku

Stručný přehled v předešlé části poukazuje na fakt, že výroba vodíku v ČR byla realizována jako součást investičně nákladných projektů s cílem zušlechtění a navýšení výtěžků žádaných produktů zplyňování uhlí, destilace ropy, výroby amoniaku, anilinu nebo chlorovaných látek. Provozy umožňující výrobu vodíku jsou vzhledem

ke své ekonomické náročnosti řízeny tak, aby s minimálními ztrátami uspokojily potřeby navazujících technologií. Spotřeba navazujících technologií v ČR je odvislá především od poptávky po žádaných produktech, jakými jsou motorová paliva, průmyslová hnojiva či anilín. Ačkoliv je poptávka ovlivněna mnoha parametry, nemalou měrou k ní přispívá kvalita produktů. Např. v případě motorové nafty by zvýšení poptávky ze strany koncového uživatele mohlo být ovlivněno vyšším cetanovým číslem, kterého je možné dosáhnout snížením obsahu aromátů [7]. Takový krok ovšem vyžaduje instalaci technologie dearomatizace komponent pro výrobu motorové nafty. Proces je založen na nízkoteplotní hydrogenaci aromátů v již rafinovaných středních destilátech. V souvislosti s motorovou naftou se jako perspektivní z hlediska uplatnění biosložek v palivech označují procesy založené na hydrodeoxygenaci a hydrodekarboxylaci rostlinných nebo upotřebených potravinářských olejů s následnou izomerací vzniklých n-alkanů [8]. Pro uvedený způsob výroby komponent MONA je uvažována chemická spotřeba vodíku až 4 % hm., přičemž pro hydrorafinaci surového plynového oleje z ruské ropy se běžně udává chemická spotřeba vodíku pod 1 % hm. V případě rafinerií je spotřeba vodíku rovněž odvislá od složení vstupních surovin. Vyšší obsahy síry, dusíku, aromátů, pryskyřic a asfaltenů v ropných destilátech navyšují spotřebu vodíku a zároveň omezují maximální délku pracovního cyklu katalytické náplně v případě hydrorafinačních a hydrokrakovacích procesů, pro které se jako jeden z limitních údajů uvádí výstupní teplota z reaktorů na konci cyklu. Pokud dostupnost vodíku není limitním faktorem, je ekonomický přínos zpracování náročnější suroviny posuzován vůči variabilním nákladům souvisejícím s technologickou odstávkou určenou výhradně na výměnu katalytické náplně, výrobním ztrátám souvisejícím s odstávkou, nebo omezením dotčených technologií, a v neposlední řadě je posuzován pokles výtěžků žádaných produktů.

Z hlediska dlouhodobé perspektivy je možné v rafinérském sektoru očekávat pokračující tlak na snižování produkce černé hmoty, zejména topných olejů. Jednou z možných alternativ je instalace technologie hydrokonverze vakuových zbytků. Produkty hydrokonverze vakuového zbytku ale není možné přimíchávat přímo do automobilových nebo leteckých paliv, resp. je nutné jejich další zpracování na hydrorafinačních procesech, což při plném využití stávajících kapacit může znamenat omezení zpracování ropy. Hydrokonverze zároveň vyžaduje nárůst produkce vodíku. V případě litvínovské rafinerie by navýšení produkce vodíku bez omezení stávajících technologií využívajících vodík znamenalo nárůst zpracování vakuových zbytků na jednotce parciální oxidace. Vzhledem k omezení obsahu aromátů v benzínech a dostupnosti reformátu v rámci EU je alternativou pro navýšení produkce vodíku investice do parního reformování zemního plynu. Většina síry a dusíku obsažené v ropě je koncentrována ve vyševroucích frakcích, realizace investice do hydrokonverze vakuových zbytků proto vyžaduje zároveň navýšení kapacit na zpracování kyselých plynů.

Efekt navýšení produkce kyselých plynů rovněž doprovází i nárůst zpracování vakuových zbytků technologií parciální oxidace. Ve srovnání s hydrokonverzí vakuových zbytků dochází i k nárůstu emisí CO<sub>2</sub> v místě zpracování, pokud je žádaným produktem pouze H<sub>2</sub>. Je-li ale využit produkovaný vodík i oxid uhelnatý na technologii založené na Fischer-Tropschově syntéze za účelem výroby uhlovodíků, je možné uvažovat o částečné konverzi vakuových zbytků na uhlovodíky vyhovující z hlediska obsahu heteroatomů požadavkům na motorová paliva, letecké petroleje a další petrochemické produkty.

#### 4. Vodík v dopravě

Vývoj motorů využívaných v automobilovém průmyslu se zaměřuje především na zvyšování efektivity využití energie doprovázené nižší spotřebou paliv. Uvedený trend se týká především vznětových a spalovacích motorů. Někteří výrobci automobilů společně s distributory stlačeného zemního plynu a elektrické energie vytvářejí podmínky pro vznik trhů s vozidly využívajícími alternativní pohon k již zavedeným spalovacím a vznětovým motorům. V ČR byla s platností do roku 2020 schválena nižší sazba spotřební daně pro stlačený zemní plyn určený pro pohon vozidel a v současnosti neexistuje legislativní nařízení specificky zaměřené na zdanění elektrické energie v dopravě. Výrazně menší posun je ale možné pozorovat v oblasti vývoje trhu s vozidly využívajícími vodík v dopravě. Hlavními omezeními jsou v současnosti vysoké ceny energií nutných pro výrobu, skladování a distribuci vodíku [9]. Dalším důvodem je nedostatečná infrastruktura, která omezuje uživatele vozidel s proton-výměnnými membránami (PEM) v rozsahu využití alternativního pohonu. Omezená dostupnost vodíku pro koncové uživatele zároveň limituje snahy výrobců vozidel poháněných palivovými články (FCV - Fuel Cell Vehicles) v jejich masivní produkci a souvisejícím snížením výrobních nákladů. Uvedený problém se netýká pouze České Republiky, ale především vyspělých ekonomik – USA, Japonsko, Německo, Dánsko, Nizozemí, aj. Jako modelový příklad řešení lze uvést region Oslo a Akershus v Norsku, který se zavázal k vytvoření vodíkové infrastruktury ve spolupráci s privátním sektorem a stání podporou umožňující daňové zvýhodnění provozovatelů vozidel poháněných palivovými články. Cílem ambiciózního norského modelu je iniciace trhu s vodíkem pro dopravní využití s vysokým potenciálem udržitelnosti. Pro tento účel byly cíleně vytipovány skupiny provozovatelů vozidel využívaných ve 24 hodinovém režimu k ekonomickému účelu v urbanizované oblasti – městská hromadná doprava a taxi služba. V obou případech se ekonomický model opírá o predikci spotřeby s vysokou pravděpodobností spolehlivosti koncentrovanou v oblasti disponující ekonomicky vyspělou populací se silným ekologickým myšlením. Ačkoliv je oblast již vybavena vodíkovými plnicími stanicemi s minimální kapacitou, kontinuální provoz vozidel hromadné dopravy a taxislužby vyžaduje spolehlivou dostupnost vodíku v objemu převyšujícím současnou nabídku. Premisa uvažující predikci odběru vodíku ve vyšším objemu

(první fáze 2014 – 2018 → 2000 soukromých, 500 taxi a 250 vozidel poháněných palivovými články ve veřejné dopravě) umožňuje instalaci 2 vysokokapacitních plnicích stanic s možností vlastní výroby vodíku nebo externím zásobováním. Kapacita plnění je uvažována v řádu 50 - 100 automobilů/den (250 až 500 kg/den). Odhadované investiční a provozní náklady pro uvedené období jsou ve výši 30 milionů €. Rozvoj vodíkové infrastruktury je pak dále financován z příjmů souvisejících s nárůstem spotřební daně uvalené na konvenční automobilová paliva a nezbytné finanční podpory z privátního sektoru. Rizikovost neúspěchu navrženého modelu byla stanovena na úrovni 5 % s možným zdržením v řádu 3 - 4 let s pravděpodobností 20 % [10].

## 5. Závěr

Historický vývoj uplatnění vodíkové technologie na území České republiky poukazuje na význam vodíkových technologií jako nezbytné součásti výstavby nebo inovace rafinérských, nebo petrochemických komplexů umožňující dosažení požadované kvantity a kvality paliv a/nebo petrochemikálií. Současný „úsporný“ trend ve vývoji motorů a aktivity posilující význam alternativních paliv naznačují možnost uplatnění vodíku při zvyšování kvality paliv spíše než jejich kvantity. Česká republika zároveň nedisponuje ve srovnání s přímořskými státy severozápadní Evropy přebytky obnovitelné elektrické energie vhodné na výrobu vodíku, nicméně v případě poklesu poptávky po některých rafinérských a petrochemických komoditách, vytvoření ekonomických stimulů a součinnosti privátních subjektů podnikajících v dopravě může být dostupnost vodíku získaného s využitím fosilních zdrojů základním předpokladem pro rozvoj vodíkové dopravy na území ČR.

## Literatura

- Holub L., Vajgl O., Nevsad M., Soukup A., Kopal R.: Století benzínu: Historie rafinérského průmyslu v českých zemích, kapitola vznik a vývojové etapy litvínovského rafinérského a petrochemického kombinátu, s. 32 – 44, Asco – vydavatelství s.r.o., 2005.
- Smrčka Z.: Od uhlí k ropě, kapitola výroba vodíku, s. 69, Česká Rafinérská, a. s., 2011.
- Souček I.: Central and eastern european refining and petrochemicals 13<sup>th</sup> annual meeting, [http://www.crc.cz/data/publications/rafinerie\\_v\\_toku\\_casu.pdf](http://www.crc.cz/data/publications/rafinerie_v_toku_casu.pdf), staženo 1. září. 2015.
- Pašek J.: Vývoj procesu BC-MCHZ na výrobu anilinu, <http://old.vscht.cz/document.php?docId=5776>, staženo 1. září. 2015.
- Výroční zpráva 2013 BorsodChem MCH Z, s.r.o., s. 4.
- TriHyBus - Vodíkový autobus s palivovými články, 2015, <http://trihybus.cz/> staženo 1. září. 2015.
- Song C., Hsu C. S., Mochida I.: Chemistry of diesel fuels, kapitola Deep Hydrogenation, p. 29, Taylor&Francis – NY, 2000.
- Plitz J.: Paliva a biopaliva – hledání řešení. Paliva 6 (2), 2014, s. 65.
- Vojtěch D., Perspektivy automobilů poháněných vodíkem, Chem. Listy 103 (6), 2009, s. 485.
- Summary of hydrogen strategy 2014-2025 - Akershus and Oslo, Oslo, 19. 03. 2014 <http://www.oreec.no/userfiles/files/artikler/Summary%20of%20hydrogen%20strategy.pdf>, staženo 11. srpna 2015.

## Summary

Jiří Hájek<sup>a</sup>, Tomáš Herink<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Research Institute of Inorganic Chemistry

<sup>b</sup> Unipetrol

## Potential of hydrogen use in the Czech Republic

Installation of hydrogen technologies in the Czech Republic did not occur spontaneously, however it was always linked to construction or intensification of refineries or petrochemical production lines. In relation to actual energy preservation trends in Czech Republic and Central and Eastern Europe it is reasonable to expect further application of hydrogen gas mainly as feed for further quality upgrade of existing refinery or petrochemical commodities. Surplus of hydrogen produced on technologies exploiting fossil sources shall also serve to deployment of hydrogen infrastructure essential for fuel cell vehicles market development if appropriate economical premises are set.